

Study of the mass transport characteristics of $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ oxidation and reduction reaction using AUTOLAB RDE

The mass transport characteristics of the diffusion controlled oxidation and reduction of the ferri/ferro

cyanide couple was studied using the Autolab RDE with a low noise liquid Hg contact.

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Linear sweep voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were performed on a 3 mm diameter platinum disk immersed in an electrolyte containing 0.05 M potassium ferrocyanide ($K_4[Fe(CN)_6]$) and 0.05 M potassium ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$) in 0.2 M NaOH supporting electrolyte. The electrode was polished to 3 μ m finish before the start of the experiment. A large area platinum counter electrode and an Ag/AgCl (KCl saturated) reference electrode were used for the measurements.

For the EIS measurements, a 50 nF capacitor was put in parallel with the reference electrode to compensate for the phase shift introduced by the slow response of

the reference electrode at high frequencies.

For the LSV experiments, the potential was swept between -0.5 V and 0.5 V vs. open circuit potential (OCP). A scan rate of 0.1 V/s was used for the measurements. The EIS measurements were conducted at OCP with 10 mV potential perturbation. A frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz was used. Measurements were performed using a Metrohm Autolab PGSTAT302N equipped with a FRA32M module. The LSV and EIS measurements were performed using the Autolab NOVA software. The rotation speed of the RDE was controlled directly from the software. The rate was varied from 100 rpm to 3200 rpm.

TEST RESULTS WITH AUTOLAB RDE

The LSV results for the various rotation rates are shown in **Figure 1**. The oxidation and reduction

limiting currents increased with the increase in rotation speed.

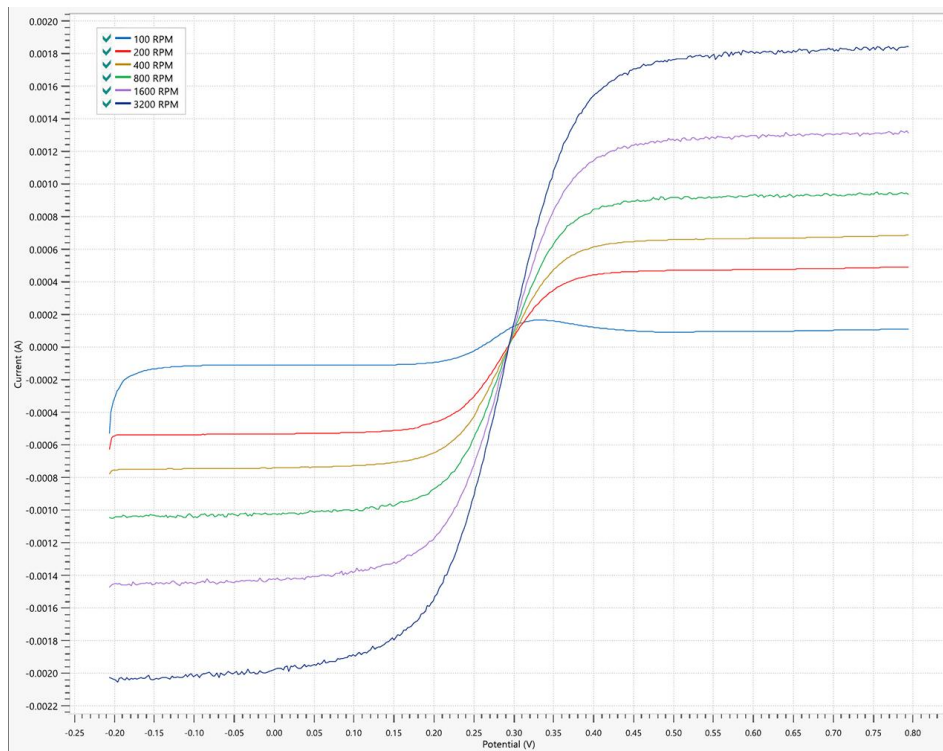


Figure 1. Overlay of the LSV curves recorded at different rotation rates using the Autolab RDE. Light blue: 100 RPM; red: 200 RPM; yellow: 400 RPM; green: 800 RPM; purple: 1600 RPM; dark blue: 3200 RPM.

In **Figure 2**, the anodic (A) and cathodic (B) limiting currents (absolute values) are plotted as a function of

the square root of rotation speed.

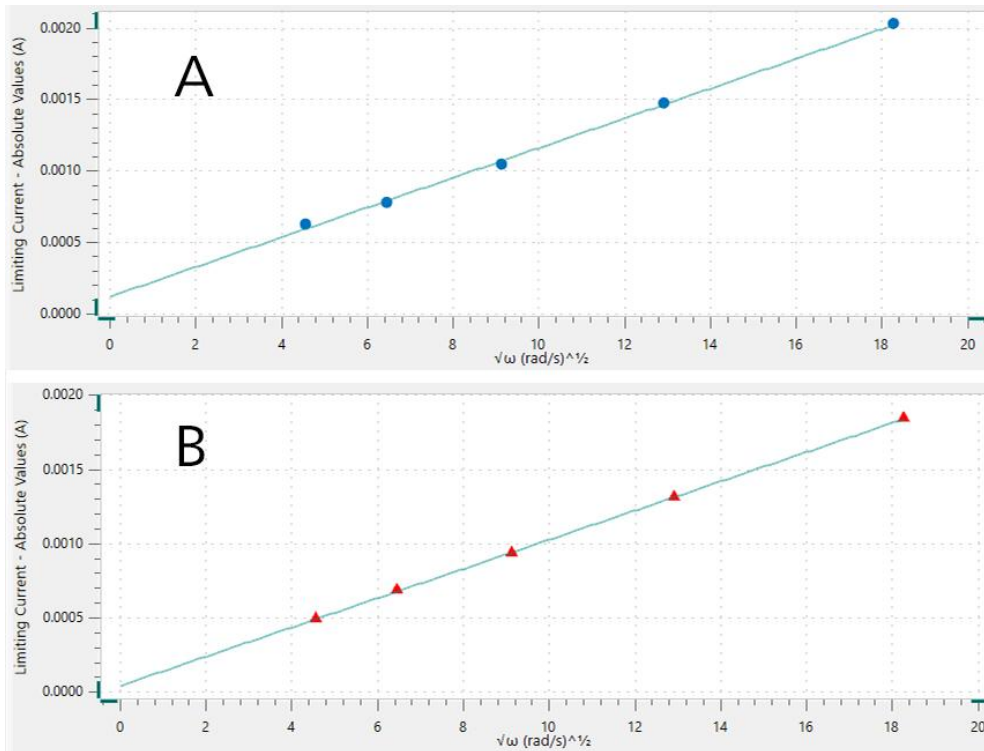


Figure 2. The Levich plots obtained by plotting the absolute values of the limiting currents versus the square root of the angular frequency. A - blue dots: anodic limiting currents. B - red triangles: cathodic limiting currents.

The data points fall exactly on a straight line as predicted by Levich theory, Equation 1.

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

Where: A (cm^2) is the area of the electrode n is the number of electrons involved in the redox reaction F ($96485 C mol^{-1}$) is Faraday's constant C^∞ ($mol cm^{-3}$) is the bulk concentration of the electroactive species D ($cm^2 s^{-1}$) is the diffusion coefficient ν ($cm^2 s^{-1}$) is the

kinematic viscosity of the solution ω ($rad s^{-1}$) is the angular rotation rate

The Bode plots for the EIS measurements are shown in Figure 3.

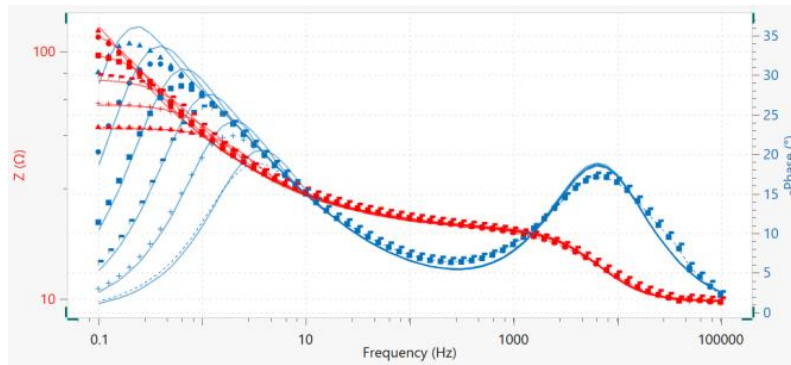


Figure 3. Bode plot (phase shift in blue data and module of the impedance in red data) for each rotation rate. Triangles: 100 RPM; circles: 200 RPM; squares: 400 RPM; flags: 800 RPM; crosses: 1600 RPM; dotted lines: 3200 RPM. The solid lines are the fit results.

The Nyquist plots of the EIS measurements are shown in Figure 4.

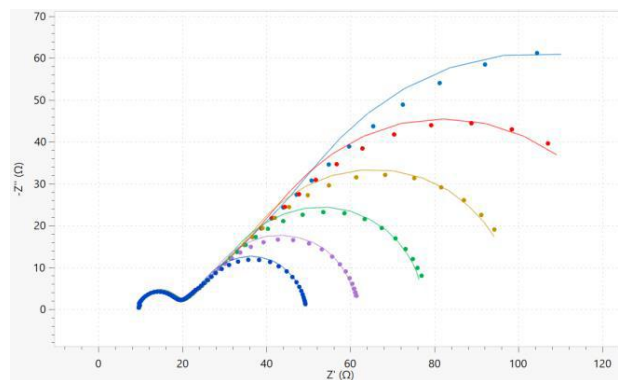


Figure 4. Nyquist plot for each rotation rate. Data are in points and the fit results are in solid lines. Light blue: 100 RPM; red: 200 RPM; yellow: 400 RPM; green: 800 RPM; purple: 1600 RPM; dark blue: 3200 RPM.

In Figure 5, the equivalent circuit used to fit the EIS data is shown.

At high frequencies, the impedance is independent of the rotation rate of the RDE. The semicircle corresponds to the fast oxidation and reduction kinetics, fitted with the $R_s(R_pCdl)$ part of the equivalent circuit.

At low frequencies, the impedance decreases with the increasing of the rotation rate, resulting in a finite-length diffusion which can be fit with the Warburg – shot circuit terminus element, WD in the equivalent circuit of Figure 5.

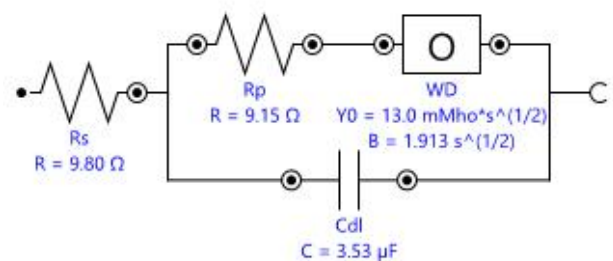


Figure 5. The equivalent circuit used to fit the data in Figure 3 and Figure 4.

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Le PGSTAT204 associe faible encombrement et conception modulaire. Cet appareil comprend un potentiostat/galvanostat de base avec une tension disponible de 20 V et une intensité maximum de 400 mA ou 10 A en association avec le BOOSTER10A. Le potentiostat peut évoluer à tout moment au moyen d'un module complémentaire, comme le module de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) FRA32M.

Le PGSTAT204 est un appareil d'un prix abordable qui trouve toujours une place dans le laboratoire. Il dispose d'entrées et de sorties analogiques et numériques pour contrôler les accessoires Autolab et les appareils externes. Le PGSTAT204 comprend un intégrateur analogique intégré. Associé au logiciel performant NOVA, il peut être utilisé pour la plupart des techniques d'électrochimie standard.



Autolab PGSTAT302N

Ce potentiostat/galvanostat haut de gamme pour courant élevé, avec une tension disponible de 30 V et une bande passante de 1 MHz, associé à notre module FRA32M, est spécialement conçu pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le PGSTAT302N est le successeur du très populaire PGSTAT30. L'intensité maximale est de 2 A, la gamme d'intensité peut être étendue à 20 A avec le BOOSTER20A, la résolution de l'intensité est de 30 fA pour une gamme d'intensité de 10 nA.



Cellule de corrosion de 0,250 L

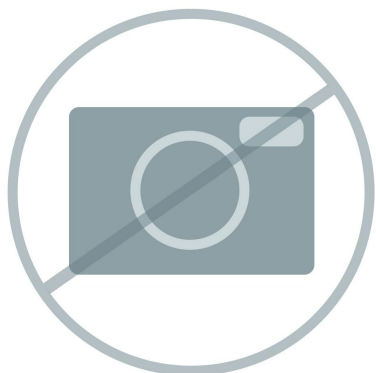
Cellule complète pour mesures de la corrosion, 250 mL.



Électrode à disque tournante

L'électrode Autolab RDE est une électrode à disque tournante haut de gamme pour des mesures sur des systèmes où une vitesse de rotation élevée et un faible niveau de bruit sont exigés. Cette unité peut atteindre 10 000 trs/min, un contact Hg liquide garantit un faible niveau de bruit. La tige en PCTFE a été conçue pour équiper les récipients de cellule Metrohm tout autant que la plupart des autres cellules électrochimiques. Le diamètre de la pointe est de 10 mm et le diamètre de la surface active est de 3 ou 5 mm.

La vitesse de rotation de la RDE est contrôlée manuellement par le bouton sur la face avant de l'unité de commande du moteur. La RDE peut aussi être commandée à distance par le logiciel Autolab. La vitesse de rotation varie en continu de 100 à 10 000 trs/min selon une résolution de 1 tr/min.



Logiciel avancé pour la recherche électrochimique

NOVA est le progiciel conçu pour le contrôle de tous les instruments Autolab avec interface USB.

Conçu par des électrochimistes pour des électrochimistes, NOVA apporte plus de puissance et plus de flexibilité à votre potentiostat/galvanostat Autolab en intégrant plus de deux décennies d'expérience utilisateur et la toute dernière technologie logicielle .NET.

NOVA propose les fonctionnalités inédites suivantes :

- Un éditeur de procédures performant et flexible
- Une vue d'ensemble claire des données pertinentes en temps réel
- Des outils d'analyse de données et de tracés puissants
- Contrôle intégré des périphériques externes comme les instruments LQH Metrohm