

6. ELEKTRODNI PROCES POD DIFUZIJSKOM KONTROLOM

Pod određenim uvjetima elektrodni proces ne mora biti nužno pod aktivacijskom kontrolom čija je pretpostavka neograničen dotok elektronskih donora i/ili akceptora iz otopine do elektrode na kojoj sudjeluju u elektrodnoj reakciji (dotok elektrona iz metala nije ograničen). Elektrodni proces može djelomično ili u potpunosti ovisiti o difuziji potencijal odredbenih iona do površine ili od površine elektrode. Ako su aktivacijski i difuzijski utjecaji usporedivi, govorimo o mješovitoj **aktivacijsko-koncentracijskoj** kontroli reakcije.

U nekim je sustavima utjecaj aktivacijskog prenapona moguće u potpunosti isključiti pa kažemo da je proces pod **difuzijskom kontrolom**. Primjeri takvih sustava su oni u kojima je reakcija prijenosa naboja na elektrodi uvijek u ravnoteži, jer se odvija izuzetno brzo, odnosno gustoća struje izmjene, j_0 za tu reakciju jako je velika. U takvom sustavu cjelokupni prenapon je izravna posljedica odstupanja površinske koncentracije elektron akceptora od koncentracije u masi otopine.

Prije početka reakcije, dok je $j = 0$, koncentracija elektroaktivne vrste uz površinu elektrode jednaka je onoj u masi otopine $c_{x=0} = c_0$ (slika 6.1), pa je:

$$\Delta\varphi_{\text{rev}} = \Delta\varphi_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0 \quad (6.1)$$

$\Delta\varphi_{\text{rev}}^0$ - ravnotežni (reverzibilni) potencijal u standardnom stanju, V
 c_0 - koncentracija reaktanta u masi otopine (mol dm^{-3}),

Površinska koncentracija elektron akceptora, $c_{x=0}$ zbog nedovoljne opskrbe tijekom odvijanja reakcije nije jednaka koncentraciji u masi otopine, c_0 , već manja (slika 6.1), te će razlika potencijala koja se uspostavlja na granici faza biti će jednaka:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{x=0} \quad (6.2)$$

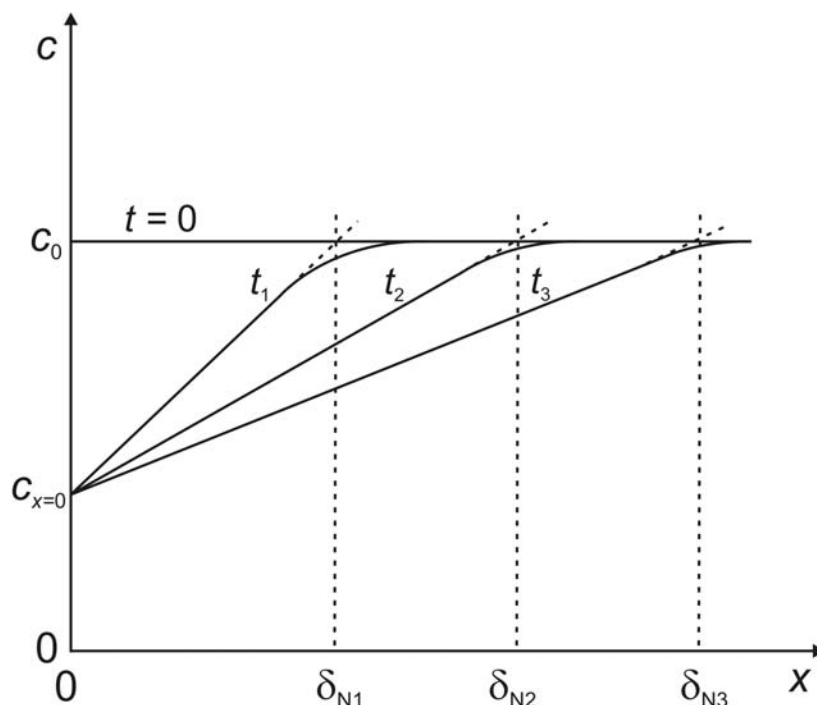
gdje je $c_{x=0}$ koncentracija reaktanta na površini elektrode (mol dm^{-3}),

Difuzijski prenapon definira se kao:

$$\eta_d = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{\text{rev}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{x=0}}{c_0} \quad (6.3)$$

gdje je η_a difuzijski prenapon, V.

Budući da je u navedenom slučaju koncentracija, $c_{x=0}$ zbog odvijanja elektrodne reakcije uvijek manja od koncentracije, c_0 , predznak koncentracijske polarizacije je negativan.



Slika 6.1. Shematski prikaz koncentracijskih profila aktivne vrste prilikom uspostave stacionarnog stanja pri nekoj vrijednosti prenapona.

Na slici 6.1 vidi se da se koncentracijski profil proteže u otopinu za iznos δ_N koji predstavlja debljinu, tzv. **Nernstovog difuzijskog sloja**. U **Nernstovoj aproksimaciji** približno vrijedi da je gradijent koncentracije jednak $(c_0 - c_{x=0}) / \delta_N$, a iznos δ_N je određen sjecištem tangente na profil koncentracija blizu elektrode i pravca c_0 . Profil je vremenski ovisan i proteže se sve dublje u otopinu dok ne dosegne stacionarnu vrijednost. U nemiješanim otopinama sa nedefiniranom hidrodinamikom, vrijednost δ_N prilično je neodređena. Male razlike u gustoći elektrolita nastale zbog odvijanja elektrokemijskog procesa uzrokuju mikroskopske konvekcijske efekte što ograničava stacionarnu vrijednost δ_N na otprilike 0,5 mm, a vrijeme postizanja stacionarnog stanja na oko 1 min. Kada je otopina miješana, δ_N postiče dobro definiranu vrijednost reda veličine 10^{-4} cm, a stacionarno stanje uspostavlja se unutar 1 s.

U stacionarnom stanju, profil koncentracije i struja koja prolazi kroz granicu faza ne mijenjaju se u vremenu. Struja kroz granicu faza odgovara dotoku sudionika elektrodne reakcije na površinu, te prema prvom Fickovom zakonu difuzije vrijedi:

$$\frac{j}{nF} = J_D = \mp D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_{x=0}}{\delta_N} \quad (6.4)$$

- D - difuzijska konstanta aktivne vrste, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
 J_D - tok aktivne vrste, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 x - udaljenost od elektrode, m
 δ_N - debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

Kod dovoljno visokih prenapona, struja je tako velika da $c_{x=0}$ pada na nulu. Uvrštavanjem u jednadžbu (6.4) i pod pretpostavkom da je postignut uvjet $c_{x=0} = 0$ (reaktant koji dopiše na površinu odmah ulazi u reakciju prijenosa naboja), dobiva se za **graničnu gustoću struje difuzije**:

$$j_{gr} = \mp \frac{DnFc_0}{\delta_N} \quad (6.5)$$

- j_{gr} - granična gustoća struje difuzije, A m^{-2}
 δ_N - debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

Gornji predznak u jednadžbama (6.4) i (6.5) odnosi se na anodnu reakciju jer je u tom slučaju tok reaktanta na površinu elektrode obrnut smjeru struje (slika 5.1 c), a donji predznak odnosi se na katodnu reakciju. Predznaci zamjenjuju mjesta ako se umjesto reakcije ograničene dotokom aktivne vrste na površinu razmatra reakcija ograničena difuzijom reaktanta od površine elektrode.

Bez obzira na brzinu uspostavljanja stacionarnog stanja kod potenciostatske polarizacije, u vremenu dok ono još nije uspostavljeno, funkcionalna ovisnost koncentracije o udaljenosti od elektrode mijenja se u vremenu, a može se izračunati rješavanjem diferencijalne jednadžbe (drugog Fickovog zakona):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.6)$$

gdje je t vrijeme, s. Rubni uvjeti za rješavanje ove jednadžbe su:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x \geq 0, \quad c = c_0 \\ t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad c = c_0 \\ t > 0, \quad x = 0, \quad c = c_{x=0} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Rješavanjem jednadžbe dobiva se za gradijent koncentracije u $x = 0$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_{x=0}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (6.8)$$

Usporedbom s jednadžbom (6.4) dobiva se za vremensku ovisnost debljine Nernstovog sloja:

$$\delta_N = (\pi Dt)^{1/2} \quad (6.9)$$

Nernstov sloj će se širiti sve do trenutka uspostave prirodne konvekcije (30 - 60 s).

Jednadžba (6.4) vrijedi i kad se koncentracijski profil mijenja u vremenu, ali za svaku pojedinačnu vrijednost struje koja se postiže u odgovarajućem infinitezimalno malom trenutku vremena. Uvrštavanjem jednadžbe (6.8) u (6.4), dobiva se struja u ovisnosti o vremenu tijekom uspostave stacionarnog stanja:

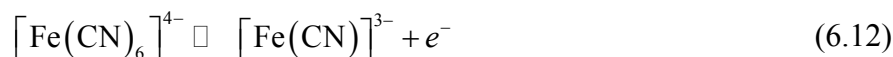
$$j = nF \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \frac{c_0 - c_{x=0}}{t^{1/2}} \quad (6.10)$$

Ovisnost struje o vremenu prikazana je na slici 5.4 a). Ako je granica faza polarizirana na dovoljno veliku vrijednost prenapona uspostaviti će se granična gustoća struje difuzije $c_{x=0} = 0$. Iz nagiba pravca j vs. $t^{-1/2}$ može se izračunati difuzijska konstanta, D , primjenom Cottrellove relacije:

$$j = \frac{nFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (6.11)$$

6. a) STACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA

Proučavanje stacionarne linearne difuzijske polarizacije moguće je provesti mjerenjem polarizacijske krivulje u miješanom elektrolitu u kojem je debljina Nernstovog difuzijskog sloja vrlo mala ($\delta_N \approx 10^{-4}$ cm), pa se stacionarno stanje sustava pri svakoj vrijednosti napona polarizacije uspostavlja vrlo brzo. Ako je odabrana elektrokemijska reakcija koja se odvija na granici faza elektrode i elektrolita vrlo brza, odnosno ima veliku gustoću struje izmjene, tada će se ona bez obzira na polarizaciju elektrode uvijek nalaziti u ravnoteži, a ukupan prenapon biti će jednak difuzijskom prenaponu. Primjer takvog redoks sustava je platinska elektroda u otopini $K_4[Fe(CN)_6]$. Budući da je $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleksna sol, u otopini disocira na ione K^+ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Elektroдна reakcija:



provodi se na inertnoj elektrodi od platine koja ne sudjeluje u reakciji, osim kao izvor i ponor elektrona. Ova reakcija, dakle predstavlja primjer elektrokemijske reakcije u kojoj dolazi do izmjene elektrona (a ne iona) kroz međufaznu granicu.

Utjecaj difuzije na oblik polarizacijske krivulje može se izvesti razmatranjem utjecaja koncentracije na Butler-Volmerovu jednadžbu (5.7). Ako pretpostavimo da difuzija utječe na anodnu reakciju, tada za anodnu komponentu struje možemo pisati:

$$j_a = j_0 \left(\frac{c_0}{c_{x=0}} \right) e^{\frac{(1-\alpha)n_a F}{RT}} \quad (6.13)$$

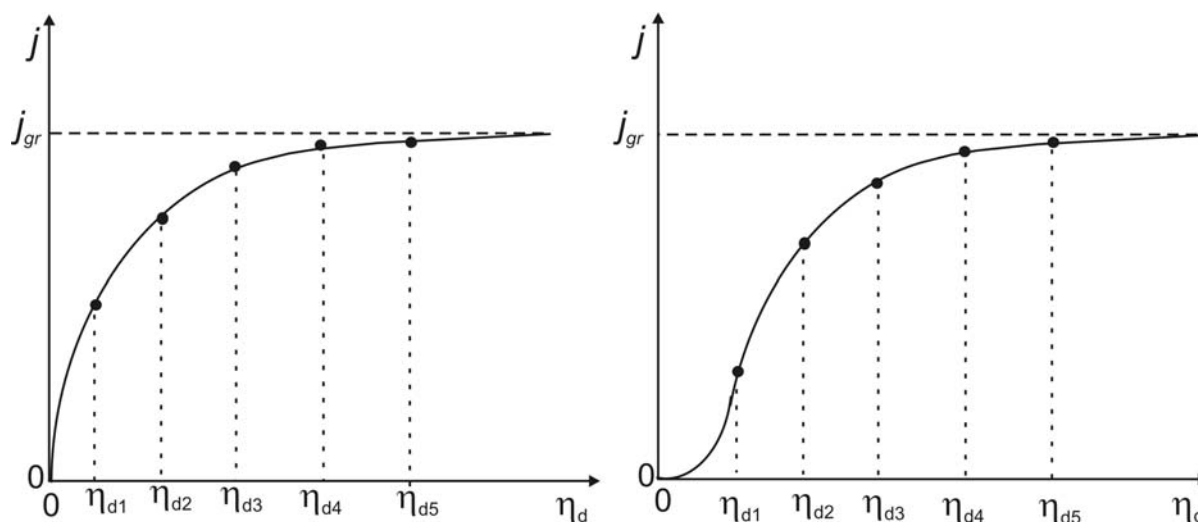
jer prema jednadžbi (5.6) gustoća struje izmjene u sebi sadrži faktor koncentracije.

Uvrštavanjem jednadžbe (6.5) u jednadžbu (6.4) dobiva se:

$$\frac{c_{x=0}}{c_0} = 1 - \frac{j}{j_{gr}} \quad (6.14)$$

Uvrštavanjem u jednadžbu (6.13), dobiva se struja u ovisnosti o prenaponu kod miješane difuzijsko-koncentracijske polarizacije koja iznosi:

$$j = \frac{j_0 e^{\frac{\alpha\eta F}{RT}}}{1 + \frac{j_0}{j_{gr}} e^{\frac{\alpha\eta F}{RT}}} \quad (6.15)$$



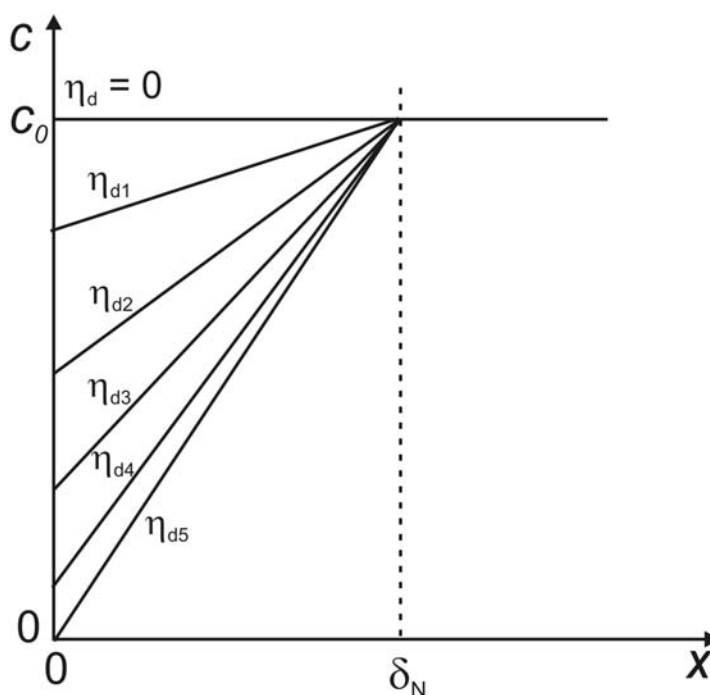
Slika 6.2. Shematski je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu elektrode kod difuzijske i mješovite aktivacijsko-difuzijske kontrole anodne elektrodne reakcije.

U slučaju kada je gustoća struje izmjene elektrokemijske reakcije jako velika vrijedi jednačina (6.3), pa se uvrštavanjem jednačine (6.14) dobiva za difuzijski prenapon:

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{gr}} \right) \quad (6.16)$$

Na slikama 6.2 a) i b) shematski je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu elektrode kod difuzijske (jednačina (6.16)) i mješovite aktivacijsko-difuzijske kontrole (jednačina (6.15)) reakcije. Koncentracijski gradijent mijenja se tijekom polarizacije kao što je shematski prikazano na slici 6.3.

Pri nekoj vrijednosti prenapona uspostavlja se granična gustoća struje difuzije prema jednačini (6.5), odnosno $c_{x=0}$ postaje jednaka nuli. Daljnjom polarizacijom elektrode ne dolazi do porasta struje jer se postigla granična vrijednost, j_{gr} .



Slika 6.3. Koncentracijski profili aktivne vrste uz površinu elektrode pri različitim vrijednostima prenapona u miješanom elektrolitu.

Tablica 6.1. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata različitih elektroaktivnih vrsta

Elektroaktivna vrsta	Elektrolit	$D \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,1 M KCl	6,5
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		7,6
Ag^+	0,1 M KNO_3	15,5
Pb^{2+}		10,0
Cd^{2+}		7,3
Fe^{2+}	1 M HClO_4	6,5
Fe^{3+}		5,5

Zadatak:

- a) Izmjeriti anodnu polarizacijsku krivulju za Pt elektrodu u otopini $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije, $c = \underline{\hspace{2cm}}$ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl
- b) Iz grafičkog prikaza odrediti gustoću granične struje, $j_{gr} = \underline{\hspace{2cm}}$ mA cm⁻², a zatim izračunati debljinu Nernstovog graničnog sloja, $\delta_N = \underline{\hspace{2cm}}$ μm uzevši vrijednost konstante difuzije određene u vježbi 6.b).

Izvedba mjerenja

Elektrolit:

0,02 mol dm⁻³ otopina $K_4[Fe(CN)_6]$ u 0,1 mol dm⁻³ KCl.

Elektrode:

Radna elektroda (anoda): platina

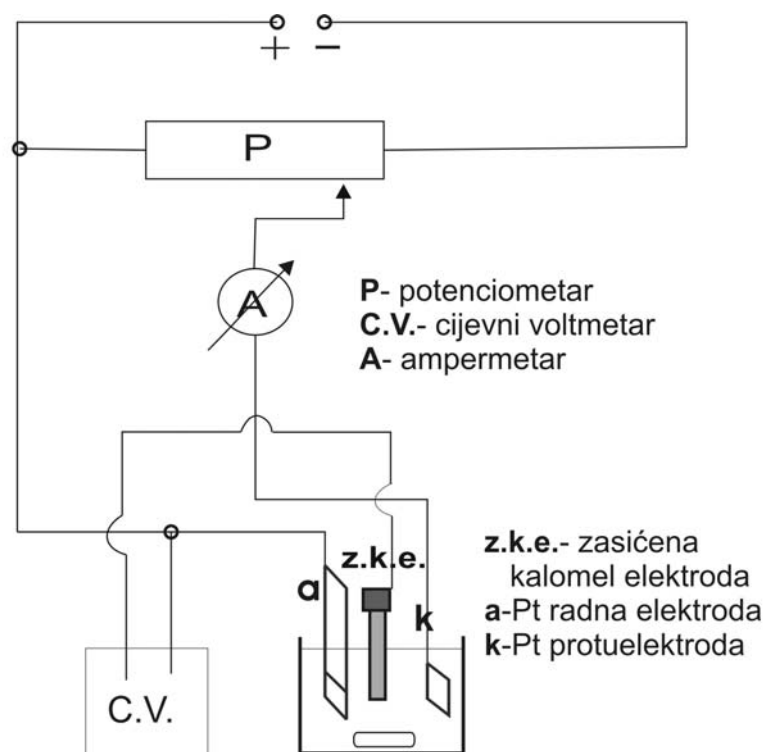
Protuelektroda (katoda): platinski lim

Referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Elektrokemijski reaktor napuni se elektrolitom zadane koncentracije. Referentna elektroda se izvadi iz zasićene otopine KCl, ispere destiliranom vodom i stavi u reaktor u za to predviđeno mjesto. Strujni krug se spoji prema priloženoj shemi (slika 6.4). Radna elektroda (platina) se spaja na pozitivni (+) pol izvora istosmjernog napona (akumulatora) kao anoda, dok se protuelektroda (platinski lim) spaja na negativni (-) pol akumulatora kao katoda. Uključivanjem magnetske miješalice snažnim i konstantnim miješanjem otopine postiže se uvjet stacionarne difuzijske polarizacije.

Nakon spajanja aparature i stabilizacije elektrode tijekom 5 minutnog miješanja pristupa se mjerenju. Akumulator služi za polarizaciju elektrode, dok se potencijal na radnoj elektrodi regulira promjenjivim otpornikom (potenciometrom). Na voltmetru se očitava potencijal radne elektrode (u odnosu na referentnu elektrodu), dok se na ampermetru očitava struja koja teče kroz radnu elektrodu. Počev od potencijala, pri struji jednakoj 0, potencijal se povećava u koracima od 20 ili 50 mV u anodnom smjeru, tj. prema pozitivnijim vrijednostima potencijala.

Očitavaju se i bilježe parovi vrijednosti struja – potencijal sve dok struja ne postane konstantna (kada se dosegne potencijal od 1 V treba prekinuti mjerenje).



Slika 6.4. Shematski prikaz aparature za polarizacijska mjerenja.

Po završetku mjerenja potrebno je konstruirati graf ovisnost struje o potencijalu iz koje se može očitati vrijednost granične struje, j_{gr} . Iz dobivene vrijednosti granične struje, j_{gr} pomoću jednadžbe (6.5) potrebno je izračunati debljinu difuzijskog sloja, δ_N . Vrijednost difuzijskog koeficijenta, D dobije se iz mjerenja granične struje u uvjetima nestacionarne linearne difuzijske polarizacije u istom elektrokemijskom sustavu (vježba 6.b).

Napomene:

1. Prije spajanja aparature na izvor struje (ispravljač) treba pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri ispravnost spojeva.
2. Nakon završetka mjerenja elektrode i elektrokemijski reaktor treba isprati destiliranom vodom, a posude oprati i isprati destiliranom vodom.
3. Pri punjenju i pražnjenju ćelije paziti na magnetsko miješalo.

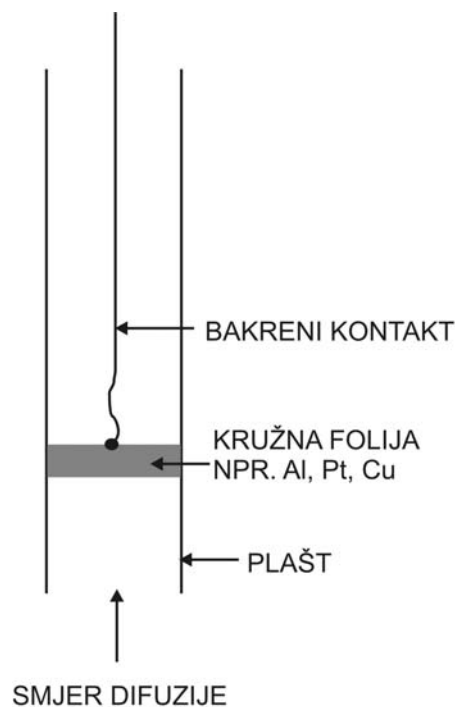
4. Referentnu elektrodu potrebno je držati cijelo vrijeme okomito i temeljito isprati svaki put destiliranom vodom prije stavljanja u elektrokemijski reaktor ili odlaganja u posudu sa zasićenom otopinom KCl.

Pitanja za ponavljanje:

1. Kada se na elektrodi uspostavlja ravnotežni potencijal?
2. Što znači polarizirana elektroda i što je prenapon?
3. Zbog čega dolazi do pojave difuzijskog prenapona?
4. Kako se definiraju koncentracijski gradijent i debljina difuzijskog sloja u Nernstovoj aproksimaciji?
5. Kako se uspostavlja stacionarno stanje elektrodnog procesa pod difuzijskom kontrolom u ne miješanom elektrolitu?
6. Što je to granična gustoća struje difuzije i pod kojim uvjetima se postiže?
7. Opišite utjecaj difuzije na oblik polarizacijske krivulje u sustavu u kojem je reakcija prijenosa naboja u ravnoteži, a difuzijski proces u stacionarnom stanju (miješani elektrolit).
8. Opišite način mjerenja i shemu aparature za mjerenje stacionarne linearne difuzijske polarizacije.

6. b) NESTACIONARNA LINEARNA DIFUZIJSKA POLARIZACIJA

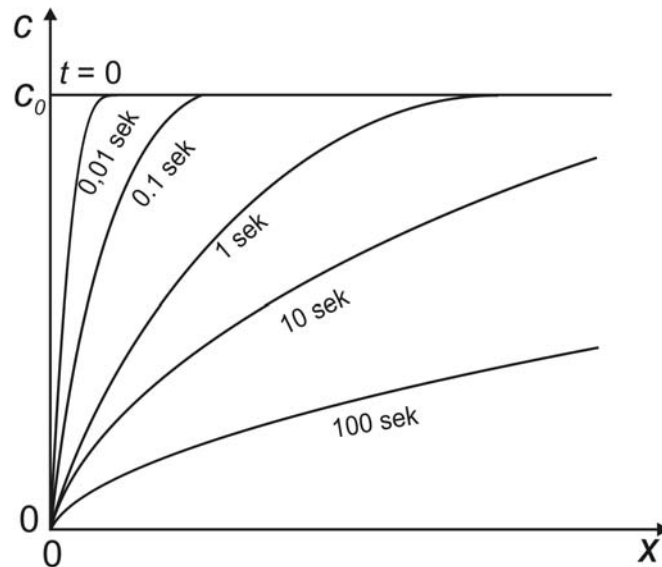
Nestacionarnu linearnu polarizaciju moguće je proučavati na elektrodi konstruiranoj kao što je prikazano na slici 6.5.



Slika 6.5. Elektroda za ispitivanje utjecaja nestacionarne linearne difuzije na elektrodnu reakciju.

Elektroda se sastoji od kružne metalne folije koja je postavljena vodoravno u staklenu cijev. Plašt oko elektrode omogućava difuziju u okomitom smjeru a eliminira periferalne doprinose. Plašt treba biti dužine tek nekoliko milimetara, odnosno tek nekoliko puta duži od difuzijskog sloja, jer kod predugačkih plašteva dolazi do nastajanja zračnih džepova i mjehurića. Pokazalo se da se oksidacijom ferocijanida postiže odlično slaganje teoretske ovisnosti struje o vremenu prema jednadžbi (6.8) i eksperimentalnih rezultata. Nastali ferocijanid manje je gustoće od ferocijanida, pa ne dolazi do uspostave gradijenata gustoće do te mjere kao u nekim drugim sustavima u kojima zbog mikrokonvekcije dolazi do brze uspostave stacionarnog stanja.

Primijenjeni potencijal je u području granične gustoće struje difuzije, pa se profil koncentracija mijenja u vremenu kao što je shematski prikazano na slici 6.6.

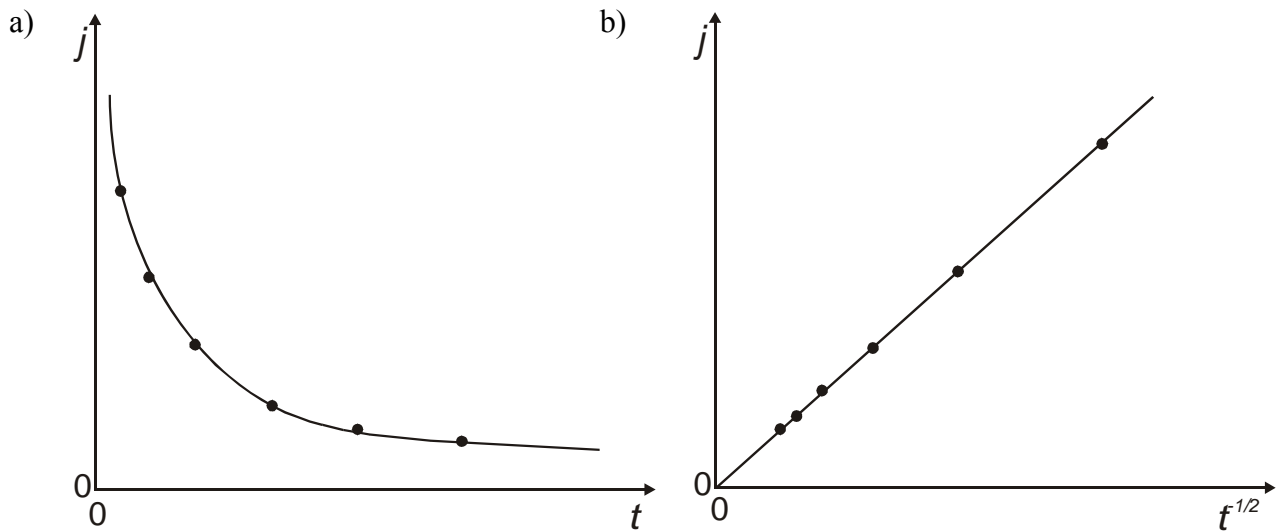


Slika 6.6. Promjena koncentracije kao funkcija udaljenosti od elektrodne površine za različita vremena polarizacije.

U vremenu $t = 0$ koncentracija na elektrodnoj površini jednaka je onoj u masi otopine, c_0 . Nakon što je narinut odgovarajući potencijal, a vrijeme $t > 0$, površinska koncentracija naglo pada zbog elektrodne reakcije i postaje zanemarivo mala u usporedbi s koncentracijom u masi otopine. Strujni tranzijent u uvjetima nestacionarne linearne difuzijske polarizacije iskazan je Cottrellovom jednadžbom (6.11):

$$j = nF \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c_0}{t^{1/2}} \quad (6.11)$$

Slike 6.7 a i b prikazuju strujni tranzijent u linearnom i polulogaritamskom sustavu. Iz nagiba pravca na slici 6.7 b može se izračunati difuzijska konstanta D .



Slika 6.7. Shematski prikaz a) ovisnosti gustoće struje o vremenu kod nestacionarne linearne difuzije pri potenciostatskoj polarizaciji elektrode, i b) gustoće struje u ovisnosti o korijenu recipročne vrijednosti vremena.

Zadatak:

- Izmjeriti strujni tranzijent (ovisnost struje o vremenu) pri nestacionarnim uvjetima na Pt elektrodi u otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ koncentracije $c = \text{_____ mol dm}^{-3}$, u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl
- Iz grafičke ovisnosti j_{gr} o $t^{-1/2}$ linearnom regresijom odrediti difuzijski koeficijent, D prema jednadžbi (6.17).

Izvedba mjerenja

Elektrolit:

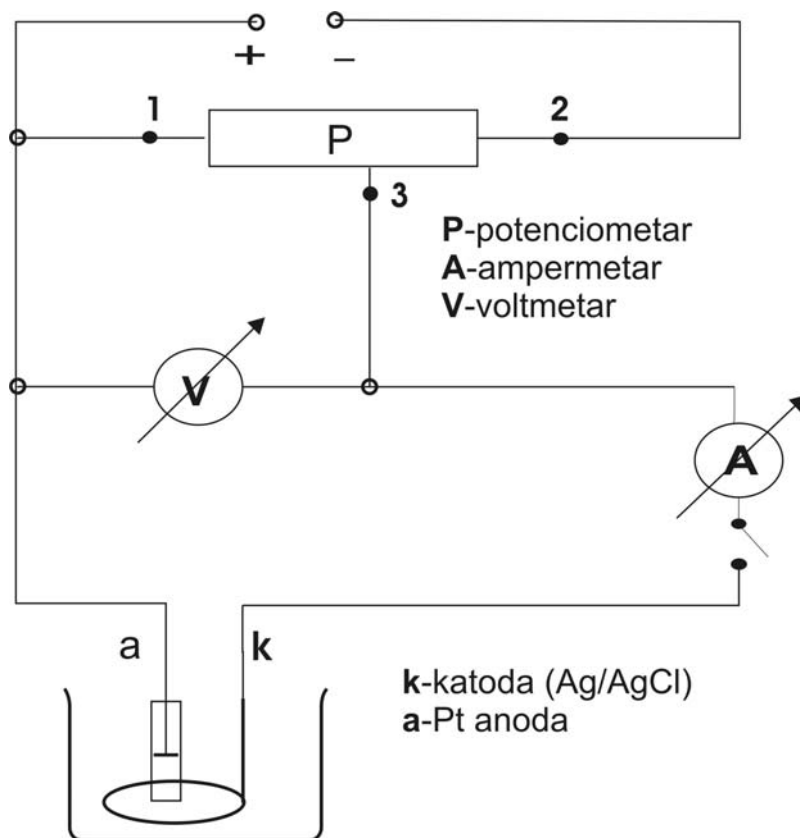
$0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl.

Elektrode:

Radna elektroda (anoda): platina u staklenoj cjevčici $A = 0,086 \text{ cm}^2$

Protuelektroda (katoda): klorirana Ag/AgCl elektroda koja je ujedno i referentna elektroda.

Strujni krug se spaja prema shemi na slici 6.8.



Slika 6.8. Shema aparature za snimanje struja-vrijeme tranzijenata u uvjetima nestacionarne linearne difuzije.

U elektrokemijski reaktor od 250 ml ulije se oko 100 ml zadane otopine. S istom otopinom oprezno se pipetom napuni okrenuta staklena cjevčica u kojoj se nalazi radna elektroda (slika 6.5) da bi se izbjegli zračni mjehurići. Zatim se elektroda oprezno okrene i pažljivo stavi u elektrokemijski reaktor.

Kad je aparatura spojena na akumulator prekidač mora ostati isključen. Pomoću potenciometra se namjesti potencijal na vrijednost 0,8 V prema Ag/AgCl elektrodi. Tijekom mjerenja treba vrijednost napona kontrolirati i po potrebi podešavati na taj iznos.

Skala mikroampermetra se postavi na mjerno područje $75 \mu\text{A}$. Nakon toga se istovremeno uključi prekidač i zaporna ura. Očitavanja vrijednosti prvih par minuta struja se očitava svakih 15 s jer se vrijednost struje vrlo brzo mijenja. Ukoliko kazaljka na ampermetru pokazuje premalu struju potrebno je povećati osjetljivost odabirom mjernog područja od $30 \mu\text{A}$, odnosno $15 \mu\text{A}$. Kad se struja počne sporije mijenjati vrijednosti se očitavaju svakih

30 s, odnosno svakih 60 s do kraja mjerenja. Mjerenje je gotovo kad se u tri uzastopna očitavanja struja razlikuje za manje od $0,1 \mu\text{A}$.

Očitane vrijednosti jakosti struje preračunaju se u gustoću struje (uzimajući u obzir površinu elektrode). Gustoće struje prikaže se grafički, a) u ovisnosti o vremenu i b) u ovisnosti o recipročnoj vrijednosti korijena vremena. Iz nagiba te ovisnosti treba odrediti difuzijski koeficijent, D za ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, prema Cottrellovoj relaciji.

Napomene:

1. Prije spajanja aparature na izvor struje (ispravljač) treba pozvati demonstratora ili asistenta da provjeri ispravnost spajanja.
2. Obratiti pažnju da prilikom punjenja cjevčice u kojoj je fiksirana Pt-anoda ne ostane mjehurić zraka u cjevčici, jer će se tada prekinuti strujni krug.
3. Nakon završetka mjerenja elektrode i elektrokemijski reaktor treba isprati destiliranom vodom.

Pitanja za ponavljanje

1. Kada se na elektrodi uspostavlja ravnotežni potencijal?
2. Što znači polarizirana elektroda i što je prenapon?
3. Zbog čega dolazi do pojave difuzijskog prenapona?
4. Kako se definiraju koncentracijski gradijent i debljina difuzijskog sloja u Nernstovoj aproksimaciji?
5. Kako se uspostavlja stacionarno stanje elektrodnog procesa pod difuzijskom kontrolom u ne miješanom elektrolitu?
6. Koja jednadžba omogućuje izračunavanje ovisnosti koncentracijskog profila aktivne vrste o vremenu kada se elektrodni proces odvija u nestacionarnim uvjetima pod utjecajem difuzije pri potenciostatskoj polarizaciji elektrode?
7. Kako struja i debljina Nernstovog difuzijskog sloja ovise o vremenu kod nestacionarne linearne difuzijske polarizacije pri potenciostatskoj polarizaciji elektrode?
8. Kakva je konstrukcija elektrode koja omogućava proučavanje fenomena nestacionarne linearne difuzijske polarizacije?
9. Opišite način mjerenja i shemu aparature za mjerenje nestacionarne linearne difuzijske polarizacije.

