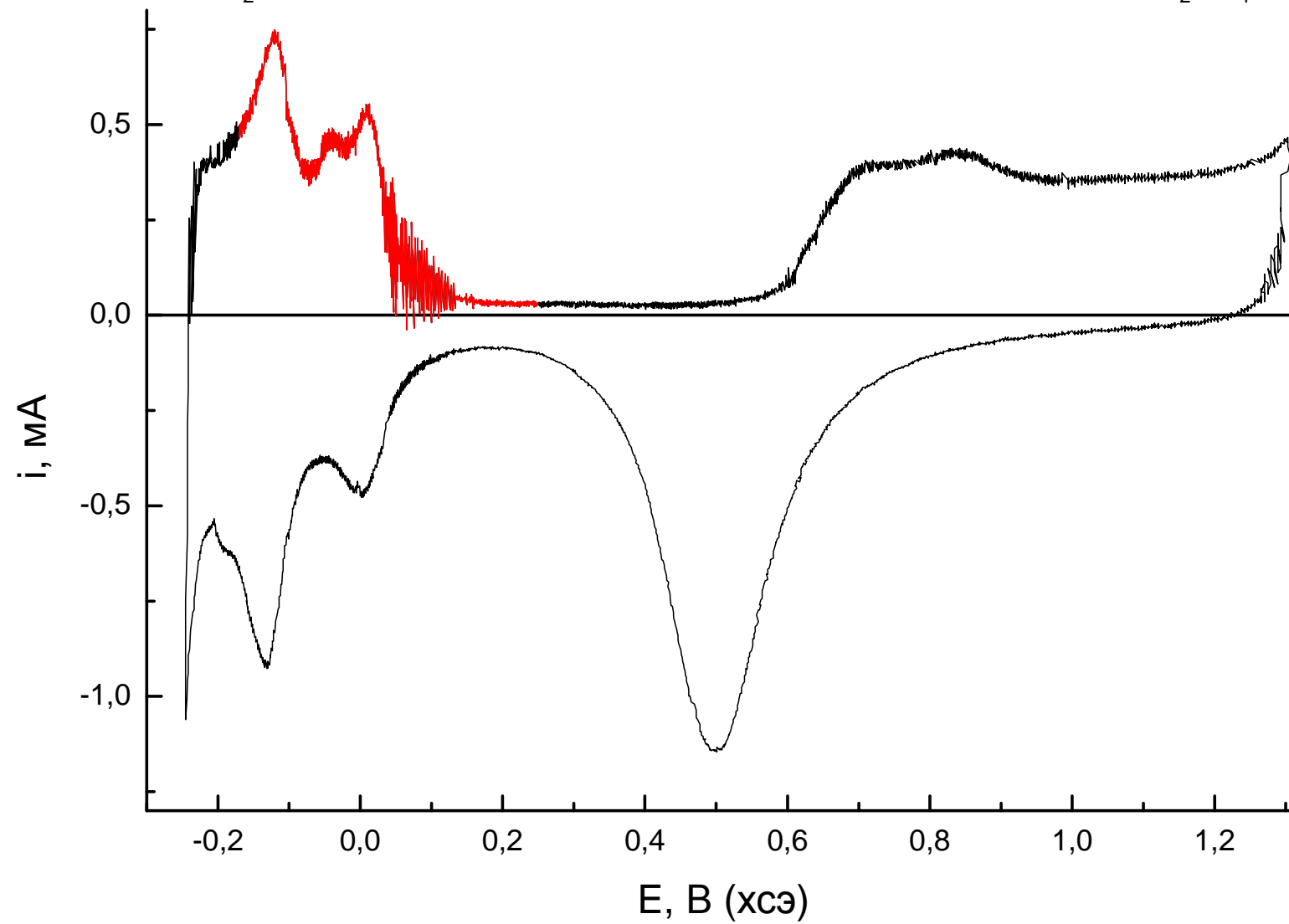
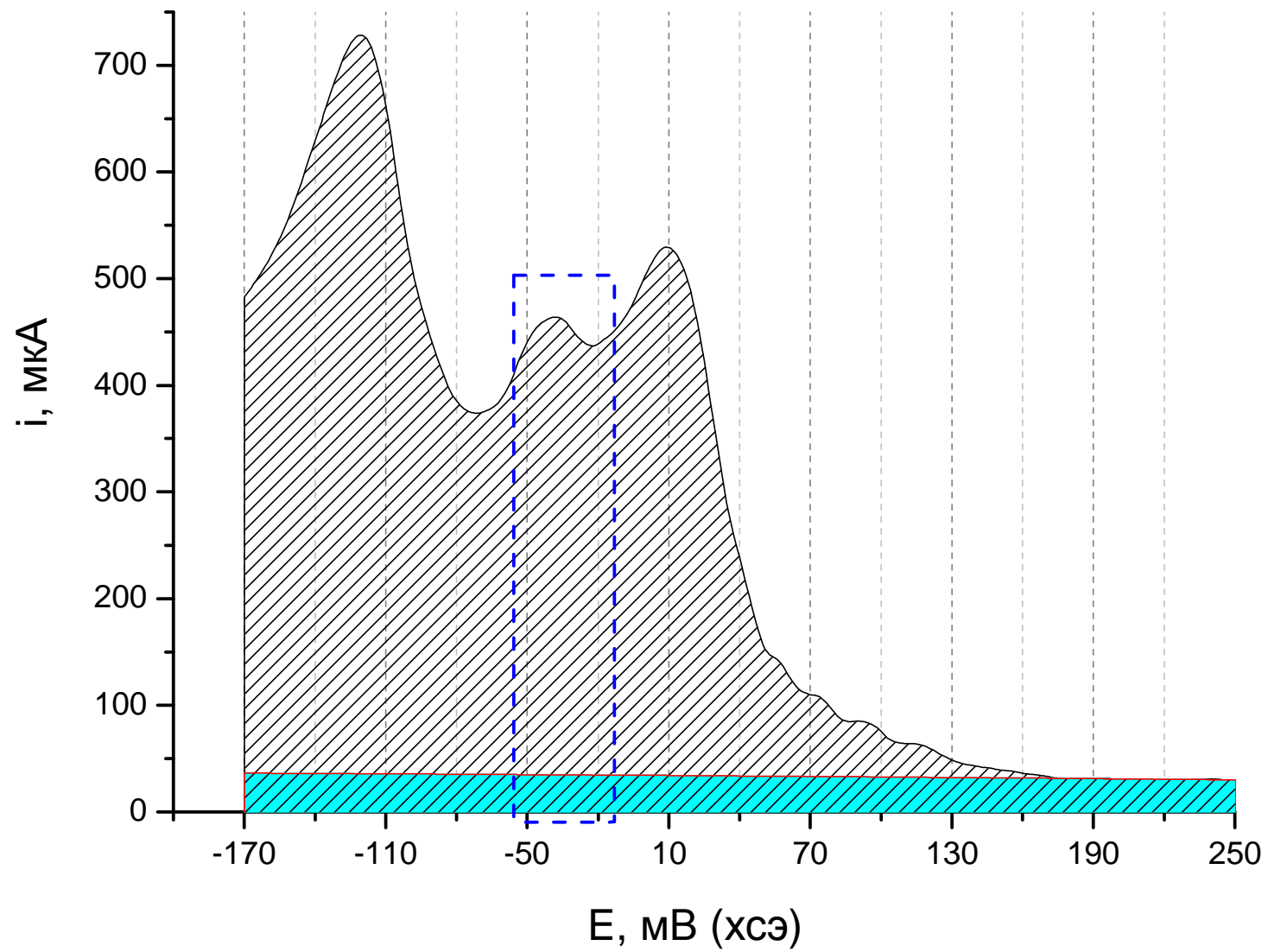


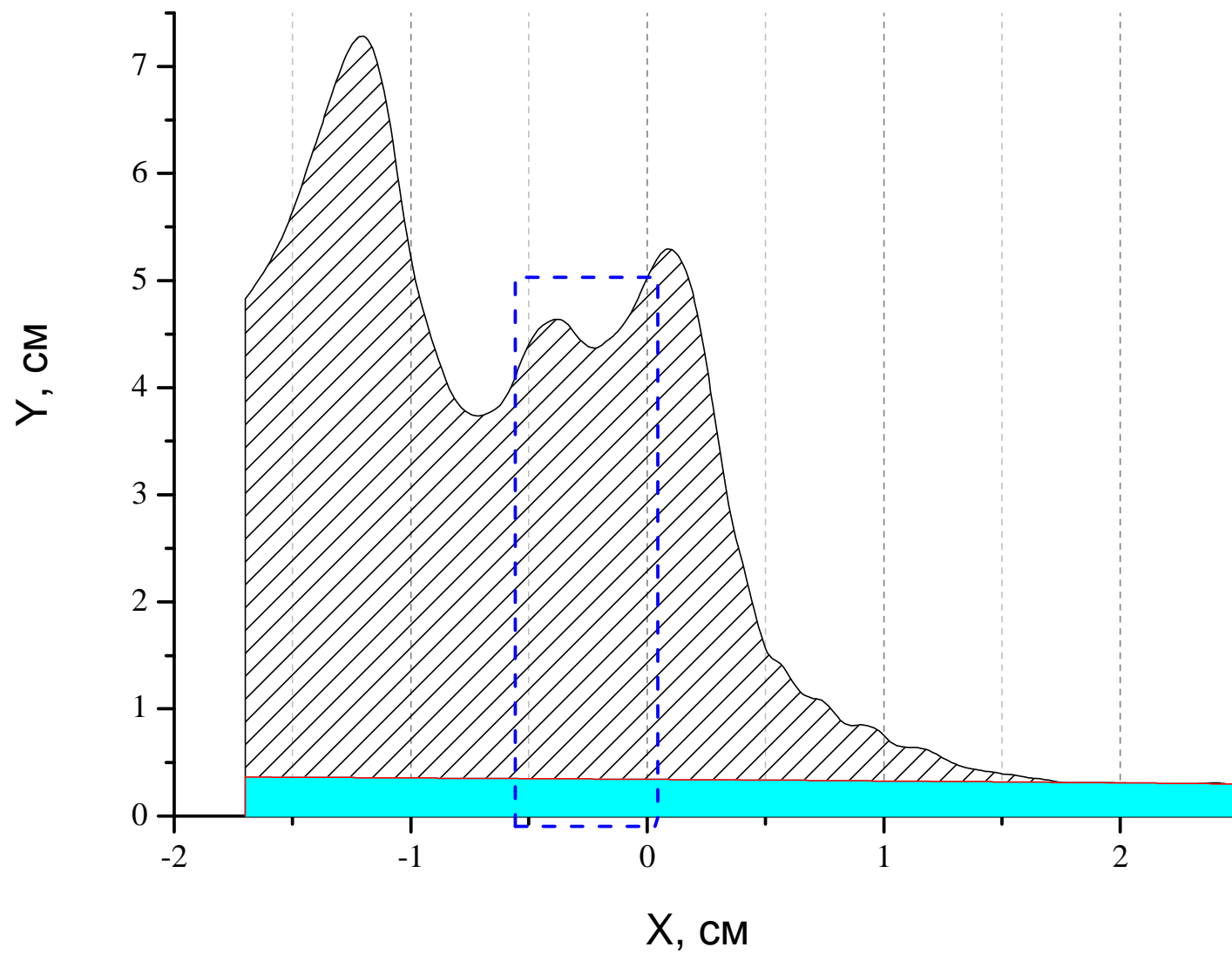
Пример обработки ЦВА-грамм Pt-содержащего электрода

N8 TiO₂-Pt (1:1mol.); 100 mV/s (-0,25 - +1,3V; after 2h cycling); 0.5 M H₂SO₄





$V_Y = 100 \text{ мВ/см}; K\Pi = 1 \text{ мА/В}; V_X = 100 \text{ мВ/см}$



Площадь криволинейной трапеции, ограниченной функцией $i=f(E)$, осью E и прямыми E_1 и E_2 пропорциональна количеству электричества, затраченному на поляризацию электрода в указанном интервале потенциалов.

Количество электричества, затраченное на десорбцию водорода, рассчитывают следующим образом:

- рассчитывают масштаб I_Y токовых нагрузок по оси Y:

$$I_Y = KP * V_Y, \quad A/cm$$

где KP – крутизна потенциостата, A/B; V_Y - масштаб по оси Y, B/cm.

и масштаб времени по оси X:

$$\tau_X = V_X/v, \quad c/cm$$

где V_X - масштаб по оси X, B/cm; v – скорость развертки потенциала, B/c.

- рассчитывают количество электричества, приходящееся на $1 \text{ см}^2_{\text{диагр}}$ площади диаграммы. Это количество электричества равно произведению масштаба графика по оси Y (I_Y , A/cm) на масштаб графика по оси X (τ_X , c/cm)

$$Q(1\text{см}^2_{\text{диагр}}) = I_Y \tau_X, \quad (A \cdot c)/\text{см}^2_{\text{диагр}}$$

- определяют тем или иным способом площадь области десорбции водорода (без учета токов заряжения ДЭС) на диаграммном бланке $S_{\text{диагр}}$, $\text{см}^2_{\text{диагр}}$.

- общее количество электричества равно:

$$= S_{\text{диагр}} Q(1\text{см}^2_{\text{диагр}}), \quad A \cdot c.$$

Для расчета фактора энергетической неоднородности анодный участок водородной области дифференциальной кривой заряжения перестраивают в координаты интегральной кривой заряжения $E_r - Q$, для чего разбивают область потенциалов 0 – 0,35 В (отн. н.в.э.) на n (7-11) одинаковых участков и рассчитывают, какое количество электричества Q_n (без учета заряжения ДЭС) понадобилось для поляризации электрода до каждого значения потенциала. Таким образом, для построения водородного участка интегральной кривой заряжения и расчета фактора энергетической неоднородности поверхности платины следует заполнить таблицу:

$E_{xcэ}, \text{ мВ}$	$E_r, \text{ мВ}$	$S_n, \text{ см}^2$	$Q(1\text{см}^2_{\text{диазр}})$	$Q_n, \text{ Ас}$	$\lg P_{\text{H}_2}$	θ_{H}
-200	0	0		0	0	1
-150	50	S_2		Q_2		
-100	100	S_3		Q_3		
...
150	350					
200	400	S_n		Q_n		0

$$E_r = E_{xcэ} + E_{xcэ}^0 - E_r^0 \quad (\text{мВ}); \quad E_{xcэ}^0 = 200 \text{ мВ (насыщ. хлорсеребряный электрод)}$$

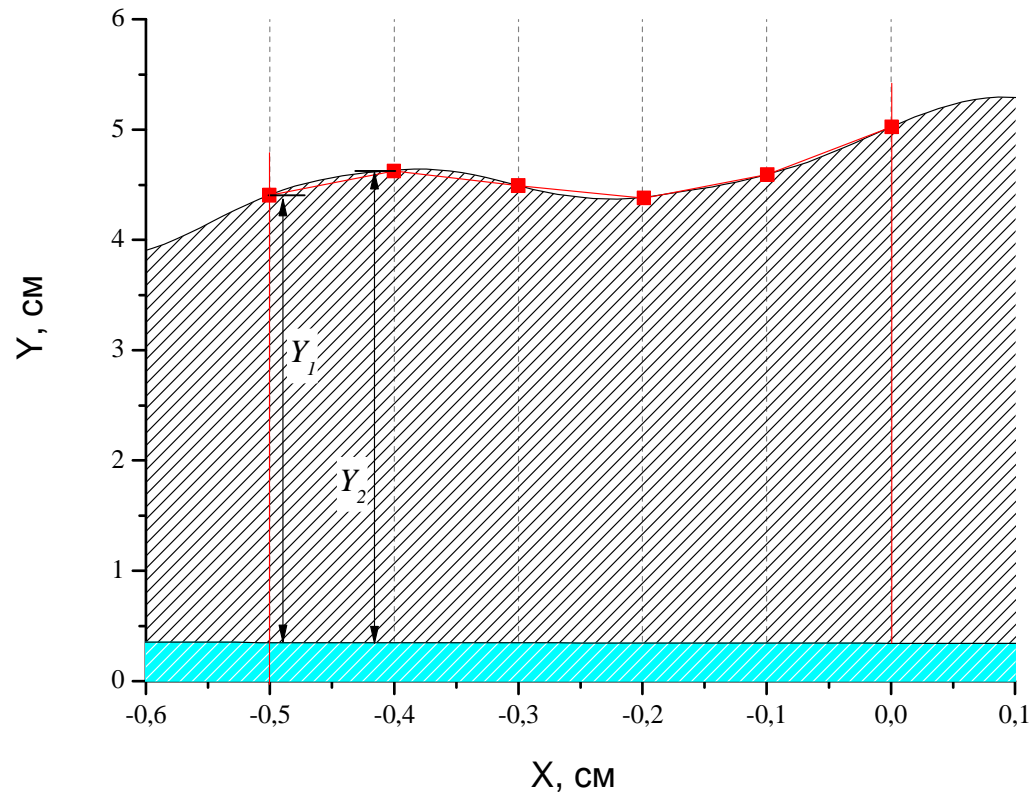
$$E_r^0 = -59 \cdot pH \quad (\text{мВ}); \quad \lg P_{\text{H}_2} = -\frac{E_r}{29,5} \quad (E_r \text{ выражается в мВ}) \quad \theta_{\text{H}_i} = 1 - \frac{Q_i}{Q_n}$$

S_i – площадь под графиком в диапазоне E_r от 0 до E_i может быть вычислена как

$$S_i = S_{i-1} + S'_i$$

где S'_i – площадь под графиком в диапазоне E_r от E_{i-1} до E_i .

Расчет площади под графиком методом трапеций



Площадь под графиком в диапазоне от -0,5 до 0 см разбиваем на 5 трапеций:

$$S'_n = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5$$

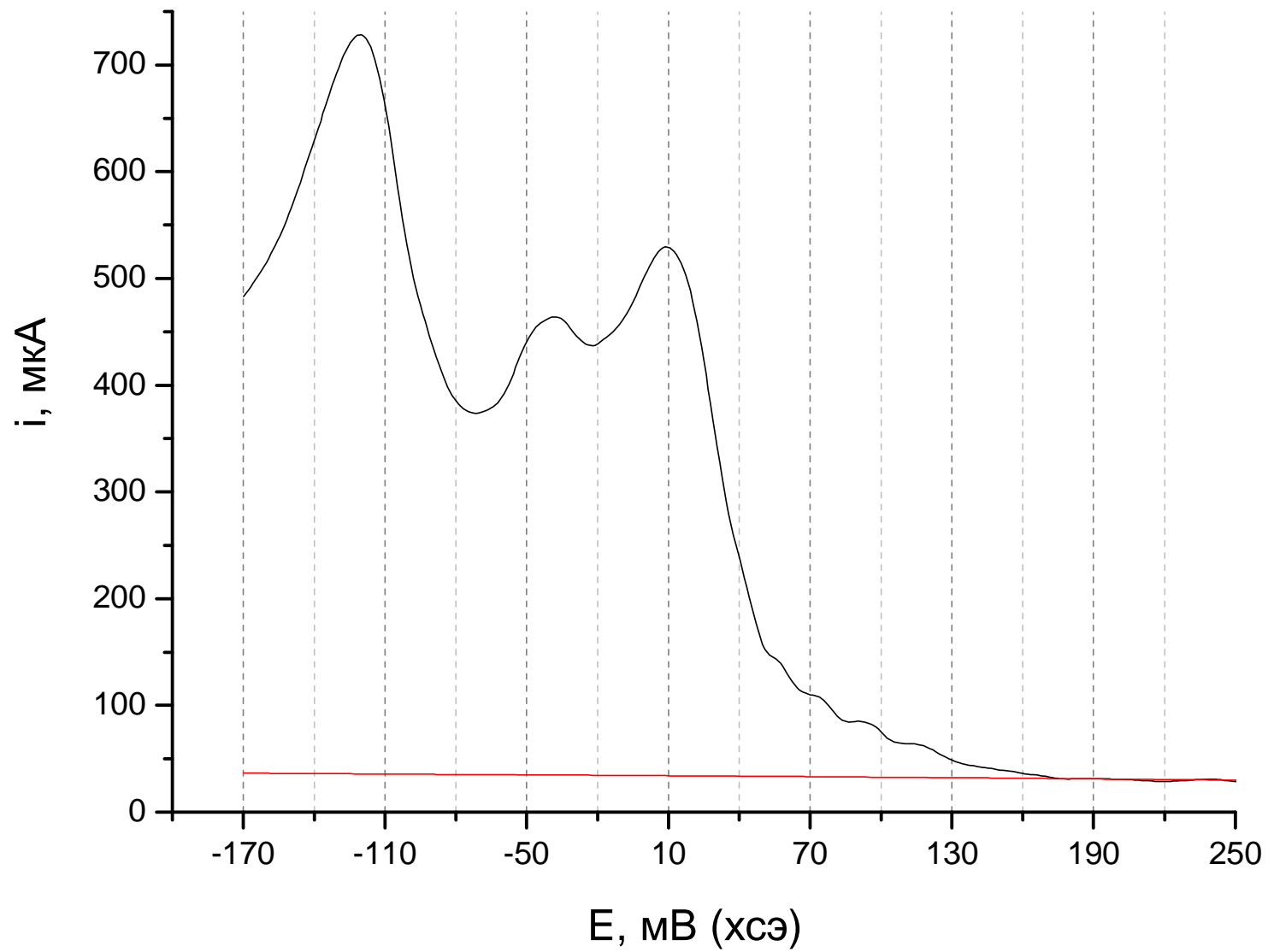
Площадь трапеции равна

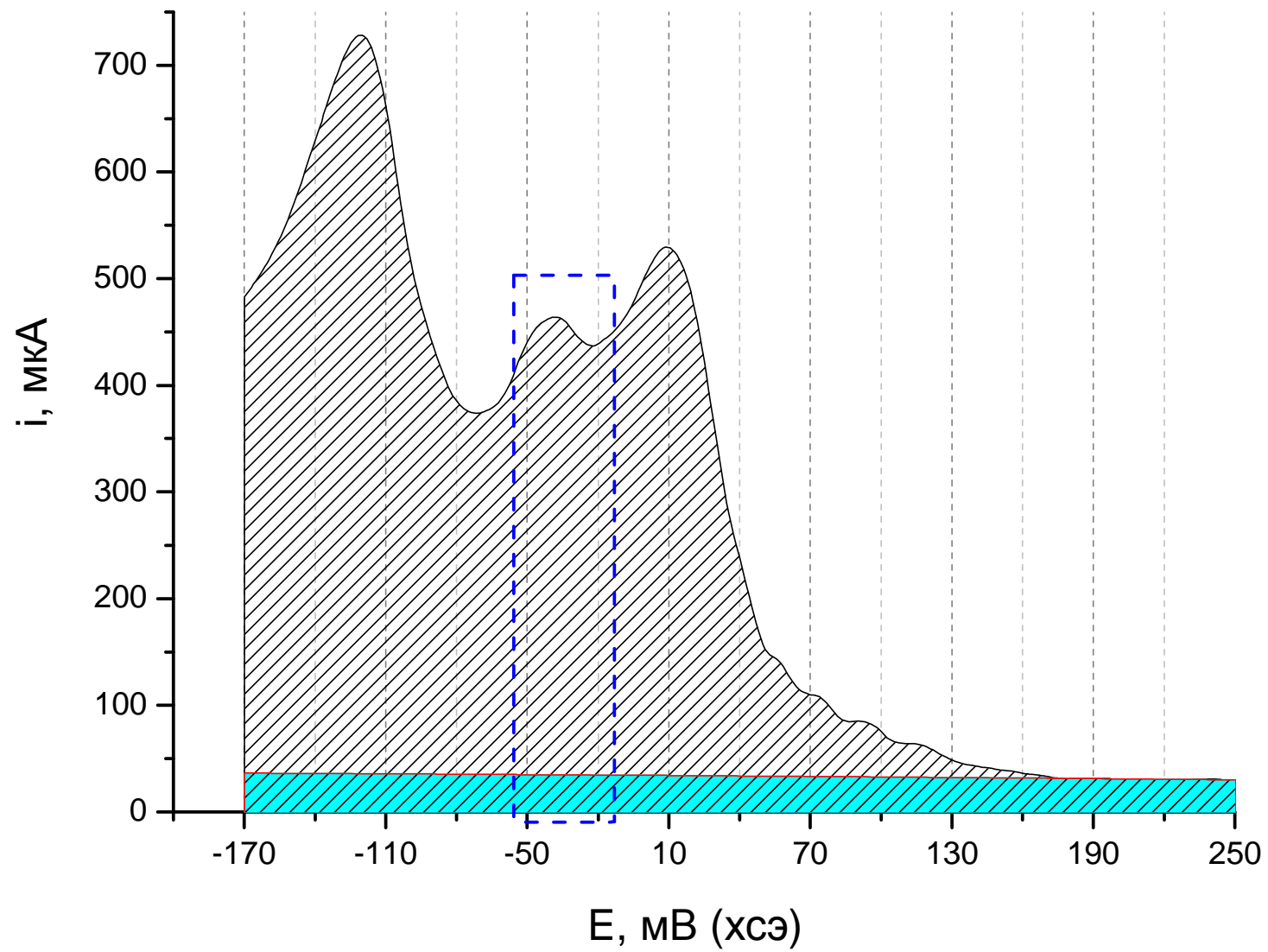
$$S_1 = (Y_1 + Y_2) * \Delta X / 2$$

где $\Delta X = 0,1 \text{ см}$.

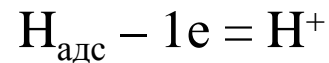
Площадь всех 5-ти трапеций будет равна:

$$S'_n = (Y_1/2 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6/2) * \Delta X$$





Количество электричества затраченное на десорбцию водорода



находят по формуле

$$Q_{\text{дес}} = \int_{t1}^{t2} I dt = \int_{E1}^{E2} \frac{I}{v} dE = \frac{1}{v} \int_{E1}^{E2} (I_{\text{изм}} - I_{\text{дэс}}) dE$$

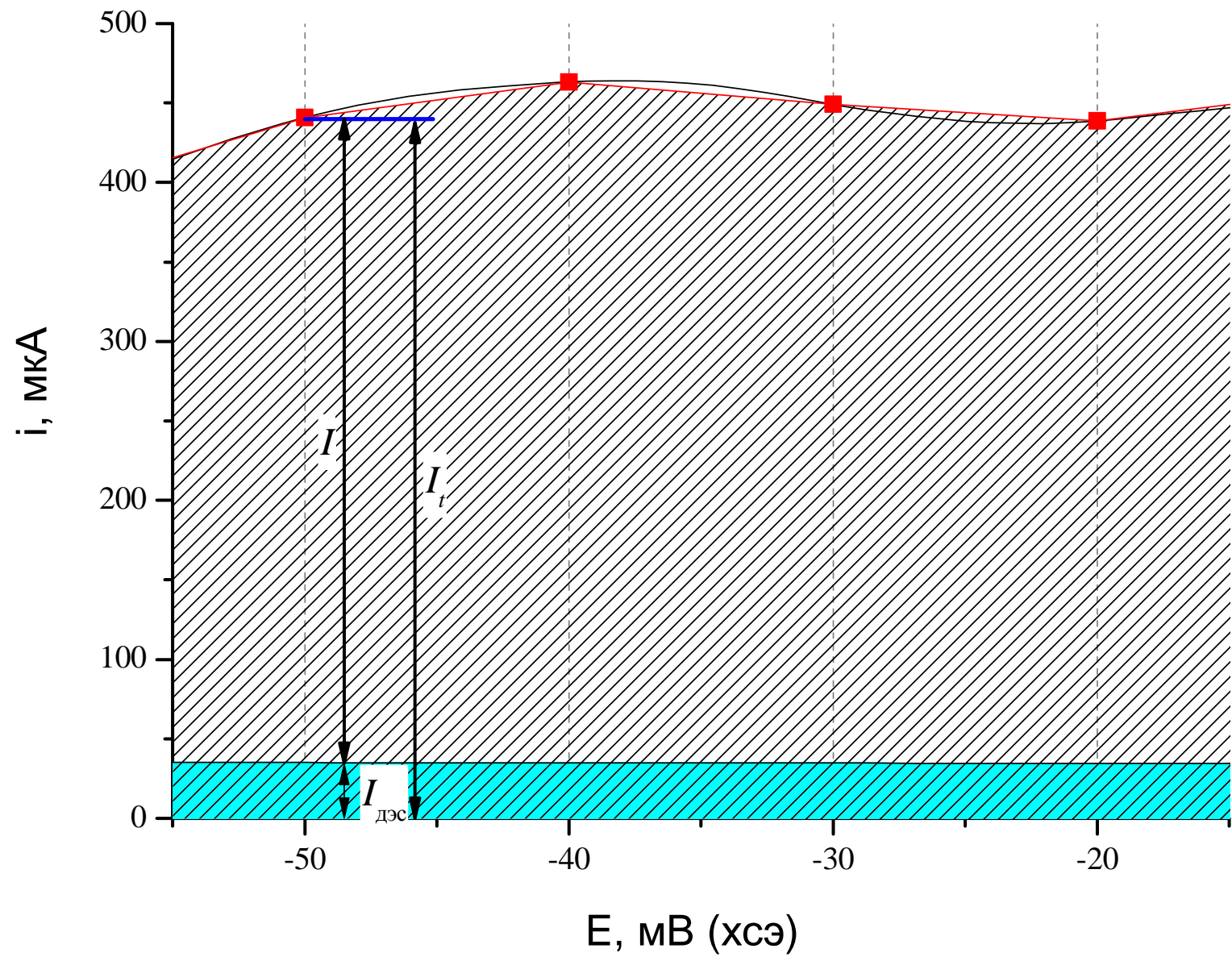
$Q_{\text{дес}}$ - количество электричества затраченное на десорбцию водорода, Кл (мКл, мкКл); I – фарадеевский ток, А (мА, мкА); $I_{\text{изм}}$ – измеренный ток, А (мА, мкА); $I_{\text{дэс}}$ – ток заряжения двоиного электрического слоя, А (мА, мкА); $E1, E2$ – границы водородного участка потенциодинамической кривой, В (мВ); v – скорость развертки потенциала, В/с (мВ/с).

Потенциал $E1$ выбирают на 30-50 мВ аноднее потенциала равновесного водородного электрода в данном растворе.

Потенциала $E2$ выбирают в двойнослойной области.

Для расчета $Q_{\text{дес}}$ нужно провести интегрирование водородного участка потенциодинамической кривой. Интеграл представляет собой площадь под кривой в координатах потенциодинамической кривой (мкА*мВ, мА*мВ, и т.д.).

Для интегрирования используем численный *метод трапеций*.



Метод трапеций.

Площадь под кривой находится как сумма большого числа маленьких участков – трапеций (см. рис.). Пусть всего имеется n – участков, которые ограничены измеренными значениями тока и потенциала при регистрации потенциодинамической кривой с помощью компьютера.

Измеренные значения токов и потенциалов в диапазоне потенциалов от E_1 до E_2 пронумеруем от 0 до n : $E_0 = E_1$, $E_n = E_2$.

Площадь участка под номером i найдем по формуле для площади трапеции

$$A_k = \frac{I_k + I_{k-1}}{2} \times (E_k - E_{k-1}), \quad k = 0, \dots, n$$

Общая площадь будет равна

$$A_t = \sum_{k=1}^n A_k$$

Для построения изотермы адсорбции необходимо рассчитать степень заполнения поверхности адсорбированным водородом в зависимости от потенциала. Будем рассчитывать степень заполнения в измеренных точках:

θ_k при потенциалах $E_k, k=0, \dots, n$.

При потенциале E_2 на поверхности нет адсорбированного водорода, т.е. степень заполнения поверхности адсорбированным водородом равна 0

$$\theta_n = 0.$$

Степень заполнения поверхности адсорбированным водородом равна 1 при потенциале равном потенциалу равновесного водородного электрода в данном растворе.

Степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при потенциале E_k можно рассчитать по формуле

$$\theta_k = \frac{A_{t_k}}{A_{t_{max}}}$$

где A_{t_k} - площадь под потенциодинамической кривой в диапазоне потенциалов от E_k до E_2 , которую можно рассчитать по формуле

$$A_{t_k} = \sum_{j=k}^n A_j$$

$A_{t_{max}}$ - площадь под потенциодинамической кривой в диапазоне потенциалов от потенциала равновесного водородного электрода в данном растворе до E_2 , которую находят экстраполяцией зависимости A_t от потенциала на значение потенциала равновесного водородного электрода в данном растворе.

E_{xc3} , мВ	E_r , мВ	$\lg P_{H_2}$	I , мкА	$I_{изм}$, мкА	$I_{дэс}$, мкА	A , мкА·мВ	A_t , мкА·мВ	θ_H
-200	0	0	-	-	-	-	-	1
-170	30	-1,017	446	482	36	4627	102968	0,910
-160	40	-1,356	480	516	36	5037	98341	0,869
-150	50	-1,695	528	564	36	5604	93304	0,824
...
160	360	-12,20	5	36	31	32	41	0,00036
170	370	-12,88	2	33	31	9	9	0,00008
180	380	-13,22	0	31	31	0	0	0

$$E_r = E_{xc3} + E_{xc3}^0 - E_r^0 \quad (\text{мВ});$$

$$E_{xc3}^0 = 200 \text{ мВ (насыщ. хлорсеребряный электрод)}$$

$$E_r^0 = -59 \cdot pH \quad (\text{мВ});$$

$$\lg P_{H_2} = -\frac{E_r}{29,5} \quad (E_r \text{ выражается в мВ})$$

$$A_k = \frac{I_k + I_{k-1}}{2} \cdot \Delta E, \quad \Delta E = 10 \text{ мВ}$$

$$A_{t_k} = \sum_{j=k}^n A_j$$

$$\theta_{H_k} = \frac{A_{t_k}}{A_{t_{\max}}}$$

	Excэ	Er	lgP	it	if	i	A	At	T
1	-200	0	0	--	--	--	--	--	--
2	-170	30	-1,01695	482	37	446	4627	102968	0,910
3	-160	40	-1,35593	516	36	479	5037	98341	0,869
4	-150	50	-1,69492	564	36	528	5604	93304	0,824
5	-140	60	-2,0339	629	36	593	6260	87700	0,775
6	-130	70	-2,37288	695	36	659	6757	81441	0,720
7	-120	80	-2,71186	728	36	692	6594	74684	0,660
8	-110	90	-3,05085	662	36	627	5566	68089	0,602
9	-100	100	-3,38983	522	36	487	4445	62524	0,552
10	-90	110	-3,72881	438	36	402	3762	58079	0,513
11	-80	120	-4,0678	385	35	350	3443	54317	0,480
12	-70	130	-4,40678	374	35	339	3471	50874	0,450
13	-60	140	-4,74576	391	35	355	3807	47403	0,419
14	-50	150	-5,08475	441	35	406	4171	43597	0,385
15	-40	160	-5,42373	463	35	428	4214	39425	0,348
16	-30	170	-5,76271	449	35	414	4092	35212	0,311
17	-20	180	-6,10169	439	35	404	4145	31120	0,275
18	-10	190	-6,44068	459	34	425	4465	26975	0,238
19	0	200	-6,77966	502	34	468	4815	22511	0,199
20	10	210	-7,11864	529	34	495	4710	17695	0,156
21	20	220	-7,45763	481	34	447	3824	12985	0,115
22	30	230	-7,79661	352	34	318	2610	9161	0,081
23	40	240	-8,13559	238	34	204	1637	6551	0,058
24	50	250	-8,47458	157	34	123	1102	4914	0,043
25	60	260	-8,81356	131	33	97	870	3812	0,034
26	70	270	-9,15254	110	33	77	687	2942	0,026
27	80	280	-9,49153	94	33	61	565	2255	0,020
28	90	290	-9,83051	85	33	52	474	1690	0,015
29	100	300	-10,16949	75	33	42	369	1217	0,011
30	110	310	-10,50847	64	33	31	296	847	0,007
31	120	320	-10,84746	60	32	28	221	551	0,005
32	130	330	-11,18644	49	32	16	137	330	0,003
33	140	340	-11,52542	43	32	11	92	193	0,002
34	150	350	-11,86441	40	32	8	61	101	0,001
35	160	360	-12,20339	36	32	5	32	40	0,000
36	170	370	-12,54237	33	32	2	9	9	0,000
37	180	380	-12,88136	31	31	0	0	0	0,000
38	190	390	-13,22034	31	31	0	--	--	--

