Application Note AN-EC-001

Untersuchung der Stofftransporteigenschaften der Oxidations- und Reduktionsreaktion von K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆] mit der AUTOLAB RDE

Die Stofftransporteigenschaften der diffusionskontrollierten Oxidation und Reduktion des Ferri-/Ferrocyanid-Paares wurden unter Verwendung der Autolab RDE (ausgestattet mit einem rauscharmen Flüssig-Hg-Kontakt) untersucht.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Experimente zur Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) und elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wurden an einer Platinscheibenelektrode (Pt-RDE) mit einem Pt-Durchmesser von 3 mm durchgeführt, die in einen 0,2 M NaOH-Elektrolyten mit 0,05 M Kaliumferrocyanid ($K_4[Fe(CN)_6]$) und 0,05 M Kaliumferricyanid ($K_3[Fe(CN)_6]$) eingetaucht war. Die Elektrode wurde vor Beginn des Experiments mit Körnungen bis zu 3 µm poliert. Für die Messungen wurden zudem eine großflächige Platin-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (KCl-gesättigt) verwendet. Für die EIS-Messungen wurde ein 50 nF-Kondensator parallel zur Referenzelektrode geschaltet, um die Phasenverschiebung zu kompensieren, die durch die langsame Reaktion der Referenzelektrode bei hohen Frequenzen entsteht. Für die LSV-Experimente wurde das Potential zwischen -0,5 V und 0,5 V gegen das OCP (open circuit potential, Leerlaufspannung) bei einer Scanrate von 0,1 V/s abgefahren. Die EIS-Messungen wurden beim OCP mit einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Dabei wurde ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,1 Hz verwendet. Die Messungen wurden mit einem PGSTAT302N mit integriertem FRA32M-Modul von Metrohm Autolab durchgeführt. Zur Steuerung für die LSV- und EIS-Messungen wurde die Nova-Software von Metrohm Autolab eingesetzt. Die Rotationsgeschwindigkeit der RDE wurde direkt über die Software gesteuert und die Drehzahl dabei von 100 U/min bis 3200 U/min variiert.

TESTERGEBNISSE MIT AUTOLAB-RDE

Die LSV-Ergebnisse für die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Oxidations- und Reduktionsgrenzströme stiegen mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit an.

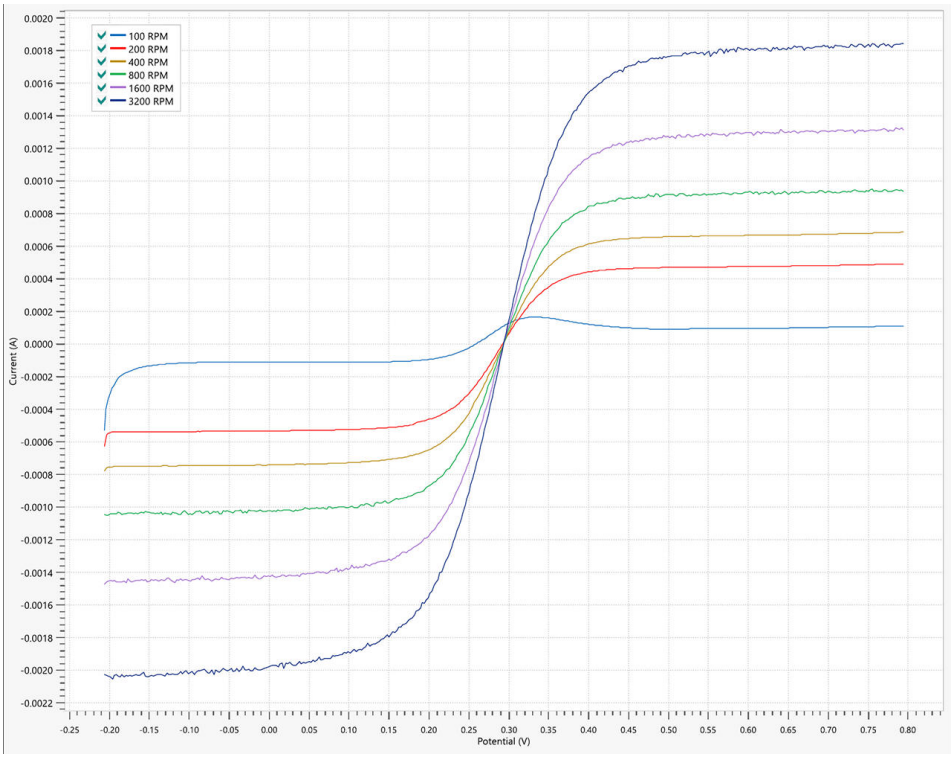


Abbildung 1 Überlagerung der LSV-Kurven bei verschiedenen Rotationsraten, aufgezeichnet mit der Autolab-RDE. Hellblau: 100 RPM; rot: 200 RPM; gelb: 400 RPM; grün: 800 RPM; lila: 1600 RPM; dunkelblau: 3200 RPM.

In Abbildung 2 sind die anodischen (A) und kathodischen (B) Grenzströme (Absolutwerte) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Rotationsrate aufgetragen.

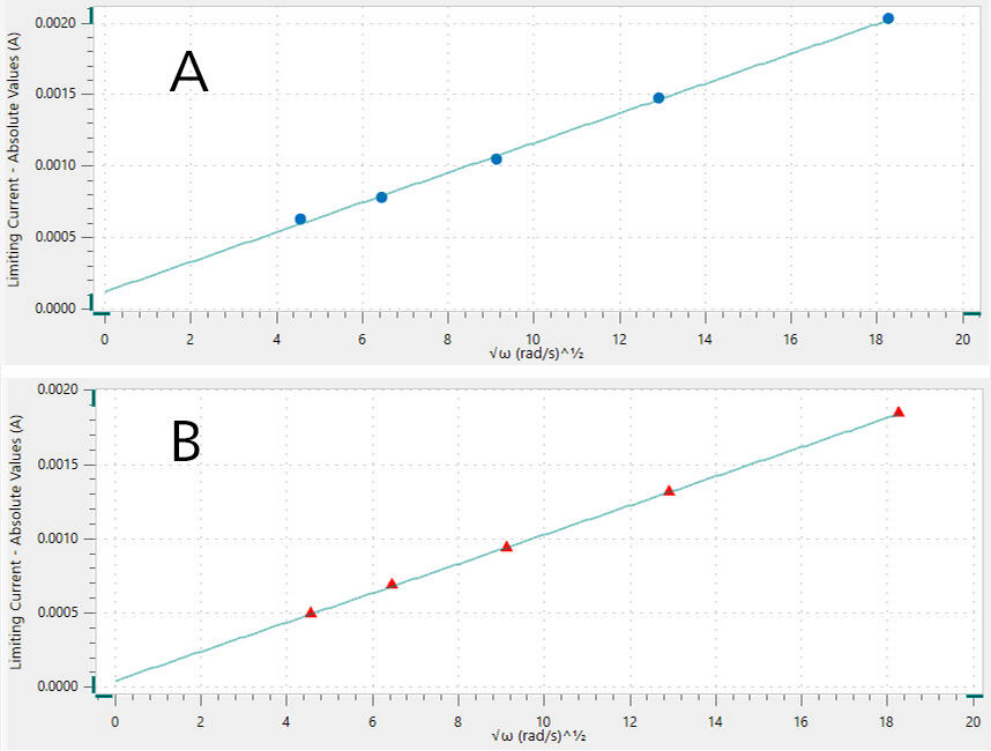


Abbildung 2. Levich-Diagramme, erhalten durch das Auftragen der Absolutwerte der Grenzströme gegen die Quadratwurzel der Winkelfrequenz. A - blaue Punkte: anodische Grenzströme. B - rote Dreiecke: kathodische Grenzströme

Die Datenpunkte liegen genau auf einer Geraden, wie von der Levich-Theorie nach Gleichung 1 vorhergesagt.

$$i_{lim} = 0.62 \cdot AnFC^{\infty}D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad 1$$

Es gilt: A (cm^2) = Fläche der Elektrode n = Anzahl der an der Redoxreaktion beteiligten Elektronen F (96485 C mo^{-1}) = Faraday-Konstante C^{∞} (mol cm^{-3}) = Massenkonzentration der elektroaktiven Spezies D ($cm^2\ s^{-1}$) = Diffusionskoeffizient ν ($cm^2\ s^{-1}$) = kinematische Viskosität der Lösung ω (rad s^{-1}) = Kreisfrequenz (Winkelfrequenz, Winkelgeschwindigkeit) der Rotation Die Bode-Plots für die EIS-Messungen sind in Abbildung 3 dargestellt.

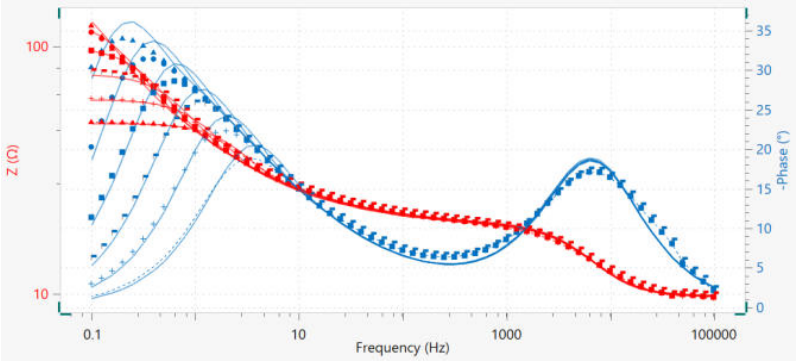


Abbildung 3. Bode-Diagramm (Phasenverschiebung als blaue Daten und Modulus der Impedanz als rote Daten dargestellt) für jede Rotationsrate. Dreiecke: 100 RPM; Kreise: 200 RPM; Quadrate: 400 RPM; Fähnchen: 800 RPM; Kreuze: 1600 RPM; gepunktete Linie: 3200 RPM. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse der entsprechenden Fits.

Die Nyquist-Plots der EIS-Messungen sind in Abbildung 4 dargestellt.

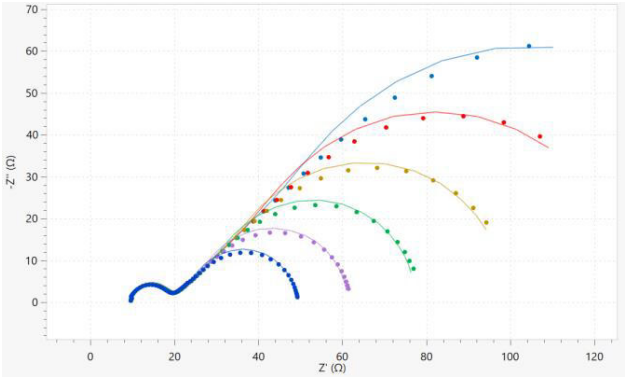


Abbildung 4. Nyquist-Diagramm für jede Rotationsrate. Die Daten sind in Punkten und die Ergebnisse der Fits in durchgezogenen Linien dargestellt. Hellblau: 100 U/min; rot: 200 RPM; gelb: 400 RPM; grün: 800 RPM; violett: 1600 RPM; dunkelblau: 3200 RPM.

In Abbildung 5 ist das Ersatzschaltbild dargestellt, das für den Fit der EIS-Messdaten verwendet wurde. Bei hohen Frequenzen ist die Impedanz unabhängig von der Rotationsrate der RDE. Der Halbkreis entspricht der schnellen Oxidations- und Reduktionskinetik, die mit dem Rs(RpCdl)-Teil des Ersatzschaltbildes gefittet wird. Bei niedrigen Frequenzen nimmt die Impedanz mit zunehmender Rotationsrate ab, was zu einer Diffusion mit endlicher Länge führt. Dieses Verhalten kann mit dem Warburg-Short-Circuit-Element WD im Ersatzschaltbild von Abbildung 5 gefittet werden.

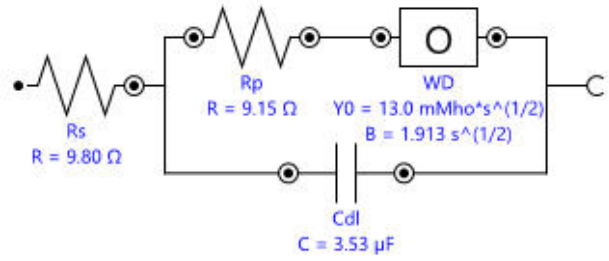


Abbildung 5. Das Ersatzschaltbild, das für den Fit der Messdaten in Abbildung 3 und Abbildung 4 verwendet wurde.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).
Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.
Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



0,250-L-Korrosionszelle

Komplette Zelle für Korrosionsmessungen, 250 mL.



Rotierende Scheibenelektrode

Die Autolab RDE ist eine rotierende High-End-Scheibenelektrode für Messungen in Systemen, bei denen hohe Drehgeschwindigkeiten und geringes Rauschen gefordert sind. Die Einheit erreicht eine Rotationsgeschwindigkeit von bis zu 10000 U/min, ein Quecksilberkontakt gewährleistet rauscharme Messungen. Der Elektrodenschaft aus PCTFE ist passend zu den Metrohm-Zellengefässen ausgelegt, passt aber auch auf die meisten anderen elektrochemischen Messzellen. Die Elektrodentips haben einen Durchmesser von 10 mm, mit einer aktiven Zone von 3 bzw. 5 mm Durchmesser.

Die Drehgeschwindigkeit der RDE wird manuell über die Taste vorne an der Antriebskontrolleinheit eingestellt. Die RDE kann auch remote über die Autolab-Software gesteuert werden. Die Drehgeschwindigkeit lässt sich stufenlos zwischen 100 und 10000 U/min mit einer Auflösung von 1 U/min einstellen.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter