

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Vladimir E. Tanasković

**Ispitivanje redukcije kiseonika na
polikristalnoj platinskoj elektrodi u
tečnim sistemima voda-aprotični
rastvarač**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Vladimir E. Tanasković

**Investigation of oxygen reduction on
polycrystalline platinum electrode in
liquid water-aprotic solvent systems**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentori:

dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Prof. dr Slavko Mentus, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Biljana Šljukić Paunković, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

Datum odbrane:

Ova disertacija je rađena na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Naslov doktorske disertacije:

**ISPITIVANJE REDUKCIJE KISEONIKA NA POLIKRISTALNOJ
PLATINSKOJ ELEKTRODI U TEČNIM SISTEMIMA VODA-APROTIČNI
RASTVARAČ**

Izvod

Voltametrijskom metodom je ispitivana elektrohemijska redukcija kiseonika u sistemima voda-aprotični rastvarač zasićenim azotom ili kiseonikom. Kao aprotični rastvarači korišćeni su: dimetilsulfoksid (DMSO), dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF) i propilenkarbonat (PC). U oblastima sastava bogatim vodom, opaženo je smanjenje napona razlaganja, koje je pripisano efektu sprečavanja stvaranja oksida platine na reakciju izdvajanja kiseonika. Poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti granične gustine struje reakcije redukcije kiseonika sa vrednostima izračunatim iz Levich-ove jednačine, potvrđeno je da se reakcija redukcije kiseonika u rastvorima koji sadrže dimetilsulfoksid (DMSO) i vodu odvija po četvoroelektronskom mehanizmu u opsegu molских udela od 0 do 70 mol %, dok se u oblasti sa većim vrednostima molskog udela DMSO presudan uticaj kombinacije efekata prelaska na jednoelektronski mehanizam reakcije i pasivizacije elektrode. U drugim ispitivanim rastvorima je primećen sličan efekat prelaska sa četvoroelektronskog mehanizma na jednoelektronski i pasivizacije elektrode pri povećanju molskog udela aprotičnog rastvarača.

DMSO je ispitivan kao modifikator elektrokatalitičke aktivnosti Pt. Elektrohemijska merenja izvedena korišćenjem polikristalne Pt disk elektrode u 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄ u smeši H₂O-DMSO ukazuju da je oksidacija površine platine i adsorpcija bisulfata sprečena adsorpcijom DMSO. U rastvorima zasićenim kiseonikom, uočeno je da je početni potencijal reakcije redukcije kiseonika pomeren ka pozitivnijim potencijalima, dok je na višim katodnim nadnaponima kinetika redukcije kiseonika nešto ometena u

prisustvu DMSO. Ipak, u rastvoru koji sadrži 1 vol % DMSO, veća specifična aktivnost reakcije redukcije kiseonika na Pt elektrodi je izmerena u odnosu na vodeni rastvor. Takođe je potvrđeno da je adsorpcija DMSO blokira reakciju oksidacije etanola u celom opsegu potencijala u kome dolazi do reakcije redukcije kiseonika. Predloženo je da korišćenje modifikatora površine zasnovano na jako adsorbovanim molekulima može da bude opšti put za dobijanje visoko selektivnih elektrokatalitičkih površina.

Ključne reči: tetrahidrofuran, dimetilsulfoksid, acetonitril, propilenkarbonat, dimetilformamid, voda, smeše, ciklovoltometrija

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Elektrohemija

UDK broj: 544.6

Title:

**OXYGEN REDUCTION INVESTIGATION ON PLATINIUM-POLY
ELECTRODE IN LIQUID WATER-APROTIC SOLVENT SYSTEMS**

Abstract:

Electrochemical reduction of oxygen in the water - aprotic solvent, saturated with nitrogen or oxygen was investigated by voltammetric method. Dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), tetrahydrofuran (THF) and propylene carbonate (PC) was used as aprotic solvent. In areas rich in water, decrease of voltage potential was observed, which is attributed to the effect of preventing the creation of platinum oxide by oxygen evolution reaction. By comparing the experimentally obtained values of limited current density of oxygen reduction reaction with the values calculated from the Levich equation, it was confirmed that the oxygen reduction reaction in solutions containing DMSO and water takes place at 4 electron path mechanism in the range of mole fractions from 0 to 70 mol %, while in areas with higher mole fractions of DMSO, decisive influence of the combination of the effects of the transition to the single electron reaction mechanism and the electrode passivation are observed. In other investigated solutions similar effect of moving from 4-electron to single electron path and passivation of the electrode at increasing mole fraction of aprotic solvents was observed.

DMSO has been investigated as a modifier of the electrocatalytic activity of Pt. Electrochemical measurements were performed using a polycrystalline Pt disk electrode in a solution in which $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in H_2O - DMSO mixture indicate that the adsorption of bisulfate prevented adsorption of DMSO. In solutions saturated with oxygen, it was observed that the initial reaction of oxygen reduction potential shifted to more positive potentials, whereas at higher cathodic overvoltage of oxygen reduction kinetics was slightly retarded in the presence of DMSO. However, in a solution containing 1 % DMSO, the higher specific activity of the oxygen reduction reaction at the Pt electrode was measured with respect to the aqueous solution. It was also

confirmed that the adsorption of DMSO block the reaction of ethanol oxidation in the whole potential range in which oxygen reduction reaction occurs. It is proposed that using surface modifier based on strongly adsorbed molecules may be a general way for obtaining highly selective electrocatalytic surface.

Key words: tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, propylene carbonate, dimethylformamide, water, mixtures, cyclovoltammetry

Spisak korišćenih oznaka i skraćenica

η	nadnapon
μ_k	stehiometrijski koeficijent
A	empirijski koeficijent u Tafelovoj jednačini – odsečak na apscisi Tafelov prave
b	empirijski koeficijent u Tafelovoj jednačini – nagib Tafelove prave
J	gustina struje
S	separacioni faktor
c_{H^+}	koncentracija vodoničnih jona
k_A, k_B, k_C, k_{-A}	konstante brzina reakcija A, B, C, -A
Δ	debljina difuzionog sloja
N	kinematička viskoznost
θ_H	stepen pokrivenosti vodonikovim ad-atomima
B	faktor asimetrije dvojnog sloja
F	Faradejeva konstanta
R	univerzalna gasna konstanta
T	apsolutna temperatura
T	Temperatura izražena u °C
ϕ_r	ravnotežni potencijal
$\Delta\phi$	razlika potencijala elektrode i potencijala u unutrašnjosti rastvora
v_A, v_B	brzine reakcija A i B
Ψ	razlika potencijala reaktanta između dubine rastvora i spoljne Helmholtzove ravni
ψ'	razlika potencijala elektrode i potencijala u dubini rastvora
ΔE	razlika potencijala
$\Delta\phi$	izlazni rad
M	molekulska masa
P	gustina
V_M	molarna zapremina
η_V	koeficijent viskoznosti
DN	donorski broj
AN	akceptorski broj
ϵ_r	relativna dielektrična propustljivost
μ	dipolni momenat
SHE	standardna vodonična elektroda
RHE	reverzibilna vodonična elektroda
NHE	normalna vodonična elektroda
pK_{SH}	konstanta ravnoteže autoprotolize
DMSO	dimetil sulfoksid
AcN	Acetonitril
PC	propilen karbonat
SCE	zasićena kalomelska elektroda
D	difuzioni koeficijent
BL	γ -butirolakton
DME	Dimetoksietan

2Me-THF	2-metil furan
THF	tetrahidrofuran
TBA ⁺	tetrabutil amonijum katjon
TAA ⁺	tetraalkil amonijum katjon
TAP ⁺	tetraalkil fosfonijum katjon
XPS	fotoelektronska spektroskopija X zraka (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
EDAX	energetski disperzivna analiza X zraka (Energy Dispersive Spectroscopy)
EQCM	elektrohemijski mikrobilans kvarcnog kristala (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
FTIR	infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
DEMS	diferencijalna elektrohemijaska masena spektroskopija
ESR	elektronska spinska rezonanca
DMC	dimetil karbonat
EC	etilen karbonat
TAB	teflonizovana acetilenska čađ (Teflonized Acetylene Black)
MF	metil format
S ₀₂	rastvorljivost kiseonika

SADRŽAJ

1	<i>PREGLED LITERATURE</i>	1
1.1	Elektrohemijsko izdvajanje i jonizacija vodonika	1
1.1.1	Mehanizam reakcije izdvajanja vodonika	4
1.1.2	Uticaj sastava rastvora	11
1.2	Elektrohemijske reakcije koje uključuju kiseonik	13
1.2.1	Anodno izdvajanje kiseonika	15
1.2.2	Katodna redukcija kiseonika na platini	16
1.3	Voltometrija na rotirajućoj disk elektrodi	25
1.4	Polarni aprotični rastvarači	26
1.5	Reakcije izdvajanja vodonika na Pt elektrodi u aprotičnim rastvaračima	28
1.6	Elektrohemijska redukcija kiseonika u aprotičnim rastvaračima na platini	29
1.7	Voltometrijsko ponašanje rastvora litijumovih soli u etrima, estrima i alkil karbonatima na elektrodama od plemenitih metala	30
1.8	Identifikacija površinskih filmova formiranih na metalnim elektrodama u nevodnim rastvorima korišćenjem površinski osetljivih spektroskopskih tehnika.	37
1.8.1	Alkil karbonatni rastvori	38
1.8.2	Rastvori litijumovih soli u etrima i acetalima	40
1.8.3	Redukcija anjona soli na plemenitim metalima u nevodnim rastvorima.	40
1.8.4	Redukcija atmosferskih kontaminanata na neaktivnim metalnim elektrodama u nevodnim rastvaračima	41
1.9	Elektrohemijsko ponašanje drugih aprotičnih rastvarača	43
1.9.1	Acetonitril	43
1.9.2	Dimetil sulfoksid	45
1.9.3	N,N-dimetilformamid	46
1.10	Oksidacioni procesi nevodnih rastvora i granični anodni potencijali	46
1.10.1	Pregled graničnih anodnih potencijala nevodnih rastvora elektrolita	48
1.10.2	Reakcije oksidacije alkil karbonata i etara.	55
2	<i>Cilj rada</i>	57
3	<i>Eksperimentalni deo</i>	58

4	<i>Rezultati i diskusija</i>	61
4.1	Sadržaj vlage korišćenih aprotičnih rastvarača	61
4.2	Provodljivost 0,2 mol dm ⁻³ rastvora LiClO ₄ u smešama aprotičnih rastvarača i vode	61
4.3	Ispitivanja metodom ciklovoltametrije sa stacionarnom elektrodom i rotirajućom disk elektrodom	65
4.3.1	Ispitivanja rastvora 0,2 mol dm ⁻³ LiClO ₄ u smešama DMF i vode	65
4.3.2	Ispitivanja rastvora 0,2 mol dm ⁻³ LiClO ₄ u smešama AcN i H ₂ O	80
4.3.3	Ispitivanja rastvora 0,2 mol dm ⁻³ LiClO ₄ u smešama DMSO i vode	91
4.3.4	Ispitivanja rastvora 0,2 mol dm ⁻³ LiClO ₄ u smešama THF i vode	105
4.3.5	Ispitivanja rastvora 0,2 mol dm ⁻³ LiClO ₄ u smešama propilen karbonata (PC) i vode	114
4.3.6	Ispitivanja rastvora 0,1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ u smešama DMSO i vode	118
5	<i>Zaključak</i>	127
5.1	Reakcija redukcije kiseonika u sistemu voda - DMF	127
5.2	Reakcija redukcije kiseonika u sistemu voda – AcN	127
5.3	Reakcija redukcije kiseonika u sistemu H ₂ O – DMSO	128
5.4	Reakcija redukcije kiseonika u sistemu H ₂ O – THF	128
5.5	Reakcija redukcije kiseonika u sistemu H ₂ O – PC	129
5.6	Reakcija redukcije kiseonika u rastvoru 0,1 mol dm ⁻³ u smeši H ₂ O – DMSO	129
6	<i>Literatura</i>	131

1 PREGLED LITERATURE

1.1 Elektrohemijsko izdvajanje i jonizacija vodonika

Jednačine reakcija izdvajanja vodonika u kiselom i alkalnom vodenom rastvoru su [1]



Reakcija izdvajanja vodonika i elektrohemijska adsorpcija vodonika su neke od najviše proučavanih elektrohemijskih procesa [2]. Ispitivanje reakcije izdvajanja vodonika i elektroadsorpcije vodonika na površinama metala je od velikog značaja za elektrohemiju, nauku o površinama, elektrohemijsku tehnologiju, razvoj vodoničnih gorivih ćelija [3], nauku o materijalima i koroziju. Katodno izdvajanje vodonika je osnovna reakcija elektrolitičke proizvodnje vodonika, pomoćna reakcija u proizvodnji mnogih supstanci koje se formiraju na anodi [4], kao što je npr. hlor, i sporedna reakcija mnogih katodnih procesa, naročito u elektrohidrometalurgiji [5]. Do izdvajanja vodonika može da dođe u bilo kom vodenom rastvoru, pri čemu ne moraju da budu dodati posebni reaktanti. Reverzna reakcija, tj. jonizacija molekula vodonika se koristi kod baterija i gorivnih ćelija. Kompletna teorija elektrokatalize je razvijena za reakciju izdvajanja vodonika [6].

Ravnotežni potencijal vodonične elektrode se uspostavlja na platinisanoj platini i drugim metalima platinske grupe u kiselim i baznim sredinama. U baznim sredinama takođe se uspostavlja ravnotežni potencijal na niklu [7]. Sve ove elektrode su osetljive na kontaminaciju. One gube svoju aktivnost čak i pri malim koncentracijama adsorbovanih nečistoća, tako da potencijal otvorenog kola više ne odgovara ravnotežnom potencijalu izdvajanja/jonizacije vodonika. Na drugim metalima se ne uspostavlja ravnotežni potencijal vodonika zbog malih gustina struja izmene reakcija vodonika kao i zbog uticaja spontanog rastvaranja nađenih kod mnogih metala (naročito gvožđa) u blizini ravnotežnog potencijala vodonika [1].

Mnogi metali (osim alkalnih i zemnoalkalnih) su otporni na koroziju kada se katodno polarizuju do potencijala izdvajanja vodonika, tako da ova reakcija može da bude

realizovana na mnogima od njih. Zbog toga je ova reakcija predmet mnogobrojnih studija i postala je osnovni model u razvoju koncepata kinetike elektrohemijskih reakcija [8]. Mnogi principi elektrohemije su uspostavljeni proučavanjem reakcije izdvajanja vodonika.

U prošlosti je povećan napon elektrolitičkih ćelija (nadnapon ćelije) uglavnom bio pripisivan polarizaciji reakcije izdvajanja vodonika. Zbog toga je izraz nadnapon postao uobičajen za polarizaciju vodonika.

Opseg gustina struja na koje se nailazi u reakciji katodnog izdvajanja vodonika je veoma širok. Korozija metala može da bude važna pri brzinama izdvajanja vodonika kojima odgovara gustina struje 10^{-5} do 10^{-4} mA cm⁻², dok kod industrijskih elektrolizera gustine struje dostižu vrednosti od 10^3 mA cm⁻² (10^4 A m⁻²), i veće [4].

Kod alkalnih rastvora, ravnotežni potencijal reakcije izdvajanja vodonika i potencijal izdvajanja vodonika se pomeraju ka negativnijim vrednostima. Zbog toga je ova reakcija teška za proučavanja, jer kod mnogih elektroda može da dođe do razelektrisanja katjona iz rastvora i ugradnje rezultujućih metalnih atoma u kristalnu rešetku elektodnog materijala [1]. Zbog toga što je potrebna energija za formiranje legura, ovi dodatni procesi se dešavaju na pozitivnijim potencijalima od ravnotežnog potencijala metala od koga je elektroda, i udeo razelektrisanja metalnih jona u ukupnoj merenoj struji u toku katodne polarizacije može da bude veliki.

Polarizacione karakteristike reakcije izdvajanja vodonika u kiselim rastvorima su linearne, tj. pokoravaju se Tafelovoj jednačini [9, 10]:

$$\eta = a + b \log(j) \quad 1.3$$

gde su η – nadnapon, j – gustina struje, a koeficijenti a i b su empirijske konstante. Iako Tafel nije bio prvi koji je postavio logaritamski odnos između nadnapona i gustine struje [11], on je prvi sistematizovao podatke i shvatio suštinske osnove odnosa nadnapona i gustine struje.

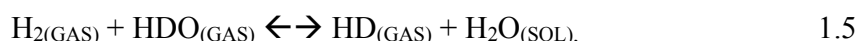
Nagibi (b) iz Tafelove jednačine za većinu metala imaju vrednosti 0,11 do 0,13 V/dec [1]. Međutim, apsolutne vrednosti polarizacija merenih za datu gustinu struje variraju unutar širokog opsega. Vrednosti konstante a iz Tafelove jednačine se za različite metale razlikuju. Najveće vrednosti polarizacije su uočene za s- i p- metale, olovo, živu i neke druge, a najmanje za prelazne metale (d-metale) i naročito za platinsku grupu metala. Konstante „ a “

za olovo i rodijum se razlikuju za 1,25 V. Ova razlika odgovara razlici u brzinama reakcija za bilo koju vrednost za faktor 10^{11} . Ovako velika razlika u brzinama reakcija različitih metalnih elektroda je tipična za katodno izdvajanje vodonika [1].

Zbog nemogućnosti eksperimentalnog određivanja stehiometrijskog broja reakcije izdvajanja vodonika na metalima koji podležu procesu korozije u ispitivanom rastvoru, ili kod reakcije izdvajanja vodonika kod kojih je struja izmene manja od 10^{-8} A/cm², neophodno je naći dopunske dijagnostičke kriterijume [12]. Dopunske informacije o mahanizmu reakcije mogu da se dobiju određivanjem izotopskog efekta i faktora razdvajanja. Izotopski efekat kod reakcije izdvajanja vodonika je značajan i sa teorijskog i sa praktičnog stanovišta [13]. Približno jedan atom deuterijuma, D, je prisutan u svakih 7000 atoma vodonika (protijuma, H). Kod izdvajanja „teškog“ vodonika HD, polarizacija je približno za 0,1V veća nego kod izdvajanja „običnog“ vodonika H₂. Za vreme izdvajanja vodonika, gas postaje bogatiji protijumom, a ostatak rastvora postaje bogatiji detuterijumom. Relativan odnos obogaćenja se naziva separacioni faktor (S) izotopa deuterijuma:

$$S = (c_H/c_D)_{GAS} / (c_D/c_H)_{SOL} \quad 1.4$$

gde su c_H i c_D odgovarajući atomski udeli protijuma i deuterijuma, a GAS i SOL označavanju gasnu i tečnu fazu. Vrednost S zavisi od materijala i stanja površine elektrode, sastava rastvora i drugih faktora, i na 75°C varira između 3 i 4 za živu i platiranu platinu, a između 7 i 8 za gvožđe i grafit. Merene vrednosti S su ponekad umanjene zbog izotopske izmene između gasa i tečnosti



koja ometa razdvajanje izotopa i katalitički je ubrzana do izvesnog stepena različitim metalnim površinama. Veće vrednosti S faktora na nižim temperaturama i nižim gustinama struja mogu da se objasne manjim uticajem te reakcije.

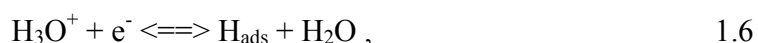
Za razliku od katodne reakcije, anodna oksidacija (jonizacija) molekulskog vodonika može da se proučava samo za nekoliko elektrodnih materijala, što uključuje grupu platinskih metala, volfram karbid, i nikel u alkalnim rastvorima. Drugi metali ili nisu dovoljno stabilni u pogodnom opsegu potencijala da bi bili neaktivni prema ovoj reakciji. Kod spomenutih materijala, ovakva reakcija može da se odigrava samo unutar relativno uskog opsega

potencijala. Zbog toga, kako polarizacija raste, anodna struja u početku raste, a zatim opada (tj. elektroda postaje pasivna). U slučaju nikla i volfram karbida, ove promene su ireverzibilne; oksidni sloj ne može potpuno da se redukuje posle vraćanja na negativniji potencijal, i aktivnost ostaje mala. [1].

1.1.1 Mehanizam reakcije izdvajanja vodonika

Katodno izdvajanje vodonika je složena dvoelektronska reakcija koja se dešava preko nekoliko konsektivnih intermedijernih koraka. Svaki od ovih koraka je ponekad označava prema naučnicima koji su ih predložili kao korake koji određuju brzinu ukupne reakcije [13-16]:

A. Razelektrisanje (Folmer):



B. Rekombinacija (Tafel):



C. Elektrohemijska desorpcija (Heyrowsky):



Ove tri reakcije mogu da se kombinuju na različite načine i da se pri tome dobiju tri moguća mehanizma reakcije: I, II i III. U tabeli 1.1 su prikazana ova tri mehanizma.

Tabela 1.1: Mehanizam izdvajanja vodonika

Reakcija k	l_k	$\mu_k(\text{I})$	$\mu_k(\text{II})$	$\mu_k(\text{III})$
A	1	2	1	
B	0	1		-1
C	1		1	2

* l_k - broj elektrona koji učestvuju u pojedinim elementarnim reakcijama, μ_k - stehiometrijski broj

Znak minus u tabeli 1.1 označava da se pri katodnom izdvajanju vodonika sledi korak B zdesna na levo. Mehanizam I je poznatiji kao Folmer-Tafelov, mehanizam II kao Folmer-Heyrowsky, a mehanizam III kao Tafel-Heyrowski mehanizam reakcije.

Pri proučavanju mehanizma reakcije izdvajanja vodonika važno je ne samo uspostaviti pravi reakcioni put koji slede različiti eksperimentalni uslovi, već takođe i odrediti koji je od dva konsektivna procesa onaj koji određuje brzinu ukupne reakcije. Ranije je vladalo mišljenje da je katodno izdvajanje vodonika sledi put I, koji se sastoji od razelektrisanja i rekombinacije. Tafel je 1905. [14] predložio da je reakcija rekombinacije ona koja određuje brzinu reakcije, a da je reakcija razelektrisanja u ravnoteži (rekombinaciona teorija nadnapona vodonika). Fizička osnova ove teorije je činjenica da do rekombinacije dva atoma neće doći trenutno (u svakom sudaru) već sa izvesnom konačnom malom brzinom. Ovo se dešava zbog toga što se oslobađa značajna energija pri spajanju ova dva atoma, a ova energija je koncentrisana u rezultujućem molekulu i prouzrokuje redisocijaciju u atome. Sa različitim katalizatorima, naročito na metalima, rekombinacija je ubrzana eliminacijom delova viška energije preko površine katalizatora. Značajan argument u korist teorije rekombinacije je bila sličnost sa katalitičkom aktivnošću raznih metala u površinskoj rekombinaciji adsorbovanih atoma vodonika u gasnoj fazi i njihove aktivnosti pri katodnom izdvajanju. Brzine obe reakcije rastu u redu: Pb, Zn, Ag, Fe, Pt.

Brzine reakcija A i B mogu da se prikažu izrazima [12]:

$$v_A = k_A c_{H^+} (1 - \theta_H) \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \Delta\phi\right) \quad 1.9$$

$$v_{-A} = k_{-A} c_{H^+} \exp\left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \Delta\phi\right] = k_{-A}' \theta_H \exp\left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \Delta\phi\right] \quad 1.10$$

$$v_B = k_B c_H^2 k_B' \theta_H^2 \quad 1.11$$

gde su: k_A i k_B konstante brzina reakcije A i B sleva nadesno, k_{-A} je konstanta brzine reakcije A sdesna na levo, c_{H^+} je koncentracija vodoničnih jona, θ_H pokrivenost površine elektrode vodonikom, β je faktor asimetrije dvojnog sloja, $\Delta\phi$ je razlika potencijala elektrode i potencijala u unutrašnjosti rastvora, R – univerzalna gasna konstanta, F – Faradejeva konstanta, a T – apsolutna temperatura.

Relacije 1.9 -1.11 mogu da se koriste u analizi kada se prethodno pretpostavi koji stupanj je spor u ukupnoj reakciji. Kada je stupanj A spor, tj. kada je Folmerova reakcija spora onda struja može da se prikaže jednačinom:

$$j = Fk_A c_{H^+} (1 - \theta_H) \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.12$$

Tada θ_H ima male vrednosti pa može da se uzme da $(1 - \theta_H) \rightarrow 0$, i onda se jednačina 1.12 svodi na:

$$j = Fk_A c_{H^+} \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.13$$

Preuređenjem jednačina 1.13 se dobija da je za $\beta=0,5$:

$$\left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \ln j}\right) = -\frac{RT}{\beta F} = \frac{2RT}{F} \quad 1.14$$

Iz jednačine 1.14 sledi da je nagib Tafelove prave $b = -2,3 \cdot 2RT/F \approx -0.12V$

Kada je stupanj B spor, tj kada je Tafelov stupanj spor onda je brzina ukupne reakcije određena izrazom 1.10. Površinska pokrivenost θ_H se tada ne može smatrati konstantom nezavisnom od potencijala. Zavisnost θ_H od potencijala može da se dobije uz pretpostavku da se uspostavlja pseudoravnoteža, tj da je $v_1 \approx v_2$. Tada je:

$$k_A c_{H^+} (1 - \theta_H) \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \Delta\varphi\right) = k'_{-A} \theta_H \exp\left(\frac{(1 - \beta)F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.15$$

Površinska pokrivenost je onda:

$$\theta_H = \frac{1}{1 + \frac{k'_{-A}}{k_A c_{H^+}} \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta\varphi\right)} \quad 1.16$$

Jednačina 1.16 pokazuje zavisnost stepena pokrivenosti od nadnapona i može se shvatiti kao elektrohemijaska adsorpciona izoterma za atomski vodonik. Ona je izvedena za uslove adsorpcije H-atoma slične onima kaoje se pretpostavljaju kod izvođenja uobičajene Lengmirove adsorpcione izoterme, tj. da su sva mesta na površini elektrode jednako dostupna i da među adsorbovanim česticama nema interakcije [12]. Gustina stuje koja odgovara sporom stupnju reakcije je:

$$j = 2Fv_B = 2Fk'_B \left[\frac{1}{1 + \frac{k'_{-A}}{k_A c_{H^+}} \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta\varphi\right)} \right]^2 \quad 1.17$$

Na osnovu vrednosti nadnapona η , mogu se izdvojiti dva granična slučaja: a) slučaj malih i b) slučaj velikih vrednosti graničnih potencijala. Kada je η dovoljno male vrednosti da je ispunjen uslov:

$$\frac{k'_{-A}}{k_A c_{H^+}} \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta\varphi\right) \geq 10 \quad 1.18$$

Onda se jednačina 1.17 svodi na:

$$j = 2Fk'_B \left(\frac{k_A}{k'_{-A}}\right) c_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.19$$

Iz jednačine 1.19 se dobija da je:

$$\left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \ln j}\right) = \frac{RT}{2F} \quad 1.20$$

Iz jednačine 1.20 sledi da je nagib Tafelove prave $-0,029V$.

Kada je nadnapon reakcije izdvajanja vodonika veliki onda eksponencijalni član iz imenioca jednačine 1.17 teži nuli, a stepen pokrivenosti teži jedinici, i jednačina 1.17 se svodi na:

$$j = 2Fk'_B \quad 1.21$$

Iz jednačine 1.21 se vidi da struja ne zavisi od potencijala elektrode. Ovo je maksimalna vrednost struje i predstavlja primer granične redukcione struje hemijske reakcije rekombinacije atomskog vodonika u molekulski.

Ideja da razelektrisanje različitih jona može da bude sporo je predložena krajem devetnaestog veka. Ova sporost razelektrisanja je bila pripisana primetnoj energiji potrebnoj da se raskinu veze (uključujući i one sa molekulima rastvarača) koje postoje između jona u rastvoru. Prema sadašnjim konceptima, još jedan udeo u energiji aktivacije nastaje zbog potrebe za reorganizacijom molekula rastvarača koji su u blizini jona koji treba da se razelektrišu. Butler je 1924. godine [17] izveo jednačinu za ravnotežni potencijal elektrode koristeći jednačine za ograničenu brzinu anodnog i katodnog koraka. Folmer i Erdey-Gruz su 1930. [16] koristili koncept sporog razelektrisanja za katodno izdvajanje vodonika (teorije sporog razelektrisanja). Ukupna gustina struje može da bude izražena jednačinom:

$$j = j_A = Fv_A = Fk_{Ac_{H^+}} \exp(-\beta F \Delta\varphi/RT). \quad 1.22$$

Jednačina 1.22 objašnjava dobijene eksperimentalne vrednosti brzine reakcija, i kao funkcije potencijala (pod pretpostavkom da je $\beta = 0,5$) i kao funkcije pH rastvora.

Ideja da adsorbovani atomi vodonika koji su dobijeni razelektrisavanjem mogu da se eliminišu sa elektrodne površine rekombinacijom je bila suočena sa teškoćama bez obzira na to koja je reakcija spora. Stepenn površinske pokrivenosti (θ_H) adsorbovanih atoma može da se povećava do granične vrednosti 1. Pri vrednosti $\theta_H = 1$ se dostiže granična brzina i stoga i granična struja. Međutim, za izdvajanje vodonika ovakva granična struja nije zapažena eksperimentalno (u odsustvu koncentracione polarizacije u odnosu na H_3O^+ jone). Sledeća teškoća predstavlja neverovatno visoke vrednosti dobijene za konstantu k_B u jednačini ($v_B = k_B \theta_H$) u slučaju metala gde je poznato da je vrednost θ_H mala (npr. kod žive). Ove teškoće mogu da se prevaziđu kada se pretpostavi da reakcija sledi mehanizam II: tj. da je adsorpcija vodonikovih atoma eliminisana sa površine reakcijom elektrohemijske desorpcije. Ovu reakciju je prvi predložio Heyrovsky 1925. godine [15]. Za elektrode sa homogenim površinama, gustina struje ove reakcije može da se opiše jednačinom:

$$j = j_C = Fv_C = Fk_C c_{H^+} \theta_H \exp(-\beta F \Delta\varphi/RT). \quad 1.23$$

Pretpostavljajući pseudoravnotežu stupnja A, brzina reakcije A će biti proporcionalna udelu slobodne površine kada je značajna količina vodonika prisutna na površini:

$$v_A = k_A c_{H^+} (1 - \theta_H) \quad 1.24$$

gde je k_A konstanta reakcije A, a c_{H^+} površinska koncentracija vodoničnih jona

Kada je spor stupanj reakcija C, onda se iz jednačine 1.17 i 1.23 dobija opšti izraz za gustinu struje:

$$j = 2Fk'_C c_{H^+} \left[\frac{1}{1 + \frac{k'_{-A}}{k_A} \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta\varphi\right)} \right] \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.25$$

Pri malim vrednostima katodnog potencijala kada je ispunjen uslov dat jednačinom 1.18, jednačina 1.16 se svodi na:

$$\theta_H = \frac{k_A c_{H^+}}{k_{-A}} \exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.26$$

Iz jednačina 1.23 i 1.26 se dobija:

$$j = 2Fk'_c \frac{k_A}{k'_{-A}} c_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{(1+\beta)F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad 1.27$$

Dalje se iz jednačine 1.27 dobija da je:

$$\left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \ln j}\right) = -\frac{RT}{\beta F} = -\frac{2RT}{F} \quad 1.28$$

za $\beta = 0,5$. Tafelov nagib će biti $b = -2,3 * 2RT/F \approx -0,12V$.

Brzine pojedinačnih koraka katodnog izdvajanja vodonika na različitim metalima su kompleksne funkcije energije veze vodonika adsorbovanog na površini metala. Za reakciju razelektrisavanja, brzina prvo raste sa povećanjem energije veze zbog smanjenja energije aktivacije, prolazi kroz maksimum, a zatim ponovo opada zbog povećane adsorpcije vodonika (tj zbog smanjenja slobodne površine). Slična situacija je kod koraka rekombinacije i elektrohemijske desorpcije. Reakcija se prvo ubrzava sa povećanjem energije veze, zahvaljujući povećanoj površinskoj koncentraciji, ali zatim postaje sporija zbog povećavanja aktivacione energije desorpcije.

Analiza ovih efekata pokazuje da u većini slučajeva reakcija sledi put II. Za metale sa niskim i srednjim energijama veze (s- i p-metali i neki prelazni metali), sporo razelektrisavanje koga sledi elektrohemijska desorpcija je verovatnije. Za prelazne metale sa visokim energijama veze (nikl, volfram, tantal i drugi), spora elektrohemijska desorpcija je verovatnija. Reakcije koje slede put I sa sporim procesom rekombinacije se opažaju samo kod aktiviranih elektroda platinskih metala pri niskim vrednostima polarizacije. Često ovi uslovi postoje kada različiti procesi imaju slične vrednosti konstanta brzine (tj. kad nema procesa koji jasno određuje brzinu reakcije). Do sada nije nađen nedvosmislen dokaz za to da reakcija može takođe da sledi put III.

U tabeli 1.2 su date vrednosti Tafelovih nagiba i odsečaka za elektrode od različitih metala, kao i pretpostavljeni mehanizam reakcije.

Tabela 1.2: Konstante a i b iz Tafelove jednačine i verovatni mahanizam reakcije izdvajanja vodonika na elektrodama od različitih metalasa H_3O^+ kao elektroaktivnom vrstom

($a_{H_3O^+}=1$) [13]

Katodni materijal	-a	b	Mehanizam
Pb	1,52-1,56	0,11-0,12	A*, C
Tl	1,55	0,14	A*, C
Hg	1,415	0,116	A*, C
Cd	1,40-1,45	0,12-0,13	A*, C
In	1,33-1,36	0,12-0,14	A*, C
Sn	1,25	0,12	A*, C
Zn	1,24	1,12	A*, C
Bi	1,1	0,11	A*, C
Ga (tečni)	1,05	0,11	A*, C
Ga (čvrsti)	0,90	0,10	A*, C
Ag	0,95	0,12	A*, C
Au	0,65-0,71	0,10-0,14	A*, C
Cu	0,77-0,72	0,10-0,12	A*, C
Fe	0,66-0,72	0,12-0,13	A*, C
Co	0,67	0,15	A*, C
Ni	0,55-0,72	0,10-0,14	A*, C
Pt (anodno aktivirana)	0,05-0,10	0,03	A, B*
Pt (anodno aktivirana) (za veliko j)	0,25-0,35	0,10-0,14	A, C*
Pt (zatrovana)	0,47-0,72	0,12-0,13	A*, ?
Rh (anodno aktiviran)	0,05-0,10	0,03	A, B*
Ir (anodno aktiviran)	0,05-0,10	0,03	A, B*
Re	0,15-0,21	0,03-0,04	A, B*
W	0,58-0,70	0,10-0,12	A, C*
Mo	0,58-0,68	0,10	A, C*
Nb (nezasićen vodonikom)	0,92	0,11	A, C*
Nb (zasićen vodonikom)	0,78	0,11	A, C*
Ta (nezasićena vodonikom)	1,2	0,19	A, C*
Ta (zasićena vodonikom)	1,04	0,15	A, C*
Ti	0,82-1,01	0,12-0,18	A, C*

Oznakom * je obeležena spora reakcija mehanizma.

Direktna adsorpcija vodonika može da se uoči sa elektrodama koje imaju niži nadnapon vodonika, kao što je to slučaj sa Pt. Sa povećanjem energije adsorpcije, brzina reakcije A se povećava dok se ne postigne raznotežno stanje, a brzina izdvajanja vodonika je kontrolisana reakcijama B ili C. Iz kinetičkih razloga je verovatnije da se reakcijom B stvaraju umereno jake veze metala i adsorbovanog vodonika (npr. na Pt elektrodi). Elektrode koje stvaraju jake adsorpcione veze sa vodonikom (kao što je to slučaj sa volframovom elektrodom) su potpuno prekrivene adsorbovanim vodonikom u širokom opsegu potencijala [13].

1.1.2 Uticaj sastava rastvora

Aktivnost, odnosno koncentracija vodoničnih jona, a takođe i aktivnost drugih jona koji može da sadrži rastvor u blizini elektrode na kojoj se izdvaja vodonik, može da ima znatnog uticaja na brzinu izdvajanja vodonika kao i na nadnapon. Vodonik može da se izdvaja ne samo kao rezultat razelektrisavanja hidronijum jona, H_3O^+ , već i razelektrisavanjem drugih donora protona, HA, koji mogu da budu prisutni u rastvoru: [1]



gde HA može da bude: H_3O^+ , H_2O , NH_4^+ , RSH, itd. Pri tome se postavlja pitanje koji su relativni udeli reakcija u kojima učestvuju različiti donori protona. Kao opšte pravilo, u kiselim rastvorima, gde je koncentracija H_3O^+ jona velika, ovi joni daju glavni udeo ukupnoj struji, dok se u alkalnim rastvorima, u kojima je njihova koncentracija jako mala, vodonik izdvaja uglavnom redukcijom molekula vode. Kod razelektrisavanja hidronijum jona, brzina reakcije na datom potencijalu E, biće, u prvoj aproksimaciji, proporcionalna koncentraciji ovih jona. Iz jednačina 1.22 i 1.23 sledi da je $\delta E / \delta \log c_{\text{H}^+} = 2,303(RT/\beta F)$. Potencijal elektrode se pomera za oko 0,12V u negativnom smeru kada se pH poveća za jedinicu, ako je $\beta \approx 0,5$. U alkalnim rastvorima, gde se molekuli vode redukuju, brzina reakcije pri datom potencijalu (ili potencijalu pri datoj brzini) je nezavisna od pH rastvora. Pošto se ravnotežni potencijal vodonične elektrode pomera za 0,06V u negativnom smeru kada se pH poveća za jedinicu, polarizacija će pod ovim uslovima opadati. Grafik zavisnosti polarizacije od pH za konstantnu struju prolazi kroz maksimum. U kiselim

rastvorima, nagib krive je približno 0,06V, u alkalnim je -0,06V. Drugi donori protona mogu da imaju uticaja u neutralnim rastvorima, gde su vrednosti polarizacije za razelektrisavanje H_3O^+ jona i molekula vode najviše [1].

Ako su primarni reaktanti H^+ joni, tj. ako rastvor ne sadrži višak neutralne soli onda se ne može zanemariti uticaj difuznog dela elektrohemijskog dvosloja, tj. uticaj vrednosti ψ' potencijala (pad potencijala reaktanta između dubine rastvora i spoljne Helmholtzove ravni) $\psi' = \Delta E - \psi$, gde je ΔE - razlika potencijala elektrode i potencijala u unutrašnjosti (dubini) rastvora, a ψ - razlika potencijala elektrode i potencijala u dubini rastvora [18]). Na brzinu elektrohemijske reakcije ima direktan uticaj samo razlika potencijala u kompaktnom delu dvosloja, a ne ukupna razlika potencijala elektrode i rastvora $\Delta\phi$. Zbog toga se u odgovarajućim kinetičkim jednačinama koje su izvedene zanemarujući uticaj ψ' potencijala, ovo mora uzeti u obzir [12]. Pretpostavljajući da je reakcija I spor stupanj u mahanizmu reakcije izdvajanja vodonika, gustina struje je:

$$i = Fk_A c_{H^+} \exp\left[-\frac{\beta F}{RT}(\Delta\phi - \psi')\right] \quad 1.30$$

Jednačina koja opisuje ovaj efekat je:

$$i = Fk_A c_{H^+} \exp(-(1-\beta)F\psi'/RT) \exp(-\beta F\Delta\phi/RT) \quad 1.31$$

Prema Guj-Čepmenovoj teoriji difuznog dvosloja, između koncentracije jona u unutrašnjosti rastvora i koncentracije jona na dodiru difuznog i kompaktnog dvosloja postoji sledeća zavisnost:

$$c_{H^+} = (c_{H^+})_0 \exp\left[-\frac{F\psi'}{RT}\right] \quad 1.32$$

gde je $(c_{H^+})_0$ koncentracija jona vodonika na površini elektrode. Iz jednačina 1.31 i 1.32 se dobija:

$$i = Fk_A c_H \exp\left[-\frac{F}{RT}\psi'\right] \exp\left(-\frac{\beta F(\phi_r + \eta - \psi')}{RT}\right) \quad 1.33$$

gde je ϕ_r ravnotežni potencijal elektrode (kada je $i = 0$), a η - nadnapon izdvajanja vodonika ($\eta = E - \phi_r$, gde je E - potencijal elektrode).

Iz jednačine 1.33 se dobija da je [19]:

$$\eta = -\frac{RT}{\beta F} \ln k_A - \frac{1-\beta}{\beta} \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \frac{1-\beta}{\beta} \psi' + \frac{RT}{\beta F} \ln i \quad 1.34$$

U slučaju kada je $\beta = 0,5$ onda je:

$$-\eta = -0,118 \log k_A + 0,059 \text{ pH} + \psi' + 0,118 \log i \quad 1.35$$

Iz jednačine 1.35 se jasno uočava zavisnost nadnapona od pH vrednosti rastvora, a uticaj prisustva osnovnog elektrolita se odražava preko potencijala ψ' koji opada sa porastom koncentracije elektrolita. Pri konstantnoj struji nadnapon opada sa koncentracijom vodoničnih jona u rastvoru. Potencijal ψ' je negativan za većinu metala u oblasti katodnog izdvajanja vodonika. On zavisi i od ukupne koncentracije elektrolita i od specifično adsorbovanih, površinski aktivnih jona prisutnim u rastvoru. Kada se merenja izvode u čistim rastvorima kiselina koja ne sadrže strani elektrolit, apsolutne vrednosti ψ' potencijala će opadati sa povećanjem koncentracija kiselina.

1.2 Elektrohemijske reakcije koje uključuju kiseonik

Glavne elektrohemijske reakcije kiseonične elektrode u kiselim i baznim sredinama su [20]



U neutralnim rastvorima soli, kiseonik može da se izdvaja i po jednoj i po drugoj reakciji u zavisnosti od ukupne brzine procesa i drugih uslova, pri čemu će preovladati onaj proces koji zahteva manju energiju.

Anodno izdvajanje kiseonika je glavna reakcija procesa elektrolitičke proizvodnje kiseonika, pomoćna reakcija proizvodnje mnogih supstanci [4], npr. u elektrometalurgiji [5], i sporedna reakcija mnogobrojnih anodnih procesa, naročito kod proizvodnje hlora [4] i drugih oksidacionih sredstava. Kao i kod izdvajanja vodonika, ova reakcija se dešava u vodenoj sredini bez dodatka specifičnih reaktanata. Reverzna reakcija, katodna redukcija kiseonika se koristi kod baterija metal-vazduh i gorivnih ćelija [21]. Proučavanje ove reakcije je od naročite važnosti za izučavanje korozije metala. Druge reakcije koje uključuju kiseonik su reakcije kod kojih dolazi do redukcije kiseonika, kao što dobijanje vodonik peroksida kao relativno stabilnog intermedijera. [22]



i dalja redukcija H_2O_2 do vode:



Reverzna reakcija reakcije 1.39 (tj. direktna oksidacija vode do vodonik peroksida) još nije ostvarena.

Standardni elektrodni potencijal E_A° reakcije (1.36) i (1.37) izračunat iz termodinamičkih podataka je 1,229V (SHE) na 25°C [23]. Za reakcije (1.38) i (1.39) ove vrednosti su 0,682 i 1,776V (SHE), redom [24]. Ravnotežni potencijali ovih reakcija imaju istu zavisnost od pH kao potencijal reverzibilne vodonične elektrode; i zbog toga, na skali potencijala E_r (u odnosu na RHE), ovi ravnotežni potencijali su nezavisni od pH. Ovakva slika je poremećena za gornje reakcije u alkalnim rastvorima zbog disocijacije H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$).

Relativne vrednosti potencijala date gore ukazuju da je vodonik peroksid termodinamički nestabilan i može, u prisustvu tragova metalnih jona, katalitički da se raspadne reakcijom [25]:



Obično je ovo spora reakcija, a vodonik peroksid je relativno stabilan, ali je ova reakcija jako ubrzana različitim čvrstim materijalima kao i jonima gvožđa i drugih.

Izdvajanje kiseonika se nikada ne dešava na čistoj metalnoj površini. Za vreme dok se na elektrodi dostigne potencijal reverzibilne kiseonične elektrode, na elektrodi se formira oksidni sloj na svim metalima [26]. Ovo je naročito izraženo na potencijalima izdvajanja kiseonika, koji su na većini metala u opsegu od 1,5 do 2,2 V (u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu u istom rastvoru - RHE). Na ovim potencijalima mnogi metali se ili rastvaraju ili se kompletno oksiduju. U kiselim rastvorima, izdvajanje kiseonika može da se izvede na elektrodama od plemenitih metala (Pt, Au, Pd i Ir) i na elektrodama od metala koji se prevlače pasivirajućim oksidnim slojem (Pb, Ti). U alkalnim rastvorima, mogu da se koriste i neki drugi materijali (Fe, Ni) [1,12]., Na skoro svim elektrodama dolazi do reakcije (1.36) ili (1.37) uz značajnu polarizaciju i u anodnom i u katodnom smeru, a gustina struje izmene ove reakcije je vrlo mala 10^{-10} do 10^{-6} mA cm⁻². Iz ovih razloga se ne uspostavlja ravnotežni potencijal na elektrodi za ovu reakciju. Potencijal otvorenog kola meren u kiseoniku na većini elektroda je između 0,85 i 1,1V (u odnosu na RHE), što znači da je 0,15 do 0,4V negativniji od ravnotežnog potencijala. Ravnotežni potencijal reakcije

1.39 se relativno lako uspostavlja na elektrodama od žive i grafita u alkalnim rastvorima koji sadrže vodonik peroksid [1].

1.2.1 Anodno izdvajanje kiseonika

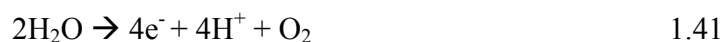
Izdvajanje kiseonika se dešava na elektrodama od plemenitih metala (npr. Pt, Au, Ir, Rh i Ru) na anodnim potencijalima na kojima je prisutan relativno tanak oksidni sloj, a na nekim drugim metalima (npr. Ag, Pb, Ni) reakcija izdvajanja kiseonika se odigrava na debljim oksidnim slojevima [27]. Rast debljine oksidnog sloja je proces koji se dešava paralelno sa izdvajanjem kiseonika na metalima koji su u početku bili bez sloja oksida. Kinetika i mehanizam reakcije izdvajanja kiseonika, kao i u slučaju vodonika, je bila predmet mnogobrojnih proučavanja još od početka devetnaestog veka. Međutim, napredak je bio umeren. Ovo može da se objasni složenošću same reakcije i mogućnošću dešavanja istovremenih (simultanih) anodnih reakcija: formiranja i rasta oksidnih slojeva, rastvaranja metala, i oksidacije komponenata rastvora. Eksperimentalni podaci dobijeni od strane različitih istraživača nisu uvek u saglasnosti usled različitih efekata kao što su predtretiranje površine elektrode, promene stanja površine u funkciji vremena, nečistoća prisutnih u rastvoru kao i drugih faktora. Interpretacija eksperimentalnih podataka se dalje komplikuje činjenicom da katodna reakcija, kao po pravilu, sledi put koji nije isti kao kod anodne reakcije tako da nije uvek ispravno upoređivati kinetičke parametre ovih reakcija.

Pri eksperimentalnom ispitivanju zavisnosti nadnapona od gustine struje, zapaženo je da se posle uspostavljanja stacionarnog stanja dobijaju Tafelove zavisnosti nadnapona od logaritma gustine struje sa vrednošću nagiba prave b koji varira od 0,03V/dekadi za Ni, Fe i magnetit, do 0,12V/dekadi za Pt i Pb, sa znatnim razlikama u konstanti a [12].

Nadnapon kod izdvajanja kiseonika, zavisi i od prirode elektrode. U nekim alkalnim rastvorima primećene su znatno veće vrednosti nadnapona na platinskim i PbO_2 elektrodama nego na površinski oksidovanim elektrodama grupe metala gvožđa [1]. U prvoj aproksimaciji, nadnapon pri datoj gustini struje je nezavisan od pH rastvora, što znači da je koeficijent $(\delta E / \delta pH)_i = 0,06V$. Reakcija je jako osetljiva na koncentraciju brojnih komponenata rastvora, naročito anjona.

Razlog složenosti reakcije izdvajanja kiseonika, koja je četvoroelektronska reakcija, je u činjenici da je to višestepena reakcija i da je uključen, i u njoj učestvuje, i kiseonik adsorbovan na elektrodi.

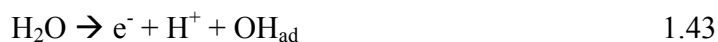
U kiselim rastvorima, reakcija izdvajanja vodonika se odvija prema sledećim jednačinama:



a u alkalnim rastvorima:



Veruje se da se ovakve reakcije dešavaju u četiri diskretna stupnja prenosa elektrona [28]. Podrazumeva se i da postoji nekoliko intermedijernih stupnjeva reakcije. Minimalni broj reakcija obuhvata adsorpciju vode, stvaranje veze kiseonik-kiseonik i otpuštanje molekulskog kiseonika. Najraširenije prihvaćen pristup modela izdvajanja kiseonika potiče iz rada Hammera i Norskova [29], koji se sastoji od četiri elementarne reakcije:



Zbog velikog broja mogućih mehanizama, teško je odrediti koja reakcija je ona koja određuje ukupnu brzinu izdvajanja kiseonika. Hammer i Norskov [29] ističu da je stupanj koji određuje brzinu reakcije (1.43), kada je interakcija između površine elektrode i oksidovanih vrsta slaba, a kada je interakcija jaka da je stupanj koji određuje brzinu izdvajanja kiseonika (1.44). Pod različitim uslovima jedan od koraka u kojima ove vrste dalje reaguju može da bude spor korak, ili može da dođe do nekoliko konsektivnih reakcija sličnih kinetičkih parametara.

1.2.2 Katodna redukcija kiseonika na platini

Za razliku od anodnog izdvajanja, katodna redukcija kiseonika je počela intenzivno da se proučava pedesetih godina dvadesetog veka, zbog potrebe realizacije gorivnih ćelija. Glavni razlog što efikasnost gorivnih ćelija nije visoka je veliki nadnapon katodne redukcije kiseonika.

Za ovu reakciju postoje dva glavna mehanizma. Prvi je direktna četvoelektronska redukcija kiseonika i isključuje vodonik peroksid kao intermedijer, a drugi uključuje vodonik peroksid [30]. Stvoreni peroksid se ili elektrohemijski redukuje do vode, ili se katalitički razlaže na elektrodnoj površini. Osnovna razlika između ova dva mehanizma je u tome što se u drugom slučaju već u prvom koraku kida veza O-O. Rezultujući atomi kiseonika se adsorbuju na elektrodi, a zatim se elektrohemijski redukuju:



(ne može se isključiti da se se kidanje veze dešava pri dodavanju prvog elektrona i/ili protona). Ovaj mehanizam odgovara mehanizmu anodnog izdvajanja kiseonika, ali pošto se ove dve reakcije odvijaju na različitim potencijalima, priroda i broj kiseoničnih vrsta na površini može da se razlikuje.

Kada reakcija sledi drugi mehanizam O-O veza se ne raskida pri dodavanju dva elektrona, već ostaje sačuvana u H_2O_2 , kida se kada se vodonik peroksid redukuje ili katodno razlaže. Analogni mehanizam ovome ne postoji kod anodnog izdvajanja kiseonika. Prema ovom mehanizmu reakcija se odigrava preko stvaranja peroksida:



praćenog njegovom redukcijom



ili razlaganjem:



Prema podacima iz literature sve metalne elektrode mogu da se podele na dve grupe [30]. Prva grupa obuhvata elektrode od platine, paladijuma, legura paladijuma i srebra, nekih metalnih oksida i nekih prelaznih metala kod kojih do redukcije kiseonika dolazi direktno ili paralelno sa stvaranjem peroksida. Druga grupa obuhvata elektrode od zlata, ugljeničnih materijala, žive i nekih metala prekrivenih oksidima (Ni, Co) kod kojih redukcija kiseonika uglavnom rezultuje stvaranjem peroksida.

Na živinoj i na grafitnoj elektrodi kinetike reakcije (1.49) i (1.50) mogu posebno da se proučavaju (u različitim opsezima potencijala). Iz eksperimentalnih podataka sledi da je u kiselim rastvorima nagib Tafelov $b \approx 0,12\text{V}$ [1]. Brzina reakcije je proporcionalna

parcijalnom pritisku kiseonika (koncentraciji kiseonika u rastvoru). Pri datoj gustini struje potencijal elektrode (u odnosu na SHE) je nezavisan od pH jer zbog pomeranja ravnotežnog potencijala polarizacija elektrode opada za 0,06V kada se pH poveća za jedinicu. Ovi podaci ukazuju da je reakcija koja određuje brzinu ukupne reakcije reakcija prvog elektrona sa molekulom kiseonika:



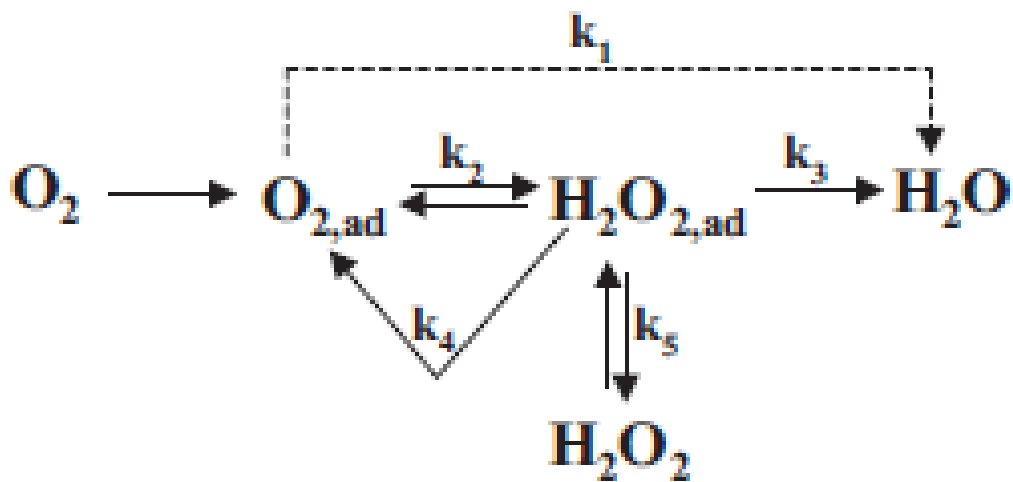
Nestabilni molekulski jon O_2^- brzo reaguje sa još jednim elektronom i protonom i daje vodonik peroksid. U alkalnim rastvorima mehanizam je isti, ali zbog znatno manje polarizacije, reakcija postaje praktično reverzibilna ($b = 0,03\text{V}$), a njena brzina je određena brzinom transporta kiseonika kroz površinu (žive ili grafita), a polarizacija je koncentracionog tipa.

Polarizacija je znatno veća za elektrohemijsku redukciju vodonik peroksida. Nagib je neuobičajeno veliki (oko 0,3V). Pri datoj gustini struje, potencijal elektrode je ponovo nezavisan od pH rastvora. Ovi i drugi podaci ukazuju na to da je dodavanje prvog elektrona molekulu peroksida i istovremeni raspad peroksida spori stupanj reakcije:



Na Pt elektrodi pojedinačne četvoroelektronske reakcije ne mogu zasebno da se proučavaju. Nagib b ima vrednost 0,12V, a polarizacija je praktično nezavisna od pH (potencijal pri datoj gustini struje se pomera za 0,06V u negativnom smeru kada se pH poveća za jedinicu). Iz ovoga sledi da brzina reakcije zavisi od koncentracije jona vodonika. Reakcija u kojoj se elektron i proton prenose i kada se veza O-O je verovatno reakcija koja određuje brzinu ukupne reakcije [1].

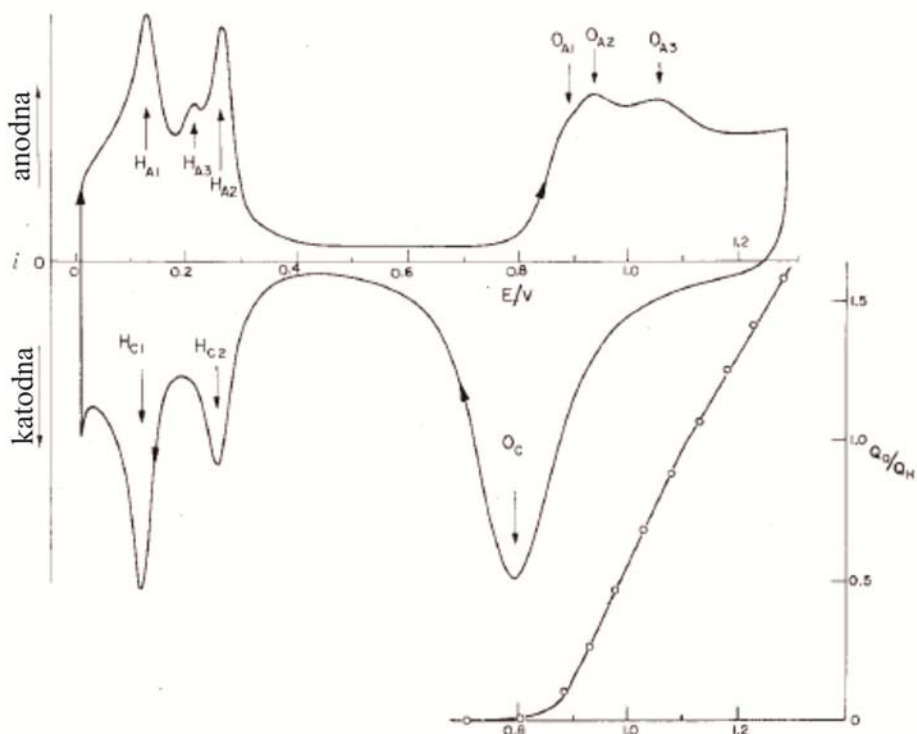
Na osnovu raznih predloženih reakcionih šema za reakciju redukcije kiseonika, Wroblowa i saradnici [31] su predložili uopštenu shemu mehanizma redukcije kiseonika na metalnim površinama prikazanu na slici 1.1.



Slika 1.1 Shema mehanizma redukcije kiseonika na metalnim površinama [31]

Na osnovu sheme na slici 1.1, kiseonik može da se elektrohemijski redukuje direktno do vode konstantom brzine k_1 bez intermedijernih proizvoda $H_2O_{2,ad}$ (takozvana “direktna” četvoroelektronska redukcija) ili do $H_2O_{2,ad}$ konstantom brzine k_2 (“serijska” dvoelektronska redukcija). Adsorbovani peroksid može dalje da se redukuje do vode konstantom brzine k_3 , katalitički razloži na površini elektrode (konstantom brzine k_4) ili da se desorbuje (konstantom brzine k_5).

Izbor platine kao elektrodnog materijala kod većine fundamentalnih istraživanja je zbog njene izražene otpornosti na koroziju, visoke elektrostatičke aktivnosti i jasne razlike između oblasti potencijala adsorpcije vodonika i kiseonika [32]. Tipično ponašanje platine u kiselim vodenim rastvorima je ilustrovano ciklovoltamogramom na slici (1.2).



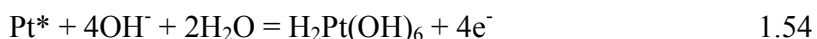
Slika 1.2: Ciklovoltamogram rastvora $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na platini (25°C), brzina promene potencijala $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. [33]

Na dijagramima sličnim onom na slici 1.2 na kome je potencijal elektrode dat u odnosu na RHE, Burke i Lyons [32] izdvajaju četiri glavne oblasti potencijala u anodnom smeru (vs RHE): 0-0,4V jonizacija adsorbovanog vodonika; 0,4-0,8V naelektrisanje dvojnog sloja (ovaj proces se dešava duž celog opsega potencijala promene potencijala ali je u ovoj oblasti jedini proces); 0,8-1,5V, oksidacija, tj. taloženje hidroksilnih i kiseoničnih vrsta na metalnoj površini. Iznad 1,5V dolazi do izdvajanja kiseonika i kontinuiran rast površinskih oksidnih slojeva (stvaranje debelog, žutog oksidnog sloja) (na slici 1.2 nije prikazana ova oblast). U katodnom smeru može da se uoči pik na 0,8V kome odgovara redukcija oksidnog filma, u oblasti potencijala od 0,5-0,4V naelektrisanje dvojnog sloja i od 0,4 do 0,0V nastajanje adsorbovanog vodonika, a ispod 0,0V izdvajanje vodonika (na slici 1.2 nije prikazana ova oblast).

Složenost procesa na površini je ilustrovana činjenicom da su Conway i Angerstein [34] identifikovali 5 pikova koji odgovaraju različitim adsorbovanim stanjima vodonika. Glavni

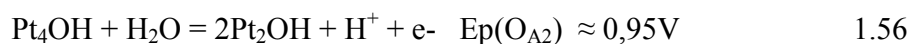
pikovi u opsegu potencijala adsorpcije vodonika pokazuju reverzibilne karakteristike pri umerenim brzinama promene potencijala, tj. potencijali pikova su praktično nezavisni od brzine promene potencijala, a vrednosti odgovarajućih katodno/anodnih parova se praktično podudaraju. Korisna karakteristika vodonične oblasti, sa eksperimentalnog stanovišta, je činjenica da naelektrisanje po jedinici površine povezano sa adsorpcijom ili desorpcijom monosloja vodonika, $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ (vrednost je zavisna od orijentacije izložene kristalne ravni [35]), može da se koristi za merenje realne površine elektrode ili hrapavosti platinske površine. Poređenjem naelektrisanja za stvaranje ili redukciju oksida (Q_o), sa naelektrisanjem potrebnim za stvaranje monosloja vodonika ($^M G_H$) može da se proceni stepen oksidacije površine. Uopšteno se pretpostavlja da svaki atom platine na površini može da adsorbuje jedan vodonikov ili jedan kiseonikov atom i da odnos $Q_o/^M G_H=2$ odgovara monosloju oksida.

Pri ovome nije bitno to što ovaj sloj nije najstabilniji oksidacioni proizvod platine. Znatno stabilnija je platinska kiselina (ili neka njena so), jer je njeno nastajanje pri anodnoj polarizaciji nepovoljno zbog velike aktivacione energije povezane sa izdvajanjem atoma platine iz kristalne rešetke da bi se stvorio adatom Pt^* [32]. Stvaranje platinske kiseline:



zahteva da ligandi imaju pristup ka 6 koordinacionih mesta na svakom atomu platine što je teško izvodljivo.

Stvaranje monosloja oksidnog filma na platini pod anodnim uslovima su proučavali Convey i saradnici [34]. Pokazano je [32] da pri korišćenju vodenog elektrolita $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 mogu da se uoče 3 pika ($O_{A1} - O_{A3}$). Takođe je primećena i široka ravna oblast iznad potencijala oko $1,1\text{V}$ (O_{A4}) blizu potencijala izdvajanja kiseonika. Histerezis je uvek primećen kod oblasti O_{A2} , O_{A3} i O_{A4} , a jedan pik se dobija u katodnom smeru, a jedini opseg potencijala u kome se pokazuju znaci reverzibilnosti je onaj koji je povezan sa počekom O_{A1} pika. Na osnovu izmerenih vrednosti naelektrisanja, tri pika su pripisana sledećim procesima:

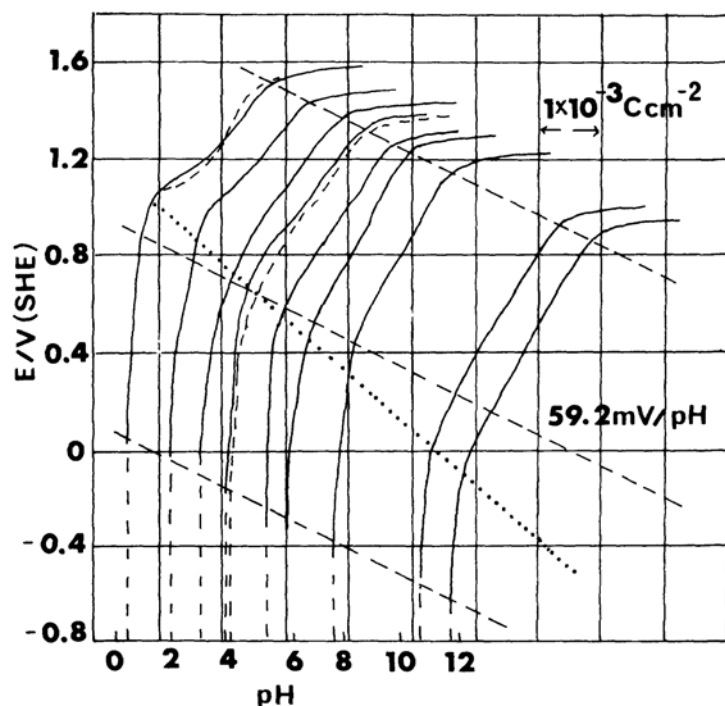


U gornjim jednačinama formule predstavljaju odnos zauzete površine kristalne rešetke a ne posebne hemijske vrste.

Histerezis kod procesa nastajanja/uklanjanja oksida na potencijalu anodnog limita iznad približno 0,9V (vs RHE) je pripisan reakciji oksidaciji površine elektrode koja se dešava posle elektrohemijske reakcije. Pretpostavljeno je da interakcija između susednih OH ili PtOH vrsta izaziva reakcije izmene mesta na površinskom sloju (adsorbovane OH grupe zamenjuju atome metala u površinskom sloju metalne rešetke) što dovodi do značajnog nastajanja „OHPt“ vrsta. Činjenica da su tri pika u anodnom smeru po karakteru kvazireverzibilna (potencijali pikova su nezavisni od brzine promene potencijala, što izgleda da je u neslaganju sa histerezisom između reakcija stvaranja i uklanjanja oksida) je pripisana kontinuiranom prisustvu vrsta kao što su OH_{ads} . Za vrste nastale na granici faza na potencijalu anodnog limita je pretpostavljeno da su OH_{ads} i OHPt, a za veće potencijale do 1,1V je pretpostavljeno da postoji povećana debljina sloja OHPt. Samo pri većim anodnim limitima je pretpostavljeno da postoje vrste PtO u površinskom sloju.

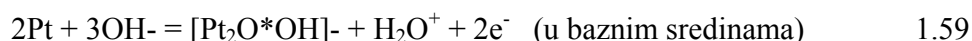
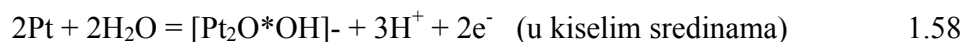
Gornji pristup je osporilo više autora. Ross [36] je pokazao da fine strukture početnih stanja oksidacije površine jako zavise od sastava rastvora i da ne postoje kada je prisutan HF u elektrolitu. Prema ovom autoru fine strukture voltamograma nastaju zbog adsorpcije anjona u rastvorima niskih vrednosti pH. Bagotsky i Tarasevich [37] su opazili dva veoma široka pika u anodnom smeru, od kojih je prvi pripisan adsorpciji OH, a drugi adsorpciji O. Oni su zaključili da je u kiselim sredinama glavni produkt oksidacije u bilo kojoj tački anodne polarizacije O_{ads} . Pokušaji da se simulira eksperimentalno dobijeni odgovor struja/napon dobijen pod uslovima ciklovoltametrijskog eksperimenta za reakcije nastajanja/uklanjanja oksida [37], su doveli do toga da je utvrđeno da oba pristupa daju razumno slaganje sa eksperimentalnim voltamogramima. Dakle, korišćenjem značajno različitih šema reakcija i pretpostavki prirode ireverzibilnosti je pokazalo odsustvo dijagnostičkog kriterijuma prilazu ovom problemu do tada.

Jedna karakteristika koja je bila ignorisana u ranijim radovima je činjenica da vrste nastale u inicijalnoj etapi reakcije oksidacije platine mogu da budu naelektrisane. Dokaz za ovo se nalazi u radu Vetter i Berndt [38].



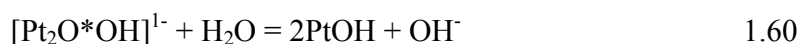
Slika 1.3: Anodne krive naelektrisanja ($i = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$) za platinu u vodenom rastvoru pufera pri različitim pH, $T=25^\circ\text{C}$. Isprekidane linije nagiba $3/2(2,303 \text{ RT/F}) \text{ V/pH}$ su dodate. [20]

Sa slike 1.3 se jasno uočava da potencijal početka oksidacije (isprekidane linije) opada sa povećanjem pH za vrednost $3/2(2,303 \text{ RT/F}) \text{ V/pH}$. Pošto u to vreme autori nisu bili svesni značajnosti kiselosti oksida, oni su automatski pripisali konvencionalnoj varijaciji $2,303 \text{ RT/F}$, što je očigledno u slaboj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Neuobičajeno opadanje potencijala početka oksidacije sa povećanjem pH je danas široko prihvaćeno. Conway i saradnici [34] su ovo pripisali efektu adsorpcije anjona dok su Bagotsky i Tarasevich [37] ovo pripisali promeni mehanizma oksidacije sa promenom pH. Prema Burke i Roche [39] ovaj efekat je posledica početne kiselosti produkta anjona prema sledećim reakcionim šemama:



Za proizvod ove reakcije $\text{O}_{\text{ads}}^- \dots \text{H-O}_{\text{ads}}$ se pretpostavilo da je u značajnoj meri stabilizovan vodoničnom vezom između vrsta na susednim centrima platine. Osim što

dovode do histerezisa, za reakcije zamene mesta se pretpostavilo da uništavaju anjonski karakter vrsta površinskog oksida – povratak na konvencionalno $2,3RT/F$ ponašanje na početku izdvajanja gasovitog kiseonika. Visoka aktivnost OH^- jona u baznoj sredini stabilizuje $[\text{Pt}_2\text{O}^*\text{OH}]^-$ vrste i snižava aktivnost Pt^{1+} pomerajući ravnotežu disocijacije:



na levu stranu. Dakle, iz jednostavnog Nerstovog stanovišta (koje bi trebalo da je primenljivo na početno stanje oksidacije jer se ono očigledno dešava pod reverzibilnim uslovima [34]) ravnotežni potencijal za proces:



mora da bude znatno niži u baznoj nego u kiselj sredini (iz gornjih jednačina je jasno da je $\delta E/\delta \text{pH} = 3/2(2,303RT/F)$). Pošto oksidacija počinje na višim potencijalima u kiselj sredini, a potencijal se menja istom brzinom u ciklovoltometrijskim eksperimentima, struje u reverzibilnoj oblasti moraju da budu veće pri nižim pH vrednostima (tačka završetka pokrivanja O_{ads} monosloja na oko 1,4-1,5V (vs RHE) je praktično nezavisna od pH). Promene kiselosti ili anjonskog karaktera vrsta koje su uključene u ranoj fazi stvaranja površinskog sloja imaju značajan uticaj na voltometrijske karakteristike u ovoj oblasti.

Mehanizam stvaranja monosloja oksida na platini iznad 1,0V je još uvek tema značajnih kontraverzi. Visscher i Davanthan [40] su sugerisali da je brzina reakcije kontrolisana ulaskom metalnih jona u film i izveli brzinu reakcije na pretpostavci da je to uglavnom proces koji je potpomognut električnim poljem. Veter i Schultze [41, 42,43] i Ord i Ho [44] su predložili model koji uključuje migraciju jona platinske i kiseonika kroz oksidni sloj pod uticajem visokog električnog polja – ovaj pristup je intenzivno primenjivan od strane Damjanovića i saradnika [45-47]. Međutim, ovaj pristup nije univerzalno prihvaćen. Kako su Belanger i Vijn [48] napomenuli, on nije u saglasnosti sa otkrićem Biegler i saradnika [49-50] da je granična pokrivenost (odnos kiseonika i platine) nešto iznad 2, približno 2,2V (vs RHE). Ovo nije sasvim tačno jer sloj hidroksida počinje da raste u ovom opsegu, tj. moguće su promene prirode filma na ovom potencijalu, što ga možda čini podložnijim rastvaranju. Visscher i Blijevens [51] su pokazali da granična pokrivenost zavisi od koncentracije kiseline. Ozbiljnija zamerka je činjenica da prilično velike struje mogu da prolaze kroz tanak deo oksidnog filma elektrode što omogućava da pogodne redoks vrste

budu prisutne u rastvoru [52] čak i pri pojavi reakcije izdvajanja gasovitog kiseonika, koja je intenzivna iznad 1,60V, što navodi na zaključak da površinski sloj nije visoko otporan – kao što bi bilo ako bi se jako električno polje (za koje je navedeno [42] da je reda veličine 10^7 V/cm) razvilo kroz površinski sloj. Detaljnija kritika teorije jakog električnog polja na rast oksidnog filma primenjenog na platinu može da se nađe u radovima Gilroy-a [53-54]. Ovaj autor je, kao alternativu, predložio teoriju male vrednosti polja zasnovanu na pretpostavci da dolazi do površinske oksidacije, od početka, preko nukleacionog mehanizma, a proces je kontrolisan brzinom kojom rast centara započinje. Osnova ovog pristupa je izložena u literaturi [55].

1.3 Voltometrija na rotirajućoj disk elektrodi

Rotaciona disk elektroda se sastoji od cilindričnog metalnog štapa ugrađenog u veći cilindrični plastični (obično teflonski) nosač. Elektroda je poprečno isečena i polirana zajedno sa nosačem tako da je metal samo na kraju elektrode neizolovan i izložen rastvoru [26]. Elektroda predstavlja elektroprovodni disk koji se postavlja vertikalno na osovinu motora kome se kontroliše brzina. Obično je disk od plemenitog metala ili staklastog karbona, ali praktično može da se koristi bilo koji elektroprovodni materijal u čvrstom stanju. Osovina motora rotira zajedno sa diskom, konstantnom ugaonom brzinom ω oko ose koja je normalna na površinu planarne elektrode. Kao rezultat ove rotacije sloj fluida do elektrode razvija radijalnu brzinu koja ga pokreće dalje od centra elektrode. Fluid popunjava ovo mesto tokom koji je normalan na površinu elektrode. Na taj način može da se, preko brzine rotacije diska, kontroliše brzina laminarnog protoka rastvora. Ovaj tok rastvora može brzo da postigne uslove pri kojima je gustina struje kontrolisana protokom rastvora. Iz ovog razloga se rotaciona elektroda može posmatrati kao pumpa koja povlači svež rastvor iz dubine elektrolita [56].

Pod uslovima laminarnog toka (obično do 4000 rpm), debljina difuzionog sloja opada sa povećanjem ugaone brzine elektrode prema jednačini:

$$\delta = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}v^{1/6} \quad 1.62$$

gde je δ – debljina difuzionog sloja, ν – kinematička viskoznost (definisana kao odnos viskoznosti i gustine u cm^2s^{-1}), D – difuzioni koeficijent elektroaktivne vrste, ω – ugaona brzina rotacije elektrode. Ova jednačina ukazuje da je debljina difuzionog sloja nezavisna od prečnika diska.

Struja može da se opiše Koutecky-Levich-ovom jednačinom [24]:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_l \quad 1.63$$

Gde je i_k kinetička struja, a i_l gustina granične difuzione struje.

Granična difuziona struja je proporcionalna kvadratnom korenu ugaone brzine, što je definisano Levich-evom jednačinom [57]:

$$i_l = 0,62 nFA D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad 1.64$$

gde je n broj elektrona koji učestvuju u sporom stupnju elektrodne reakcije, C – koncentracija elektroaktivne vrste, a A – površina elektrode. Odstupanje od linearnosti i_l u funkciji $\omega^{1/2}$ ukazuje na neka kinetička ograničenja. Pri malim brzinama rotacije (0-100 rpm), uočava se pozitivno odstupanje zbog doprinosa prirodne konvekcije.

Kinetička struja može da se opiše jednačinom:

$$i_k = nFAk C \quad 1.65$$

gde je k konstanta brzine heterogenog procesa..

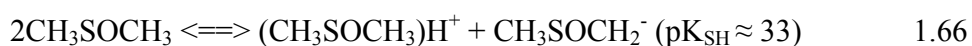
1.4 Polarni aprotični rastvarači

Rastvarači mogu da se podele u dve kategorije: polarne i nepolarne. Vrednost dielektrične konstante se obično koristi kao gruba mera polarosti rastvarača. Rastvarači sa dielektričnom konstantom manjom od 15 se obično ubrajaju u nepolarne [58]. Dielektrična konstanta predstavlja sposobnost rastvarača da smanji jačinu električnog polja koje okružuje rastvorenu česticu u rastvaraču. Ovo smanjenje se poredi sa jačinom električnog polja naelektrisane čestice u vakuumu. Prema Koltkoffu [59] rastvarači se dele na dve grupe: amfiprotične i aprotične. Amfiprotični rastvarači imaju kisele i bazne karakteristike po Bronsted-ovom konceptu. Ako označimo amfiprotične rastvarače sa SH, oni daju proton po reakciji $\text{SH} \rightarrow \text{S}^- + \text{H}^+$ i prihvataju proton prema reakciji: $\text{SH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SH}_2^+$. Reakcija autoprotolize (autojonizacije) se odigrava prema reakciji: $2\text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{S}^-$. Step

autoprotolize se označava konstantom autoprotolize, $K_{SH} = a_{SH_2^-} \cdot a_{S^-}$. Korišćenjem vode kao reference, amfiprotični rastvarači koji imaju kiselost i baznost uporedive sa istim osobinama vode se nazivaju neutralni; one sa jačom kiselošću, a slabijom baznošću od vode se nazivaju protofobni, a one sa slabijom kiselošću, a jačom baznošću se nazivaju protofilni [60]. Rastvarači sa relativno jakom kiselošću obično imaju u svom molekulu atom vodonika koji je vezan za elektronegativni atom kiseonika (O), azota (N) ili halogeni atom (X).

Aprotični rastvarači nemaju vodonikov atom koji je povezan sa elektronegativnim atomom. Obično je vodonikov atom aprotičnog rastvarača povezan samo sa atomom ugljenika. Aprotični rastvarači imaju slabu sposobnost doniranja protona i vodonične veze. Prema baznosti, neki aprotični rastvarači su jače baze, dok su neki slabije baze od vode. Aprotični rastvarači koji su jače baze od vode se nazivaju protofilni a oni koji su slabije baze od vode se nazivaju protofobni. Molekuli protofilnih aprotičnih rastvarača imaju kiseonikov ili azotov atom na kome se nalazi negativno naelektrisanje. Među aprotičnim rastvaračima, oni koji imaju relativno velike propustljivosti ($\epsilon_r \geq 15$ ili 20) ili dipolne momente $\geq 2,5D$ se često nazivaju dipolarnim aprotičnim rastvaračima [60].

Razlika između amfiprotičnih i aprotičnih rastvarača nije uvek jasna. Na primer, dimetil sulfoksid (DMSO) se obično smatra aprotičnim rastvaračem iako autoprotolizuje prema jednačini:



gde je $(CH_3SOCH_3)H^+$ lionijum jon a $CH_3SOCH_2^-$ liatni jon.

Prema ovome DMSO bi mogao da se svrsta u amfiprotične rastvarače. Ipak, uobičajeno je da se rastvarači sa $pK_{SH} > 22$ svrstavaju u aprotične. Vrednosti akceptorskih brojeva (AN) su obično manje od 10 za inertne rastvarače, između 10 i 20 za dipolarne aprotične rastvarače i 25 i veće za neutralne ili protogene amfiprotične rastvarače.

U tabeli 1.3 su date tipične fizičke karakteristike aprotičnih rastvarača korišćenih u ovom radu [61]

Tabela 1.3: Neke fizičke karakteristike aprotičnih rastvarača korišćenih u ovom radu na temperaturi 25°C [61]

Rastvarač	Skraćeni naziv	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_M (cm ³ mol ⁻¹)	ϵ	η_v (mPa s)	DN	AN
Tetrahidrofuran	THF	72,10	0,8819	81,93	7,43	0,459	20	8
N,N-dimetilformamid	DMF	73,09	0,9439	77,30	36,71	0,794	26,6	16,0
Acetonitril	AcN	41,05	0,7768	52,85	35,78	0,331	14,1	18,9
Dimetilsulfoksid	DMSO	78,14	1,0955	71,30	46,50	1,992	29,8	18,9
Propilen karbonat	PC	102,09	1,1997	85,10	64,98	2,530	14,1	18,3
Voda		18,015	0,9970		78,54	0,894	16,4	54,8

* M – molekulska masa; ρ – gustina, V_M – molarna zapremina, ϵ – dielektrična propustljivost, η_v – koeficijent viskoznosti, DN – donorski broj, AN – akceptorski broj

1.5 Reakcije izdvajanja vodonika na Pt elektrodi u aprotičnim rastvaračima

Apsorpcija vode na Pt elektrodi je proučavana na hrapavoj Pt elektrodi u nevodenim rastvaračima [62]. Pokazano je da interakcija vode sa elektrodom zavisi od prirode rastvarača. Poređenje voltamograma u razblaženim rastvorima dimetilsulfoksida (DMSO) u vodi i vode u DMSO [24] pokazuje da su molekuli DMSO jače adsorbovani na Pt od molekula vode. Kada se mala količina tritijumom obeležene vode doda rastvoru KClO₄ u DMSO, dobija se povećan radiometrijski signal. Izmerena aktivnost površine elektrode nastaje zbog prisustva označenih molekula vode na vrhu primarnog sloja DMSO koji kompletno pokriva elektrodu. Kada se neobeležena voda doda u višku, radiometrijski signal opada kao rezultat razmene tritijum obeležene vode neobeleženom vodom. Ovo ukazuje da su molekuli vode adsorbovani na vrhu DMSO sloja labilniji i slabije vezani za supstrat.

Propilen karbonat (PC) pokazuje slabu interakciju sa površinom Pt. Ciklovoltamogram na Pt elektrodi nije značajno različit od ciklovoltamograma dobijenog posle dodavanja PC [63]. Nasuprot tome, dodavanje čak i male količine vode tetrabutilamonijum perhloratnom rastvoru u anhidrovanom PC značajno menja voltamogram. Radiometrijska merenja sa tritijum obeleženom vodom pokazuju da je adsorpcija reverzibilan proces i samo malo

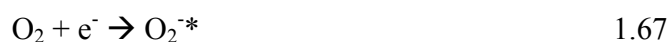
zavisi od potencijala. Kako sledi iz ovog podataka, voda pokazuje veći afinitet prema Pt elektrodi od PC i čak i pri malim koncentracijama može da istisne molekule PC sa površine elektrode.

Ovi i drugi primeri pokazuju da adsorpcija vode na Pt elektrodama zavisi od komponenata rastvora. Ako je energija adsorpcije rastvarača veća od energije adsorpcije vode, voda teži da se adsorbuje na vrhu primarnog sloja rastvarača, koji je direktno vezan sa adsorpcionom centrima platine. Ako je interakcija organskih molekula i Pt jaka, adsorpcija vode pokazuje ireverzibilne voltametrijske karakteristike, linearno je zavisna od koncentracije vode u rastvoru i malo zavisi od elektrodnog potencijala. Razmena vodonikovog atoma između vode i organskih molekula ne može da se isključi u labilnim sistemima kod kojih može da dođe do značajnih strukturnih promena, naročito u jakom električnom polju koje postoji na granici elektroda/rastvor [64].

1.6 Elektrohemijska redukcija kiseonika u aprotičnim rastvaračima na platini

Redukcija kiseonika je jedna od najviše proučavanih reakcija u hemiji [65]. Široko proučavana u vodenim sredinama, ova reakcija je proučavana i u nevodnim sredinama u poslednjih nekoliko dekada [66-74].

U aprotičnim rastvaračima koji sadrže tetraetilamonijum soli kiseonik se redukuje do superoksidnog jona $O_2^{\cdot-}$:

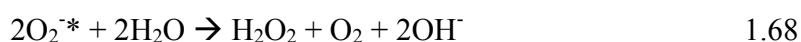


Standardni termodinamički potencijal redukcije O_2 do $O_2^{\cdot-}$ zavisi od rastvarača i od elektrodnog materijala. U tabeli 1.4 su dati redoks potencijali $O_2/O_2^{\cdot-}$, koncentracije i difuzionih koeficijenata kiseonika u nekim rastvaračima. [20]

Tabela 1.4: Redoks potencijali O_2/O_2^{*-} u različitim rastvaračima (1 atm O_2) [20]

Rastvarač	c_{O_2} (mM)	$D_{O_2} \cdot 10^5$ ($cm^2 s^{-1}$)	E^{0*} (V) vs NHE *
H ₂ O	1,0	2,1	-0.16
DMSO	2,1	2,1	-0,54
DMF	4,8	5,0	-0,62
AcN	8,1	7,2	-0,63

U prisustvu vode i vodoničnih jona O_2^{*-} jon nije stabilan jer dolazi do razlaganja superoksidnog jona i stvaranja H_2O_2 prema reakciji:



1.7 Voltametrijsko ponašanje rastvora litijumovih soli u etrima, etrima i alkil karbonatima na elektrodama od plemenitih metala

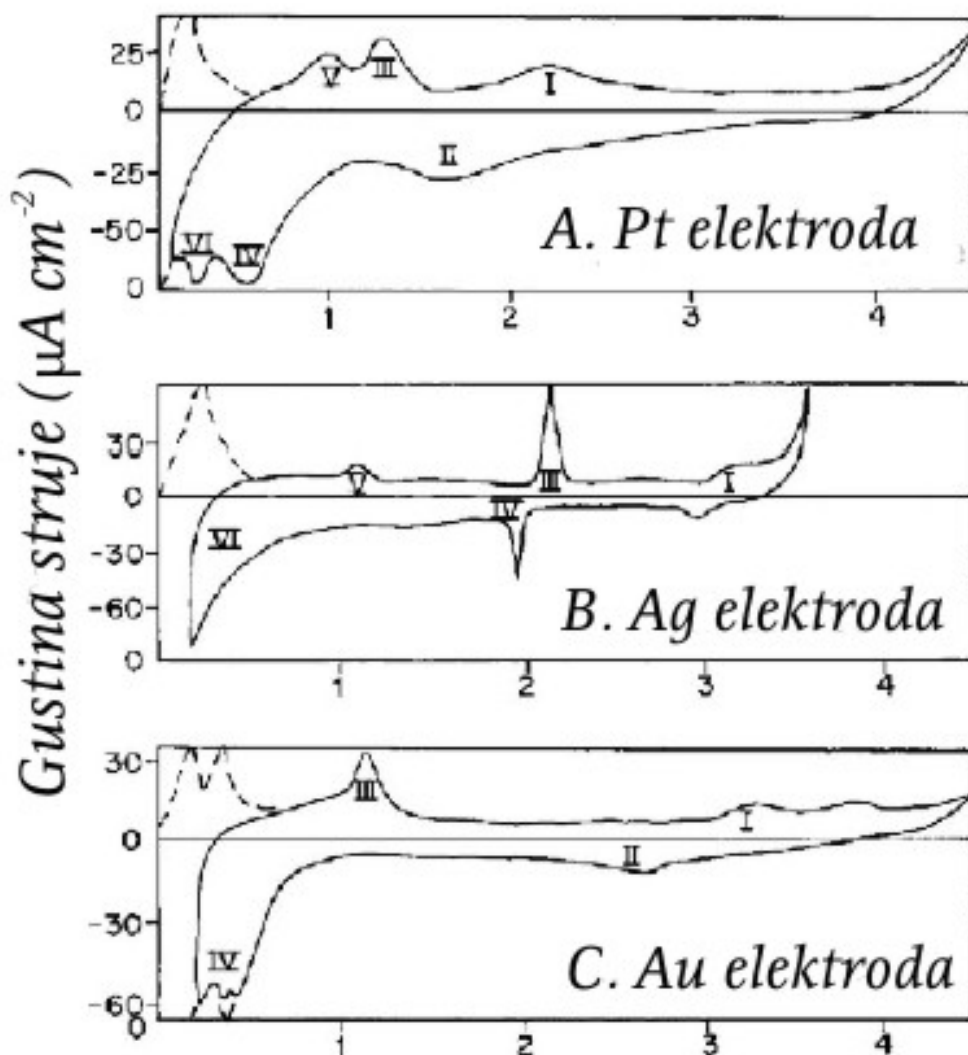
Za razliku od tetraalkil amonijum jedinjenja, prisustvo Li jona u nevodenim rastvorima, potpuno menja ponašanje ovih sistema. Početak procesa redukcije rastvarača se opaža na višim potencijalima nego kod tetraalkilamonijum katjona [75-77]. Redukcija većine relevantnih rastvarača, kao i anjona soli i uobičajenih kontaminanata, kao što su H_2O , O_2 i CO_2 , stvara talog površinskih filmova koji uključuju soli litijuma. Zbog toga elektroda postaje prekrivena površinskim filmom čiji početak stvaranja može da bude na potencijalima i do 2V (vs. Li/Li^+) [75, 78-83]. Ovi površinski filmovi "pasiviraju" elektrodu, i zbog toga je dalja redukcija ovih vrsta sprečena. Zato, za razliku od tetraalkilamonijum rastvora, nema redukcije unutar rastvora. U ovoj fazi, potencijal katodne granice postaje izdvajanje Li na 0V (vs Li/Li^+). Ovaj proces nije sprečen površinskim filmom jer je većina površinskih filmova dobar provodnik Li jona (kao što je opisano međufaznim modelom za Li elektrodu u ovim rastvorima [84]).

Na nekim elektrodnim materijalima, posle formiranja „pasivnog“ sloja, Li može da se taloži kao površinski monosloj i/ili da stvara legure na potencijalima većim od potencijala izdvajanja Li. Stoga, voltamogrami rastvora Li soli mogu da se opišu jako izraženim pikovima izdvajanja Li, rastvaranjem Li i/ili pikovima formiranja legura Li i proizvodima razlaganja legura. Ovo se dešava kod mnogih opšte korišćenih elektrodnih materijala, uključujući zlato, platinu, srebro i bakar [85-87].

Kada se koriste ugljenične elektrode, Li može da bude umetnut reverzibilno u ugljenični materijal na potencijalima visokim i 1V (vs Li/Li⁺) (posle formiranja površinskog filma). U slučaju neuređene rešetke ugljeničnih atoma karbona, umetanje može da se desi i pri većim potencijalima. U slučaju grafita, početak ugradnje Li je oko 0,3V (vs Li/Li⁺). Sa staklastim karbonom, nema značajnog umetanja Li, pošto karakteristike elektrode zavise samo od korišćenog anjona i njegove katodne stabilnosti [88].

U ovom delu rada su opisani rastvori čiji je proizvod redukcije nerastvoran u prisustvu Li jona. Spisak uključuje etre otvorenog lanca kao što je dietil etar, dimetoksi etan i druge polietre - glikol dietre („glyme“ familija), ciklične etre kao što su THF, 2Me-THF, i 1,4-dioksan; ciklične ketale kao što su 1,3-dioksolan i 1,3-dioksan; estre kao što su γ -butirolakton i metil format; i alkil karbonate kao što su propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC) i etilmetil karbonat. Ovde nisu uključeni estri, etil i metil acetati, i dietil karbonati čiju su proizvodi redukcije rastvorni u njima (uprkos prisustvu Li jona). Rastvori acetonitrila i dimetil formamida takođe nisu uključeni u ovom delu iz istih razloga.

Slika 1.4 [62] predstavlja tipične voltamograme dobijene na zlatnoj, platinskoj i srebrnoj elektrodi u rastvorima soli Li kod kojih se proizvodi redukcije rastvarača formiraju i izdvajaju na potencijalima iznad potencijala izdvajanja Li. Ovi voltamogrami su tipični za gore spomenute grupe rastvarača i karakterišu se sledećim osobinama [62]:



Slika 1.4: Uticaj elektrodnog materijala na ciklovoltamograme $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiAsF}$ elektrolita u DME. Brzina promene potencijala 20 mV/s . Isprekidana linija prikazuje proces izdvajanja i rastvaranja Li [62]

- Voltamogrami jako zavise od korišćenog metala. Na potencijalima manjim od $0,7 \text{ V}$ pojavljuju se pikovi izdvajanja Li. Na srebrnoj elektrodi se jedan pik pojavljuje na oko $0,4 \text{ V}$ (vs Li/Li^+) sa odgovarajućim anodnim pikom na oko $1,05 \text{ V}$. Dva pika izdvajanja Li se pojavljuju kod zlatne elektrode (na oko $0,6$ i $0,4 \text{ V}$) i ponekad se spajaju u jedan pik

(zavisno od površine zlata koja se koristi). Odgovarajući pik rastvaranja Li se pojavljuje na 1,1V (vs Li/Li⁺). Sa polikristalnom platinom, dva pika izdvajanja Li se pojavljuju na 0,7 i 0,3V (vs Li/Li⁺), sa odgovarajućim anodnim pikovima rastvaranja na oko 1,1 i 1,3V (vs Li/Li⁺) respektivno. Oblik i rezolucija ovih pikova jako zavisi od čistoće rastvora. Navedeni potencijali pikova rastvaranja Li se slažu sa korelacijom $\Delta E_{\text{izdvajanja Li}}$ i $\Delta\phi$ (izlaznim radom) odgovarajućeg metala koju su sugerisali Gerišer i saradnici [85, 87, 88];

- Potencijal katodne granice ovih voltamograma određuje proces legiranja Li koji se dešava sa sva tri materijala na potencijalima ispod 0,2V (vs Li/Li⁺). Ovaj proces legiranja je najbrži i najizraženiji sa zlatom. Međutim, on takođe zavisi od sastava rastvora. Ispod 0V (vs Li/Li⁺), dolazi do izraženog izdvajanja Li. Na anodnoj strani, kada je metal zlato ili platina, oksidacija rastvarača ograničava elektrohemijski „prozor“. U opštem slučaju, etri se oksiduju na oko 4,5V (vs Li/Li⁺), alkil karbonati i estri između 4,5 i 5V. 1,3 dioksolan se oksidaciono polimerizuje na potencijalima iznad 3,5V (vs Li/Li⁺). U slučaju srebrne elektrode, anodna granica potencijala predstavlja rastvaranje srebra do koga dolazi na oko 3,7V (vs Li/Li⁺). Sledeća jedinstvena karakteristika voltamograma ovih Li soli sa srebrnim elektrodama je pojavljivanje dva pika na oko 2V (vs Li/Li⁺) koji odgovaraju reverzibilnom redoks paru. Ovi pikovi ne zavise od sastava rastvora. U opsegu potencijala između opisanih pikova koji odgovaraju procesu izdvajanja Li i opisanim anodnim granicama elektrohemijskog „prozora“ ovih sistema, voltamogrami uglavnom odgovaraju nefaradejskim kapacitivnim strujama. Ove kapacitivne struje odražavaju vrlo veliki kapacitet dvostrukog sloja reda veličine nekoliko stotina $\mu\text{F cm}^{-2}$. Ovaj kapacitet je bar jedan red veličine veći od tipičnog kapaciteta dvostrukog sloja metal-rastvor (koji se dobija iz voltamograma merenim u rastvorima tetraalkilamonijum soli.

Kada je rastvor kontaminiran vodom (čak i u tako malim koncentracijama kao što je nekoliko desetina ppm), na voltamogramu pri korišćenju Pt elektrode se pik redukcije vode pojavljuje na oko 1,6V (vs Li/Li⁺) i postoji odgovarajući anodni pik na oko 2,2V [62]. Ovaj efekat, koji je jedinstven za platinu, se objašnjava katalitičkim karakteristikama ovog metala i njegovog velikog afiniteta ka adsorpciji vodonika. Stoga, tragovi vode se redukuju na platini u LiOH i vodonik, koji je delimično adsorbovan na metalu, i oksiduje se u H⁺ u reverznom anodnom ciklusu. Jon H⁺ dalje reaguje sa LiOH sa površine i formira H₂O i Li.

Na zlatnoj elektrodi se pojavljuju dva odgovarajuća pika: katodni na potencijalima oko 2,8V (vs Li/Li⁺) i anodni na oko 3,5V. Ovi pikovi se pojavljuju samo kada se LiOH formira na površini na niskim potencijalima (<1,5V vs Li/Li⁺), i stoga mogu da odražavaju sledeće redoks parove:

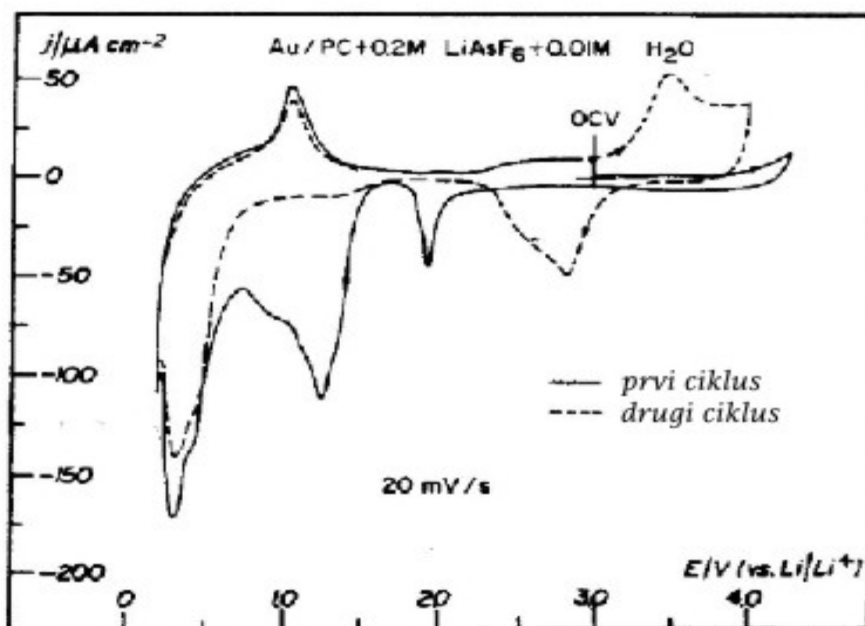


Opisani voltamogrami stacionaranog stanja se bitno razlikuju od prvog ciklusa za ove sisteme. Za vreme prve polarizacije ovih elektroda na niskim potencijalima, opažaju se izraženi redukcionni procesi komponenata rastvora. Kao rezultat ovih procesa, na površinama elektroda se formiraju stabilni talozi kao nerastvorni filmovi, i stoga karakteristike voltamograma stacionarnog stanja odražavaju elektrohemiju koja je kontrolisana površinskim filmom. Spoljni deo filma (na strani rastvora) je verovatno porozan, što dovodi do visokog kapaciteta između faza koji se odražava relativno velikim nefaradejskim strujama koje karakterišu ove voltamograme.

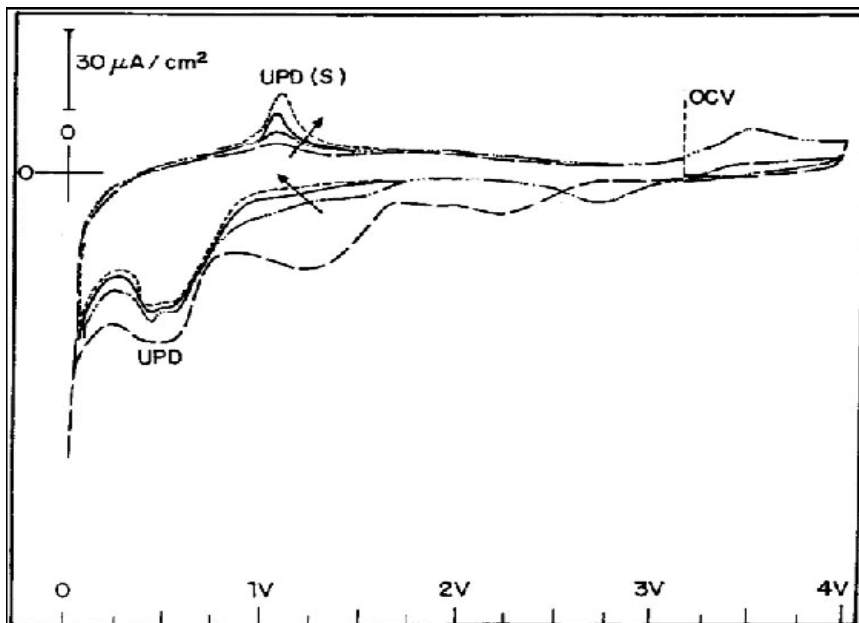
Razlika potencijala otvorenog kola mnogih neaktivnih elektroda u nevodenim rastvorima Li soli je oko 2,5-3V (vs Li/Li⁺). Kada se početna vrednost potencijala postavi na potencijal otvorenog kola i anodno skenira do potencijala oksidacije rastvarača, merena struja je nefaradejska i odražava kapacitansu dvostrukog sloja od oko 10-20 μF/cm². Ovo ukazuje na голу elektrodnu površinu bez filmova. Početna katodna polarizacija ka niskim potencijalima daje voltamogram koga karakteriše ireverzibilni talas rastuće katodne struje dok se elektroda polarizuje ka niskim potencijalima. Početak ovog talasa je na oko 2V (vs Li/Li⁺). Ireverzibilni O₂ i H₂O pikovi, kao i reverzibilni pikovi izdvajanja Li, se superponiraju na ovim talasima. Treba naglasiti da čak i jako čisti rastvori tretirani u inertnoj atmosferi sadrže neizbežne tragove O₂ i H₂O, koji utiču na inicijalne voltamograme. Slike 1.5 do 1.7 predstavljaju tipične inicijalne voltamograme merene u različitim rastvorima [75, 77-82, 89, 90]. Redukcioni pik kiseonika se jasno uočava na oko 2V, a pik redukcije vode se pojavljuje na oko 1,5-1,1 V. Međutim, rigorozno sušenje ovih rastvora i propuštanje mehurova argona visoke čistoće kroz njih dovodi do nestanka ovih pikova sa voltamograma dobijenim na elektrodama od plemenitih metala u ovim rastvorima.

U odsustvu tragova H_2O i O_2 u rastvorima estara, etara i alkil karbonata, početni voltamogrami dobijeni na plemenitim metalima u ovim rastvorima prikazuju ireverzibilni redukcionni talas sa početkom na oko 1,5V (vs Li/Li^+) koji odgovara redukciji anjona soli. U odsustvu H_2O i O_2 , pikovi koji se odnose na izdvajanje Li prikazani na slici 1.4 i pikovi koji se odnose na $\text{Au}/\text{Au}(\text{OH})_3$ (ili $\text{Au}/\text{Au}(\text{OH})_{\text{ads}}$) par se ne pojavljuju.

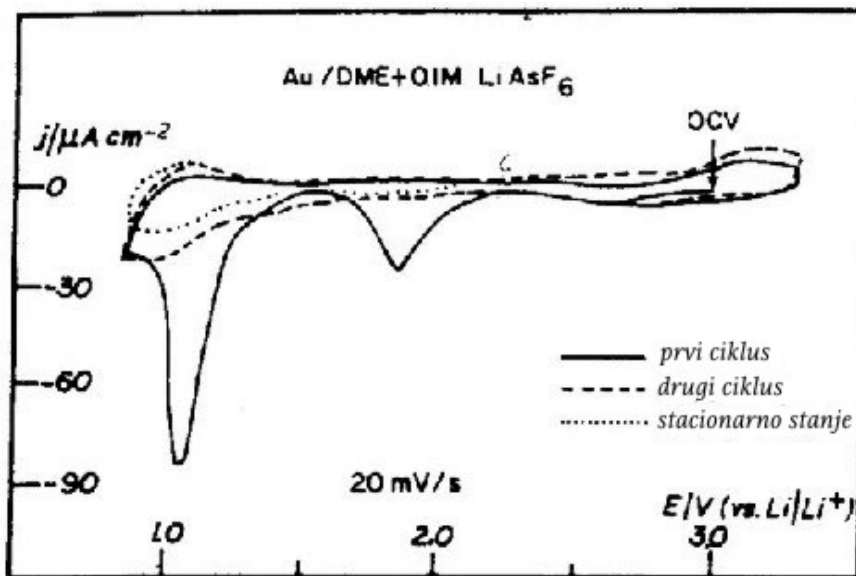
Kao što je pokazano u referenci [90], u nekontaminiranim rastvorima je nemoguće razlikovati početak stvaranja Li-Au legure i taloženja Li iz rastvora, dok je u slučaju rastvora koji sadrže kiseonik početak stvaranja legure Li-Au izražen na 0,2V (vs Li/Li^+). Jak uticaj katjona na voltametrijsko ponašanje ovih sistema je demonstriran eksperimentima u kojima su snimani ciklovoltamogrami stacionarnog stanja dobijenim na Pt elektrodama u TBAP rastvorima u THF i PC, sa dodatim LiClO_4 . Mada je koncentracija Li^+ samo 0,005 M, voltamogrami se drastično menjaju i liče na voltamograme dobijene na slikama 1.5 do 1.7 i slike 1.4



Slika 1.5: Uticaj H_2O na ciklovoltamogram na Au u PC + 0,2 mol dm^{-3} LiAsF_6 + 0,01 mol dm^{-3} H_2O . Brzina promene potencijala 20mV/s (puna linija – prvi ciklus sa svežom elektrodom; isprekidana linija – drugi ciklus) [77].



Slika 1.6: Tipični voltamogrami dobijeni sa rastvorom Li soli na γ -butirolaktonu (BL) sa Au elektrodama (0,5M LiAsF₆, 20-30 ppm H₂O) --- prvi ciklus, - - - drugi ciklus, — treći ciklus, i ---- ciklus stacionarnog stanja. Brzina skaniranja = 20 mV/s [90].



Slika 1.7: Ciklovoltamogram Au u 1,2 dimetoksi etanu (DME) + 0,1 mol dm⁻³ LiAsF₆; Brzina promene potencijala 20mV/s; (—) Prvi ciklus, bez aditiva (---). (.....) drugi ciklus, stacionarno stanje, nema razlike ako je rastvor zasićen sa O₂, kada je dostignuto stacionarno stanje [77]

Navedeni eksperimenti pokazuju koliko hemija površina ovih sistema zavisi od prirode katjona. Kada su prisutni Li katjoni, redukcija rastvarača i soli anjona se dešava na potencijalima i do 1,5V (vs Li/Li⁺). Ovi procesi redukcije su svi ireverzibilni i rezultuju u taloženju filma koji pasivira elektrode.

Kada se elektrode od plemenitih metala polarizuju na nizak potencijal u rastvoru Li soli, one više ne mogu da se posmatraju kao “gole” jer su pokrivene stabilnim površinskim filmovima. Stabilnost ovih filmova zavisi od prirode rastvarača, čistoće rastvora, i odnosa između zapremine rastvora i površine electrode. Prisustvo tragova H₂O i O₂ u rastvorima igra značajnu ulogu u razvoju hemije površina [77-82, 91].

Pošto Li₂O ili LiOH nastaju (redukcijom O₂ ili H₂O) na višim potencijalima od potencijala redukcije rastvarača i soli, oni dominiraju prirodom površinskog filma. Ovo je jasno dokazano ispitivanjima uticaja prisustva kontaminanata na procese kao što su taloženje Li i stvaranja legura Li sa plemenitim metalima. Sloj litijuma se formira na granici između plemenitog metala i površinskog filma, i stoga prisustvo površinskog filma značajno utiče na proces. Kako površinski film po prirodi postaje više neorganski (tj sadrži Li₂O), Li sloj postaje stabilniji. Ovo se odražava na komplikovanijem slučaju Li elektroda, i pokazuje da su vrste kao što je Li₂O bolja pasivizirajuća sredstva za Li elektrode nego što je organska so litijuma koja se formira procesom redukcije rastvarača. Pošto je ponašanje ovih sistema kontrolisano hemijom površina, važno je karakterisati različite površinske vrste formirane na neaktivnim metalnim elektrodama u različitim rastvorima. Za ove svrhe se često primenjuju spektroskopske tehnike za ispitivanje sastava površina elektroda.

1.8 Identifikacija površinskih filmova formiranih na metalnim elektrodama u nevodenim rastvorima korišćenjem površinski osetljivih spektroskopskih tehnika.

U toku proteklih dvadesetak godina je intenzivno rađeno na proučavanju površinskih filmova formiranih na plemenitim metalima u nevodenim rastvorima soli litijuma korišćenjem površinski osetljivih tehnika. Glavni cilj je bio analiziranje površinskih vrsta na neaktivnim elektrodama u funkciji sadržaja rastvora. Najuspešnija alatka je

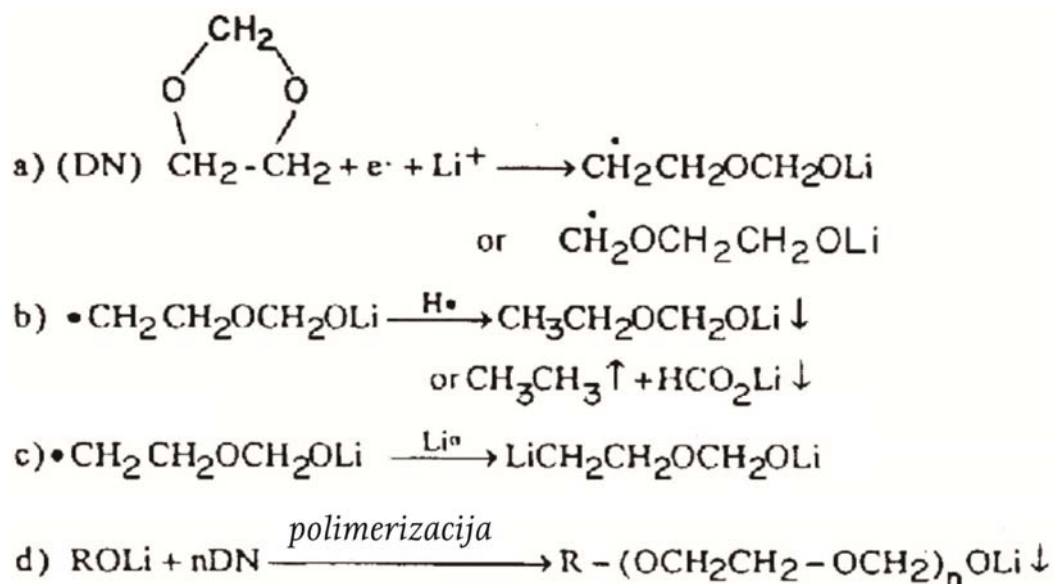
bila ex situ i in situ FTIR spektroskopija [92]. Međutim, primenjivane su i druge tehnike kao što su Ramanska [93], XPS [94] i EDAX. Ovi sistemi su bili proučavani i imendansnom spektroskopijom [95] i elektrohemijском tehnikom sa mikrobalanskom kvarcnog kristalka (EQCM) [96]. Ova merenja su komplementarna voltametrijskim proučavanjima.

1.8.1 Alkil karbonatni rastvori

Iz brojnih proučavanjima formiranja površinskog filma u alkil karbonatnim rastvorima može da se zaključiti [62] da:

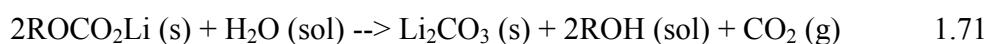
1. Na početnom potencijalu redukcije od oko 1,5 V (Li/Li⁺) u alkil karbonatnim rastvaračima, kao što su PC, EC, DMC, isti se redukuju u prisustvu Li jona na neaktivnim elektrodama do ROCO₃Li jedinjenja. Jedinjenja koja se najverovatnije formiraju u slučaju PC i EC su propilen i etilen Li dikarbonati. Mehanizam formiranja ovih jedinjenja je sličan onome predloženom na shemi 1.

Shema 1: Mogući procesi redukcije na Li.



2. Pošto se ovi filmovi inicijalno formiraju, oni slede proces starenja koji zavisi od soli i kontaminanata.

3. U prisustvu tragova vode, čak i nivoa ppm-a, ROCO₂Li vrste slede sledeću reakciju [75, 77, 98,98]:



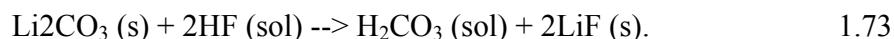
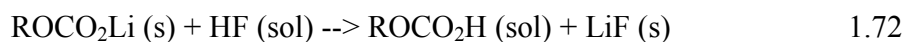
Dakle, površina filma posle starenja formirana na neaktivnoj elektrodi u alkil karbonatima sadrži smešu ROCO₂Li i Li₂CO₃.

4. So igra važnu ulogu u procesu starenja:

a. U slučaju LiAsF₄, LiClO₄ ili Li halida (LiBr), dominantne površinske vrste koje nastaju se odnose na redukciju rastvarača. Anjonski proizvodi redukcije kao što su LiCl, Li₂O i LiClO₄ mogu takođe da budu prisutni u malim količinama na elektrodnoj površini.

b. U slučaju LiSO₃CF₃, LiN(SO₃CF₃) ili LiC(SO₃CF₃)₂, redukcija anjona igra značajnu ulogu u razvoju površinskog filma.

c. U slučaju LiPF₆ i LiBF₄, so se, zbog neizbežne kontaminacije vodonik fluoridom koji nastaje elektrolizom tragova vode, rastvara prema sledećoj reakciji: [99-103]:



Posle starenja, površinski film formiran na neaktivnoj elektrodi na niskim potencijalima u alkil karbonatnim rastvorima ove dve soli sadrži LiF i druge proizvode redukcije soli LiPF₆ i LiBF₄ i to Li_xPO_yF_z i Li_xBO_yF_x vrste. Ove dve poslednje vrste nastaju parcijalnom hidrolizom BF₃ i PF₅ vrsta (koji takođe mogu da postoje u rastvorima ovih soli) sa tragovima vode, posle koje sledi elektrohemijska redukcija u prisustvu Li⁺.

d. Kritični parametar za prirodu površinskih filmova formiranih na neaktivnim elektrodama i karakteristike pasivizacije elektrode ovim površinskim filmovima, je odnos između površine elektrode i zapremine rastvora. Što je manji ovaj odnos, izraženija je brzina sekundarne reakcije između površinskih vrsta inicijalno formiranih i kontaminanata kao što su H₂O i HF.

1.8.2 Rastvori litijumovih soli u etrima i acetalima

Stvaranje površinskih filmova na redukcionim potencijalima je intenzivno proučavano sa rastvorima DMF, THF, 2Me-THF (2-metil furan) i 1,3-dioksolan. Ovi rastvarači su manje reaktivni na niskim potencijalima od alkil karbonata i estara. Međutim, za razliku od rastvora TBA^+ (tetrabutil amonijum katjon) čiji elektrohemijski opseg potencijala (elektrohemijski prozor) je katodno limitiran redukcijom TBA^+ na oko 0V (vs Li/Li^+) u rastvorima Li^+ , redukcija etara, pri čemu se formiraju Li alkoksidi, se dešava na potencijalima ispod 0,5V (vs. Li/Li^+) [95].

Početni potencijal formiranja površinskog filma na plemenitim metalima u rastvorima etara je veliki toliko koliko i u etrima ili alkil karbonatima zbog neizbežnog prisustva atmosferskih kontaminanata i moguće redukcije soli [62]. Međutim, udeo redukcije etara u izgradnji površinskog filma je izražen na potencijalima ispod 0,5V. (vs. Li/Li^+).

1.8.3 Redukcija anjona soli na plemenitim metalima u nevodenim rastvorima.

Većina soli koje se upotrebljavaju u nevodenim sistemima uključuje anjone koji su reaktivni i mogu da se redukuju na plemenitim metalima na niskim potencijalima. U prisustvu katjona kao što je Li^+ , redukcija anjona soli može da daje nerastvorni proizvod koji se taloži na elektrodama i koji može da postane dominantan u sastavu filma. Kriterijum koji je izabran za reaktivnost raznih anjona soli je početni potencijal njihove redukcije na elektrodi od plemenitog metala i do kog obima njihova redukcija dominira hemijom površinskog filma. U odnosu na ove kriterijume, često korišćeni anjoni soli mogu da se podele u tri grupe. U prvoj grupi su halidi (Cl^- , Br^- , I^-) koji nisu uopšte reducibilni (i zbog toga su katodno neaktivni). U drugoj grupi su AsF_6^- i ClO_4^- koji su umereno reaktivni, a u trećoj grupi su $SO_3CF_3^-$, $N(SO_2CF_3)_3^-$ i $C(SO_2CF_3)_3^-$ koji su vrlo reaktivni [62]. Postoji nedoumica oko BF_4^- i PF_6^- kod kojih još uvek nije jasno da li je reaktivnost ovih anjona njihova karakteristika ili je u vezi sa kontaminantima kao što su POF_3 i HF , koji mogu da budu neizbežno prisutni u PF_6^- solima (koje su proizvodi hidrolize proizvoda PF_3). U

slučaju AsF_4^- postoji dokaz za redukciju na elektrodama od plemenitog metala ispod 1,5V (vs. Li/Li^+) [77, 96, 106]. Očigledni proizvod redukcije je LiF .

U slučaju LiClO_4 , postoji nekoliko spektroskopskih dokaza redukcije anjona ispod 1,5V (vs Li/Li^+) [96]. Stabilne površinske vrste koje mogu da se talože zbog redukcije ClO_4^- su između ostalih i Li_2O . Ne postoje spektroskopski dokazi za stvaranje stabilnog LiClO_x ($x = 1 - 3$) niti za stvaranje LiCl na plemenitim metalima na potencijalima iznad potencijala izdvajanja litijuma. U svakom slučaju gornji procesi redukcije anjona ne dominiraju ukupnim procesom stvaranja filma na neaktivnim elektrodama u većini aprotičnih rastvarača. Dakle, oba anjona mogu da se smatraju umereno reaktivnim. Početni potencijal redukcije anjona treće grupe je oko 2V (vs. Li/Li^+) Ovo je jasno prikazano u radu Zelenay i saradnika [82].

1.8.4 Redukcija atmosferskih kontaminanata na neaktivnim metalnim elektrodama u nevodenim rastvaračima

U prikazu unutrašnjih elektrohemijskih karakteristika nevodenih rastvarača, važno je opisati reakcije najčešćih neželjenih kontaminanata. Neki kontaminanti mogu da se uvedu preko soli (npr. HF u rastvorima MF_x^- soli (gde je $M = \text{P, B, As}$ itd). Drugi mogući primeri su alkoholi, koji mogu da kontaminiraju estere, etere i alkil karbonate. Najvažniji kontaminanti o kojima treba voditi računa i koji su zajednički kontaminanti za sve rastvore, su atmosferski kontaminanti koji uključuju O_2 , H_2O i CO_2 . Redukcija ovih vrsta zavisi od materijala elektrode, korišćenog rastvarača, njegove koncentracije, mada i katjon igra važnu ulogu. Kada je elektrolit tetraalkil amonijumova (TAA) so, proizvodi redukcije H_2O , O_2 i CO_2 su rastvorni. Kao što je i očekivano, redukcija vode daje OH^- i gasoviti H_2 . Hidroksidni joni ireverzibilno reaguju sa tetraalkil amonijum katjonima, kao što je ranije opisano, i stvaraju trialkil amine, alkene i vodu. Dakle, voltametrijsko ponašanje nevodenog rastvora TAA soli kontaminiranog vodom pokazuje pozitivniji redukcionni talas na potencijalima između 1-1,5V (vs Li/Li^+) (zavisno od koncentracije vode). [75, 77-82].

Redukcija O_2 daje $\text{O}_2^{\cdot -}$ (superoksid) koji može da se oksiduje u O_2 ili da se dalje redukuje u O_2^{2-} na nižim potencijalima koji može dalje nukleofilno da reaguje sa elektrofilnim rastvaračima (kao što je PC) [77].

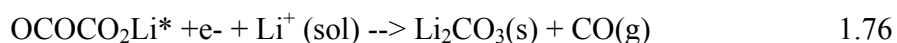
Ugljendioksid se redukuje u TBA u rastvorima aprotičnih rastvarača, kao što je acetonitril, na potencijalima ispod -1,5V (SCE), što odgovara potencijalima ispod 1,5V (vs. Li/Li⁺) [107]. FTIR proučavanje površina ukazuju na nastajanje CO i formatnog anjona. [108] Takođe postoje izveštaji o stvaranju oksalata [109, 110] i karbonata [111]

U prisustvu Li jona slika se kompletno menja. Svi procesi redukcije atmosferskih komponenti postaju ireverzibilni i proizvode nerastvorne vrste koje se talože na elektrodama neaktivnih metala kao površinski filmovi. Pretpostavlja se da su ireverzibilni pikovi O₂ redukcije na oko 2V na voltamogramima odražavaju nastajanje LiO₂. Međutim, ne postoji čvrst spektroskopski dokaz za ovu tvrdnju. Neke studije ukazuju da na nižim potencijalima Li₂O postaje finalni proizvod redukcije O₂. [77, 90]. On se taloži na površinskom filmu i jako utiče na taloženje litijuma na elektrodama od plemenitog metala.

U prisustvu litijuma, H₂O se redukuje do LiOH, kao što je dokazano spektroskopskim proučavanjima [90, 99, 100, 112, 113]. Postoje spektroskopski dokazi da LiOH nije finalni stabilan proizvod redukcije H₂O na niskim potencijalima i da se on dalje redukuje do Li₂O. Moguće je da LiOH površinski filmovi, detektovani nekim spektralnim studijama na elektrodama od plemenitog metala polarizovanih u Li solima, nastaju od hidratacije inicijalno formiranog Li₂O. Dakle, u slučaju kontaminacije vodom, voda se redukuje na početnom potencijalu 1,5V (Li/Li⁺) u LiOH, koji se dalje redukuje u Li₂O na nižim potencijalima. Formirani površinski film može da sadrži Li₂O u unutrašnjem sluju i LiOH različitog stepena hidratacije u spoljašnjim slojevima. Ovi površinski filmovi pasiviraju elektrodu, i redukcija vode postaje kinetički ograničena brzinom difuzije vode kroz površinski film. Sav površinski film formiran na elektrodama u rastvoru soli litijuma polarnog aprotičnog rastvarača je propustljiv na vodu jer su svi opisani slojevi na površini elektrode higroskopni. Voda hidratiše sve vrste formirane u ovom sistemu, difunduje do metalne površine i može da se redukuje blizu elektrodne površine na niskim potencijalima. Zbog toga, uprkos vidljivoj pasivizaciji neaktivne metalne elektrode polarizovane na niskom potencijalu u rastvoru Li soli kontaminirane vodom, nepoželjna je kontinuirana redukcija vode. Brzina redukcije vode zavisi od njene koncentracije. Vodonik proizveden redukcijom vode može da ostane delimično adsorbovan na elektrodi. Ovo se jasno uočava na platinskim elektrodama. Voltamogrami nevodenog rastvora soli litijuma kontaminiranog

vodom imaju tipični široki pik redukcije vode na oko 1,6 do 1,2 V (Li/Li⁺) (koji je izražen u prvom ciklusu, dok je u ciklusu stacionarnog stanja mali, a odgovarajući pik oksidacije vodonika je na oko 2,2V (vd Li/Li⁺). Ovaj proces ponovo formira vodu reakcijom tako formiranog H⁺ sa Li₂O – LiOH vrstama na elektrodnoj površini. Treba napomenuti da H⁺ formiran oksidacijom vodonika može da „napadne“ molekule etra i da dovede do polimerizacije. Ovakav fenomen se zaista dešava u 1,3 dioksolanu, koji se delimično polimerizuje u toku snimanja ciklovoltamograma u svom rastvoru kontamiranom vodom [109].

U slučaju kontaminacije ugljendioksidom, postoji čvrst dokaz da je njegova redukcija na elektrodama od plemenitog metala u nevodenim sistemima u prisustvu Li jona (i u odsustvu vode) formira LiCO₃ i CO [98]. Mehanizam redukcije CO₂ je dat u literaturi [107] i opisan je sledećim jednačinama:



1.9 Elektrohemijsko ponašanje drugih aprotičnih rastvarača

1.9.1 Acetonitril

Dobro je poznato da AcN reaguje sa alkalnim i zemnoalkalnim metalima (Li, Ca) i stvara polimere [113]. Ovi polimeri su proizvodi reakcija kondenzacije u kojima se formiraju AcN^{-*}-anjonski radikali prenosom elektrona iz aktivnog metala i nukleofilno napadaju više molekula rastvarača. Vrste kao što su CH₂C=N(CH₃)C=N^{-*} su verovatni intermedijeri u ovoj polimerizaciji. AcN ne reaguje na isti način na elektrodi od plemenitog metala kao sa aktivnim metalima. Na primer, jasno uočljiv pik izdvajanja Li karakteriše voltamogram na elektrodama od plemenitog metala u AcN rastvoru Li soli. Ovo odražava stabilnost Li sloja koji se stvara na potencijalima iznad potencijala izdvajanja litijuma. Stoga je katodna granica elektrode od plemenitog metala u AcN rastvorima proces redukcije katjona, kod rastvora na bazi TAA je moguće da elektrodna površina ostaje gola. Kada je katjon metalni

(npr. Li^+), očekuje se da površina elektrode postane prekrivena površinskim filmom koji potiče od redukcije atmosferskih kontaminanata ako se elektroda polarizuje ispod 1,5V. (Li/Li^+). U prisustvu Na soli [114] polarizacija metalnih elektroda u AcN rastvorima do potencijala izdvajanja natrijuma dovodi do raspada rastvarača uz izdvajanje H_2 , CH_4 i natrijum cijanida (zbog reakcije sa metalnim natrijumom).

Acetonitril igra značajnu ulogu kao organski aprotični rastvarač za organske proučavanje njegovih oksidacionih [115] ili redukcionih [116] karakteristika. Pt elektroda modifikovana hemisorbovanim acetonitrilom može da se koristi kao senzor za neka nitroaromatična jedinjenja u prirodnoj sredini [117]. Adsorpciju acetonitrila na Pt elektrodi u kiselim sulfatnim rastvorima su proučavali Rudnev i saradnici [118]. Autori su zaključili da se molekuli acetonitrila adsorbuju na platini u opsegu potencijala 0,3-0,9V (vs. SHE), blokiraju adsorpcione centre za vodonične adatome i (bi)sulfate i pomeraju opseg adsorpcije/desorpcije ka višim potencijalima. Autori su takođe zaključili da u opsegu potencijala njegove adsorpcije na monokristalnoj platini (0,3-0,9V vs. SHE) ne dolazi do elektrohemijske konverzije acetonitrila, dok se na višim potencijalima kod polikristalne platine oksidacija acetonitrila dešava simultano sa desorpcijom proizvoda.

Proučavanja redukcije kiseonika rotirajućom disk elektrodom u aprotičnim acetonitrilnim rastvorima su pokazala da je prvi stupanj reverzibilan i da se dešava prenosom elektrona stvarajući superoksidni anjon kao proizvod [119,120]. Superoksidni jon je stabilan u odsustvu izvora protona, ali dodatkom vode ili protona aprotičnom AcN rastvoru, reakcija redukcije kiseonika sledi mehanizam opisan kod redukcije kiseonika u kiselom ili alkalnom vodenom rastvoru [121]. Reakciju redukcije kiseonika na polikristalnoj elektrodi u rastvoru 0,1M NaOH sa različitim sadržajem acetonitrila su proučavali Smiljanić i saradnici [122]. Stanje elektrodne površine je karakterisano cikličnom voltametrijom u deaerizovanim rastvorima, dok je redukcija kiseonika ispitivana tehnikom rotirajuće disk elektrode u rastvorima zasićenim kiseonikom. Acetonitril je hemisorbovan na Pt u širokoj oblasti potencijala inhibirajući adsorpciju vodonika i formiranje oksida. Početni potencijal redukcije kiseonika se pomera ka negativnim vrednostima sa povećanjem koncentracije acetonitrila. Potpuna inhibicija reakcije redukcije kiseonika u oblasti potencijala adsorpcije AcN molekula i Cl^- je postignuta u 0,1M NaCl + 1M AcN rastvoru.

Li i saradnici [123] su proučavali reakciju redukcije kiseonika u 0,1M tetra-n-butilamonijum perhloratu u acetonitrilu i smeši acetonitrila i vode u opsegu molskih udela acetonitrila od 72 do 1 mol % na mikroelektrodi od staklastog karbona hronoamperometrijskom metodom sa jednostrukim i dvostrukim skokom potencijala i ciklovoltometrijskom metodom. Rastvori su bili zasićeni vazduhom. Autori su odredili difuzione koeficijente i rastvorljivost kiseonika u smešama u funkciji molskog udela acetonitrila i zaključili da pri dodavanju vode čistom acetonitrilu dolazi do neočekivanog porasta koncentracije kiseonika u rastvoru. Uz kombinaciju sa smanjenjem difuzionog koeficijenta kiseonika, autori ovakvo ponašanje objašnjavaju preferencijalnom solvatacijom molekula kiseonika molekulima vode preko vodonične veze pri manjim koncentracijama vode (do oko 5 mol %) . Pri većim koncentracijama vode se koncentracija i difuzioni koeficijent kiseonika smanjuju sa povećanjem koncentracije vode u skladu sa očekivanjem.

1.9.2 Dimetil sulfoksid

Dimetil sulfoksid je važan rastvarač u nevodenoj elektrohemiji zbog svoje velike polarnosti (dielektrična konstanta 47) i velikog donorskog broja (29,8) i relativno širokog potencijala „elektrohemijuskog prozora“. Granični katodni potencijal do koga ovaj rastvarač može biti korišćen zavisi od korišćenog katjona (kao što je i očekivano iz diskusije o efektima katjona na proces redukcije u nevodenim rastvaračima). Korišćenjem soli alkalnih metala (Li, Na, K) dobijeni granični katodni potencijal je 1,8 do 2V (vs SCE) [124] dok pri korišćenju tetrabutilamonijum jona katodna granica iznosi -2,7 do -3V (vs SCE). Postoji dokaz da u prisustvu Na⁺ jona, kao proizvodi redukcije DMSO nastaju CH₄ i H₂ na Pt elektrodi [125]. Očekivano je da se, kao i kod drugih nevodenih rastvarača, u prisustvu metalnih katjona elektroda pasivira taloženjem proizvoda redukcije DMSO na elektrodi. Ovi proizvodi mogu da uključuju sulfide i okside katjona. Dalje, nerastvorni proizvodi redukcije tragova H₂O, O₂ i CO₂ se talože na elektrodi. U slučaju TAA soli, niska katodna granica objavljena u literaturi [124] može da ukazuje na to da redukcija TBA⁺ postaje reakcija katodne granice za ove rastvore.

1.9.3 N,N-dimetilformamid

Dimetilformamid je važan rastvarač za nevodene elektrohemijske sisteme zbog svoje visoke polarnosti, (dielektrična konstanta = 37), velike vrednosti donorskog broja (26,2) i relativno širokog opsega potencijala u kome može da se koristi. Reakcija katodne granice ovog rastvarača na elektrodama od plemenitih metala nije potpuno jasna. Međutim potencijal katodne granice koji je objavljen je oko -1,6 i -2,5V (SCE) [114] za rastvore soli natrijuma i TBA respektivno. Sa elektrodama od plemenitih metala, potencijal anodne granice je oko 1,5V (SCE). Ponašanje DMF rastvora u pogledu potencijala katodne granice, polarnosti i kompatibilnosti sa organskim i neorganskim supstancama je slično ponašanju DMSO.

1.10 Oksidacioni procesi nevodениh rastvora i granični anodni potencijali

Oksidacioni procesi na nevodениm elektrodama su bili u centru pažnje znatno manje nego što su bili procesi redukcije ovih sistema jer je jedna od glavnih vodilja za intenzivna proučavanja reakcija nevodениh sistema bila razvoj baterija visokih gustina energije zasnovanih na polarnim aprotičnim rastvorima elektrolita [62]. Glavna prednost ovih rastvora za primenu za baterije je očigledna stabilnost aktivnih elektroda (npr. Li, Mg, Ca, Li-C) u njima. Međutim, nađeno je da njihova stabilnost potiče od pasivizacije površinskim filmom koji se stvara spontanim procesom redukcije komponenata rastvora. Razumevanje katodne reakcije mnogih nevodениh sistema koji su pogodni kao rastvori elektrolita za baterije je presudno za napredovanje na ovom polju i za pružanje osnovnih naučnih saznanja istraživanju i razvoju reaktivnih sistema baterija. Zbog toga je važno ispitati ponašanje mnogih nevodениh baterija na nižim potencijalima. Prva generacija mnogih nevodениh baterija uključuje katode čiji je potencijal bio u opsegu 1,5-3,5 V (vs Li/Li⁺), Mnogi nevodени rastvori i soli koji su bili predmet interesovanja se ne oksiduju na ovim potencijalima i zbog toga njihovo anodno ponašanje nije dovoljno važno za intenzivna istraživanja. Litijum-jonske baterije koja se razvijaju poslednjih godina koriste LixMOy katode (M je prelazni metal kao što su Mn, Ni, Co) čiji opseg potencijala prelazi preko 4V (vs Li/Li⁺). Ovi materijali su razvijeni da bi se nadoknadio gubitak gustine energije u

promeni od metalnog Li do Li karbonske anode. Zbog toga što se koriste tako veliki potencijali katode, proučavanje oksidacije relevantnih nevodenih rastvora postaje važno. Postoje izveštaji o sintezi 5V litiatizovane katode prelaznog metala [126] i veoma je važno traženje anodno stabilnih rastvarača i povećanje anodne stabilnosti. Sledeća važna tačka je uloga elektrodnog materijala u određivanju granice anodne stabilnosti u nevodenim sistemima. Na potencijalima iznad 3V (vs Li/Li⁺) mnogi neaktivni metali koji su važni kao kolektori struje baterija (npr. Ni, nerđajući čelik i Al) mogu da oksiduju i da se rastvore, što znači da anodna granica elektrohemijskog sistema može da bude određena oksidacijom elektrodnog materijala. Međutim, metalni katjon i anjon soli (npr. ClO₄⁻, halidi, AsF₆⁻, BF₄⁻, SO₃CF₃⁻) mogu da daju nerastvorne soli koje pasiviraju elektrodu i tako da sprečavaju masivno rastvaranje elektrodnog materijala na visokim potencijalima. Dalje, u mnogim slučajevima se dobija očita stabilnost metalne elektrode zbog pasivizacije [62]. Tipičan slučaj je aluminijum, koji je najpoželjniji kolektor struje za C katode u Li jonskim baterijama, i koje, u stvari, mogu da izdrže i znatno veće potencijale zato što najčešće korišćene soli za Li baterije (koje uključuju i fluorovane anjone kao što su AsF₄⁻, PF₆⁻ i BF₄⁻) oslobađaju aktivni fluorid (npr. zbog tragova neželjenog HF prisutnog u solima ili nastalog hidrolizom sa tragovima vode). Pretpostavlja se da se na visokim potencijalima stvara AlF₃ i pasivira elektrodu vrlo efikasno, sprečavajući difuziju Al jona u rastvor. Film AlF₃ je dovoljno tanak da omogući tunelovanje elektrona, i prema tome, održava se električni kontakt sa aktivnom katodom. Kada se proučavaju elektrodni procesi u nevodenim sistemima na visokim potencijalima, treba imati na umu da elektroдна reakcija može da se desi tunelovanjem elektrona kroz anodni površinski sloj. Dodatni otpor prenosa naelektrisanja (koji se odnosi na prenos elektrona kroz pasivizirajući film) može da komplikuje elektrohemijski kinetiku. Definicija anodne granice „elektrohemijskog prozora“ je vrlo nejasna i problematična, jer u mnogim slučajevima je struja pozadinske oksidacije velika. Stoga je definicija anodne granice, u mnogim slučajevima, arbitrarna i zavisna od maksimalne pozadinske struje podnošljive za specifičnu reakciju ili ispitivani sistem. Na primer, kod elektrohemijskih studija ispitivanja mehanizama reakcija u kojima koncentracija reaktanata može da bude visoka, može da se toleriše znatno veća pozadinska struja nego kod katodnih reakcija u baterijama koje mogu da se pune, kod kojih čak i vrlo

mala pozadinska struja može da bude značajna. Ova razmatranja su najvažnija kod baterija kod kojih je odnos elektrodne površine i zapremine rastvora veliki, jer degradacija komponenata rastvora može da bude izražena, čak i u maloj razmeri, za male (ali kontinualne) struje oksidacionog procesa [62].

1.10.1 Pregled graničnih anodnih potencijala nevodenih rastvora elektrolita

Prvi sveobuhvatni set podataka oksidacionih reakcija u nevodenim rastvorima elektrolita, kao i njihove pozitivne anodne granice za korišćenje u elektrohemiji je objavio Mann [114]. Tabela 1.5 prikazuje neke podatke iz ovog rada. Ovi podaci su reprezentativni za nekoliko familija organskih rastvarača uključujući etre, organske carbonate, amide, kiseline i alkohole, u pogledu anodnog limita potencijala.

Tabela 1.5: Izabrani podaci potencijala oksidacije i reakcija u nevodenim sistemima [114]

Rastvarač	Anjon soli	Radna elektroda	Referentna elektroda	Anodna limitirajuća reakcija / proizvodi	Granični potencijal (V)
AcN	ClO_4^-	Pt	Ag/AgNO ₃	$\text{ClO}_4 \rightarrow e^- + \text{ClO}_4^*$ $\text{ClO}_4^* + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{HClO}_4^+ + \text{CH}_2\text{CN}$ $2\text{CH}_2\text{CN}^* \rightarrow \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	2 (ovom potencijalu odgovara 1,7V vs SCE)
AcN	BF_4^-	Pt	Ag/AgNO ₃	Reakcija neidentifikovana Detektovan CH ₃ CONH ₂	4
DMF	ClO_4^- BF_4^-	Pt	SCE	Nastajanje HCOCN(CH ₃)CH ₂	1,6
DMSO	ClO_4^-	Pt	SCE	Nastajanje polimera	0,7
PC	ClO_4^-	Pt	SCE	Neidentifikovana *	1,7
THF	ClO_4^-	Pt	Ag/AgClO ₄	Neidentifikovana *	1,5-1,8

* - Reakcija je bila neidentifikovana u vreme izdavanja Mann-ovog rada.

Iz Mann-ovog rada, jasno je da anjoni i elektrodni materijal imaju izražen efekat na oksidacioni potencijal nevodenih sistema. Metali nad kojima mogu da se primenjuju najveći potencijali u nevodenim sistemima su očigledno plemeniti metali (Pt, Au). Za

limitirajuću reakciju kada su anjoni halidi (Cl^- , Br^- , I^-) je uočeno da se oni oksiduju do elementarnog oblika. Kada je anjon ClO_4^- , njegov početak oksidacije, koji je iznad 1,5 V (vs. Ag/Ag^+), može da potpomogne dalju intenzivnu degradaciju rastvarača, kao što je nađeno kod AcN. Važno je napomenuti da korišćenjem BF_4^- umesto ClO_4^- u AcN (koji je važan i koristan nevodeni rastvarač u elektrohemiji) proširuje njegovu anodnu stabilnost za 2V.

Od kada je objavljen Mann-ov rad, objavljeno je još radova na temu anodne stabilnosti nevodnih sistema, potpomognuti uglavnom ispitivanjima baterija. U tabeli 1.6 su prikazani podaci o anodnom limitu LiClO_4 rastvora u raznim rastvaračima i smešama rastvarača, uključujući PC, etre, i metil format [127].

Tabela 1.6: Oksidacioni potencijali (V) (vs Li/Li^+) za neke rastvore elektrolita [127]

Rastvarač	So	Pt	Staklasti karbon	TAB*
PC	LiClO_4	5,3	5,3	4,7
PC-DME (90/10)	LiClO_4	4,5	4,5	
PC-DME (75/25)	LiClO_4	4,5	4,5	
PC-DME (50/50)	LiClO_4	4,6	4,7	4,6
DME	LiClO_4	4,5	4,5	4,6
2 Me-THF/ THF/2MeF c,d (49/49/2)	LiClO_4	4,1	4,0	
2Me-THF/THF (50/50)	LiClO_4	4,1	4,0	
2Me-THF/THF (90/10)	LiClO_4	3,9	4,0	
2Me-THF	LiClO_4	4,0	4,2	
THF	LiClO_4	4,0	4,2	
PC LiClO_4	LiAsF_6	5,6	5,2	
PC/DME (90/10)	LiAsF_6	5,6	5,2	
PC/DME (75/25)	LiAsF_6	4,7	4,8	
PC/DME (50/50)	LiAsF_6	4,7	4,7	
DME	LiAsF_6	4,6	4,6	

Nastavak tabele 1.6

Rastvarač	So	Pt	Staklasti karbon	TAB*
2Me-THF/THF/2-MeF (49/49/2)	LiAsF ₆	4,0	3,9	4,0
2Me-THF/THF (90/10)	LiAsF ₆	4,0	4,1	
2Me-THF/THF (75/25)	LiAsF ₆	4,0	4,0	
2Me-THF/THF (50/50)	LiAsF ₆	4,0	4,1	
2Me-THF	LiAsF ₆	4,2	4,2	
THF	LiAsF ₆	4,3	4,2	
MF	LiAsF ₆	4,9	-	

* TAB – teflonizovana acetilenska čađ

2Me-THF – 2 metil tetrahidrofuran

MF – metil format

Potencijali u tabeli 1.5 su dati u odnosu na SCE ili Ag/Ag⁺ referentnu elektrodu, dok su podaci u tabeli 1.6 dati u odnosu na nevodenu Li/Li⁺ referentnu elektrodu. Kao što su pokazali Auburn i Ciemiaki [128], potencijal SCE elektrode je 3,24V u odnosu na Li/Li⁺ elektrodu, pa se podaci u ove dve tabele mogu porediti. Sledeći važni zaključci mogu da se izvedu iz ovih tabela:

1. Podaci koje je objavio Mann a koje se odnose na vodene referentne elektrode dobro odgovaraju podacima kasnije objavljenim koji se odnose na nevodene referentne elektrode. (za iste rastvarače i soli).
2. Propilen karbonat (kao i verovatno i drugi alkil karbonati) ima znatno veću anodnu stabilnost od etara (> 1V). Ciklični etri kao što su THF ili 2Me-THF imaju manju anodnu stabilnost od etara otvorenog lanca (npr. DMF).
3. Anodna stabilnost LiAsF₄ rastvora je nešto veća nego kod rastvora LiClO₄ (100-500 mV). Ovo se dobro slaže sa predloženim mehanizmima za nekoliko nevodjenih rasvora LiClO₄ u kojima je oksidacija perholratnog anjona početni korak [129]

Slični rezultati se dobijaju za electrode od Pt i staklastog karbona, što ukazuje da obe elektrode imaju sličnu anodnu stabilnost i da nema katalitičkog efekta u elektrohemijskoj

oksidaciji [130] U tabeli 1.7 su prikazani oksidacioni potencijali LiClO_4 rastvora u PC, γ -BL, DME i nitrometana sa tri elektrodna materijala: Pt, karbona i Ni. Podaci u tabeli 1.7 takođe pokazuju veće anodne stabilnosti rastvora organskih karbonata kao što je PC ili rastvora iz familije estera, kao što je BL u odnosu na etre kao što je DME. Međutim, prikazane vrednosti su veće od vrednosti za rastvore ClO_4^- datih u drugim radovima. Dalje, razlika između Pt i karbonske elektrode u ovoj tabeli je iznenađujuća. Visoki potencijali oksidacije mereni sa Ni elektrodama mogu da se pripišu pasivizaciji ove elektrode. Podaci u tabeli 1.7 su u korelaciji sa podacima iz tabela 1.5 i 1.6 i dalje ukazuju da, uprkos nekim neizbežnim razlikama dobijenim kod različitih autora (zbog nečistoća i subjektivne prirode određivanja anodnih granica ovih sistema), postoji značajna korelacija podataka.

Tabela 1.7: Opsezi potencijala za rastvore LiClO_4 u odnosu na Ag^+/Ag referentnu elektrodu [130]

Elektrolit	Elektrolit	Radna elektroda	Opseg potencijala	
			Od	Do
Propilen karbonat	LiClO_4	Pt	+2,3	-2,2
Propilen karbonat	LiClO_4	Ni	+2,2	-2,8
Propilen karbonat	LiClO_4	C	+1,5	-1,0
γ -butirolakton	LiClO_4	Pt	+2,7	-1,7
γ -butirolakton	LiClO_4	Ni	+1,9	-1,3
1,2-dimetoksietan	LiClO_4	Pt	+1,5	-2,0
1,2-dimetoksietan	LiClO_4	Ni	+2,3	-3,3
Nitrometan	LiClO_4	Pt	+3	-2,4

U tabeli 1.8 su uporedo prikazani potencijali oksidacije izabranih rastvarača i njihovi donorski brojevi [127]. Podaci u ovoj tabeli pokazuju da postoji korelacija između viših donorskih brojeva i nižih granica stabilnosti za oksidaciju. Slična korelacija za veći broj rastvarača objavljena u radu Zyat'kove i saradnika [131] za rastvore LiAsF_6 je prikazana u tabeli 1.9.

Tabela 1.8: Korelacija između donorskih brojeva i oksidacionog potencijala za izabrane rastvarače [127].

Rastvarač	Donorski broj	Oksidacioni potencijal (vs. Li/Li+)
MF	13,8	4
SL	14,8	4,7
PC	15,1	4,7
2Me-THF	19	4,1
Dietil etar	19,2	4,2
THF	20	4,2
DME	20	4,6

Tabela 1.9: Potencijal razlaganja rastvora 0,5M LiAsF₆ u nevodenim rastvaračima u odnosu na vodenu Ag/AgCl/zas.KCl referentnu elektrodu [131]

Rastvarač	Donorski broj	Potencijali razlaganja (V)		
		E _a	-E _c	ΔE
AcN	14,1	1,4	3,17	4,6
SL	14,8	1,3	3,18	4,5
PC	15,1	1,3	3,18	4,5
BL	18,0	1,3	3,28	4,6
THF	20	1,0	3,25	4,2
DME	24	1,0	3,40	4,4
DMF	26,6	0,9	3,63	4,5
DMA	27,7	0,8	3,66	4,5
DMSO	29,8	0,7	3,71	4,4

Vrednosti oksidacionih potencijala iz tabele 1.9, u odnosu na vodenu Ag/AgCl/KCl(zas.) elektrodu, su u dobroj korelaciji sa podacima iz tabela 1.5 do 1.8. Međutim, definicija oksidacionih potencijala nevodenih sistema je u mnogim slučajevima nejasna i zbog toga

može da zavisi od subjektivnih definicija (kao što je „značajna anodna struja“). Tabela 1.10 predstavlja podatke iz reference [132] za oksidacione potencijale rastvora TEABF₄ polarnih aprotičnih rastvarača, sa elektrodom od staklastog karbona.

Kada je anjon soli BF₄⁻, potencijali oksidacije rastvora baziranih na PC i AcN su znatno viši (za 1-2V) od potencijala oksidacije za LiClO₄ i LiAsF₄ rastvora, kao što je prikazano i u radi Mann-a [114]. Za rastvora DMF bazirane na BF₄⁻ ili ClO₄⁻ anjonu, potencijali oksidacije (1,5V vs SCE) su bili isti [132]. Za DMSO, potencijali oksidacije sa solima baziranim na BF₄⁻ su viši za 0,8V nego kod rastvora baziranim na ClO₄⁻. Dakle, rastvarači iz familija alkil karbonata, nitrila, estara mogu da imaju 6-8V širok „elektrohemijski prozor“, obezbeđujući da mogu da se izaberu pogodne soli i da se postigne visoka anodna stabilnost.

Tabela 1.10: Granični potencijali redukcije i oksidacije za organske rastvarače koji sadrže 0,65 mol dm⁻³ tetraetil amonijum tetrafluoroborata na 25°C (elektroda od staklastog karbona) [132]

Rastvarač	-E_c (V vs SCE)	E_a (V) (vs SCE)
Propilen karbonat	-3,0	+3,6
Butilen karbonat	-3,0	+4,2
γ-butirolakton	-3,0	+5,2
γ-valerolakton	-3,0	+5,2
Acetonitril	-2,8	+3,3
Glutaronitril	-2,8	+5,0
Adiponitril	-2,9	+5,2
Metoksiacetonitril	-2,7	+3,0
3-metoksipropionitril	-2,7	+3,1
N,N-dimetil formamid	-3,0	+1,6
N-metiloksazolidinon	-3,0	+1,7

Nastavak tabele 1.10

Rastvarač	-E _c (V vs SCE)	E _a (V) (vs SCE)
N.N'-dimetilimidazolidinon	-3,0	+1,2
Nitrometan	-1,2	+2,7
Nitroetan	-1,3	+3,2
Sulfolan	-3,1	+3,3
Dimetilsulfoksid	-2,9	+1,5
Trimetil fosfat	-2,9	+3,5

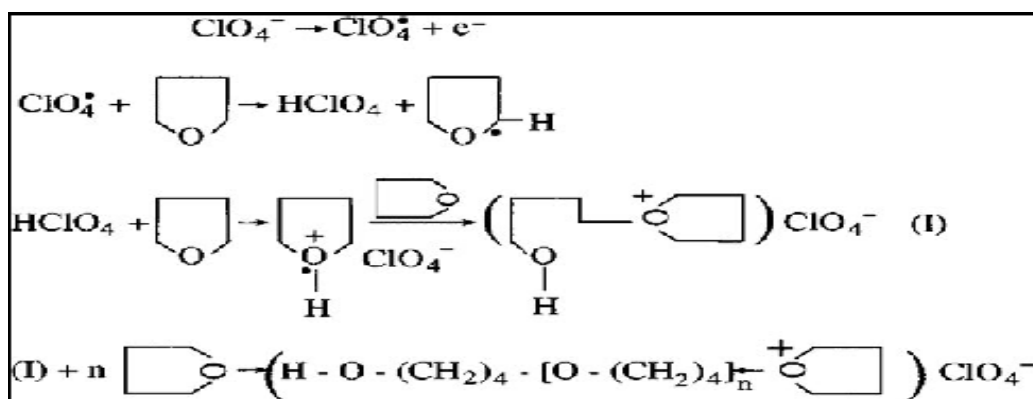
Ue i saradnici u svom radu [132] daju podatke o potencijalima oksidacije sa TAA ili tetraalkil fosfonijum (TAP) solima. U svim slučajevima je anjon BF_4^- . Eksperimenti su izvođeni korišćenjem staklastog karbona. Svi potencijali oksidacije su oko 3,5-3,85 V (vs SCE). Ovo ukazuje na važnost anjona soli u određivanju potencijala oksidacije nevodenih rastvora rastvarača sa visokom anodnom stabilnošću, kao što su alkil karbonati, pri čemu katjoni mogu da imaju samo neznatni ili sekundarni efekat. Kao što su dalje pokazali Gores i Barthel [133], rastvor PF_6^- može takođe da ima visoku anodnu stabilnost, sličnu BF_4^- rastvorima, gde su rastvarači alkil karbonati i nitrili. Iz prikazanih podataka, izgleda da je acetonitril rastvarač sa najvišom anodnom stabilnošću. Dakle, izgleda da je pogodno koristiti rastvore ovog rastvarača za poređenje anodnih stabilnosti soli. Ovakav pristup su zaista uveli Auburn i Ciemieki [128]. Anodno ponašanje raznih soli u AcN je poređeno korišćenjem Pt elektroda. Svi voltamogrami su pokazali slična ponašanja. Na izvesnim anodnim potencijalima, primećeno je strmo povećanje struja oksidacije. Međutim, male struje oksidacije su zapažene na znatno nižim potencijalima. Dakle, da bi se okarakterisalo anodno ponašanje ovih sistema, dva potencijala treba da se prate: početak uspona anodne struje kao i početak male anodne pozadinske struje. Iz podataka ovog rada može da se zaključi da je anodna stabilnost soli sledi sledeći red: LiAsF_4 , LiBF_4 , LiPF_4 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 .

1.10.2 Reakcije oksidacije alkil karbonata i etara.

Mehanizmi oksidacije rastvarača kao što su THF i PC su proučavani korišćenjem FTIR i XPS spektroskopije [134] i diferencijalne elektrohemijske masene spektroskopije (DEMS) [135-136].

U radu [137] je pokazano se THF u rastvorima LiClO_4 polimerizuje na elektrodama na visokim potencijalima. Predloženi mehanizam uključuje oksidaciju ClO_4^- kao početni korak, kao što je prikazano na shemi 2 [137, 129]. Elektronska spinska rezonantna (ESR) merenja takođe govore u prilog ovom mehanizmu. Međutim, postoje i sugestije za moguću direktnu oksidaciju THF preko povlačenja elektrona i deprotonacije, što dovodi do formiranja radikala THF katjona kao početni korak [138].

Shema 2: Oksidacija THF/ LiClO_4 rastvora



Rasch i saradnici [136] su proučavali oksidaciju PC pomoću DEMS i FTIR spektroskopije, a Kamamura i saradnici su proučavali oksidaciju PC korišćenjem FTIR spektroskopije [134, 139]. Iz nevedenih radova Aurbach i Gopher [62] su zaključili:

a) u toku oksidacije PC (kao i verovatno drugih alkil karbonata) izdvajanje CO_2 je jasno detektovano pomoću DEMS. Otvaranje prstena i promena prirode karbonilne grupe kao intermedijernog koraka je predloženo pomoću FTIR merenja.

b) početni potencijal oslobađanja CO_2 , kao i spektralne promene dobijene pomoću FTIR spektroskopije, se dešavaju na potencijalima 4 do 4,5 V (vs. Li/Li^+). Ovo dalje pokazuje da pravi početak potencijala oksidacije prividno anodno stabilnih rastvarača može da bude na znatno nižim potencijalima od onih koji se obično zaključuju iz voltametrijskih merenja.

c) Kao što su pokazali Eggert i Hritbaum DEMS merenjima [141], kada se koristi LiClO_4 elektrolit, anjon je takođe uključen u proces oksidacije sistema u opsegu potencijala 4-4,5V (vs. Li/Li^+), a formiraju se intermedijeri kao što su ClO_2 i radikali ili molekularni kiseonik. Identifikovani su i tragovi vode [141-143] u proizvodima oksidacije PC- LiClO_4 rastvora. Voda može da nastane zahvatanjem vodonika od strane kiseoničnog radikala iz molekula rastvarača.

d) Kada se oksidacija rastvora PC koji sadrži LiClO_4 , LiBF_4 i LiAsF_6 poredi korišćenjem DEMS, jasno je da je nastajanje CO_2 iznad 4V (Li/Li^+) rezultat oksidacije PC, a nađeno je da je izraženije kod LiClO_4 soli nego kod drugih pomenutih soli. Paralelni rezultati su dobijeni za LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSO_2CF_3 sa PC korišćenjem FTIR spektroskopije [134]. Jasno je, iz njihovih rezultata da je oksidacija PC rastvora koji sadrži LiClO_4 kao so najizraženija, a da je početni potencijal ispod 4,2V (vs. Li/Li^+).

Dakle, jasno se razlikuju oksidacije PC rastvora sa LiClO_4 od rastvora PC sa drugim solima. Jasno je da se oksidacija ClO_4^- dešava paralelno sa oksidacijom rastvarača, a ova je ubrzana oksidacijom anjona. Očigledni proizvodi dobijeni oksidacijom PC su CO_2 i polimerne vrste, su verovatno derivati polipropilen oksida. U slučaju BF_4^- ili PF_4^- soli, proizvodi oksidacije uključuju i fluorovane derivate propilena i/ili propilen oksida [143].

2 Cilj rada

Predmet ovog rada je ispitivanje elektrohemijskog ponašanja kiseonika u smešama vode i aprotičnog polarnog rastvarača iz grupe koju čine: acetonitril, dimetilsofoksid, dimetilformamid, tetrahidrofuran i propilen karbonat u čitavoj oblasti sastava, od čiste vode do čistog polarnog rastvarača. Kinetika redukcije kiseonika je do sada uglavnom ispitivana u čisto vodenim ili čisto aprotičnim rastvaračima. Cilj ovog rada je proširenje oblasti ispitivanja na spektar različitih molskih odnosa vode i aprotičnog rastvarača. S obzirom da za većinu ovih sistema nisu poznati naponi razlaganja u inertoj atmosferi jedan od ciljeva ovog rada je ispitivanje ovih parametara. Za glavnu metodu istraživanja u ovom radu je izabrana voltametrijia na stacionarnom i rotirajućem platinskom disku. Nije predviđeno korišćenje drugih elektrodnih materijala, da bi se, u inače veliki broj parametara uslovljen brojnošću binarnih smesa rastvarača, izbeglo unošenje dodatih parametra. Dobijeni rezultati ispitivanja treba da budu analizirani sa termodinamičkog stanovišta (uticaj sastava rastvora na napon razlaganja i interakcije na granici rastvarač/platina) i sa kinetičkog stanovišta (uticaj sastava rastvora na struju izmene i difuziju elektroaktivnih vrsta). Osim fundamentalnog aspekta, podaci i informacije dobijene ispitivanjem ovih sistema mogu da budu značajni i sa aspekta primene u gorivnim ćelijama i sa aspekta litijum jon baterija, kod kojih se za sada uglavnom koriste polarni aprotični rastvarači, a voda predstavlja nepoželjnu primesu.

Cilj ovog rada je da pruži nove podatke o termodinamičkim parametrima smeša rastvarača voda-aprotični rastvarač i podatke o kinetičkim parametrima redukcije kiseonika u takvim sistemima, uz dodatke takvih elektrolitičkih komponenti (kislinae, baze, litijumove soli) koje su interesantne u savremenim baterijama i gorivnim ćelijama. Ovaj rad treba da pruži odgovor na pitanje o mogućnosti kontinualne promene kinetičkih parametara redukcije kiseonika pri kontinualnoj promeni sastava binarnog rastvarača: vode i aprotičnog rastvarača.

3 Eksperimentalni deo

U radu su korišćeni rastvori $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama aprotičnih rastvarača i vode. Korišćeni su sledeći aprotični rastvarači: dimetilformamid (DMF), acetonitril (AcN), dimetilsulfoksid (DMSO), tetrahidrofuran (THF) i propilen karbonat (PC). Navedeni aprotični rastvarači su korišćeni bez prethodnog prečišćavanja. U svim aprotičnim rastvaračima Karl-Fišerovaom metodom je određen sadržaj vlage, a isti je određen i u čvrstom LiClO_4 . Za pripremu rastvora korišćena je voda za spektroskopska ispitivanja. U normalne sudove od 50 ml su dodate količine LiClO_4 potrebne za dobijanje $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora, a zatim je dodavano redom 0, 3, 8, 20 i 40 ml vode, a zatim odgovarajući aprotični rastvarač do 50ml. Ovakvim postupkom su napravljeni rastvori svih korišćenih aprotičnih rastvarača osim PC i vode sa 20 i 40 ml jer u tim proporcijama PC i voda nisu mešljivi. Takođe je napravljen $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvor LiClO_4 u vodi. U tabeli 3.1 su prikazane količine dodate vode pri pripremi svih uzoraka.

Tabela 3.1: rastvori LiClO_4 u aprotičnim rastvaračima

Redni broj rastvora	Aprotični rastvarač	Zapremina dodate vode za dobijanje 50 ml rastvora (ml)
1	DMF	0
2	DMF	3
3	DMF	8
4	DMF	20
5	DMF	30
6	DMF	40
7	-	50
7	AcN	0
8	AcN	3
9	AcN	8
10	AcN	20

Nastavak tabele Tabela 3.1:

11	AcN	30
12	AcN	40
13	DMSO	0
14	DMSO	3
15	DMSO	8
16	DMSO	20
17	DMSO	40
18	THF	0
19	THF	3
20	THF	8
21	THF	20
22	THF	40
23	PC	0
24	PC	3
25	PC	8

Svim navedenim rastvorima je izmerena električna provodljivost.

Za sve pripremljene rastvore su snimljeni ciklovoltamogrami na platinskoj elektrodi u različitim opsezima potencijala u zavisnosti od struja koje nastaju izdvajanjem vodonika i kiseonika (katodni od -1,1 do -2V, anodni od 1,5 do 2V vs SCE) sa stacionarnom elektrodom kao i sa rotirajućom elektrodom. Brzina rotiranja elektrode u eksperimentima sa rotirajućom elektrodom je bila 10 rps (rotacija u sekundi). Snimanje je vršeno na temperaturama 25-26°C. Pri snimanju ciklovoltamograma intenzivno su propuštani mehurići azota, a takođe su snimani ciklovoltamogrami istih sistema uz propuštanje mehurića kiseonika kroz rastvor.

Elektrohemijska merenja sistema sistema 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ u smeši DMSO+H₂O i 0,1 mol dm⁻³ C₂H₅OH u smeši 0,1vol% DMSO+0,9vol% H₂O su izvedena u konvencionalnim troelektrodnim elektrohemijским ćelijama. Elektrohemijske ćelije su povezane za Gamry PCI4/750 potencijostat/galvanostat, kontrolisanim Gamry Framework softverom. Kao radna elektroda je korišćenja polikristalna Pt rotaciona disk elektroda, vođena PINE

rotatorom. Pre eksperimenata, polikristalna Pt elektroda je platinizovana potenciodinamičkim cikliranjem u kiselom rastvoru koji je sadržao $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Pt. Radna temperatura je održavana na 25°C . Merenja su izvršena u atmosferi azota (99.9995 vol.% N_2) ili pod uslovima zasićenja kiseonikom (99.9995 vol.% O_2). Ukoliko nije drugačije naznačeno, potencijali koji se nadalje spominju se odnose na SCE i kompenzovani na Omski pad korišćenjem šeme pozitivne povratne sprege. Radni rastvori su pripremljeni korišćenjem dejonizovane vode i osušenog DMSO-a (koji je prethodno stajao u eksikatoru iznad 3A molekulskih sita). Koncentracija H_2SO_4 je podešena da bude $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

4 Rezultati i diskusija

4.1 Sadržaj vlage korišćenih aprotičnih rastvarača

U tabeli 4.1 su dati rezultati merenja sadržaja vlage korišćenih aprotičnih rastvarača. Sadržaj vlage korišćenog LiClO_4 je određen rastvaranjem 1g LiClO_4 u acetonitrilu kome je prethodno određen sadržaj vlage, a zatim meren sadržaj vlage ovako dobijenog rastvora. Iz sadržaja vlage rastvora određen je sadržaj vlage LiClO_4 koji je iznosio 28%.

Tabela 4.1: Sadržaj vlage korišćenih aprotičnih rastvarača

Rastvarač	Sadržaj vlage (ppm mas.)
DMF	25838
AcN	31
DMSO	10760
THF	7518
PC	47

U tabeli (3.2) dati su molarni udeli vode i aprotičnih rastvarača rastvora pripremljenih uzoraka ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama aprotičnih rastvarača i vode) na 25°C .

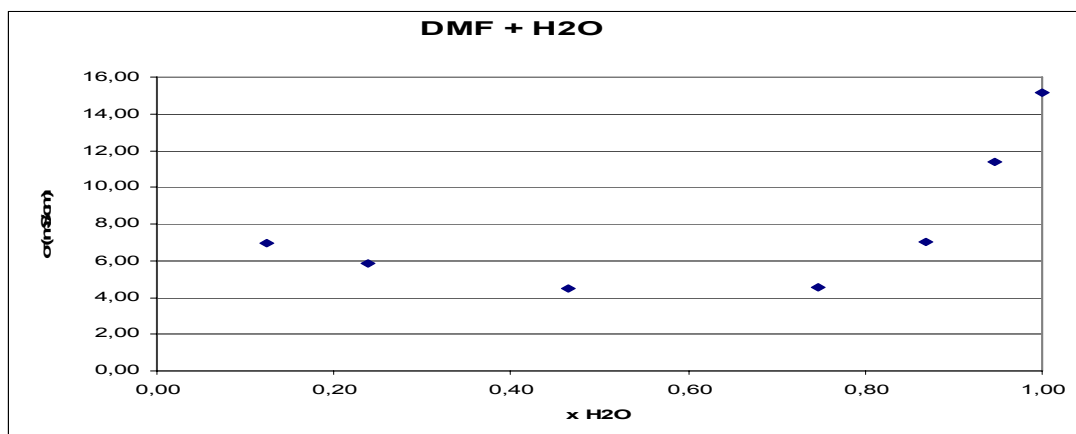
4.2 Provodljivost $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora LiClO_4 u smešama aprotičnih rastvarača i vode

U tabeli 4.2 prikazani su rezultati merenja provodljivosti $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora LiClO_4 u smešama aprotičnih rastvarača i vode u funkciji molarnog udela vode u smešama aprotičnog rastvarača i vode na 25°C .

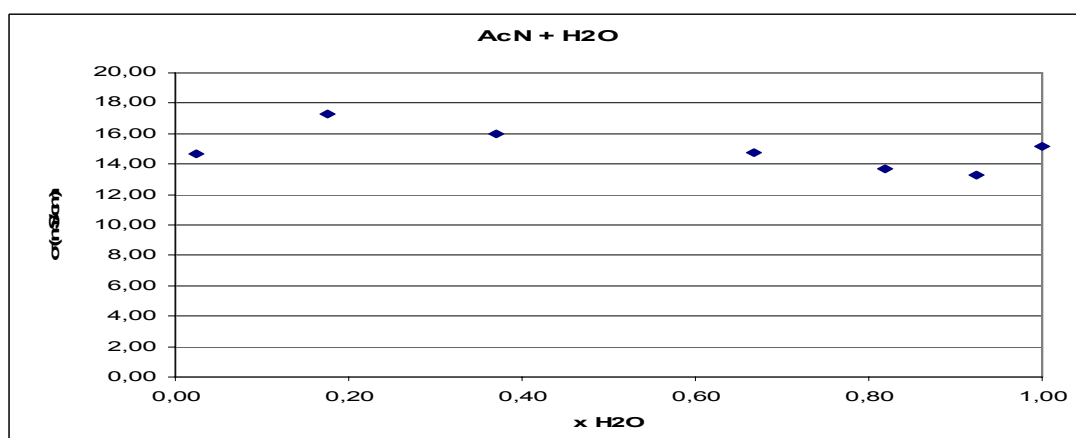
Tabela 4.2: Provodljivost $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama aprotičnih rastvarača i vode

Redni broj	Aprot. rastvarač	Molski udeo H_2O	σ (mS/cm)
1	DMF	0,12	6,93
2	DMF	0,24	5,88
3	DMF	0,46	4,47
4	DMF	0,75	4,58
5	DMF	0,87	7,02
6	DMF	0,95	11,36
7	-	1,00	15,15
8	AcN	0,02	14,70
9	AcN	0,18	17,33
10	AcN	0,37	16,00
11	AcN	0,67	14,73
12	AcN	0,82	13,66
13	AcN	0,92	13,27
14	DMSO	0,07	3,68
15	DMSO	0,22	3,14
16	DMSO	0,44	2,60
17	DMSO	0,73	3,07
18	DMSO	0,94	9,10
19	THF	0,06	1,65
20	THF	0,25	3,73
21	THF	0,48	5,55
22	THF	0,76	6,73
23	THF	0,95	10,55
24	PC	0,04	2,73
25	PC	0,26	4,14
26	PC	0,49	5,38

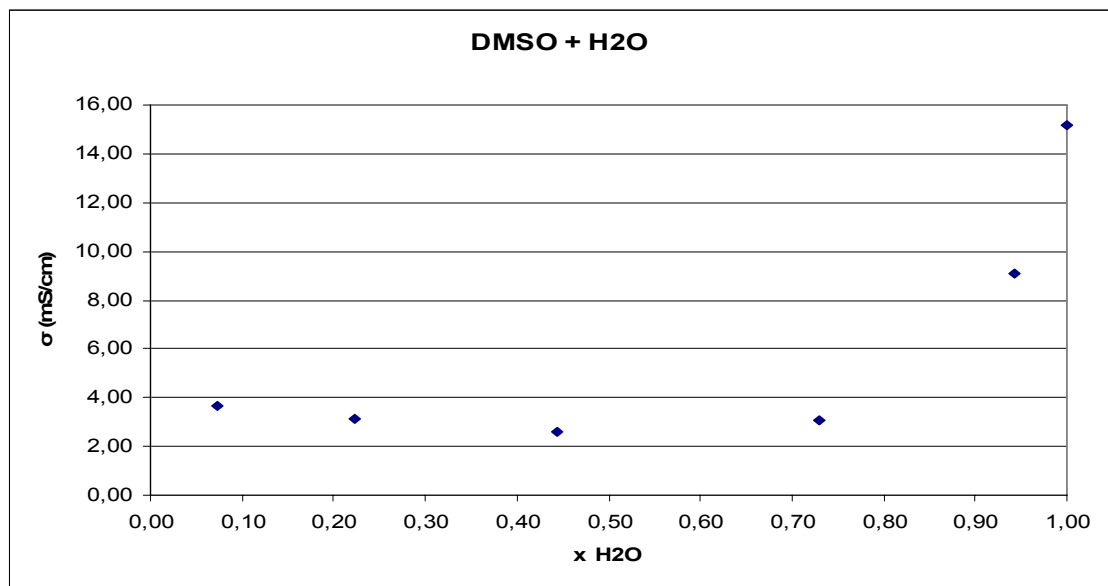
Grafici provodljivosti 0,2 mol dm⁻³ rastvora LiClO₄ u vodi i smešama aprotičnog rastvarača i vode je prikazan na slikama 4.1 do 4.5.



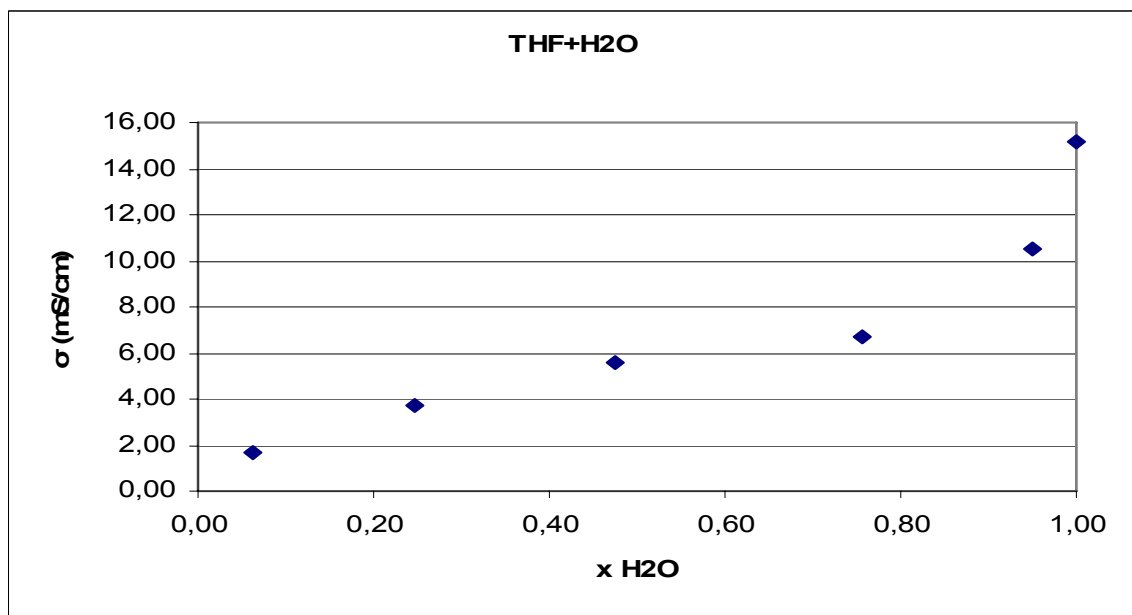
Slika 4.1: Provodljivost 0,2 mol dm⁻³ rastvora LiClO₄ u smešama DMF i vode na 25°C.



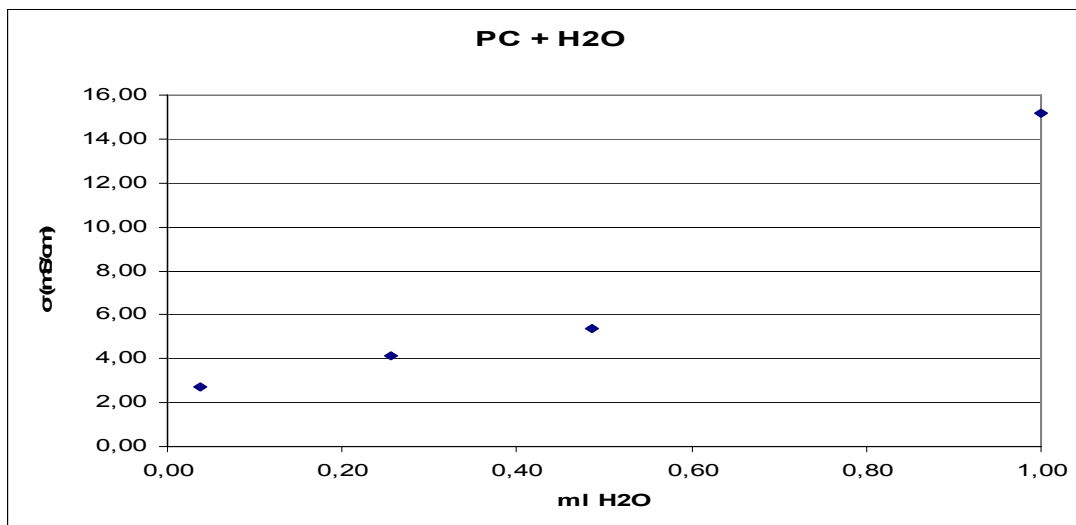
Slika 4.2: Provodljivost 0,2 mol dm⁻³ rastvora LiClO₄ u smešama AcN i vode na 25°C



Slika 4.3: Provodljivost rastvora 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ u smešama DMSO i vode na 25°C.



Slika 4.4: Provodljivost rastvora 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ u smešama THF i vode na 25°C.



Slika 4.5: Provodljivost rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama PC i vode na 25°C .

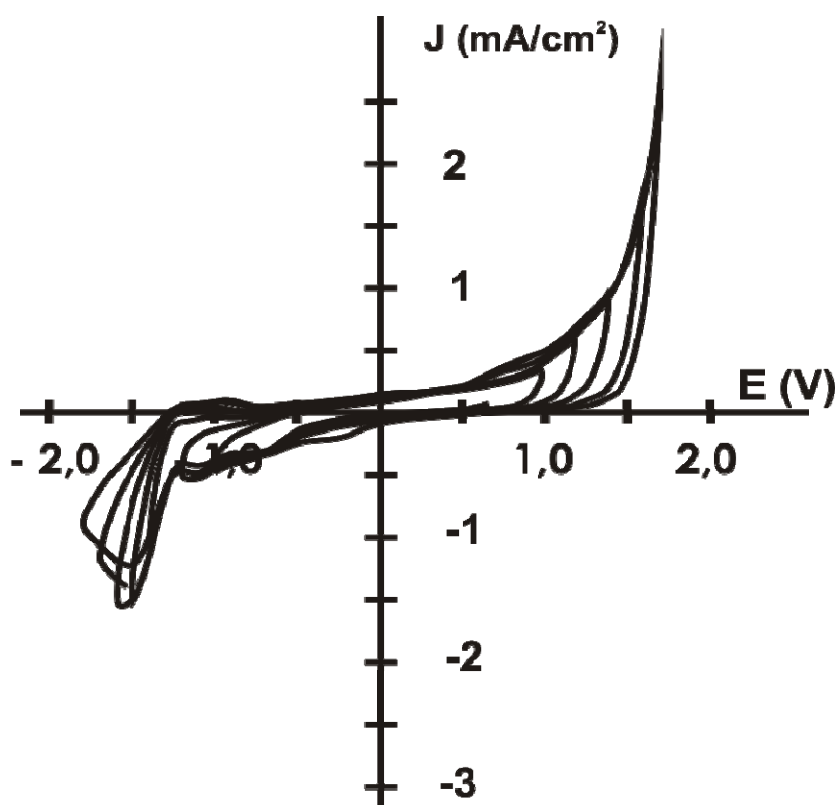
4.3 Ispitivanja metodom ciklovoltimetrije sa stacionarnom elektrodom i rotirajućom disk elektrodom

4.3.1 Ispitivanja rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama DMF i vode

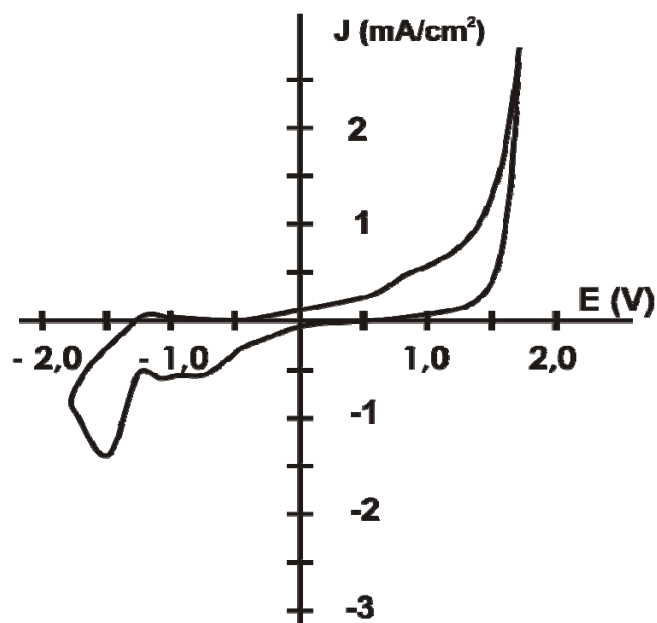
Na slikama 4.8 do 4.16 prikazani su ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama dimetilformamida i vode na platini. Za snimanje ciklovoltamograma na slici 4.8 je korišćena smeša pod rednom brojem 1 (sa molarnim udelom vode 0,12). Da bi se odredili potencijali na kojima se izdvaja vodonik i kiseonik, snimani su ciklovoltamogrami u opsezima potencijala od -1V do $+1\text{V}$ i s svakom narednom ciklusom povećavan opseg potencijala do opsega $-1,5\text{V}$ do $1,5\text{V}$ (vs. SCE).

U anodnom smeru ciklovoltamograma snimljenog u opsegu potencijala $-1,8$ do $+1,7$ (vs SCE) se uočavaju tri oblasti potencijala: (1a) $< -0,6\text{V}$; (2a) od $-0,6\text{V}$ do $0,5\text{V}$; (3a) $0,5\text{V}$ do $1,1\text{V}$ i (4a) iznad $1,1\text{V}$. U oblasti (1a) se uočavaju dva maksimuma. Ova oblast odgovara potencijalima izdvajanja vodonika. U oblasti (2) je anodna struja posledica naelektrisanja dvostrukog sloja (nefaradejske kapacitivne struje), koja postoji i u ostalim oblastima u kojima je superponirana sa strujama povezanim sa drugim elektrodnim procesima. U

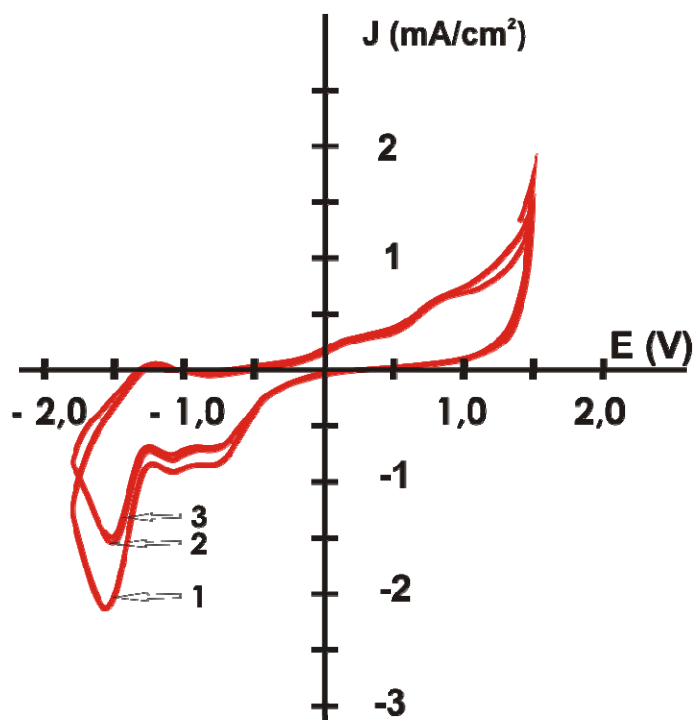
oblasti (3a) struja dolazi do stvaranja oksidnog sloja na površini platine, a širok strujni talas u ovoj oblasti je posledica složenosti procesa nastajanja oksidnog sloja. Iznad 1,1V (oblast 4a) dolazi do izdvajanja kiseonika. Sa katodnog dela ciklovoltamograma se uočavaju 3 oblasti potencijala: (1k) < -1,2V (2k) od -1,2V do -0,5V i (3k) > -0,5V. U oblasti (1k) struja je posledica izdvajanja vodonika, u oblasti (2k) struja je posledica redukcije vode i kiseonika, dok je (3k) oblast nefaradejske kapacitivne struje. U oblasti 2a se uočavaju 2 maksimuma.



Slika 4.6: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 88 mol% DMF i 12 mol% H_2O na stacionarnoj Pt elektrodi; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$, $\omega = 10 \text{ rps}$



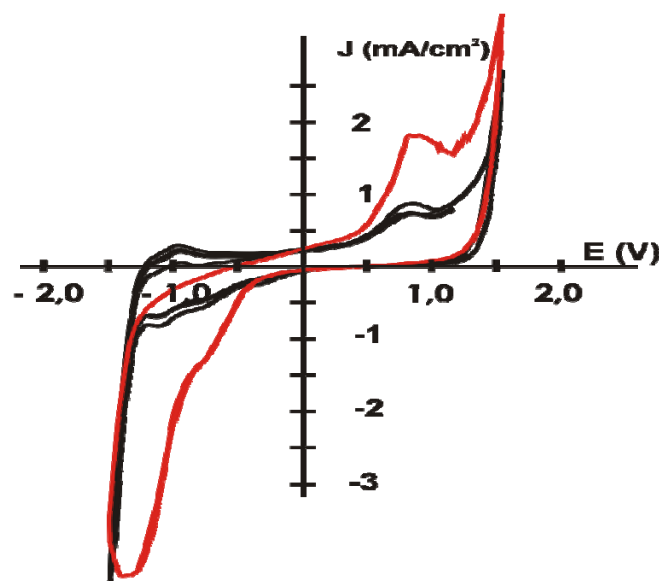
Slika 4.7: Ciklovoltamogram rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 88 mol% DMF i 12 mol% H_2O zasićenog kiseonikom na rotirajućoj Pt disk elektrodi; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$



Slika 4.8: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 88% mol DMF i 12% mol H_2O zasićenog kiseonikom na stacionarnoj Pt elektrodi; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$

Na slici 4.7 je prikazan ciklovoltamogram rastvora 1 na Pt sa rotirajućom disk elektrodom. Brzina rotacije ω je iznosila 10 rps. Oblasti potencijala koje mogu da se zapaze su isti kao i oblasti potencijala ciklovoltamograma na slici 4.6.

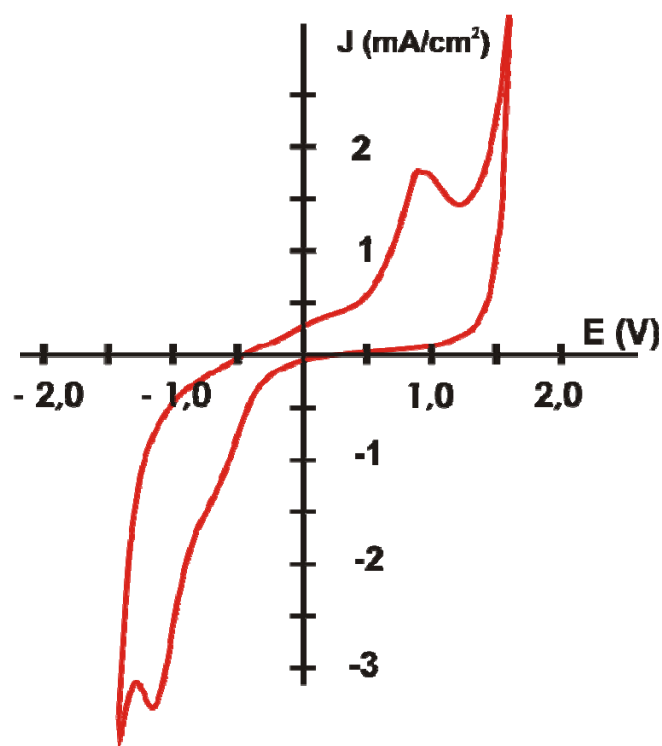
Na slici 4.8 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 1 kroz koga su propuštani mehurići kiseonika do zasićenja na rotirajućoj disk elektrodi u opsegu potencijala od -1,8 do 1,5V. Brzina rotacije ω je iznosila 10 rps. Ciklovoltamogram 1 (sa većim maksimumima katodnih struja) je inicijalni ciklovoltamogram. Pri drugom skeniranju je dobijen ciklovoltamogram 2, a zatim i ciklovoltamogram 3. Ciklovoltamogrami 2 i 3 imaju manje katodne struje od ciklovoltamograma 1. Na katodnim delovima ciklovoltamogramima sa slike 4.8 se uočavaju 3 masimuma (na oko -1,5V, -1,1V i -0,8V). U odnosu na ciklovoltamogram sa slike 4.7, maksimumi struja su veći što je posledica povećane koncentracije kiseonika. Anodne struje na pozitivnim potencijalima su veće nego na slici 4.6, tj. veća je brzina stvaranja oksida na površini platine kao i brzina izdvajanja kiseonika.



Slika 4.9: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 76% mol DMF i 24% mol H_2O ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crne linije – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na stacionarnoj elektrodi u rastvoru zasićenim kiseonikom

Na slici 4.9 je su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 2. Crnim linijama su označeni ciklovoltamogrami dobijeni na Pt uz propuštanje azota kroz rastvor. Crvenom linijom je

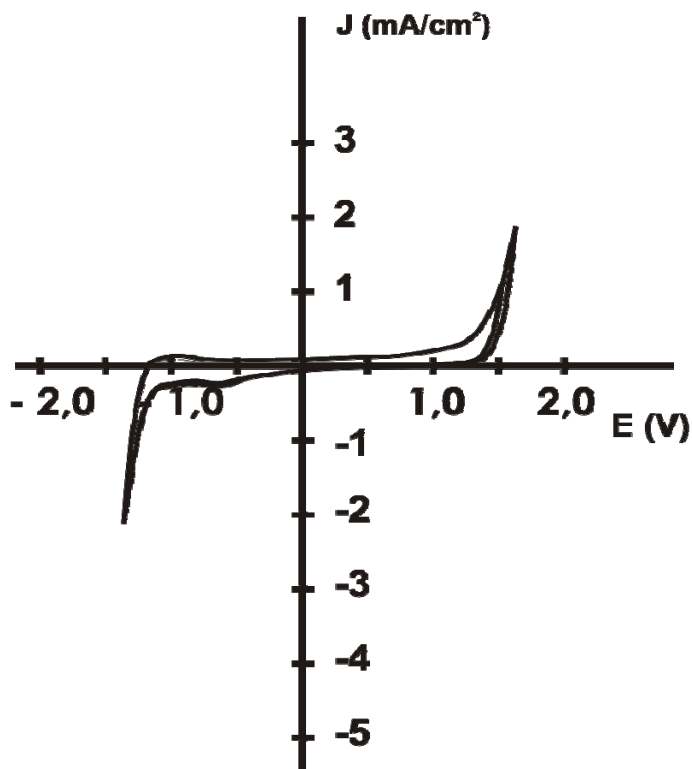
prikazan ciklovoltamogram uz mešanje rasvora propuštanjem kiseonika. U odnosu na ciklovoltamogram sa slike 4.8, zapažaju se veće struje katodnih i anodnih procesa, a potencijali maksimuma i minimuma struje su približno jednaki. Sa slike 4.9 sa ciklovoltamograma na stacionarnoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor se zapaža da je struja na potencijalu 1,4V veća nego struja na istom potencijalu ciklovotamograma dobijenog uz propuštanje kiseonika kroz rastvor, kao i da maksimum koji se javlja u anodnom smeru na oko 1V kod ciklovoltamograma snimljenog u rastvoru uz propuštanje azota izostaje u slučaju rastvora zasićenog kiseonikom. Iz ovoga može da se zaključi da se redukcijom kiseonika elektroda delimično ili potpuno blokira i da izostaje ili je značajno usporena redukcija vode, tj. da se na površini elektrode stvara sloj litijumovih oksida koji blokira reakciju izdvajanja vodonika, tj. redukcije vode, a zbog toga u anodnom smeru izostaje maksimum (na oko 1V) koji bi odgovarao jonizaciji vodonika.



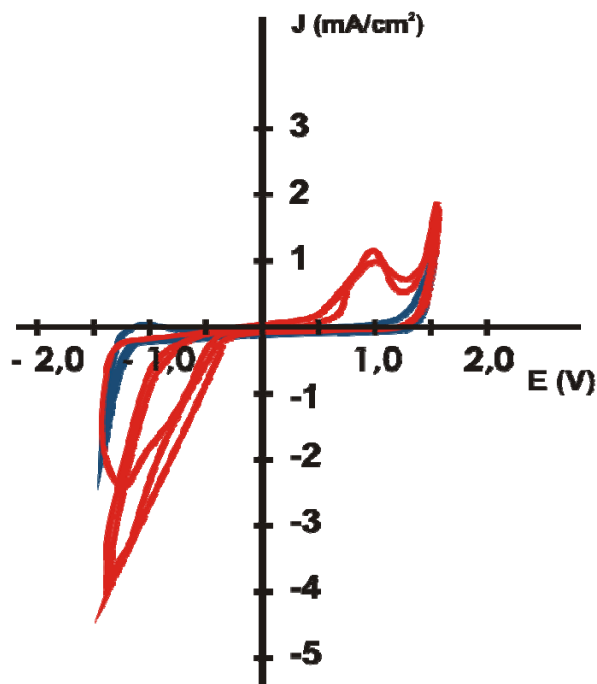
Slika 4.10: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 76% mol DMF i 24% mol H_2O ; ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$) zasićenog kiseonikom na rotirajućoj Pt disk elektrodi

Na slici 4.10 je prikazan ciklovoltamogram rastvora 2. Sa ovog ciklovoltamograma se uočavaju redukcionni talasi kiseonika u opsegu potencijala od -1,2 do -0,3V. U odnosu na

ciklovoltamogram sa slike 4.9 dobijen pri propuštanju kiseonika kroz rastvor, oblik ciklovoltamograma je sličan a anodni i katodni talasi su na približno istim potencijalima. Izuzetak od ove sličnosti je katodni talas u opsegu potencijala -1,3V do -1,45V. Na ciklovoltamogramu na slici 4.10 se pojavljuje maksimum struje na -1,45V, dok se na ciklovoltamogramu prikazanom crvenom linijom na slici 4.9 ovaj maksimum ne pojavljuje. Ovaj maksimum struje je verovatno posledica reakcije izdvajanja vodonika, do koje ne dolazi na stacionarnoj elektrodi. Na rotirajućoj elektrodi je mešanje rastvora intenzivnije i zbog toga se produkti redukcije kiseonika (Li_2O_2 i Li_2O) brže rastvaraju u rastvoru i ne dolazi do značajnijeg usporavanja redukcije vode.



Slika 4.11: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 54% mol DMF i 46% mol H_2O na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$)



Slika 4.12: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 54% mol DMF i 46% mol H_2O ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$; plave linije – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotirajućoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

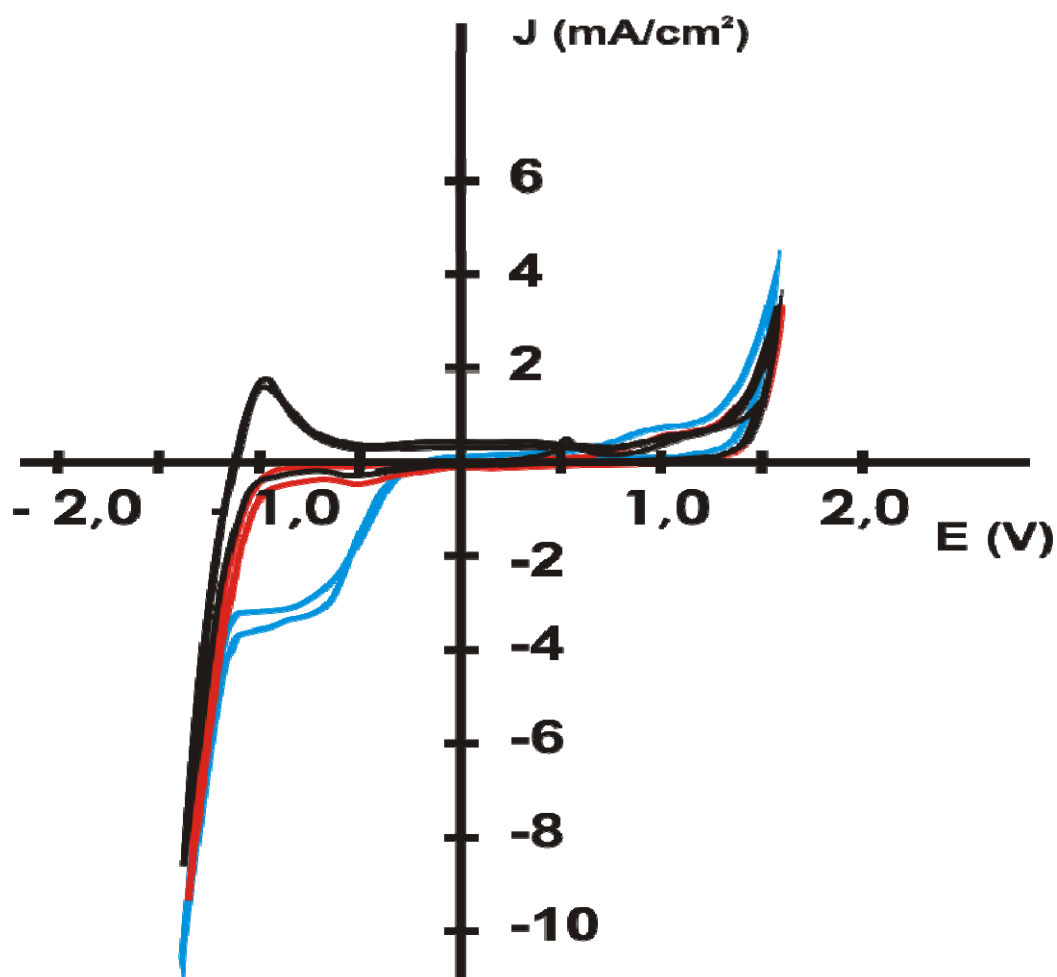
Na slici 4.11 i 4.12 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 3 na Pt. Ciklovoltamogram na slici 4.11 je snimljen pri brzini promene potencijala je 50 mV s^{-1} , a ciklovoltamogram na slici 4.12 pri brzini promene potencijala 20 mV s^{-1} . Plavim linijama su označeni ciklovoltamogrami dobijeni bez mešanja rastvora na stacionarnoj elektrodi, dok su crvenim linijama označeni ciklovoltamogrami dobijeni na rotirajućoj elektrodi pri brzini 10 rps. Sa slike 4.11 se uočava maksimum katodne struje na oko $-0,6\text{V}$ i $-1,0\text{V}$, dok se, osim na oko $-1,0\text{V}$, ne uočavaju drugi anodni maksimumi. Na slici 4.12 se na ciklovoltamogramu 1 dobijenom na rotacionoj elektrodi pri propuštanju kiseonika kroz rastvor uočava maksimum anodne struje na oko $1,0\text{V}$, a katodne struje na $-1,1\text{V}$. Na ovom ciklovoltamogramu se uočavaju bar dva strujna talasa u opsegu potencijala $-0,5$ do $-1,1\text{V}$. Maksimum anodne struje na oko $1,0\text{V}$ verovatno potiče od oksidacije Li_2O i Li_2O_2 koji se formirao na površini elektrode na nižim potencijalima ($-1,45$ do $-0,4\text{V}$) i koji je ostao nerastvoren. Na ciklovoltamogramu 2 na ovoj slici koji je sniman od početnog potencijala $0,8\text{V}$ je maksimum struje na $0,6\text{V}$ nešto veći nego kod ciklovoltamograma 1, dok je struja redukcije

kiseonika znatno veća što je verovatno posledica manjeg sloja (ili manje pokrivenosti elektrode slojem) Li oksida, tj. kod ciklovoltagrama 1 dolazi do delimičnog blokiranja elektrode što se odražava manjom strujom redukcije kiseonika.

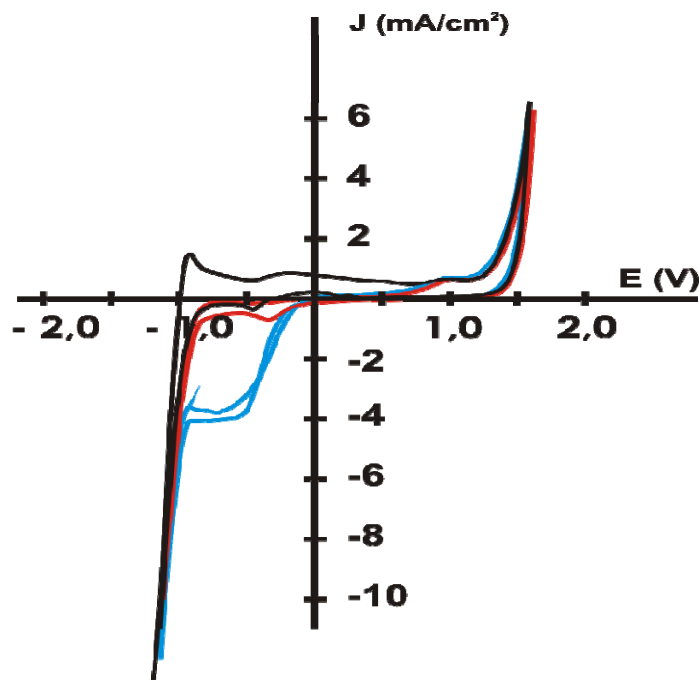
Na slici 4.13 su prikazani ciklovotamogrami rastvora 4 na polikristalnoj platini. Brzina promene potencijala je bila 50 mV/s. Crnim linijama su označeni ciklovoltamogrami dobijeni na stacionarnoj elektrodi, crvenom linijom je označen ciklovoltamogram dobijen na rotirajućoj elektrodi pri čemu je brzina rotacije iznosila 10 rps, a plavom linijom je obeležen ciklovoltamogram dobijen na rotirajućoj elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor više od 20 minuta pre početka i tokom samog snimanja ciklovoltagrama da bi se obezbedilo da rastvor bude zasićen kiseonikom. Ciklovoltamogram dobijen na stacionarnoj elektrodi sa ove slike ima izražen maksimum struje pri anodnoj polarizaciji na oko -0,95V koji potiče od rastvaranja vodonika izdvojenog na nižim potencijalima, dok ciklovoltamogrami dobijeni na rotacionoj elektrodi nemaju maksimum struje pri anodnoj polarizaciji na negativnim potencijalima. Talasi struje pri anodnoj polarizaciji u opsegu potencijala od oko 0,8 do 1,2V se pojavljuju na svim ciklovoltamogramima sa ove slike.

Na slici 4.14 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 6. Brzina promene potencijala je iznosila 50 mV/s. Crnim linijama su označeni ciklovoltamogrami snimljeni na stacionarnoj elektrodi bez mešanja rastvora, crvenom linijom je obeležen ciklovoltamogram snimljen na rotacionoj elektrodi (brzina 10 rps), a plavom linijom ciklovoltamogram uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Na ciklovoltagramu snimljeni na stacionarnoj elektrodi bez mešanja rastvora se uočavaju oblasti potencijala izdvajanja (-1,3 do -0,7) - i jonizacije vodonika (-1,0 do -0,5V) pri anodnoj polarizaciji; izdvajanja kiseonika (1,25 do 1,5V pri anodnoj polarizaciji); stvaranja oksidnog sloja na platini (0,7 do 1,25V pri anodnoj polarizaciji) i rastvaranja oksidnog sloja (-0,2 do -0,6V pri katodnoj polarizaciji). Na ovom ciklovoltagramu se uočava i anodni talas u opsegu potencijala -0,4 do 0,7 koji je posledica oksidacije gasa iz zaostalog mehura gasovitog vodonika na površini elektrode. Strujni talasi se nalaze u sličnom opsegu potencijala kao i kod ciklovoltagrama snimljenom na stacionarnoj elektrodi. Kod ciklovoltagrama snimljenih na rotacionoj elektrodi, uz propuštanje azota kroz rastvor se, osim anodnih talasa u opsegu potencijala -

1,0 do 0,8V, pojavljuju strujni talasi na sličnim opsezima potencijala. Izostanak strujnih talasa u opsegu potencijala -1,0 do 0,8V u odnosu na ciklovoltamogram snimljen na stacionarnoj elektrodi je posledica rotacije elektrode i nemogućnosti zadržavanja mehurova gasa blizu površine elektrode.

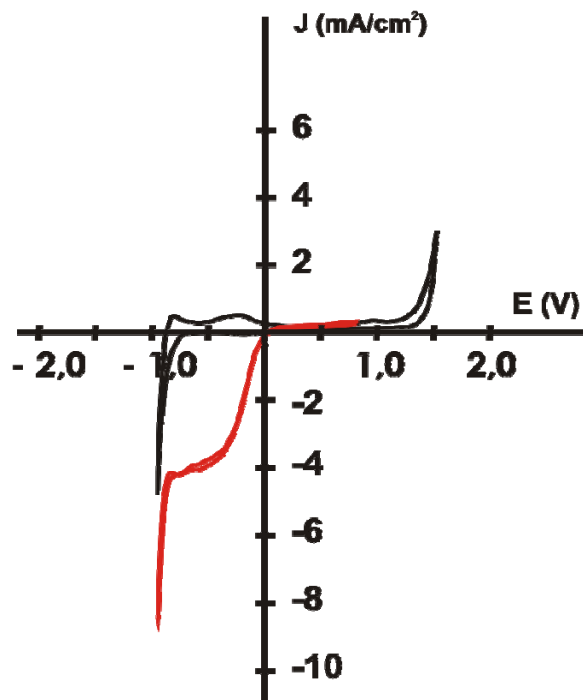


Slika 4.13: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 25 mol% DMF i 75 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crna linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

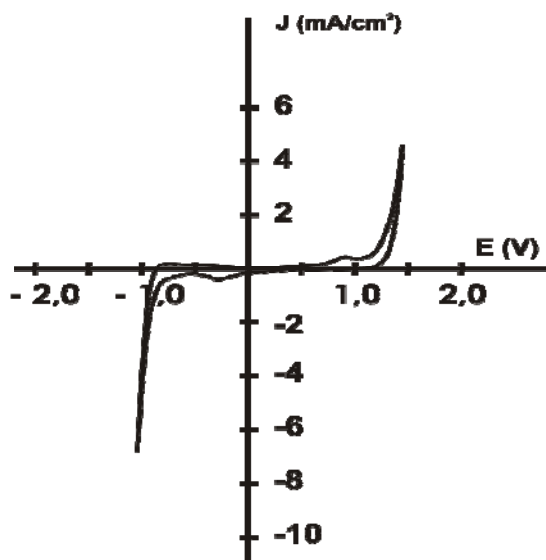


Slika 4.14: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 5 mol% DMF i 95 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crna linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.15 i 4.16 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 7 (bez DMF). Ciklovoltamogram na slici 4.15 označen plavom linijom je snimljen na stacionarnoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor, a ciklovoltamogram označen crvenom linijom je snimljen na rotacionoj elektrodi (brzina rotacije 10 rps) uz propuštanje kiseonika kroz rastvor, a ciklovoltamogram na slici 4.16 je snimljen korišćenjem rotacione elektrode uz propuštanje azota kroz rastvor. Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj i rotacionoj elektrodi jasno uočavaju maksimumi anodne (na $0,9\text{V}$) i katodne struje (na $-0,3\text{V}$). Na slici 4.16 se uočava i maksimum katodne struje na $-0,35\text{V}$, kao i maksimum anodne struje na $0,9\text{V}$. Upoređivanjem ciklovoltamograma na stacionarnoj i rotacionoj elektrodi dobijenih propuštanjem azota kroz rastvor se uočava da se, osim kod anodne polarizacije na potencijalima do oko 0V , ostali talasi anodnih i katodnih struja nalaze u približno istim opsezima potencijala i da su gustine struja na jednakim potencijalima približno iste.



Slika 4.15: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u H_2O ; $v = 20 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; plava linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor



Slika 4.16: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u H_2O na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$

Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj elektrodi određeni su Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima (koji odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika). Rezultati su dati u tabeli 4.3.

Tabela 4.3: Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama DMF i vode

X_{DMF} (mol %)	b (mV/dek)
88	370 *
	892 **
88	230 *
	868 *
76	376 **
	59 **
54	207
25	174 *
	386 **
5	128
0	124

* - u oblasti manjih gustina struja; ** - u oblasti većih gustina struja $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – molarni udeo vode, b – Tafelov nagib

U tabeli 4.4 dati su naponi razlaganja sistema $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama DMF i vode na platinskoj elektrodi, dobijeni ekstrapolacijom linearnih delova ciklovoltamograma snimljenih na rotirajućoj elektrodi u inertoj atmosferi (propuštanjem azota kroz rastvor) u oblastima visokih potencijala do preseka sa osom potencijala, u funkciji sadržaja DMF. Pošto je kinetički nadnapon izdvajanja vodonika na platini znatno manji od nadnapona izdvajanja kiseonika, podaci iz tabele 1.1 mogu da se posmatraju kao potencijali izdvajanja kiseonika u odnosu na ravnotežni potencijal vodonične elektrode u istom rastvoru. Povećanjem sadržaja DMF u rastvoru, potencijali izdvajanja kiseonika rastu.

Tabela 4.4: Naponi razlaganja smeše DMF-voda sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 nosećim elektrolitom na polikristalnoj Pt elektrodi za različite molske udele DMF.

mol % DMF	Napon razlaganja (V)
0	2,25
0,05	2,37
0,25	2,53
0,54	2,62
0,76	2,62
0,88	2,66

Sa ciklovoltamograma sa rotirajućom disk elektrodom su određene granične difuzione struje redukcije kiseonika koje su date u tabeli 4.5. Granična difuziona struja na rotirajućoj elektrodi je za reverzibilan proces data Levich-evom jednačinom (1.64)

Tabela 4.5: Granične gustine struje redukcije kiseonika u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama DMF i vode i potencijali (E_i) dostizanja graničnih difuzionih struja u funkciji koncentracije DMF

x_{DMF} (mol %)	j_i (mA/cm^2)	E_i (V)
0	-4,00	-0,46
0,05	-4,07	-0,67
0,25	-3,72	-1,09
0,54	-4,77	-1,23
0,76	-3,44	-1,16
0,88	-0,73	-0,79

Prema Levich-ovoj jednačini granična difuziona struja raste sa povećanjem koncentracije kiseonika i difuzionim koeficijentom, a opada sa porastom kinematičke viskoznosti rastvora.

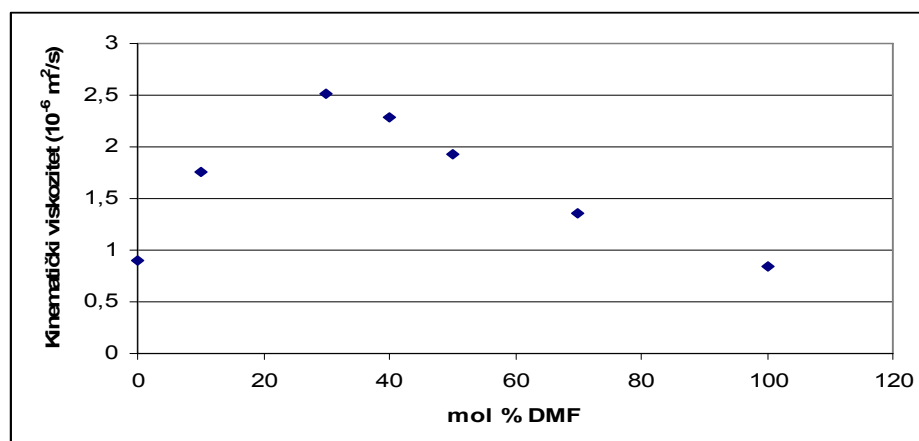
U tabeli 4.6 date su vrednosti viskoznosti, gustine i kinematičke viskoznosti smeša DMF i vode [144].

Tabela 4.6: Gustine i viskoznosti smeša rastvora DMF i H₂O [144]

DMF (mol %)	Gustina (g cm ⁻³)	Viskoznost (Pa s)	Kinematička viskoznost (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)
0	997,1	0,0008903	0,8929
10	997,3	0,0017552	1,7600
30	992,3	0,0024998	2,5192
40	984,8	0,0022548	2,2896
50	976,6	0,0018791	1,9241
70	963,1	0,0013078	1,3579
100	943,9	0,0008020	0,8497

Na slici 4.17 je prikazan grafik zavisnosti kinematičke viskoznosti od sadržaja vode smeše DMF + H₂O na 25°C. Uočava se da kinematička viskoznost smeše raste sa povećanjem sadržaja DMF do oko 30%, a sa daljim porastom sadržaja DMF kinematička viskoznost opada.

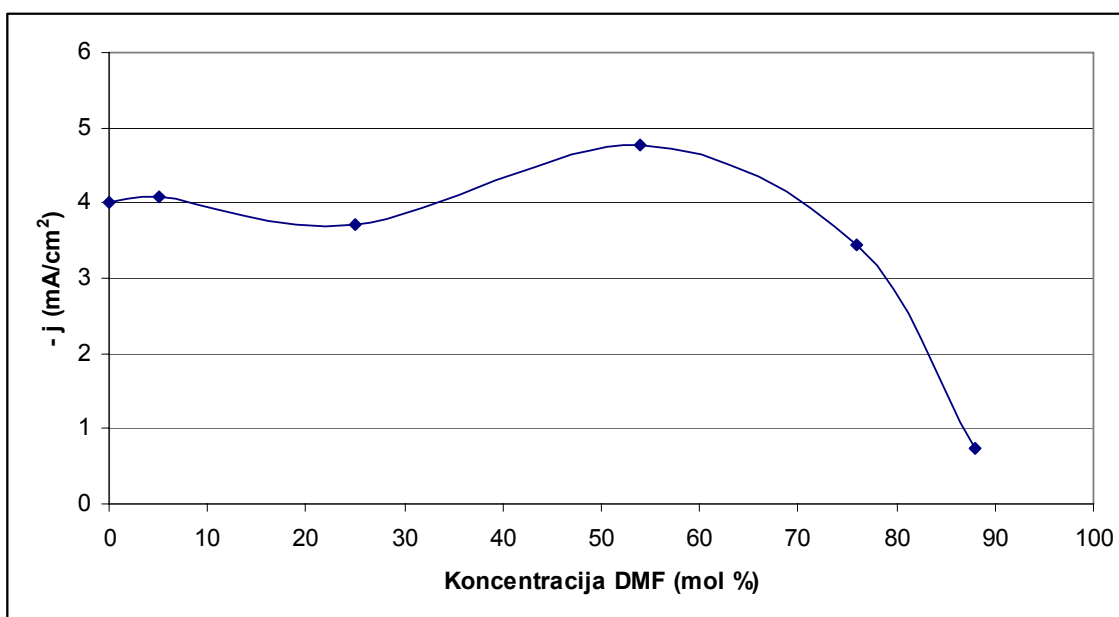
Za rastvorljivost kiseonika u DMF se u literaturi mogu naći različite vrednosti. James i Broman navode vrednost 3,1 mM [145], dok su Achord i Hussey gasnohromatografskom metodom izmerili vrednost 4,5 mM [146], na 25°C. Sayer i saradnici [147] navode vrednost 4,8 mM za rastvorljivost kiseonika u 0,1 mol dm⁻³ n-Et₄NCIO₄ (gde je Et – etil grupa – C₂H₅). Rastvorljivost kiseonika u vodi iznosi oko 0,25 mM [148].



Slika 4.17: Zavisnost kinematičkog viskoziteta smeše DMF+H₂O u funkciji koncentracije DMF [144]

Rastvorljivost kiseonika u smešama vode i organskog rastvarača nije pravolinijska funkcija koncentracije vode već je rastvorljivost kiseonika manja od vrednosti koja bi se dobila kada bi postojala linearna zavisnost [149]. Pri mešanju rastvarača koji su zasićeni kiseonikom pre mešanja bi količina kiseonika bila proporcionalna udelima rastvarača, a posle mešanja bi došlo do otpuštanja kiseonika i količina rastvorenog kiseonika bi opala.

Sa povećanjem udela vode u smeši DMF i vode, rastvorljivost kiseonika opada, kinematička viskoznost raste do udela vode 0,7, a zatim opada. Granična difuziona struja u celoj ispitivanoj oblasti koncentracija raste u funkciji koncentracije vode u smeši. Potencijal dostizanja granične difuzione struje se pomera ka pozitivnijim vrednostima sa porastom koncentracije vode u rastvoru.



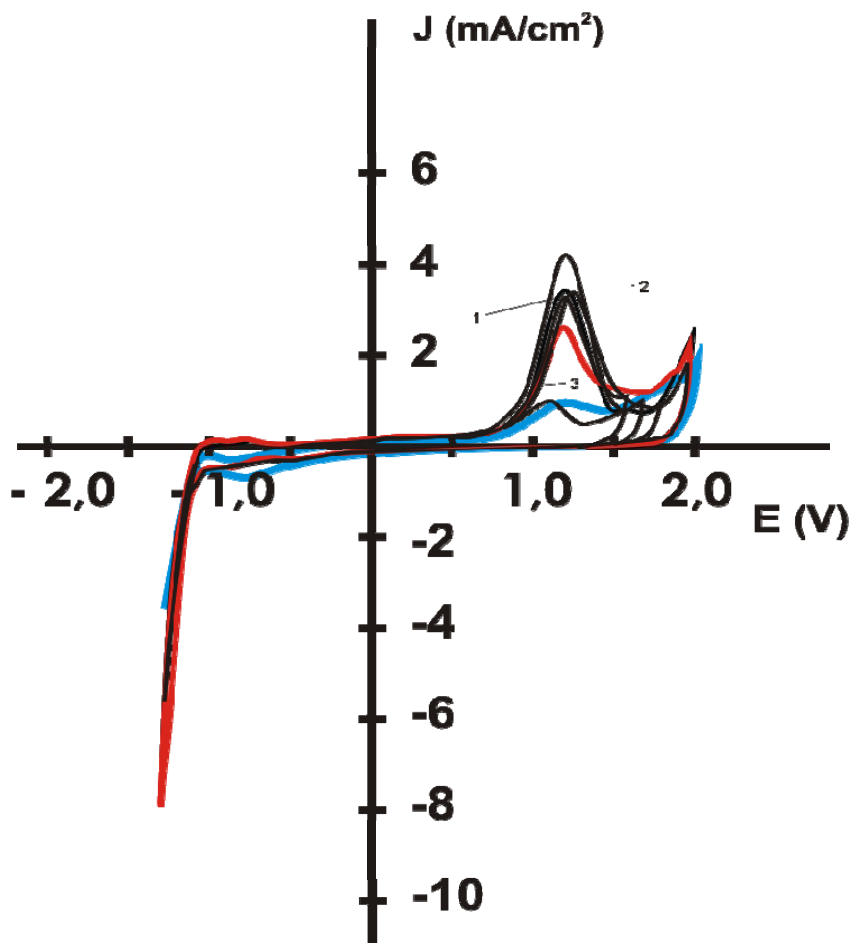
Slika 4.18 Zavisnost gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika u funkciji mol % DMF u 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ u smeši DMF+H₂O.

Gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika opada sa porastom sadržaja od 0 do oko 30 mol % DMF, što je uglavnom posledica povećanja kinematičke viskoznosti rastvora sa povećanjem koncentracije DMF; a raste sa porastom koncentracije DMF od 30 do oko 60 mol %, što je posledica smanjenja kinematičke viskoznosti kao i povećanja

koncentracije kiseonika u zasićenom rastvoru, a u opsegu većih koncentracija DMF, gustina granične difuzione struje naglo opada sa porastom koncentracije DMF. U opsegu koncentracija DMF od 60 do 100 mol % koncentracija kiseonika zasićenog rastvora raste, a kinematički viskozitet rastvora opada. Pri delovanju samo ovih faktora gustina granične difuzione struje bi trebalo da se povećava sa povećanjem koncentracije DMF, što nije slučaj. Smanjenje gustine granične difuzione struje je uzrokovano promenom mehanizma redukcije kiseonika (sa $4e^-$ na $1e^-$) kao i smanjenjem rastvorljivosti produkata redukcije kiseonika (litijum oksida i hidroksida) koja dovodi do delimične pasivizacije elektrode.

4.3.2 Ispitivanja rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama AcN i H_2O

Na slici 4.19 crnim linijama su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 8. Prvi ciklus je snimljen u oblasti potencijala -1,15 do 1,6V (I), drugi od -1,15 do 1,7V (II), treći od -1,3V do 1,8, a četvrti (IV) i peti (V) od -1,3 do 2,0V. U prvom ciklusu na potencijalu 1,2V se pojavljuje maksimum anodne struje. Pri drugom ciklusu se pojavljuje maksimum na 1,1V znatno manje struje nego kod prvog ciklusa. Povećanjem opsega potencijala na -1,3 do 1,8V u anodnom smeru dolazi do depasivizacije elektrode što može da se zaključi iz pojavljivanja maksimuma katodne struje sledećeg ciklusa. Povećanjem krajnjeg potencijala do 2V ne dolazi do bitne promene maksimuma katodne struje. Crvenom linijom je obeležen ciklovoltamogram dobijen sa rotirajućom elektrodom (10 rps) uz propušanje azota kroz rastvor, a plavom ciklovoltamogram na rotirajućoj elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Sa slike se zapaža da je maksimum struje na oko 1,2V na rotacionoj elektrodi pri propuštanju azota kroz rastvor manji od maksimuma struje na približno istom potencijalu na stacionarnoj elektrodi. Takođe se zapaža da je maksimum struje na istom potencijalu ciklovoltamograma dobijenog na rotacionoj elektrodi pri propuštanju kiseonika kroz rastvor manji od odgovarajućeg maksimuma struje ciklovoltamograma dobijenog na rotacionoj elektrodi pri propuštanju azota kroz rastvor.

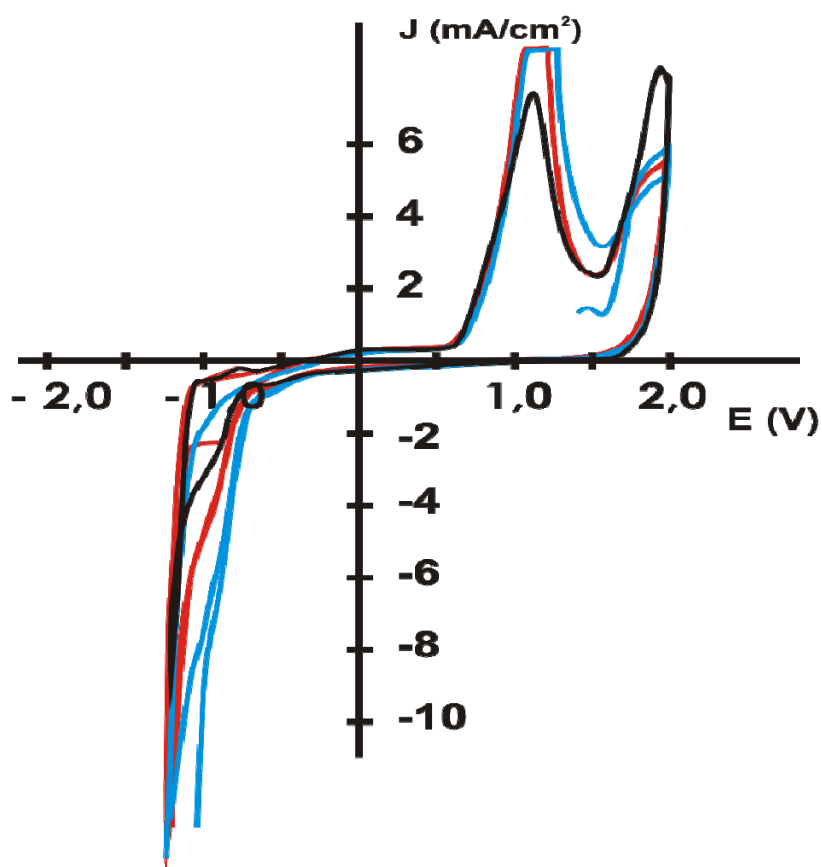


Slika 4.19: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 98 mol% AcN i 2 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

crna linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
 crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
 plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.20 dati su ciklovoltamogrami rastvora 9 u opsegu potencijala $-1,3$ do $2,0 \text{ V}$. Crnom linijom je označena dva ciklusa ciklovoltamograma snimljenih uz propuštanje azota kroz rastvor sa početnim potencijalom $1,4 \text{ V}$. Jačina struje na potencijalu $2,0 \text{ V}$ prvog ciklusa je znatno veća od jačine struje na istom potencijalu drugog ciklusa. Razlog smanjenja struje je delimična pasivizacija elektrode u opsegu potencijala $0,6 \text{ V}$ do $1,4 \text{ V}$ unutar koga se nalazi i lokalni maksimum anodne struje (oko $1,1 \text{ V}$). Pasivizacija elektrode je uzrokovana izdvajanjem oksida kao i proizvoda elektrooksidacije acetonitrila na površini

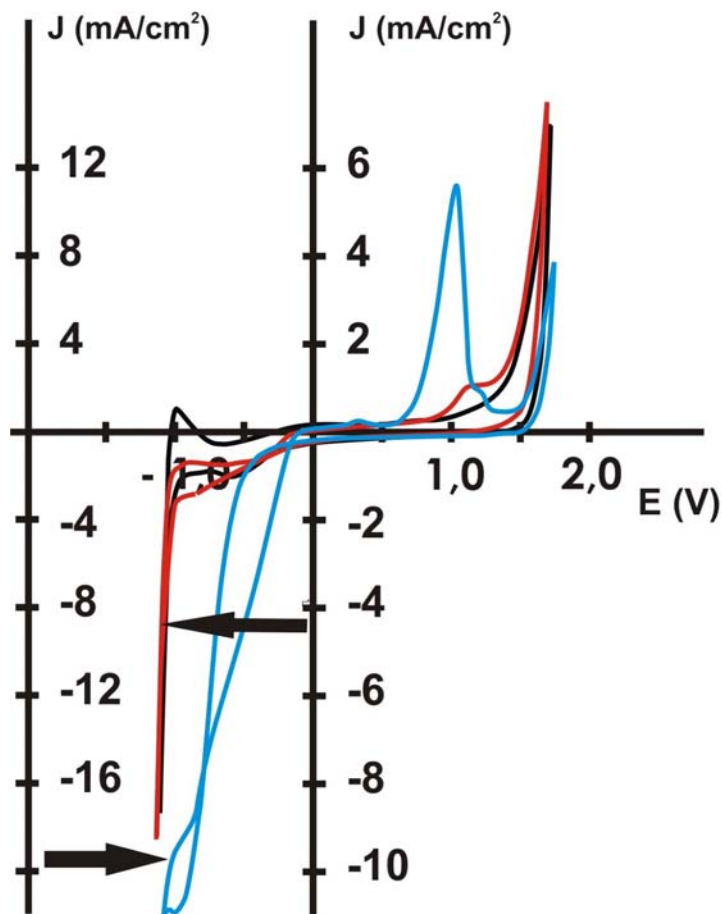
platine. U katodnom smeru polarizacije se uočavaju dva talasa (sa lokalnim maksimumima na potencijalima oko -0,5 i -0,9V). Ovi talasi odgovaraju dvostepenoj redukciji kiseonika. Plavom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen na rotirajućoj elektrodi u opsegu potencijala -1,3 do 2,0 V uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Pre snimanja ovog ciklovoltamograma su propušteni mehurići vazduha kroz rastvor 15 minuta da bi se osiguralo zasićenje rastvora kiseonikom. Crvenim linijama su označena dva ciklusa ciklovoltamograma na rotirajućoj elektrodi posle propuštanja azota kroz rastvor. U drugom ciklusu se smanjuju vrednosti katodnih struja, što je posledica nedovoljnog vremena mešanja rastvora propuštanjem azota, tj. zaostalim kiseonikom u rastvoru, jer je pri prethodnim snimanjima rastvor bio zasićen kiseonikom.



Slika 4.20: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 82 mol% AcN i 18 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crna linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.21 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 10 u opsegu potencijala -1,15 do 1,7 V. Crnom linijom je označen ciklovoltamogram na stacionarnoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor. U anodnom smeru se uočavaju talasi oko lokalnog maksimuma struje na -1,0V i na potencijalima većim od 1,1V, a u katodnom na potencijalima oko -0,3V od -0,7V, na oko -0,85V i na nižim od -1,0V. Na potencijalima -3,0V do -1,0V se uočavaju dva lokalna maksimuma katodne struje. Na potencijalima 1,0V do 1,3V se zapaža strujni talas koji ukazuje na stvaranje oksida na platini. Crvenom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen na rotirajućoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor. U odnosu na prethodni ciklovoltamogram, ovde izostaje anodni pik na -1,0 V, a pojavljuje se lokalni maksimum struje na oko 1,1V, a struje katodnih talasa u opsegu potencijala -0,3V do -1,0 V su nešto više. Plavom linijom su označeni ciklovoltamogrami na rotirajućoj elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Pri prvom ciklusu se pojavljuje katodni talas ispod potencijala -0,2 V i tri katodna talasa (0,6 do 1,1; 1,1 do 1,3 i preko 1,5V). Katodnom redukcijom kiseonika u aprotičnom rastvaraču na površini platine nastaje LiO_2 [78] koji je nestabilan i razlaže se na Li_2O_2 i O_2 , a Li_2O_2 se dalje redukuje do Li_2O , a u prisustvu H^+ može da nastane LiOH . Ovo dovodi do pasivizacije elektrode. Na potencijalima iznad 0,6V dolazi do depasivizacije elektrode i ovom procesu odgovara anodni talas ciklovoltamograma sa lokalnim maksimumom struje na oko 1,0V. Talas struje u opsegu potencijala 1,1 do 1,3V odgovara procesu stvaranja hidroksida na platini. Anodna struja na potencijalima većim od 1,5V ovog ciklovoltamograma je posledica izdvajanja kiseonika.

Uočava se da je granična difuziona struja oko 22 mA/cm^2 i da je 3-4 puta veća nego granična difuziona struja izdvajanja kiseonika u rastvoru koji sadrži 82 mol % AcN.

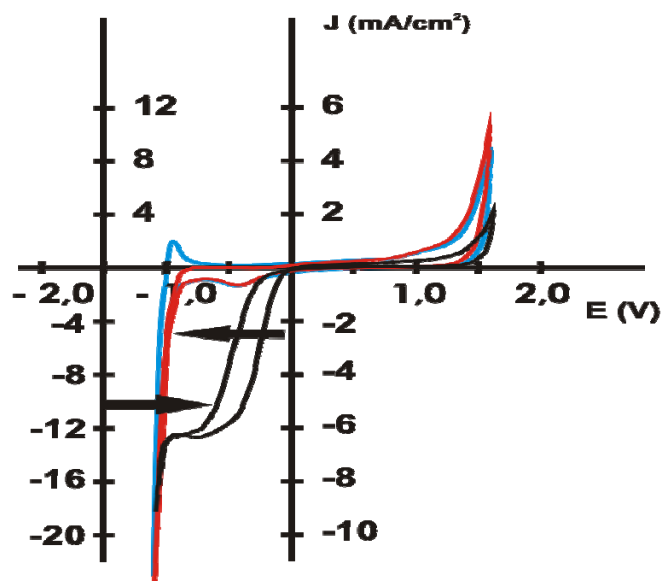


Slika 4.21: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 63 mol% AcN i 37 mol% H_2O ;
 $v=50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

- crna linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
- crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
- plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

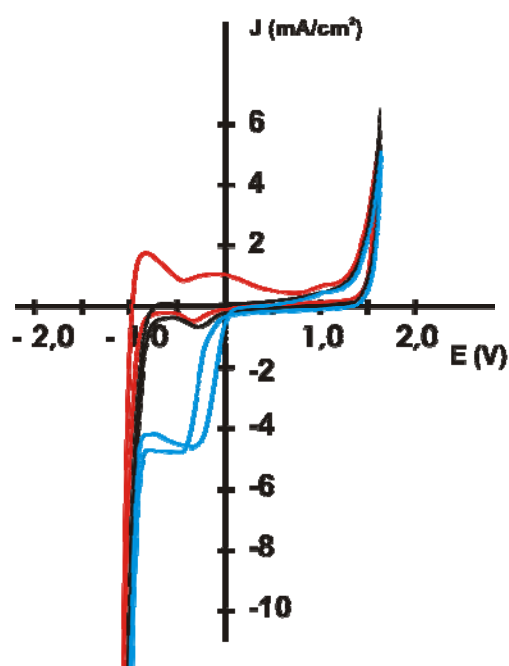
Na slici 4.22 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 11 snimani u opsegu potencijala -1,15 do 1,6V. Plavom linijom je prikazan ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor. Iz dela ciklovoltamograma u smeru katodne polarizacije se zapažaju 4 oblasti potencijala: prvi (-1,15 do -0,75V sa maksimumom struje oko -0,95V; drugi: -0,95 do 0,9V; treći: 0,9 do 1,35; i četvrti: 1,35 do 1,5V. U prvom opsegu potencijala dolazi do rastvaranja vodonika na platini, drugi opseg potencijala odgovara naelektrisavanju dvostrukog sloja, a treći odgovara stvaranju hidroksida i oksida na platini. Na potencijalima

preko 1,35V dolazi do oksidacije vode, tj. izdvajanja kiseonika. Na ciklovoltamogramu se uočava i lokalni maksimum anodne struje na potencijalu -0,45V koji može da se pripiše redukciji oksida sa platine, a u oblasti potencijala -0,8 do -1,15 (pri anodnom skaniranju) dolazi do izdvajanja vodonika. Crvenom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor na rotirajućoj disk elektrodi. U odnosu na ciklovoltamogram snimljen na stacionarnoj elektrodi, ovde se ne uočava lokalni maksimum anodne struje na -0,95V, jer je zbog rotiranja elektrode onemogućeno rastvaranje vodonika u anodnom smeru polarizacije elektrode, pošto se isti posle izdvajanja iz rastvora pri katodnoj polarizaciji elektrode, rotacijom elektrode, odvodi sa njene površine. Crnom linijom su prikazana dva ciklovoltamogram na rotirajućoj disk elektrodi snimljeni pri propuštanju kiseonika kroz rastvor, a pre njihovog snimanja je kiseonik propuštan kroz rastvor oko 15 minuta. Ciklovotamogram 1 je snimljen prvi, a posle njega ciklovoltamogram 2. U opsegu potencijala -0,2 do -1,0 V dolazi do redukcije kiseonika, a struja u ovoj oblasti potencijala je nešto nižih vrednosti kod ciklovoltamograma 2, verovatno zbog stvaranja oksida na površini platine posle prvog ciklusa (ciklovoltamogram 1).



Slika 4.22: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 33 mol% AcN i 67 mol% H₂O; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; plava linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crna linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.23 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 13 snimljenih u opsegu potencijala -1,15 do 1,6V. Crvenom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen pri propuštanju azota kroz rastvor na stacionarnoj elektrodi. Pri katodnoj polarizaciji se uočavaju četiri oblasti potencijala -1,15 do -0,5 i od -0,5 do +0,6V, od 0,6 do 1,25 i od 1,25 do 1,5V. Crnom linijom je prikazan ciklovotamogram snimljen pri propuštanju azota kroz rastvor na rotirajućoj disk elektrodi, a plavom linijom ciklovotamogram snimljen pri propuštanju kiseonika kroz rastvor (zasićen rastvor kiseonikom).



Slika 4.23: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 8 mol% AcN i 92 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

- crvena linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
- crna linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
- plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj elektrodi određeni su Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama acetonitrila i vode (koji odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika). Rezultati su dati u tabeli 4.7.

Tabela 4.7: Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama acetonitrila i vode

$x_{\text{H}_2\text{O}}$	b (mV/dek)
0,02	145
0,18	179
0,37	100
0,67	100* 211**
0,92	99
1	124

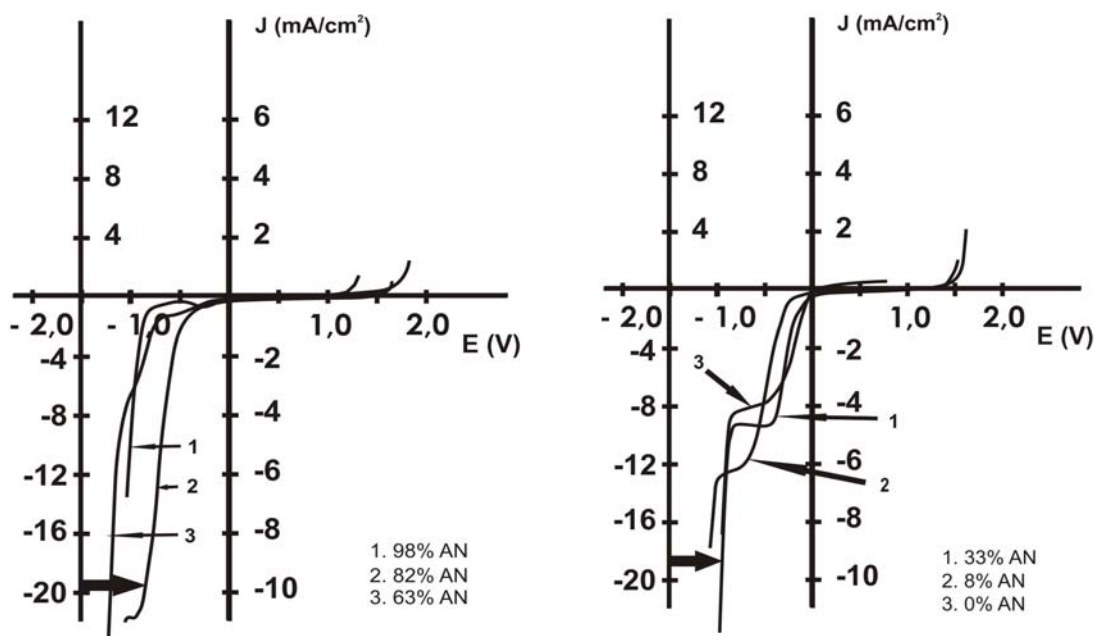
* pri manjim gustinama struje; ** - pri većim gustinama struje; $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – molarni udeo vode, b – Tafelov nagib

U tabeli 4.8 u dati naponi razlaganja sistema $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama acetonitrila i vode na platinskoj elektrodi, dobijeni ekstrapolacijom linearnih delova ciklovoltamograma snimljenih na rotirajućoj elektrodi u inertoj atmosferi (propuštanjem azota kroz rastvor) u oblastima visokih potencijala do preseka sa osom potencijala, u funkciji sadržaja acetonitrila. Pošto je kinetički nadnapon izdvajanja vodonika na platini znatno manji od nadnapona izdvajanja kiseonika, podaci iz tabele 4.8 mogu da se posmatraju kao potencijali izdvajanja kiseonika u odnosu na ravnotežni potencijal vodonične elektrode u istom rastvoru. Povećenjem sadržaja acetonitrila u rastvoru, potencijali izdvajanja kiseonika rastu (od 2,25 do 2,99V).

Tabela 4.8 Naponi razlaganja smeše acetonitril-voda sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ nosećim elektrolitom na polikristalnoj Pt elektrodi za različite molske udele acetonitrila

mol % AcN	Napon razlaganja (V)
0	2,25
8	2,40
33	2,42
63	2,59
82	2,84
98	2,99

Sa ciklovoltamograma sa rotirajućom disk elektrodom su određene granične struja redukcije kiseonika koje su date u tabeli 4.9.



Slika 4.24 : Voltamogrami $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora LiClO_4 u vodi i smešama vode i acetonitrila zasićenog kiseonikom na Pt rotacionoj disk elektrodi

Na slici 4.24 prikazani su voltamogrami $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora LiClO_4 u vodi i smešama vode i acetonitrila zasićenog kiseonikom na Pt rotacionoj disk elektrodi. Osim na voltamogramu rastvora koji sadrži 98 mol % acetonitrila, na ostalim voltamogramima na slici 4.24 se zapažaju talasi redukcije kiseonika u opsegu potencijala od $-0,2\text{V}$ do $-1,2\text{V}$. Vrednosti gustina graničnih difuzionih struja su date u tabeli 4.9. Na slici 4.26 je prikazan grafik zavisnosti gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika od koncentracije acetonitrila u rastvorima $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama vode i acetonitrila zasićenim kiseonikom na Pt elektrodi. Sa grafika na slici 4.26 se uočava da počevši od vodenog rastvora bez acetonitrila, sa povećanjem koncentracije acetonitrila gustina granične difuzione struje ostaje na skoro istom nivou do koncentracije približno 10%, zatim raste do koncentracije acetonitrila 63%, a zatim sa porastom koncentracije acetonitrila preko 64% gustina struje opada i pri koncentraciji acetonitrila od 98% iznosi $0,7\text{mA/cm}^2$. Maksimum

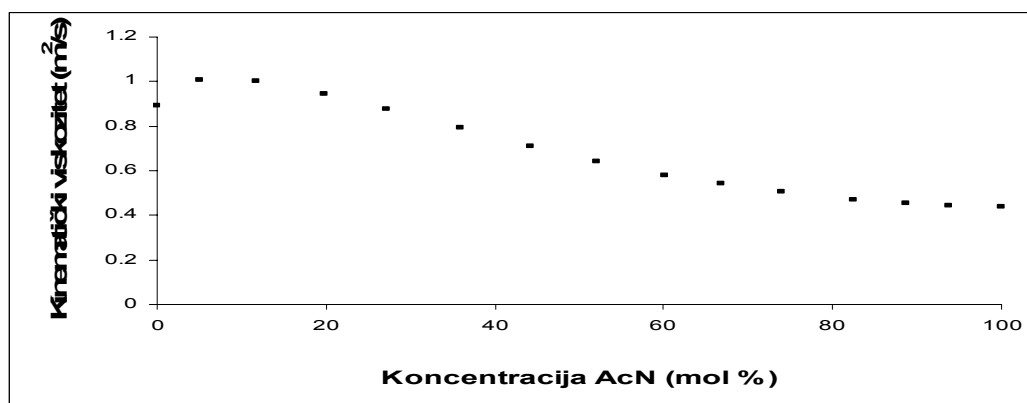
gustine difuzione struje redukcije kiseonika $21,7 \text{ mA/cm}^2$ je dobijen u rastvoru koji sadrži 63 mol % acetonitrila.

Tabela 4.9: Granične struje redukcije kiseonika i potencijali dostizanja granične difuzione struje (E_i) u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama acetonitrila i vode

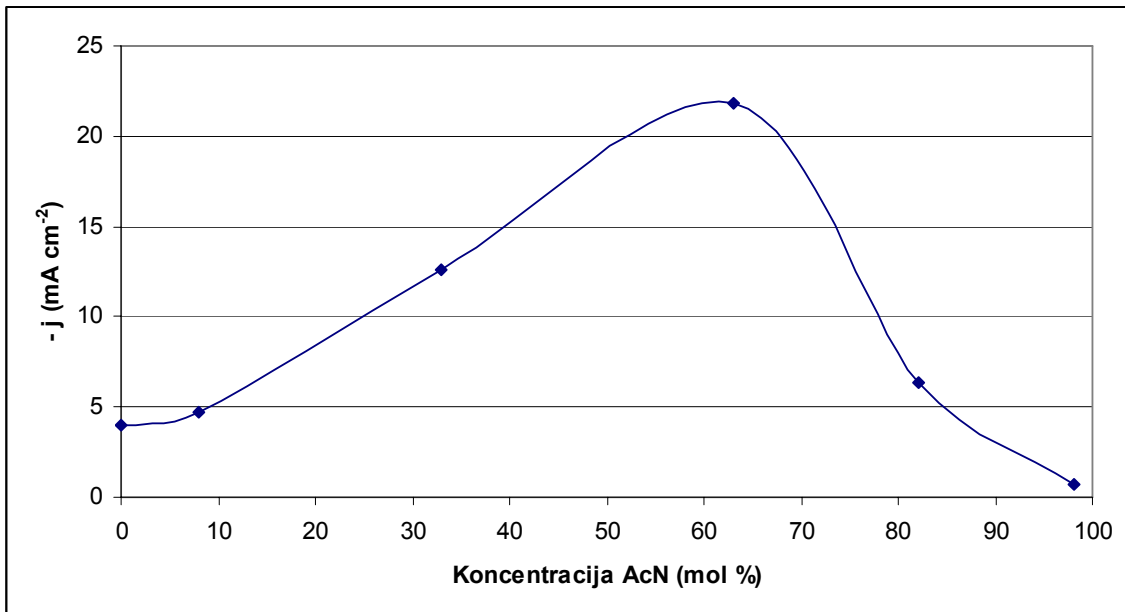
x_{AcN} (mol %)	j_i (mA/cm^2)	E_i (V)
0	-4,00	-0,46
8	-4,68	-0,47
33	-12,6	-0,85
63	-21,8	-1,00
82	-6,4	-0,90
98	-0,71	-0,78

Gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika raste sa povećanjem koncentracije vode, dostiže maksimum pri koncentraciji vode 37 mol%, a zatim opada sa porastom koncentracije vode. Potencijal dostizanja granične difuzione struje opada sa porastom koncentracije vode do molarnog udela vode 0,37, a zatim raste.

Zavisnost viskoziteta smeše acetonitril-voda su proučavali M. del Carmen Grande i saradnici [150] i M. A. Saleh i saradnici [151]. Zavisnost kinematičke viskoznosti od molarnog udela vode u smeši je data na slici 4.25 za temperature $303,15 - 323,15 \text{ K}$. Iz literature [150] se može zaključiti da na 25°C ($298,15\text{K}$) kinematičke viskoznost, kao i na ostalim navedenim temperaturama, raste sa porastom molarnog udela vode do 90 mol % H_2O , a zatim opada sa porastom molarnog udela vode.



Slika 4.25: Zavisnost kinematičke viskoznosti smeše acetonitril-voda u funkciji mol % acetonitrila [151]



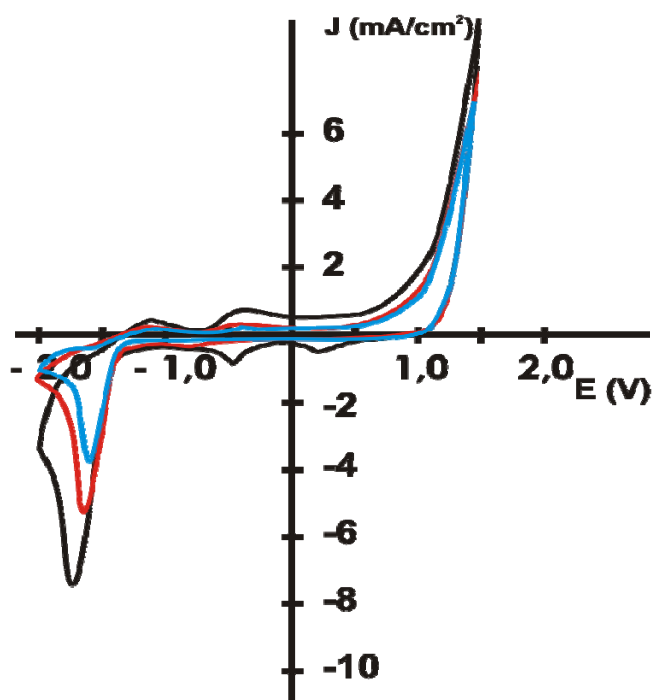
Slika 4.26: Zavisnost gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika u $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši acetonitril + voda

Sa grafika kinematičkog viskoziteta smeše u funkciji mol % acetonitrila prikazanog na slici 4.25 se uočava da kinematički viskozitet raste sa porastom koncentracije acetonitrila u opsegu koncentracija 0 do približno 10 mol %, a sa daljim porastom koncentracije acetonitrila kinematički viskozitet opada. Na slici 4.26 je prikazana zavisnost gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika u funkciji koncentracije acetonitrila u ispitivanim rastvorima. Pri povećanju koncentracije acetonitrila (od 0 do oko 10 mol %), gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika opada, a pri daljem povećanju koncentracije acetonitrila (10 do oko 60 mol %) raste, a u smešama sa visokim sadržajem acetonitrila (preko 60 mol %) opada sa porastom njegove koncentracije. Smanjenje gustine granične difuzione struje sa porastom koncentracije acetonitrila pri malim koncentracijama acetonitrila (0 do 10 mol %) je posledica povećanja kinematičkog viskoziteta rastvora. Rast gustine granične difuzione struje sa porastom koncentracije acetonitrila od 10 do oko 60 mol % je posledica rasta rastvorljivosti kiseonika kao i opadanja kinematičkog viskoziteta rastvora. Pri visokim koncentracijama acetonitrila (iznad 60 mol %) granična gustina difuzione struje redukcije kiseonika se smanjuje iako kinematički viskozitet opada, a

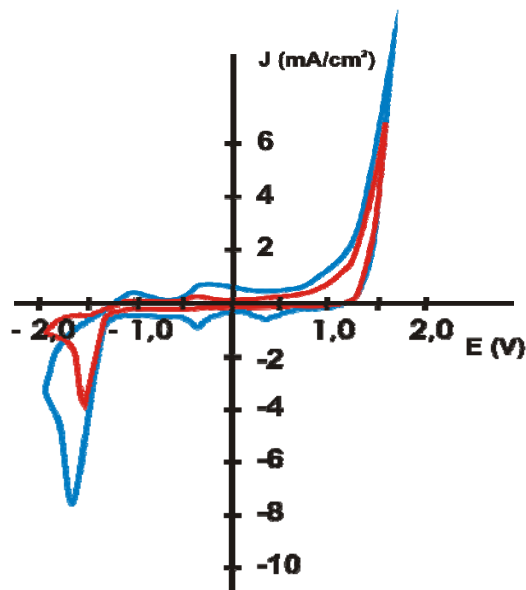
rastvorljivost kiseonika raste. U radu Lia i saradnika [123] je pokazano da u opsegu koncentracija 70 do oko 93% koncentracija kiseonika raste sa povećanjem koncentracije acetonitrila. Uzrok smanjenja struje o ovom opsegu koncentracija sa povećanjem koncentracije acetonitrila je promena mehanizma reakcije iz četvoroelektronskog u jednoelektronski mehanizam, kao i pasivizacija elektrode koja nastaje usled smanjivanja rastvorljivosti litijum oksida i hidrida koji nastaju redukcijom kiseonika u ispitivanim rastvorima.

4.3.3 Ispitivanja rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama DMSO i vode

Na slici 4.27 su prikazani ciklovoltamogrami snimljeni u rastvoru $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 14 na stacionarnoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor snimljeni u opsegu potencijala $-2,0$ do $1,5 \text{ V}$. Crnom linijom je označen ciklovoltamogram pri brzini polarizacije 200 mV/s , crvenom linijom ciklovoltamogram snimljen pri brzini polarizacije 100 mV/s , a plavom linijom ciklovotamogram snimljen pri brzini polarizacije 50 mV/s .



Slika 4.27: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 93 mol% DMSO i 7 mol% H_2O ; $t=24^\circ\text{C}$ na stacionarnoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor na Pt; crna linija – pri brzini polarizacije 200 mV/s ; crvena linija– pri brzini polarizacije 100 mV/s ; plava linija – pri brzini polarizacije 50 mV/s

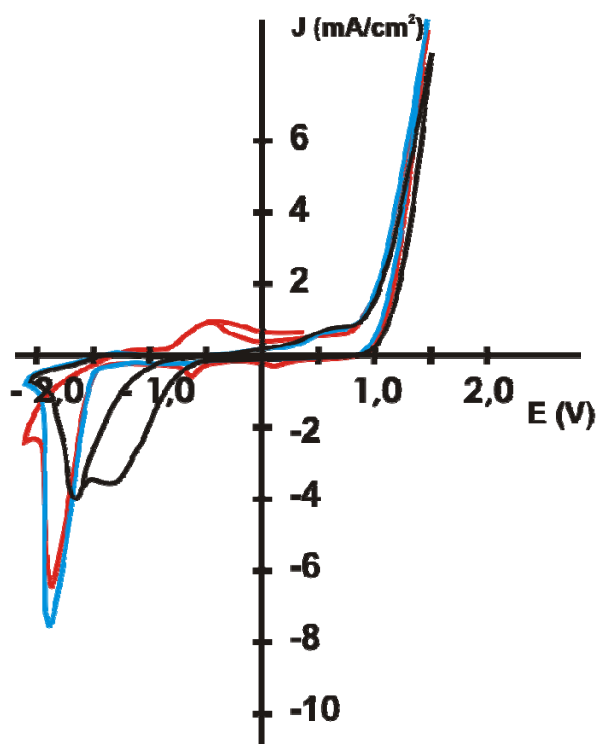


Slika 4.28: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 93 mol% DMSO i 7 mol% H_2O ; $v=50\text{mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$ na Pt rotacionoj disk elektrodi; Crvena linija – ciklovoltamogram snimljen pri propuštanju azota kroz rastvor; Plava linija – ciklovoltamogram snimljen pri propuštanju kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.28 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 93 mol % DMSO i 7 mol% H_2O ; $v=50\text{mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$ na Pt rotacionoj disk elektrodi. Crvenom linijom je prikazan ciklovoltamogram snimljen pri propuštanju azota kroz rastvor, a plavom linijom ciklovoltamogram snimljen pri propuštanju kiseonika kroz rastvor.

Na slici 4.29 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 15. Crvenom linijom je označen ciklovoltamogram dobijen uz propuštanje azota kroz rastvor na rotacionoj elektrodi u opsegu potencijala $-2,0\text{V}$ do $1,5\text{V}$. Pri katodnoj polarizaciji se javlja širok strujni talas ($-1,25$ do oko 0V) sa lokalnim maksimumom struje na oko $-0,4\text{V}$ kao i drugi strujni talas u opsegu potencijala 0 do $0,8\text{V}$. Iznad $0,8\text{V}$ dolazi do izdvajanja kiseonika. Pri katodnoj polarizaciji se pojavljuje talas od $-1,3$ do $-2,0 \text{ V}$ sa lokalnim maksimumom na $-1,7\text{V}$. Korišćenjem rotacione elektrode dobija se ciklovoltamogram (plava linija) kod koga se ne pojavljuju značajnije vrednosti struja u oblasti potencijala $-2,0$ do 0V pri anodnoj polarizaciji. Ovo ukazuje da kod ciklovoltamograma 1 u ovoj oblasti potencijala dolazi do

rastvaranja (oksidacije) vodonika iz rastvora (odnosno mehura gasa), jer kod rotirajuće elektrode ovaj strujni talas izostaje što je posledica odvođenja vodonika sa elektrode, tj nepostojanja mehura gasa. Ciklovoltamogrami označeni crnim linijama su dobijeni propuštanjem kiseonika kroz ovaj rastvor u opsegu potencijala -2,0V do 1,4V pri čemu je pre njihovog snimanja propuštanjem kiseonika oko 15 minuta da bi se rastvor zasitio kiseonikom. Maksimum anodne struje se javlja na oko -1,2V i na -1,5V. Poređenjem ciklovoltamograma označenih crnim linijama sa ciklovoltamogramima obeleženim plavom i crvenom linijom može da se zaključi da su ispod -1,5V struje katodnog ciklusa znatno manje struje u odnosu na struje kod druga dva ciklovoltamograma. Ovo ukazuje na to da se redukcijom kiseonika iz rastvora elektroda pasivira zbog nastanka litijumovih oksida koji sprečava redukciju vode na potencijalima većim od -2,0V.



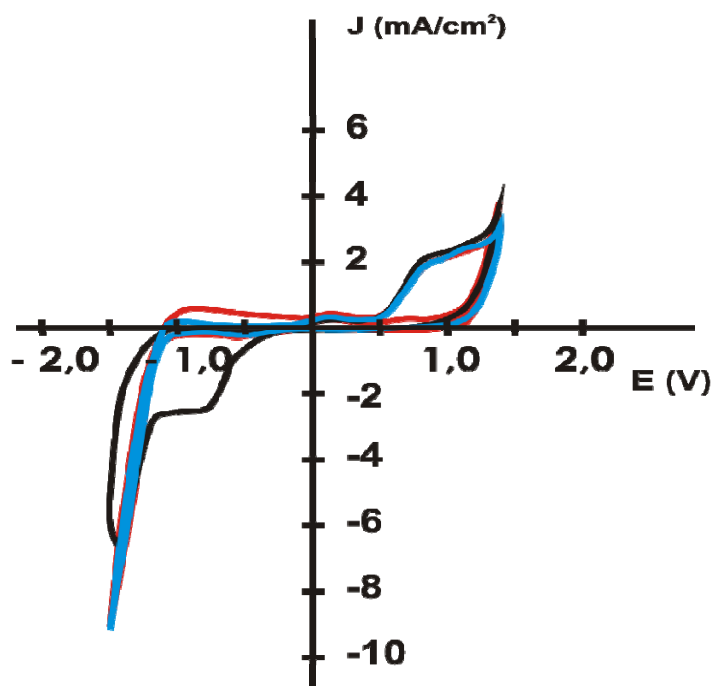
Slika 4.29: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 88 mol% DMSO i 22 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

plava linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor

crna linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor

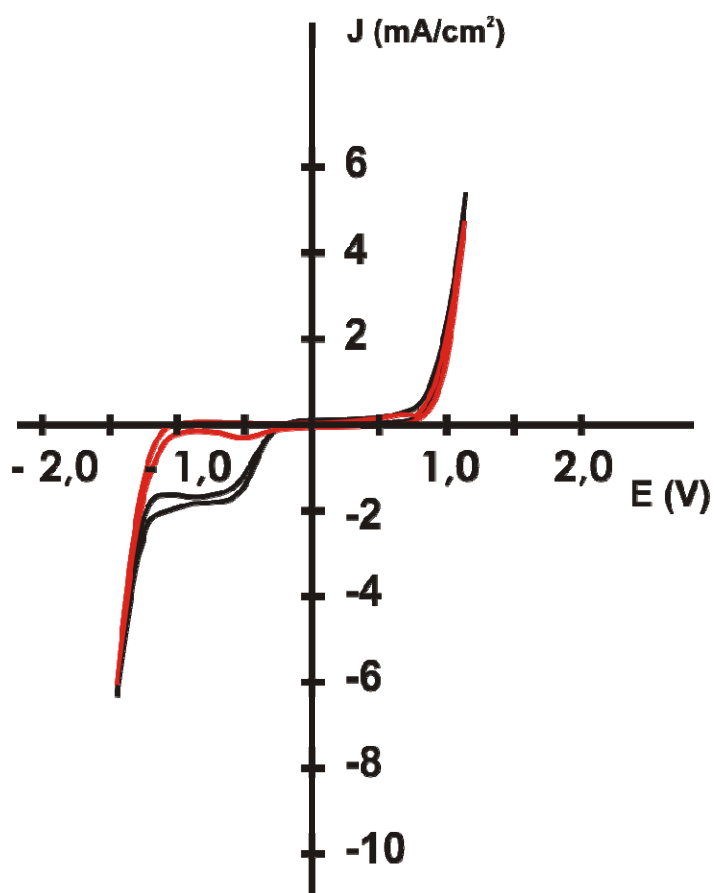
crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.30 su dati ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 56 mol% DMSO i 44 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crvenim linijama su označeni ciklovoltamogrami snimljeni na stacionarnoj elektrodi, a plavom linijom ciklovoltamogram na rotirajućoj elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor u oba slučaja. Startni potencijal je iznosio $0,2 \text{ V}$. Sa ciklovoltamograma označenim crvenim linijama je uočljivo da većim strujama kod krive 2 u opsegu potencijala $0,5$ do oko $1,0 \text{ V}$ prethode anodne reakcije koje se dešavaju u oblastima potencijala ispod $-1,0 \text{ V}$. Crnom linijom je obeležen ciklovoltamogram snimljen na rotacionoj elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor (rastvor je bio zasićen kiseonikom) od startnog potencijala $0,0 \text{ V}$. Anodne struje u oblastima potencijala od $+0,5$ do oko $1,2 \text{ V}$ koje se pojavljuju pri drugom cikliranju na rotacionoj elektrodi su posledica prethodnih katodnih reakcija (nastalih katodnom polarizacijom), što ukazuje da iste ne nastaju zbog prisustva elementarnog kiseonika.



Slika 4.30: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 56 mol% DMSO i 44 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crvena linija – na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crna linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

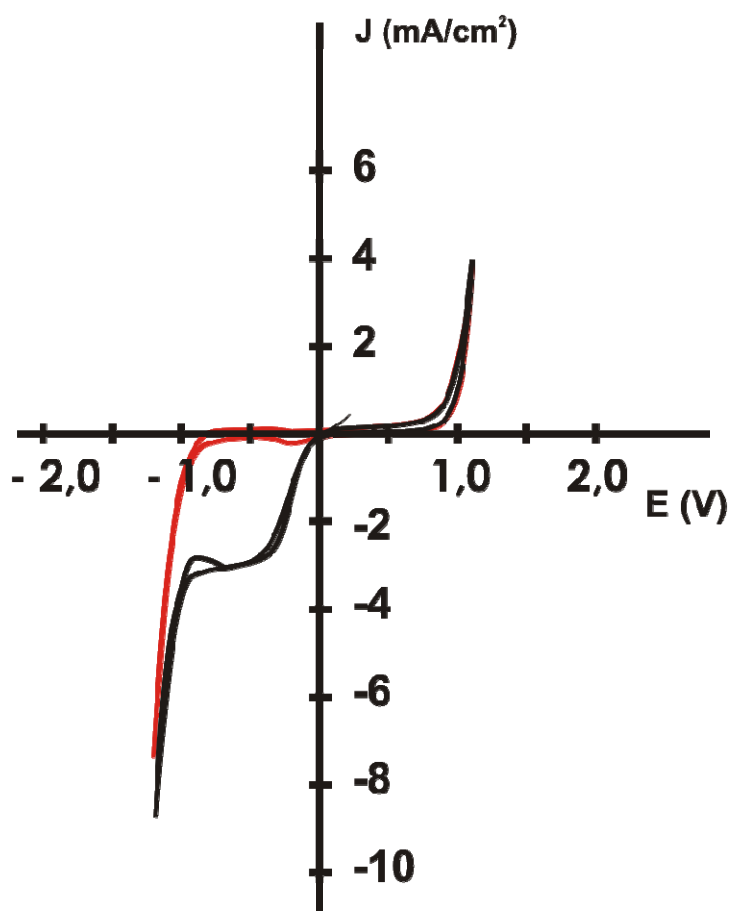
Na slici 4.31 prikazani su ciklovoltamogrami rastvora 17 na rotirajućoj Pt elektrodi. Crvenom linijom (1) je prikazan ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor, a crnom linijom (2) uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Kiseonik je propuštan više od 15 minuta pre snimanja ciklovoltamograma da bi rastvor bio zasićen kiseonikom. U intervalu od -1,0 do 0,7V struja ciklovoltamograma 1 je nefaradejska i potiče od naelektrisavanja dvostrukog sloja. Kod ciklovoltamograma 2 se od -0,3 do -1,1V pri katodnoj polarizaciji zapaža strujni talas koji potiče od redukcije kiseonika.



Slika 4.31: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 27 mol% DMSO i 73 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
 plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.32 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 18 na rotirajućoj elektrodi. Crvenom linijom (1) je prikazan ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor, a crnom linijom (2) uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. U odnosu na odgovarajuće ciklovoltamograme sa slike 24, kod ciklovoltamograma 1 se pojavljuje maksimum katodne struje na oko -0,2V, a kod ciklovoltamograma 2 je u oblasti potencijala redukcije kiseonika struja veća.



Slika 4.32: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 6 mol% DMSO i 94 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
 plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj elektrodi određeni su Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama DMSO i vode (koji odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika). Rezultati su dati u tabeli 4.10

Tabela 4.10: Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama DMSO i vode

$x_{\text{H}_2\text{O}}$	b (mV/dek)
0,22	172*
	595**
0,44	141*
	547**
0,73	288
0,94	238
1	124

* - pri manjim gustinama struje; ** - pri većim gustinama struje; $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – molarni udeo vode, b – Tafelov nagib

U tabeli 3.12 dati su naponi razlaganja sistema $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama DMSO i vode na platinskoj elektrodi, dobijeni ekstrapolacijom linearnih delova ciklovoltamograma snimljenih na rotirajućoj elektrodi u inertnoj atmosferi (propuštanjem azota kroz rastvor) u oblastima visokih potencijala do preseka sa osom potencijala, u funkciji sadržaja DMSO. Pošto je kinetički nadnapon izdvajanja vodonika na platini znatno manji od nadnapona izdvajanja kiseonika, podaci iz tabele 4.11 mogu da se posmatraju kao potencijali izdvajanja kiseonika u odnosu na ravnotežni potencijal vodonične elektrode u istom rastvoru. Povećanjem sadržaja DMSO u rastvoru, potencijali izdvajanja kiseonika rastu.

Tabela 4.11 Naponi razlaganja smeše DMSO-voda sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ nosećim elektrolitom na polikristalnoj Pt elektrodi za različite molske udele DMSO

mol % DMSO	Napon razlaganja (V)
0	2,25
6	1,93
27	2,11
56	2,35
78	2,57
93	2,57

Sa ciklovoltamograma ispitivanih rastvora na rotirajućoj disk elektrodi određene su granične struje i početni potencijali redukcije kiseonika koje su date u tabeli 4.12

Tabela 4.12: Granične struje prvog redukcionog talasa u oblasti potencijala redukcije kiseonika i potencijali dostizanja granične difuzione struje (E_1) u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama DMSO i vode

Molarni udeo H_2O	i (μA)	j (mA/cm^2)	E_1 (V)
0,07	5,44	-0,17	-1,60
0,22	109	-3,46	-1,27
0,44	79,2	-2,52	-0,91
0,73	54,0	-1,72	-0,82
0,94	109	-3,47	-0,83
1	167	-5,00	-0,46

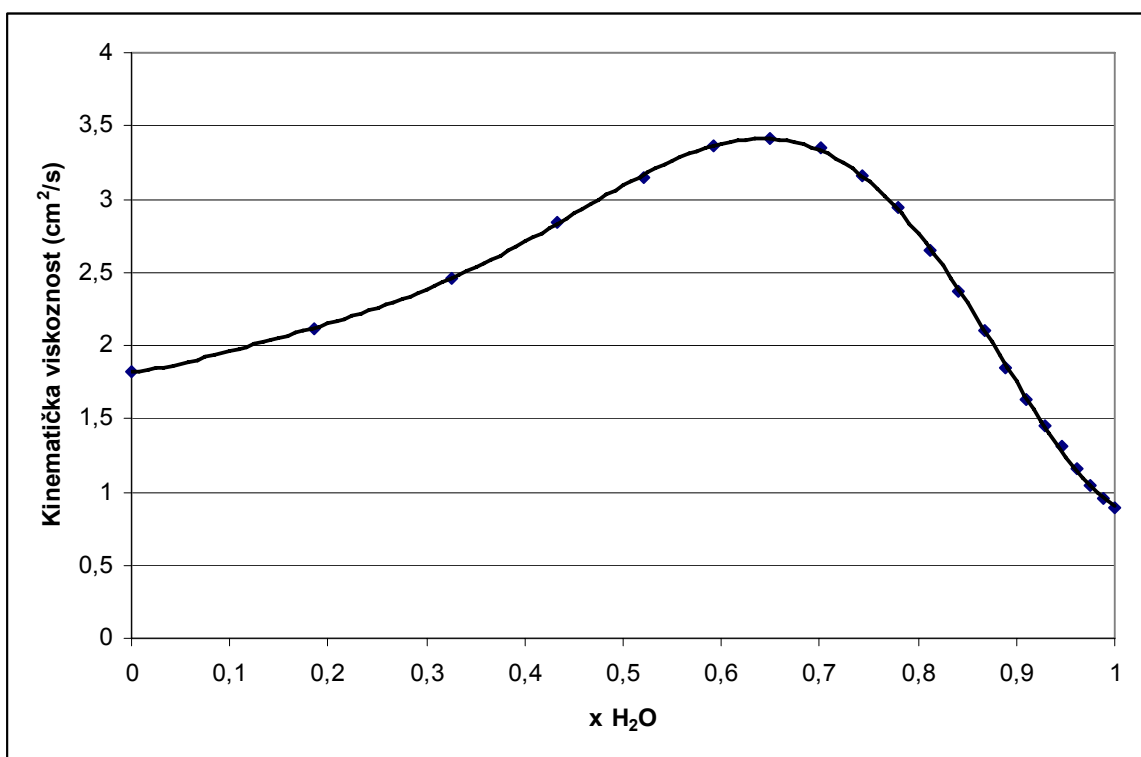
Iz tabele 4.12 se uočava da granična difuziona gustina struje prvog redukcionog talasa (na višim potencijalima) sa porastom molarnog udela vode do 0,22 raste, a zatim opada sa povećanjem molarnog udela vode do 0,54, a potom raste sa povećanjem molarnog udela vode preko 0,54.

Zavisnost viskoznosti, gustine i drugih karakteristika smeše DMSO-H₂O od sadržaja vode su proučavali LeBel i Goring [152]. U tabeli 4.13 su date vrednosti viskoznosti i gustine u zavisnosti od sadržaja vode na 25°C

4.13: Viskoznost i gustina smeše DMSO-voda na 25°C* [152]

Sadržaj vode (mas %)	Molarni udeo vode	Viskoznost (cPo)	Gustina (g/ml)	Kinematička viskoznost (cm²/s)
0	0	1,99	1,0956	1,816
5	0,186	2,32	1,0957	2,117
10	0,325	2,70	1,0960	2,436
15	0,434	3,11	1,0961	2,837
20	0,520	3,45	1,0960	3,148
25	0,591	3,68	1,0950	3,361
30	0,650	3,73	1,0926	3,413
35	0,700	3,64	1,0884	3,344
40	0,743	3,42	1,0823	3,160
45	0,780	3,16	1,0753	2,939
50	0,813	2,83	1,0682	2,649
55	0,841	2,51	1,0610	2,366
60	0,867	2,22	1,0535	2,107
65	0,890	1,93	1,0461	1,845
70	0,910	1,69	1,0387	1,627
75	0,929	1,50	1,0314	1,454
80	0,946	1,34	1,0242	1,308
85	0,961	1,18	1,0174	1,160
90	0,975	1,06	1,0105	1,049
95	0,988	0,96	1,0038	0,956
100	1	0,89	0,9971	0,893

Na slici 4.33 je prikazan grafik zavisnosti kinematičke viskoznosti od molarnog udela vode na 25°C dobijen iz podataka iz tabele 4.13. Uočava se da kinematička viskoznost ima maksimalnu vrednost pri molarnom udelu vode od oko 0,65. Maksimum viskoziteta smeše DMSO i vode u kojoj je rastvorena so se pomera ka manjim koncentracijama vode. Tako se, na primer, maksimum viskoznosti rastvora 2M LiCl u smešama DMSO i vode se nalazi na oko 50% molskog udela vode [152].

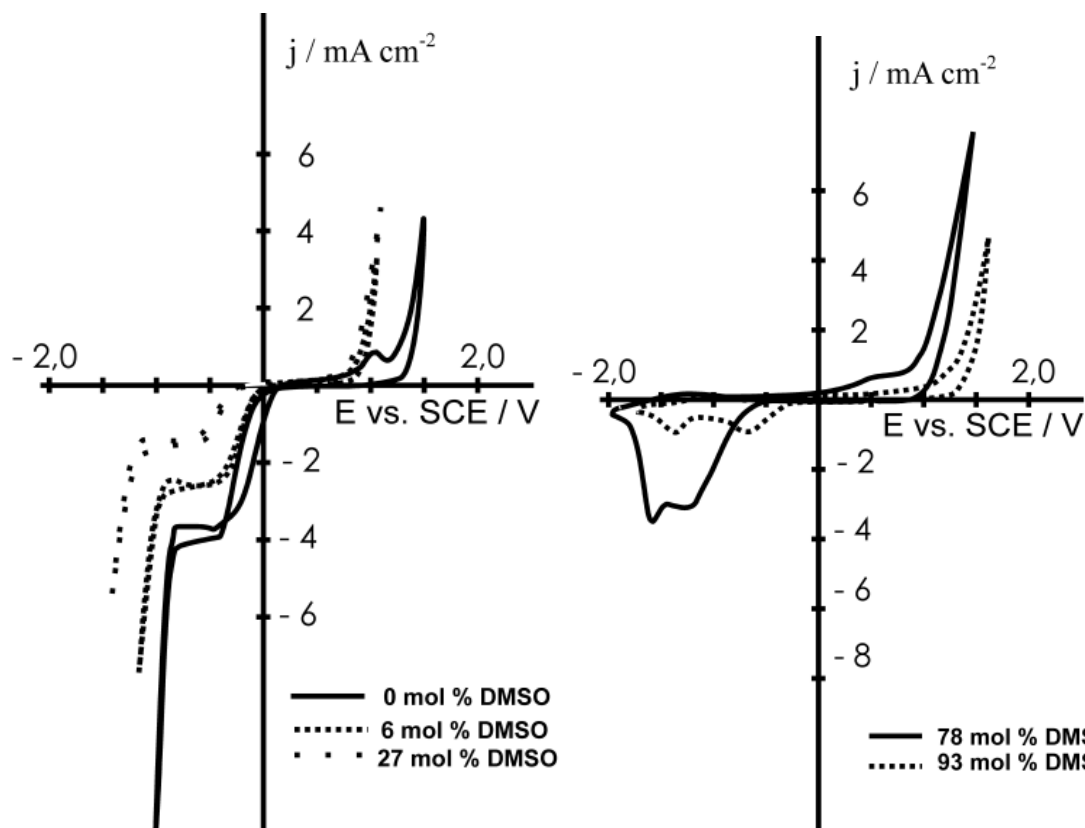


Slika 4.33: Zavisnost kinematičke viskoznosti smeše DMSO-voda na 25°C od molarnog udela vode (podaci iz tabele 4.13)

U vodenom rastvoru bez DMSO, unutar napona razlaganja, mogu da se opaze anodni i katodni pikovi struje, koji, kao što je poznato, odgovaraju stvaranju i redukciji oksida platine na površini elektrode. U rastvorima koji sadrže DMSO ovi pikovi su skoro potpuno odsutni. Krtić i saradnici [153] su ispitivanjima infracrvenom spektroskopijom uočili jaku

adsorpciju DMSO molekula iz rastvora DMSO-voda na površini platine. Odavde može da se zaključi da adsorpcija DMSO na platini sprečava anodnu pasivizaciju koja nastaje usled formiranja oksida. U radovima Srejića i saradnika [154] i Smiljanića i saradnika [155] je opaženo slično sprečavanje stvaranja oksida na platini iz vodenih rastvora koji su sadržali acetonitril. Pošto Pt oksid sprečava izdvajanje kiseonika, može da se očekuje da će sprečavanje njegovog stvaranja smanjiti nadnapon izdvajanja kiseonika pod uslovom da DMSO deluje kao slabiji inhibitor izdvajanja kiseonika od oksida platine. Izgleda da eksperimenti podržavaju ove pretpostavke, jer, očigledno, napon razlaganja pokazuje brzo smanjenje pri dodavanju DMSO u opsegu 6 do 27 mol%. Dalje povećanje sadržaja DMSO iznad 27 mol% uzrokuje povećanje napona razlaganja, što može da bude jednostavno termodinamička posledica smanjenja aktivnosti vode sa smanjenjem njenog molskog udela. U rastvoru sa 93 mol% DMSO, elektrohemijski procesi slede procese opisane u literaturi [112] za DMSO sa LiCl kao nosećim elektrolitom. Dok rastvor 1 mol dm⁻³ LiCl u DMSO koji ne sadrži vodu pokazuje visoku inertnost na Pt elektrodi, omogućavajući katodno stvaranje metalnog Li na -3,3V (vs SCE), prisustvo vode čak i u tragovima, uzrokuje kompletnu pasivizaciju anodnog procesa. Ova pasivizacija se uočava kao strujni pik na približno -1,3V vs SCE, a ovakvo ponašanje ostaje i posle povećanja molskog udela H₂O do 30 mol%. Prema Aurbachu i saradnicima [62] katodna pasivizacija potiče od taloženja litijum oksida kao slabo rastvornog jedinjenja koje nastaje reakcijom Li jona sa katodnim produktima H₂O, O₂ i CO₂.

Pri visokim sadržajima DMSO u rastvorima sistema DMSO-voda, Krtić i saradnici [153] su zapazili izdvajanje sulfona u toku anodne polarizacije. Simultano stvaranje sulfona i izdvajanje kiseonika je možda odgovorno za graničnu struju anodne polarizacije u rastvorima sa visokim sadržajem DMSO koje polako prelazi u čisto izdvajanje kiseonika u rastvorima bogatim vodom.



Slika 4.34 Voltamogrami polikristalne rotacione disk Pt elektrode u $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u DMSO- H_2O smešama zasićenog kiseonikom na 25°C

Na slici 4.34 su prikazani voltamogrami $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u DMSO- H_2O smešama zasićenog kiseonikom na 25°C pri različitim sadržajima DMSO i vode. Pošto je brzina rotacije elektrode za sve snimljene voltamograme bila ista (10 rps), visina katodnih strujnih talasa je zavisila od drugih faktora, kao što su: rastvorljivost kiseonika, difuzioni koeficijenti kiseonika i kinematička viskoznost. Na slici 4.34 je prikazano opadanje katodnog platoa struje sa povećanjem molskog udela DMSO. Za rastvor koji ne sadrži DMSO, plato struje bez sumnje predstavlja graničnu difuzionu struju redukcije kiseonika, a njena amplituda odgovara objavljenim vrednostima u literaturi [156]. Do 27 mol % DMSO izdvajanje vodonika ograničava katodnu polarizaciju. Pri većim molskim udelima DMSO uočava se proces pasivizacije, koji omogućava proširenje katodne polarizacije izvan granica potencijala izdvajanja vodonika.

Vrednosti potrebne za proračun su prikupljene iz literature i prikazane u tabeli 4.14. Gustina i viskoznost rastvora DMSO-H₂O su dobijeni interpolacijom objavljenih podataka iz literature [111] (koji su praktično identični rezultatima objavljenim u referenci [157]). Rastvorljivost i difuzioni koeficijenti kiseonika, mereni u 0,1 Et₄ClO₄ u DMSO-H₂O smešama, su dobijeni interpolacijom podataka koje su objavili Fujinaga i saradnici [158] Rastvorljivost kiseonika u vodi i vodenim elektrolitima su objavljeni u literaturi [159, 160], i uzeta je srednja vrednost 1,24 mM u čistoj vodi i 1,19 mM u 0,1 mol dm⁻³ rastvoru elektrolita.

Tabela 4.14: Gustine (ρ), koeficijenti viskoznosti (η_v), i kinematičke viskoznosti (ν) u rastvorima DMSO-H₂O, difuzioni koeficijenti (D_{O_2}) i rastvorljivosti molekularnog kiseonika (S_{O_2}) i granične struje reakcije redukcije kiseonika, dobijene eksperimentalno ($J_{i,exp}$) ili izračunate ($J_{i,calc}$) za $n=4$ (u zagradi je izračunata vrednost za $n=1$)

DMSO (mol%)	ρ^* (kg/m ³)	η_v (Pa s)	ν (10 ⁻⁶ m ² /s)	$D_{O_2} \cdot 10^9$ (m ² /s)	$S_{O_2}^{**}$ (mol/m ³)	$J_{i,exp}$ (mA cm ⁻²)	$J_{i,calc}$ (mA cm ⁻²)
0	997,1	0,00089	1,173	1,9	1,19	-3,68	-3,52
6	1024	0,00095	1,074	1,5	0,976	-2,87	-2,77
27	1083	0,00169	0,640	1,0	0,848	-1,59	-1,87
56	1098	0,0032	0,343	1,5	1,433	-2,39	-2,33
78	1098	0,00335	0,328	2,0	1,952	-3,18	-3,56
93	1096	0,0023	0,476	2,4	2,1	-0,96	-5,59
100	1095,6	0,00195	0,560	2,7	2,1		-7,01 (-1,75)

* podaci dobijeni interpolacijom podataka iz literature;

** izračunato iz rastvorljivosti određene iz ravnoteže sa vazduhom [158]

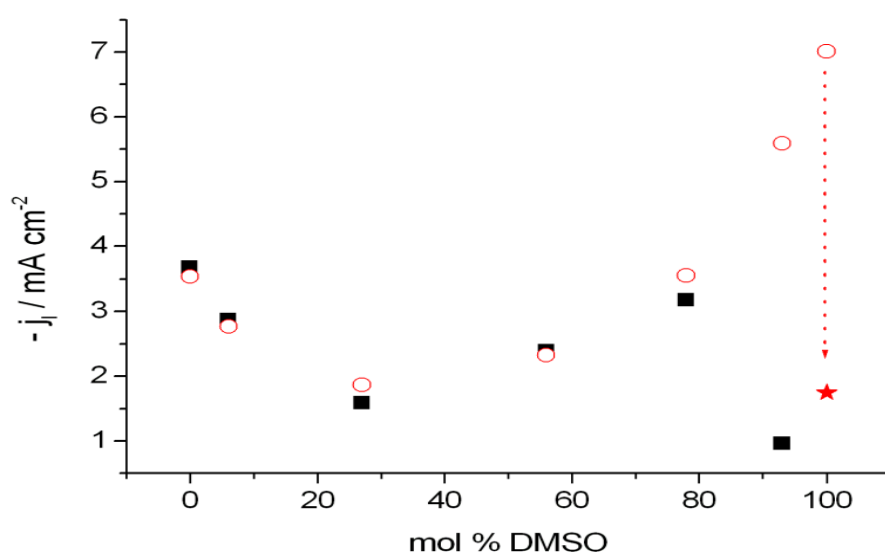
Podaci o rastvorljivosti kiseonika u čistom DMSO koji su dostupni u literaturi [147, 161,162] zasnovani su na kulometrijskim merenjima u rastvoru 0,1 mol dm⁻³ tetraetil amonijum perhlorata (TEAM) [147], volumetriskom određivanju [161] i gasno hromatografskim merenjima [162], i srednja vrednost 2,1 mM može da se prihvati kao koncentracija rastvora zasićenog kiseonikom. Podaci za sistem DMSO-H₂O su dostupni samo u referenci [158]. Pošto se gustina malo menja, viskoznost, rastvorljivost kiseonika i koeficijent difuzije kiseonika značajno utiču na vrednosti merenih gustina struje. Viskoznost ima maksimum na oko 30 mol % H₂O, a minimum rastvorljivosti kiseonika je

na oko 40 mol % H₂O [158]. Promena viskoziteta značajno menja kinematički viskozitet. Difuzioni koeficijent O₂ u rastvoru sa 0,1 mol dm⁻³ Et₄ClO₄ ima minimum na 40 mol % H₂O. Difuzioni koeficijent je određen pretpostavljajući da je n=2 za prvi stupanj reakcije, što je karakteristično za živinu elektrodu, i promeni broja elektrona na n=1 u opsegu koncentracija od 30-0 mol% H₂O [158]. Razumno je pretpostaviti da literaturne vrednosti nađene za DMSO-H₂O smeše bez [157], i sa 0,1 mol dm⁻³ Et₄ClO₄ [158], zbog velikog razblaženja, mogu da se primene bez značajnije greške na rastvor 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ korišćen u ovom radu.

Slika 4.35 pokazuje zavisnost granične struje redukcije kiseonika u H₂O-DMSO rastvoru 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ u funkciji molskog procenta DMSO za eksperimentalno određene vrednosti upoređene sa izračunatim vrednostima preko Levicheve jednačine, pod pretpostavkom da je n=4. Merene vrednosti graničnih difuzionih struja, kao i izračunate vrednosti korišćenjem Levicheve jednačine i podataka iz reference [148] se dobro slažu u opsegu koncentracija DMSO od 0 do 70 mol %.

Ovi rezultati mogu da se prihvate kao potvrda da se u ovom opsegu koncentracija redukcija odvija po 4e⁻ mehanizmu. Sa daljim rastom koncentracije DMSO iznad 70 mol %, eksperimentalne vrednosti se sve više razlikuju od izračunatih, tj. sve je veća razlika između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti. Smanjenje eksperimentalnih vrednosti granične gustine struje je brže nego što se očekuje od prelaska sa četvoroelektronskog mehanizma (n=4e⁻) na jednoelektronski mehanizam (n=1e⁻) redukcije (jednoelektronski mehanizam je karakterističan za redukciju kiseonika u suvom DMSO). Pri koncentraciji 93 mol % DMSO izračunate vrednosti za n=4e⁻ su čak 6 puta veće od izmerenih eksperimentalnih vrednosti. Stoga, može da se prihvati da na graničnu gustinu struje utiče i pasivizacija elektrode. Reakcija redukcije kiseonika proizvodi hidroksil anjone, vodonik peroksid i superoksid, a ovaj poslednji je preovlađujući kada je DMSO u većim koncentracijama. Zajedno sa povećanjem koncentracije, smanjenjem rastvorljivosti litijum oksida i hidroksida, može da se očekuje efekt pasivizacije pri koncentracijama DMSO iznad 70 mol % utoliko više ukoliko je veća koncentracija DMSO [163]. Rastvor koji sadrži manje od 70 mol % DMSO može da se posmatra kao rastvor kod koga ne dolazi do pasivizacije elektrode. Pasivizacija pri koncentracijama DMSO preko 70 mol % ne samo

što smanjuje gustinu granične struje ispod granice koja se očekuje za gustinu struje za mehanizam jednoelektronske redukcije, već i u potpunosti gubi svoj difuzioni karakter. Naime, u rastvoru koncentracija 93 mol % DMSO i višim graničnim gustinama struja reakcije, redukcija kiseonika prestaje da zavisi od brzine rotacije elektrode. Pošto efekti prigušivanja brzine preovlađuju pri koncentracijama DMSO 70 mol % i većim, potencijalni pozitivan efekat povećanja rastvorljivosti kiseonika se ne pokazuje u ovakvom sistemu. To ne znači da ovaj pozitivan efekat ne može da se ostvari u drugim sistemima sa smešama voda-organski rastvarač, ili variranjem eksperimentalnih uslova.

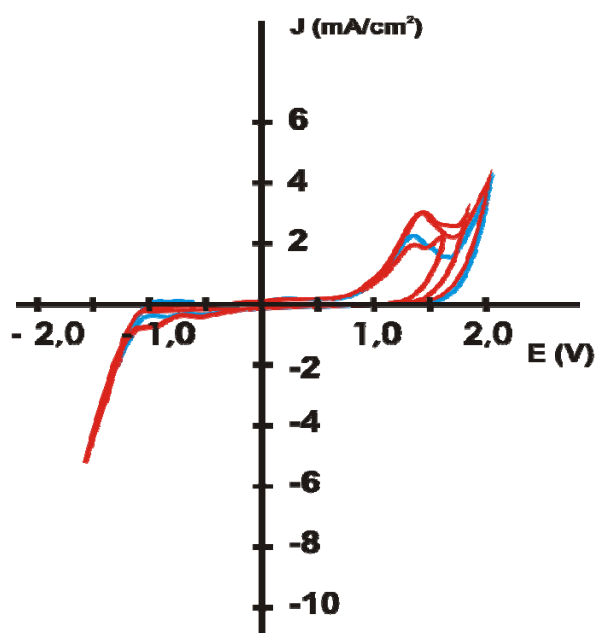


Slika 4.35 Zavisnost granične difuzione struje redukcije kiseonika na polikristalnoj Pt rotacionoj disk elektrodi u rastvoru $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama DMSO- H_2O u funkciji molskog procenta DMSO; Eksperimentalni podaci su snimani pri brzini rotacije elektrode 10 rps i brzini polarizacije 50 mV/s. Kvadrati predstavljaju eksperimentalne tačke, prazni krugovi predstavljaju izračunate vrednosti pomoću Levicheve jednačine pretpostavljajući da je $n=4$. Zvezdica označava izračunatu vrednost za $n=1$.

4.3.4 Ispitivanja rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama THF i vode

Na slici 4.36 prikazani su ciklovoltamogrami rastvora 19 na rotirajućoj elektrodi. Plavom linijom je prikazan ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor. Crvenim linijama su prikazani ciklovoltamogrami dobijeni uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. U

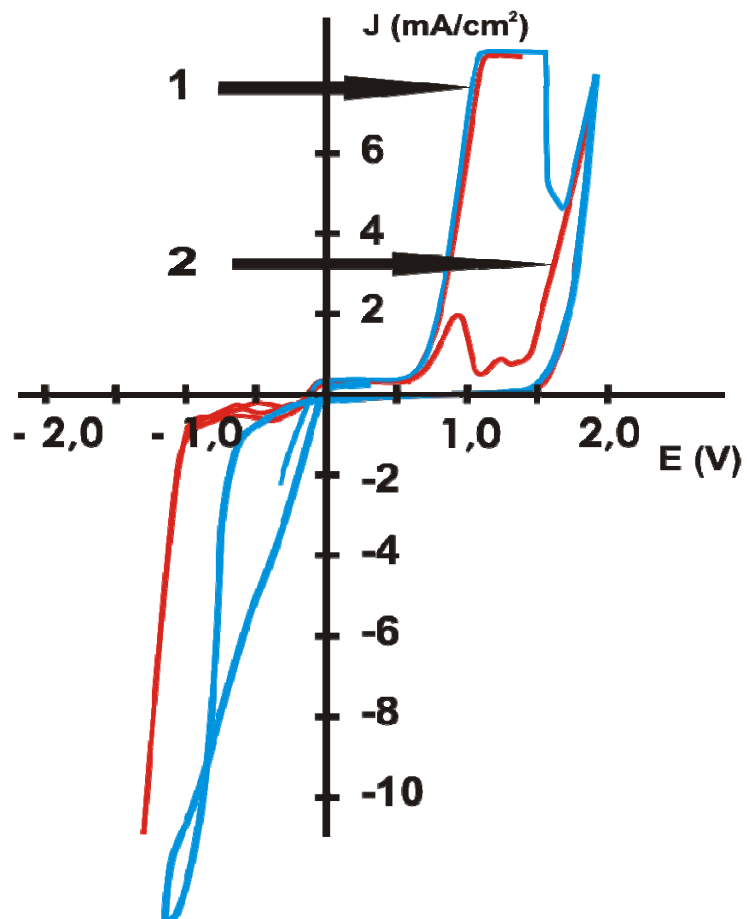
prvom ciklusu je opseg potencijala iznosio -1,6V do +1,6V, a u drugom ciklusu -1,6V do 1,8V, a u trećem ciklusu -1,6V do 2,0V. Sa slike se uočava da pri povećanju povratnog potencijala ciklovoltamograma sa 1,6V do 1,8V raste masimum struje u oblasti potencijala 1,0V do 1,4V kao i da se potencijal maksimuma struje pomera ka višim vrednostima. Daljim povećanjem povratnog potencijala do 2,0V dolazi do smanjenja struje na potencijalima većim od 1,5V do 1,8V, što ukazuje na promenu sastava površine elektrode.



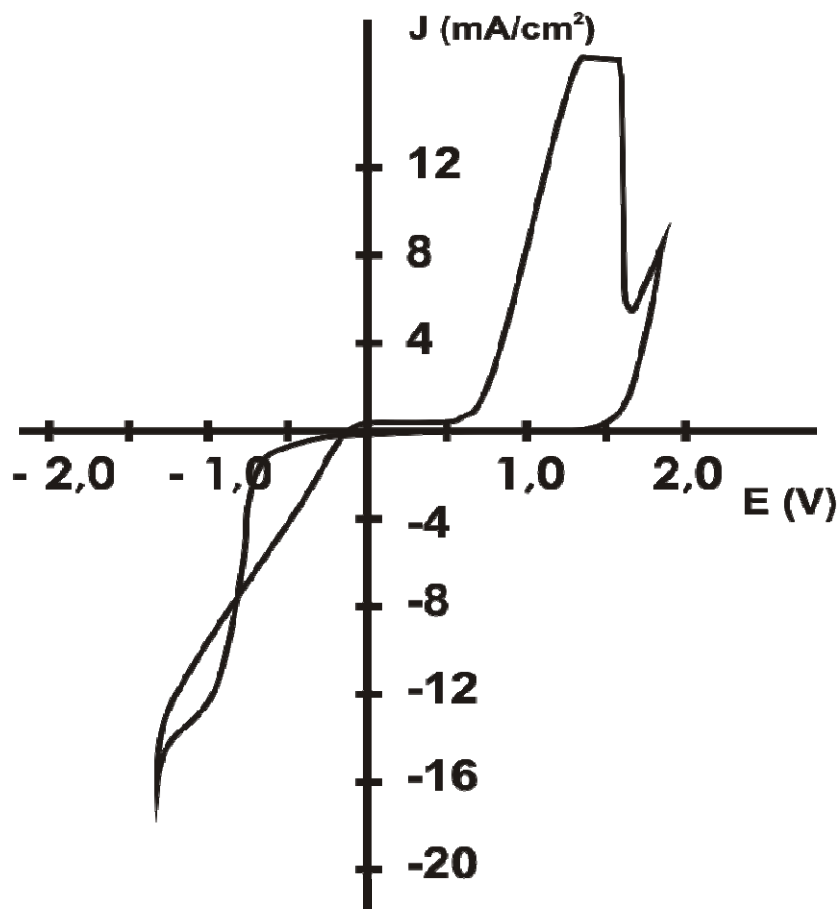
Slika 4.36: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 94 mol% THF i 6 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.37 prikazani su ciklovoltamogrami rastvora 20. Crvenom linijom su prikazani ciklovoltamogrami na rotirajućoj elektrodi snimljeni uz propuštanje azota kroz rastvor. Snimljeno je tri ciklusa pod ovim uslovima. U prvom ciklusu je u oblasti potencijala 0,6 do 1,2 V katodna struja znatno veća nego kod drugog i trećeg ciklusa što ukazuje na pasiviranje elektrode u ovom opsegu potencijala, a kod ovih se u ovoj oblasti potencijala pojavljuje dva maksimuma struje na 0,85 i 1,2V, što ukazuje na to da je oksidacija složen proces. U ovoj oblasti potencijala u prvom ciklusu struja verovatno potiče od oksidacije THF-a. U drugom ciklusu je struja znatno manja jer je platina pokrivena slojem litijumovih oksida, nastalih pri katodnoj polarizaciji u prvom ciklusu, koji su nerastvorni u

tetrahidrofuranu i zbog toga je sprečena oksidacija THF-a. Struja koja se javlja u drugom ciklusu je verovatno posledica oksidacije litijumovih oksida i stvaranja oksida na platini.



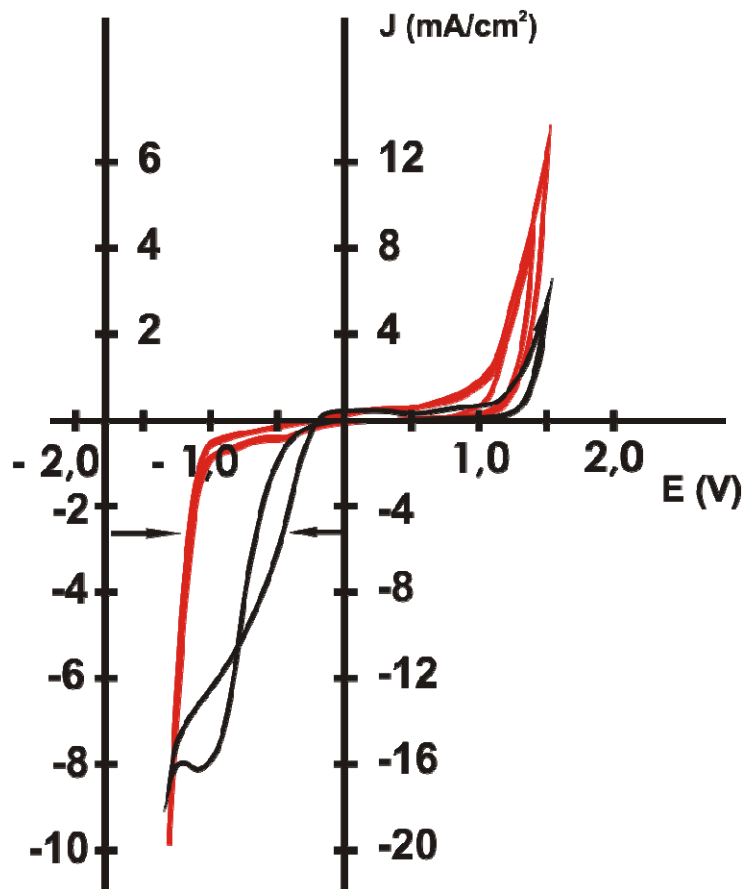
Slika 4.37: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 75 mol% THF i 25 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor



Slika 4.38: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 75 mol% THF i 25 mol% H_2O na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$

Na slici 4.38 je prikazan ciklovoltamogram istog rastvora na rotacionoj elektrodi dobijen uz propuštanje kiseonika kroz rastvor.

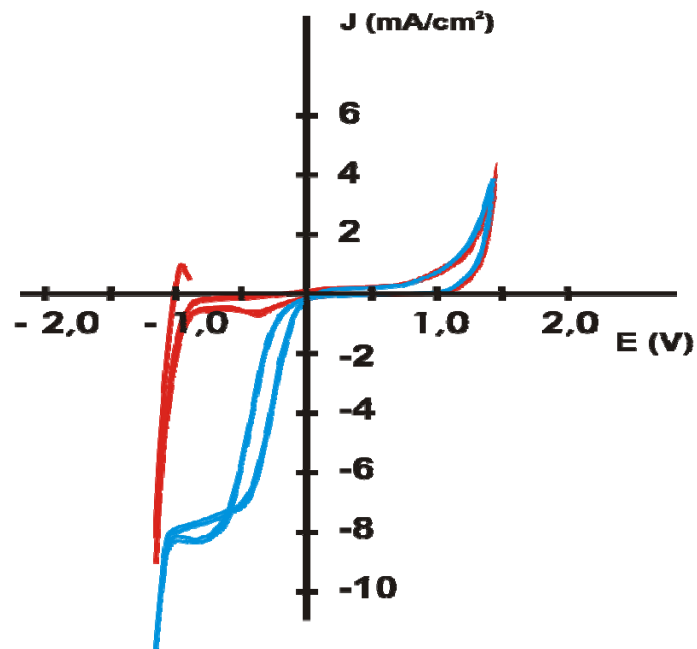
Na slici 4.39 je prikazan ciklovoltamogram rastvora 21. Crvenim linijama su obeleženi ciklovoltamogrami snimani u opsezima potencijala -1,3V do 1,2V (1), -1,3V do 1,4V (2) i -1,3V do 1,5V (3) pri propuštanju azota kroz rastvor na rotacionoj elektrodi. Plavom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen na rotacionoj elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor.



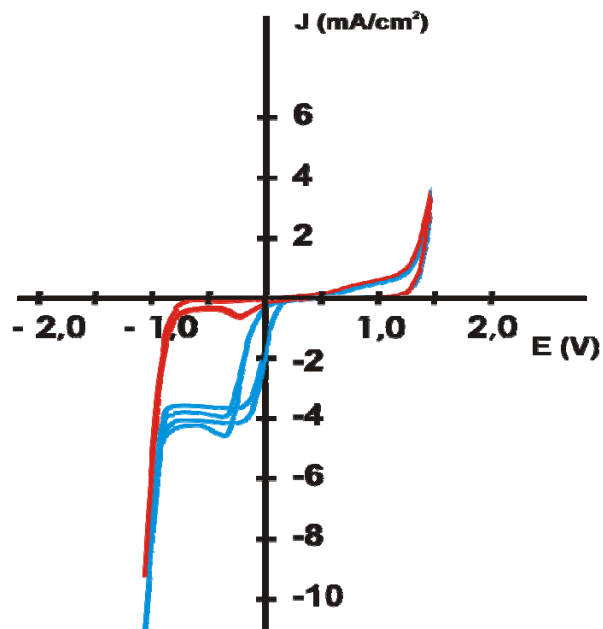
Slika 4.39: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 52 mol% THF i 48 mol% H_2O ;
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$;

crvena linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor
 plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.40 je prikazan ciklovoltamogram rastvora 22. Crvenom linijom su prikazani ciklovoltamogrami dobijeni uz propuštanje azota kroz rastvor. Ciklovoltamogram 1 je snimljen na stacionarnoj elektrodi, a ciklovoltamogrami 2 i 3 na rotirajućoj elektrodi. Kod ciklovoltamograma 1 se, za razliku od ostalih, primećuje postojanje maksimuma struje u anodnom ciklusu na oko $-0,8 \text{ V}$ koji odgovara oksidaciji vodonika, koji se ne nalazi u blizini elektrode kada ista rotira. Plavom linijom je prikazan ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Strujni talas u oblasti potencijala 0 do $-1,0 \text{ V}$ odgovara redukciji kiseonika.



Slika 4.40: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 24 mol% THF i 76 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crvena linija– na stacionarnoj Pt elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor



Slika 4.41: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 5 mol% THF i 95 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crvena linija– na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.41 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 23 na rotirajućoj elektrodi u opsegu potencijala od -1,1 do 1,4V. Crvenom linijom je obeležen ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje azota kroz rastvor, a plavim linijama uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj elektrodi određeni su Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u rastvorima $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama THF i vode (koji odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika). Rezultati su dati u tabeli 4.15.

Tabela 4.15: Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama THF i vode na rotacionoj elektrodi

$x_{\text{H}_2\text{O}}$	b (mV dek⁻¹)
0,06	339*
	807**
0,25	216*
	486**
0,48	266
0,76	233
0,95	213
1	124

* - pri manjim gustinama struje; ** - pri većim gustinama struje; $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – molarni udeo vode,
b – Tafelov nagib

Sa ciklovoltamograma sa rotirajućom disk elektrodom su određene granične struje redukcije kiseonika koje su date u tabeli (3.18) kao i potencijali dostizanja granične difuzione struje.

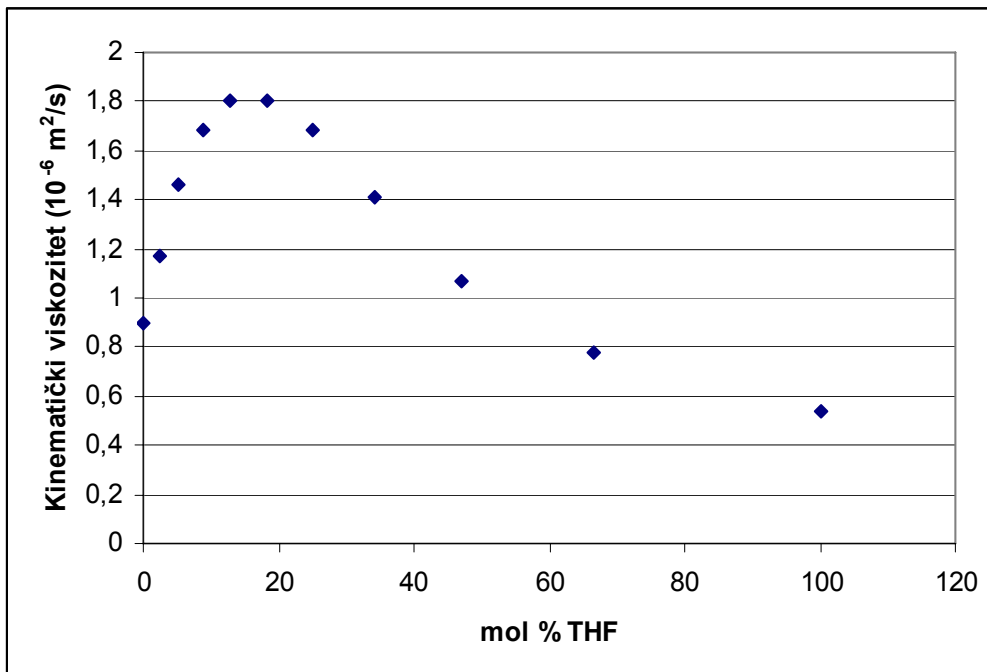
Tabela 4.16: Gustine graničnih struja redukcije kiseonika i potencijali dostizanja granične difuzione struje u 0,2 mol dm⁻³ rastvorima LiClO₄ u smešama THF i vode

mol % THF	j (mA cm ⁻²)	E (mV)
0	-4,00	-0,46
5	-4,01	-0,34
24	-16,90	-0,80
52	-16,49	-1,02
75	-14,04	-1,14
94	-0,31	-0,90

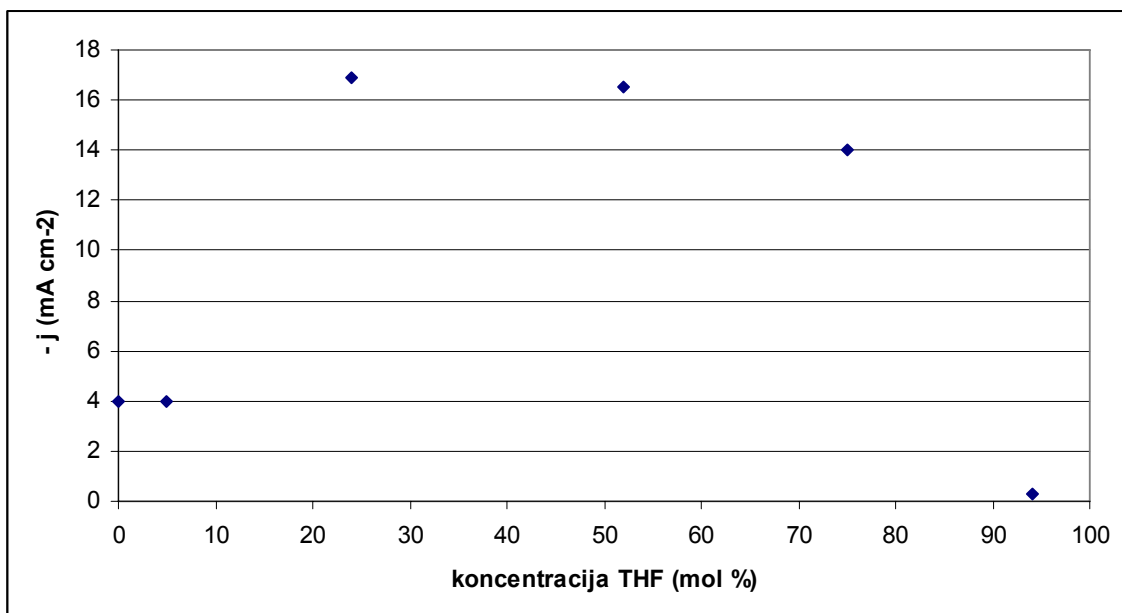
Zavisnost viskoznosti i gustine smeše THF-voda od sadržaja vode su proučavali Muinasmaa i saradnici [164]. U tabeli 4.17 su date vrednosti gustine i viskoznosti smeša različitih molarnih udela vode i THF, kao i kinematička viskoznost smeša. Na slici 4.42 je dat grafik kinematičke viskoznosti u funkciji molarnog udela vode smeše THF-voda. Iz navedenih podataka se uočava da kinematička viskoznost smeše THF-voda raste sa povećanjem molarnog udela vode do molarnog udela vode 0,85, a zatim opada. Tabela

4.17: Viskoznost i gustina smeše THF-voda na 25°C

Molarni udeo THF	Gustina (kg m ⁻³)	Viskoznost (Pa s)	Kinematička viskoznost (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)
0	990,7	0,00089	0,00090
0,0241	992,8	0,00116	0,00117
0,0527	988,7	0,00144	0,00146
0,0871	982,9	0,00165	0,00168
0,1292	974,4	0,00175	0,00180
0,1820	964,2	0,00174	0,00180
0,2502	950,3	0,00160	0,00168
0,3416	0,9367	0,0132	0,00141
0,4707	0,9211	0,0099	0,00107
0,6668	0,9025	0,0070	0,00078
1	0,8819	0,0048	0,00054



Slika 4.42: Zavisnost kinematičke viskoznosti smeše THF-voda od molarnog udela THF u smeši

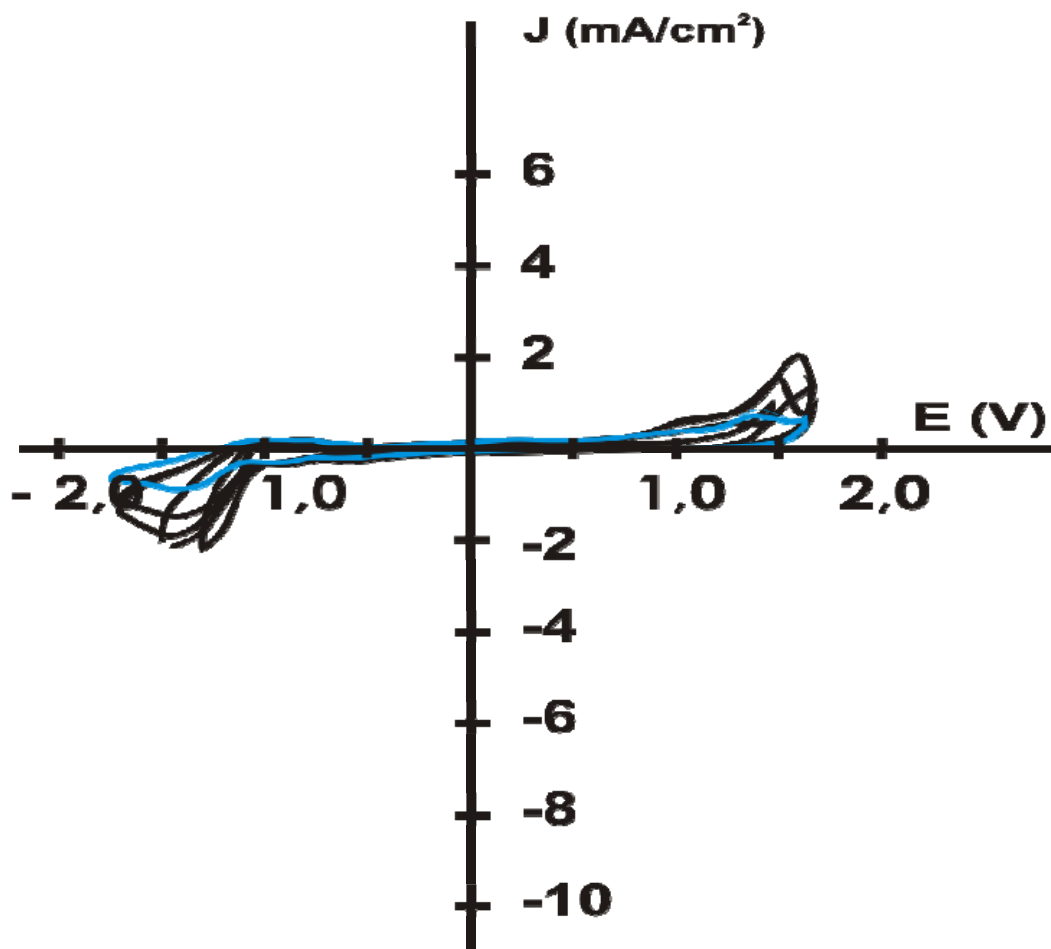


Slika 4.43: Zavisnost gustine granične struje redukcije kiseonika od mol % THF u sistemu $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši THF+H₂O na polikristalnoj Pt elektrodi

Sa slike 4.43 se uočava da sa povećanjem koncentracije THF u sistemu gustina granične difuzione struje u početku opada (do oko 5 mol % THF), zatim naglo raste (do oko 30 mol % THF), a pri većim koncentracijama THF (iznad 50 mol %) gustina granične difuzione struje opada. Iz podataka na slikama 4.42 i 4.43 može da se zaključi da je u opsegu koncentracija THF od 0 do 5 mol % opadanje gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika posledica rasta kinematičkog viskoziteta, a rast gustine struje pri povećanju koncentracije sa 5 na približno 30 mol% je posledica rasta rastvorljivosti kiseonika i/ili rasta vrednosti difuzionog koeficijenta kiseonika. Do pada gustine difuzione struje pri većim koncentracijama THF dolazi zbog promene mehanizma redukcije kiseonika (sa $4e^-$ na $1e^-$), kao i zbog sve manje rastvorljivosti hidroksida i oksida litijuma koji nastaju redukcijom kiseonika u ovim sistemima što dovodi do pasivizacije elektrode.

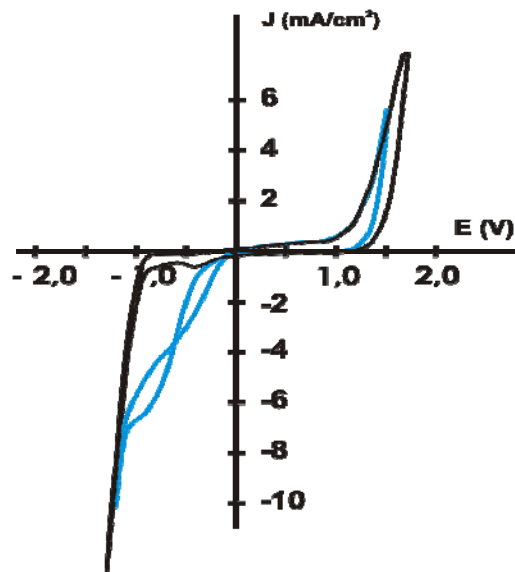
4.3.5 Ispitivanja rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smešama propilen karbonata (PC) i vode

Na slici 4.44 prikazani su ciklovoltamogrami rastvora 24 u različitim opsezima potencijala (-1,3 do 1,5V; -1,7 do +1,7V; -1,7 do 1,7V). U poslednjem opsegu su snimljena dva ciklovoltamograma. Navedeni ciklovoltamogrami su obeleženi crnim linijama. Plavom linijom je označen ciklovoltamogram snimljen uz propuštanje kiseonika kroz rastvor. Strujni talasi u opsegu potencijala -1,0 do -1,7V potiču od redukcije rastvara dok strujni talasi na pozitivnim potencijalima (iznad 1V) potiču od oksidacije produkata dobijenih redukcijom.

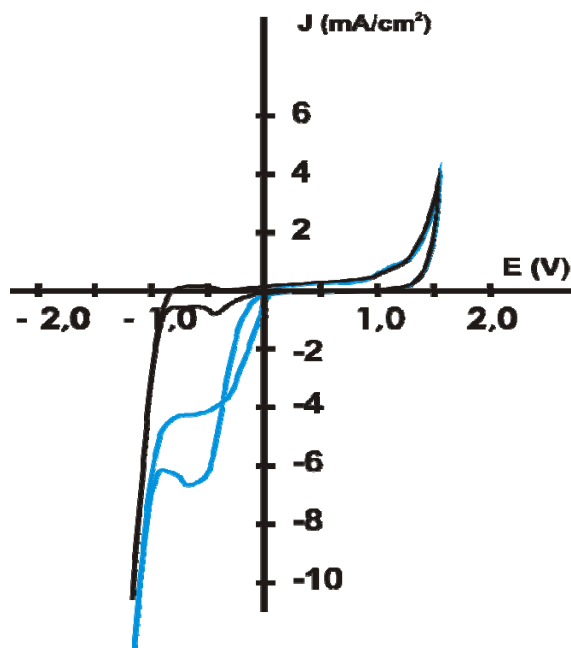


Slika 4.44: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 96 mol% PC i 4% mol. H_2O ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crne linije – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Na slici 4.45 su prikazani ciklovoltamogrami rastvora 25 na rotacionoj elektrodi, a na slici 4.46 ciklovoltamogrami rastvora 26 na rotirajućoj elektrodi. Crnim linijama su obeleženi ciklovoltamogrami snimani uz propuštanje azota, a plavim linijama ciklovoltamogrami snimani uz propuštanje kiseonika kroz rastvor.



Slika 4.45: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 74 mol% PC i 26 mol% H_2O ; $v = 50 \text{ mV/s}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crne linije – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor



Slika 4.46: Ciklovoltamogrami rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši 51% mol PC i 49% mol H_2O ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$; crna linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje azota kroz rastvor; plava linija – na rotacionoj Pt disk elektrodi uz propuštanje kiseonika kroz rastvor

Sa ciklovoltamograma snimljenim na stacionarnoj elektrodi određeni su Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ LiClO_4 u smešama THF i vode (koji odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika). Rezultati su dati u tabeli 4.18

Tabela 4.18: Tafelovi nagibi talasa na najnižim potencijalima u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama propilen karbonata i vode

$x_{\text{H}_2\text{O}}$	b (mV dek⁻¹)
0,26	198*
	554**
0,49	193*
	392**
1	124

* - pri manjim gustinama struje; ** - pri većim gustinama struje; $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – molarni udeo vode, b – Tafelov nagib

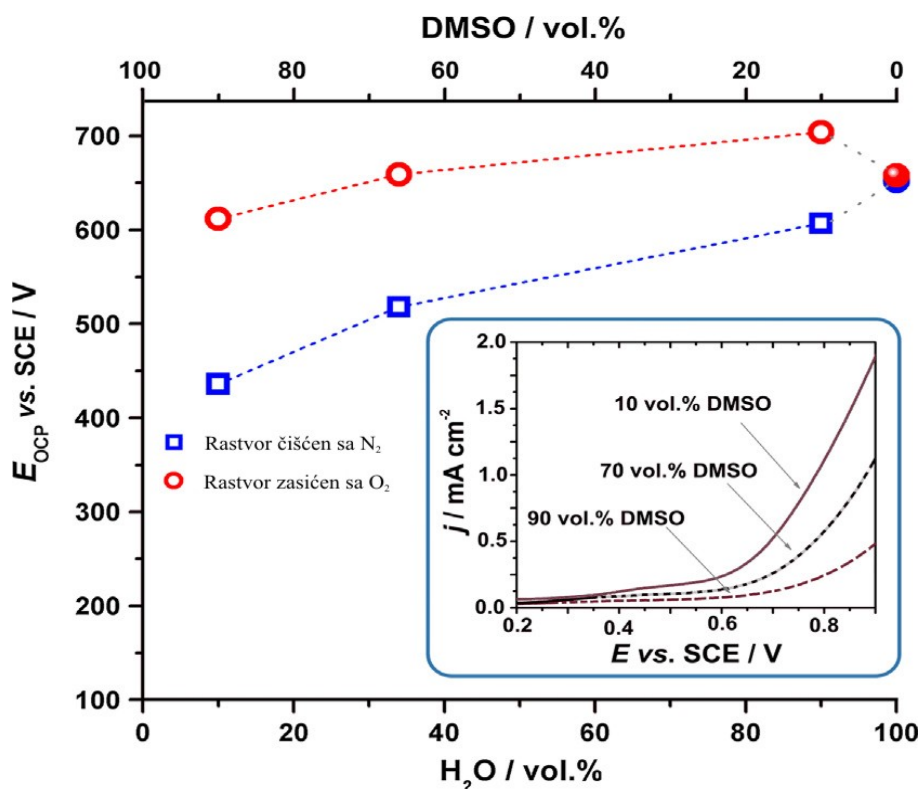
Sa ciklovoltamograma sa rotirajućom disk elektrodom su određene granične struje redukcije kiseonika koje su date u tabeli 4.19. Sa povećanjem koncentracije PC u smeši (tj. sa smanjenjem koncentracije vode) od 69 do 95 mol % (49 do 4 mol % vode) granična difuziona struja se smanjuje što je posledica pasiviranja ekeltrode kao i prelaska sa četvoroelektronskog na jednoelektronski mehanizam reakcije redukcije kiseonika.

Tabela 4.19: Granične struje redukcije kiseonika u $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima LiClO_4 u smešama propilen karbonata i vode

$x_{\text{H}_2\text{O}}$	j (mA cm⁻²)
0,04	0,90
0,26	6,64
0,49	6,73
1	2,10

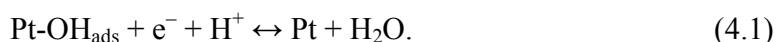
4.3.6 Ispitivanja rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u smešama DMSO i vode

U prethodnom delu rada su ispitivane elektrohemijske osobine Pt-polikristalne disk elektrode u pH neutralnim rastvorima koji su sadržali LiClO_4 kao noseći elektrolit. Pokazano je da je adsorpcija DMSO na površini Pt sprečava oksidaciju površine i omogućava početak izdvajanja O_2 na nižim anodnim potencijalima u odnosu na čist vodeni rastvor. Poznato je da oksidacija površine Pt takođe sprečava reakciju redukcije kiseonika, [139, 165]. U ovom delu rada je ispitivan sistem kiselih rastvora H_2O -DMSO i ispitivani efekti DMSO adsorpcije na polikristalnoj Pt elektrodi na elektrohemijske karakteristike ove elektrode u rastvorima koji sadrže sulfate. Direktna dokaz sprečavanja oksidacije Pt u rastvorima koji sadrže DMSO može da se pokaže merenjem potencijala otvorenog kola u kombinaciji sa potenciodinamičkim merenjima stvaranja oksidnog filma (slika 4.47).



Slika 4.47: Potencijal otvorenog kola (E_{otp}) na Pt elektrodi u N_2 očišćenim i O_2 -zasićenim (\circ) kiselim rastvorima ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) Puni simboli pokazuju E_{otp} vrednosti merene u vodenim $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvorima. Umetak: linearni voltamogrami Pt poli disk elektrode u istim kiselim H_2O -DMSO rastvorima u opsegu potencijala koji obuhvata oblast dvojnog sloja i oblast stvaranja oksida na Pt-poli (N_2 očišćeni rastvor)

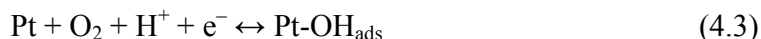
Kao što može da se vidi sa slike 4, povećanjem sadržaja vode potencijal otvorenog kola E_{ocp} i u rastvoru čišćenim sa N_2 i u rastvoru zasićenim sa O_2 raste. U prvom slučaju, poreklo potencijala može da se opiše redoks reakcijom na površini platine:



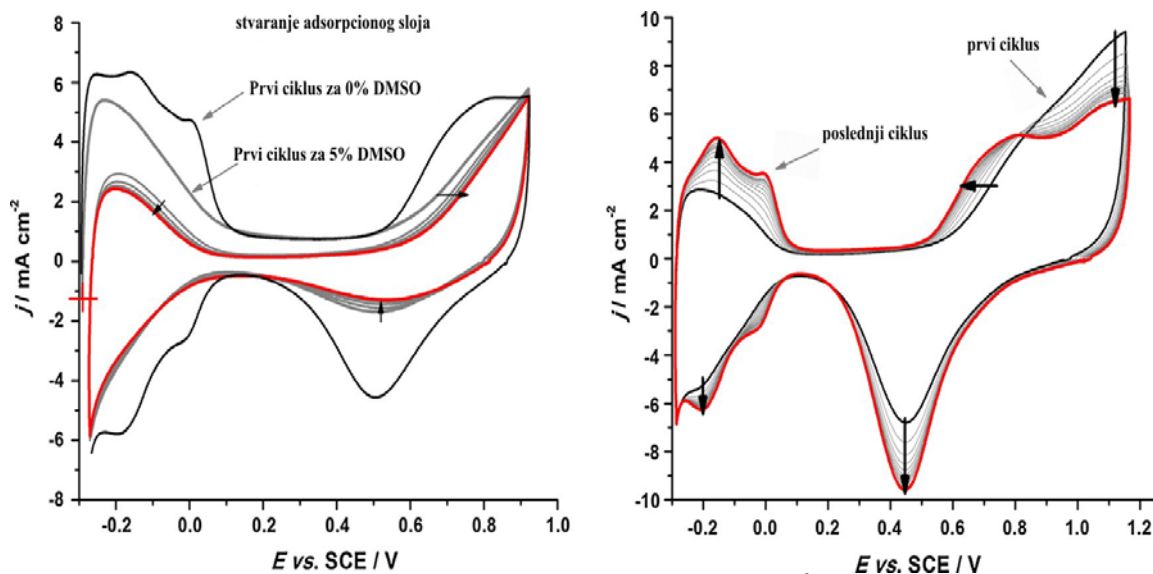
Standardni redoks potencijal E^0 ovog para je oko 0,8V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (RHE) sa pokrivenošću površine OH_{ads} 1/3 monosloja (ML) kao standardnim stanjem [166, 167]. Sa termodinamičke tačke gledišta, E_{ocp} se povećava sa sadržajem H_2O zbog povećanja aktivnosti H_2O kada odnos $H_2O/DMSO$ raste i zbog smanjenja pokrivenosti površine sa OH_{ads} u odnosu na standardno stanje, procenjeno za Pt/ H_2O granicu. Sprečavanje stvaranja oksida zbog prisustva DMSO u rastvoru, nastalo zbog adsorpcije DMSO, potvrđeno je linearnim voltamogramima snimanim u istom rastvoru (slika 4.47, umetak). Pod uslovima zasićenja kiseonikom, formira se redoks par:



pri čemu je $E^0 = 1.23$ vs. SHE. Dalje, može da se zaključi da dolazi do reakcije:



Kombinovanjem polureakcija (4.1) i (4.2), E^0 za polureakciju (4.3) može da se proceni na 1,7V vs SHE. Dakle, mereni E_{ocp} predstavljaju mešane potencijale redoks parova (3.2-3.4) a njihova vrednost je iznad vrednosti od potencijala merenih u rastvorima čišćenim azotom. Kada se E_{ocp} meri u rastvoru u kome nije dodat DMSO vrednosti za rastvor čišćen azotom i rastvor zasićen kiseonikom vrednosti su skoro iste, što ukazuje da je stanje Pt površine isto u oba rastvora, a polureakcija (3.4) ne doprinosi merenom E_{ocp} . Dalje, merene vrednosti E_{ocp} u rastvoru zasićenim kiseonikom, koji sadrži 10 i 70vol.% DMSO su veće od odgovarajućih vrednosti u vodenom rastvoru 0,1 mol dm^{-3} H_2SO_4 , što još jednom, može da se objasni smanjenjem pokrivenosti površine sa OH_{ads} , što rezultuje povećanim učešćem polureakcije 3.3 u određivanju finalne vrednosti E_{ocp} . Adsorpcija bisulfata je značajno odložena u prisustvu DMSO zbog sterne ometenosti.

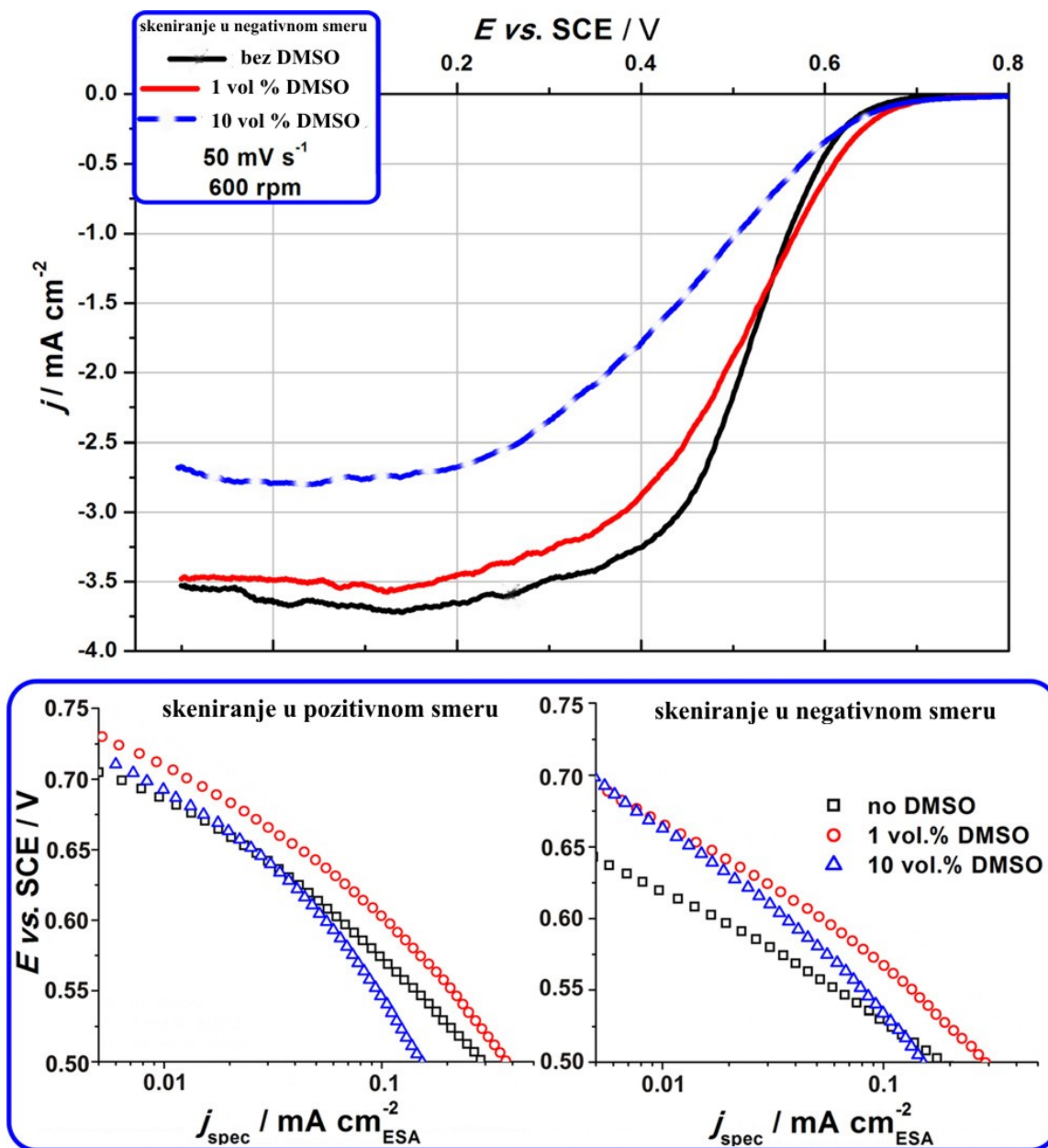


Slika 4.48 Konsekutivni ciklovoltamogrami Pt-poli elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ vodenom rastvoru sa 0,5 vol.% (1,3 mol%) DMSO (levo najviša tačka anodnog potencijala $0,9 \text{ V}$ vs SCE). Zbog poređenja je dat prvi ciklus na polikristalnoj Pt elektrodi u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (bez dodate DMSO). Sa desne strane su prikazani konsekutivni ciklovoltamogrami na polikristalnoj Pt elektrodi prebačenoj iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ vodenog rastvora sa 5 vol.% of DMSO u rastvor $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (najviša tačka anodnog potencijala je $1,2 \text{ V}$ vs SCE). Stabilni ciklovoltamogrami su prikazani punom crvenom linijom; brzina polarizacije je bila 200 mV s^{-1} . Crne strelice pokazuju smer promena posle produženog cikliranja. Crveni krstići označavaju početni potencijal ciklovoltametrijskih ispitivanja

Stvaranje DMSO adsorpcionog sloja na polikristalnoj Pt elektrodi cikliranjem u rastvoru koji sadrži DMSO je brzo, a stabilni ciklovoltamogram se dobija posle približno 6 ciklusa. Kada se polikristalna Pt modifikovana sa DMSO ciklira između $-0,28$ i $0,9 \text{ V}$ vs SCE ne opažaju se promene I-E krive (slika 4.48 levo). Pri formiranju DMSO adsorpcionog sloja, fina struktura adsorpcije i desorpcije vodonika se gubi dok se integracijom deponovanog naelektrisanja pokazuje da se elektroaktivna površina smanjuje na polovinu odgovarajuće vrednosti nađene u rastvoru bez DMSO. Ova vrednost je skoro nezavisna od sadržaja DMSO u opsegu 1-10 vol%. Takođe može da se vidi da je katodni pik uklanjanja Pt-O pomeren prema višim potencijalima, ukazujući na veću reverzibilnost stvaranja Pt oksida. Kada se polikristalna Pt elektroda sa formiranim adsorbovanim slojem DMSO prenese u vodeni rastvor $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i omogući anodna polarizacija do $1,2 \text{ V}$ vs SCE,

adsorbovani sloj DMSO se uklanja sa površine pod produženim cikliranjem i nastaje ciklovoltamogram koji odgovara čistoj polikristalnoj platini (slika 4.48, desno). Ako se pogleda pozicija anodnog pika koji odgovara redukciji oksidovane Pt površine, može da se vidi da se samo intenzitet pika promenio, ali ne i potencijal pika. Ovo ukazuje da se termodinamika i kinetika redukcije oksida platine (Pt-O) formiranog pod duboko anodnom polarizacijom, ne menja u prisustvu DMSO adsorbovanog sloja, suprotno prethodnim slučajima cikliranja polikristalne Pt pri užitim opsezima potencijala u rastvorima koji sadrže DMSO. Dakle, može da se zaključi da DMSO utiče na inicijalna stanja stvaranja kiseoničnih vrsta na polikristalnoj Pt. Poznato je da stvaranje kiseoničnih vrsta na Pt elektrodi utiče na kinetiku reakcije redukcije kiseonika [165, 139], tako da može da se pretpostavi da sprečavanje ovog procesa može da ima pozitivan efekat na kinetiku redukcije kiseonika. Dodatne pogodnosti mogu da budu i zbog kašnjenja adsorpcije bisulfata, za koje je takođe poznato da ima značajan uticaj na kinetiku redukcije kiseonika [156].

Kada se reakcija redukcije kiseonika ispituje u rastvorima zasićenim kiseonikom koji sadrže DMSO (slika 4.49) može da se zapazi da se početni potencijal reakcije redukcije kiseonika pomera prema pozitivnijim vrednostima, dok je ova reakcija sprečena na višim nadnaponima. Dalje, granična difuziona struja je smanjena, što može da se pripiše čisto difuznim ograničenjima. Osim toga, opseg difuzione kontrole je takođe ograničen užitim opsegom potencijala.



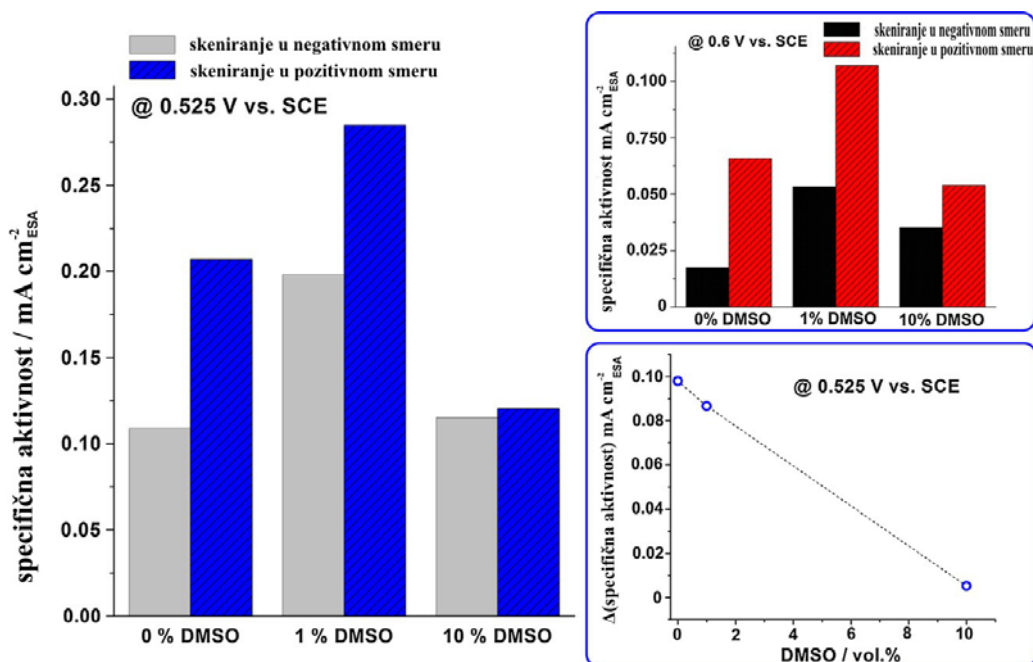
Slika 4.49: ORR krive korigovane za pozadinsku struju snimljene na Pt-poli u kiselim ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) O_2 rastvorima H_2O -DMSO zasićenim kiseonikom pri potencijalima skeniranja u negativnom smeru (vrh; brzina rotacije elektrode 600 rpm; brzina promene potencijala 50 mV/s) Donji deo: Tafelovi nagibi reakcije redukcije kiseonika korigovani za prenos mase za pozitivne (levo) i negativne (desno) gustine struje po jedinici elektrohemijски aktivne površine

Opažene osobine mogu da se uporede sa polikristalnom Pt elektrodom u AcN-H₂O rastvorima sa HClO₄ kao nosećim elektrolitom, koje su proučavali Srejić i saradnici [154]. U ovom slučaju početni potencijal je progresivno pomeran ka negativnijim vrednostima kada se količina AcN povećavala, ali Tafelovi nagibi su bili bliski vrednosti -120 mV/dec, nezavisno od koncentracije AcN. U svom radu korišćenjem 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄ na Pt mikro and nanoelectrodama, Chen and Kucernak [168] su opazili velike vrednosti Tafelovih nagiba (do -240mV/dec) dajući objašnjenje zasnovano na promeni brzine stupnja koji određuje brzinu reakcije. Naime, visoke vrednosti Tafelovih nagiba su nađene u opsezima visokih vrednosti nadnapona (prenos mase je značajno porastao zbog veličine čestica Pt koje proširuju opseg mešane kontrole) gde prenos naelektrisanja ne može da bude stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije, i stoga autori zaključuju da možda postoji inicijalna adsorpcija kiseonika spregnuta sa zavisnošću adsorpcije bisulfatnog jona od potencijala, i, možda, efektima dvojnog sloja [168]. Izgleda da ovo objašnjenje može ovde da se primeni. Naime, struktura granice Pt|rastvor se menja zbog prisustva adsorbovanog DMSO, dok je adsorpcija jona bisulfata i deponovanje kiseoničnih vrsta na Pt odložena. Kao što je pokazano u literaturi [169], modifikacija elektronske strukture površine Pt ograničena je na centre adsorpcije, a ovaj efekat može da bude čisto geometrijski. Kod standarda (koji se odnosi na vodene rastvore obično korišćene za ispitivanje kinetike ORR) kinetički kontrolisana oblast prenosa naelektrisanja reakcije redukcije kiseonika je stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije. Međutim, stvaranje adsorbovanog sloja DMSO usporava adsorpciju kiseonika koja postaje stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije na višim nadnaponima gde je prenos naelektrisanja brz, što dalje proširuje opseg mešane kontrole. U rastvorima sumporne kiseline koji sadrže DMSO mogu da se razlikuju efekti DMSO u opsegu niskih potencijala i u opsegu visokih potencijala. U prvom slučaju kinetika reakcije redukcije kiseonika je poboljšana zbog sprečene adsorpcije bisulfata i odložene oksidacije površine. U drugom slučaju, reakcija redukcije kiseonika je sprečena zbog spore adsorpcije kiseonika.

Tabela 4.20: Izračunate vrednosti Tafelovih nagiba reakcije redokcije kiseonika na polikristalnoj Pt elektrodi u funkciji sadržaja DMSO u rastvoru.

DMSO (vol %)	Tafelovi nagibi (mV/dec)			
	Skeniranje u pozitivnom smeru		Skeniranje u negativnom smeru	
	Nizak	Visok	Nizak	Visok
0	-0,083	-0,120	-0,078	-0,101
1	-0,085	-0,126	-0,091	-0,132
10	-0,099	0,179	-0,111	-0,158

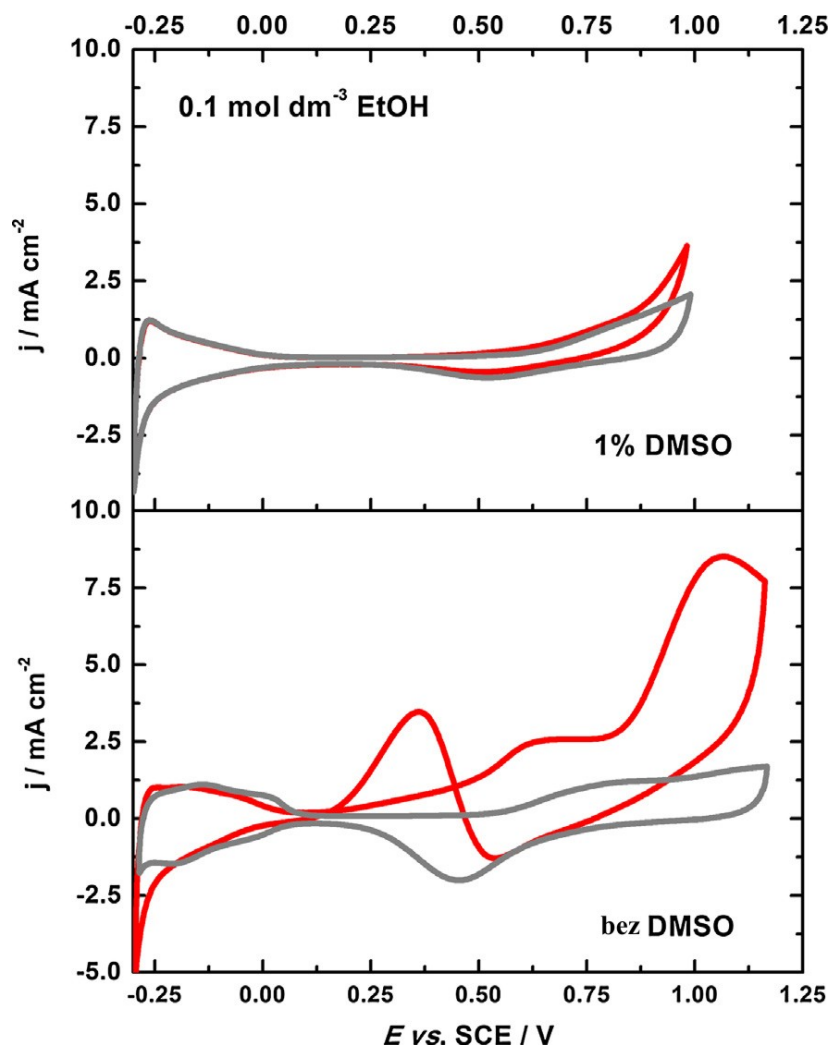
Da bi se identifikovali efekti adsorpcije DMSO na kinetiku reakcije redukcije kiseonika u opsegu niskih nadnapona, procenjene su specifične aktivnosti polikristalne Pt (slika 4.50). Kao što može da se vidi, kada je prisutna DMSO, izmerene su veće specifične aktivnosti. Treba napomenuti da ovo nije samo efekat redukovane elektroaktivne površine. Veće gustine struje i početni potencijali reakcije redukcije kiseonika su izmereni u rastvoru koji sadrži DMSO u odnosu na vodeni rastvor $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (slika 4.49, gore). Međutim, pri višim katodnim nadnaponima, merena aktivnost u ovim rastvorima je iznad onih merenih u rastvorima koji sadrže 10% vol. DMSO, dok se razlika u odnosu na 1% vol. DMSO smanjuje. Takođe je interesantno poređenje razlika ORR specifičnih aktivnosti merenih pri pozitivnom i negativnom skeniranju. Razlika se javlja zbog histerezisa pri stvaranju/redukciji oksida platine [170] i aktivnost merena pri pozitivnom skeniranju je uvek veća. U radu [170] ovo je korelisano sa stvaranjem Pt oksida, koja može da se podešava uslovima potenciodinamičkog eksperimenta. Ako se pogleda histerezis aktivnosti u funkciji sadržaja DMSO, uočava se direktna zavisnost koja pokazuje da se histerezis smanjuje sa povećanjem sadržaja DMSO. Ovo može da se poveže sa poboljšanom reverzibilnošću stvaranja/uklanjanja Pt-oksida u rastvorima koji sadrže DMSO, kao što je ranije primećeno.



Slika 4.50. Specifična aktivnost Pt-poli za ORR u rastvoru 0,1 mol dm⁻³ sa povećanjem sadržaja DMSO, procenjenom na 0,525V vs SCE za pozitivna i negativna skaniranja. Isto je procenjeno za E=0,6V vs SCE (gore desno). Razlika između ORR specifičnih aktivnosti za Pt poli izračunata iz pozitivnog i negativnog skaniranja u umetku gore desno kao funkcija sadržaja DMSO (u vol.%)

Ako je moguće modifikaciju aktivnosti reakcije redukcije kiseonika objasniti modifikacijom granice Pt|rastvor DMSO adsorpcijom i uticajem O₂ adsorpcije (za koju se smatra da ima sterno poreklo) pitanje je da li DMSO adsorbovani sloj utiče na interakciju većih molekula sa površinom Pt i modifikuje aktivnost drugih elektrokatalitičkih reakcija. Zbog toga je ispitivana elektrokatalitička aktivnost DMSO modifikovane polikristalne Pt elektrode u odnosu na reakciju oksidacije etanola (EOR). Ovo je važno pitanje jer katalizatori zasnovani na Pt katalizuju i reakcija redukcije kiseonika i reakcija oksidacije etanola. Međutim, EOR deluje na uslove ORR preko trovanja površine platine, tj. platina nije etanol tolerantni ORR elektrokatalizator. Ovo je jedan od glavnih mana direktnih alkoholnih gorivih ćelija jer se katoda za ORR truje zbog alkoholnih prelaza [165]. Kao što može da se vidi, dodavanje 1% vol. DMSO etanolu koji sadrži 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄ rastvor kompletno blokira EOR do približno 0,85 V vs SCE (slika 4.51 gore). U rastvorima bez DMSO, EOR počinje na 0,1 V vs SCE (slika 4.51 dole). Dakle, u vodenom rastvoru 0,1

mol dm⁻³ H₂SO₄ koji sadrži 1% vol. DMSO, ORR aktivnost na polikristalnoj Pt nije dovedena u pitanje (u stvari u opsegu niskih potencijala ona je poboljšana), dok je EOR aktivnost kompletno sprečena zbog DMSO adsorpcije, što omogućava visoko aktivne ORR katalizatore koji su takođe tolerantni na etanol. Pošto EOR ne zauzima mesto na ovakvim modifikovanim katalizatorima, ne dolazi do trovanja katalizatora u prisustvu etanola.



Slika 4.51: Struje oksidacije EtOH na Pt-poli u kiselim (0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄) rastvorima koji sadrže 0,1 mol dm⁻³ EtOH i 0,1% vol. DMSO (gore). Struje oksidacije EtOH u istom rastvoru bez dodatog DMSO su date na dnu. Debele sive linije predstavljaju pozadinske struje merene u odgovarajućem rastvoru bez EtOH. Brzina promene potencijala je bila 50 mV s⁻¹. U rastvoru koji sadrži DMSO cikliranje je ograničeno na opseg u kome DMSO adsorbovani sloj nije uklonjen oksidacijom.

5 Zaključak

U radu je ispitivana elektrohemijska redukcija kiseonika u sistemima voda-aprotični rasvarač sa dodatim 0,2 M LiClO₄, zasićenim sa azotom ili kiseonikom voltametrijskom metodom. Od aprotični rastvarača korišćeni su: acetonitril (AcN), N,N-dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF) i dimetilsulfoksid (DMSO) i propilen karbonat (PC).

5.1 Reakcija redukcije kiseonika u sistemu voda - DMF

Gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika opada sa porastom sadržaja od 0 do oko 30% mol DMF, što je uglavnom posledica povećanja kinematičke viskoznosti rastvora sa povećanjem koncentracije DMF; a raste sa porastom koncentracije DMF od 30 do oko 60 mol %, što je posledica smanjenja kinematičke viskoznosti kao i povećanja koncentracije kiseonika u zasićenom rastvoru, a u opsegu većih koncentracija DMF, gustina granične difuzione struje naglo opada sa porastom koncentracije DMF. U opsegu koncentracija DMF od 60 do 100 mol % koncentracija kiseonika zasićenog rastvora raste, a kinematički viskoziter rastvora opada. Pri delovanju samo ovih faktora gustina granične difuzione struje bi trebalo da se povećava sa povećanjem koncentracije DMF, što nije slučaj. Smanjenje gustine granične difuzione struje je uzrokovano promenom mehanizma redukcije kiseonika (sa četvoroelektronskog na jednoelektronski) kao i smanjenjem rastvorljivosti produkata redukcije kiseonika (litijum oksida i hidroksida) koja dovodi do delimične pasivizacije elektrode.

5.2 Reakcija redukcije kiseonika u sistemu voda – AcN

Povećanjem koncentracije acetonitrila u rastvoru 0,2 mol dm⁻³ LiClO₄ u smeši acetonitrila i vode na rotacionoj Pt disk elektrodi, potencijali talasa izdvajanja kiseonika na ciklovoltamogramu se pomeraju ka višim vrednostima, dok se potencijali talasa izdvajanja vodonika pomeraju ka nižim vrednostima pri koncentracijama acetonitrila u rastvoru većim od 33 mol %, što znači da se napon razlaganja vode povećava sa povećanjem sadržaja acetonitrila.

Pri porastu koncentracije acetonitrila u smeši od 0 do 10 mol % gustina granične difuzione struje se značajno ne menja, što je posledica istovremenog povećanja rastvorljivosti (a time i koncentracije) kiseonika i povećanja kinematičke viskoznosti rastvora. Daljim povećanjem koncentracije acetonitrila do oko 65 mol % gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika na ciklovoltamogramu raste, dostiže maksimalnu vrednost $-21,8 \text{ mA cm}^{-2}$ pri koncentraciji acetonitrila 65 mol %, a zatim opada i pri koncentraciji acetonitrila 2% mol iznosi manje od 1 mA cm^{-2} . Do rasta granične difuzione struje dolazi zbog povećavanja rastvorljivosti i smanjenja kinematičke viskoznosti kiseonika u rastvoru, a do opadanja gustine granične difuzione struje pri koncentracijama acetonitrila većim od 65% mol dolazi zbog stvaranja nerastvornih hidroksida i oksida litijuma na površini elektrode koji blokiraju elektrodu.

5.3 Reakcija redukcije kiseonika u sistemu H_2O – DMSO

U oblastima sastava bogatim vodom, opaženo je smanjenje napona razlaganja, koje je pripisano efektu sprečavanja stvaranja oksida platine na reakciju izdvajanja kiseonika. Poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti granične gustine struje reakcije redukcije kiseonika sa vrednostima izračunatim iz Levich-eve jednačine, potvrđeno je da se reakcija odvija po četvoroelektronskom mehanizmu u opsegu molskih udela od 0 do 70 mol %, dok se u oblasti većih vrednostima molskih udela DMSO presudan uticaj kombinovanih efekata prelaska na jednoelektronski mehanizam reakcije i pasivizacije elektrode dobijenim proizvodima.

5.4 Reakcija redukcije kiseonika u sistemu H_2O – THF

Povećanjem koncentracije THF u sistemu $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši rastvora H_2O i THF gustina granične difuzione struje u početku opada (do oko 5 mol % THF), zatim naglo raste (do oko 30 mol % THF), a pri većim koncentracijama THF (iznad 50 mol %) gustina granične difuzione struje opada. U opsegu koncentracija THF od 0 do 5% mol opadanje gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika je posledica rasta kinematičkog viskoziteta, a rast gustine struje pri povećanju koncentracije sa 5 na približno 30% mol je posledica rasta rastvorljivosti kiseonika i/ili rasta vrednosti difuzionog koeficijenta

kiseonika. Do pada gustine difuzione struje pri većim koncentracijama THF dolazi zbog promene mehanizma redukcije kiseonika (sa $4e^-$ na $1e^-$), kao i zbog sve manje rastvorljivosti hidroksida i oksida litijuma koji nastaju redukcijom kiseonika u ovim sistemima što dovodi do pasivizacije elektrode.

5.5 Reakcija redukcije kiseonika u sistemu $H_2O - PC$

Povećanjem koncentracije vode u sistemu $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u smeši rastvora H_2O i PC gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika raste do granice mešljivosti vode i propilen karbonata. Granična difuziona struja redukcije kiseonika u sistemu bez dodate vode je znatno manja od očekivane vrednosti za mehanizam $4e^-$. Do pada granične difuzione struje u sistemu sa suvim propilen karbonatom u odnosu na smešu H_2O-PC dolazi zbog stvaranja nerastvornih hidroksida i oksida litijuma i proizvoda redukcije propilen karbonata na površini elektrode u sistemu sa suvim propilen karbonatom koji blokiraju elektrodu, a verovatno i promene mehanizma reakcije redukcije kiseonika sa mehanizma $4e^-$ na mehanizam $1e^-$.

5.6 Reakcija redukcije kiseonika u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u smeši $H_2O - DMSO$

Korišćenjem voltometrije u rastvoru zasićenom azotom i rastvoru zasićenog kiseonikom i merenjem potencijala otvorenog kola potvrđeno je da adsorpcija kiseonika na platini ometa oksidaciju površine i adsorpciju bisulfata. Ovo se ogleda u aktivnosti reakcije redukcije kiseonika na polikristalnoj Pt elektrodi u rastvorima koji sadrže DMSO. Aktivnost reakcije redukcije kiseonika na polikristalnoj Pt elektrodi u rastvoru koji sadrži 1% vol DMSO je povećana u opsegu niskih nadnapona. U opsegu visokih nadnapona, kinetika reakcije redukcije kiseonika je sprečena u rastvorima koji sadrže DMSO, što je pripisano sprečavanju adsorpcije kiseonika zbog postojanja DMSO adsorpcionog sloja. Nasuprot aktivnosti reakcije redukcije kiseonika, oksidacija etanola je kompletno sprečena na polikristalnoj platini u vodenom rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koji sadrži 1% vol DMSO unutar opsega potencijala u kojima se dešava reakcija redukcije kiseonika. Dakle, može da se zaključi da dodavanje male količine DMSO elektrolitu modifikuje površinu polikristalne

platine na takav način da platina zadržava visoku katalitičku aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika, ali je kompletno neaktivna za oksidaciju etanola. Ovo može da ukaže na nov pravac ka razvoju visokoselektivnih elektrokatalizatora: umesto optimizacije hemijskog sastava i strukture površine katalizatora, pogodno izabran modifikator površine zasnovan na jako adsorbujućim molekulima može da se koristi za ove svrhe.

6 Literatura

- [1] V.S. Bagotsky: „*Fundamentals of Electrochemistry*”, John Wiley & Sons, Inc. Publication, The Electrochemical Society Series, Second Edition, Hoboken, New Jersey, 2006 str 263.
- [2] G. Jerkiewicz, *Electrocat* 1 (2010) 179-199
- [3] Liu B.H., Li Z.P. Zhu J.K. and Suda S., *J. Power Sources* 183, 151-156 (2008)
- [4] D. Pletcher, F.C. Walsh „*Industrial Electrochemistry*”, 2nd Ed, Chapman & Hall, London, New York, 1993
- [5] V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, 2007, published in *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2006, No. 12, pp. 3–10.
- [6] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1053
- [7] A.G. Pshenichnikov, L.A. Burkal'tseva, Z.I. Kudryavtseva, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4143-4150
- [8] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163
- [9] J. Tafel, K. Schmitz, K. Naremann and B. Emmert: *Z. Phys. Chem.*, 1905, 50, 641–712.
- [10] J. Tafel, K. Schmitz, K. Naremann and B. Emmert: *Z. Phys. Chem.*, 1905, 50, 713–752.
- [11] Gabe, D.R., 2005. The centenary of Tafel's equation. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 83 (3), pp. 121-124
- [12] A. Despić, D. Dražić, O. Tatić „*Osnovi elektrohemijske*“, Naučna knjiga, Beograd, 1970. (str. 312)
- [13] Jiry Koryta, Jiry Dvorak, Ladislav Kavan, „*Principles of Electrochemistry*“, 2nd ed, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1993
- [14] J. Tafel, *Z. Phys. Chem. Stoechim. Verwandtschaftsl.* 50 (1905) 641.
- [15] Heyrovsky, J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 44, 499 (1925).
- [16] Erdey-Gruz, T., and M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, 150A, S203 (1930).
- [17] Butler, J. A. V., *Trans. Faraday Soc.*, 19, 729 (1924).
- [18] Yu. V. Plaskov, Yu. Ya. Gurevich in „*Modern Aspects of Electrochemistry*“, No 16, edited by J.O'M. Bockris, R.E. White and B.E. Conway, Kluwer Academic Publishers, New York, London, 1985, str 202

- [19] M. Šušić „*Osnovi elektrohemije i elektrohemijske analize*“, Naučna knjiga, Beograd, 1980
- [20] Chaojie Song and Jiujun Zhang in *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications* J. Zhang (Ed.), Springer, 2008
- [21] H. A. Kiehne, „*Battery Technology Handbook*“, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2003
- [22] Laitinen, H. A.; Kolthoff, I. M. *J. Phys. Chem.* 1941, 45,1061.
- [23] Yeager E., *J Mol Catal* 1986;38:5–25.
- [24] Bard AJ, Faulkner LR. „*Electrochemical methods: fundamentals and applications*“ New York: Wiley, 1980.
- [25] McIntyre, J.A., and R.F. Phillips, *Proceedings of the symposium on Electrochemical Process and Plant Design*, (R.C Alkire, T.R. Beck, and R.D. Varjian, ed.), The Electrochemical Society Inc., 83-6 79 (1983).
- [26] Elieyer Gileadi, „*Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*“, VCH Publishers Inc., New York, USA,1993
- [27] K. Kinoshita, „*Electrochemical Oxygen Technology*“, John Wiley & Sons, New Jersey 1992.
- [28] Marce Risch, Jin Suntivich and Yang Shao-Horn „*Oxygen Evolution Reaction*“ in „*Encyclopedia of Applied Electrochemistry*“ ed. by Gerhard Kreysa, Ken-ichiro Ota, Robert F. Savinell, Springer Science+Business Media New York, 2014
- [29] Hammer B, Nørskov JK (2000), *Adv. Catal.* 45:71–129
- [30] Lj. Vracar, „*Oxygen Reduction Reaction in Acid Solution*“, in „*Encyclopedia of Applied Electrochemistry*“ ed. by Gerhard Kreysa, Ken-ichiro Ota, Robert F. Savinell, Springer Science+Business Media New York, 2014
- [31] H. Wroblowa, Y.C. Pan, J. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195.
- [32] Laurence D. Burke, Michael E. Lyons in *Modern Aspects of Electrochemistry* No 18, str 191-198, Plenum Press, New York, 1986
- [33] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, and W. B. A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 9.
- [34] B. E. Conway and H. Angerstein-Kozłowska, *Ace. Chem. Res.* 14 (1981) 49.

- [35] R. Woods, in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 9, Ed. by A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1976, pp. 1-162.
- [36] P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 76 (1977) 139.
- [37] V. S. Bagotzky and M. R. Tarasevich, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1979) 1.
- [38] K. J. Vetter and D. Berndt, *Z. Electrochem.* 62 (1958) 378.
- [39] L. D. Burke and M. B. C. Roche, *J. Electroanal Chem.* 159 (1983) 89.
- [40] W. Visscher and M. A. V. Devanathan, *J. Electrochem. Soc.* 8 (1964) 127.
- [41] K. J. Vetter and J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 131.
- [42] K. J. Vetter and J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 141.
- [43] J. W. Schultze, *Z. Phys. Chem. N.F.* 73 (1970) 29.
- [44] J. L. Ord and F. C. Ho, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 46.
- [45] L. B. Harris and A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 593.
- [46] A. Damjanovic, A. R. Ward, B. Ulrick, and M. O'Jea, *J. Electrochem. Soc. Ill* (1975) 471.
- [47] V. I. Birss and A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1688.
- [48] G. Belanger and A. K. Vijh, in *Oxide and Oxide Films*, Vol. 5, Ed. by A. K. Vijh, Marcel Dekker, New York, 1977, pp. 1-104.
- [49] T. Biegler and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 20 (1973) 1969.
- [50] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, *J. Electroanal Chem.* 29 (1971) 269.
- [51] W. Visscher and M. Blijlevens, *J. Electroanal Chem.* 47 (1973) 363.
- [52] A. T. Kuhn and T. H. Randle, *J. Chem. Soc. Faraday I* 81 (1985) 403.
- [53] D. Gilroy, *J. Electroanal. Chem.* 71 (1976) 257.
- [54] D. Gilroy, *J. Electroanal Chem.* 83 (1977) 329.
- [55] M. Fleischmann and H. R. Thirsk, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, Ed. by P. Delaney and C. W. Tobias, Interscience, New York, 1963, p.
- [56] Joseph Wang: „*Analytical Electrochemistry*”, 3rd edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2006, str 128
- [57] Levich V (1962) „*Physicochemical hydrodynamics*” (“физико-химическая гидродинамика”). Prentice-Hall, Englewood Cliffs

- [58] Lowery, T.H. and Richardson, K.S., „*Mechanism and Theory in Organic Chemistry*”, Harper Collins Publishers 3rd ed. 1987 ISBN 0063640449 p. 177
- [59] I. M. Kolthoff, in „*Nonaqueous Electrochemistry*”, F. C. Marchon, ed., Butterworths, London, 1971.
- [60] Kosuke Izutsu, „*Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*”, Willey-VCH Verlag GmbH, 2002
- [61] D. Brouillette et al. : *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4721–4742
- [62] D. Aurbach and Yosef Gofer „*The Electrochemical Window of Nonaqueous Solution*“ in „*Nonaqueous Electrochemistry Marcel Dekker*”, Inc. New York, Basel, 1999.
- [63] P. Zelenay, M. Szklarczyk, M. Winnicka-Maurin, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.* 308 (1991) 269.
- [64] *Modern aspects of electrochemistry*, No 31, edited by J.O’M. Bockris, R.E.White and B.E.Conway, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2002, str 34.
- [65] „*Oxygen Electrochemistry*“, M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager in „*Comprehensive Treatise in Electrochemistry*“ (Eds.: J. O. M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, S. U. M. Khan, R. E. White), Plenum, New York, 1983, pp. 301 – 399.
- [66] D. T. Sawyer, J. L. Robert, Jr., *J. Electroanal. Chem.* 1966, 12, 90.
- [67] D. T. Sawyer, „*Oxygen Chemistry*“, Oxford University Press, Oxford, 1991, chap. 2.
- [68] D. Vasudevan, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* 1995, 392, 69
- [69] M. E. Peover, B. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1965, 183
- [70] M. E. Peover, B. S. White, *Electrochim. Acta* 1966, 11, 1061;
- [71] T. A. Lorenzola, B. A. Lopez, M. C. Giordano, *J. Electrochem. Soc.* 1983, 130, 1359.
- [72] C. Shi, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 2000, 484, 69.
- [73] M. M. Islam, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 1269.
- [74] a) R. G. Evans, O. V. Klymenko, S. A. Saddoughi, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7878; b) X.-J. Huang, E. I. Rogers, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 8953.
- [75] D. Aurbach and H. E. Gottlieb, *Electrochimica Acta* 34, 141 (1989).
- [76] M. B. Ardalayan and Y. M. Povarov, *Elektrokhimia* 21, 96 (1985).

- [77] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. Faguy and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 297, 225 (1991).
- [78] L. G. Irr, *Electrochim. Acta* 29, 1, (1984).
- [79] M. B. Ardalayan and Y. M. Povarov, *Elektrokhimia* 21, 96 (1985).
- [80] A. Gaillet and G. Demange-Guerin, *J. Electroanal. Chem.* 40, 69 (1972).
- [81]. B. Burrows and S. Kirkland, *J. Electrochem. Soc.* 115, 1164 (1968).
- [82]. P. Zelenay, M. Winnicka-Maurin and J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.* 278, 361 (1990).
- [83] M. V. Chankashvili, O. O. Denisova and T. Agladze, *Elektrokhimia* 18, 318 (1982).
- [84] E. Peled, in J. P. Gabano (Ed.), „*Li Batteries*“, Academic Press, London (1983), Ch. 3.
- [85] H. Gerischer and D. Wagner, *Ber. Bunsenges. Chem.* 92, 1325 (1998).
- [86] D. M. Kolb, M. Prasnyski and H. Gersicher, *J. Electroanal. Chem.* 54, 25 (1974).
- [87] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. Faguy and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 297, 225 (1991).
- [88] G. Pistoia, Ed., „*Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*“, in *Industrial Chemistry Library*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam (1994), Ch. 1.
- [89] D. Aurbach, Y. Malik, A. Meitav and P. Dan, *J. Electroanal. Chem.* 282, 73 (1990).
- [90] D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 136, 906 (1989).
- [91] R. T. Atanoski, H. H. Law, R. C. Macintosh and C. W. Tobias, *Electrochim. Acta* 32, 877 (1997).
- [92] W. Behrendt, G. Gattow, M. Drager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339, 451 (1992)
- [93] M. Odziemkowki, M. Krell and D. E. Irish, *J. Electrochem. Soc.* 139, 3052 (1992).
- [94] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. Faguy and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 297, 225 (1991).
- [95] D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* 141, 1808 (1994).
- [96] D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L108 (1995).
- [97] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion and P. Aped. *J. Electroanal. Chem.* 339, 451 (1992).
- [98] W. Behrendt, G. Gattow and M. Drager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397, 237 (1973).):

- [99] D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1808 (1994).
- [100] D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L108 (1995).
- [101] D. Aurbach, A. Schechter, B. Markovsky, Y. Cohen, I. Weissman and M. Moshkovich, *Proceedings of the Symposium on Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion, Li Batteries, Capacitors and Fuel Cells, MRS Meeting*, 1–5 December, 1997, Boston, MA, The Materials Research Society, Warrendale, PA (1998).
- [102] S. Shirashi, K. Kanamura and Z. Takehara, *J. Appl. Electrochem.* **25**, 584 (1995).
- [103] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* **394**, 49 (1995).
- [104] Y. Gofer, R. Barbour, Y. Lou, D. Tryk, J. Jayne, G. Chottiner and D. A. Scherson, *J. Phys. Chem.* **99**, 11741 (1995).
- [105] D. Aurbach and Y. Ein-Eli. *Langmuir* **8**, 1845 (1992).
- [106] V. Koch, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 181 (1979).
- [107] I. Taniguchi, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*“, Eds. B. E. Conway, J. O’M. Bockris and R. E. White, Plenum Press, New York (1990), Vol. 20.
- [108] D. Aurbach, Y. Ein-Eli and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **141**, L155 (1993).
- [109] O. Youngman, P. Dan and D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **35**, 639 (1990).
- [110] U. von Kaiser and E. Heitz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 818 (1973).
- [111] P. A. Christensen, A. Hammett, A. V. G. Muir and N. A. Freeman, *J. Electroanal. Chem.* **288**, 197 (1996).
- [112] M. Odziemkowi, M. Krell and D. E. Irish, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3052 (1992).
- [113] D. Aurbach and R. Skaletsky, *Proceedings of the Symposium on Primary and Secondary Lithium Batteries*, 1990. The Electrochemical Society softbound series PV 91-3, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, N.J. (1991), pp. 429–442.
- [114] C. K. Mann, in *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York (1970), Vol. 3.
- [115] M.B. Moressi, M.A. Zón, H. Fernández, *Can. J. Chem.* **80** (2002) 1232–1241.
- [116] S.R. Belding, J.G. Limon-Petersen, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, *Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9242–9245.

- [117] V. Marinović, S. Marinović, M. Jovanović, J. Jovanović, S. Štrbac, *J. Electroanal. Chem.* **648** (2010) 1–7.
- [118] A.V. Rudnev, E.B. Molodkina, A.I. Danilov, Yu.M. Polukarov, A. Bernab, J.M. Feliu, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 3692
- [119] T. A. Lorenzola, B.A. Lopez, M.C. Giordano, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 1359-1365
- [120] D. Vasudevan, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem* **192** (1995) 69-74
- [121] P. Cofre, D. T. Sawyer, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1057-1062
- [122] M. Lj. Smiljanić, I. Lj. Srejić, V. M. Marinović, Z. Lj. Rakočević, S. B. Štrbac, *Hem. Ind.* **66**(3) 327-333 (2012)
- [123] Qian Li, Christopher Batchelor-McAuley, Nathan S. Lawrence, Robert S. Hartshorne, Richard G. Compton, *Electroanal. Chem.* **688** (2013) 328
- [124] M. Kolthoff and T. B. Reddy, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 980 (1961).
- [125] M. C. Giordano, J. C. Bazan and A. L. Arvia, *Electrochim. Acta* **11**, 741 (1966).
- [126] Y. Ein-Eli and W. F. Howard, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **144**, L205 (1997).
- [127] F. Ossala, G. Pistoia, R. Seeber and P. Ugo, *Electrochim. Acta* **33**, 47 (1988).
- [128] K. T. Ciemieki and J. J. Auburn, in *Proceedings of the Symposium on Lithium Batteries*, Ed. A. N. Dey, ECS Meeting, Washington, The Electrochemical Society, Inc., softbound series PV 84-1, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, N.J. (1984), p. 363.
- [129] D. H. Jang and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3344 (1997).
- [130] R. Herr, *Electrochim. Acta* **35**, 1257 (1990)
- [131] L. A. Zyat'kova, V. N. Atanasev, G. A. Krestov and T. V. Ivanova, *Elektrokhimiya* **29**, 946 (1993).
- [132] M. Ue, K. Ida and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2989 (1994).
- [133] H. J. Gores and G. Barthel, *Pure Appl. Chem.* **67**, 919 (1995).
- [134] K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2548 (1996).
- [135] G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* **31**, 1443 (1986).

- [136] B. Rasch, E. Cattaneo, P. Novak and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 36, 1397 (1991).
- [137] J. E. Dubois, G. Tourillon and P. C. Lacaze, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1257 (1978).
- [138] A. N. Dey and E. J. Rudd, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1294 (1974).
- [139] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 241
- [140] K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, M. Ohashi and Z. Takehara, *J. Electroanal Chem.* 419, 77 (1996).
- [141] G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* 31, 1443 (1986).
- [142] O. Olter, J. Willsou, G. Eggert and J. Heitbaum, ECS Spring Meeting, Toronto. *The Electrochemical Society, Inc., softbound series PV 85-1*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, N.J. Extended Abstracts, p. 884 (1985).
- [143] B. Rasch, E. Cattaneo, P. Novak and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 36, 1397 (1991).
- [144] P. Assarsson and F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.* 72, 2710, 1968
- [145] James, H. J.; Broman, R. F. *Anal. Chim. Acta* 1909, 48, 411-17.
- [146] J.M.Achord, C.L.Hussey, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 601-602
- [147] D.T. Sawyer, G. Chiericato, C.T. Angels, E.J. Nanni and T. Tsuchiya, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1720
- [148] T.Fujinaga, K. Isutzu, T. Adachi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol 42 (1969), 140-145
- [149] Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, John W. Dolan: „*Introduction to Modern Liquid Chromatography*“, 3rd Edition, A John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2010.
- [150] M. del Carmen Grande et al, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 760–768
- [151] M. A. Saleh, S. A. Khtar, M. S. Ahmed, *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol. 44, No. 5, October 2006, 551–562
- [152] R. G. LeBel and D. A. I. Goring, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7, No. 1, (1962) 100
- [153] P.Krtil, L.Kavan, I.Hoskovicova and K.Kratochvilova, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1966) 523

- [154] I.Srejić, M.Smiljanić, Z.Rakočević and S. Štrbac, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3344
- [155]. M. Lj. Smiljanić, I.Lj.Srejić, V.M.Marinović, Z.Lj. Rakočević and S.B. Štrbac, *Hem. Ind.*, 66 (2012) 327
- [156] N. M. Markovic and P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.*, 45 (2002) 117
- [157] J. M. G. Cowie and P. M. Toporowski, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2240
- [158] T. Fujinaga at all, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol 42, 140-145 (1969)
- [159] K.E. Gubbins and R.D.Walker, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 469
- [160] F.J.Millero, F.Huang and T.B.Graham, *J. Solution Chem.*, 32 (2003) 473
- [161] J. Dymond, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1829
- [162] J. M. Achord and C. L. Hussey, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 601
- [163] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E.J. Plichta and M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9178
- [164] U. Muinasmaa et al., *Analytica Chimica Acta* 340 (1997) 133-141
- [165] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Marković, *Science*, 315 (2007) 493
- [166] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886
- [167] S. Gottesfeld, in: *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, M. T. M. Koper (Ed), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009)
- [168] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3262–3276.
- [169] V. Tanasković, I. Pašti, N. Gavrilov, S. Mentus, *J. Electroanal. Chem.*, 714-715 (2014), 11-18
- [170] I. A. Pašti, N. M. Gavrilov and S. V. Mentus, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11076

BIOGRAFIJA AUTORA

Vladimir Tanasković je rođen 01.04.1961. u Beogradu. Osnovnu školu je završio u Beogradu 1976. godine, a XI beogradsku gimnaziju 1980. godine. Diplomirao na Prirodnomatemičkom fakultetu – odsek za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 1986. godine.

Specijalistički rad odbranio 1991. godine na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu.

Naslov specijalističkog rada bio je „Ispitivanje impedanse redoks reakcije $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ “. Magistarske studije završio 1995. godine na Fakultetu za fizičku hemiju. Naslov magistarskog rada bio je: „Ispitivanje S/S^{2-} elektrode na granici staklasti karbon/čvrst elektrolit“.

Od 1987. do 1989. radio je u Institutu za opštu i fizičku hemiju u Beogradu kao honorarni saradnik, a od 1989. radio je u Hemijskoj industriji Petrohemija, Pančevo, na sledećim poslovima:

Stručni saradnik u Tehničkom centru za primenu proizvoda (Tehničkom servisu) 1989-2002, vodeći stručni saradnik u Tehničkom servisu R.J.Laboratorija 2007-2008, interni revizor za tehničkotehnološke sisteme 2008-2009, glavni inženjer za projekte primenjenih istraživanja, 2009-2015.

U okviru navedenih poslova u HIP Petrohemija učestvovao u plasiranju polimernih proizvoda na domaće i inostrano tržište, kontroli kvaliteta polimernih proizvoda (polietilen visoke i niske gustine, stiren-butadien kaučuk, polivinilhlorid), obradi i rešavanju reklamacija na kvalitet polimernih proizvoda, izradi receptura za namešavanje i kontrole kvaliteta motornih benzina i rešavanja reklamacija na kvalitet. Aktivno je učestvovao u uvođenju sistema kvaliteta, uvođenju statističkih metoda obrade rezultata laboratorijskih ispitivanja, izradi receptura za namešavanje motornih benzina, održavanju laboratorijske i računarske opreme, uvođenju obrade podataka i izrade aplikativnih programa za skladištenje i obradu podataka rezultata laboratorijskih ispitivanja sirovina i proizvoda HIP Petrohemije. U periodu od avgusta 2008. do jula 2009. na poslovima internog revizora za

tehničko-tehnološke sisteme, učestvovao je u uvođenju sistema interne revizije i izrade plana i programa rada interne revizije.

Aktivno se služi engleskim jezikom. U periodu od 2000-2002 – prevodio je časopis Modern Plastics International – za udruženje JUPLAS (poslovno udruženje proizvođača, prerađivača i korisnika plastike i gume Srbije) koji je distribuiran članovima udruženja.

BIBLIOGRAFIJA

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROISTEKLA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M22 Rad u istaknutom međunarodnom časopisu:

1. V. Tanasković, I.A. Pašti, N.Gavrilov, S.V. Mentus, Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *J. Electroanal Chem.*, 714-715 (2014) 11-18, DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.020, (M21 IF 2013 = 2.871) ISSN 1572-6657

M23 Rad u međunarodnom časopisu:

1. V. Tanasković, I. Pašti, S. Mentus, Polycrystalline Platinum Rotating Disc Electrode Study of the Liquid System 0.2 M LiClO₄-H₂O-DMSO in Nitrogen and Oxygen Atmosphere, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 6243-6251. (M22 IF 2011= 3.729)

M34 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampanog u izvodu

6. V. Tanasković, N. Gavrilov, I. Pašti, S. Mentus, Oxygen reduction and ethanol oxidation on polycrystalline Pt surface in 0.1 M H₂SO₄ in mixed H₂O - 10 vol.% DMSO solvent, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Chemistry for the new horizon, Belgrade Serbia, 27-29 june 2013, Contribution designation: **O 16 BS-EC**

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA KOJI NISU PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M23 Rad u međunarodnom časopisu:

1. S.V. Mentus, V. Tanasković, „The S/S²⁻ electrode at an glassy carbon/solid electrolyte Ag₂Hg_{0.25}S_{0.5}I_{1.5} interface“, *J. Serb. Chem. Soc.* 59(2)111-117(1994)

M63 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini:

1. V. Tanasković, „MTBE kao oksigenat za motorne benzine – stanje i tendencije“, YUNG 4P 2002, Jugoslovensko savetovanje sa međunarodnim učešćem, sekcija P-4: Primena, 2002, str. 11-16

1. V. Tanasković, „Stanje i tendencije u proizvodnji filmova od polietilena visoke gustine, YU polimeri 2002, Kongres inženjera plastičara i gumara, Čačak 28-31. maj 2002, Društvo inženjera plastičara i gumara, 2002, SA 126-SA 129.

3. V. Tanasković, „Opšti principi sastavljanja receptura suvih smeša tvrdog PVC-a“, Zbornik radova naučno stručnog savetovanja sa međunarodnim učešćem: „Dodaci polimerima“, Beogradski sajam, Beograd, septembar 1996.

4. V. Tanasković, „Opšti principi sastavljanja receptura fleksibilnog PVC-a“, Jugoslovenski kongres inženjera plastičara i gumara YU-polimeri – Zbornik radova, Jagodina, maj 1998.

5. V. Tanasković, „Statistička obrada rezultata ispitivanja kvaliteta proizvoda HIP-Petrohemije u funkciji osiguranja kvaliteta i unapređivanje proizvoda“, Zbornik radova naučno stručnog savetovanja: „Polimeri danas“ sa međunarodnim učešćem, Beogradski sajam, Beograd, septembar 1998.

M72 Odbrana magistarske teze

V. Tanasković: „Ispitivanje S/S²⁻ elektrode na granici staklasti karbon/čvrst elektrolit“, magistarska teza, Beograd, 1995.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Владимир Е. Танасковић

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Испитивање редукције кисеоника на поликристалној платинској електроди у течним сиситемима вода-апротични растварач

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Владимир Е. Танасковић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора: Владимир Е. Танасковић

Број уписа _____

Студијски програм _____

Наслов рада: **Испитивање редукације кисеоника на поликристалној платинској
електроди у течним системима вода-апротични растварач**

Ментор

др Игор Пашти, доцент

др Славко Ментус, редовни професор

Потписани/а

Владимир Е. Танасковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској
верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума
Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања
доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране
рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у
електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Испитивање редукције кисеоника на поликристалној платинској
електроди у течним системима вода-апротични растварач

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____