

Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode (PCF 1/4)

Zielstellung:

Durch Anwendung einer rotierenden Scheibenelektrode sind für das Redoxsystem einer $K_4[Fe(CN)_6]$ – Leitsalzlösung an einer Platinelektrode die Diffusionsgrenzströme in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit aufzunehmen und damit der Diffusionskoeffizient für das $Fe(CN)_6^{3-}$ - Ion zu bestimmen.

Grundlagen:

Bei vielen Elektrodenreaktionen wird der in der Anordnung fließende Strom nicht nur durch den eigentlichen Ladungsdurchtritt selbst begrenzt, sondern auch durch langsamere Prozesse wie chemische Reaktionen oder Transportschritte. Bei der kathodischen Abscheidung eines Stoffes wird beispielsweise nach Einschalten des Stromes die Konzentration des Stoffes in Elektrodennähe (c^s) absinken. Das sich ausbildende Konzentrationsprofil wird über die Nernstsche Diffusionsschicht δ_N (Abb. 1a) charakterisiert. Mit zunehmender Zeit wächst das Profil ins Lösungsinere, bis sich näherungsweise stationäre Verhältnisse einstellen. Bei ausreichend hohen Überspannungen, und für den Fall, dass keine vor- oder nachgelagerte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, sinkt die Oberflächenkonzentration c^s auf sehr geringe Werte ab ($c^s \rightarrow 0$). In Fig. 1b ist eine schematische Strom-Spannungskurve bei Überlagerung von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung dargestellt. Im Bereich kleiner Überspannungen ist die Durchtrittsreaktion langsam und der Diffusionsschritt schnell genug, um $c^s \approx c^0$ aufrechtzuerhalten und die Durchtritts-Strom-Spannungskurve bestimmt den experimentellen Verlauf. Bei größeren Überspannungen und im Grenzstrombereich ist die Durchtrittsreaktion schnell und die Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmend, die Stromdichte-Spannungskurve erreicht ein Plateau.

Auch beim Vorliegen von Reaktionsüberspannung kann es zu einem Grenzstrom kommen. Eine Unterscheidung zwischen Reaktions- und Diffusionsgrenzstrom ist einfach, da der

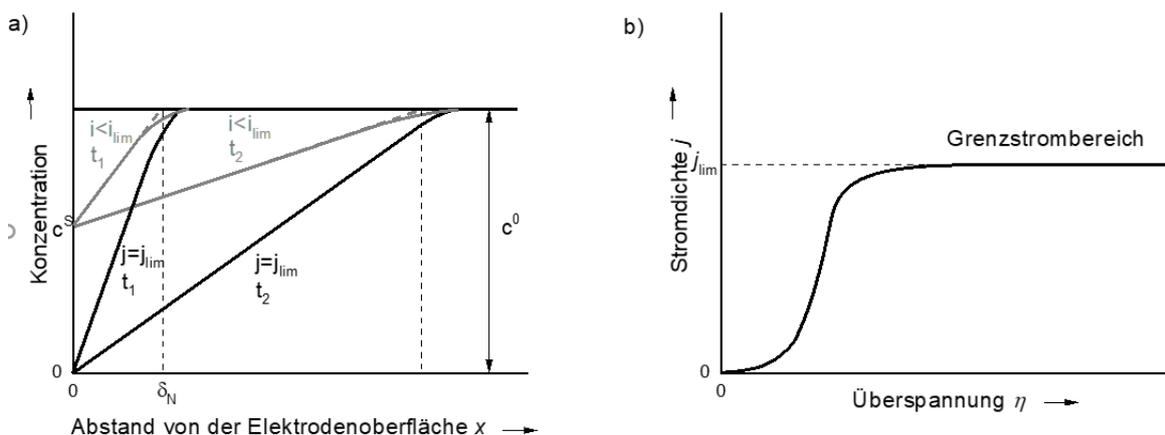


Abb. 1: a) Konzentrationsverhältnisse vor der Kathode nach dem Einschalten eines Stromes (graue Linie) und nach dem Einschalten des Grenzstromes (schwarze Linie) zu verschiedenen Zeiten $t_1 < t_2$; b) Schematische Stromdichte-Spannungs-Kurve bei Überlagerung von Durchtritts- und Diffusionshemmung

Diffusionsgrenzstrom in starkem Maße von der Rühr-Gesamtintensität abhängt, der Reaktionsgrenzstrom dagegen nicht. Die Dicke der stationären Diffusionsschicht wird durch die hydrodynamischen Verhältnisse vor der Elektrodenoberfläche bestimmt. Sie liegt in ruhender Lösung bei ca. 0.5 mm, bei erzwungener Strömung (Konvektion) kann $\delta_N = 10^{-4}$ cm erreicht werden.

Eine im Elektrolyten erzwungene Konvektion hat zur Folge, dass sich vor der Elektrodenoberfläche bei Stromfluss sehr rasch eine stationäre Konzentrationsverteilung einstellt. Die Stofftransport-Verhältnisse bei gleichzeitig vorhandener Diffusion und Konvektion werden mathematisch durch die Differentialgleichungen der konvektiven Diffusion beschrieben. Die rotierende Scheibenelektrode ist einer der wenigen Systeme, bei denen kontrolliert berechenbare Stofftransport-Verhältnisse erzeugt werden können. So kann beispielsweise der Stofftransport bestimmt und anschließend aus den experimentellen Daten eliminiert werden, um das Strom-Spannungs-Diagramm der Ladungstransferreaktion zu erhalten und anhand dessen den Ladungstransfer zu untersuchen. Oder es kann, wie im vorliegenden Versuch, der Diffusionskoeffizient einer redox-aktiven Spezies bestimmt werden.

Bei der rotierenden Scheibenelektrode ist die Elektrode eine kreisförmige Scheibe, die in einen Zylinder aus einem Isolator eingebettet ist (Abb. 2). Bei der Rotation der Scheibe kommt es zu einem hydrodynamischen Strömungsmuster aus Zentrifugalkräften, die die Flüssigkeit horizontal aus dem Zentrum der Scheibe heraus- und wegbewegen, während die frische Lösung sie kontinuierlich durch eine Strömung senkrecht zur Elektrodenoberfläche ersetzt. In erster Näherung wird damit ein laminarer Fluss entlang der Elektrodenoberfläche erzeugt. Die hydrodynamische Grenzschicht δ_H stellt die Dicke der von der rotierenden Scheibe

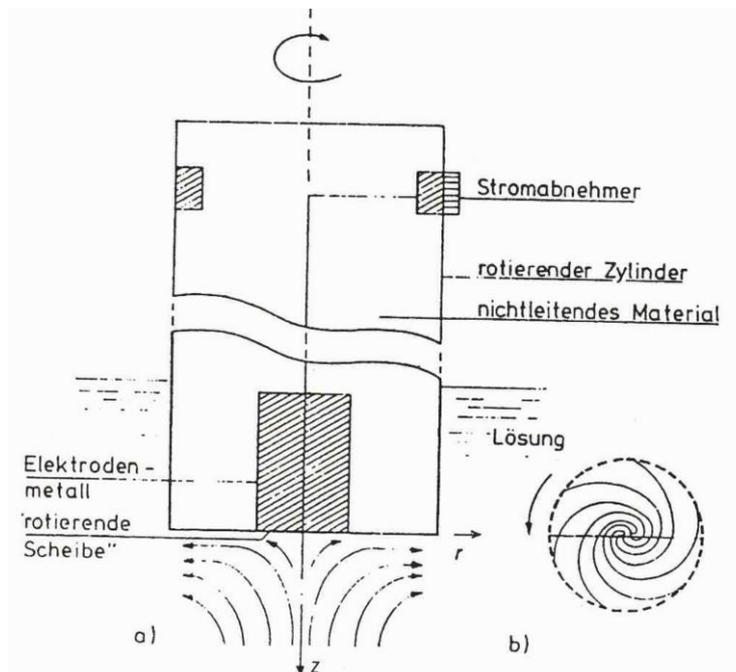


Abb. 2: (a) Prinzipaufbau einer rotierenden Scheiben-Elektrode sowie radiales Strömungsfeld. (b) Schema der azimutalen Strömung an der Stirnfläche der Scheibe während der Rotation [1]



mitgerissenen Fluidschicht dar. Das besondere an der Scheibenelektrode ist, dass δ_H über die gesamte Elektrodenoberfläche konstant ist. δ_H berechnet sich dabei zu $\delta_H = 3,6 \cdot \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}$, wobei ν die kinematische Viskosität des Fluids (cm^2/s) und ω die Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2\pi f$ mit f - Frequenz in s^{-1} ist.[2] Da δ_H die Nernstsche Diffusionsschichtdicke bestimmt, sind beide über die gesamte Oberfläche der Scheibe konstant.

Kontrollfragen/Vorbereitung:

1. Was ist das Funktionsprinzip einer rotierenden Scheibenelektrode?
2. Welches sind die Hauptbestandteile einer rotierenden Scheibenelektrode und welche Vorteile hat sie im Vergleich zu einer stationären Elektrode?
3. Warum steigt der Grenzstrom in Abb. 3 (s.u.) mit zunehmender Drehgeschwindigkeit?
4. Erläutern Sie die Abhängigkeit der hydrodynamischen Grenzschicht in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode.
5. Warum wird die Abtastrate des Elektrodenpotentials kleiner als die Rotationsgeschwindigkeit eingestellt? Was würden Sie erwarten, wenn ein großer Wert eingestellt wird?
6. Berechnen Sie die hydrodynamische Grenzschichtdicke für verschiedene Geschwindigkeiten, die im Abschnitt Experimentelles Verfahren, Schritt 5, genannt werden.
7. Was kann es bedeuten, wenn die aus Messwerten extrapolierte Gerade im Plot $I_{lim}(\omega^{1/2})$ (analog Abb. 4) nicht durch den Ursprung verläuft?

Durchführung:

Chemikalien und Instrumente/Werkzeuge:

1. 100 ml 0,005 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M K_2SO_4 in wässriger Lösung
2. Heizplatte, Magnetrührer, Ultraschallbad (falls erforderlich)
3. Stickstoffgas zum Spülen, um gelösten Sauerstoff aus dem Elektrolyten zu entfernen
4. Messzelle mit rotierender Pt-Scheibenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode
5. Steuersystem zur Regelung der Geschwindigkeit der Drehscheibe
6. Die elektrochemische Messzelle wird über einen PC-gesteuerten SP-50-Potentiostaten (Biologic) angesteuert

Versuchsaufbau:

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Scheibenelektrode mit Antrieb und Drehzahlregler, einem Potentiostaten, einem Computer, der als Benutzerschnittstelle und auch zur Aufzeichnung der Daten dient, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Die rotierende Scheibenelektrode ist mit dem Drehzahlregler/Netzgerät verbunden. Alle Elektroden, d. h. die Referenzelektrode, die Gegenelektrode und die Scheibenelektrode werden an den Potentiostaten angeschlossen. Die Messelektrode enthält eine Platinscheibe mit einer Fläche von $0,29 \text{ cm}^2$.



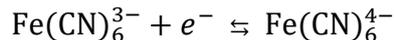
Experimenteller Ablauf:

Schritt 1: Berechnen Sie das Gewicht in Gramm von 0,005 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 0,5 M K_2SO_4 und lösen sie dieses im Wasser auf, um 100 ml Lösung des Gemischs herzustellen.

Schritt 2: Der frisch hergestellte Elektrolyt wird 30 Minuten lang mit Stickstoff gespült, um gelösten Sauerstoff zu entfernen.

Schritt 3: Bauen Sie den Versuch auf.

Schritt 4: Messen Sie das Ruhepotential (ohne äußere Spannung). Nehmen Sie dann ein zyklisches Voltammogramm bei Ablauf der Reaktion



in der ruhenden Elektrolytlösung mit einer Rate dE/dt von 0,01 V/s auf. Empfohlene Einstellungen am Potentiostat: $E_{\min} = -500$ mV, $E_{\max} = 500$ mV.

Schritt 5: Wiederholen Sie Schritt 4 mit den folgenden Drehzahlen:

- a) 100 rpm
- b) 200 rpm
- c) 400 rpm
- d) 600 rpm
- e) 1000 rpm
- f) 2000 rpm
- g) 3000 rpm

Bei diesen Experimenten wird der Strom in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential als Funktion verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten aufgezeichnet, um den erwarteten Anstieg des diffusionsbegrenzten Stroms in Abhängigkeit von der Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit zu untersuchen. Ein typischer Satz von Messkurven ist in Abb. 3 dargestellt.

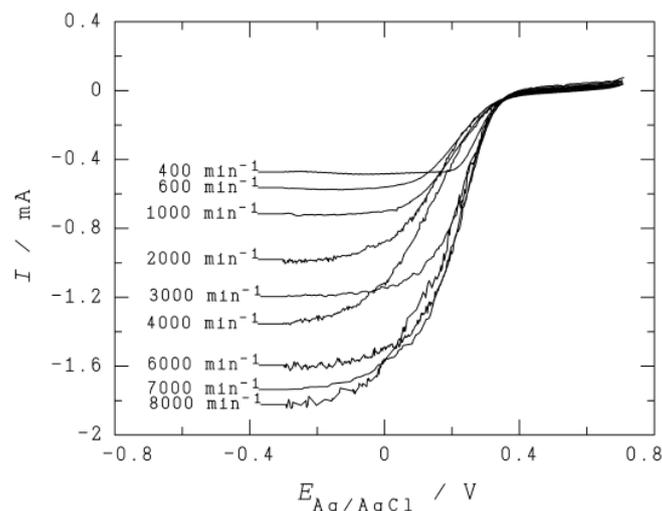


Abb. 3: Typischer Satz von $I(E)$ - Kurven für Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode bei verschiedenen Drehzahlen [3]

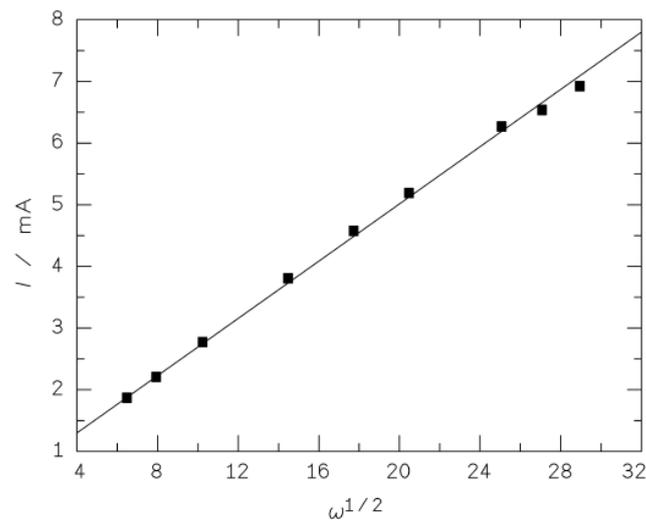


Abb. 4: Ein typisches Diagramm von I_{lim} gegen $\omega^{1/2}$ [3]

Hinweis: Treten erhebliche Abweichungen auf, so ist dies wahrscheinlich auf die Bildung eines dünnen (für das menschliche Auge möglicherweise nicht sichtbaren) blauen Films auf der RDE zurückzuführen, der mit dem mechanischen Polierverfahren gereinigt werden muss, das am Tag des Praktikums im Rahmen der Sicherheit und Einführung demonstriert wird.

Auswertung:

Bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht mit $c^S \rightarrow 0$ gilt mit dem 1. Fickschen Gesetz für die Diffusionsgrenzstromdichte j_{lim} :

$$j_{\text{lim}} = nFD \frac{c^0}{\delta_N}$$

Für die rotierende Scheibenelektrode ist aus der Theorie nach Levic die Diffusionsschichtdicke berechenbar zu:

$$\delta_N = 1,61\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3}$$

Aus beiden Gleichungen erhält man die Beziehung zwischen der Größe des gemessenen Diffusionsgrenzstroms und der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode (Levic-Gleichung):

$$I_{\text{lim}} = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^0$$

wobei:

I_{lim} = Diffusionsgrenzstrom in A

n = Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen

F = Faradaysche Konstante

A = Fläche der Arbeitselektrode (hier: 0,29 cm²)

D = Diffusionskoeffizient der verbrauchten Substanz in cm²/s

ν = kinematische Viskosität der Elektrolytlösung (hier: 1 x 10⁻² cm²/s)

c^0 = Ausgangskonzentration der verbrauchten Spezies (hier in mol/cm³)

ω = Winkelgeschwindigkeit ($\omega = 2\pi f$)

f - Frequenz (Rate der Drehung) in s⁻¹



Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Grenzstromdichte sich proportional zur Wurzel aus der Drehzahl verhält. Wenn die Grenzstromdichte gegen die Quadratwurzel der Drehrate ($\omega^{1/2}$) aufgetragen wird, kann aus der Steigung der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Tragen Sie Ihre experimentell erhaltenen $I(E)$ -Kurven für die verschiedenen Drehgeschwindigkeiten (analog Abb. 3) und den entsprechenden Plot $I_{lim}(\omega^{1/2})$ (analog Abb. 4) auf und diskutieren Sie die Grafen. Die Auftragung von I_{lim} gegen $\omega^{1/2}$ sollte eine Gerade ergeben. Berechnen Sie aus dem Anstieg der Geraden durch die Kenntnis aller weiteren Größen (anhand obiger Gleichung) den Diffusionskoeffizienten für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Die Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ werden mit $0,726 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (in [4]) und $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (in [5]) angegeben. Diskutieren Sie Abweichungen und mögliche Fehlerquellen.

Literatur:

- [1]. C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, VCH-Wiley, Weinheim 2005.
- [2] <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/hydrodynamic-electrochemistry/rotating-electrode-theory/>
- [3]. R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2000
- [4] S. J. Konopka and B. McDuffie, *Analyt. Chem.* 42, 1970, 1741
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, ⁷¹1991, S. 6-151.