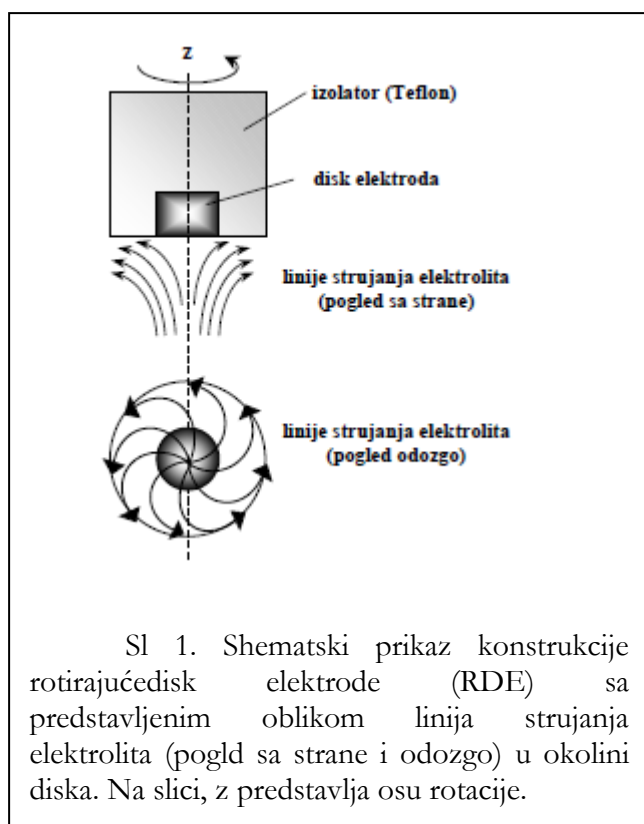


METODE ROTIRAJUĆEG DISKA I ROTIRAJUĆEG DISKA I PRSTENA

Rotirajuća disk elektroda

Metode rotacione disk elektrode (RDE) i rotacione disk elektrode sa prstenom (RDEP) spadaju u tzv. hidrodinamičke metode, koje uključuju konvektivan transport mase od i prema elektrodi rotacijom elektrode. Jedna od najvažnijih prednosti hidrodinamičkih metoda je ta da brzina konvektivnog transfera mase ka elektrodi po veličini prevazilazi kinetiku prostog procesa difuzije, što dovodi do toga da je relativni doprinos transfera mase ukupnoj kinetici procesa mnogo manji nego u slučaju proste difuzije kod stacionarnih elektroda. Ovo je od posebnog značaja kod ispitivanja elektrohemijskih reakcija poput reakcije oksidacije vodonika (RIV), oksidacije ugljen monoksida ili reakcije redukcije kiseonika (RRK), s obzirom na jako malu rastvorljivost ovih gasova u vodenim rastvorima na sobnoj temperaturi, reda veličine 10^{-5} - 10^{-6} mol cm^{-3} . Konstrukcija hidrodinamičkih elektroda koje obezbeđuju poznate i reproduktivne uslove transfera mase, međutim, složenija je od konstrukcije



stacionarnih elektroda. Teorijski tretman vezan za primenu ovih metoda, takođe, je složeniji i uključuje određivanje profila brzina elektrolita kao funkcije rotacione brzine, viskoznosti i gustine. U praksi je dobijanje egzaktnog analitičkog rešenja ovog problema retko moguće, a jedan od retkih sistema za koji je to moguće je rotaciona elektroda oblika diska ili prstena. Shematski prikaz rotacione disk elektrode dat je na slici 1. Rotaciona disk elektroda (RDE) sastoji se iz glatke kružne cilindrične elektrode čije su ivice uronjene u izolacioni materijal, a samo je površina preseka izložena elektrolitu. Normala na radnu površinu, na slici označena sa z, predstavlja osu rotacije. Za vreme rotacije, elektroda deluje kao pumpa, usisavajući elektrolit ka površini diska i radijalno ga potiskujući u rastvor. Linije strujanja elektrolita u blizini površine elektrode imaju oblik predstavljen na slici 1. Znajući brzine elektrolita u vertikalnom i radijalnom smeru moguće je da se odredi brzina toka mase do površine disk elektrode preko debljine difuzionog sloja, δ_{RDE} , izračunatog korišćenjem izraza:

$$\delta_{RDE} = 1,61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (1)$$

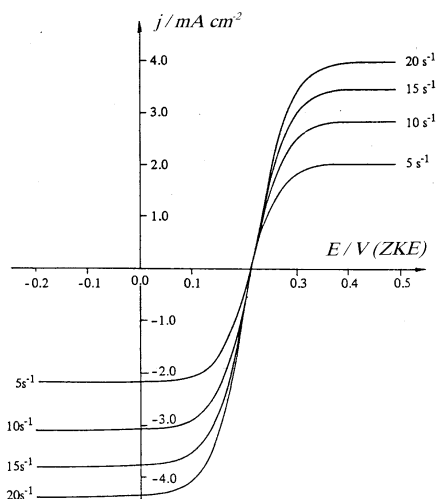
gde su ν , D i ω kinematička viskoznost elektrolita, difuzioni koeficijent reaktanta u elektrolitu, i ugaona brzina rotacije elektrode (izražena u rad/s), respektivno.

Na osnovu jednačine (1), debljina difuzionog sloja RDE zavisi samo od brzine rotacije. Debljina difuzionog sloja kod RDE je u proseku dva reda veličine manja od vrednosti za stacionarne elektrode (približno 20 μm u poređenju sa oko 500 μm [E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemical Engineers and Material Scientists*, VCH- Publisher (UK), London, 1993]). Predpostavljajući važenje Fikovog (Fick) zakona, granična difuziona struja na elektrodi može se definisati kao funkcija debljine difuzionog sloja:

$$I_d = n \cdot A \cdot F \cdot c_0 \cdot \frac{D}{\delta} \quad (2)$$

Parametri u jednačini su: n , broj elektrona koji se razmenjuju u reakciji; F , faradejeva konstanta; c_0 , koncentracija reaktanta u dubini elektrolita (balk koncentracija). Kombinujući izraze (1) i (2) dolazimo do jednačine Leviča (Levich) za graničnu difuzionu struju na RDE, $I_{d,RDE}$ (jednačina (3)):

$$I_{d,RDE} = 0,620 \cdot n \cdot A \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} = B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} \quad (3)$$



Slika 2. I-E krive kvazireverzibilnog redoks sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ iste koncentracije 10^{-2} M , u osnovnom rastvoru $0,5 \text{ M KCl}$, na rotirajućem Pt disku za različite frekvencije obrtanja.

površine diska. Stoga pri obrtanju smeru polarizacije elektrode, pod uslovom da je brzina polarizacije dovoljno mala, dobija se ista polarizaciona kriva. Dodatne informacije o procesu koji se odigrava na disku mogu se dobiti dodatkom još jedne elektrode prstenastog oblika koja okružuje disk. Ovo predstavlja osnovu konstrukcionog rešenja metode rotacione elektrode tipa diska sa prstenom (RDEP).

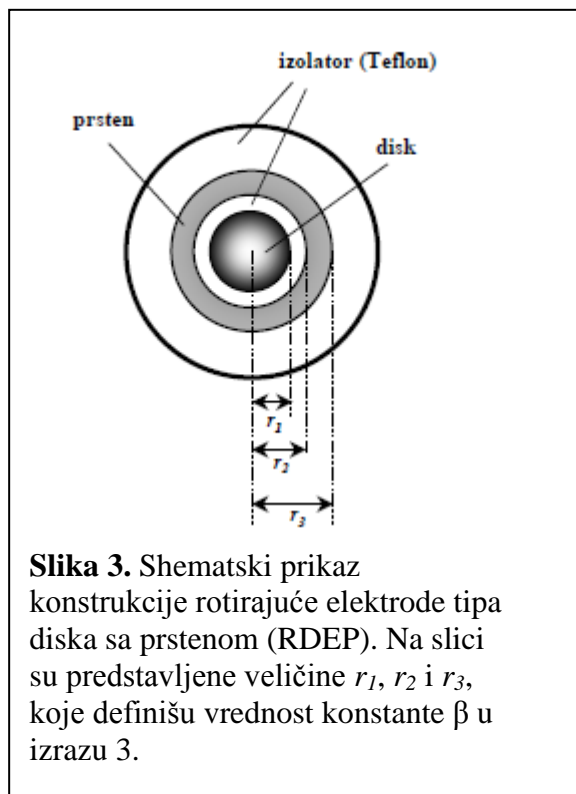
Metoda RDEP je posebno pogodna u proučavanju višestepenih procesa ili procesa adsorpcije. Sama prstenasta elektroda može se koristiti nezavisno od diska elektrode. U ovom slučaju, ograničenja transfera mase prema prstenu su manja od onih na disku pri istim vrednostima A i ω , zbog toga što se dotok elektrolita prema prstenu dešava pretežno radijalno u odnosu na osu prstena, dok se ka disku masa kreće pretežno u pravcu normalnom na ravan diska. Ovo dodatno komplikuje teorijsku analizu prstenaste elektrode, jer se u konvektivno-difuzionu jednačinu mora uključiti i član koji daje transfer mase u radijalnom pravcu. Shematski prikaz

koja, za razliku od jednačine koja opisuje graničnu difuzionu struju na stacionarnim elektrodama, ne sadrži vremensku promenjivu i koja je samo određena brzinom rotacije elektrode. U poslednjem izrazu B označava tzv. Levičevu konstantu.

Kada se radi o veoma niskim koncentracijama reaktanata, vremenski nezavisna mala debljina difuzionog sloja na RDE rezultira većim vrednostima, konstantnih, gustina struja u poređenju sa stacionarnim elektrodama.

Rotirajuća elektroda disk - prsten

Kod rotirajuće elektrode oblika diska proizvod elektrodne reakcije se konstantno uklanja sa



Slika 3. Shematski prikaz konstrukcije rotirajuće elektrode tipa diska sa prstenom (RDEP). Na slici su predstavljene veličine r_1 , r_2 i r_3 , koje definišu vrednost konstante β u izrazu 3.

rotacione disk elektrode sa prstenom data je na slici 3. Kao što je već rečeno, RDEP se sastoji od dve koncentrične elektrode: disk elektrode čiji je poluprečnik r_1 i prstenaste elektrode sa unutrašnjim i spoljašnjim poluprečnikom r_2 i r_3 , respektivno. Disk i prstenasta elektroda razdvojene su izolacionim materijalom debljine $r_2 - r_1$. Linije strujanja elektrolita za vreme rotacije RDEP istog su oblika kao na RDE, prikazanog na slici 1. Granična difuziona struja na prstenastoj elektrodi, analogno $I_{d,RDE}$ (jednačina (2)), data je izrazom (4):

$$I_{d,Prstena} = 0,620 \cdot \beta^{2/3} \cdot n \cdot A \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} = B \cdot \beta^{2/3} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} \quad (4)$$

gde je β konstanta bazirana na radijusima disk elektrode i prstena ($\beta = r_3^3 / r_1^3 - r_2^3 / r_1^3$).

Kod metode RDEP moguće je izdvojiti nekoliko različitih tipova ekperimenta. Najuobičajeniji su tzv. kolekcion i zaklanjajući ekperimenti [W.J. Albery, M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971.].

KOLEKCIONI EKSPERIMENTI. U ovom tipu ekperimenta, vrste nastale na disk elektrodi za vreme nekog od redoks procesa se detektuju (kolektuju) u uslovima potpune konvektivno-difuzione kontrole na nezavisno potenciostatski kontrolisanoj prstenastoj elektrodi. Zavisno od veličina r_1 , r_2 i r_3 , na prstenastoj elektrodi se detektuje samo deo ukupne količine vrsta nastalih na disk elektrodi. Odnos struja prstenaste elektrode u odnosu na struju disk elektrode naziva se kolekciona efikasnost:

$$N = \frac{-I_{Prstena}}{I_{Disk}} \quad (5)$$

Uobičajeni način eksperimentalnog određivanja veličine N je oksidacija heksacijanoferata(II) (sa Fe^{2+} kao centralnim jonom) na prstenastoj elektrodi, na potencijalu koji odgovara difuzionoj kinetici, (na pr. +0.4 V prema slici 2), koji se formira na disk elektrodi reakcijom redukcije heksacijanoferata(III) (Fe^{3+}), pri čemu potencijal diska odgovara difuziono kontrolisanoj redukciji (na pr. -0.1 V prema slici 2). Kolekciona efikasnost je tada prosto odnos jačine struje prstena i struje diska. Kolekciona efikasnost se takođe može i terijski izračunati, korišćenjem relativno komplikovanog izraza, koji zavisi samo od radijusa disk i prstenaste elektrode.

EKSPERIMENT ZAKLANJANJA. Kod ovog tipa ekperimenta na prstenastoj i disk elektrodi prati se odigravanje iste redoks reakcije. Potencijal prstenaste elektrode nalazi se na vrednosti koja odgovara graničnoj konvektivno-difuzionoj struji redoks procesa. Kada se potencijal disk elektrode nalazi na vrednosti na kojoj se dati proces ne odigrava, tj na vrednosti na kojoj je $I_{Disk}=0$, struja koja se detektuje na prstenastoj elektrodi se naziva *nezaklonjena* (unshielded) *struja prstena*, koja je u vezi sa graničnom strujom diska, $I_{d,Disk}$, ukoliko bi se na njoj odigravala reakcija, preko jednačine:

$$I_{Prstena}^{\infty} = \beta^{2/3} I_{d,Disk} \quad (6)$$

Ukoliko se, sada, disk elektroda nađe na potencijalu na kome $I_{Disk} \neq 0$ fluks elektroaktivne vrste koji dolazi do prstenaste elektrode biće umanjen kao posledica njenog trošenja u redoks procesu na disk elektrodi. Veličina ovog smanjenja biće jednaka fluksu proizvoda reakcije na disku u uslovima kolekcionih RDEP ekperimenta, tj $-NI_{Disk}$. Zbog toga se za graničnu struju prstenaste elektrode u uslovima kada I_{Disk} nije jednaka nuli dobija:

$$I_{d,Prstena} = I_{Prstena}^{\infty} - NI_{Disk} \quad (7)$$

U specijalnom slučaju kada struja diska odgovara graničnoj konvektivno-difuzionoj struji, za struju prstena se dobija da je jednaka:

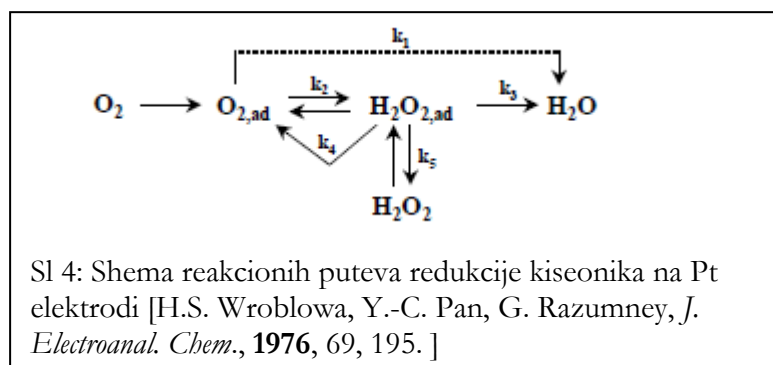
$$I_{d,Prstena} = I_{Prstena}^{\infty} (1 - N\beta^{-2/3}) \quad (8)$$

Faktor $N\beta^{-2/3}$ u zagradi predhodnog izraza, zove se **FAKTOR ZAKLANJANJA**, dok N ima uobičajeno značenje kolekcione efikasnosti. Eksperimenti zaklanjanja omogućuju, dakle, razdvajanje ukupne struje disk elektrode na komponente koje odgovaraju pojedinačnim procesima.

Za detaljniji teorijski opis RDE i RDEP može se još pogledati [W.J. Albery, M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971. ; V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ, 1962.; J.S. Newman, *Electrochemical Methods*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ, 1973.]

REDUKCIJA KISEONIKA: RESAVANJE MEHANIZMA REDUKCIJE METODOM ROTIRAJUĆEG DISKA I PRSTENA

Reakcija redukcije kiseonika je složena višeelektronska reakcija koja može uključivati veći broj elementarnih stupnjeva i teći uz formiranje velikog broja reakcionih intermedijera. U literaturi je predložen veliki broj reakcionih puteva i mogućih reakcionih intermedijera. U cilju analize uticaja prirode metala i pH vrednosti na RRK često se koristi pojednostavljena shema

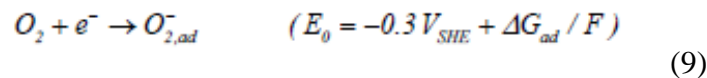


na slici 3, predložena od strane Vroblowe (Wroblowa) i saradnika, primenljiva kako u kiselim tako i u alkalnim rastvorima

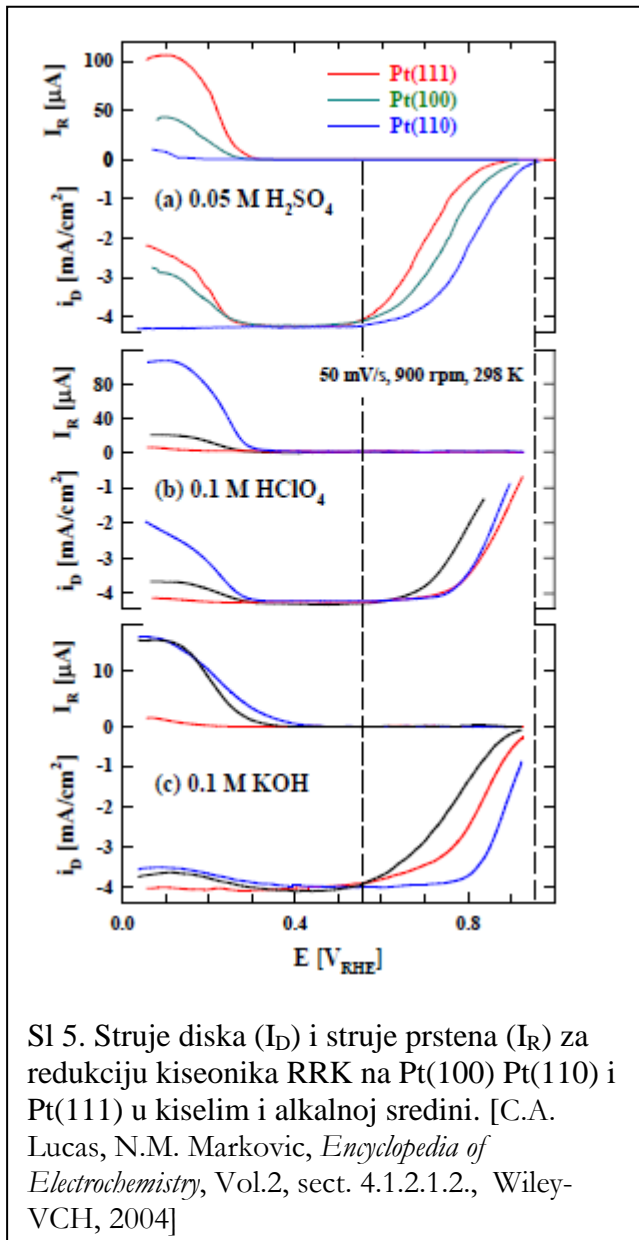
Na osnovu ove reakcione sheme, O_2 koji se adsorbuje na površini platinske elektrode može se elektrohemijski redukovati ili direktno do vode, sa

konstantom brzine k_1 , uz utrošak 4 elektrona po molekuli O_2 , bez formiranja H_2O_2 kao intermedijera (to je tzv. "direktna" $4e^-$ redukcija) ili do adsorbovanog peroksida, $H_2O_{2,ad}$, uz utrošak 2 elektrona, sa konstantom brzine k_2 ("serijska" $2e^-$ redukcija), uz dalju redukciju adsorbovanog peroksida do vode, uz utrošak još dva elektrona sa konstantom brzine k_3 ("serijski" $4e^-$ reakcioni put). Adsorbovani peroksid se može osim redukcije još i katalitički (hemijski) razložiti na površini elektrode, konstantom brzine k_4 , ili desorbovati sa elektrode u rastvor elektrolita (konstanta brzine k_5). Direktna $4e^-$ redukcija zahteva disocijaciju molekularnog kiseonika pre transfera prvog elektrona. S obzirom na veliku energiju disocijacije O_2 , ovaj tip reakcionog puta favorizovan je na metalima kod kojih je energija inercije M-O veoma jaka, ne manja od 250 kJ/mol. Međutim, metali sa veoma jakom vezom M-O imaju slabu aktivnost za reakciju redukcije kiseonika, zbog toga što se reakcija prekida formiranjem površinskog OHad., tj reakcija postaje ograničena sporošću desorpcije kiseoničnih vrsta sa površine. Energetski povoljniji reakcioni put je superokso/perokso put, sa transferom prvog elektrona na molekul kiseonika. Energija disocijacije $O_{2,ad}$ i/ili $O_{2,ad}^-$ je mnogo niža od energije disocijacije molekularnog kiseonika (za odprilike 100 kJ/mol), što rezultuje u relativno brzom kinetici redukcije kiseonika bez zahteva za jaku M-O vezu. Peroksidni intermedijer, adsorbovan na površini, može ili ne mora biti dalje redukovano do vode, zavisno od relativnog odnosa brzina stupnjeva k_4 i k_5 . Iako postoje brojna pitanja vezana za interpretaciju ovog reakcionog puta, veći broj studija ukazuju na serijski reakcioni put, preko formiranja peroksidnog, $H_2O_{2,ad}$, intermedijera kao operativnog puta reakcije redukcije kiseonika na čistim metalima platine, zlata, bakra i njihovih legura. Ovo se može

smatrati specijalnim slučajem generalno predloženog mehanizma kod koga je k_1 praktično jednaka nuli, tj do raskidanja O-O veze ne dolazi pre formiranja peroksidne vrste. U svakom slučaju, čini se da je kinetički odlučujući stupanj transfer prvog elektrona na O_2 i formiranje superokso radikal anjona, $O_{2,ad}^-$:



Ovde je pretpostavljeno da je elektron transfer proces koji se odigrava u unurašnoj sferi, tj do transfera elektrona dolazi sa metala na adsorbovanu vrstu na elektrodi. Zbog toga je ukupna aktivaciona energija procesa umanjena za energiju adsorpcije reakcionog intermedijera.



Metoda diska i prstena je pogodna za ispitivanje mehanizma redukcije kiseonika. Naime vodonik peroksid je vrsta koja se može detektovati elektrohemijski pošto se može oksidovati do vode u difuziono kontrolisanom procesu. Ako se potencijal diska podesi na vrednost koja odgovara redukciji kiseonika, a potencijal prstena na vrednost koja odgovara oksidaciji vodonik peroksida difuzionom kinetikom, može se pratiti da li i u kojoj meri redukcija kiseonika teče do vode, a u kojoj samo do vodonik peroksida. Naime ako se redukcija kiseonika odigrava $4e^-$ putem, dakle do vode, na prstenu se neće detektovati nikakva struja. Medjutim ako deo vodonik peroksida uspe da se desorbuje pre redukcije (k_5 veća od 0), on će dolaziti do prstena i oksidovati se pa će struja prstena biće veća od nule. Poznavajući kolekcionu efikasnost može se iz odnosa struja prstena i diska tačno odrediti koja frakcija redukcije kiseonika teče $4e^-$ a koja $2e^-$ putem. Radi ilustracije slika 5 prikazuje ispitivanje redukcije kiseonika u rastvorima 0.05 M H_2SO_4 , 0.1M $HClO_4$ i 0.1 M KOH zasićenim kiseonikom, na monokristalnim površinama platine različitih Milerovih indeksa. Pošto je struja prstena jednaka nuli na svim potencijalima većim od 0.4 V u odnosu na vodoničnu referentnu elektrodu, to znači da na tim

potencijalima redukcija teče $4e^-$ putem. Na potencijalima manjim od 0.4 V pojavljuje se struja prstena, što znači da se smanjuje udeo $4e^-$ a pojavljuje udeo $2e^-$ puta. To je izrazito za neke ravni, na primer za Pt(111) u H_2SO_4 ili Pt(110) u $HClO_4$, i ravni Pt (110) i (100) u alkalnoj sredini. Pojava gubitaka reakcionog intermedijera, odnosno nepotpuna redukcija do vode, znači i manji utrošak elektrona po molekuli redukovanog kiseonika što se očituje kao smanjenje struje diska (sl. 5)