Application Note AN-EC-001

Estudio de las características de transporte de masa de la reacción de oxidación y reducción del K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆] utilizando el AUTOLAB RDE

Las características de transporte de masa de la oxidación y la reducción controladas por difusión del par ferri/ferrocianuro fueron estudiadas utilizando el Autolab RDE con un contacto de mercurio líquido de bajo ruido.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se realizaron experimentos de voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un disco de platino de 3 mm de diámetro sumergido en un electrolito que contenía 0,05 M de ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$) y ferricianuro de potasio 0,05 M ($K_3[Fe(CN)_6]$) en electrolito de soporte NaOH 0,2 M. El electrodo fue pulido a 3 µm terminar antes del inicio del experimento. Para las mediciones se utilizaron un contraelectrodo de platino de área grande y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado).

Para las mediciones de EIS, se colocó un condensador de 50 nF en paralelo con el electrodo de referencia para compensar el cambio de fase introducido por la respuesta lenta del electrodo de referencia a altas frecuencias.

Para los experimentos de LSV, el potencial se barrió entre -0,5 V y 0,5 V frente al potencial de circuito abierto (OCP). Se utilizó una velocidad de exploración de 0,1 V/s para las mediciones. Las mediciones de EIS se realizaron en OCP con una perturbación potencial de 10 mV. Se utilizó un rango de frecuencia de 100 kHz a 0,1 Hz.

Las mediciones se realizaron utilizando un Metrohm Autolab PGSTAT302N equipado con un módulo FRA32M. Las mediciones de LSV y EIS se realizaron utilizando el software Autolab NOVA. La velocidad de rotación del RDE se controló directamente desde el software. La velocidad se varió de 100 rpm a 3200 rpm.

RESULTADOS DE LA PRUEBA CON AUTOLAB RDE

Los resultados de LSV para las distintas tasas de rotación se muestran en Figura 1. Las corrientes limitantes de oxidación y reducción aumentaron con el aumento de la velocidad de rotación.

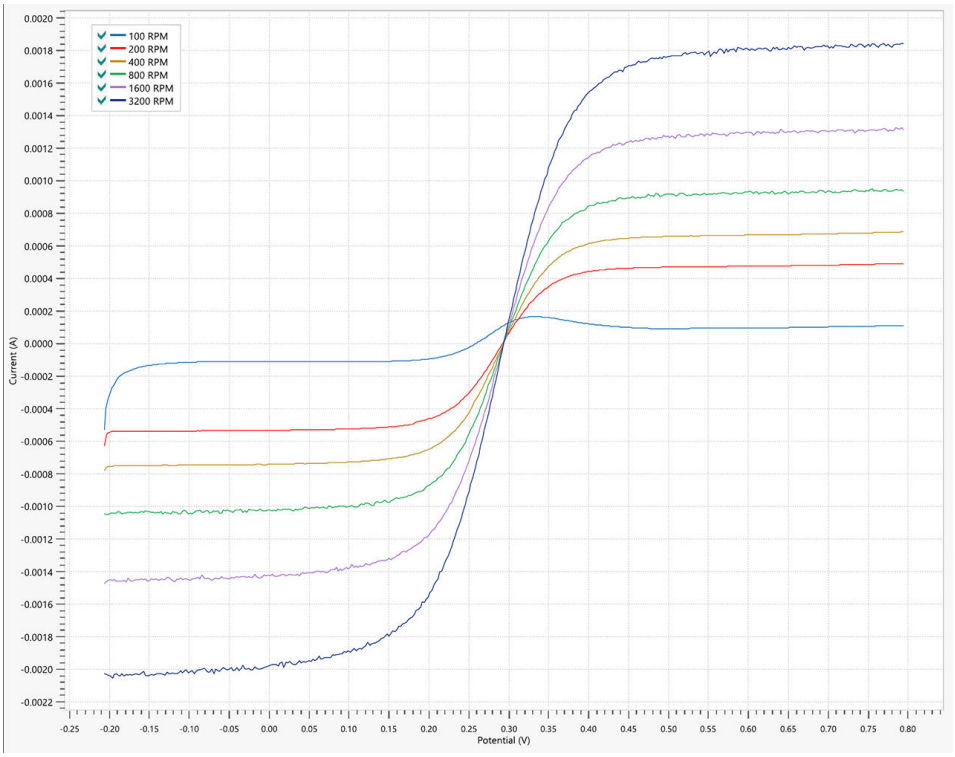


Figure 1. Superposición de las curvas LSV registradas a diferentes velocidades de rotación utilizando Autolab RDE. Azul claro: 100 RPM; rojo: 200 RPM; amarillo: 400 RPM; verde: 800 RPM; púrpura: 1600 RPM; azul oscuro: 3200 RPM.

En Figura 2, las corrientes límite anódica (A) y catódica (B) (valores absolutos) se representan en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

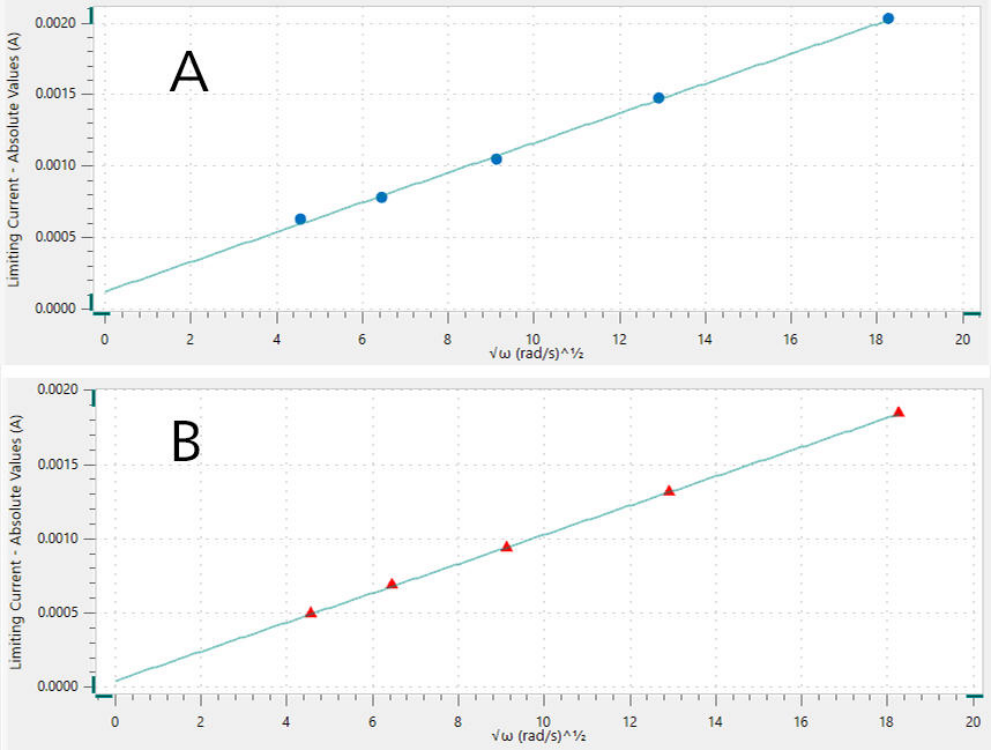


Figure 2. Los gráficos de Levich se obtienen representando los valores absolutos de las corrientes limitantes frente a la raíz cuadrada de la frecuencia angular. A - puntos azules: corrientes limitadoras anódicas. B - triángulos rojos: corrientes limitadoras catódicas.

Los puntos de datos caen exactamente en una línea recta como lo predice la teoría de Levich, Ecuación 1.

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

Donde: A (cm^2) es el área del electrodo n es el número de electrones involucrados en la reacción redox F (96485 $C\,mol^{-1}$) es la constante de Faraday C^{∞} ($molcm^{-3}$) es la concentración a granel de las especies electroactivas D ($cm^2\,s^{-1}$) es el coeficiente de difusión ν ($cm^2\,s^{-1}$) es la viscosidad cinemática de la solución ω ($rad\,s^{-1}$) es la tasa de rotación angular

Los diagramas de Bode para las mediciones de EIS se muestran en figura 3.

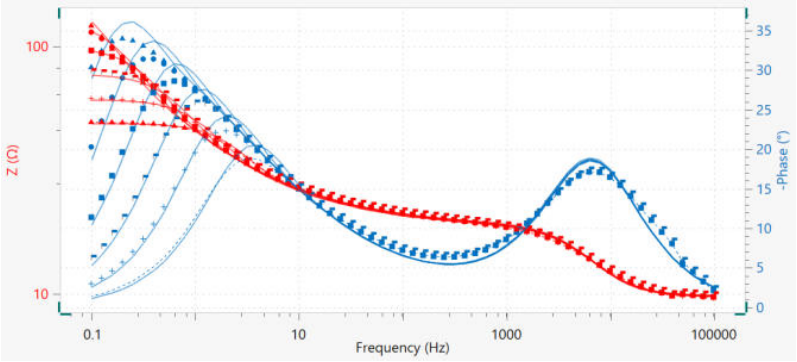


Figure 3. Diagrama de Bode (cambio de fase en datos azules y módulo de la impedancia en datos rojos) para cada tasa de rotación. Triángulos: 100 RPM; círculos: 200 RPM; cuadrados: 400 RPM; banderas: 800 RPM; cruces: 1600 RPM; líneas punteadas: 3200 RPM. Las líneas continuas son los resultados de ajuste.

Los diagramas de Nyquist de las mediciones de EIS se muestran en Figura 4.

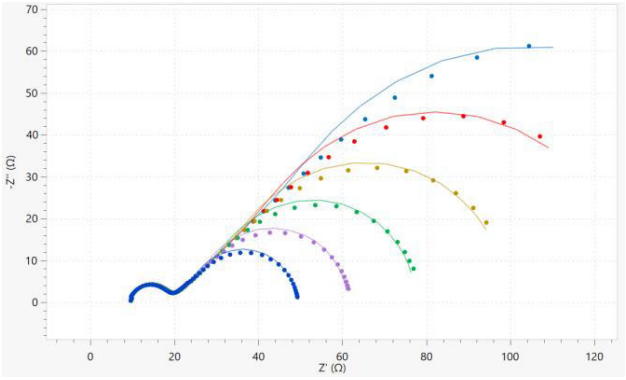


Figure 4. Diagrama de Nyquist para cada tasa de rotación. Los datos están en puntos y los resultados de ajuste están en líneas continuas. Azul claro: 100 RPM; rojo: 200 RPM; amarillo: 400 RPM; verde: 800 RPM; púrpura: 1600 RPM; azul oscuro: 3200 RPM.

En Figura 5, se muestra el circuito equivalente utilizado para ajustar los datos EIS.

A altas frecuencias, la impedancia es independiente de la velocidad de rotación del RDE. El semicírculo corresponde a la cinética de oxidación y reducción rápida, equipada con la parte Rs(RpCdl) del circuito equivalente.

A bajas frecuencias, la impedancia disminuye con el aumento de la velocidad de rotación, lo que da como resultado una difusión de longitud finita que se puede ajustar con Warburg. – elemento terminal del circuito de tiro, WD en el circuito equivalente de Figura 5.

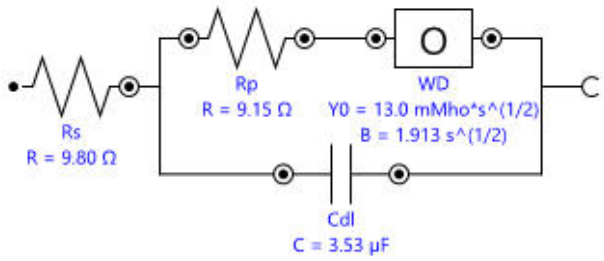


Figure 5. El circuito equivalente utilizado para ajustar los datos en la Figura 3 y la Figura 4.

CONTACT

Metrohm México
Calle. Xicoténcatl #181, Col
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

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

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



Autolab PGSTAT302N

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

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



Celda de corrosión de 0,250 L

Celda completa para medidas de corrosión, 250 mL.



Electrodo de disco rotatorio

El Autolab RDE es un electrodo de disco rotatorio de gama alta para las mediciones en sistemas en los que se requiere un régimen de revoluciones elevado y poco ruido. La unidad puede alcanzar las 10 000 rpm, y un contacto de mercurio líquido garantiza que haya poco ruido. El eje PCTFE se ha disenado para encajar en los recipientes de la celda Metrohm, pero también encaja en la mayoría de las celdas electroquímicas. El diámetro de la punta es de 10 mm, con un diámetro con superficie activa de 3 o 5 mm.

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

Software avanzado para la investigación electroquímica

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

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

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

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

Descargue la última versión de NOVA