PCF 1/3 - **Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode**

Aufgabenstellung

Anhand einer rotierenden Scheibenelektrode aus Platin sind für das Redoxsystem einer $K_3[Fe(CN)_6]$ – Lösung die Diffusionsgrenzströme in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit aufzunehmen und damit der Diffusionskoeffizient D für das $Fe(CN)_6^{3-}$ – Ion zu bestimmen. Berechnen Sie für jede Rotationsgeschwindigkeit die Diffusionsschichtdicke δ_N .

Grundlagen

Bei vielen Elektrodenreaktionen wird der in der Anordnung fließende Strom nicht nur durch den eigentlichen Ladungsdurchtritt selbst begrenzt, sondern vor allem 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 bildende Konzentrationsprofil wird über die Nernst'sche Diffusionsschicht δ_N (Abb. 1a) charakterisiert. Mit zunehmender Zeit wächst das Profil ins Lösungsinnere, 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 geringer 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, so dass die Stromdichte-Spannungskurve ein Plateau erreicht.

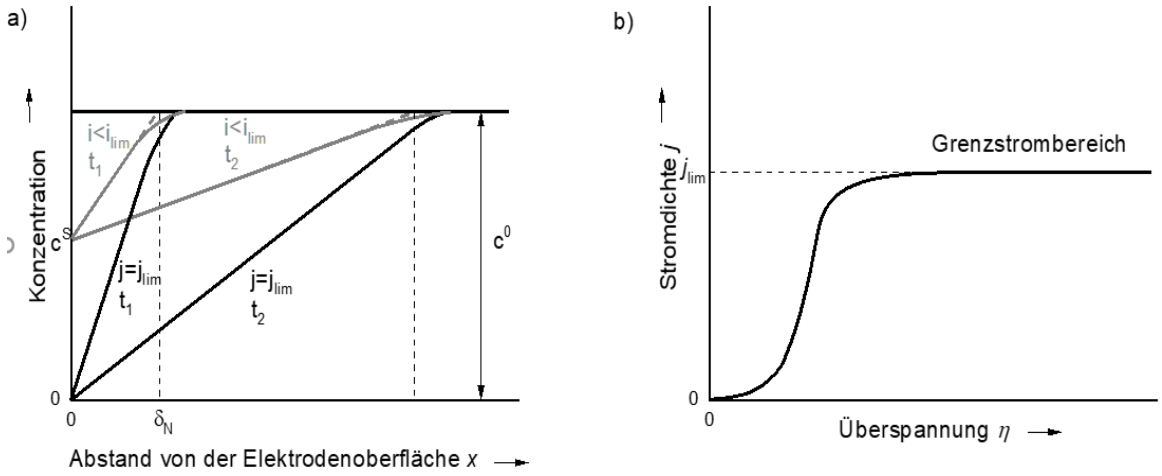

Abb. 1: a) Konzentrationsverhältnisse vor der Kathode nach dem Einschalten eines Stromes (graue Linie) und nach dem Einschalten des Grenzstromes (schwarze Linie) zu zwei unterschiedlichen Zeiten $t_1 < t_2$;
b) Schematische Stromdichte-Spannungs-Kurve bei Überlagerung von Durchtritts- und Diffusionshemmung

Auch beim Vorliegen von Reaktionsüberspannung kann es zu einem Grenzstrom kommen. Eine Unterscheidung zwischen Reaktions- und Diffusionsgrenzstrom ist einfach, da der 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 schnell eine stationäre Konzentrationsverteilung einstellt. Die Stofftransportverhältnisse 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 (Koutecký–Levich Gleichung). 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.

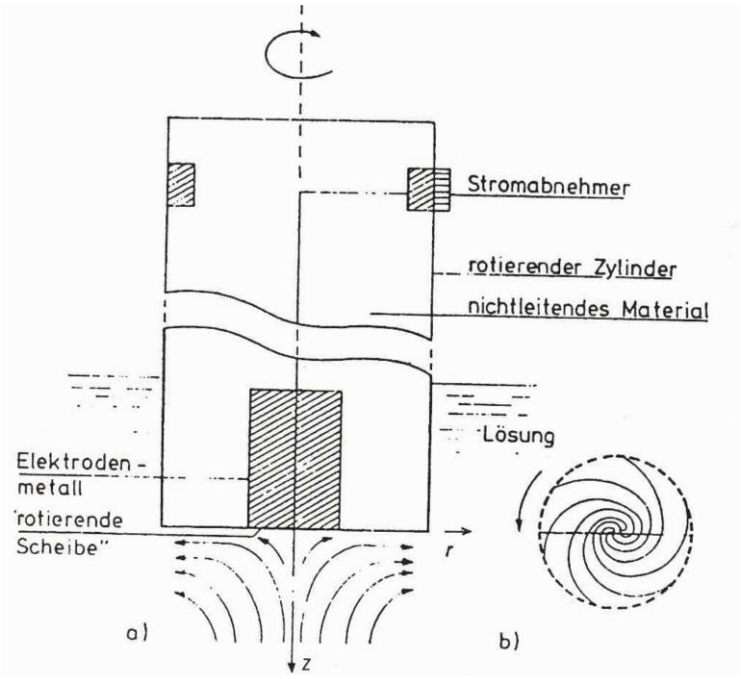

Abb. 2: a) Schematischer Aufbau einer rotierenden Scheiben-Elektrode und eines radialen Strömungsfelds.
b) Schema der azimutalen Strömung an der Stirnfläche der Scheibe während der Rotation [1]

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

Hashtags zur Vorbereitung

Dreielektrodenanordnung, Levich-Gleichung, Butler-Volmer-Gleichung, δ_H , δ_N, 1. und 2. Fick'sche Gesetz, Grenzstromdichte, η, Elektroanalytik.

Kontrollfragen

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

Geräte und Chemikalien

- 100,00±0,25 mL 0,005 M $K_3Fe(CN)_6$ + 0,5 M K_2SO_4 in wässriger Lösung
- Heizplatte, Magnetrührer, Ultraschallbad (falls erforderlich)
- Stickstoffgas zum Spülen, um gelösten Sauerstoff aus dem Elektrolyten zu entfernen
- Messzelle mit rotierender Pt-Scheibenelektrode (Ø=6,34 mm oder 2,00 mm; d=±0,02 mm), Ag/AgCl-Referenzelektrode und Pt-Gegenelektrode
- Steuersystem zur Regelung der Geschwindigkeit der Drehscheibe
- Die elektrochemische Messzelle wird über einen PC-gesteuerten Potentiostaten (Biologic SP-50 oder SP-200) geregelt

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Scheibenelektrode mit Antrieb und Drehzahlregler, einem Potentiostaten, einem Computer, der als Benutzerschnittstelle und zum Aufzeichnen der Messdaten 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.

Versuchsablauf

Schritt 1: Berechnen Sie die Einwaagen von 0,005 M $K_3Fe(CN)_6$ und 0,5 M K_2SO_4 und lösen sie beide Spezies in Wasser auf, um eine 100 mL Lösung des Gemischs herzustellen.

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

Schritt 3: Messen Sie das Ruhepotential (ohne äußere Spannung). Nehmen Sie dann ein Zyklovoltammogramm mit 5 Zyklen bei Ablauf der Reaktion

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-}$$

in der ruhenden Elektrolytlösung mit einer Scanrate dE/dt = 0,01 V/s auf. Empfohlene Einstellungen am Potentiostat: E_{min} = -500 mV, E_{max} = 500 mV. Starten Sie beim Ruhepotential in anodische Richtung.

Schritt 4: Wiederholen Sie Schritt 3 mit folgenden Drehzahlen:100 rpm, 200 rpm, 400 rpm, 600 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm

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

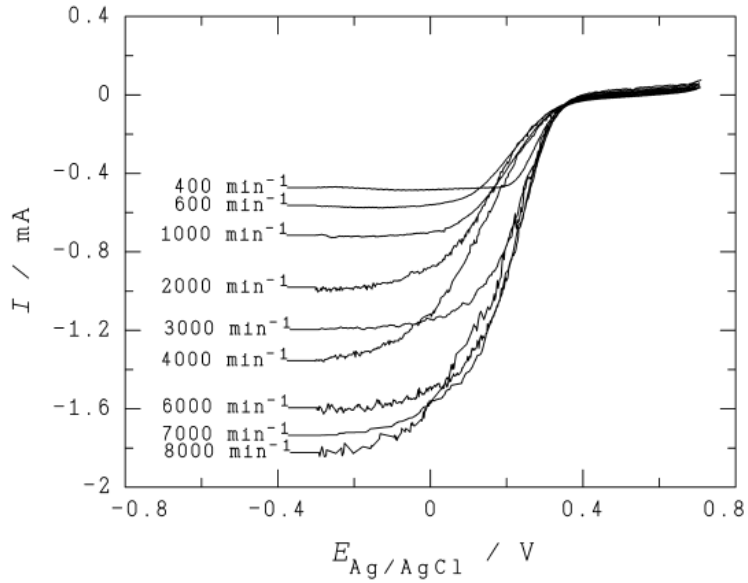

Abb. 3: Typischer Satz von I(E) - Kurven für Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode bei verschiedenen Drehzahlen [3]

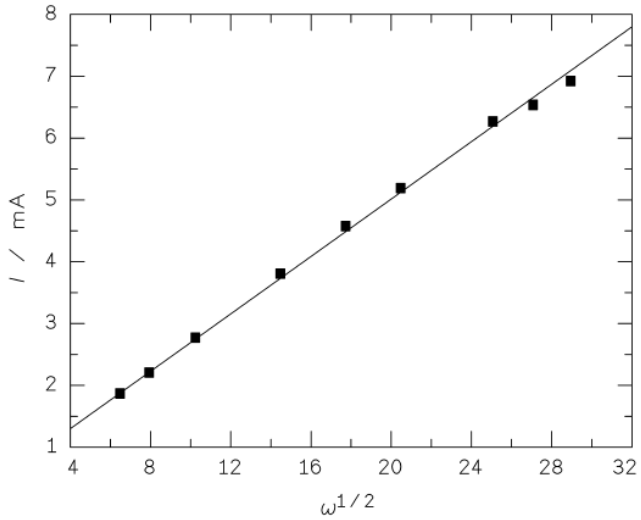

Abb. 4: Ein typisches Diagramm von I_{lim} gegen $\omega^{1/2}$ [3]

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

Hinweise: Beachten Sie die Hinweise zur Erstellung eines Protokolls. Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Machen Sie sich mit den Gefährdungshinweisen (H- und P-Sätze) aller im Versuch zu verwendenden Chemikalien bzw. der entstehenden Produkte vertraut (die H- und P-Sätze müssen **nicht** explizit im Protokoll angegeben werden). Beurteilen Sie die Gefährdung und nennen Sie die notwendigen Schutzmaßnahmen.*

Vergleichen Sie ihre Ergebnisse mit aus der Literatur zugänglichen Resultaten.

Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie Home Use Lizenz ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel hier! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem Betreuenden.

***Fehlerdiskussion**: Führen Sie eine Fehlerdiskussion durch, um Messfehler zu identifizieren, zu quantifizieren, zu bewerten und um die Genauigkeit des Ergebnisses zu beurteilen. Geben Sie Messergebnisse mit ihren entsprechenden Fehlern an. Achten Sie auf die Anzahl der Kommastellen.*

Hinweise dazu finden Sie beispielsweise in folgendem Dokument.
https://www.tu-chemnitz.de/physik/FPRAK/Grundsatz/Literatur/HinweiseFehlerbetrachtung.pdf

Bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht mit $c^s \rightarrow 0$ gilt laut dem 1. Fick'schen Gesetz für die Diffusionsgrenzstromdichte j_{lim}:

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

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

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

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

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

I_{lim} = Diffusionsgrenzstrom in A
n = Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen
F = Faraday'sche Konstante
A = Fläche der Arbeitselektrode
D = Diffusionskoeffizient der verbrauchten Substanz in cm^2/s
υ = kinematische Viskosität der Elektrolytlösung (hier: 10^{-2} cm^2/s)
c^0 = Ausgangskonzentration der verbrauchten Spezies (hier in mol/cm^3)
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 Winkelgeschwindigkeit ($\omega^{1/2}$) 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. Anschließend diskutieren Sie beide Graphen. 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 $Fe(CN)_6^{3-}$. Die Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten von $Fe(CN)_6^{3-}$ werden mit $0{,}726 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s [4] und $0{,}89 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s [5] angegeben.

Messungenauigkeiten Messgeräte:

- Kontrolleinheit RDE: 1 RPM
- Biologic SP-50(e) bzw. SP-200:

	Control	**Measurement**
Voltage		
Ranges	± 10 V	± 2.5 V, ± 5 V, ± 10 V
Accuracy	< 0.1 % FSR* (20 mV)	< 0.1 % FSR* (20 mV)
Current		
Ranges	SP-50: ± 10 µA to ± 1 A (6 ranges). SP-200: ± 10 nA to ± 1 A (8 ranges). Automatic current range available.	
Accuracy	< 0.1 % FSR* (example: range ±1A → 2A*0.001= 2mA)	

*FSR=Full Scale Range

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. McDuffle, *Analyt. Chem.* **1970**, *42*, S. 1741.

[5] D. H. Angell and T. Dickinson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *35* (1), S. 62.