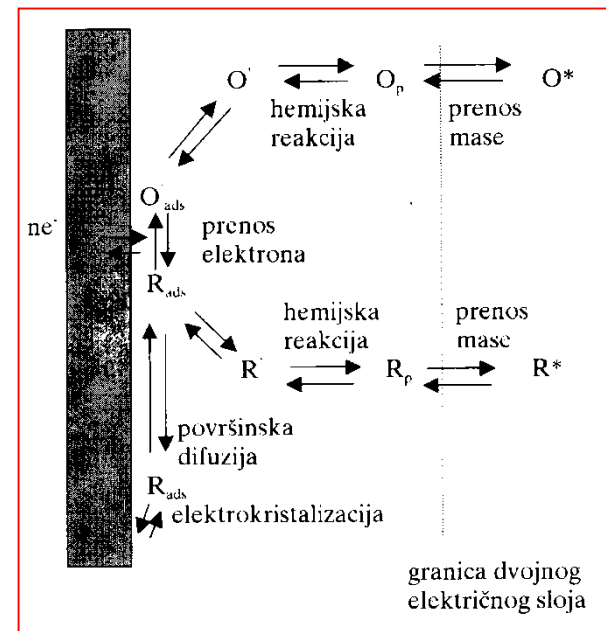
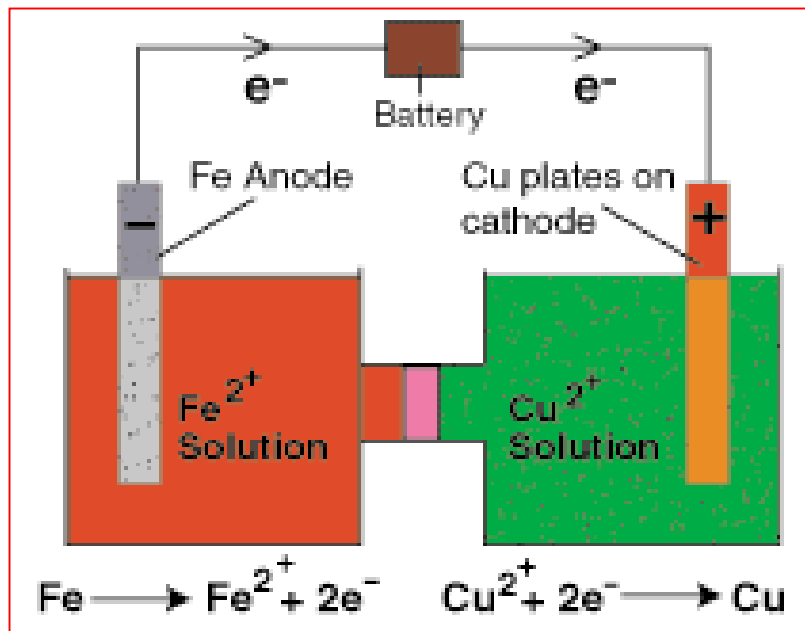


METODE ROTIRAJUĆEG DISKA I ROTIRAJUĆEG PRSTEN-DISKA

Biljana Šljukić Paunković
Fakultet za fizičku hemiju
E-mail: biljka@ffh.bg.ac.rs

ELEKTROHEMIJSKI SISTEM I

ELEKTROHEMIJSKA REAKCIJA



Jednostavni elektrohemijski procesi - procesi u kojima se kao spori stupnjevi javljaju samo jednostepena izmena naelektrisanja i transport mase, zasebno ili istovremeno.

Složeni elektrohemijski procesi - spori stupanj predstavlja neki drugi tip procesa, npr. višeelektronska reakcija sa višestepenom izmenom elektrona, adsorpcija, hemijske reakcija, kristalizacija itd.

ELEKTROHEMIJSKA REAKCIJA

Dva neizostavna stupnja elektrohemijske reakcije

□ *Stupanj razmene elektrona i*

□ *Stupanj prenosa mase*

➤ Difuzija $J_d = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

$$I = nAFJ_d$$

➤ Migracija $J_m = -\frac{z_i F}{RT} D c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}$

➤ Konvekcija



"I'll turn on the fan. All the warmest air is up near the ceiling."

METOD ROTIRAJUĆEG DISKA

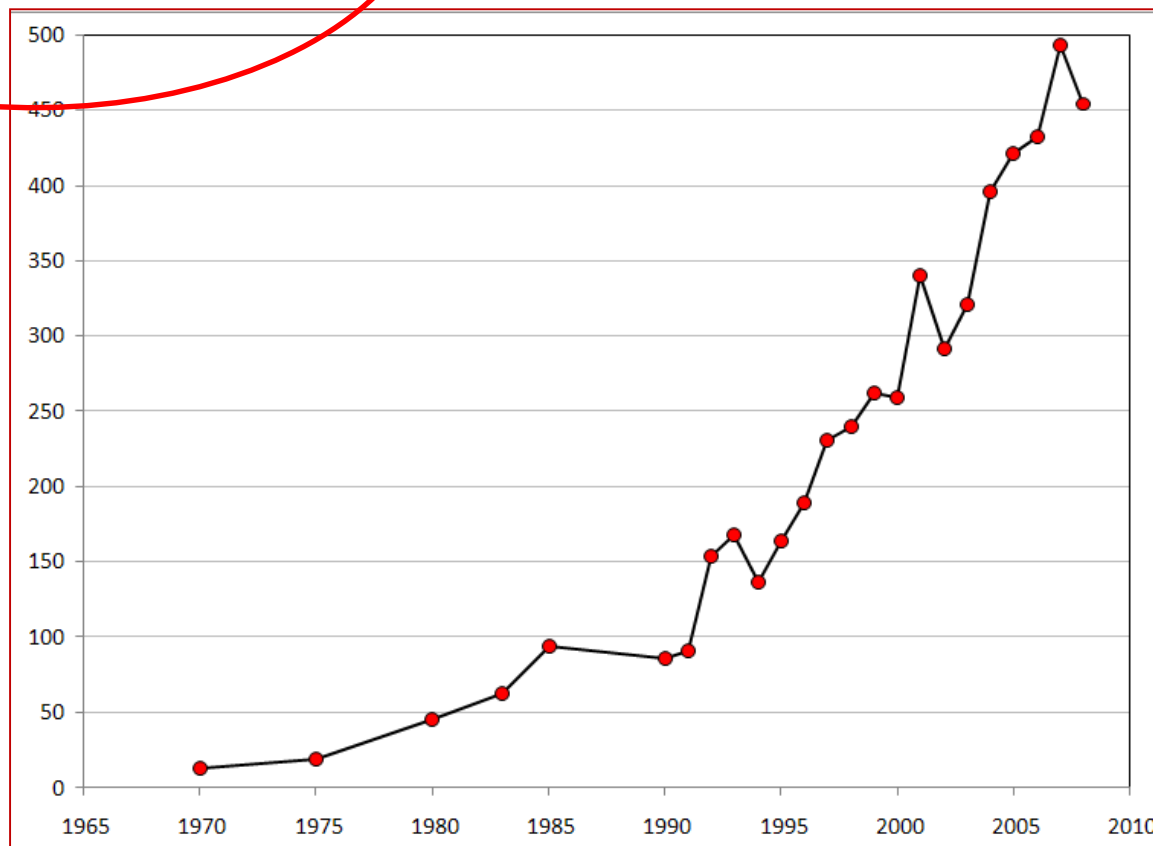
Dr Benjamin Levich - pionir
hidrodinamičke elektrohemije
1950tih.

„Fizičkochemijska hidrodinamika“

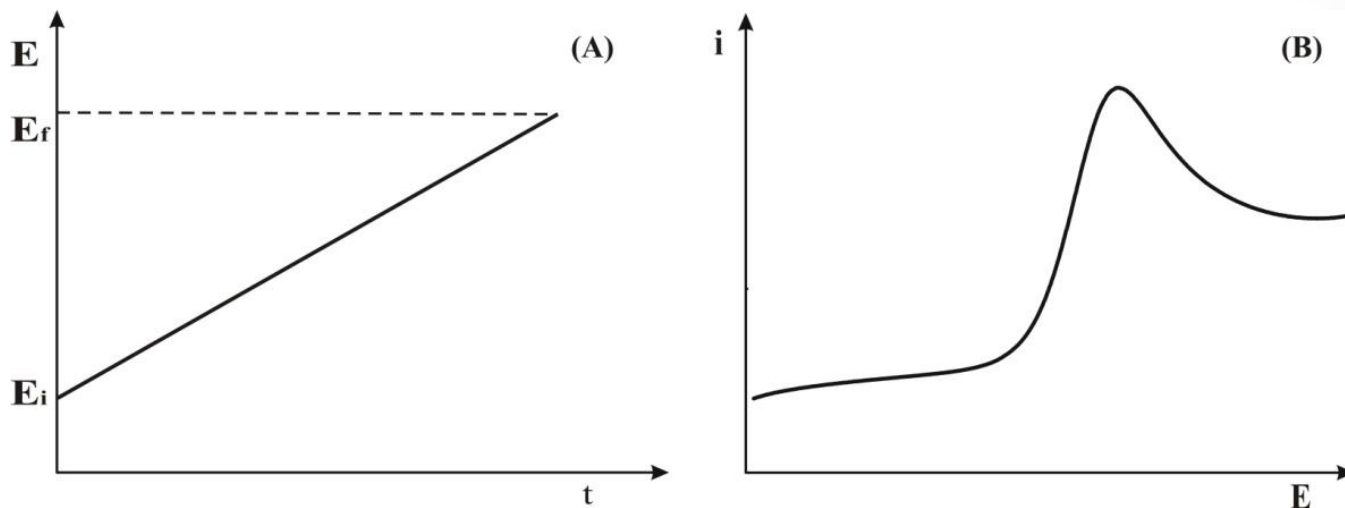


Benjamin Levich

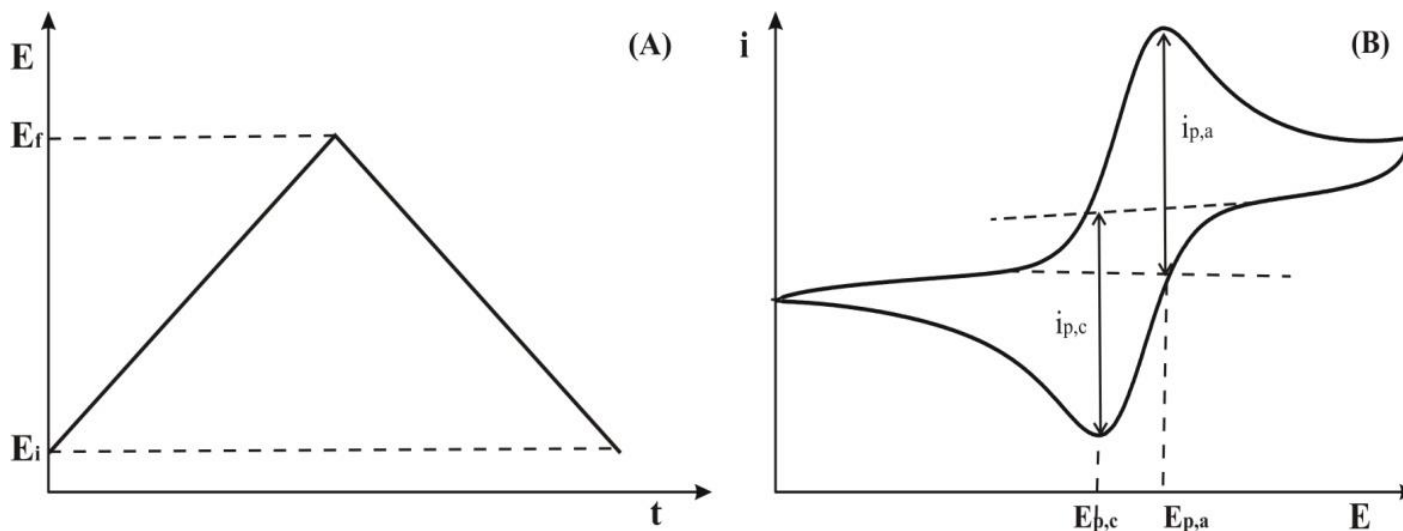
Broj publikacija sa metodom
rotirajućeg diska po godini



LINEARNA I CIKLICNA VOLTAMETRIJA

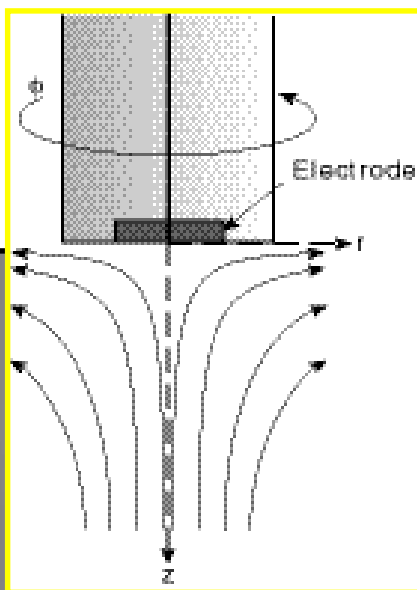


Promena potencijala sa vremenom u linearnoj voltametriji (A) sa tipičnim linearnim voltamogramom za n -elektronski redukcionni proces (B)

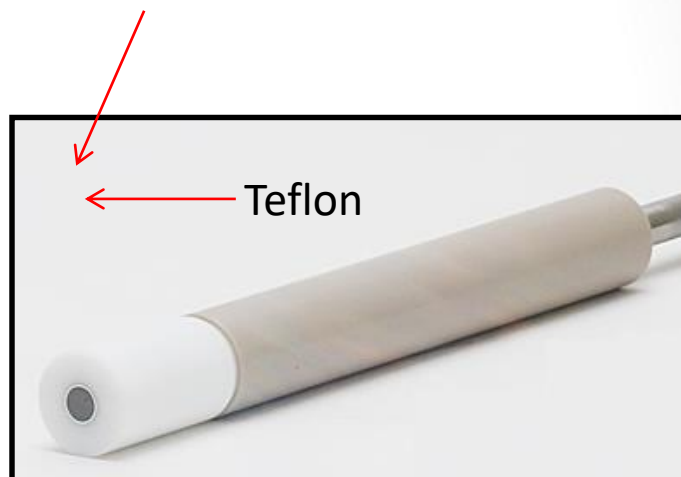


Promena potencijala sa vremenom u cikličnoj voltametriji (A) sa tipičnim cikličnim voltamogramom za n -elektronski redukcionni proces (B)

METOD ROTIRAJUĆEG DISKA

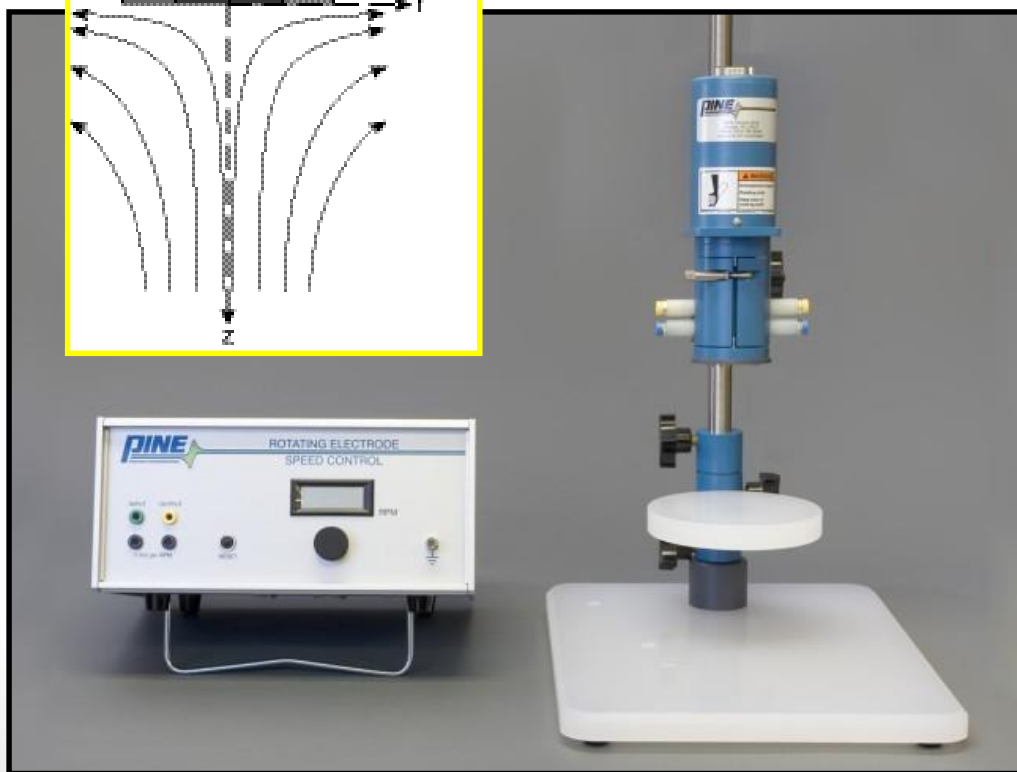


Au, staklasti
ugljenik ili Pt



Teflon

Brzina rotacije!



Transport mase ka elektrodi u slučaju rotirajućeg diska

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial [C]}{\partial x}$$

x - rastojanje normalno na površinu elektrode

$$j_l = \frac{n F D C^*}{\delta} \quad + \quad \delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{\frac{-1}{2}}$$

Levich-ova jednačina

$$j_{d,0} = 0.620 \, n \, F \, D^{2/3} \, \omega^{1/2} \, \nu^{-1/6} \, C$$

n – broj razmenjenih elektrona

F – Faradejeva konstanta

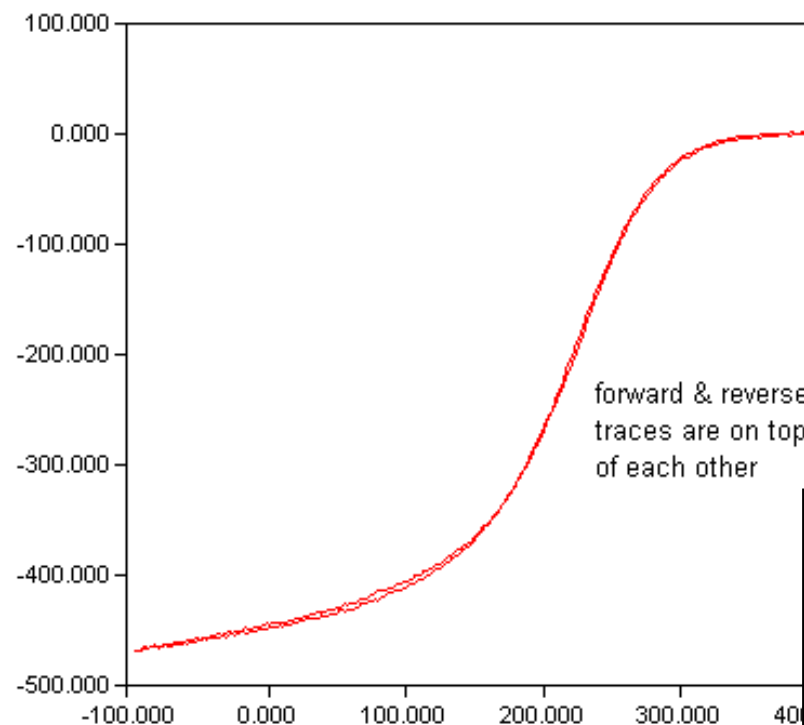
D – koeficijent difuzije aktivne vrste

ω – ugaona brzina rotacije (rad/s)

ν - kinematička viskoznost, tj. odnos viskoznosti rastvora i njegove gustine (cm²/s)

C – koncentracija aktivne vrste

Current (μA) versus Potential (mV)



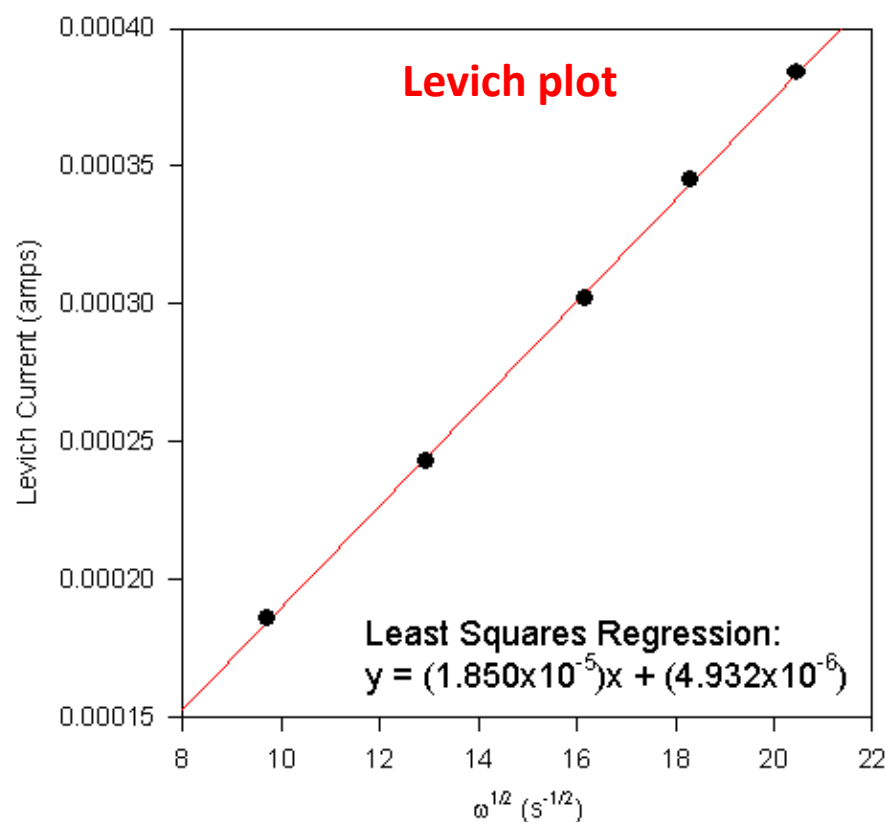
$$A = 0.1963 \text{ cm}^2$$

$$C = 2.55 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$\nu = 0.00916 \text{ cm}^2/\text{s}$$



$$D = 4.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$



$$I_{d,O} = 0.62nFD_O^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_O^o$$

$$I_{d,O} = 0.201nFD_O^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_O^o \quad \text{za } \omega \text{ u rpm}$$

U slučaju neograničene difuzije

$$i_{d,O} = 0.201nFD_O^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_O^o - C_O^s)$$

Koutecky – Levich jednačina

$$\frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i_{k,O}} + \frac{1}{I_{d,O}} \quad i_{k,O} = i^o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{eq})}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i^o} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{eq})}{RT}\right) + \frac{\omega^{-1/2}}{0.201nFD_O^{2/3}\nu^{-1/6}C_O^o}$$

$i_{k,O}$ – kinetička gustina struje (mA cm^{-2})

i^o – gustina struje izmene (mA cm^{-2})

α – koeficijent prenosa naelektrisanja u odlučujućem stupnju

E^{eq} – ravnotežni elektrodni potencijal

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura (K)

$$1/i_{d,0} = f(\omega^{-1/2}) \longrightarrow i_{k,0} - \text{kinetička gustina struje}$$

$i^0 - \text{gustina struje izmene}$

$$E = E^{eq} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i^0) - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_{k,0})$$

$$E = f(\ln(i_{k,0})) \longrightarrow$$

$n - \text{broj razmenjenih elektrona}$
 $\alpha - \text{koeficijent prenosa naelektrisanja}$
 $i^0 - \text{gustina struje izmene}$

$D - \text{koeficijent difuzije}$
 $v - \text{kinematička viskoznost}$

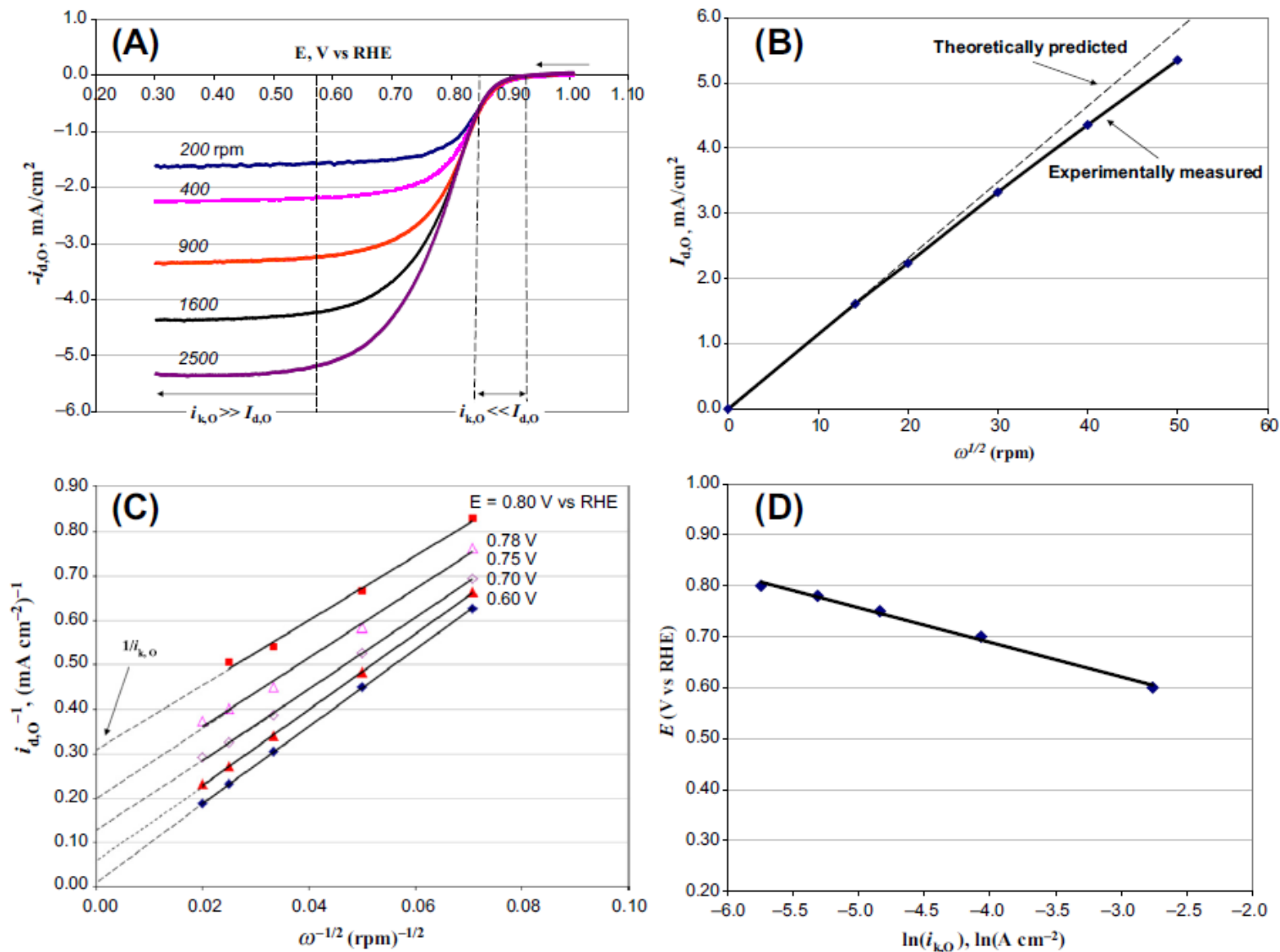


Figure 5.5 (A) Current–potential curves at different electrode rotating rates, recorded on a Pt disk electrode (0.196 cm²) using a potential scan rate of 5 mV s⁻¹ in O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution; (B) the Levich plot; (C) the Koutecky–Levich plots at different electrode potentials; and (D) plot of E vs $\ln(i_{k,O})$. The measurement was carried out at 30 °C and 1.0 oxygen pressure.⁵

U slučaju film elektrode:

$$\frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i_{k,O}} + \frac{1}{I_{d,O}} + \frac{1}{I_{m,O}}$$

$$\frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{eq})}{RT}\right) + \frac{\omega^{-1/2}}{0.201nFD_O^{2/3}r^{-1/6}C_O^0} + \frac{\delta_m}{nFC_mD_m}$$

Granice RDE metode

$$w_{donja} > \frac{10\nu}{r^2}$$

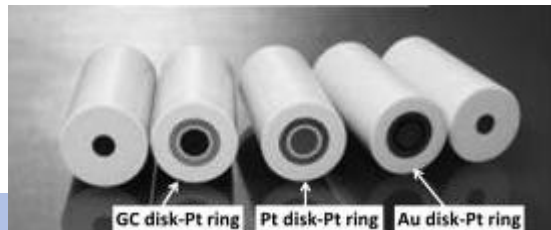
Za $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $r = 0.25 \text{ cm}$, $w > 1.6 \text{ s}^{-1}$ ili $w > 9.7 \text{ rpm}$

$$w_{gornja} < \frac{2 \times 10^5 \nu}{r^2}$$

Za $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $r = 0.25 \text{ cm}$, $w < 3.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ili $w < 3.06 \times 10^5 \text{ rpm}$

Granice u praksi: $100 \text{ rpm} < w < 10\,000$ (4 000) rpm

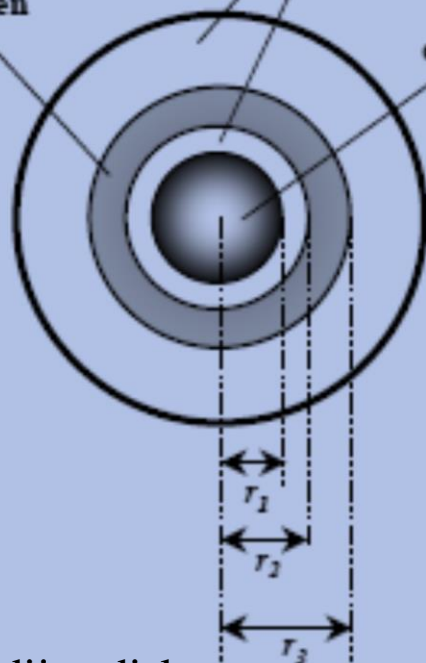
METOD ROTIRAJUĆEG PRSTEN-DISKA



izolator (Teflon)

prsten

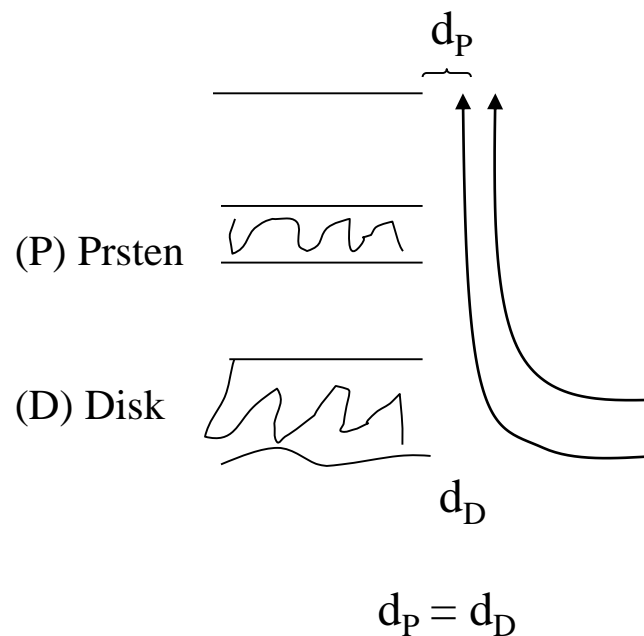
disk



r_1 – radijus diska

r_2 – unutrašnji radijus prstena

r_3 – spoljašnji radijus prstena



$$D_O \left[\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial C_O}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial \phi^2} \right) \right]$$

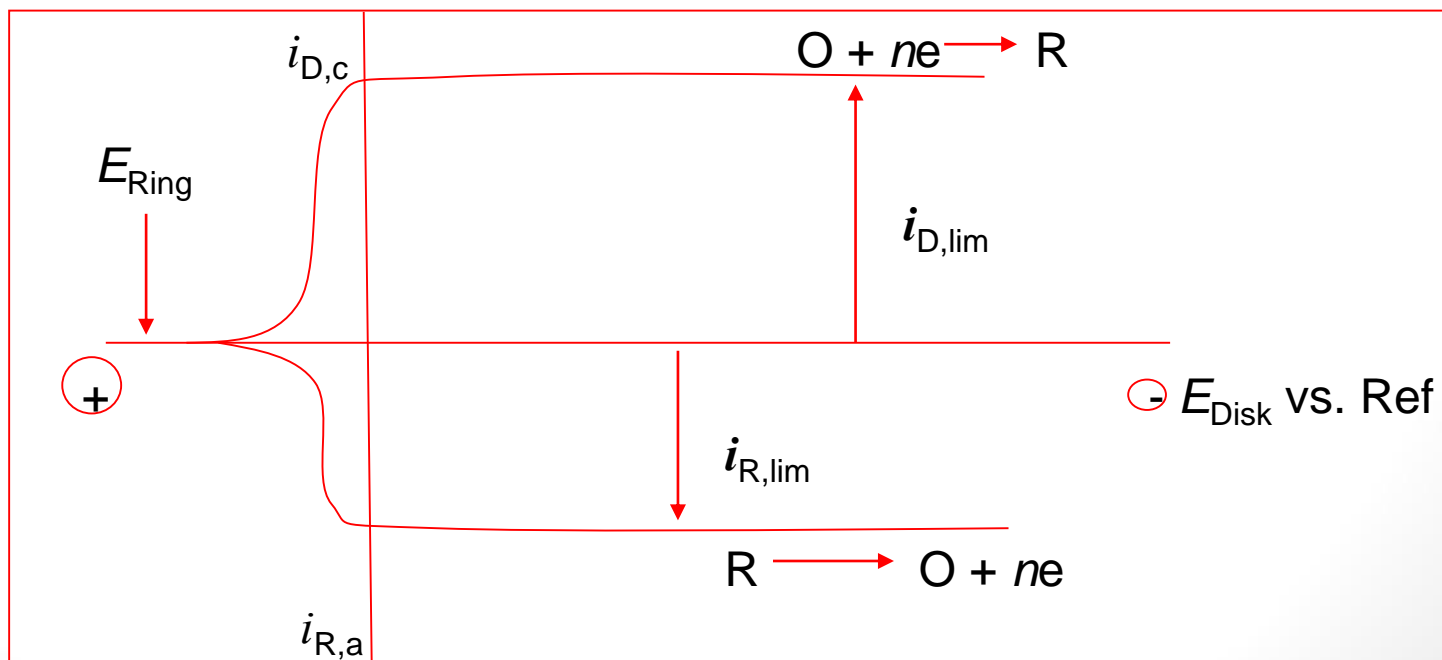
$$= v_r \left(\frac{\partial C_O}{\partial r} \right) + \frac{v_\phi}{r} \left(\frac{\partial C_O}{\partial \phi} \right) + v_x \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)$$

KOLEKCIONI EKSPERIMENTI

Vrste nastale na disk elektrodi za vreme nekog od redoks procesa se detektuju (kolektuju) u uslovima potpune konvektivno-difuzione kontrole na nezavisno potencijostatski kontrolisanoj prstenastoj elektrodi.

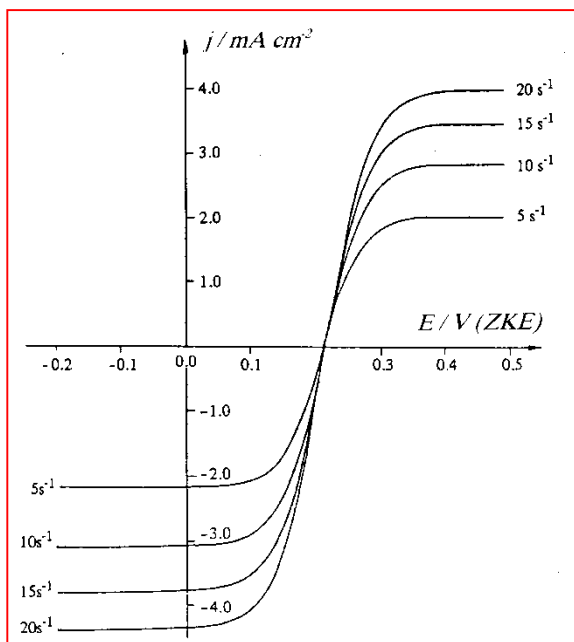


E_{Prsten} na potencijalu koji ima dovoljno pozitivnu vrednost da će se oksidovati R.



KOLEKCIONI EKSPERIMENTI

Kolekciona efikasnost N - odnos struja prstenaste elektrode u odnosu na struju disk elektrode.



$$N = -\frac{i_P}{i_D}$$

$$I = 20 - 40\%$$

Određivanje kolekcione efikasnosti



$$E^0 = 0.361 \text{ V vs SHE}(25^\circ\text{C}, 1.0 \text{ atm})$$

I-E krive kvazireverzibilnog redoks sistema $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ iste koncentracije 10^{-2} M , u osnovnom rastvoru 0.5 M KCl , na rotirajućem Pt disku za različite frekvencije obrtanja.

KOLEKCIONI EKSPERIMENTI

Određivanje kolekcione efikasnosti

$$\frac{I_{\text{R,R}}}{i_{\text{d}}} = 0.8\pi \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{r_1^2 r_2}{r^3} \frac{\left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^3 \right]^{1/3}}{\left[1 - \left(\frac{r_2}{r} \right)^3 \right]^{1/3} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_1}{r} \right)^3 \right]} \right) r dr$$

- ❑ Zavisi od geometrije elektrode
- ❑ Ne zavisi od w , C , D , etc. ako je R konstantan

Ako $R \rightarrow Z$, onda je $N_{\text{exp}} < N_{\text{theor}}$ i $N = F(w)$.

EKSPERIMENT ZAKLANJANJA

Praćenje iste reakcije na prstenastoj i na disk elektrodi

E_{prsten} na vrednosti koja odgovara graničnoj konvektivno-difuzionnoj struji redoks procesa.

Struja na prstenastoj elektrodi u uslovima kada je struja diska $I_{disk} = 0$, tzv. **nezaklonjena (unshielded) struja prstena**:

$$I_{Prsten}^{\infty} = \beta^{2/3} I_{d,Disk} \quad \beta = r_3^3/r_1^3 - r_2^3/r_1^3$$

Granična struja prstenaste elektrode u uslovima $I_{Disk} \neq 0$

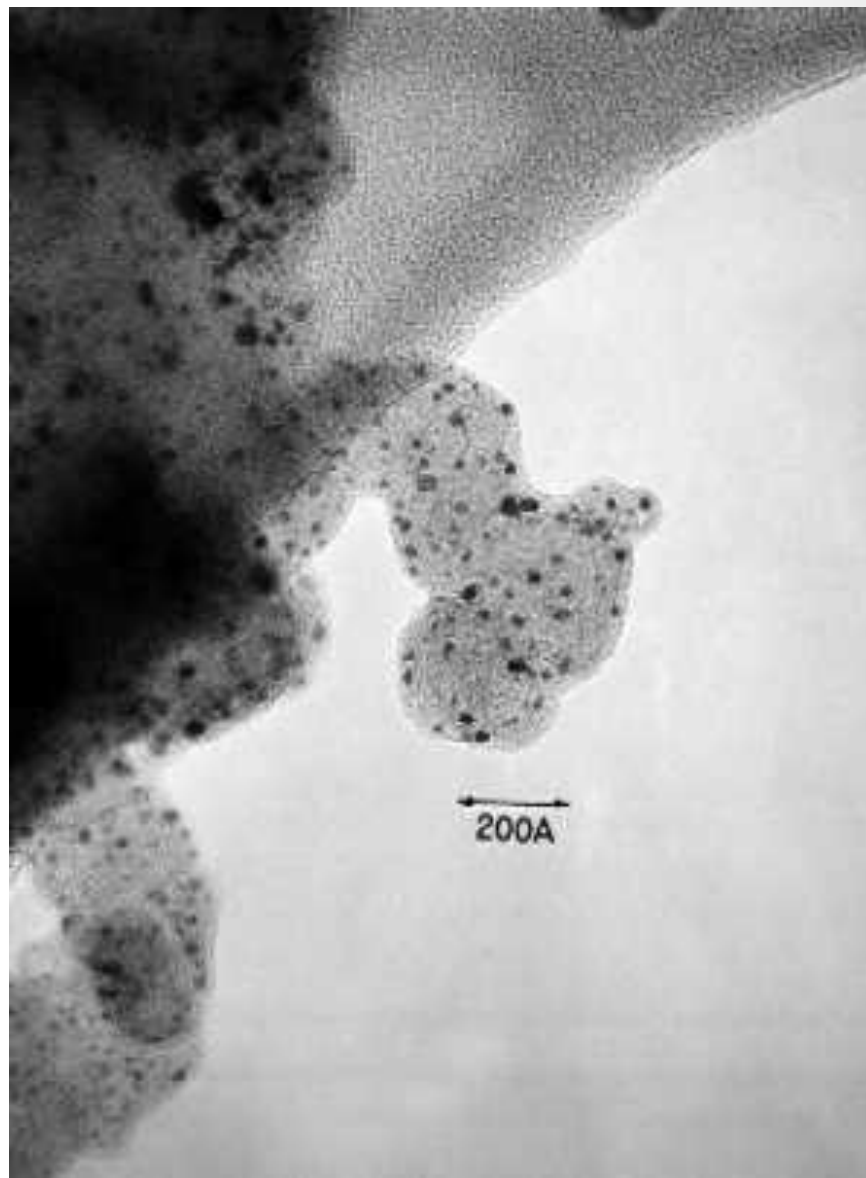
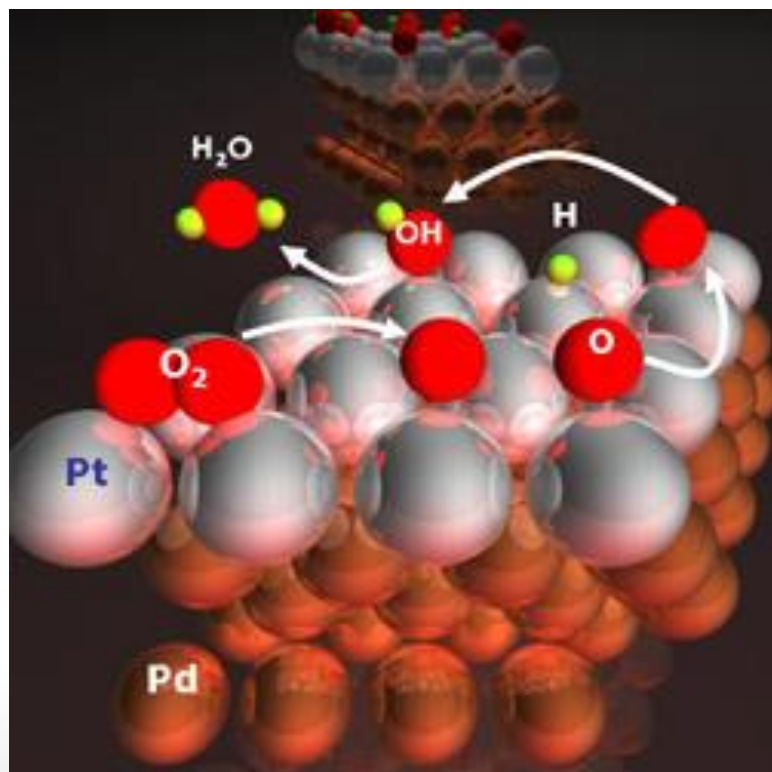
$$I_{d,Prsten} = I_{Prsten}^{\infty} - NI_{Disk}$$

Struja prstenaste elektrode u uslovima kada I_{disk} odgovara graničnoj konvektivno-difuzionnoj struji

$$I_{d,Prsten} = I_{Prsten}^{\infty} (1 - N\beta^{-2/3}) \quad \text{Faktor zaklanjanja}$$

Razdvajanje ukupne struje disk elektrode na komponente koje odgovaraju pojedinačnim procesima!

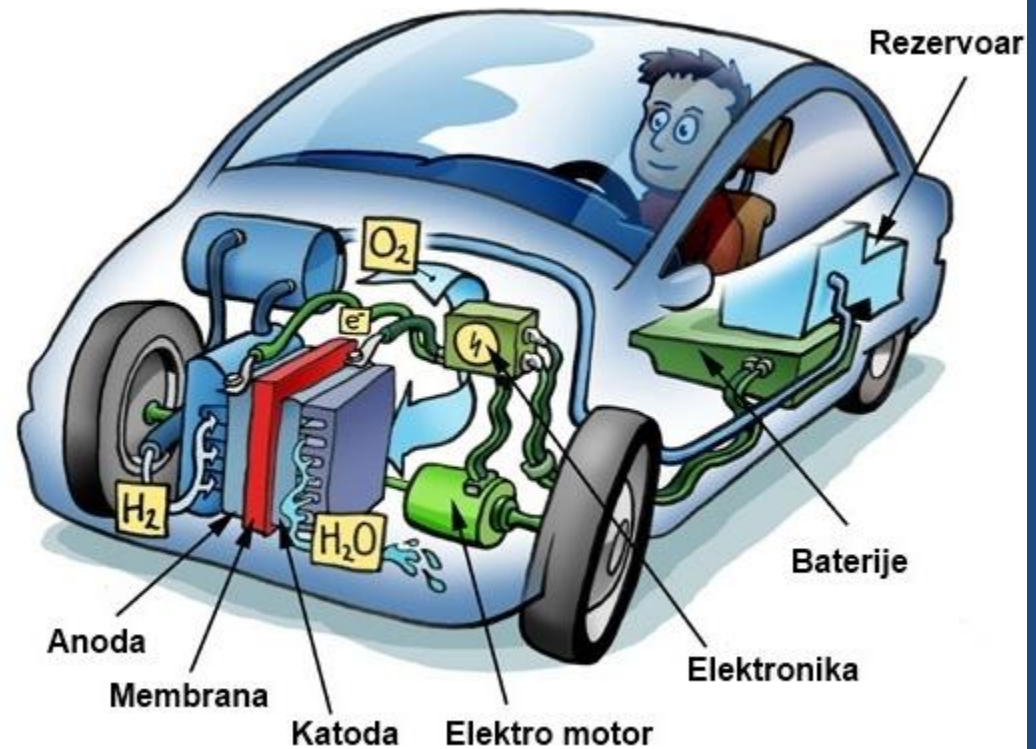
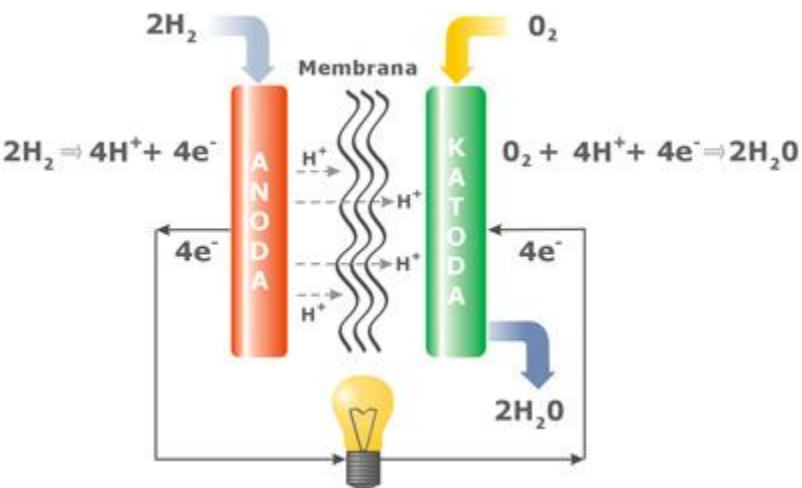
Katalizatori za gorivne ćelije



<http://gladiator.ncsa.uiuc.edu/Images/nuggets/1a.jpg>

<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/fig/c01/c01-f05b.jpg>

GORIVNE ČELIJE

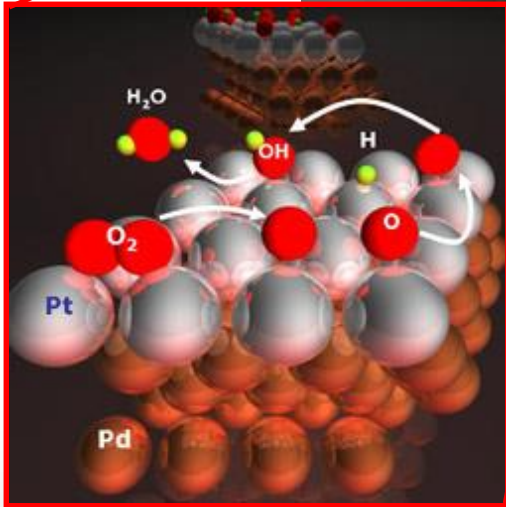


RRDE: Ugljenični disk, platinski prsten

Tok
rastvorenog
 O_2 ka
elektrodi



Disk elektroda se pokriva filmom koji sadrži
nanočestice platine ili nekog drugog
ispitivanog elektrokatalizatora



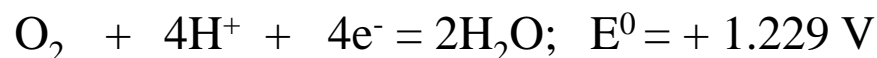
Velika brzina rotacije povlači rastvoren O_2
ka elektrodi

Direktna ili četvoro-elektronska redukcija kiseonika:

U alkalnim rastvorima:

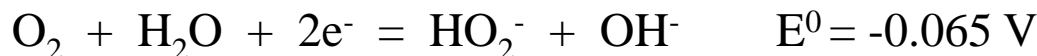


U kiselim rastvorima:

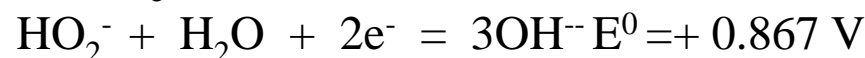


Dvo-elektronska redukcija kiseonika ili peroksidni put:

U alkalnim rastvorima:



što je praćeno bilo daljom redukcijom:



ili razlaganjem prema reakciji:



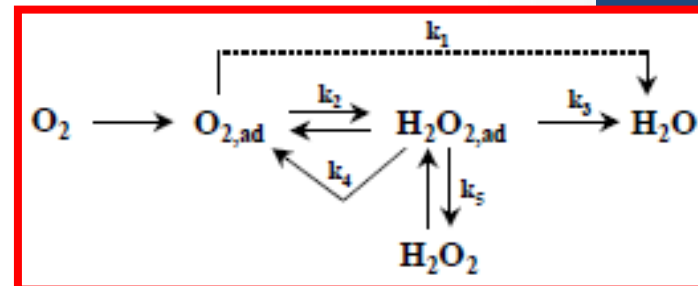
U kiselim rastvorima:

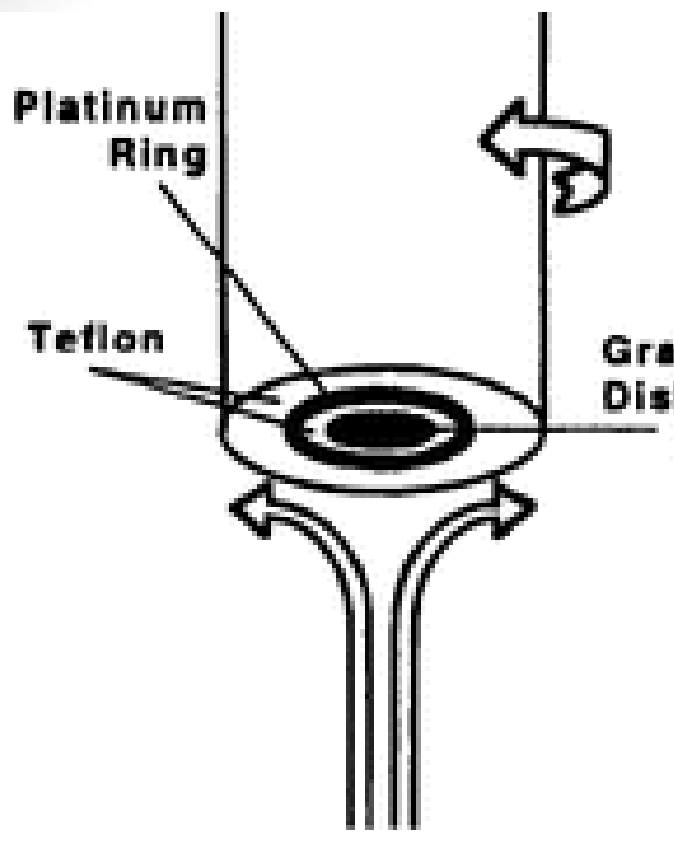


nakon čega sledi:

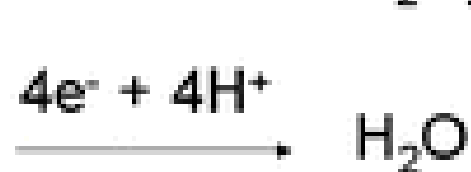
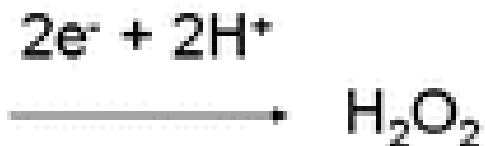


ili:





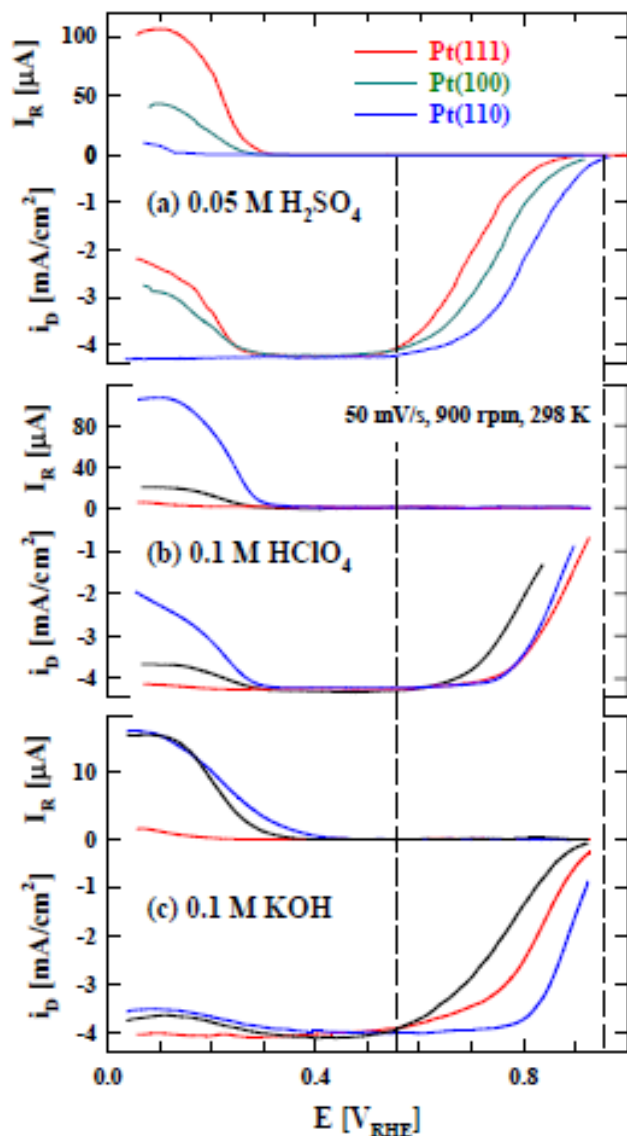
At disk:



At ring:



tok rastvorenog O_2

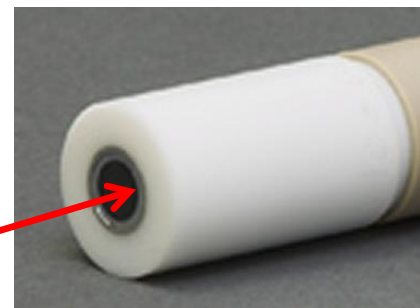


Struje diska (I_D) i struje prstena (I_R) za redukciju kiseonika RRE na Pt(100) Pt(110) i Pt(111) u kiselim i alkalnoj sredini. [C.A. Lucas, N.M. Markovic, Encyclopedia of Electrochemistry, Vol.2, sect. 4.1.2.1.2., Wiley-VCH, 2004]

At ring:



flow of dissolved O_2



At disk:

