

Metode i metodologije u elektrohemiji

Igor Pašti

Elektrohemija

- Grana fizičke hemije koja izučava procese u uslovljene ili praćene protokom ili razdvajanjem naelektrisanja u kondenzovanim sistemima.
- U elektrohemijskim sistemima UKUPNA hemijska reakcija se odigrava na faznoj granici elektronski/jonski provodnik.
- Hemijska reakcija koja se odigrava u elektrohemijskom reakcionom sistemu ima iste termodinamičke funkcije kao i u hemijskom reakcionom sistemu.

Podela elektrohemijske

- Elektrohemijska termodinamika

- Elektrohemijska kinetika

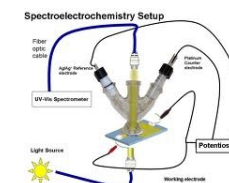
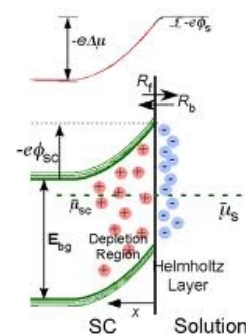
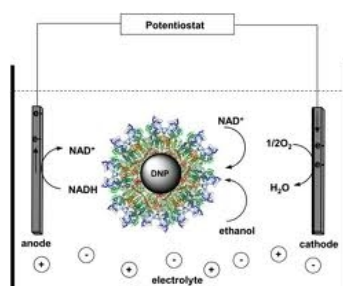
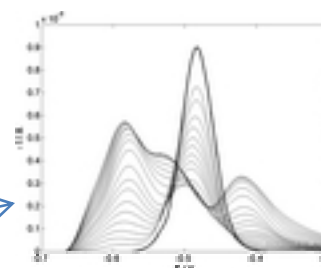
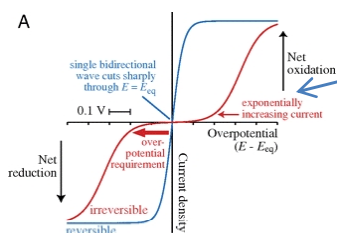
- Elektroanalitička hemija

- Primenjena elektrohemijska

- Spektroelektrohemijska

- Fotoelektrohemijska

- Bioelektrohemijska



Podela elektrohemije

Nauka o
površinama

Elektrohemija

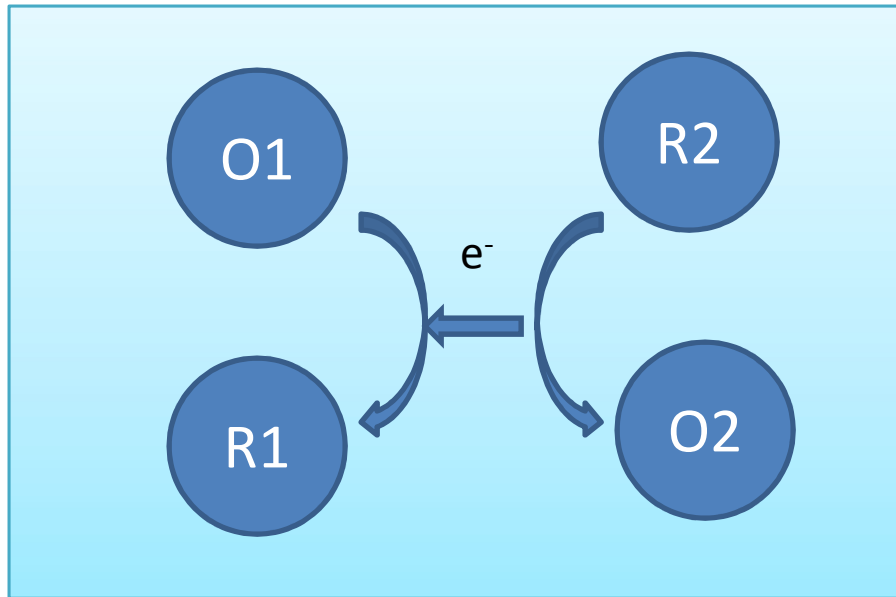
Teorija

Eksperiment

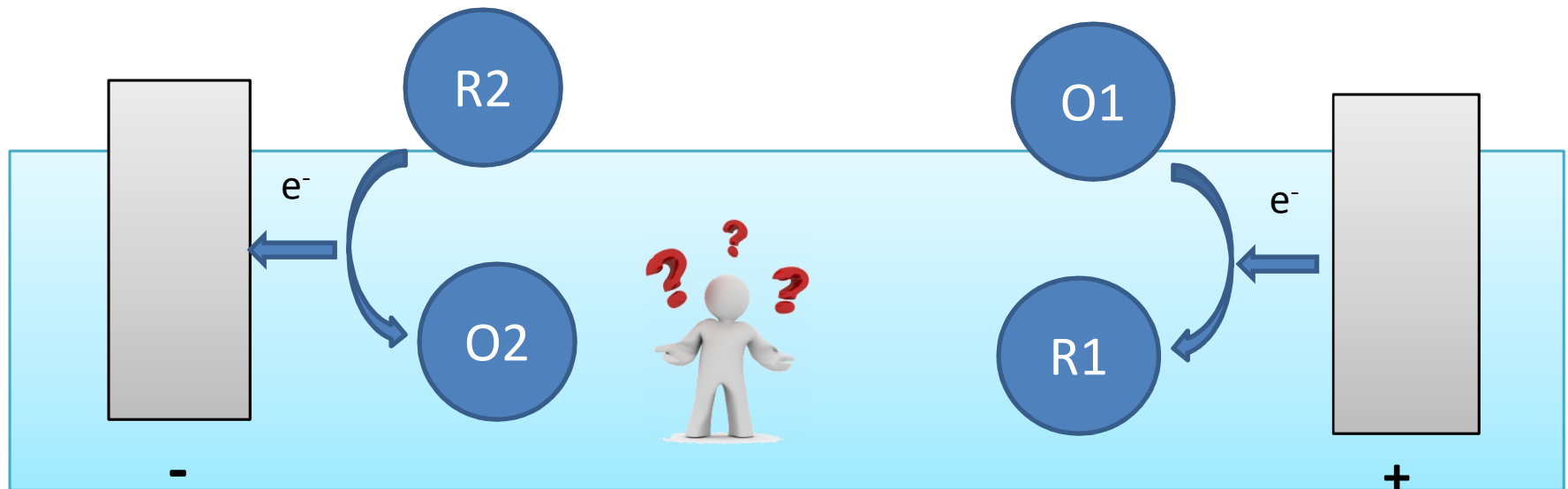


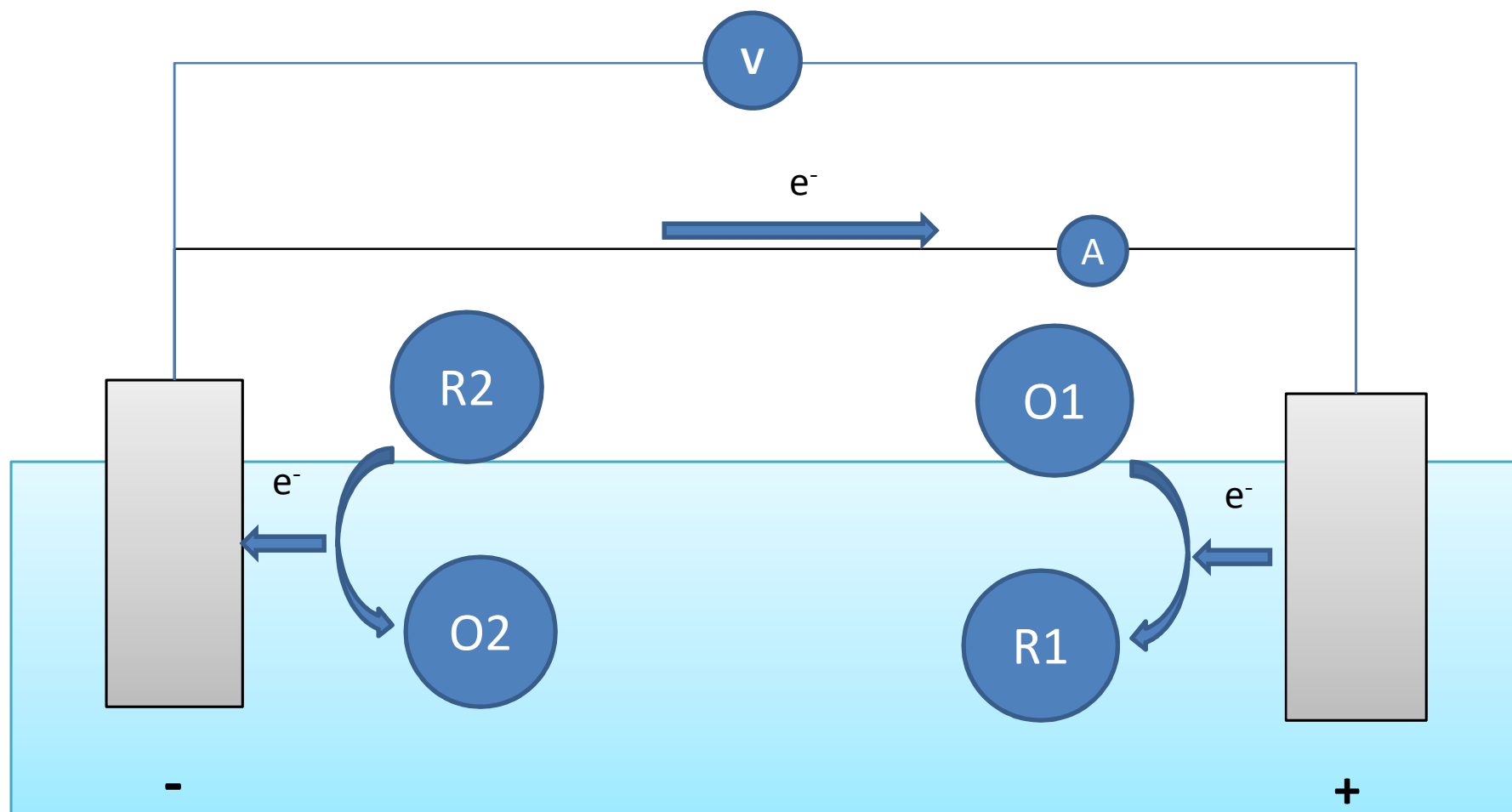
- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment
- Umesto zaključka

- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment
- Umesto zaključka



$\Delta G, \Delta H, \Delta S$





Anodna reakcija - oksidacija

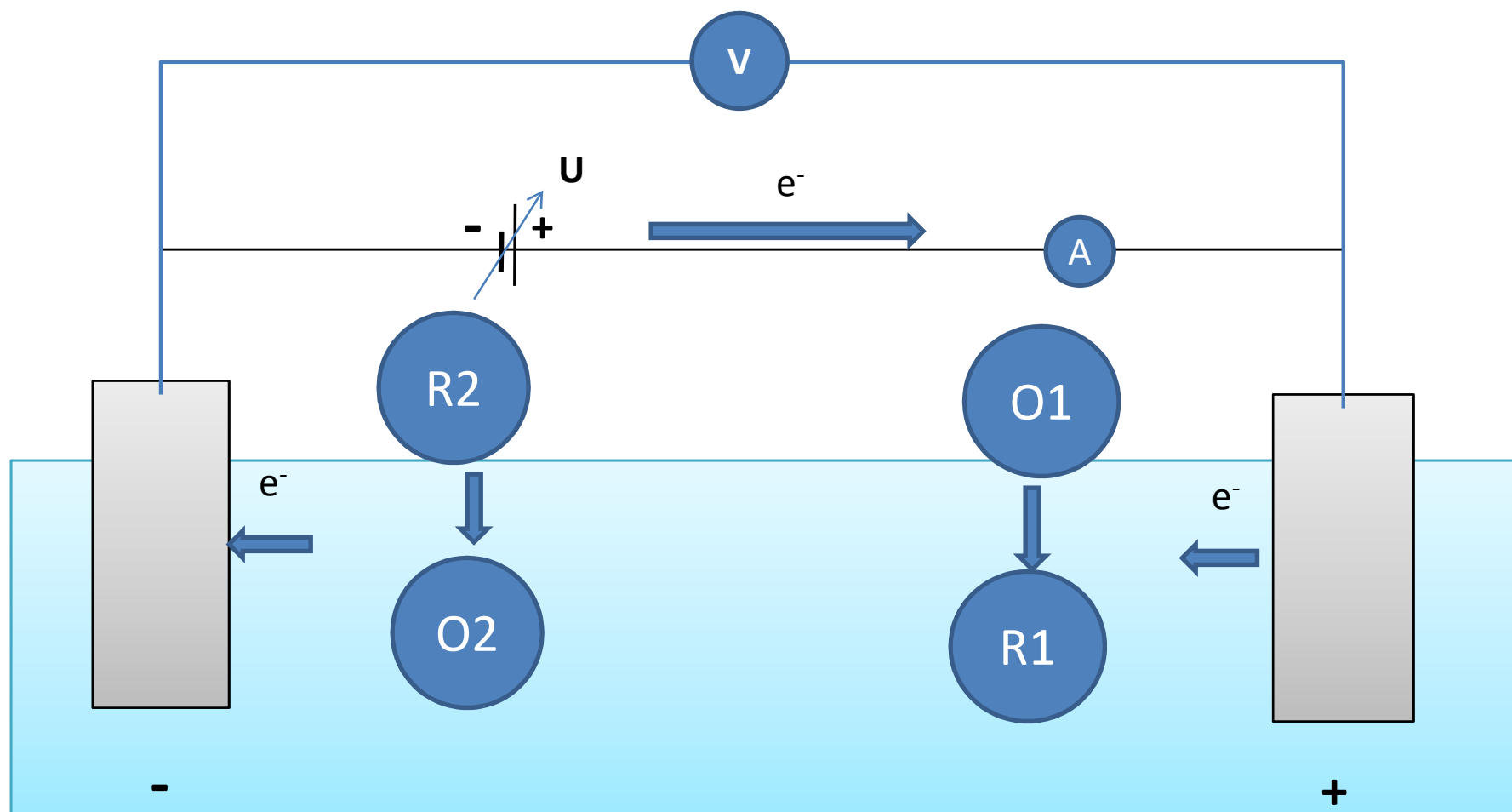
Katodna reakcija - redukcija

Zaključak 1 – kao posledica prostorne razdvojenosti odigravanje oksidacije i redukcije javlja se razlika potencijala između metalnih izvoda elektrohemijske ćelije. Kada je kolo otvoreno meri se elektromotorna sila (EMS) galvanskog elementa.



$U < EMS$ – reakcija teče spontano

$U = EMS$ – reakcija u stanju elektrohemijske ravnoteže

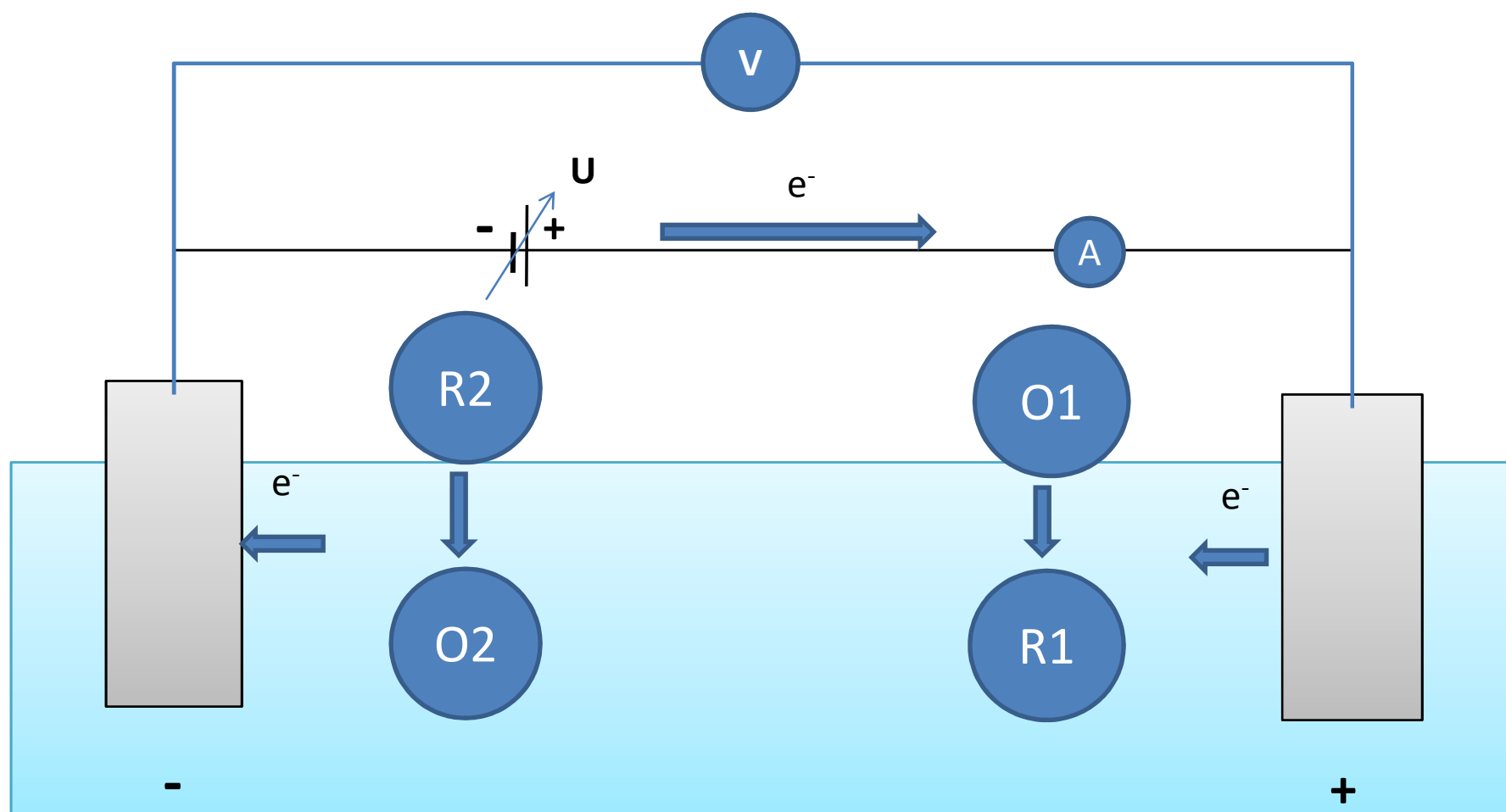


Anodna reakcija - oksidacija

Katodna reakcija - redukcija



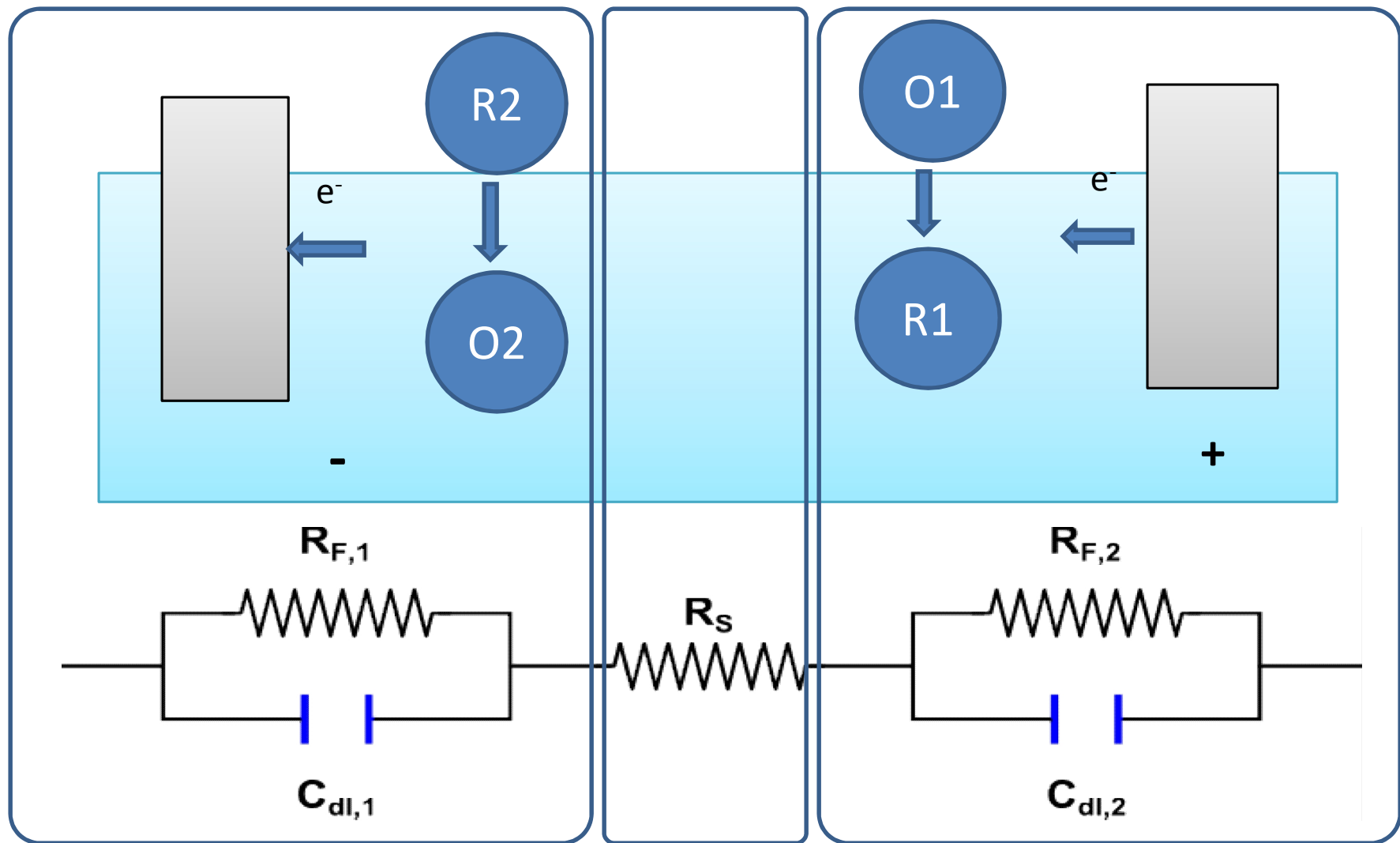
$U > EMS$ – reakcija teče u smeru suprotnom spontanom odigravanju



Anodna reakcija - oksidacija

Katodna reakcija - redukcija

Zaključak 2 – možemo kontrolisati smer i brzinu odigravanja (elektro)hemijske reakcije



Elektrohemijska ćelija je uvek propusna za naizmeničnu struju (ako R_s nije beskonačan)

- Naizmenična struja ne izaziva hemijske promene u elektrohemijskoj ćeliji, izaziva punjenje DES-a
- Ako propuštamo jednosmernu električnu struju dolazi do hemijskih promena, a njihova stehiometrija je opisana **Faradejevim zakonima**.
- 1. Faradejev zakon:

$$m = k \cdot Q$$

- 2. Faradejev zakon

$$\frac{m}{M_e} = \text{const}$$

Elektrohemijski sistem u ravnoteži

$$\overline{\Delta G} = 0$$

$$j = 0$$

$$\overline{\Delta G} = \Delta G + nF\varepsilon$$

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Zaključak 3 – EMS direktno povezana sa prirodom i aktivnostima učesnika elektrohemijske reakcije

Elektrohemijski sistem u ravnoteži

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{O2} a_{R1}}{a_{O1} a_{R2}}$$

$$\varepsilon = E_{O1/R1}^o - E_{O2/R2}^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{O1}}{a_{R1}} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{O2}}{a_{R2}}$$

$$\varepsilon = E_{O1/R1} - E_{O2/R2}$$

$$E_{O/R} = E_{O/R}^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R}$$

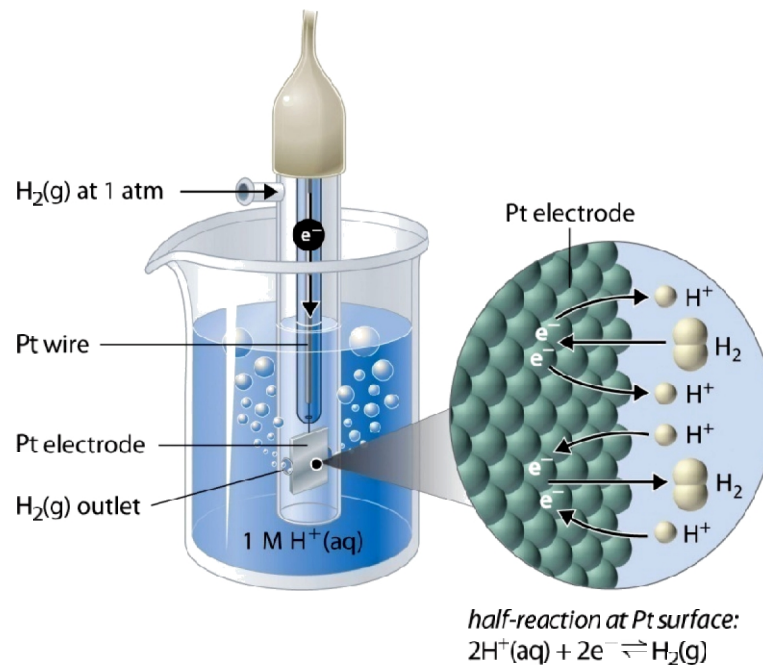
Nernstova jednačina

Elektrohemijski sistem u ravnoteži

Nernstova jednačina

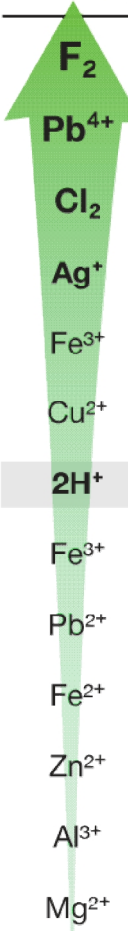
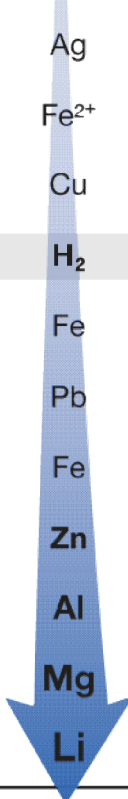
$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R}$$

Elektrodni potencijal neodređen do na konstantu



Vodonična elektroda

Elektrohemijski sistem u ravnoteži

	Half Reaction					potential
 increasing strength as an oxidizing agent	F₂	+	2e ⁻	⇌	2F ⁻	+2.87 V
	Pb⁴⁺	+	2e ⁻	⇌	Pb ²⁺	+1.67 V
	Cl₂	+	2e ⁻	⇌	2Cl ⁻	+1.36 V
	Ag⁺	+	1e ⁻	⇌	Ag	+0.80 V
	Fe³⁺	+	1e ⁻	⇌	Fe ²⁺	+0.77 V
	Cu²⁺	+	2e ⁻	⇌	Cu	+0.34 V
	2H⁺	+	2e⁻	⇌	H₂	0.00 V
	Fe³⁺	+	3e ⁻	⇌	Fe	-0.04 V
	Pb²⁺	+	2e ⁻	⇌	Pb	-0.13 V
	Fe²⁺	+	2e ⁻	⇌	Fe	-0.44 V
	Zn²⁺	+	2e ⁻	⇌	Zn	-0.76 V
	Al³⁺	+	3e ⁻	⇌	Al	-1.66 V
	Mg²⁺	+	2e ⁻	⇌	Mg	-2.36 V
	Li⁺	+	1e ⁻	⇌	Li	-3.05 V
						 increasing strength as an reducing agent

Elektrohemijski sistem van ravnoteže

- Kombinovanjem 1. i 2. Faradejevog zakona sledi:

$$m = \frac{M \cdot Q}{zF}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{zF}$$

$$n = \frac{I \cdot t}{zF}$$

$$\frac{dn}{dt} = \nu = \frac{I}{zF}$$

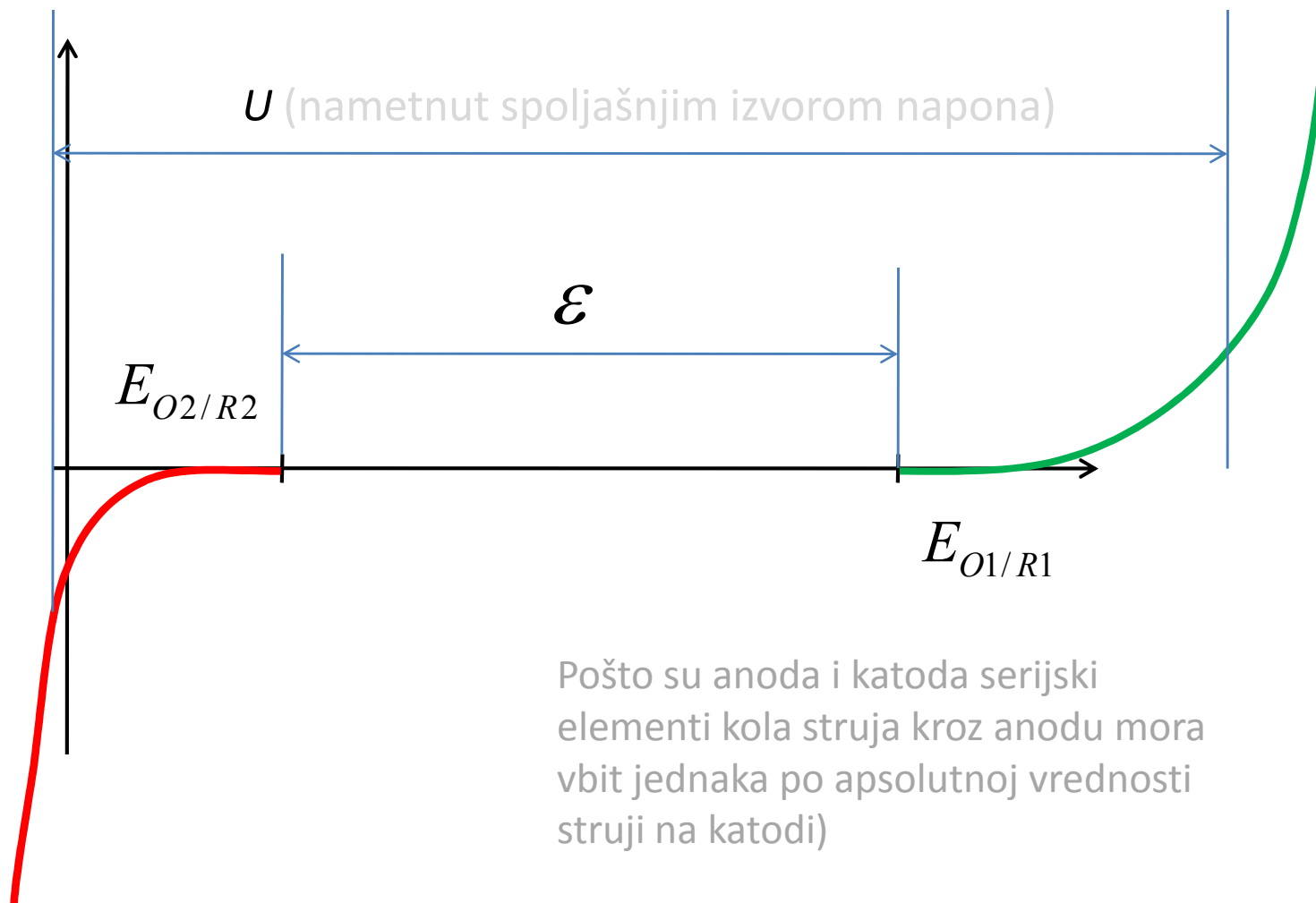
Po jedinici površine

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{I}{zF} = \frac{j}{zF}$$

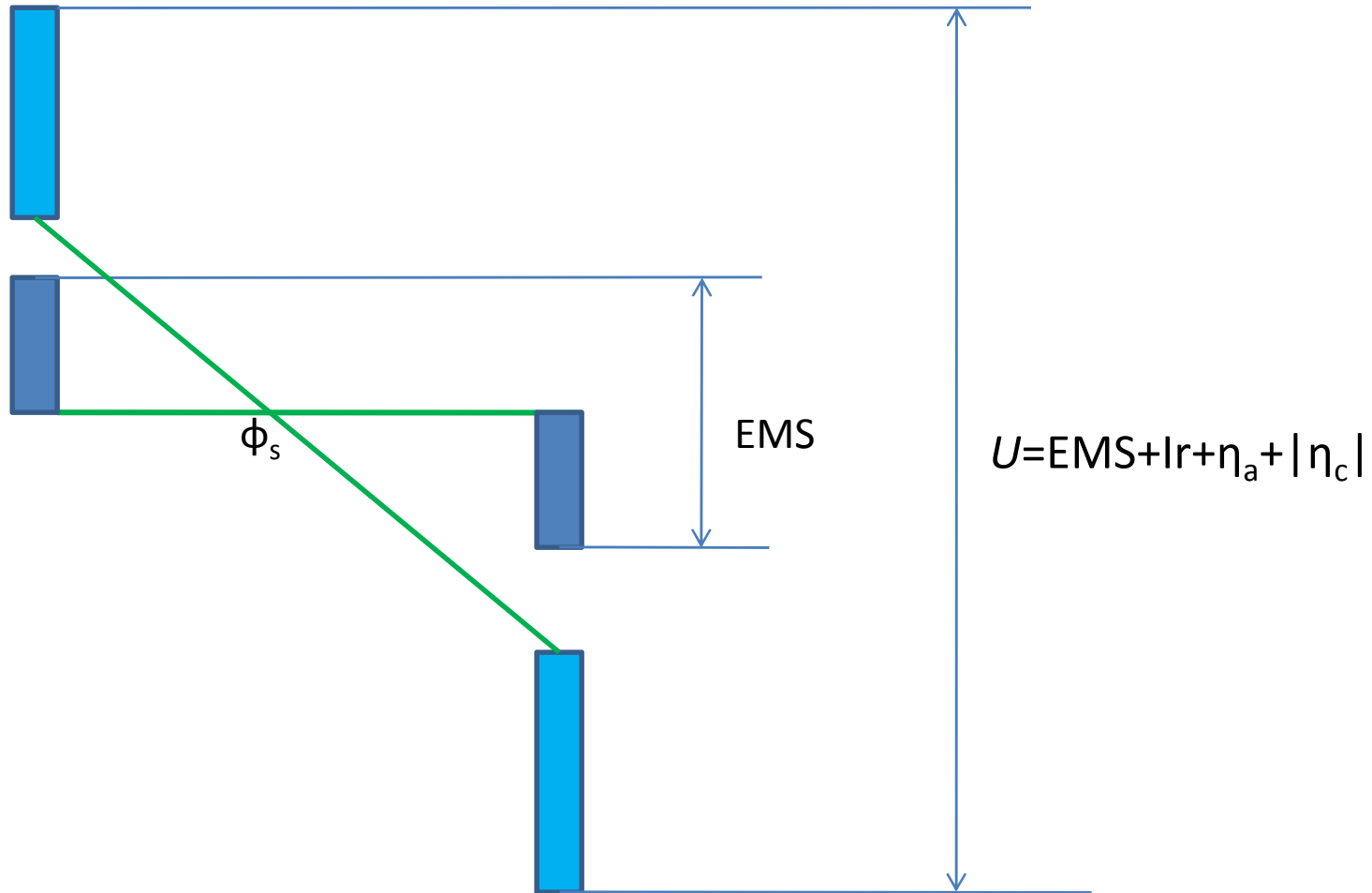
$$j \propto \nu = k \prod C_i$$

Zaključak 4 – struja koja protiče direktno povezana sa koncentracijama učesnika elektrohemijske reakcije

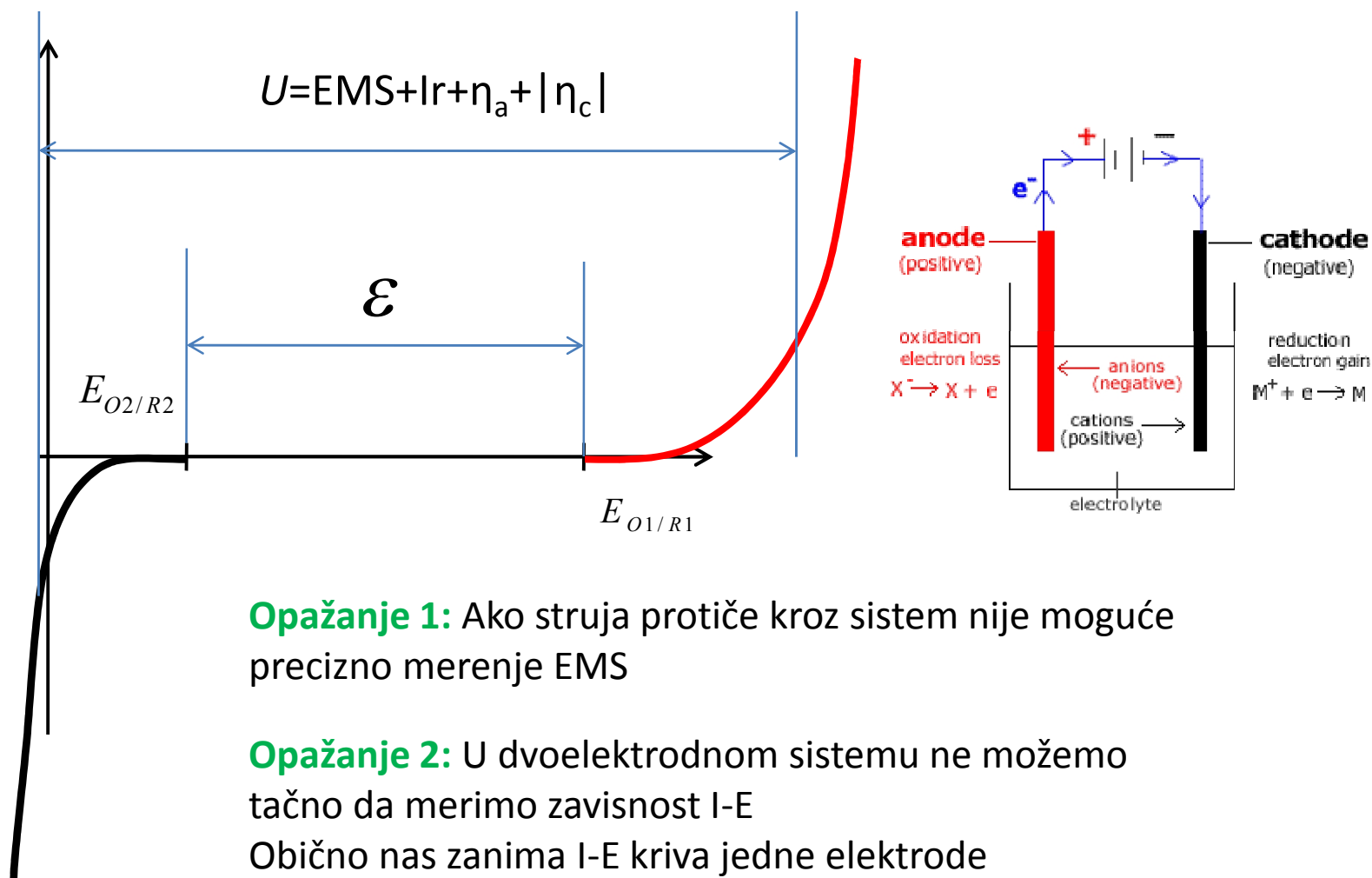
Elektrohemijski sistem van ravnoteže



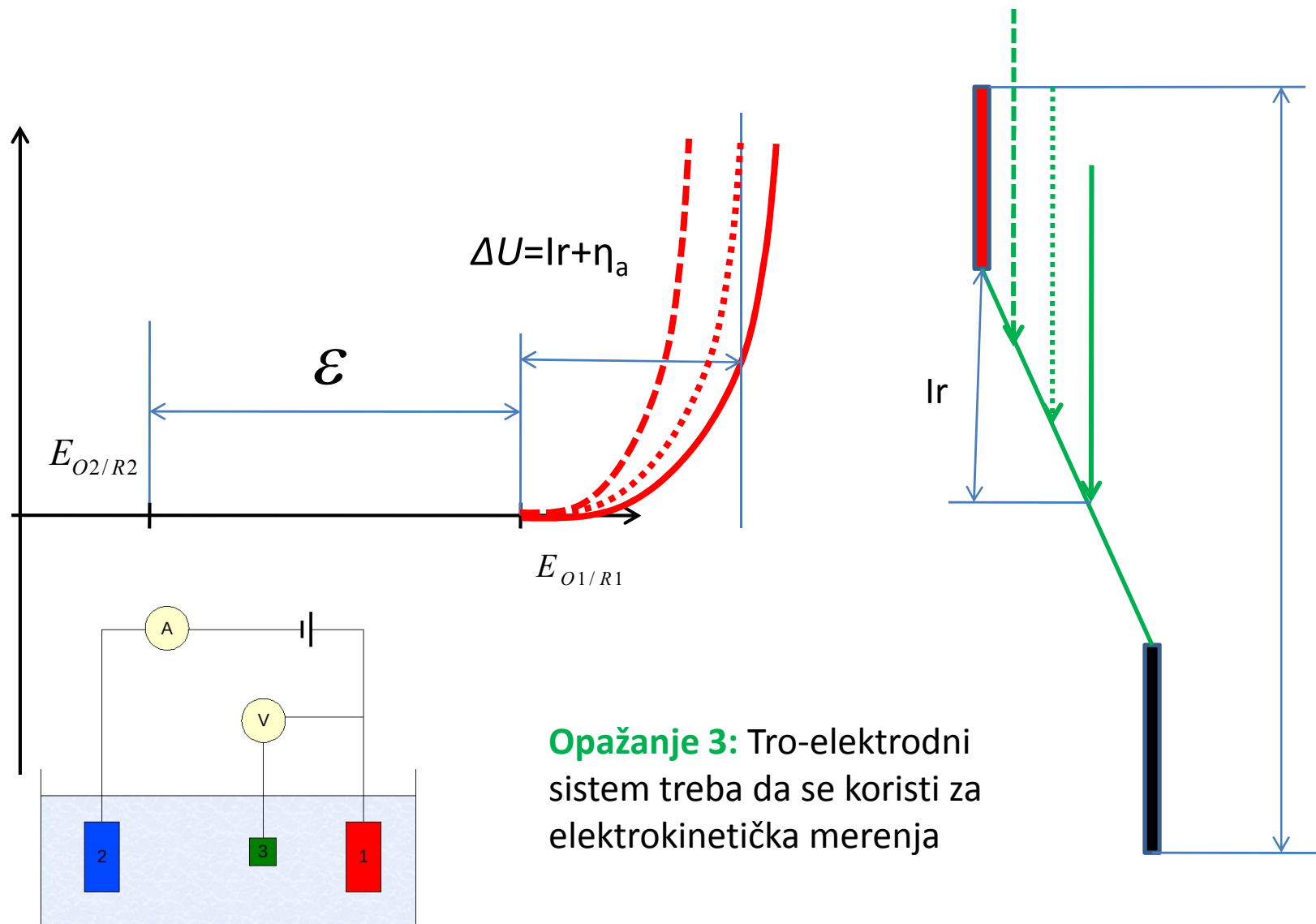
Elektrohemijski sistem van ravnoteže



Elektrohemijski sistem van ravnoteže



Elektrohemijski sistem van ravnoteže



Troelektrodni sistem



Dakle #1

Zaključak 1 – kao posledica prostorne razdvojenosti odigravanje oksidacije i redukcije javlja se razlika potencijala između metalnih izvoda elektrohemijske ćelije. Kada je kolo otvoreno meri se elektromotorna sila (EMS) galvanskog elementa.

Zaključak 2 – možemo kontrolisati smer i brzinu odigravanja (elektro)hemijske reakcije

Zaključak 3 – EMS direktno povezana sa prirodom i aktivnostima učesnika elektrohemijske reakcije

Zaključak 4 – struja koja protiče direktno povezana sa koncentracijama učesnika elektrohemijske reakcije

Dakle #2

Merenje potencijala i struje u elektrohemijским sistemima omogućava kvalitativnu i kvantitativnu analizu sistema

Opažanje 1: Ako struja protiče kroz sistem nije moguće precizno merenje EMS

Opažanje 2: U dvoelektrodnom sistemu ne možemo tačno da merimo zavisnost I-E
Obično nas zanima I-E kriva jedne elektrode

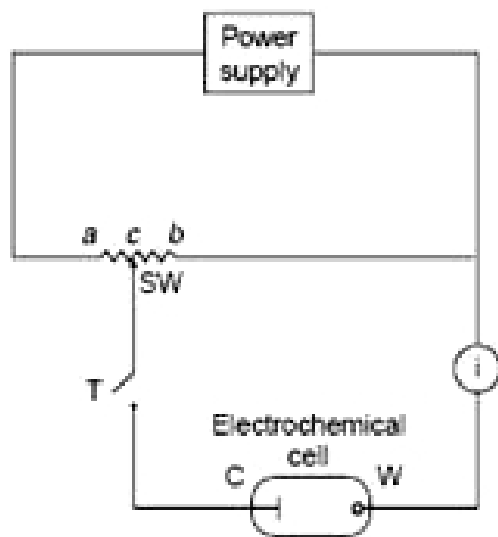
Opažanje 3: Tro-elektrodni sistem treba da se koristi za elektrokinetička merenja



**ISTRAŽIVANJA U ELEKTROHEMIJI ZAHTEVAJU POZNAVANJE OSNOVA
ELEKTROHEMIJE, SISTEMA KOJI SE ISPITUJE, POGODNU KONSTRUKCIJU
ELEKTROHEMIJSKE ĆELIJE (PRIKLADNU ŽELJENOJ METODI KOJA SE PRIMENJUJE) I
INSTRUMENTACIJU KOJA OMOGUĆAVA PRECIZNO MERENJE POTENCIJALA ILI
STRUJE**

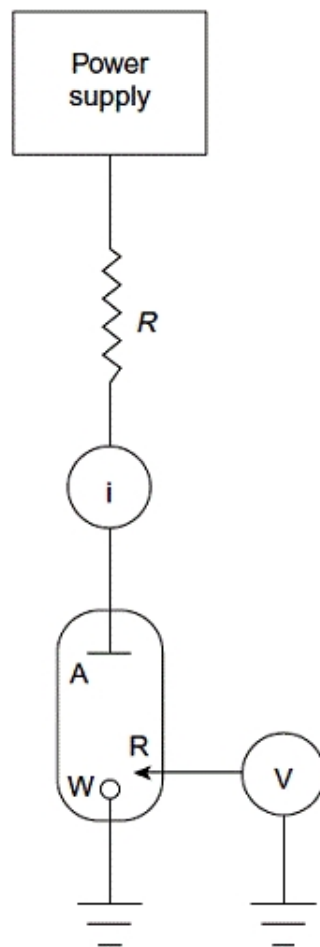
- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment
- Umesto zaključka

POTENCIOMETAR



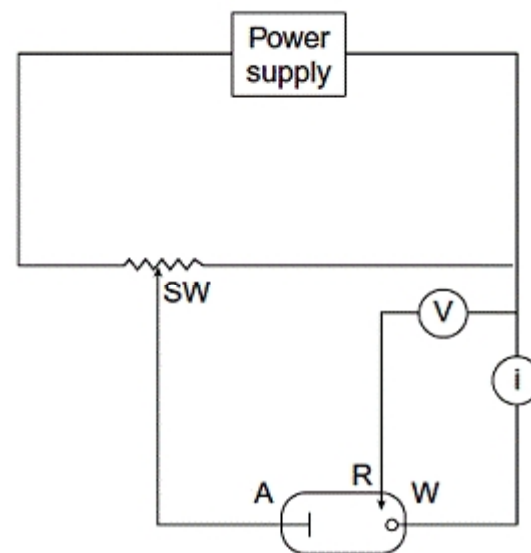
Dvielektrodni sistem,
Merenje potencijala
u uslovima
bezstrujnosti

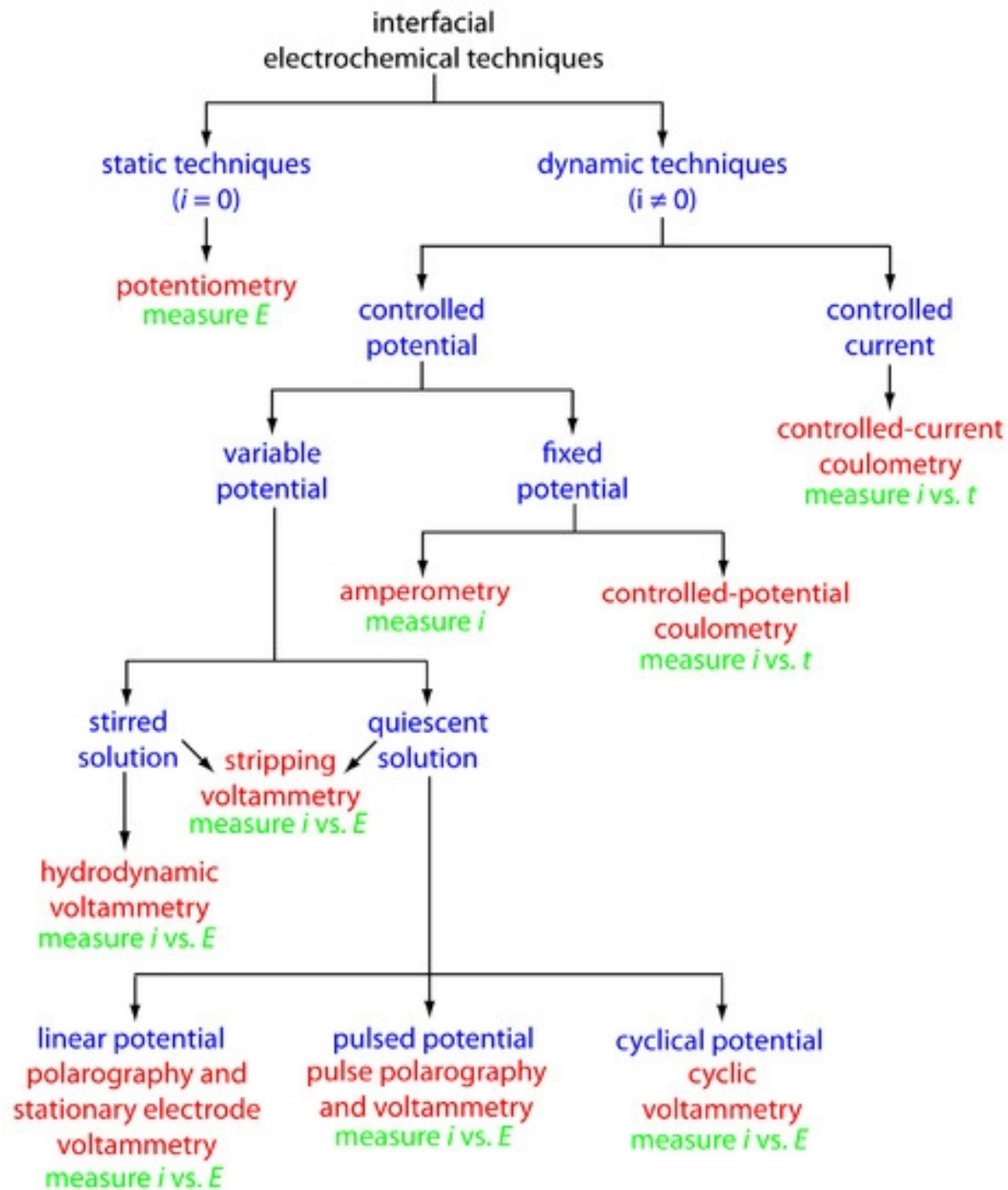
GALVANOSTAT



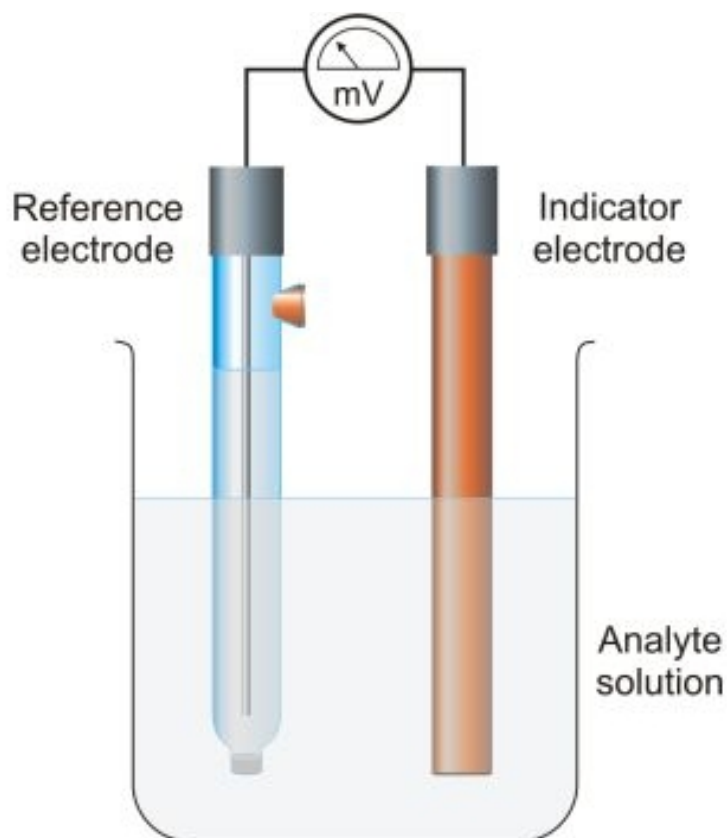
Tro-elektrodni sistem,
Kontrola struje ili potencijala (radna elektroda)

POTENCIOSTAT





Potenciometrijska merenja ($j=0$)

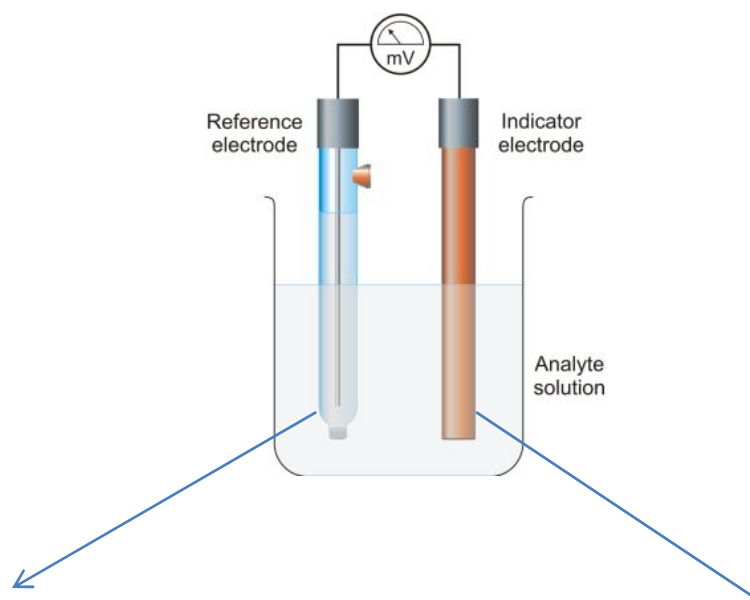


Potencijal indikatorske elektrode mora da zavisi od aktivnosti (koncentracije analita)
Neophodno precizno merenje EMS (kompenzaciona metoda)

$$E_{O/R} = E_{O/R}^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R}$$

$$E_i = E_i' + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_O}{a_R}$$

Potenciometrijska merjenja



Referentne elektrode

Reverzibilna vodonična

Ag/AgCl

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$

Hg/HgO

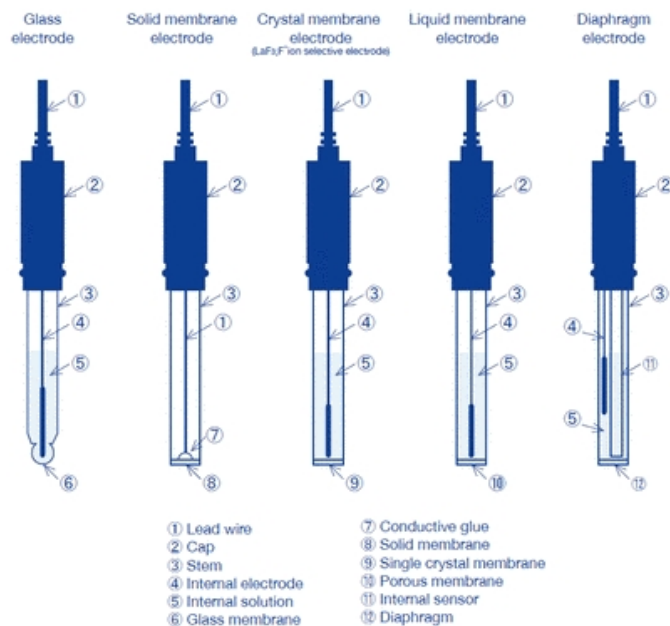
...

Indikatorske (senzorne) elektrode

Metalne indikatorske elektrode (1. vrste, 2. vrste, redoks elektrode)

Membranske, jon-selektivne elektrode (staklene i čvrste)

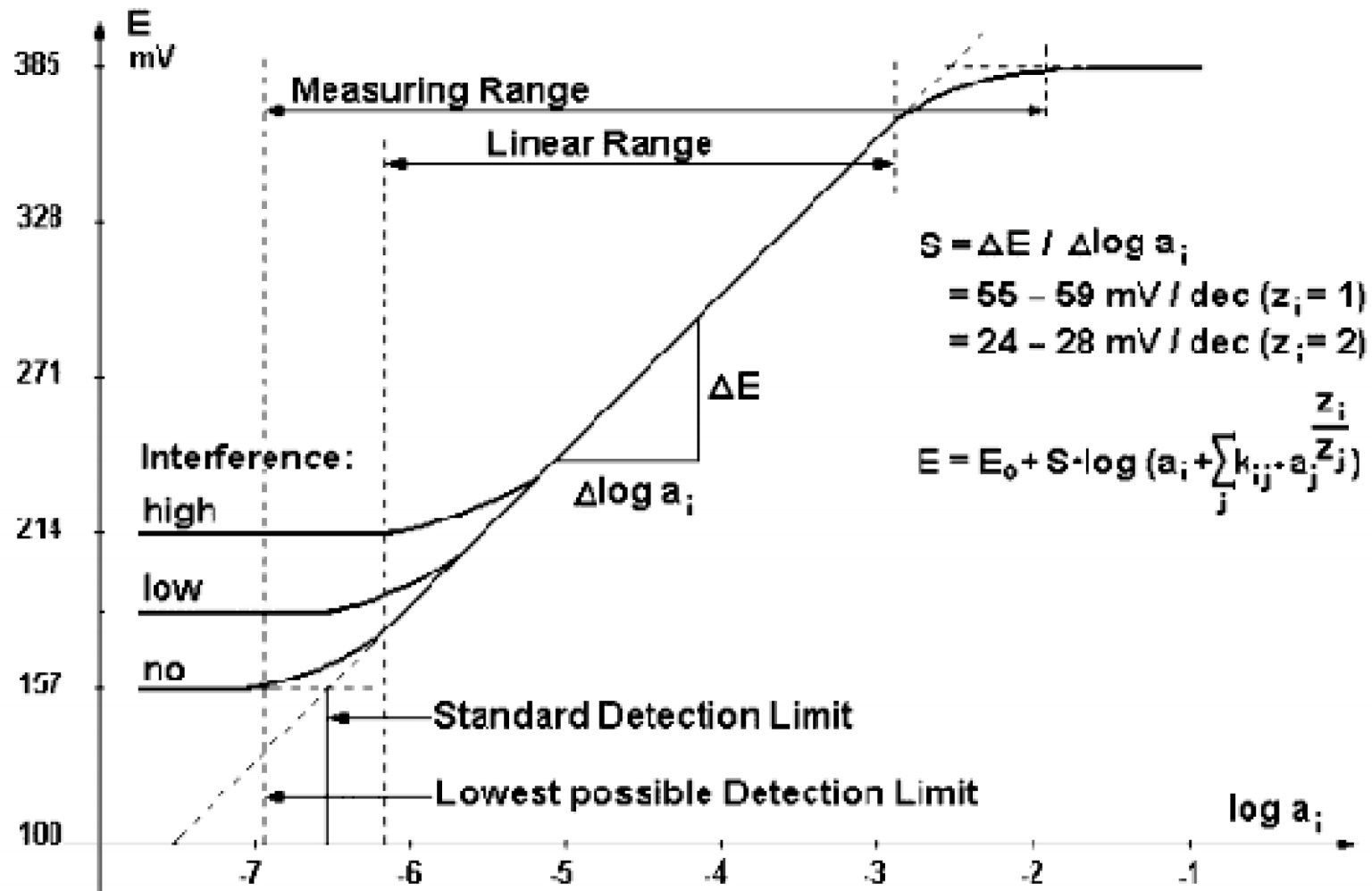
Jon-selektivne elektrode



Type	Electrode structure	Typical ions measured
Glass electrode	Response membrane consists of a glass thin membrane.	Na^+ , H^+
Solid membrane electrode	Response membrane is composed of a single crystal of—or pressure-molded powder consisting primarily of—poorly-soluble metallic salt.	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
	F^- electrodes have a response membrane composed of a single crystal of lanthanum fluoride LaF_3 , and have a neutral internal solution containing F^- ions.	F^-
Liquid membrane electrode	Electrode has a response membrane which consists of a porous membrane or macromolecular material that acts as a support for polar organic solvent containing dissolved liquid ionic-exchanger. Also known as a plastic solidification membrane electrode.	NO_3^- , Ca^{2+} , K^+
Diaphragm electrode	Electrode is composed of a stem into which an internal pH glass and reference electrode have been inserted, and is filled internally with liquid and coated with a diaphragm.	NH_3

Mogu se javiti interferencije (značajne), neophodna kalibracija elektrode

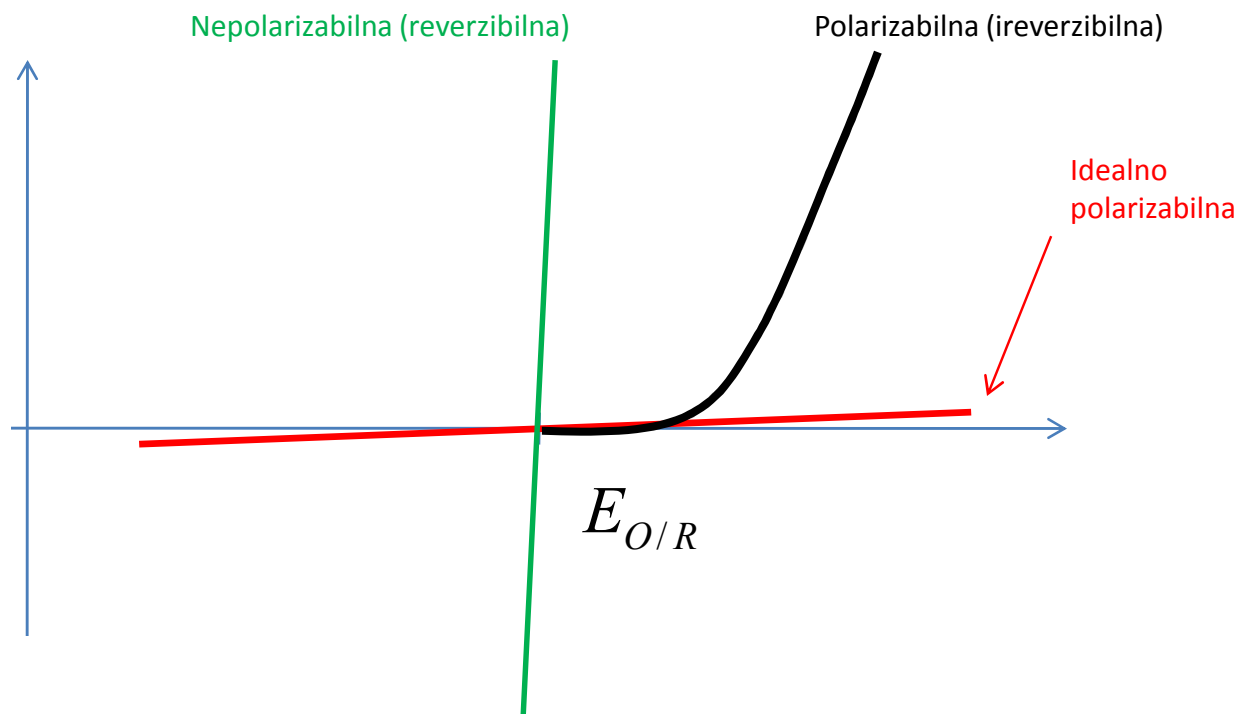
Jon-selektivne elektrode



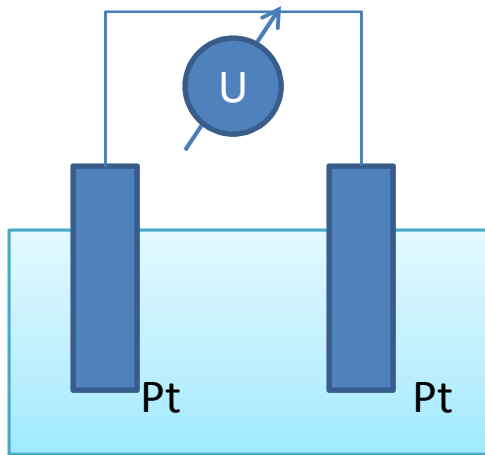
Dinamičke metode

Stujni odgovor elektrode na polarizaciju zavisi od:

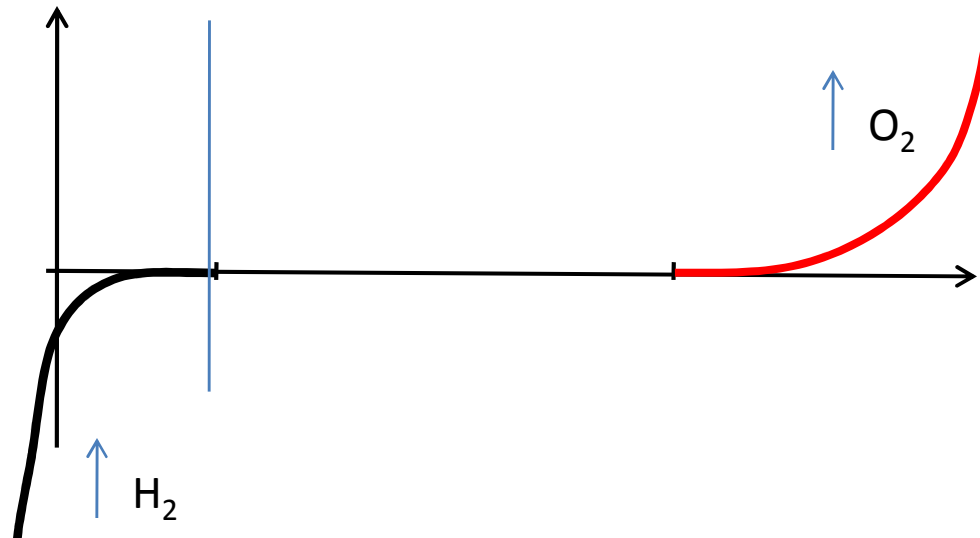
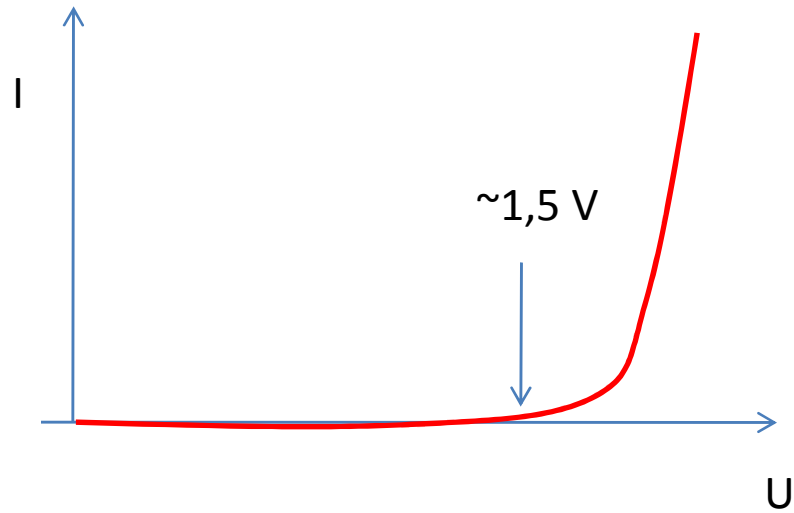
1. Prirode elektrodnog materijala
2. Sastava elektrolita
3. Spoljnih faktora (npr. mešanje elektrolita)



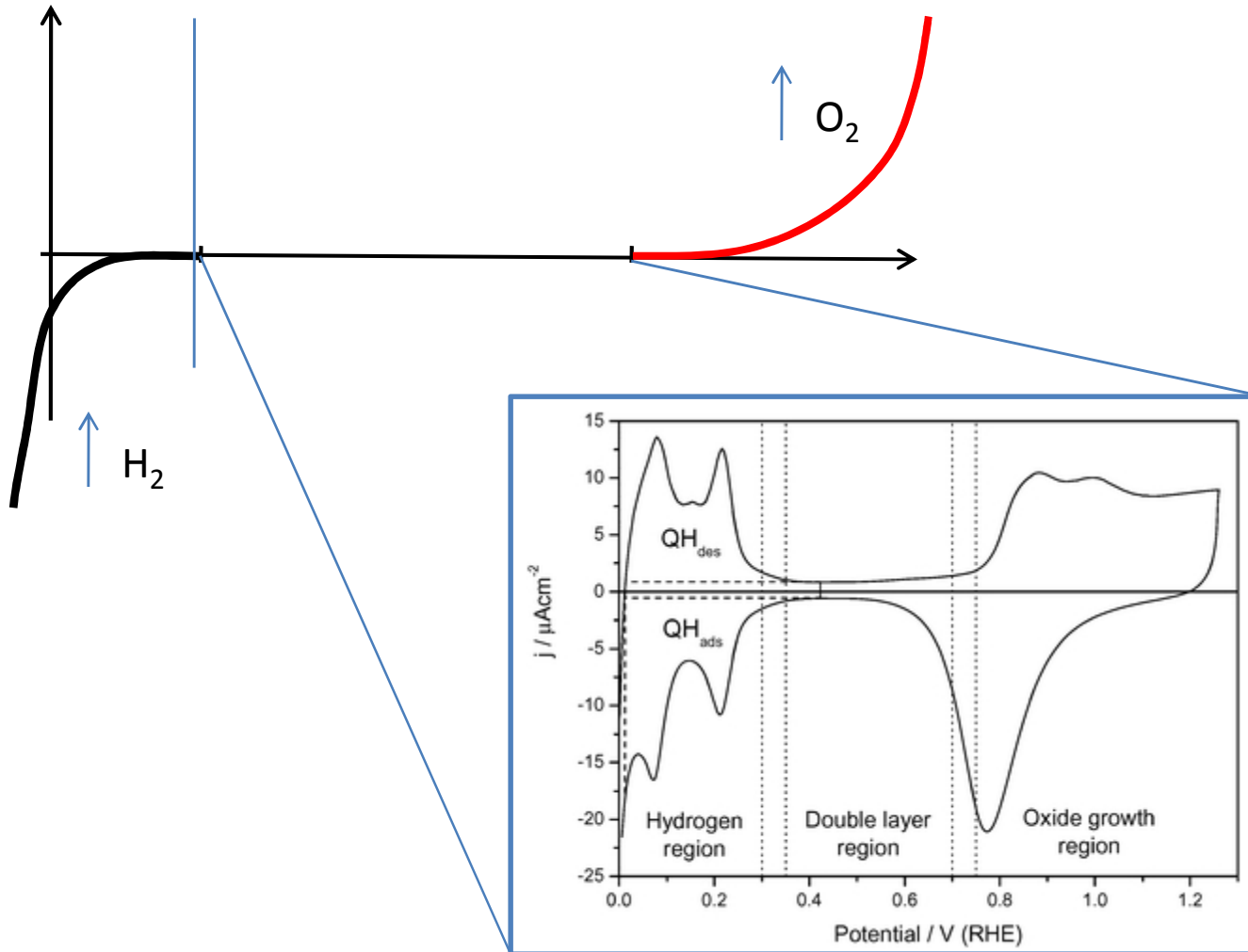
Elektrolit



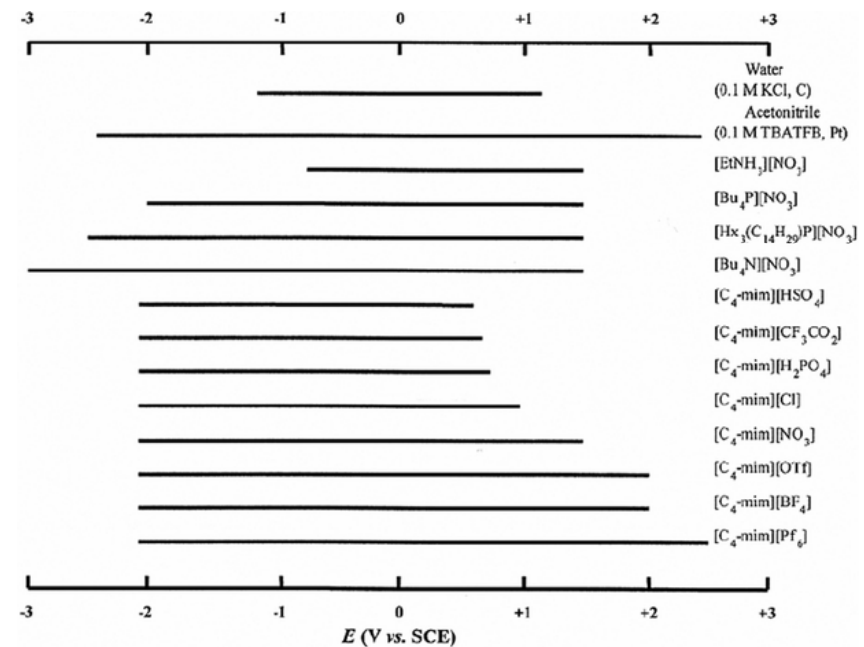
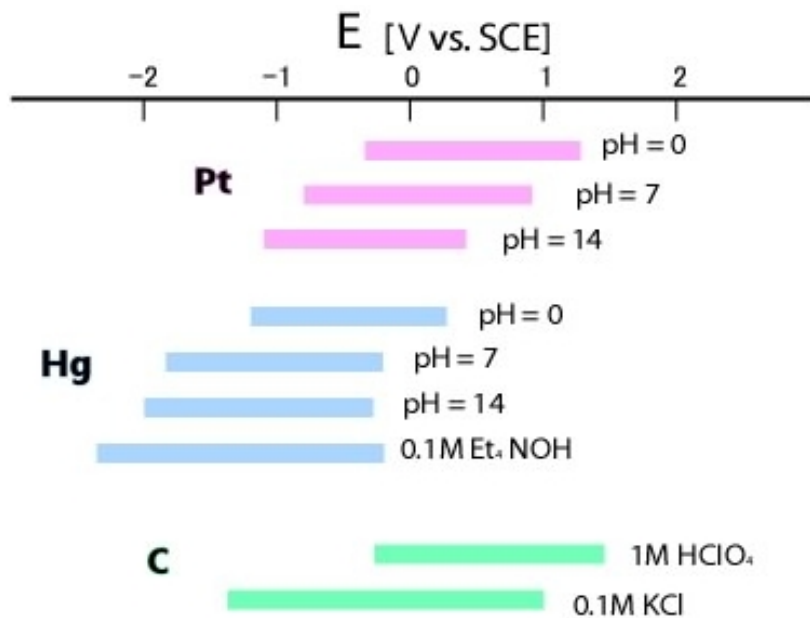
0,1 M HClO_4



Elektrolit

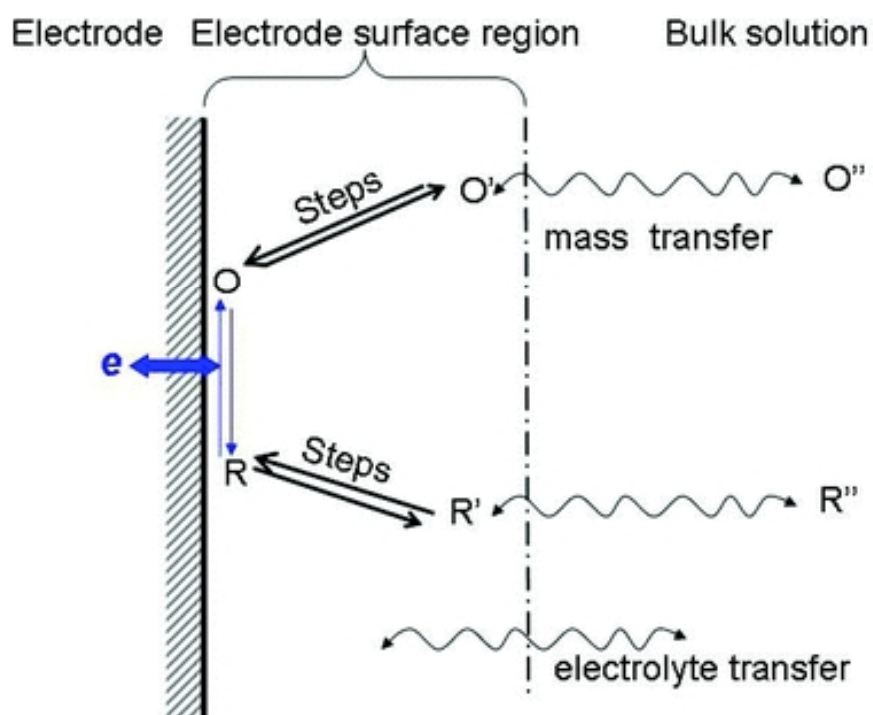


Elektrolit



Priroda elektrolita i elektrodnog materijala određuje **elektrohemijski prozor** u kome može da se radi

Dinamičke metode



Brzina prenosa elektrona
funkcija potencijala

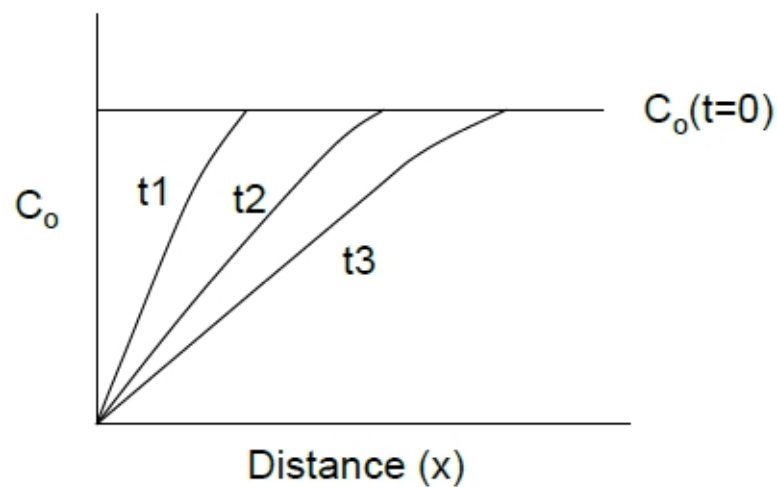
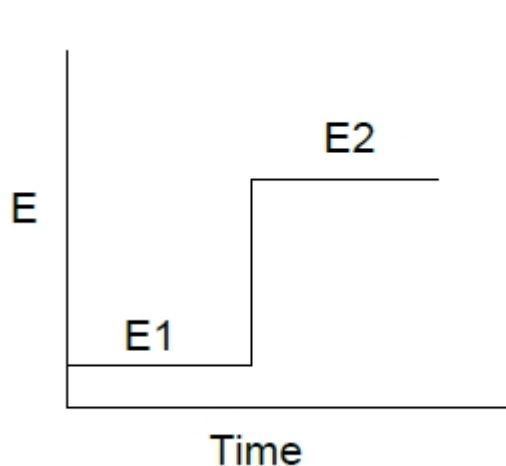
Prenos mase

1. Difuzija
2. Migracija
3. Konvekcija

$$J_i(x) = -D_i \frac{dC_i(x)}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\Phi(x)}{dx} - C_i v(x)$$

Metode kontrolisanog potencijala

$$E = \text{const}$$



Koncentracioni gradijenti se šire tokom vremena i dostižu stacionarnu vrednost (zbog prirodne konvekcije)

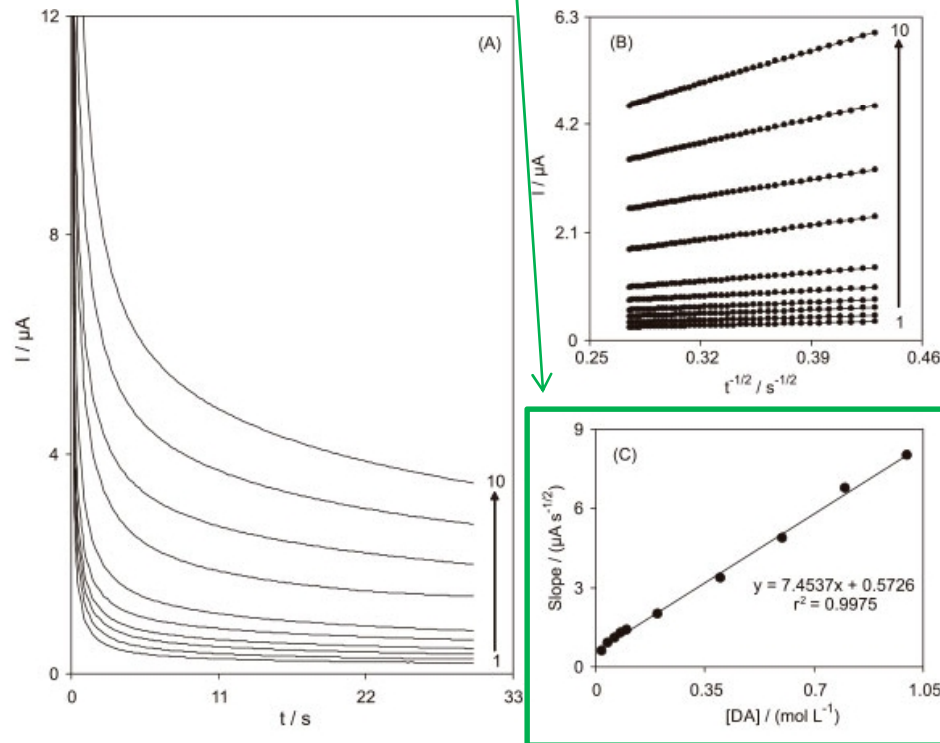
Struja opada sa vremenom, HRONOAMPEROMETRIJA

Metode kontrolisanog potencijala

E = const

$$i(t) = i_d(t) = nFAD^{1/2}C^*/(\pi t)^{1/2}$$

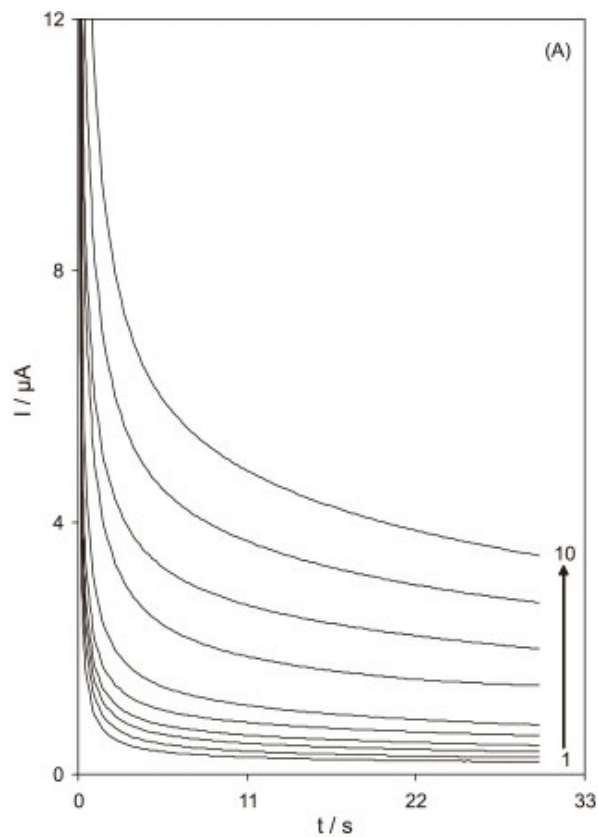
Kotrelova jednačina



**UKUPNA STRUJA JE SUMA
FARADEJSKE I KAPACITIVNE
STRUJE PUNJENJA DES-a**

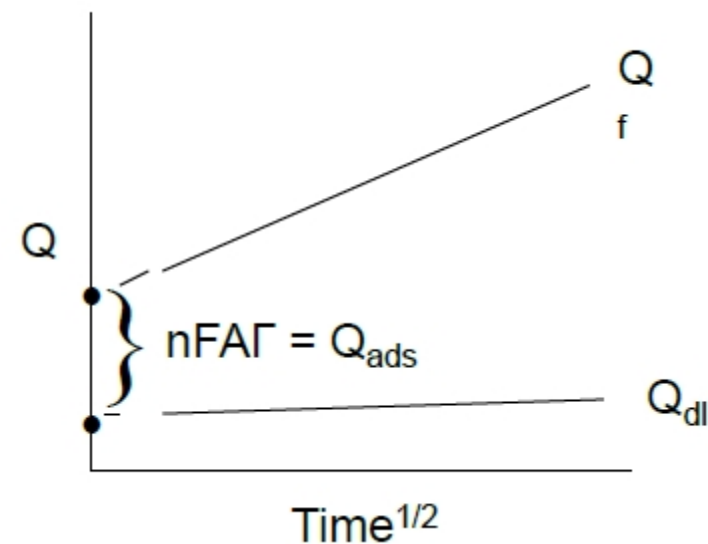
Metode kontrolisanog potencijala

E = const



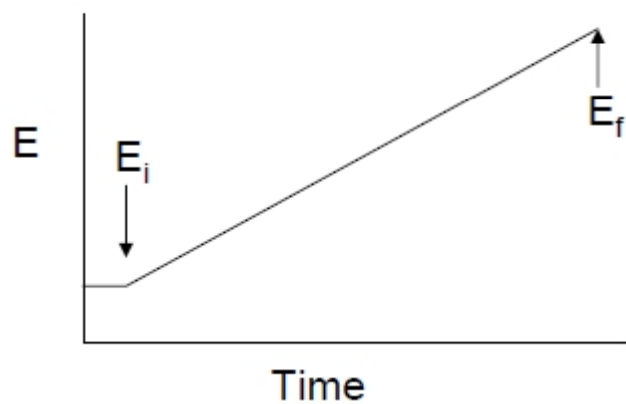
Hronokulometrijska analiza

$$Q_d = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_o$$

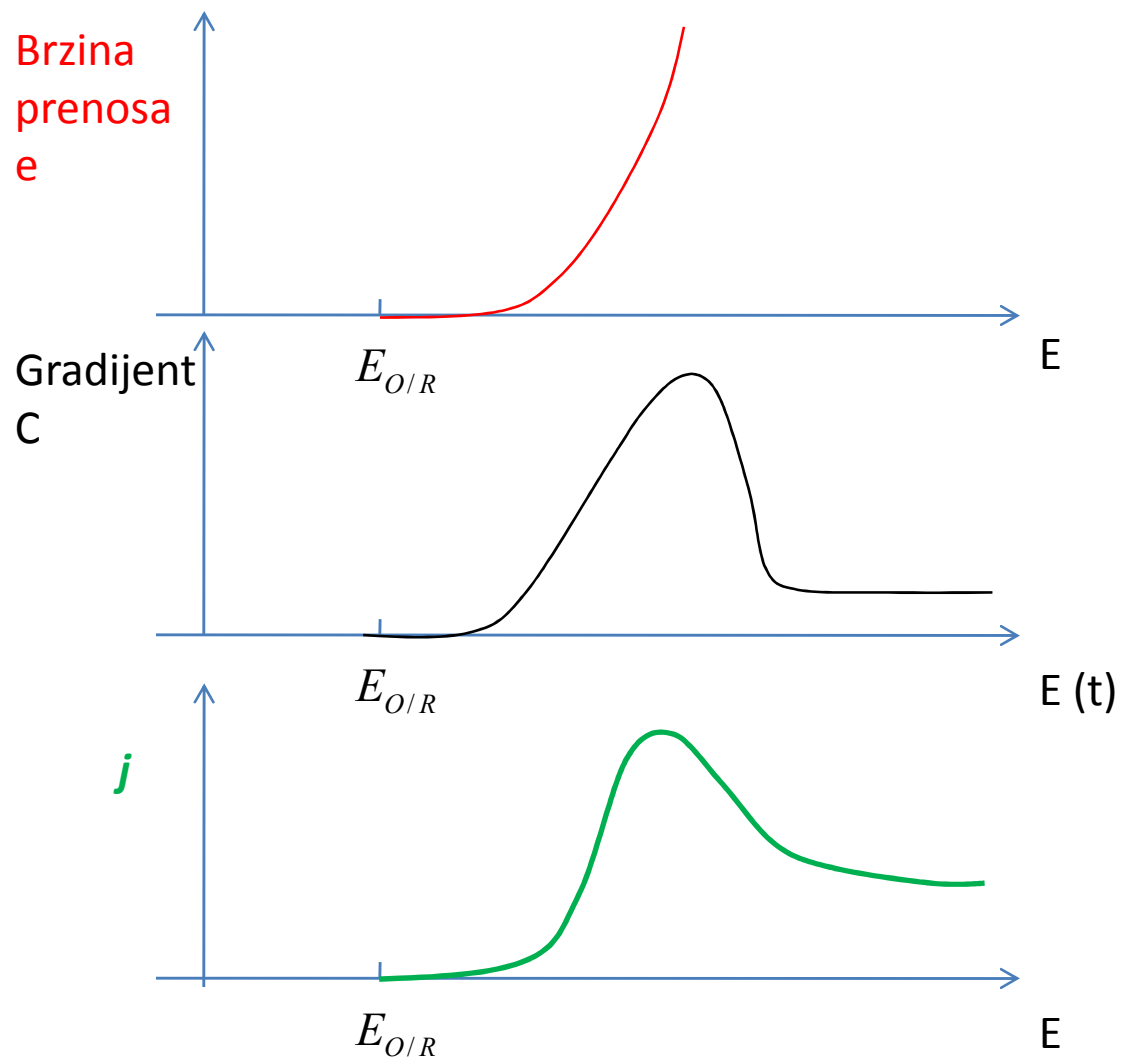


Voltametria ($E \neq \text{const}$)

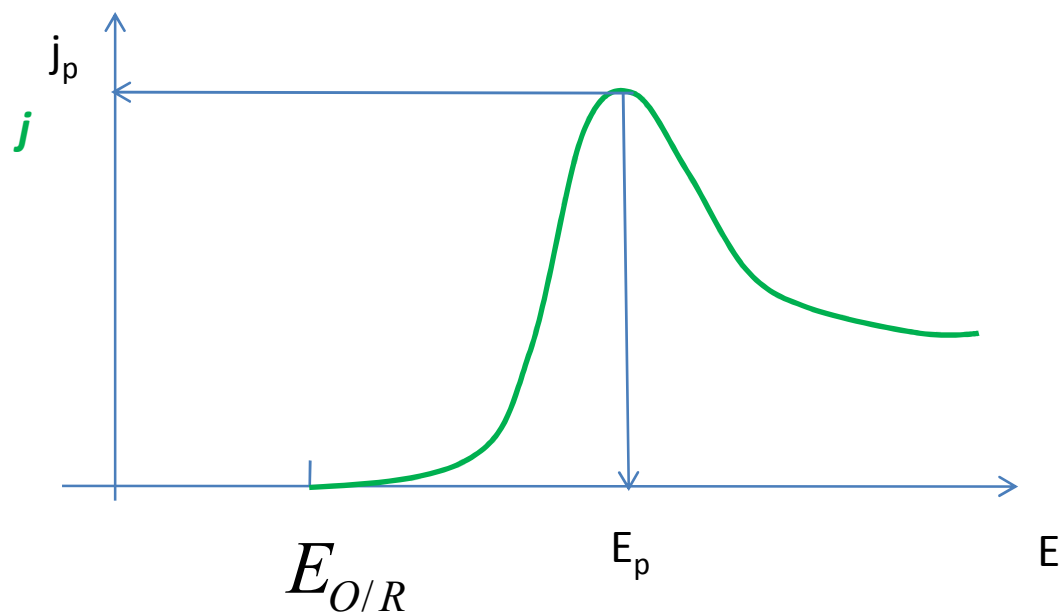
Voltametria sa
linearnom promenom
potencijala



Ciklična voltametria,
diferencijalna pulsna
voltametria ...



Voltametrijā ($E \neq \text{const}$)



Oblik i položaj voltamograma zavisi od prirode elektrodnog procesa

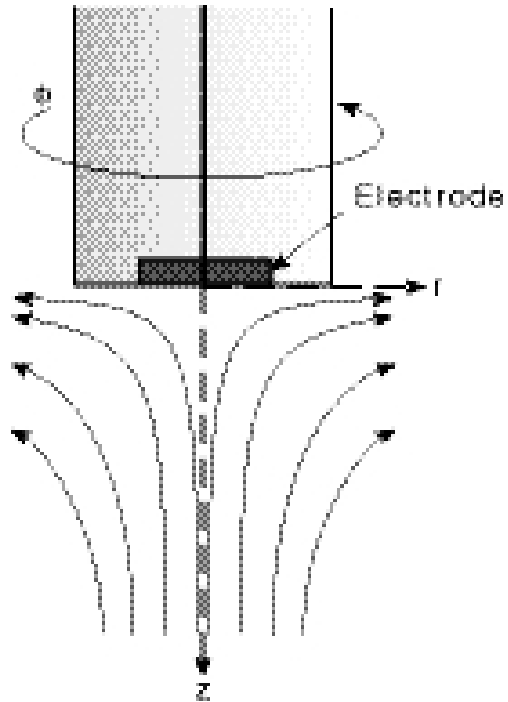
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2}$$

Reverzibilan elektrodni proces

$$i_p = (2.99 \times 10^5) (\alpha n)^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2}$$

Ireverzibilan elektrodni proces

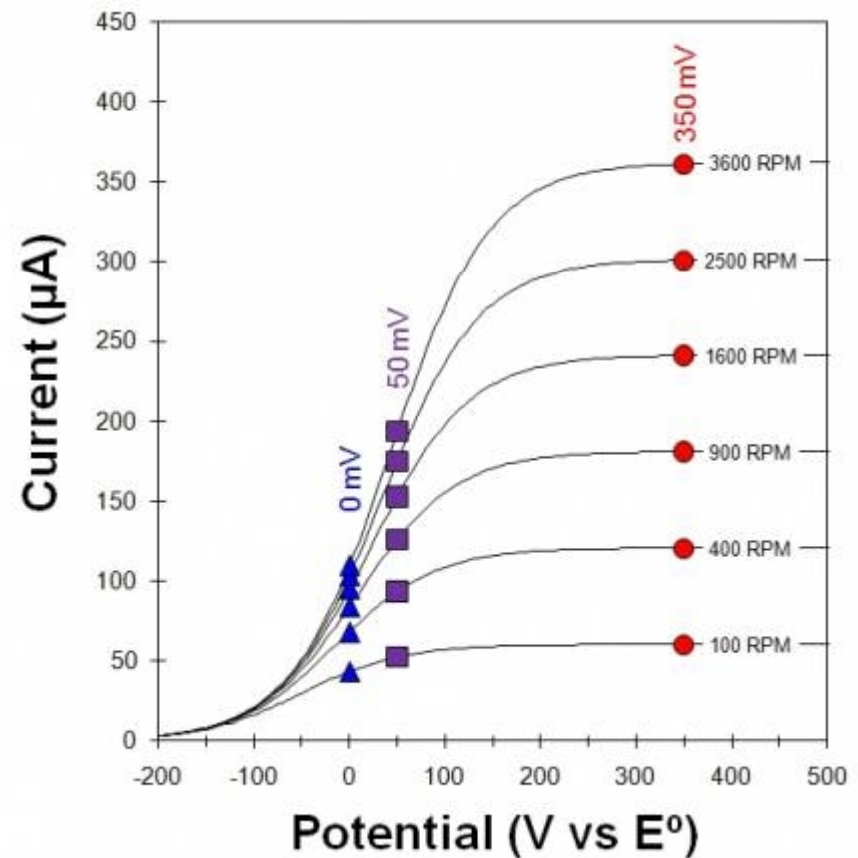
Forsirana konvekcija



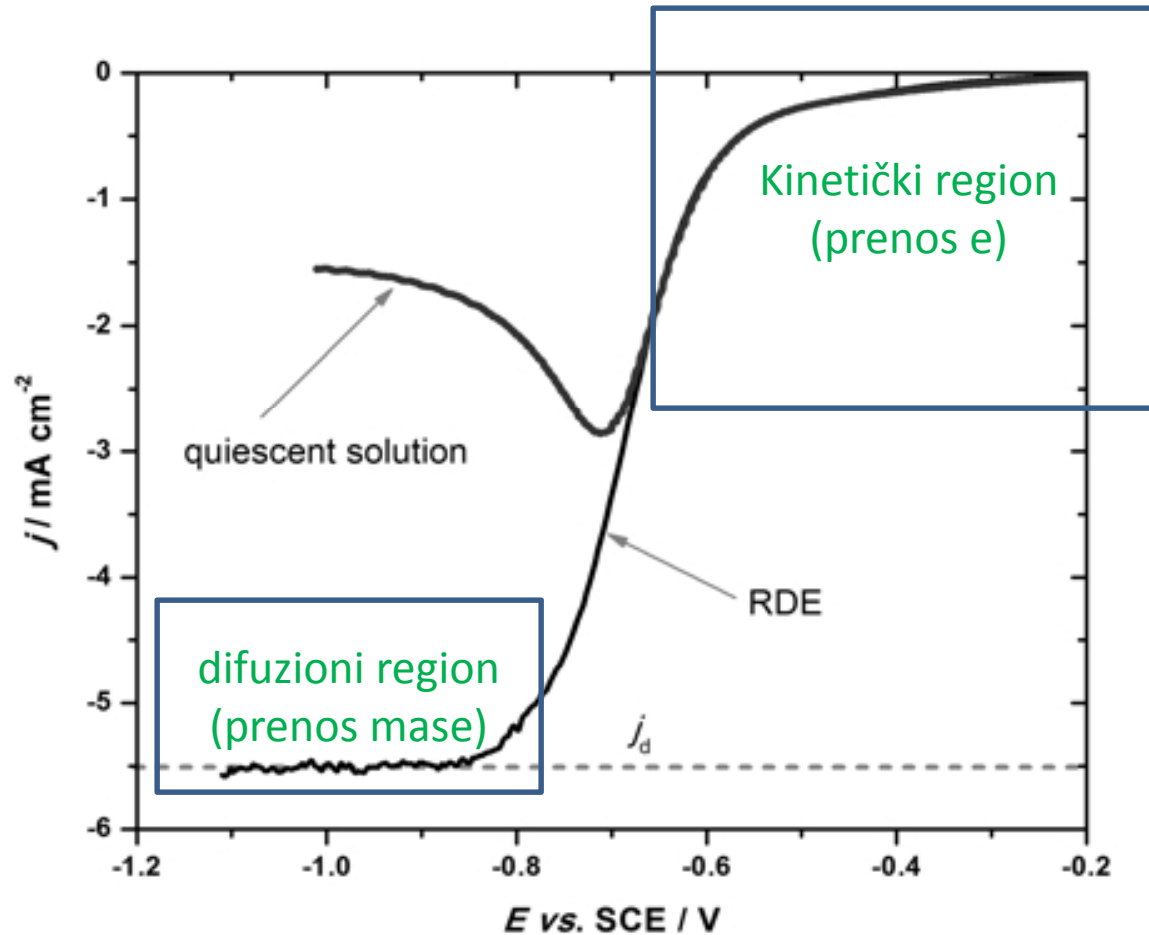
$$\delta = 1.61 \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}}$$

$$j_d = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot C$$

Hidrodinamička voltametrija



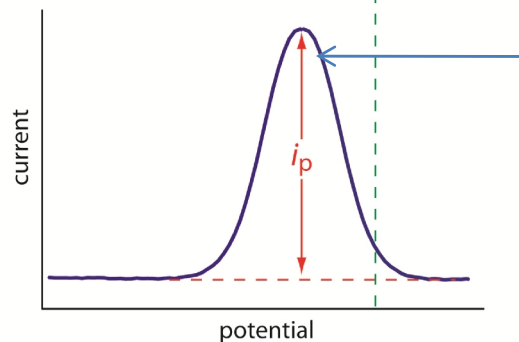
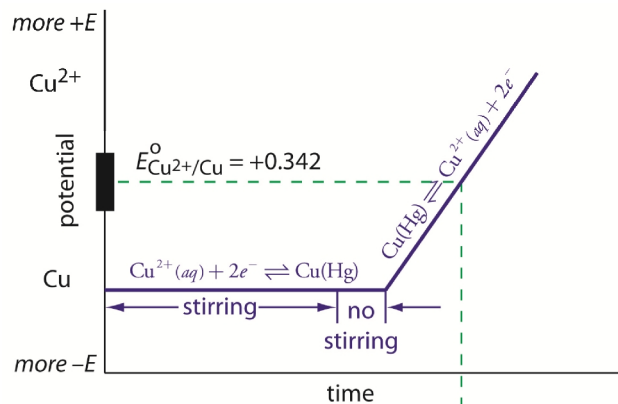
Forsirana konvekcija



Čemu služi mešanje?

“Stripping” voltametrija

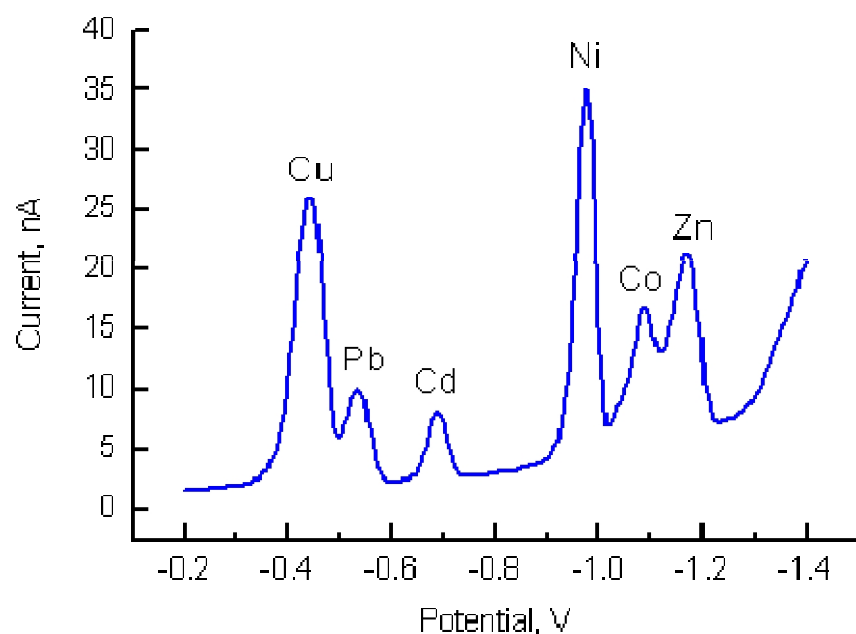
Anodna, katodna i adsorptivna stripping-voltametrija
 Obično se radi na Hg elektrodi (kap ili film), Au, C, itd.
 Eksperiment se sastoji od nekoliko koraka



Moguće je analizirati rastvore koncentracije do 10^{-11} M

Moguće je analizirati smeše

“Stripping” voltametrija



Deaeration step (<i>bubbling N₂</i>)	t = 120 s
Accumulation (<i>adsorption</i>) step	E = -200 mV t = 30 s
Rest step	t = 10 s
Reduction (stripping) step	technique – SWV E = from -200 to -1400 mV step duration = 0.1 s step amplitude = 5 mV pulse amplitude = 25 mV
Stirring rate	800 rpm

SVAKI KORAK JE OD ODLUČUJUĆE
VAŽNOSTI!!!

“Stripping” voltametrija

Anodic Stripping Voltammetry	Cathodic Stripping Voltammetry	Absorptive Stripping Voltammetry
bismuth	bromide	bilirubin
cadmium	chloride	codeine
copper	iodide	cocaine
gallium	mercaptans (RSH)	digitoxin
indium	sulfide	dopamine
lead	thiocyanate	heme
thallium		monensin
tin		testosterone
zinc		

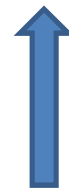
Source: Compiled from Peterson, W. M.; Wong, R. V. *Am. Lab.* November 1981, 116–128; and Wang, J. *Am. Lab.* May 1985, 41–50.^{17,18}



RASTVARAJU SE U Hg

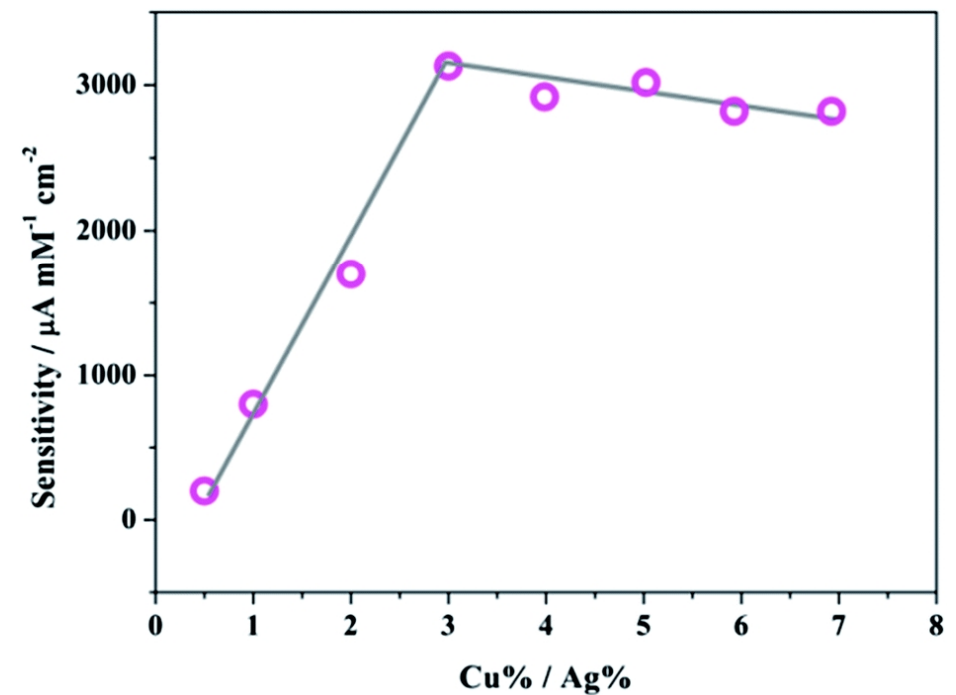
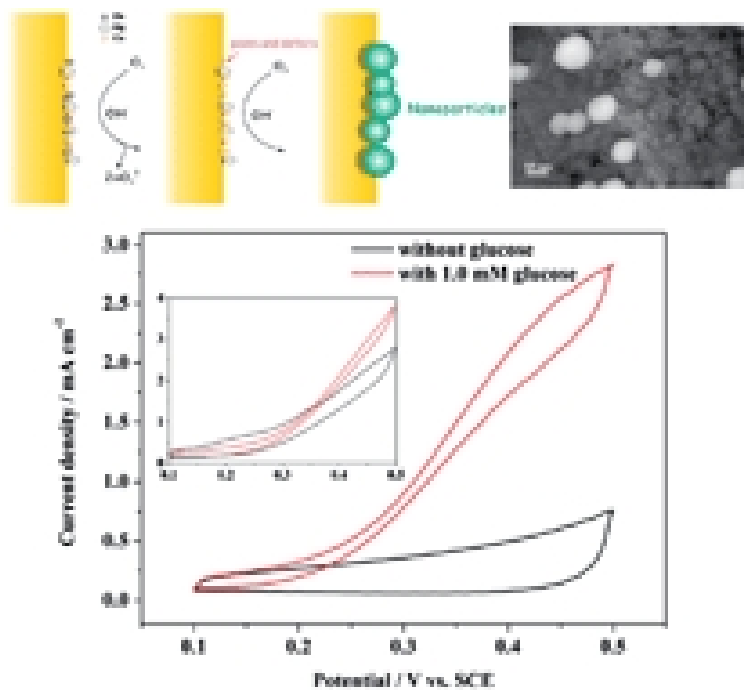


GRADE SOLI SA Hg



ADSORBUJU SE NA Hg

Nije sve u metodi, ima nešto i u materijalu...



Principijelno, sve dinamičke metode baziraju se na elektrokatalizi

**Nauka o
površinama**

Elektrohemijska

Teorija

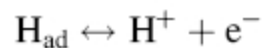
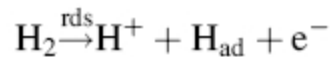
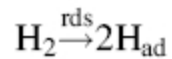
Eksperiment



- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama (**subjektivan**)
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment
- Umesto zaključka

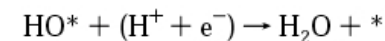
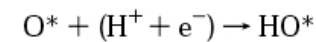
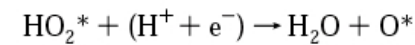
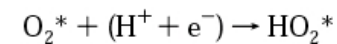
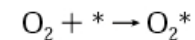
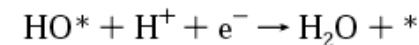
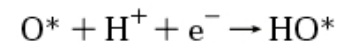
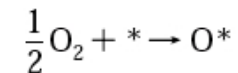
Elektrokatalitičke reakcije u konverziji energije

- Evolucija/oksidacija vodonika



Brzina
evolucije/oksidacije
vodonika se kreće u
okviru nekoliko redova
veličine u zavisnosti od
prirode elektrodnog
materijala na kom se
reakcija odgrava

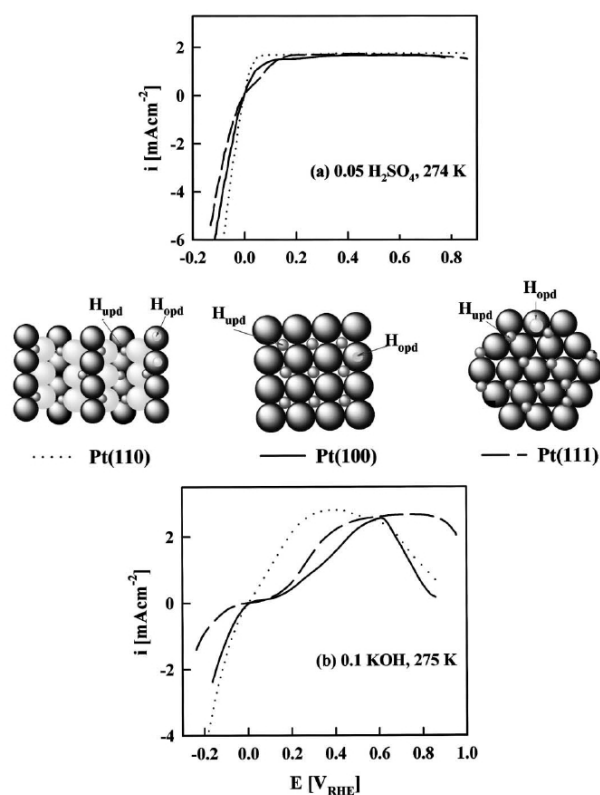
- Reakcija redukcije kiseonika



Reakcija redukcije kiseonika je
izuzetno spora elektrokatalitička
reakcija na svim poznatim
materijalima.

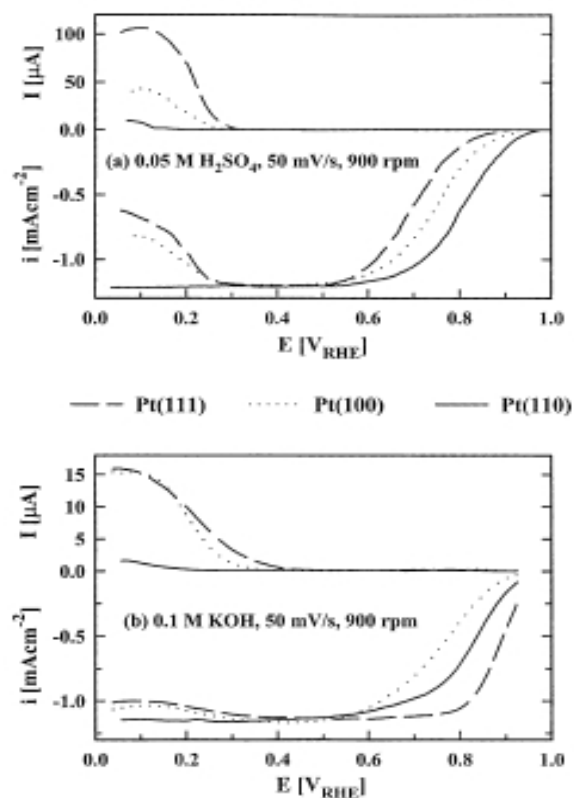
Eksperimentalne metode u elektrokatalizi – Procena elektrokatalitičke aktivnosti elektrokatalizatora

Evolucija/oksidacija vodonika



Marković et al. JPCB 101 (1997) 5405.

Reakcija redukcije kiseonika



Marković et al. JPC 100 (1995) 3411.

Eksperimentalne metode u elektrokatalizi – Fizičko-hemijska karakterizacija elektrokatalizatora

- ◎ **Ukupna jačina struje (~brzina reakcije)** koja protiče kroz faznu granicu metal/elektrolit zavisi od **kinetike elektrodne reakcije** i realne **površine** elektrode:

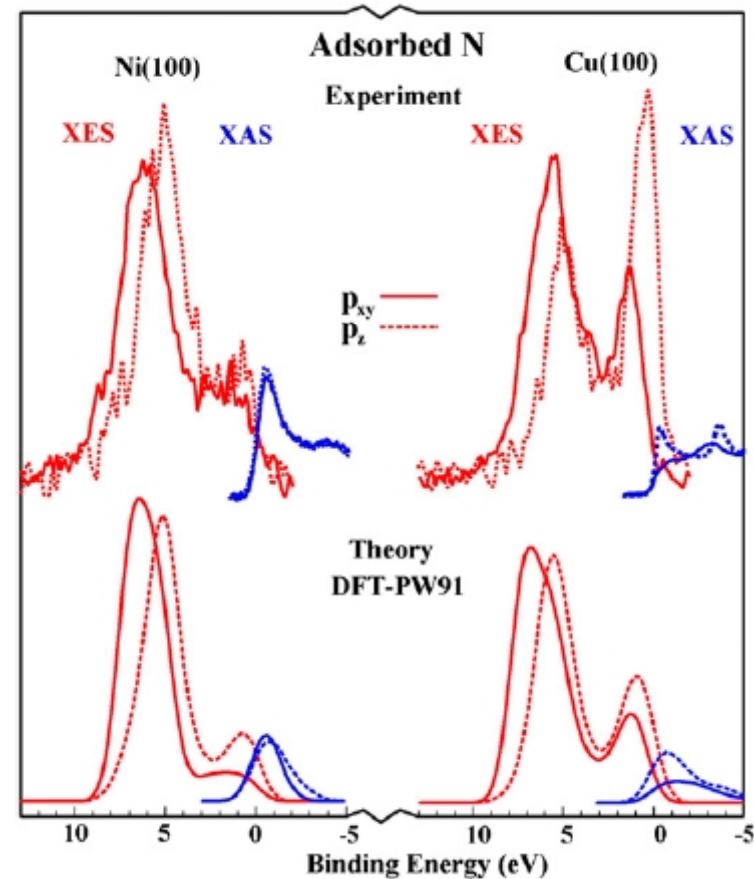
$$I = j \times A$$

- ◎ Sa praktičnog aspekta, uzrok povećanja brzine reakcije nije bitan
- ◎ Elektrokataliza je zainteresovana za ubrzanje kinetike
- ◎ Kako kinetika zavisi od stanja površine ključnu ulogu u elektrokatalizi imaju tehnike površinske karakterizacije, kako *in situ*, tako i u uslovima visokog vakuuma:
 1. XPS, AES, IRRAS
 2. *in situ* SXS, LEED
 3. LEIS
 4. STM, AFM, HRTEM, ...
- ◎ Podaci o: hemijskom sastavu površine, lokalnoj geometriji, interakciji reaktivnih vrsta sa površinom, ...

- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment (**subjektivan**)
- Umesto zaključka

Teorijske metode u elektrokatalizi

- Metode bazirane na talasnoj funkciji
- Teorija funkcionala gustine (DFT)
- **DFT je manje zahtevan – pruža mogućnost vrlo tačnog izračunavanja niza važnih karakteristika materijala koje se mogu povezati sa elektrokatalitičkom aktivnošću**
- **Teorijske studije u elektrokatalizi po pravilu bazirane na DFT**



Nilsson A, et al. Catal Lett 100 (2005) 111.

Mogućnosti DFT?

“Density functional theory (DFT) by itself is insufficient to model electrochemical reactions, because the interface is too large, and there is no satisfactory way to incorporate the electrode potential. “

Santos et al. Phys. Chem. Chem. Phys.,
2012, **14**, 11224–11233

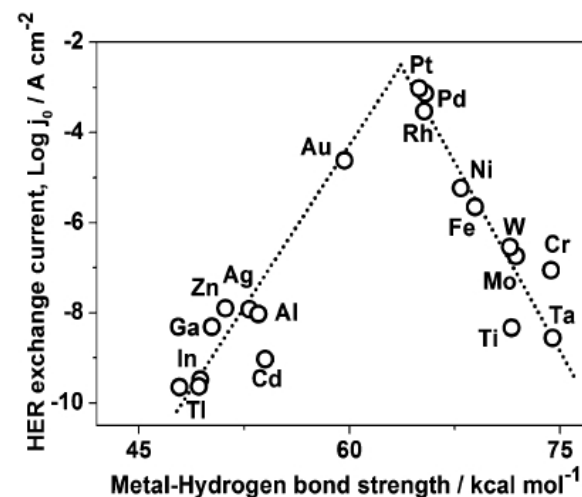
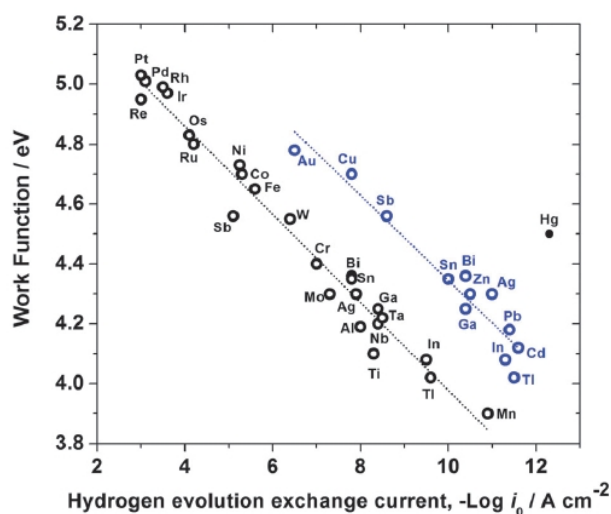
- Uprkos tome, DFT omogućava izučavanje površinskih procesa
 1. Brže nego eksperimentalno
 2. Na željenom nivou prostorne rezolucije
 3. Bez mogućnosti da se sistem kontaminira
- U ovom smislu teorijski proračuni nikada neće zameniti eksperiment, ova dva pristupa su komplementarna i čvrsto spregnuta u oblasti elektrokatalize (ili uopšteno nauci o materijalima)

Mogućnosti DFT?

- DFT izračunavanja imaju mogućnost da pruže opis mnogih površinskih reakcija sa tačnošću bliskoj eksperimentalnoj.
- Informacije o:
 1. Elektronskoj strukturi
 2. Stabilnosti
 3. Interakciji reaktivnih vrsta i intermedijera sa površinom ...
- DFT ima moć objašnjenja i predviđanja elektrokatalitičke aktivnosti
- Ispunjava jedan od glavnih ciljeva elektrokatalize: dizajn materijala na atomskom nivou koji će katalisati **datu elektrodnu reakciju** pod **unapred određenim uslovima**. Ovaj zadatak moguće je izvršiti korišćenje koncepta katalitičkog deskriptora.

Veza elektrokatalitičke aktivnosti i fizičkih/hemijskih karakteristika elektrokatalizatora

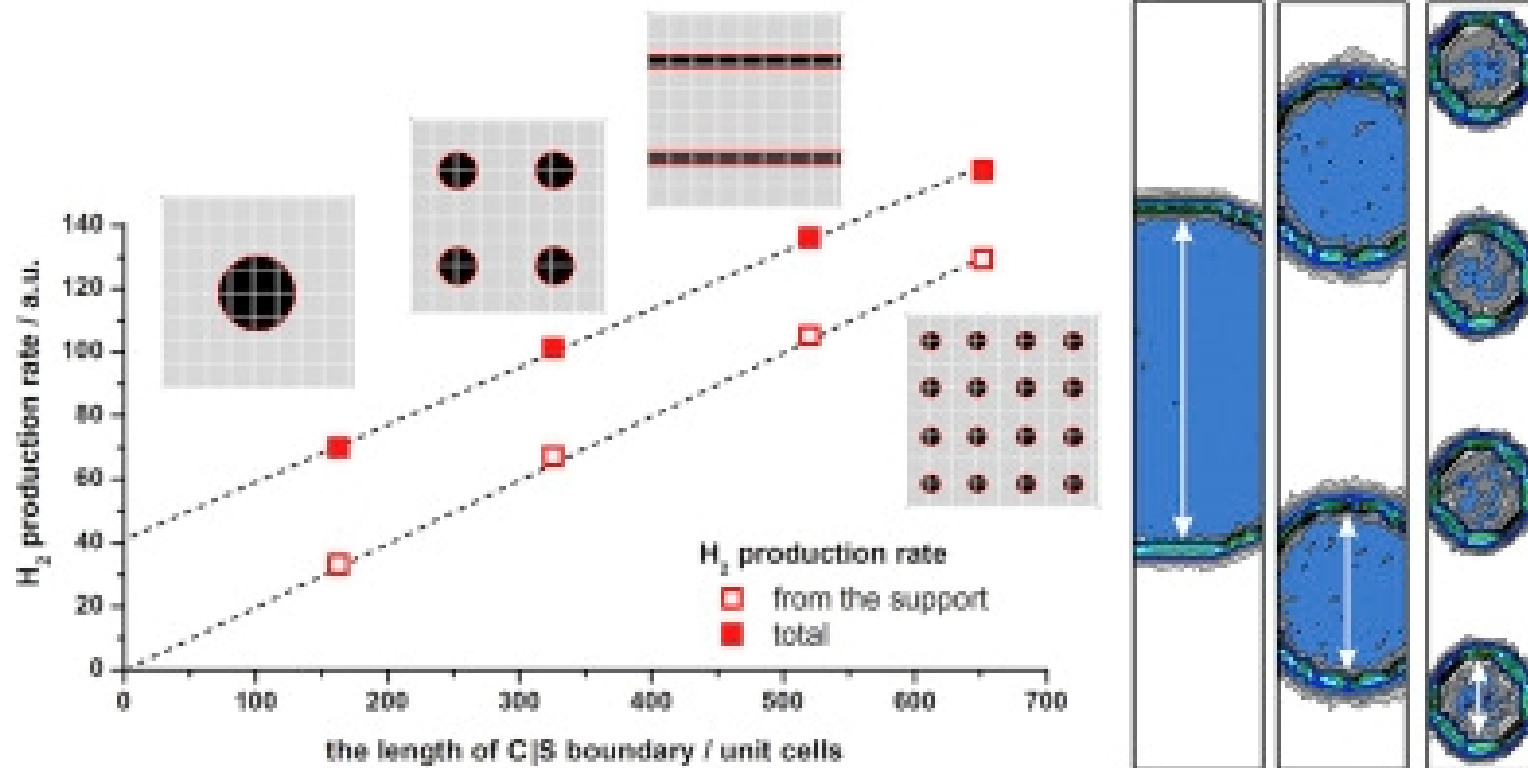
- Granica metal/elektrolit je komplikovan višeparametarski sistem, ali još pre pola veka javila se ideja da se elektrokatalitička aktivnost poveže sa fizičkim/hemijskim karakteristikama elektrodnog materijala.
- Ideja postojanja (elektro)katalitičkog deskriptora je ključna u razvoju novih elektrodnih materijala.
- **Deskriptor** – fundamentalni parametar koji se može jednoznačno povezati sa elektrokatalitičkom aktivnošću



Trasatti, J. Electroanal. Chem., 39 (1972)163.

Drugi prostorni i vremenski domen

- KMC u elektrohemiji

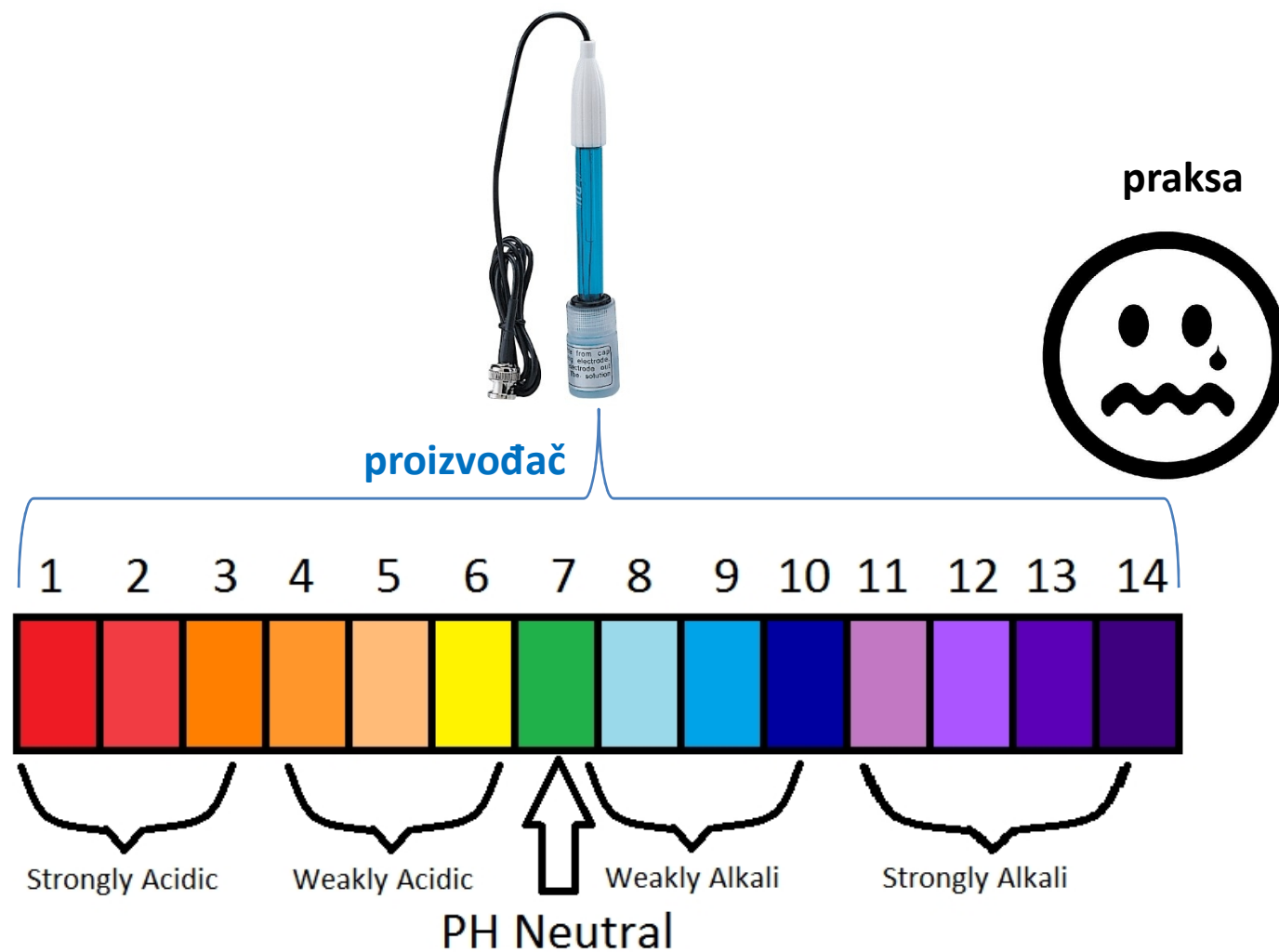


Komunikacija između teorije i eksperimenta (u mom “savršenom svetu”)

- Input od eksperimenta (dobar)!
- Učiniti teorijski pristup transparentan za eksperimentatore!
- Simplifikovati model – obično je granica materijal | vakuum dovoljna
- Minimizovati dimenzionalnost podataka (problema) – koristiti deskriptore gde god je moguće
- Gde god je moguće analizirati trendove a ne izolovane slučajeve

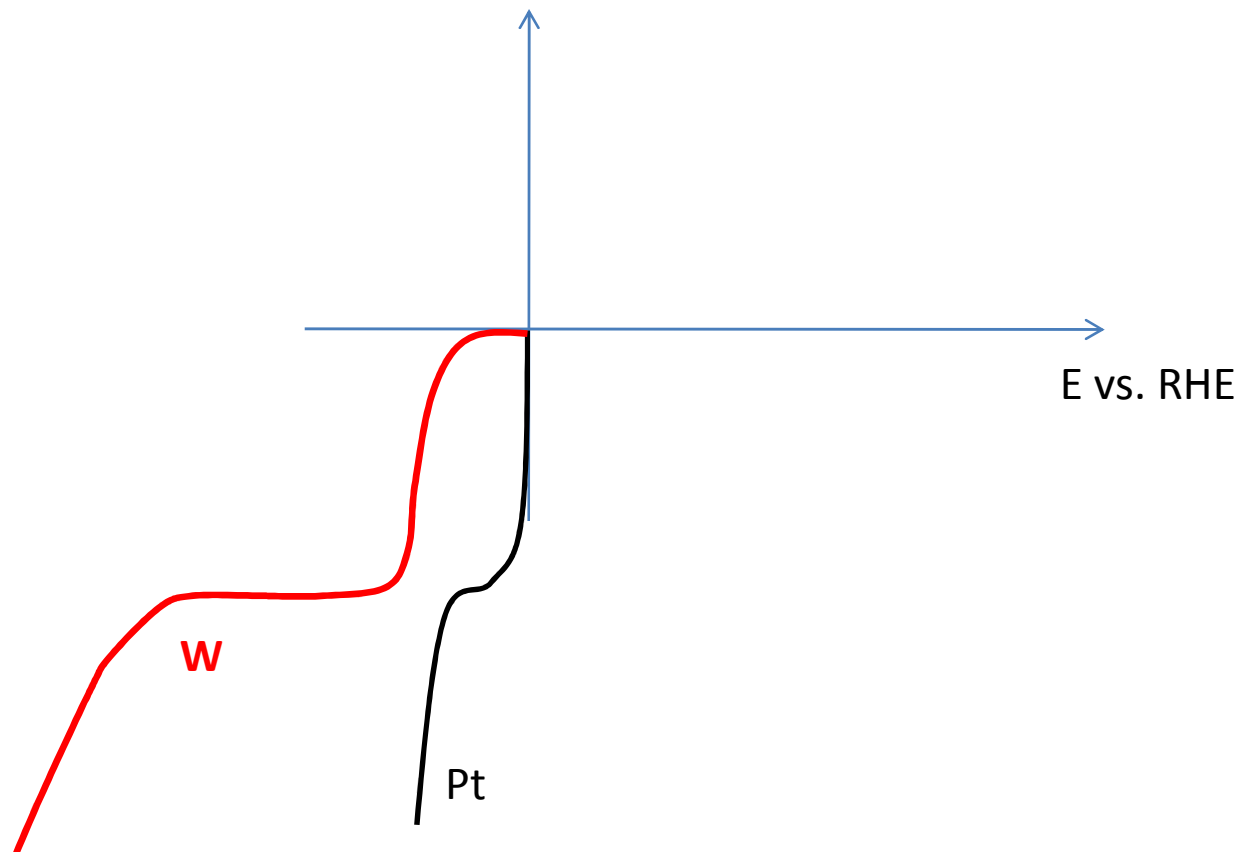
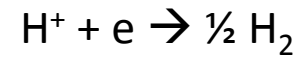
- Specifičnosti elektrohemijskih sistema (hemijski vs. Elektrohemijski sistem)
- Pregled elektrohemijskih metoda
- Osvrt na vezu elektrohemija $\leftrightarrow$ nauka o površinama
- Osvrt na vezu teorija $\leftrightarrow$ eksperiment
- Umesto zaključka (**subjektivno**)

Umesto zaključka - primer



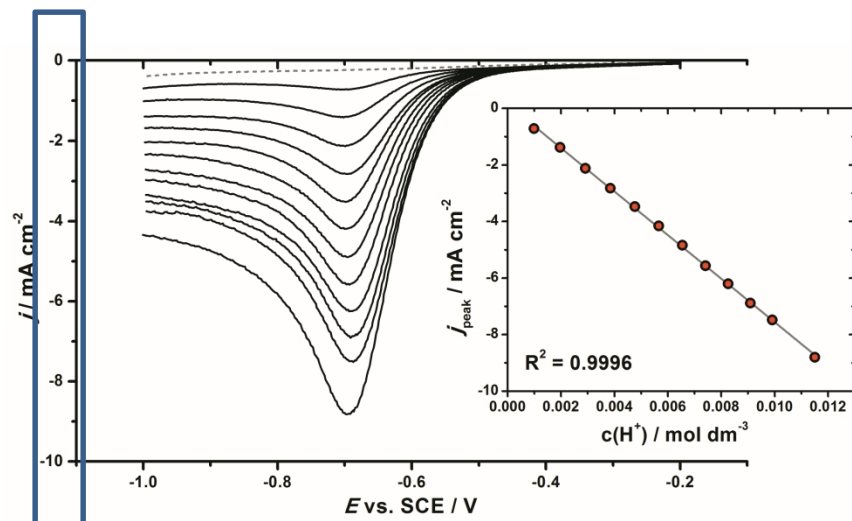
Umesto zaključka - primer

Voltametrisko određivanje H⁺ jona

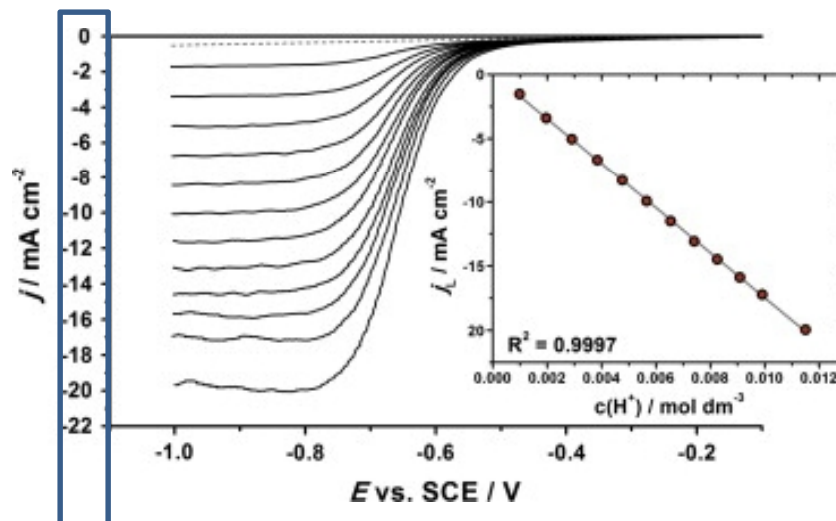
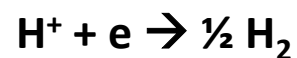


Umesto zaključka - primer

Voltametrijsko određivanje H^+ jona



Linearna voltametrija

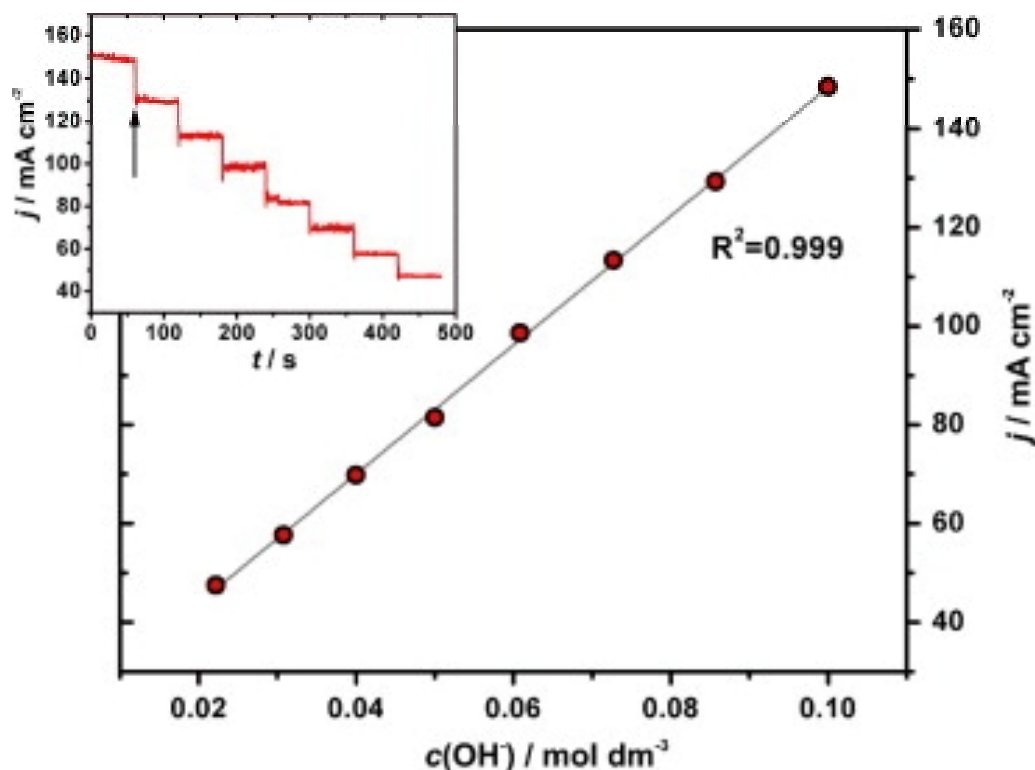


Voltametrija na rotirajućem disku

Umesto zaključka - primer

Šta je sa OH^- ?

HIDRODINAMIČKA AMPEROMETRIJA

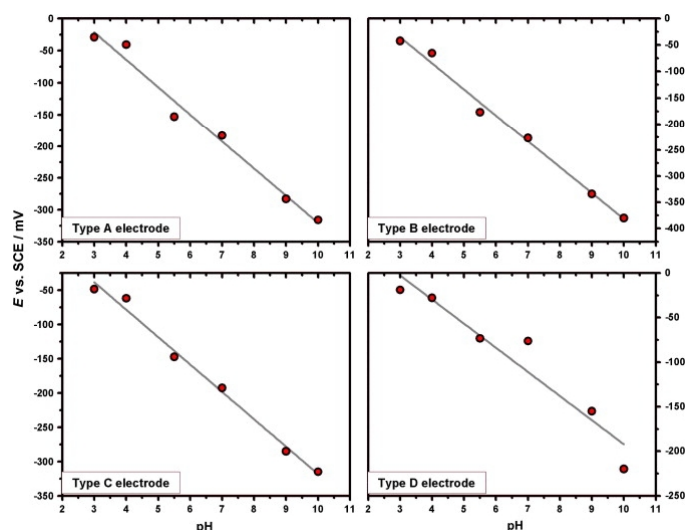
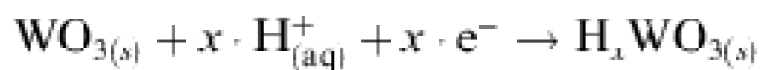


Limiting diffusion current (j_L) vs. $c(\text{OH}^-)$ relationship obtained upon injection of small portions of $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$ solution. Inset gives recorded chronoamperometric curve ($E = 1.5 \text{ V vs. SCE}$, rotation rate 1800 rpm), vertical arrow shows the moment of analyte injection.

Umesto zaključka - primer

A KAD NIJE NI JAKO KISELO NI JAKO BAZNO?

POTENCIOMETRIJA



Electrode	The slope/mV per pH unit	R ²	Measured pH (pH = 7)		Hysteresis width ² /mV
			Sensor	pH Meter	
Type A	-42.7 ± 3.0	0.98	6.78	7.00	7.0
Type B	-49.5 ± 2.3	0.99	6.88		2.0
Type C	-40.0 ± 1.9	0.99	6.87		3.3
Type D	-27.1 ± 3.9	0.90	5.71		23

Loop: 7 → 10 → 7 → 4 → 7

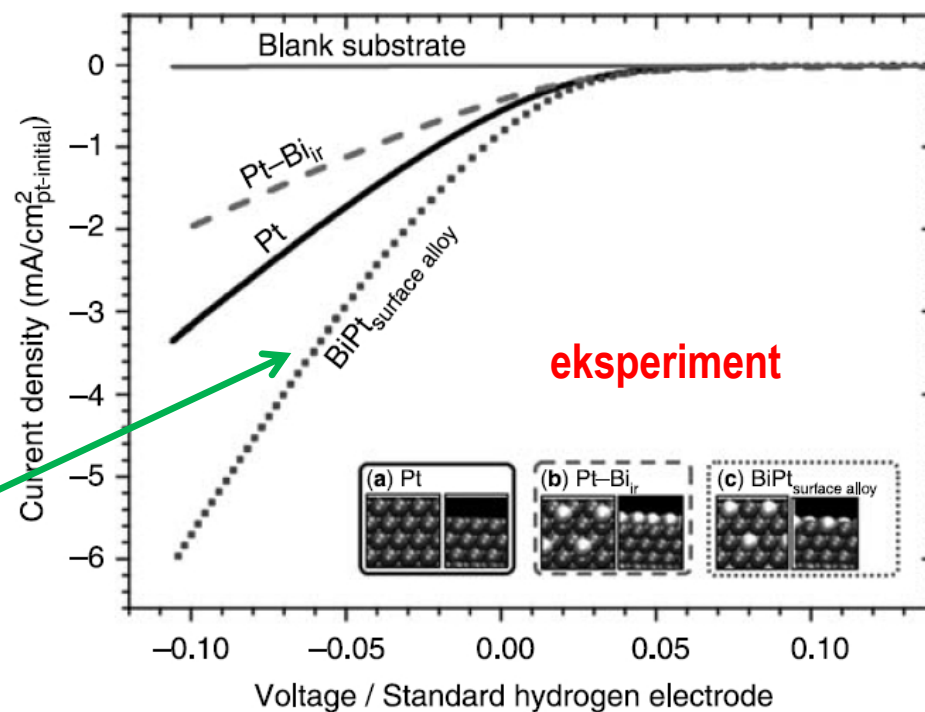
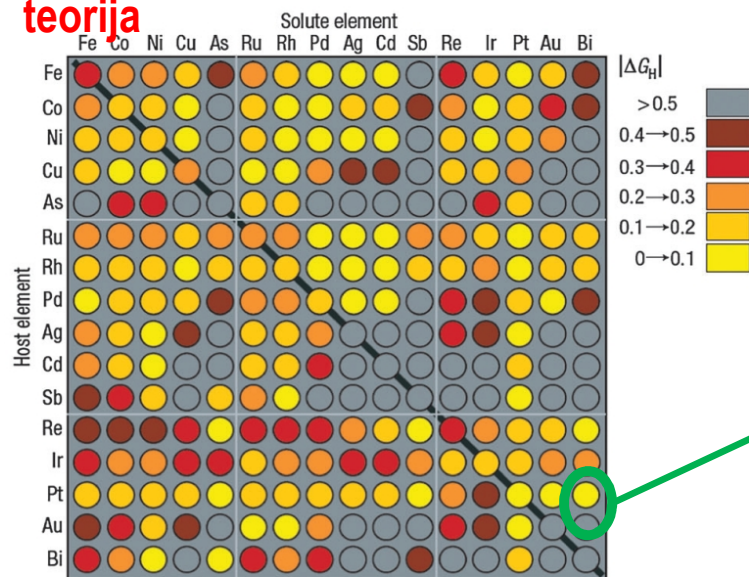
Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution (Greeley et al. Nat. Mater., 2006, 5, 909)

Pretraga bazirana na konceptu katalitičkog deskriptora za izdvajanje vodonika

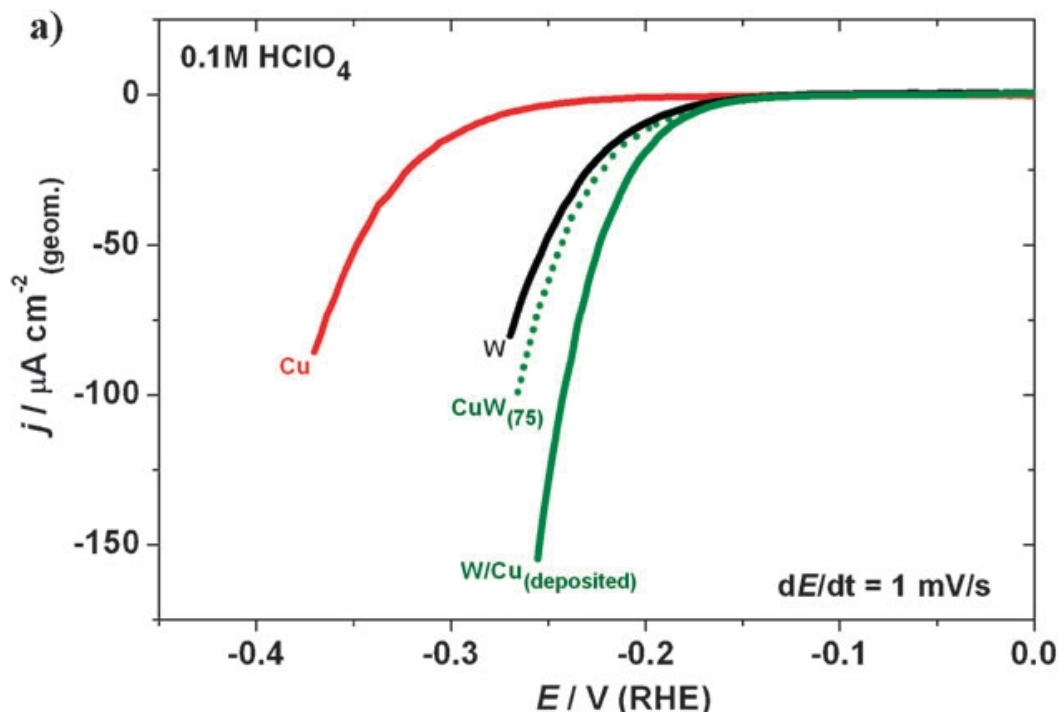
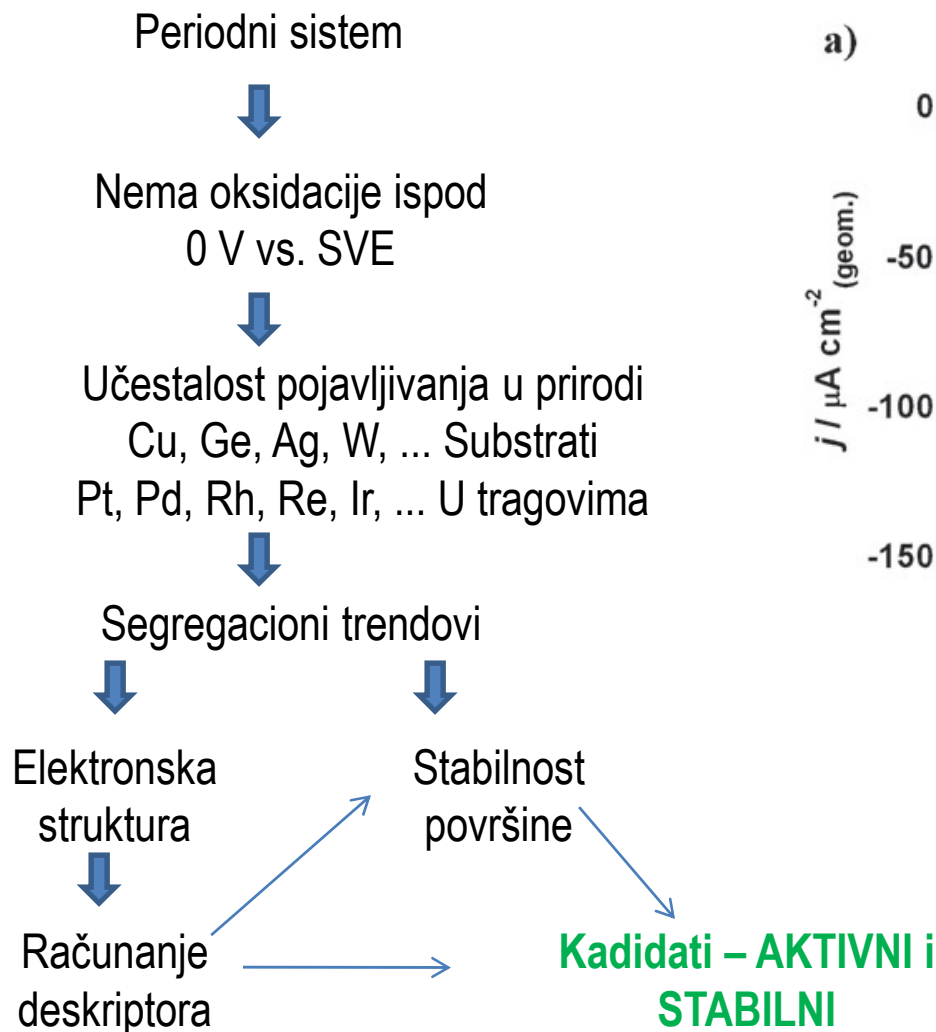
Kandidati – površinske legure različitog hemijskog sastava

ZAHTEV – visoka aktivnost, stabilnost pod uslovima izdvajanja vodonika, odsustvo segregacionih procesa

teorija

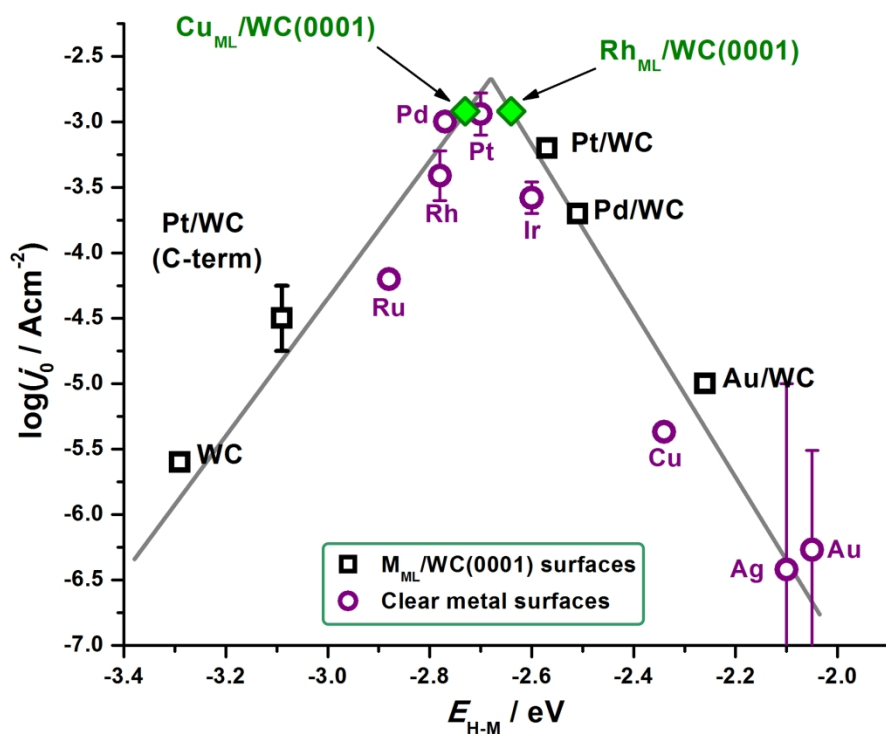


Screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution (Björketun et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 10536–10541)



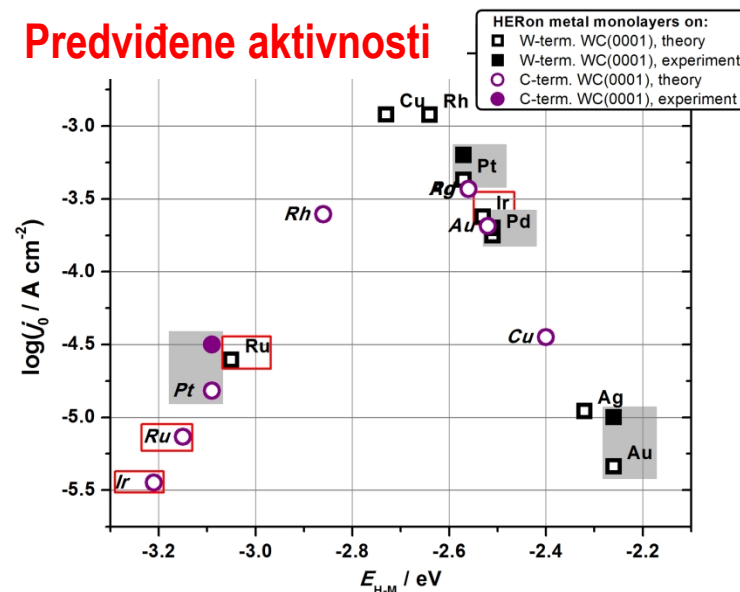
Novi katalizatori za HER – M_{ML}/WC

Deskriptor – jačina veze površina-vodonik

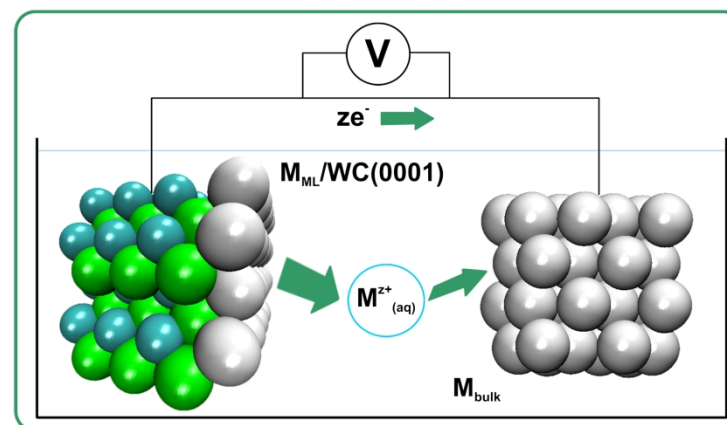


◆ Predviđene aktivnosti

Predviđene aktivnosti

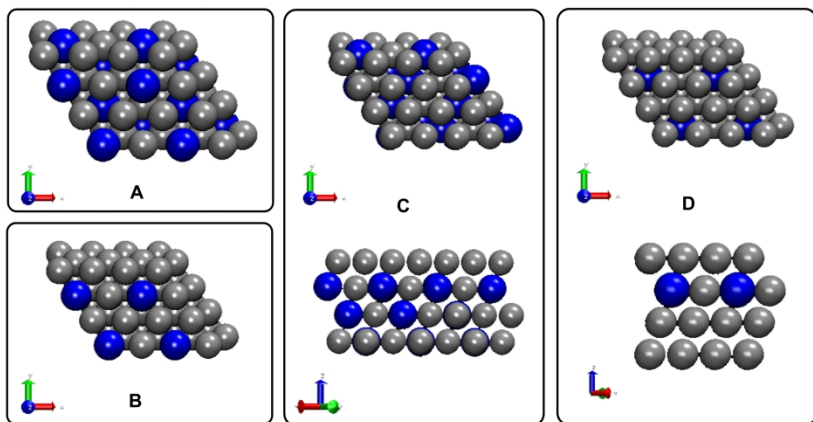


Stabilnost u elektrohem. sredini

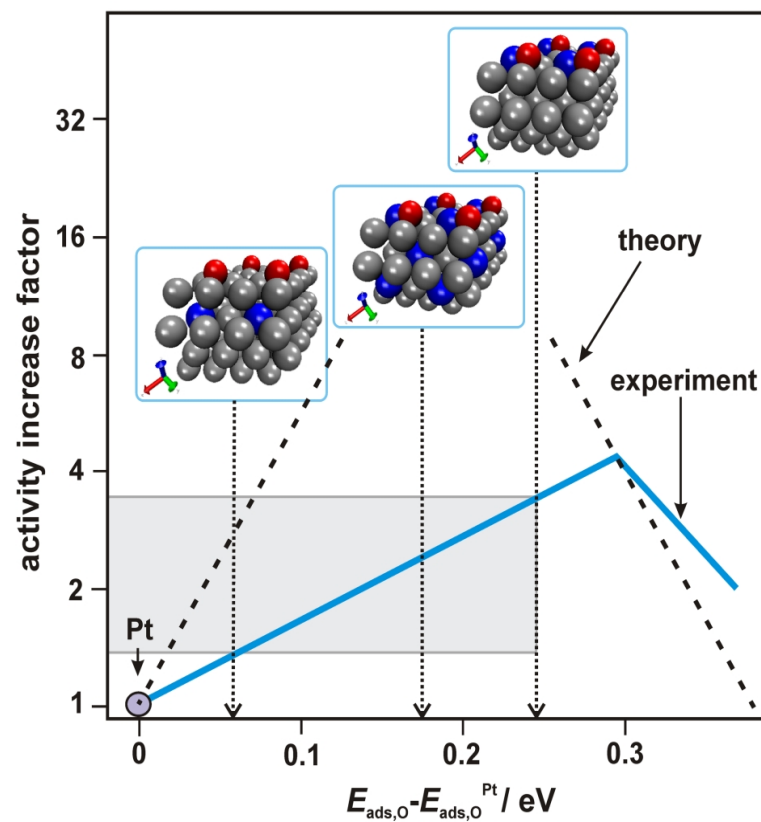


Novi materijali za ORR – Pt-In

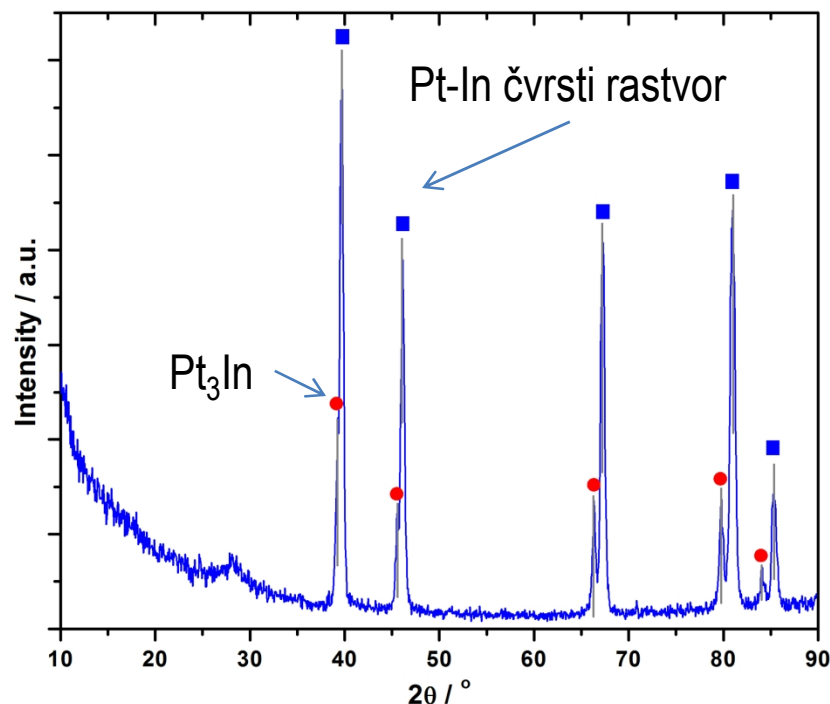
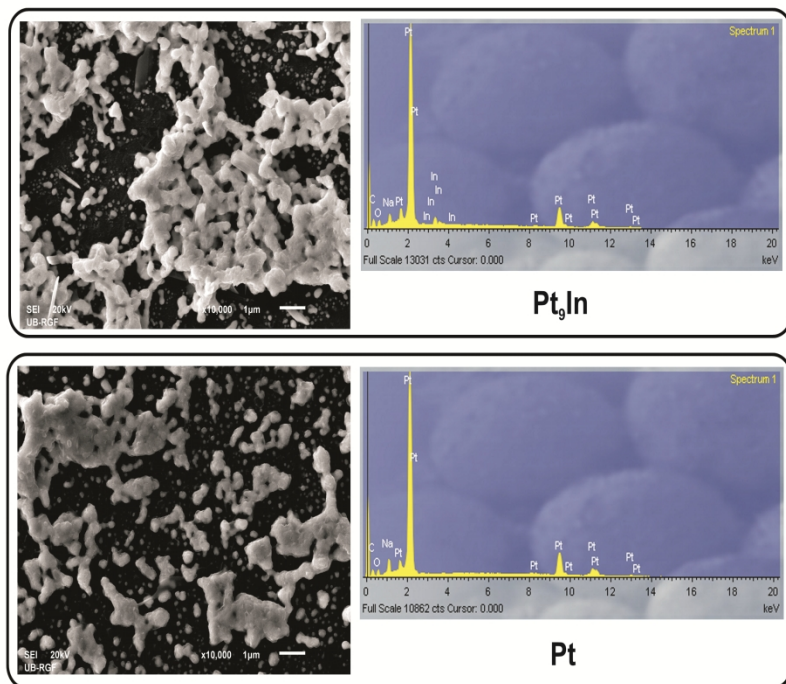
Prve indicije o pogodnom efektu ugradnje In u Pt na katalitičku aktivnost za redukciju kiseonika: I. Pašti, S. Mentus, Mat. Chem. Phys. 116 (2009) 94.



Cena Pt: ~ 50 US\$ po gramu
Cena In: 0,9 US\$ po gramu



Novi materijali za ORR – Pt-In

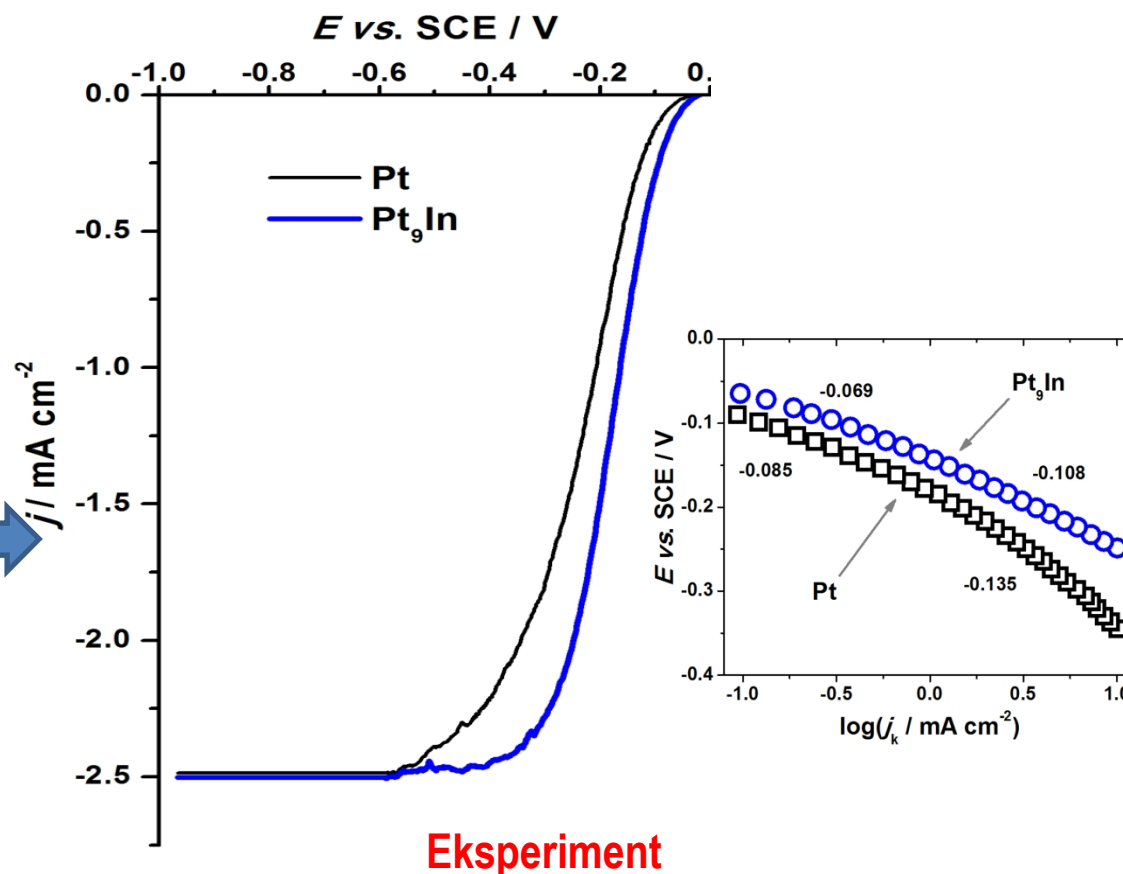
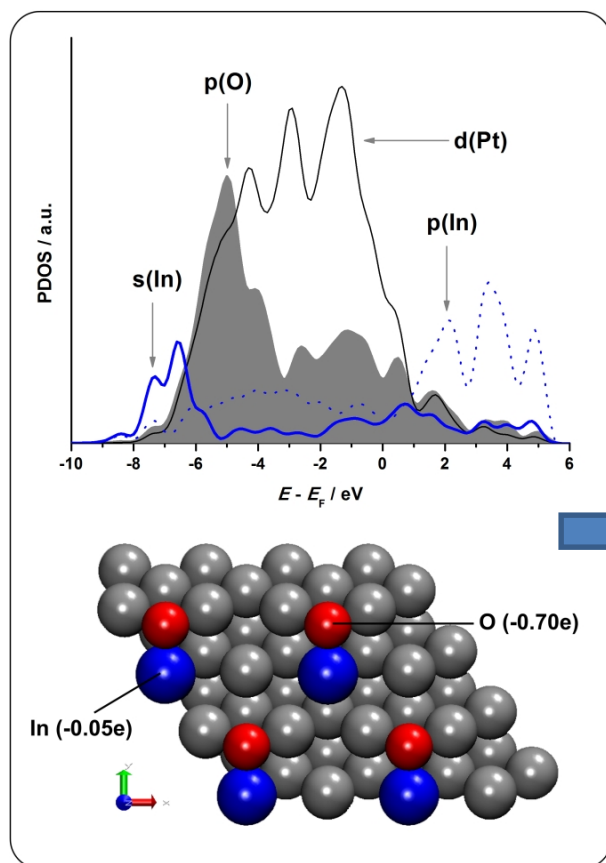


Potvrđena ugradnja In u strukturu Pt

Dobijena željena stehiometrija

Dve faze u uzorku – prema proračunima obe aktivnije od Pt

Novi materijali za ORR



Cena utrošenih hemikalija
za eksperimente: 1 EUR