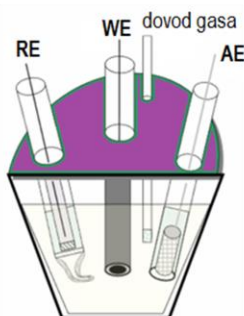


ODREĐIVANJE *I-E* KRIVE KVAZIREVERZIBILNOG PROCESA: TAFELOVA ANALIZA

Teorijski uvod

Troelektrodni uređaj za ispitivanje elektrodne kinetike sastavljen je od tri elektrode:

radne (*Working Electrode, WE*),
referentne (*Reference Electrode, RE*)
pomoćne (*Auxiliary Electrode, AE*)
elektrode.



Slika 1. Shema troelektrodnog sistema

Površina AE mnogostruko je veća od površine WE, da bi njen otpor bio zanemarljiv u odnosu na otpor WE. Razdvajanjem RE i AE osigurano je očuvanje uloge RE – ona je praktično u bezstrujnom režimu i ne izlaže se polarizaciji, te se njen potencijal ne menja. Da bi se izbegao veći pad napona kroz elektrolit između WE i RE elektrode, vrh RE postavlja se što bliže radnoj, pomoću zakrivljenog nastavka koji se završava kapilaram (Luginova kapilara).

Elektrolitički rastvor u ćeliji za ispitivanje elektrodne kinetike osim vrsta koje učestvuju u elektrodnoj reakciji mora da sadrži i **intertan elektrolit u velikom višku**. To su najčešće 0,1 – 1 M rastvori soli visokog napona razlaganja, npr. Na₂SO₄, K₂SO₄, KNO₃, KCl, i drugih. Poželjno je da pokretljivosti katjona i anjona u korišćenom inertnom elektrolitu budu međusobno jednake, da ne bi dolazilo do pojave difuzionog potencijala. Inertni elektrolit ima nekoliko uloga u ovom sistemu:

- Obezbeđuje **konstantnu električnu provodljivost** ispitivanog rastvora;
- Minimalizuje transportne brojeve elektroaktivne vrste preuzimajući u potpunosti migracionu struju kroz ćeliju – na taj način obezbeđuje da se **elektroaktivne vrste kreću isključivo difuzijom**;
- Obezbeđuje **konstantnu jonsku jačinu rastvora**, te su koeficijenti aktivnosti i difuzioni koeficijenti elektroaktivnih vrsta nezavisni od koncentracije;
- Obezbeđuje da se dvojni električni sloj ponaša po **modelu Helmholtza**, tako da je ukupan pad potencijala između metala i elektrolita skoncentrisan unutar kompaktnog dela dvojnog sloja.

Mera brzine elektrodnog procesa koji se odvija na radnoj elektrodi je jačina struje. Kako jačina struje zavisi od elektrodne površine, umesto nje koristi se **gustina struje *j***, jednaka odnosu jačine struje i geometrijske površine elektrode:

$$j = IA^{-1} \quad [\text{A m}^{-2}] \quad (1)$$

Nadnapon η predstavlja razliku potencijala elektrode i njenog ravnotežnog potencijala:

$$\eta = E - E_r \quad [\text{V}] \quad (2)$$

E_r određuje se iz Nernstove jednačine.

Tafelova analiza

Batler-Folmerova jednačina daje međuzavisnost gustine struje i nadnapona ireverzibilnog redoks procesa, kod koga prenos elektrona predstavlja spori stupanj procesa:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3)$$

Korišćenjem troelektrodnog sistema mogu se odrediti kinetički parametri (parametri Batler-Folmerove jednačine, koja daje međuzavisnost struje i nadnapona ireverzibilnog redoks procesa): **gustina struje izmene j_0** i **koeficijent simetrije β** .

Spomenuti parametri mogu se odrediti **Tafelovom analizom**. Eksperimentalno se snima ***I-E* kriva** koja predstavlja zavisnost jačine struje od potencijala WE. Prevođenjem jačina struje u odgovarajuće gustine struje, i potencijala WE u odgovarajuće nadnapone, dobija se ekvivalentna ***j-η* kriva**.

Pri dovoljno velikim nadnaponima rezultujuća gustina struje *j* postaje praktično jednaka parcijalnoj anodnoj (j_a), ili parcijalnoj katodnoj (j_c) gustini struje. Uslov $j = j_a$ ili $j = j_c$ ispunjen je kada je **$j_a / j_c > 100$** ili **$j_a / j_c < 0,01$** . Može se pokazati da su ovi uslovi ispunjeni pri apsolutnim vrednostima nadnapona većim od $\approx 120 \text{ mV}/n$, gde je *n* broj razmenjenih elektrona.

Na primer, može se razmatrati reakcije redukcije vodonika na odabranoj radnoj elektrodi:



Prema Batler-Folmerovoj jednačini parcijalna katodna struja data je izrazom:

$$j_c = j_0 \exp\left[-\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] \quad (5)$$

Logaritmovanjem ovog izraza dobija se izraz za katodni nadnapon koji se zove **Tafelova prava**:

$$\eta = \frac{2,303RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 - \frac{2,303RT}{(1-\beta)nF} \log j \quad (6)$$

Ovaj izraz predstavlja jednačinu prave oblika **$\eta = a + b \log j$** . Grafičkim prikazom $\eta = f(\log j)$ iz nagiba dobijene prave moguće je odrediti koeficijent simetrije β ukoliko je poznat parametar *n*. Tačka u kojoj prava seče osu $\log j$ ima vrednost $\log j_0$, odakle nalazimo struju izmene j_0 .

U slučaju kvazireverzibilnog procesa, kada su i prenos elektrona i prenos mase istovremeno spori stupnjevi elektrodnog procesa, zavisnost gustine struje od nadnapona je nešto složenija, usled postojanja granične difuzione struje (j_l):

$$j = j_0 \left[\left(1 - \frac{j}{j_{l,a}}\right) \exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{j}{j_{l,c}}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

Pa i Tafelova prava ima drugačiji oblik. Za katodni proces:

$$\eta = \frac{2,303RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 - \frac{2,303RT}{(1-\beta)nF} \log \left[j \left(1 - \frac{j}{j_{l,c}}\right)^{-1} \right] \quad (8)$$

ODREĐIVANJE *I-E* KRIVE KVAZIREVERZIBILNOG PROCESA: TAFELOVA ANALIZA

Postupak

Ispitivana elektrodna reakcija - izdvajanje H_2 iz H^+ jona:



Priprema elektrolita: u ćeliju za elektrohemijska merenja pomoću pipete dodati 20 ml 0,5 M rastvora K_2SO_4 (inertni elektrolit) i 100 μ l 0,05 M rastvora H_2SO_4 .

Sklopiti troelektrodni sistem prema slikama 1 i 2:

- WE: rotirajuća **Au**, **W**, ili **Pt** elektroda {prema uputstvu asistenta};
- RE: ZKE, zasićena kalomelska elektroda
- AE: Pt mrežica



Slika 2. Realna troelektrodna ćelija

Na rotatoru WE pomoću odgovarajućih tastera podesiti brzinu rotacije na 600 rpm (*revolutions per minute*)*.

Snimiti *I-E* krivu:

Pokrenuti program **IviumSoft** (Desktop).

Odabrati tip eksperimenta voltametrijom sa linearnom promenom potencijala (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV)

U novootvorenom prozoru:

- uneti naziv pod kojim će dobijeni podaci biti sačuvani
- podesiti početnu i krajnju vrednost potencijala, u zavisnosti od toga koji je metal korišćen kao radna elektroda, približno od -0.3 V do -1,5 V prema ZKE
- podesiti brzinu polarizacije (*sweep rate*, dE/dt) na 50 $mV s^{-1}$.

Ponovo proveriti da li su sve elektrode pravilno povezane i pokrenuti eksperiment.

Nekoliko puta ponoviti proces nakon dodavanja iste količine 0,05 M H_2SO_4 , snimajući *I-E* krivu nakon svakog dodavanja.

Obrada dobijenih rezultata

Eksperimentalno su dobijeni parovi jačina struje – razlika potencijala između WE i RE.

- Jačine struje prevesti u odgovarajuće gustine struje korišćenjem relacije (1).
- Izmerenu razliku potencijala između WE i RE prevesti u potencijal WE pomoću poznatog potencijala RE.
- Na osnovu Nernstove jednačine odrediti ravnotežni elektrodni potencijal WE, pa potencijale WE prevesti u odgovarajuće nadnapone prema relaciji (2).
- Tabelarno prikazati sve gore navedene podatke.
- Grafički prikazati zavisnost $j = f(\eta)$. Uočavanjem platoa na dobijenoj zavisnosti odrediti graničnu difuzionu katodnu gustinu struje $j_{l,c}$.
- Za dobijene parove j i η izračunati odgovarajuće vrednosti $\log j$ i nacrtati Tafelov dijagram. Sa dijagrama odrediti gustinu struje izmene i koeficijent simetrije.
- Umesto u funkciji od $\log j$, grafički predstaviti zavisnost nadnapona od $\log [j(1 - j/j_{l,c})^{-1}]$, u skladu sa izrazom (8). Odrediti gustinu struje izmene i koeficijent simetrije i uporediti vrednosti sa vrednostima dobijenim pomoću prethodnog grafika.

Potrebni podaci:

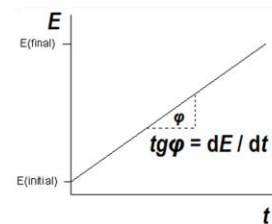
Dijametar diska radne elektrode: $d = 3$ mm

Broj razmenjenih elektrona u elektrodnoj reakciji: $n = 2$

Potencijal referentne zasićene kalomelske elektrode: $E_{ZKE} = 0,244$ V

* Rotacija elektrode koristi se u cilju eliminisanje mehurića gasa koji bi svojim prisustvom na površini elektrode mogli umanjiti njenu aktivnu površinu. Rotacija neminovno ima za posledicu umanjene debljine difuzionog sloja u odnosu na njenu vrednost u nemešanom rastvoru.

** U voltametrijom sa linearnom promenom potencijala potencijal se tokom vremena linearno menja od zadate početne, do zadate krajnje vrednosti.



Slika 3. Program polarizacije u LSV