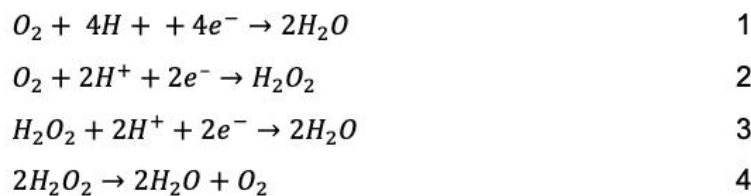


# Reazione di riduzione dell'ossigeno con l'elettrodo a disco ad anello rotante

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è una delle reazioni più studiate nel campo dell'elettrocatalisi. L'ORR nell'elettrolita acido acquoso può procedere attraverso percorsi diversi a seconda delle condizioni di reazione. Nella maggior parte dei

casi, la reazione desiderata è il processo a 4 elettroni mostrato nell'**Equazione 1**. Altre possibili vie di reazione includono le combinazioni delle **Equazioni 2 e 3**, dove  $\text{H}_2\text{O}_2$  è formato come intermedio, e **Equazioni 2 e 4**, dove la riduzione è incompleta.



Se perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) si forma come prodotto o intermedio durante l'ORR, può essere

rilevato elettrochimicamente attraverso la sua reazione di ossidazione, **Equazione 5**.



L'ORR è generalmente studiato in condizioni idrodinamiche utilizzando un elettrodo di lavoro rotante (WE) per indurre la convezione forzata all'interno della cella elettrochimica. Questa strategia viene applicata per ottenere una densità di corrente

limitata a trasferimento di massa stabile che potrebbe altrimenti essere difficile da mantenere a causa della lenta cinetica della reazione. In questa Application Note, per studiare l'ORR viene utilizzato un elettrodo a disco rotante (RRDE).

## CONDIZIONI DI ANALISI

Un potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N dotato del modulo BA, un bipotenziostato dual-mode, è stato utilizzato in combinazione con l'hardware Autolab RRDE. Le misurazioni sono state eseguite in una configurazione a quattro elettrodi utilizzando la cella elettrochimica Autolab RRDE.

Poiché i segnali elettrochimici degli elettrodi Pt sono sensibili alle impurità del sistema, tutti i componenti della cella a contatto con l'elettrolita sono stati accuratamente puliti. La procedura di pulizia consiste nell'ammollare i componenti in una soluzione diluita  $\text{H}_2\text{CO}_3$  insieme a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguito dal risciacquare più volte con acqua bollente. Gli elettrodi di lavoro erano il disco Pt (WE1) e l'anello Pt (WE2), entrambi incorporati in un'unica punta RRDE. Le punte RRDE hanno un'efficienza di raccolta teorica del 24,9% in base alla geometria del disco e dell'anello. La determinazione dell'efficienza di raccolta sperimentale e il significato del valore teorico dell'efficienza di raccolta non rientrano nell'ambito della presente Application Note. Il contro elettrodo (CE) era un foglio di platino e l'elettrodo di riferimento

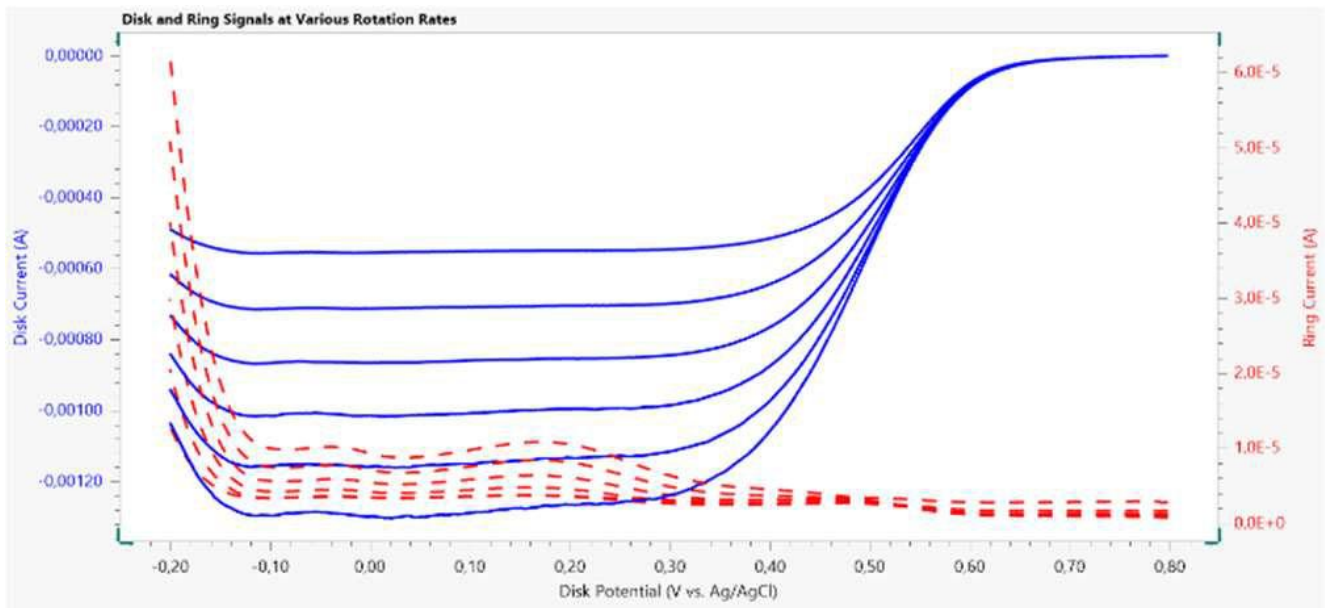
(RE) era un elettrodo Ag/AgCl a doppia giunzione con una soluzione acquosa di KCl 3 M nel compartimento interno e l'elettrolita di lavoro ( $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) nel vano esterno. Sia il CE che il RE sono stati inseriti nella cella ad un'altezza leggermente superiore a quella del fondo della punta dell'elettrodo RRDE per evitare di disturbare il profilo del flusso idrodinamico. Il  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  elettrolita è stato spurgato con gas  $\text{O}_2$  ad elevata purezza per quindici minuti prima di iniziare gli esperimenti in modo da raggiungere una concentrazione satura di disciolto  $\text{O}_2$ . Durante la misurazione, una coperta di gas  $\text{O}_2$  è stata mantenuta sulla superficie dell'elettrolita per garantire che la concentrazione di disciolto  $\text{O}_2$  rimasto stabile.

La procedura sperimentale *hydrodynamic linear sweep with RRDE* è stata applicata utilizzando il software NOVA. Al disco, sono state applicate scale di voltammetria lineare da  $0,70$  a  $-0,20 \text{ V}$  rispetto a Ag/AgCl con varie velocità di rotazione degli elettrodi ( $\omega$ ). All'anello, il potenziale è stato fissato a  $1,00 \text{ V}$  e la risposta in corrente è stata registrata.

## RISULTATI DI ANALISI

La **figura 1** mostra i risultati di un tipico esperimento ORR RRDE. Le curve blu corrispondono alla corrente al disco Pt (WE1) poichè  $E$  viene spostato da  $0,70$  a  $-0,20 \text{ V}$  con una velocità di scansione di  $50 \text{ mV s}^{-1}$  con

varie velocità di rotazione degli elettrodi ( $\omega$ ). Le curve rosse corrispondono al segnale di corrente all'anello Pt (WE2), il cui potenziale è fissato ad un valore di  $1,00 \text{ V}$ , allo stesso valori come il disco.



**Figure 1.** Grafico dei dati correnti del disco (linee continue blu) e dell'anello (linee tratteggiate rosse) rispetto al potenziale del disco, raccolti durante lo studio idrodinamico RRDE dell'ORR utilizzando un disco Pt e un anello Pt.

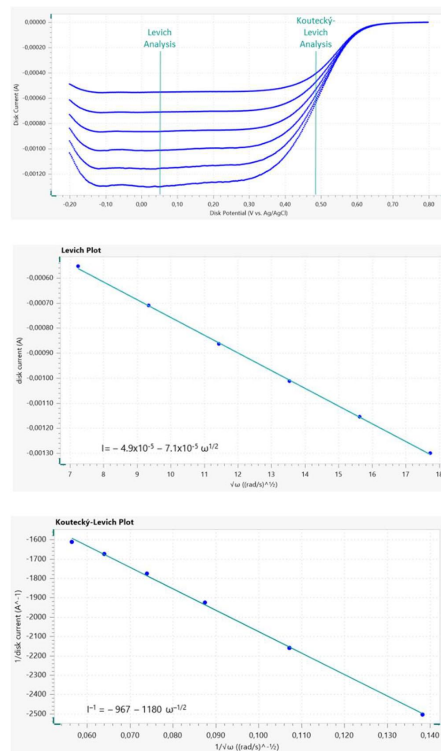
I valori  $\omega$  variavano tra 500 e 3000 RPM; scelti con una relazione di radice quadrata per intuitiva rappresentazione sulla trama di Levich. Come il potenziale sul disco viene spostato da valori alti a valori bassi, si verifica l'insorgenza di ORR a segnali negativi (catodici) osservabili a circa 0,65 V.

La corrente aumenta al diminuire del potenziale quindi raggiunge una regione dell'altopiano a circa  $E =$  da 0,20 V a -0,10 V. Questo l'altopiano è anche noto come la *regione limitata del trasferimento di massa del profilo voltammetrico* dove è la velocità della reazione ORR limitata dalla disponibilità di ossigeno sulla superficie dell'elettrodo. La corrente catodica aumenta di intensità con l'aumentare  $\omega$  secondo la relazione di Levich. Al potenziale più basso (cioè inferiori a -0,10 V), la corrente catodica diminuisce in grandezza come l'adsorbimento di idrogeno sul Pt la superficie dell'elettrodo interferisce con l'ORR. Il potenziale a l'anello è fissato a 1,00 V, quindi l'asse X del grafico in **Figura 1** non si applica ai dati dell'anello. Sebbene il potenziale dell'anello è fisso, il segnale di corrente sull'anello cambia quando il potenziale del disco viene spazzato. Questo perché il

disco e l'anello sono molto vicini l'uno all'altro (c'è una separazione di 375  $\mu\text{m}$  tra il disco e l'anello). Pertanto, l'ambiente chimico del disco influenza il squillare. Quando l'ossigeno si riduce al disco, i prodotti di reazione, come  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diffuso dal disco all'anello può subire un'ulteriore reazione. L'ossidazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  dà vita a un segnale di corrente positivo (anodico) e quindi la corrente dell'anello è indicativa di produzione  $\text{H}_2\text{O}_2$  sul disco. La corrente anodica sull'anello aumenta con il potenziale del disco che viene spostato su valori bassi che danno origine a ORR ad una velocità significativa. Quando la corrente del disco è limitata dalla massa trasferimento (regione dell'altopiano delle curve blu), la corrente corrispondente a  $\text{H}_2\text{O}_2$  l'ossidazione all'anello continua ad un valore relativamente stabile. Quando la corrente del disco catodico diminuisce per la presenza di idrogeno adsorbito su di esso, la corrente dell'anello aumenta bruscamente; questo indica a cambiamento nel meccanismo ORR in cui una percentuale maggiore di la reazione sta ora seguendo un percorso che favorisce la produzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La **figura 2** mostra i grafici Levich e Koutecky-Levich

per ORR che dimostrano la relazione tra la corrente e la velocità di rotazione a potenziale fisso.



**Figure 2.** Profili di voltammetria a scansione lineare (in alto) dall'elettrodo a disco a varie velocità di rotazione; viene indicato il valore potenziale per le analisi di Levich e Koutecký-Levich. Complotti Levich (al centro) e Koutecký-Levich (in basso).

Quando il valore del potenziale viene selezionato all'interno del plateau di limitazione del trasferimento

di massa delle curve  $i$  vs.  $E$ , il grafico di Levich segue una relazione lineare secondo l'Equazione 6.

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

Quando il potenziale è selezionato dalla regione in cui la corrente è sotto un misto di controllo cinetico e di

trasferimento di massa, il diagramma di Koutecký-Levich è lineare secondo l'Equazione 7.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 \times AnFD^{2/3}v^{-1/6}C\sqrt{\omega}} \quad 7$$

Per entrambi **Equazioni 6 e 7**, le variabili sono definite come:

- A (cm<sup>2</sup>) è l'area geometrica del disco
- F (= 96485 C mol<sup>-1</sup>) è la costante di Faraday
- D (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) è il coefficiente di diffusione dell'O<sub>2</sub> nell'elettrolita

I grafici Levich e Koutecky-Levich possono essere adattati utilizzando la regressione lineare per calcolare le pendenze e le intercettazioni. Per il diagramma di Koutecky-Levich, la corrente cinetica  $i_k$  è calcolata dall'intercetta  $y$  che è uguale a  $1/k$ .

- $\nu$  (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) è la viscosità cinematica dell'elettrolita
- C (mol cm<sup>-3</sup>) è la concentrazione di O<sub>2</sub> nell'elettrolita
- $\omega$  (rads<sup>-1</sup>) è la frequenza angolare di rotazione
- $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione

Secondo l'**Equazione 8**, il valore  $i_k$  può essere correlato alla costante di velocità per il trasferimento di elettroni. Per applicare l'**Equazione 8**, il numero di elettroni coinvolti nella reazione  $n$  deve essere conosciuto.

$$i_k = nFAkC$$

**8**

Le informazioni sul percorso meccanicistico dominante a un dato valore potenziale possono essere chiarite in base alla presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rilevato all'anello (WE2). I dati presentati in **Figura 1** indicano che l'ORR procede attraverso una miscela dei percorsi a quattro e due elettroni a valori potenziali all'interno del plateau limitato di trasferimento di massa. Ai valori di potenziale inferiori a -0,10 V il meccanismo a due elettroni diventa dominante, come evidenziato dall'aumento di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rilevato sull'anello.

È possibile calcolare il coefficiente di diffusione dell'ossigeno nel sistema utilizzando il valore della pendenza dalla regressione lineare applicata nel grafico di Levich in **figura 2**. Le variabili relative al sistema necessarie per questo calcolo sono elencate

in **Tabella 1**. La concentrazione di O<sub>2</sub> nell'elettrolita si presume sia uguale alla sua solubilità; in altre parole la soluzione è satura. Questo esperimento produce un valore del coefficiente di diffusione per l'ossigeno nell'elettrolita di  $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  quando si assume un processo a quattro elettroni e  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  supponendo che due elettroni vengano trasferiti. In realtà, entrambi i processi contribuiscono al segnale elettrochimico misurato. Il valore del coefficiente di diffusione è elevato se confrontato con un valore di letteratura di  $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (vedi riferimenti). Questa proprietà è sensibile ai parametri sperimentali come la concentrazione di O<sub>2</sub> nell'elettrolita, che è probabilmente la fonte di incertezza più significativa in questa misurazione.

**Tabella 1.** Variabili di sistema per la reazione di riduzione dell'ossigeno in 0,5 M H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elettrolita a temperatura ambiente.

Parametro	Valore	Unità
Viscosità cinematica	0,010	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Solubilità di O <sub>2</sub>	1.1E-6	mol cm <sup>-3</sup>
Area geometrica dell'elettrodo	0,20	cm <sup>2</sup>

## CONCLUSIONI

In questa Application Note, il sistema Autolab RRDE è stato utilizzato per studiare la reazione di riduzione dell'ossigeno con un elettrodo a disco/Pt ad anello. L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si è formato all'elettrodo a disco durante l'ORR che è stato rilevato all'elettrodo ad anello; la sua presenza è stata utilizzata come indicatore della via di

reazione. I grafici di Levich e Koutecky-Levich sono stati adattati utilizzando la regressione lineare. Le equazioni risultanti possono essere utilizzate per calcolare il coefficiente di diffusione O<sub>2</sub> nell'elettrolita, il numero di elettroni trasferiti durante la reazione e la velocità costante per il trasferimento di elettroni.

## RIFERIMENTI

1. N / A Anastasijevic et al. J. elettroanale. Chimica. 229 (1987) 305
2. Nenad M. Markovic et al. J. Phys Chem. 99 (1995) 3411
3. Carlos M. Sánchez-Sánchez e Allen J. Bard. Anale. Chimica. 81 (2009) 8094
4. Francisco J. Vidal-Iglesias et al. elettrochimica. Comune. 15 (2012) 42.
5. Alfredo B. Anderson. elettrocatal. 3 (2012) 176.
6. K-L. Hsueh et al. Elettrochimica Acta. 28 (1983) 691.

## CONTACT

Metrohm Italiana Srl  
Via G. Di Vittorio, 5  
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

## CONFIGURAZIONE



### Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



### Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



### Cella Autolab RRDE per elettrocatalisi

La cella Autolab RRDE è una cella elettrochimica completa progettata per esperimenti in convezione forzata con Autolab RRDE (o Autolab RDE 2). Il kit comprende un recipiente in vetro con un volume di 300 mL, munito di un rivestimento termostatico per il controllo della temperatura.

Tutte le parti che possono venire a contatto con la soluzione possono essere pulite in condizioni aggressive, rendendo la cella adatta a esperimenti di elettrocatalisi tipici o a misure sensibili dell'elettrochimica interfacciale.



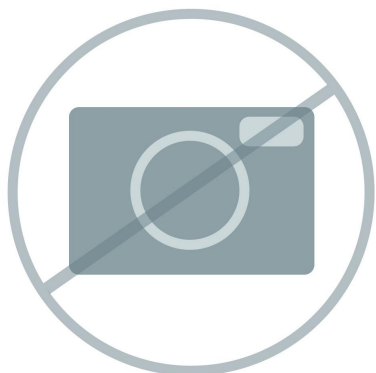
### Elettrodo ad anello-disco rotante

L'Autolab RRDE è un elettrodo ad anello-disco rotante a bassa rumorosità che può essere utilizzato per eseguire misure elettrochimiche in condizioni idrodinamiche controllate. L'insieme di elettrodo ad anello e disco fornisce i mezzi per rilevare gli intermedi di reazione in situ attraverso esperimenti di raccolta.

L'Autolab RRDE utilizza 2 contatti in mercurio senza attrito identici per misure a bassa rumorosità e può essere utilizzato con qualsiasi potenziostato/galvanostato Autolab munito di BA, il modulo bipotenziostato dual-mode.

La velocità di rotazione dell'RRDE è controllata manualmente con il pulsante sulla parte anteriore dell'unità di controllo del motore. L'RRDE può anche essere controllato da remoto con il software Autolab. La velocità di rotazione può essere variata in continuo tra 100 e 10.000 rpm con una risoluzione di 1 rpm.





### Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plottaggio
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling