

Reacción de reducción de oxígeno con el electrodo de disco de anillo giratorio

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones más estudiadas en el campo de la electrocatalisis. El ORR en electrolito ácido acuoso puede proceder a través de diferentes vías dependiendo de las condiciones de reacción. En la mayoría de los casos, la reacción deseada es el

proceso de 4 electrones que se muestra en **Ecuación 1**. Otras vías de reacción posibles incluyen las combinaciones de **Ecuaciones 2 y 3**, donde H_2O_2 se forma como un intermedio, y **Ecuaciones 2 y 4**, donde la reducción es incompleta.



Si el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se forma como producto o intermedio durante la ORR, puede

detectarse electroquímicamente a través de su reacción de oxidación, **Ecuación 5**.



RESUMEN

El ORR generalmente se estudia en condiciones hidrodinámicas usando un electrodo de trabajo giratorio (WE) para inducir convección forzada dentro de la celda electroquímica. Esta estrategia se aplica para lograr una densidad de corriente limitada de

transferencia de masa estable que, de lo contrario, puede ser difícil de mantener debido a la cinética lenta de la reacción. En esta nota de aplicación, se utiliza una configuración de electrodo de disco de anillo giratorio (RRDE) para estudiar el ORR.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se utilizó un potenciómetro/galvanómetro Autolab PGSTAT302N equipado con el módulo BA, un bipotenciómetro de modo dual, en combinación con el hardware Autolab RRDE. Las mediciones se llevaron a cabo en una configuración de cuatro electrodos utilizando la celda electroquímica Autolab RRDE.

Dado que las señales electroquímicas de los electrodos de Pt son sensibles a las impurezas del sistema, todos los componentes de la celda en contacto con el electrolito se limpian a fondo. El procedimiento de limpieza consiste en remojar los componentes en una solución diluida de H_2SO_4 con H_2O_2 , seguido de enjuague varias veces con agua hirviendo. Los electrodos de trabajo fueron el disco de platino (WE1) y el anillo de platino (WE2), ambos integrados en una única punta RRDE. Las puntas RRDE tienen una eficiencia de recolección teórica del 24,9% en función de la geometría del disco y el anillo. La determinación de la eficiencia de recolección experimental y el significado del valor teórico de la eficiencia de recolección están fuera del alcance de esta nota de aplicación. El contraelectrodo (CE) era

una lámina de platino y el electrodo de referencia (RE) era un electrodo Ag/AgCl de doble unión con solución acuosa de KCl 3 M en el compartimento interior y el electrolito de trabajo (0.5 M H_2SO_4) en el compartimento exterior. Tanto el CE como el RE se insertaron en la celda a una altura ligeramente superior a la del fondo de la punta del electrodo RRDE para evitar perturbar el perfil de flujo hidrodinámico. El electrolito 0.5 M H_2SO_4 fue purgado con alta pureza O_2 gas durante quince minutos antes de comenzar los experimentos para alcanzar una concentración saturada de O_2 disuelto. Durante la medición, una manta de gas O_2 se mantuvo sobre la superficie del electrolito para asegurar que la concentración del O_2 disuelto permanezca estable. El procedimiento experimental *barrido lineal hidrodinámico con RRDE* se aplicó utilizando el software NOVA. En el disco, la escalera de voltamperometría lineal pasa de 0,70 a -0,20 V vs. Se aplicaron Ag/AgCl con varias velocidades de rotación de electrodos (ω). En el anillo, el potencial se fijó en 1,00 V y se registró la respuesta actual.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Figura 1 muestra los resultados de un experimento típico de ORR RRDE. Las curvas azules corresponden a la corriente en el disco Pt (WE1) mientras el E se barre de 0,70 a -0,20 V a una velocidad de exploración de 50 mV s⁻¹ con varias tasas de rotación de electrodos

(ω). Las curvas rojas corresponden a la señal de corriente en el anillo Pt (WE2), cuyo potencial está fijado en un valor de 1,00 V, al mismo valor ω como el disco.

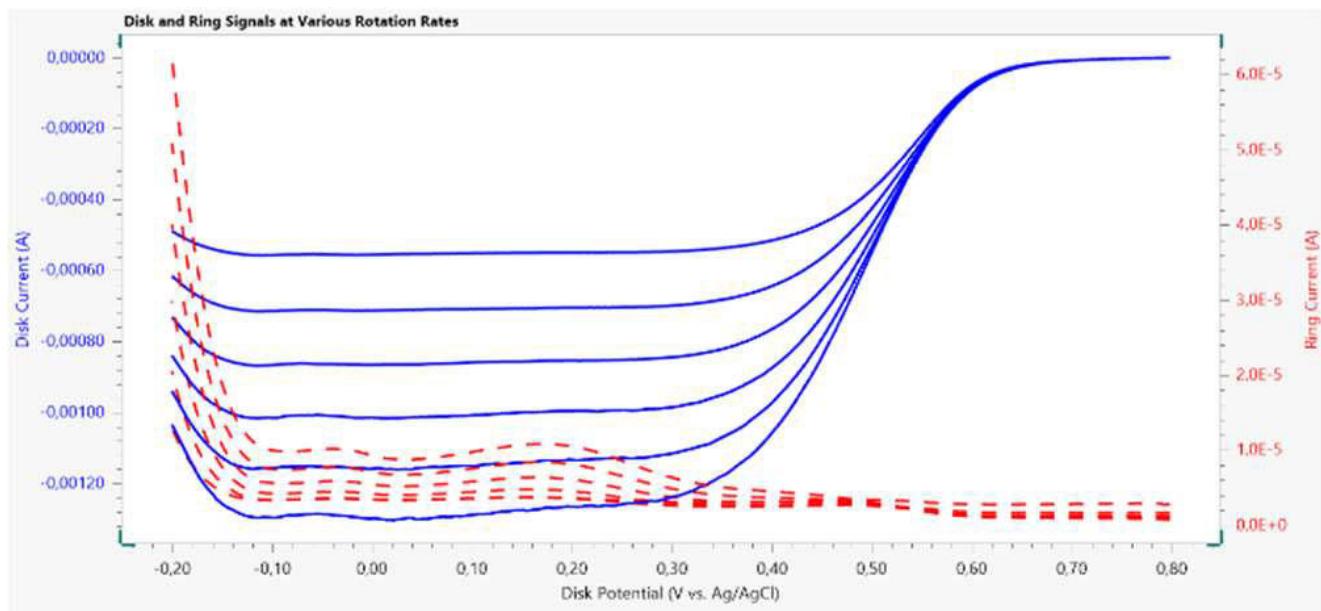


Figure 1. Gráfico de los datos actuales del disco (líneas continuas azules) y del anillo (líneas discontinuas rojas) frente al potencial del disco, recopilados durante el estudio hidrodinámico RRDE de la ORR utilizando un disco de Pt y un anillo de Pt.

Los valores variaron entre 500 y 3000 RPM; Ellos eran elegido con una relación de raíz cuadrada para intuitivo representación en el diagrama de Levich. Como el potencial en el disco se barre de valores altos a bajos, el inicio de ORR da lugar a una señal negativa (catódica) que es observable en aproximadamente 0,65 V.

La corriente aumenta con el potencial decreciente y luego alcanza una región de meseta en aproximadamente $E = 0,20$ V a $-0,10$ V. Esta meseta también se conoce como la región limitada de transferencia de masa de el perfil de voltametría donde la velocidad de la reacción ORR es limitada por la disponibilidad de oxígeno en la superficie del electrodo. La corriente catódica aumenta en magnitud con el aumento ω según la relación de Levich. En el potencial más bajo (es decir, inferiores a $-0,10$ V), la corriente catódica disminuye en magnitud como la adsorción de hidrógeno en el Pt la superficie del electrodo interfiere con el ORR. El potencial en el anillo está fijo a 1,00 V, por lo que el eje X del gráfico en **Figura 1** no se aplica a los datos del anillo. Aunque el el potencial del anillo es fijo, la señal actual en el anillo cambia a medida que se barre el potencial del

disco. Esto es porque el disco y el anillo están muy cerca uno del otro (hay una separación de 375 entre el disco y el anillo). Por lo tanto, el entorno químico en el disco influye en la anillo. A medida que se reduce el oxígeno en el disco, los productos de reacción, como H_2O_2 , se difunde desde el disco al anillo y puede experimentar una reacción adicional. La oxidación de H_2O_2 da lugar a una señal de corriente positiva (anódica) y por lo tanto la corriente en el anillo es indicativo de H_2O_2 producción en el disco. los corriente anódica en el anillo aumenta a medida que el potencial del el disco se barre a valores bajos que dan lugar a ORR a una tasa significativa. Cuando la corriente del disco está limitada por la masa transferencia (región de meseta de las curvas azules), la corriente correspondiente a H_2O_2 la oxidación en el anillo continúa a una valor relativamente estable. Cuando la corriente del disco catódico disminuye debido a la presencia de hidrógeno adsorbido en su superficie, la corriente del anillo aumenta bruscamente; esto indica un cambio en el mecanismo ORR donde una mayor proporción de la reacción ahora está siguiendo un camino que favores H_2O_2 producción.

Figura 2 muestra los diagramas de Levich y Koutecký-Levich para el ORR que demuestran la relación entre

la corriente y la velocidad de rotación a un potencial fijo.

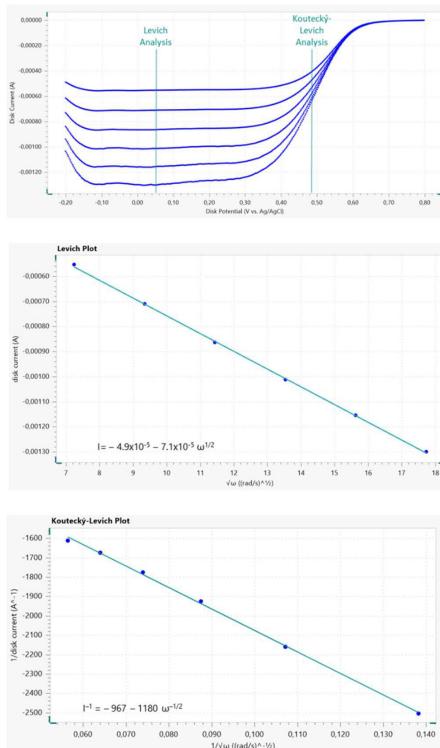


Figure 2. Perfiles de voltamperometría de barrido lineal (arriba) del electrodo de disco a varias velocidades de rotación; se indica el valor potencial para los análisis de Levich y Koutecký-Levich. Gráficos de Levich (centro) y Koutecký-Levich (abajo).

Cuando el valor potencial se selecciona dentro de la meseta límite de transferencia de masa de i vs. E

curvas, el gráfico de Levich sigue una relación lineal de acuerdo con **Ecuación 6**.

$$i_l = 0.62 \times A n F D^{2/3} v^{-1/6} C \sqrt{\omega} \quad 6$$

6

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Cuando el potencial se selecciona de la región donde la corriente está bajo una combinación de control

cinético y de transferencia de masa, la gráfica de Koutecký-Levich es lineal de acuerdo con **Ecuación 7**.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 \times A n F D^{2/3} v^{-1/6} C \sqrt{\omega}}$$

7

Para ambos **Ecuaciones 6** y **7**, las variables se definen como:

$A (cm^2)$ es el área geométrica del disco

$F (= 96485 C mol^{-1})$ es la constante de Faraday

$D (cm^2 s^{-1})$ es el coeficiente de difusión del O_2 en el electrolito

$v (cm^2 s^{-1})$ es la viscosidad cinemática del electrolito
 $C (mol cm^{-3})$ es la concentración de O_2 en el electrolito
 $\omega (rad s^{-1})$ es la frecuencia angular de rotación
 n es el número de electrones involucrados en la reacción

Las gráficas de Levich y Koutecký-Levich se pueden ajustar mediante regresión lineal para calcular las pendientes y las intersecciones. Para el gráfico de Koutecký-Levich, la corriente cinética i_k se calcula a partir del intercepto en y que es igual a $1/i_k$. De

acuerdo a **ecuación 8**, los i_k el valor se puede relacionar con la constante de velocidad para la transferencia de electrones. Para poder **ecuación 8** a aplicar, el número de electrones involucrados en la reacción debe ser conocido

$$i_k = nFAkC$$

8

La información sobre la vía mecanicista dominante en un valor potencial dado se puede dilucidar en función de la presencia de H_2O_2 detectado en el anillo (WE2). Los datos presentados en **Figura 1** indica que ORR procede a través de una mezcla de las rutas de cuatro y dos electrones en valores potenciales dentro de la meseta limitada de transferencia de masa. A valores de potencial inferiores a -0.10 V, el mecanismo de dos electrones se vuelve dominante, como lo demuestra el aumento de H_2O_2 detectado en el anillo.

Es posible calcular el coeficiente de difusión de oxígeno en el sistema utilizando el valor de la pendiente de la regresión lineal aplicada a la gráfica de Levich en **Figura 2**. Las variables relativas al sistema que se requieren para este cálculo se enumeran en

tabla 1. la concentración de O_2 en el electrolito se supone que es igual a su solubilidad; en otras palabras, la solución está saturada. Este experimento produce un valor de coeficiente de difusión para el oxígeno en el electrolito de $7.6 \text{ m}i^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ cuando se supone un proceso de cuatro electrones y $2.2 \text{ m}i^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ cuando se supone que se transfieren dos electrones. En realidad, ambos procesos contribuyen a la señal electroquímica medida. El valor del coeficiente de difusión es alto en comparación con un valor de la literatura de $1.4 \text{ m}i^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (ver referencias). Esta propiedad es sensible a parámetros experimentales como la concentración de O_2 en el electrolito, que probablemente sea la fuente más importante de incertidumbre en esta medición.

Tabla 1. Variables del sistema para la reacción de reducción de oxígeno en 0.5 M H₂SO₄ electrolito a temperatura ambiente.

Parámetro	Valor	Unidad
Viscosidad cinemática	0,010	cm ² s ⁻¹
Solubilidad de O ₂	1.1E-6	mol cm ⁻³
Área geométrica del electrodo	0,20	cm ²

CONCLUSIONES

En esta nota de aplicación, se utilizó el sistema Autolab RRDE para estudiar la reacción de reducción de oxígeno con un electrodo de disco de Pt/anillo de Pt. los H₂O₂ formado en el electrodo de disco durante la detección de ORR en el electrodo de anillo; su presencia se utilizó como indicador de la vía de reacción. Los gráficos de Levich y Koutecký-Levich se

ajustaron mediante regresión lineal. Las ecuaciones resultantes se pueden utilizar para calcular el coeficiente de difusión, O₂ en el electrolito, el número de electrones transferidos durante la reacción y la constante de velocidad para la transferencia de electrones.

REFERENCIAS

1. N / A Anastasijevic et al. *j Electroanal. química* 229 (1987) 305
2. Nenad M. Markovic et al. *j Química Física*. 99 (1995) 3411
3. Carlos M Sánchez-Sánchez y Allen J. Bardo. *Anal. química* 81 (2009) 8094
4. Francisco J. Vidal-Iglesias et al. *electroquímica común* 15 (2012) 42.
5. alfredo b Anderson. *Electrocatal.* 3 (2012) 176.
6. K-L. Hsueh et al. *Electroquímica Acta*. 28 (1983) 691.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciómetro/galvanómetro base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciómetro se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.



Autolab PGSTAT302N

Este potenciómetro/galvanómetro de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



Célula de electrocatálisis Autolab RRDE

La célula Autolab RRDE es una célula electroquímica completa diseñada para experimentos bajo convección forzada con el Autolab RRDE (o Autolab RDE2). El kit se compone de un recipiente de vidrio con un volumen de 300 mL, dotado de una envoltura termostática para la regulación de temperatura.

Todas las partes que pueden entrar en contacto con la solución se pueden limpiar en condiciones agresivas, lo que hace que esta célula sea apropiada para experimentos de electrocatálisis típicos o medidas de electroquímica interfacial sensible.



Electrodo de disco-anillo rotatorio

El Autolab RRDE es un electrodo de disco-anillo rotatorio de bajo ruido que se puede utilizar para realizar medidas electroquímicas en condiciones hidrodinámicas controladas. El módulo de electrodo de anillo y disco permite detectar productos intermedios de reacción *in situ* mediante experimentos de recogida.

El Autolab RRDE utiliza 2 contactos de mercurio idénticos con poca fricción para las medidas de bajo ruido y puede utilizarse con cualquier potenciómetro/galvanómetro Autolab equipado con el BA, módulo de bipotenciómetro de modo dual.

El régimen de revoluciones del RRDE se controla manualmente con el botón situado en la parte anterior de la unidad de control del motor. El RRDE también puede controlarse remotamente con el software Autolab. El régimen de revoluciones puede variar continuamente entre 100 y 10 000 rpm con una resolución de 1 rpm.



Software avanzado para la investigación
electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los aparatos de Autolab con la interfaz USB.

Este paquete, creado por electroquímicos para electroquímicos y que integra más de 2 décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad al potenciómetro/galvanómetro de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de procedimientos flexible y potente
- Visión conjunta y clara de los datos importantes en tiempo real
- Potentes herramientas de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de manejo de líquidos de Metrohm

[Descargue la última versión de NOVA](#)