

# Studio delle caratteristiche del trasporto di materia della reazione di riduzione e ossidazione di $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ mediante AUTOLAB RDE

Sono state studiate le caratteristiche del trasporto di materia della riduzione e dell'ossidazione controllata da diffusione della coppia ferricianuro/ferrocianuro

mediante elettrodo a disco rotante Autolab con contatto Hg liquido a bassa rumorosità.

## CONDIZIONI DI ANALISI

Gli esperimenti di voltammetria a scansione lineare (LSV) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) sono stati eseguiti su un disco di platino di 3 mm di diametro immerso in un elettrolita contenente 0,05 M di ferrocianuro di potassio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) e ferricianuro di potassio 0,05 M ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) in 0,2 M NaOH di supporto dell'elettrolita. L'elettrodo è stato lucidato a 3  $\mu$ m terminando prima dell'inizio dell'esperimento. Per le misurazioni sono stati utilizzati un contro elettrodo in platino ad ampia area e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl (saturato con KCl).

Per le misurazioni EIS, un condensatore da 50 nF è stato messo in parallelo all'elettrodo di riferimento per compensare lo sfasamento introdotto dalla risposta

lenta dell'elettrodo di riferimento alle alte frequenze.

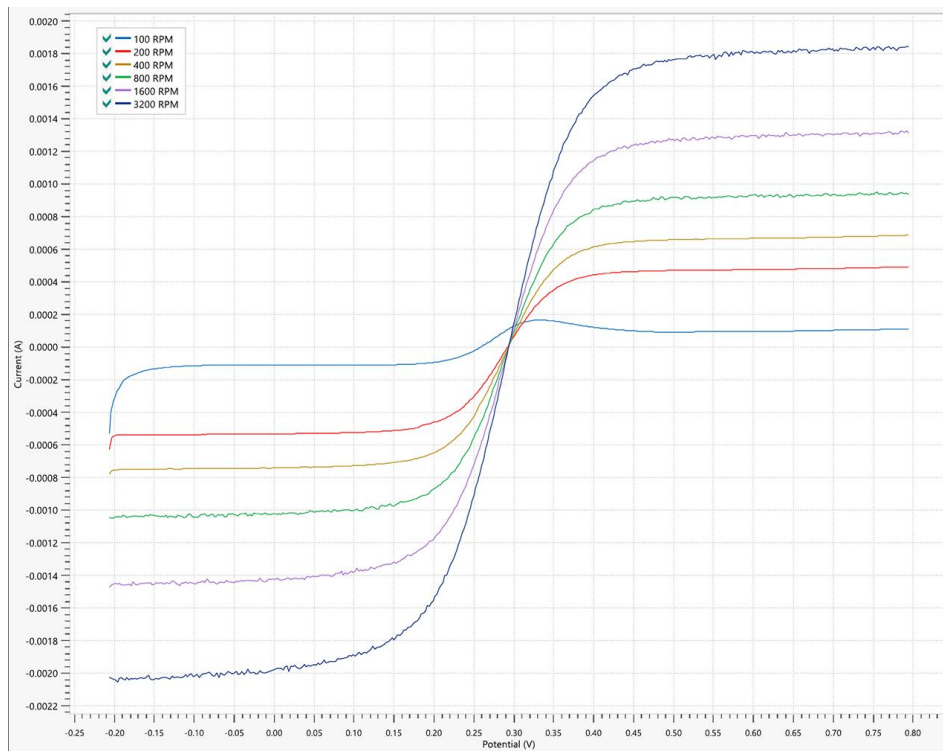
Per gli esperimenti LSV, il potenziale è stato spostato tra -0,5 V e 0,5 V rispetto al potenziale di circuito aperto (OCP). Per le misurazioni è stata utilizzata una velocità di scansione di 0,1 V/s. Le misurazioni EIS sono state condotte presso OCP con perturbazione potenziale di 10 mV. È stata utilizzata una gamma di frequenza da 100 kHz a 0,1 Hz.

Le misurazioni sono state eseguite utilizzando un Metrohm Autolab PGSTAT302N dotato di un modulo FRA32M. Le misurazioni LSV ed EIS sono state eseguite utilizzando il software Autolab NOVA. La velocità di rotazione della RDE è stata controllata direttamente dal software. La velocità è stata variata da 100 giri/min a 3200 giri/min.

## RISULTATI DEI TEST CON AUTOLAB RDE

I risultati LSV per le varie velocità di rotazione sono mostrati in **Figura 1**. Le correnti limitatrici di

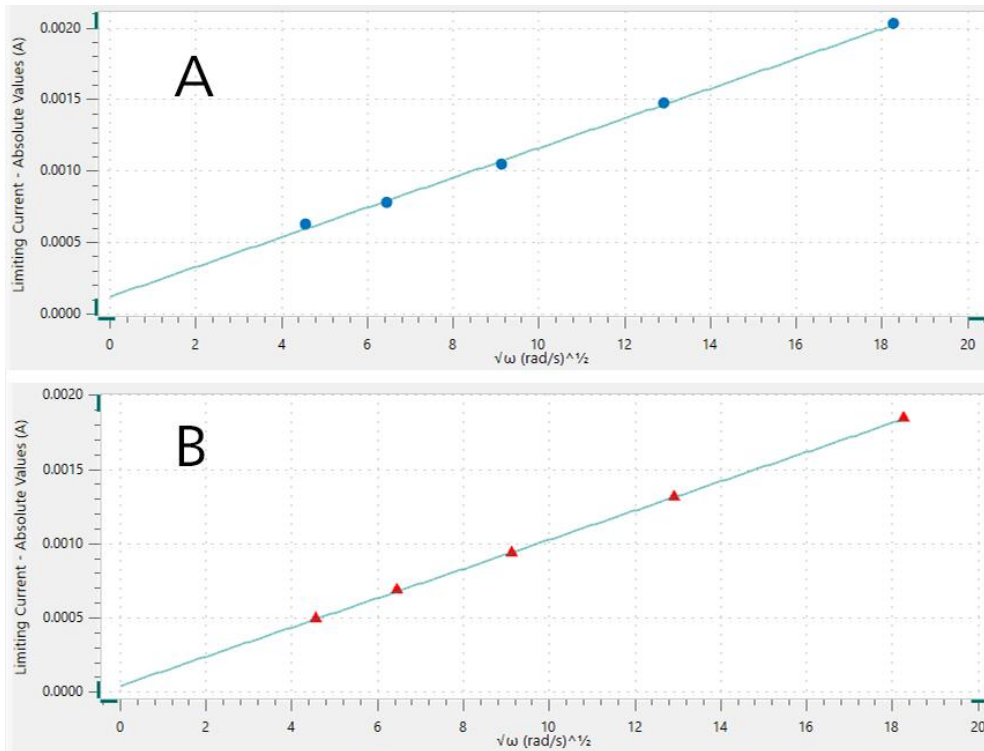
ossidazione e riduzione aumentavano con l'aumento della velocità di rotazione.



**Figure 1.** Sovrapposizione delle curve LSV registrate a diverse velocità di rotazione utilizzando Autolab RDE. Azzurro: 100 giri/min; rosso: 200 giri/min; giallo: 400 giri/min; verde: 800 giri/min; viola: 1600 giri/min; blu scuro: 3200 giri/min.

Nella **figura 2**, le correnti limite anodica (A) e catodica (B) (valori assoluti) sono tracciate in funzione della

radice quadrata della velocità di rotazione.



**Figure 2.** I grafici di Levich ottenuti tracciando i valori assoluti delle correnti limite rispetto alla radice quadrata della frequenza angolare. A - punti blu: correnti di limitazione anodiche. B - triangoli rossi: correnti limite catodiche.

I punti dati cadono esattamente su una linea retta

come previsto dalla teoria di Levich, **Equazione 1.**

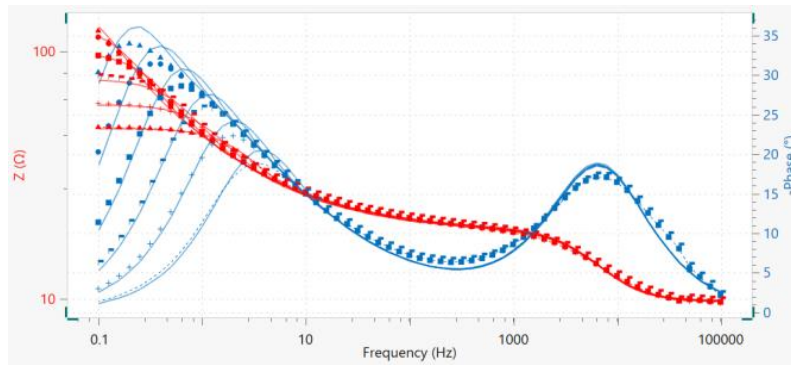
$$i_{lim} = 0.62 \cdot AnFC^\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

1

Dove:  $l$  ( $cm^2$ ) è l'area dell'elettrodo  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione redox  $F$  ( $96485 C mol^{-1}$ ) è la costante di Faraday  $C^\infty$  ( $mol cm^{-3}$ ) è la concentrazione di massa delle specie elettroattive  $D$  ( $cm^2 S^{-1}$ ) è il coefficiente di diffusione ( $cm^2 S^{-1}$ ) è la

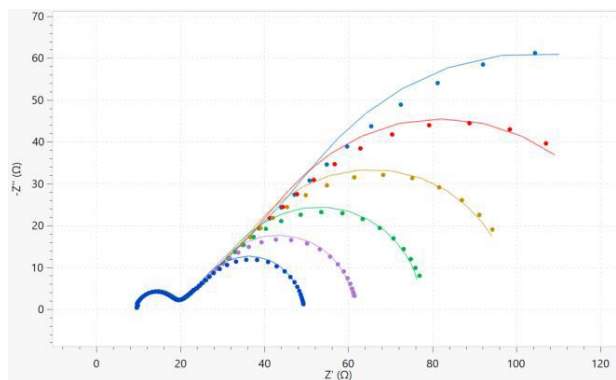
viscosità cinematica della soluzione ( $rad s^{-1}$ ) è la velocità di rotazione angolare

I grafici di Bode per le misurazioni EIS sono mostrati in **Figura 3.**



**Figure 3.** Grafico di Bode (spostamento di fase nei dati blu e modulo dell'impedenza nei dati rossi) per ciascuna velocità di rotazione. Triangoli: 100 giri/min; cerchi: 200 giri/min; quadrati: 400 giri/min; bandiere: 800 giri/min; croci: 1600 giri/min; linee tratteggiate: 3200 giri/min. Le linee continue sono i risultati di adattamento.

I grafici di Nyquist delle misurazioni EIS sono mostrati in Figura 4.

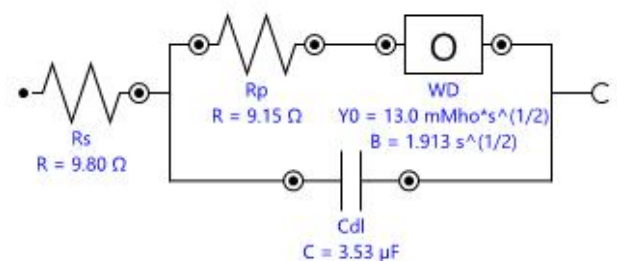


**Figure 4.** Grafico di Nyquist per ogni velocità di rotazione. I dati sono in punti e i risultati di adattamento sono in linee continue. Azzurro: 100 giri/min; rosso: 200 giri/min; giallo: 400 giri/min; verde: 800 giri/min; viola: 1600 giri/min; blu scuro: 3200 giri/min.

Nella **Figura 5**, viene mostrato il circuito equivalente utilizzato per adattare i dati EIS.

Alle alte frequenze, l'impedenza è indipendente dalla velocità di rotazione dell'RDE. Il semicerchio corrisponde alla cinetica di ossidazione e riduzione rapida, dotata della parte  $R_s(R_pC_{dl})$  del circuito equivalente.

Alle basse frequenze, l'impedenza diminuisce con l'aumentare della velocità di rotazione, risultando in una diffusione a lunghezza finita che può adattarsi al Warburg – elemento terminale del circuito sparato, WD nel circuito equivalente di **Figura 5**.



**Figure 5.** Il circuito equivalente utilizzato per adattare i dati in Figura 3 e Figura 4.

## CONTACT

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

info@metrohm.it

## CONFIGURAZIONE



### Autolab PGSTAT204

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

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



### Autolab PGSTAT302N

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

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



### Cella di corrosione da 0,250 l

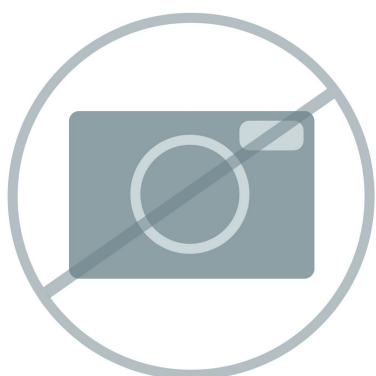
Cella completa per misure relative alla corrosione, 250 mL.



### Elettrodo a disco rotante

L'Autolab RDE è un elettrodo a disco rotante high-end per misure su sistemi in cui sono richiesti elevata velocità di rotazione e bassa rumorosità. L'unità può arrivare fino a 10.000 giri al minuto, un contatto liquido Hg garantisce una bassa rumorosità. Lo stelo in PCTFE è stato progettato per adattarsi alle celle Metrohm, ma si adatta anche alla maggior parte delle altre cellule elettrochimiche. Il diametro della punta è di 10 mm, con un diametro di superficie attiva di 3 mm o 5 mm.

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



### Software avanzato per la ricerca elettrochimica

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

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

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

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