

Entwicklung eines neuartigen spektroelektrochemischen Mess-Systems

S. Hild¹, K.-M. Mangold¹, P. Schrems²



E-mail: hild@dechema.de

¹ Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, D-60486 Frankfurt am Main

² Elektroniklabor Peter Schrems, Am Eppertshäuser Pfad 2, D-64839 Münster

Ziele

Elektrochemische Messtechniken kommen in vielen Bereichen von chemischer Forschung und Industrie zum Einsatz. Da diese Methoden keine Strukturinformation der erzeugten Produkte liefern, werden sie mit spektroskopischen Messungen kombiniert, die um diese Informationen zu erhalten.

In diesem Projekt soll ein neuartiges elektrochemisches Mess-System mit spektroskopischer Charakterisierung der an einer rotierenden Scheibenelektrode gebildeten Produkte entwickelt werden.

Das Projekt wird in Zusammenarbeit mit Elektroniklabor Peter Schrems durchgeführt.

Aufbau der Messzelle

Das vorgestellte Mess-System besteht aus einer rotierenden (Ring-) Scheibenelektrode, einem faseroptischen Lichtleiter und einer motorisierten Positioniereinheit für die optische Komponente. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt den Prototyp des Systems.

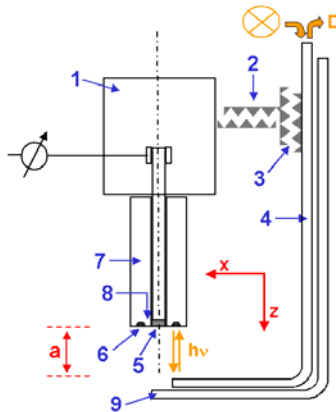
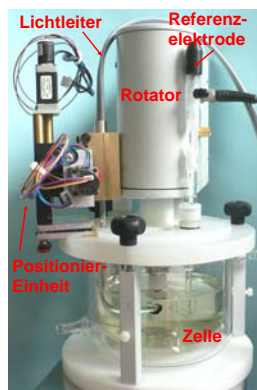


Abb. 1: Schematischer Messaufbau.

- 1: Rotator
 - 2: Positionierung in x-Richtung
 - 3: Positionierung in z-Richtung
 - 4: Lichtleiter
 - 5: Scheibenelektrode
 - 6: Ringelektrode / Spiegel
 - 7: Ummantelung der Elektrode
 - 8: Isolation zwischen Scheibe und Ring
 - 9: Haber-Luggin-Kapillare
- a: variabler Abstand zwischen Lichtleiter und Elektrode

Der Lichtleiter wird unterhalb der rotierenden Elektrode angebracht. Das Elektrodenmaterial von Scheibe oder Ring (vorzugsweise Platin oder Gold) wird als Spiegel zur Reflektion des einfallenden Lichtes benutzt. Eine genaue Positionierung des Lichtleiters wird über die Positioniereinheit erreicht.

Abb. 2: Prototyp des Mess-Systems mit Rotator, Positioniereinheit, spektroskopischer Komponente und elektrochemischer Zelle.



Die verwendeten Elektroden und die jeweilige Position des Lichtstrahls sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

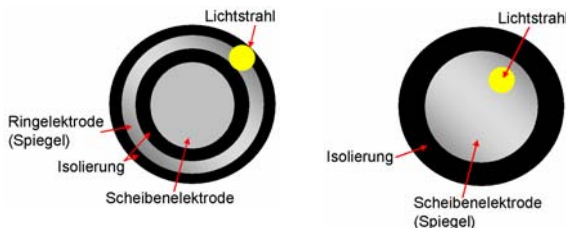


Abb. 3: Schematische Darstellung einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (links) und einer rotierenden Scheiben-Elektrode (rechts).

Mit diesem System können Produkte, die an der Scheibe gebildet wurden und radial nach außen transportiert werden, spektroskopisch am Ring detektiert werden.

Ebenso können Korrosionsprodukte und Ablagerungen von Reaktionsprodukten auf der Scheibenelektrode spektroskopisch beobachtet werden.

Ergebnisse

Die Funktionsweise des Systems wurde elektrochemisch und spektroskopisch an Kaliumhexacyanoferrat (Blutlaugensalz) gezeigt. Gelbes Blutlaugensalz ($K_4[Fe(CN)_6]$, schwach gelb) wird zum roten Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$, orange) oxidiert. Hieraus resultierende Adsorptionsänderungen vor der Elektrode werden spektroskopisch erfasst.

Die elektrochemischen Messungen werden durch die Anwesenheit des Lichtleiters vor der Elektrode nicht beeinflusst.

Um den optimalen Abstand zwischen Elektrode und Lichtleiter zu ermitteln, wurden spektroskopische Messungen bei unterschiedlichen z-Positionen des Lichtleiters durchgeführt. Die Extinktion nimmt mit steigendem Abstand zu, Linearität kann aber nur bis zu einem Abstand von 2mm gewährleistet werden.

Anschließend wurde die Hexacyanoferrat-Lösung spektroskopisch beobachtet, während zykl voltammperische Messungen durchgeführt wurden. Die Adsorption der Lösung ändert sich in Abhängigkeit vom angelegten Potential (Abb. 4).

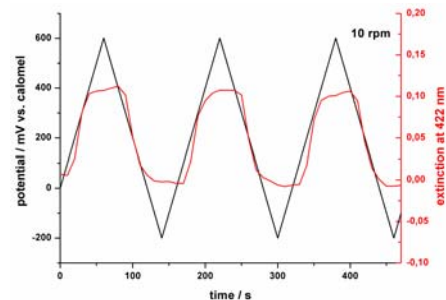


Abb. 4: Spektroelektrochemische Messungen in Hexacyanoferrat-Lösung. Die Elektrode wurde von -100 bis $+600$ mV mit 10 mV/s zyklisch polarisiert. Die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode betrug 10 U/min. Die Adsorption ändert sich in Abhängigkeit vom Potential.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf die Stabilität des spektroskopischen Signals untersucht. Die Intensität der spektroskopischen Signale nimmt mit steigender Rotationsgeschwindigkeit ab. Stabile Ergebnisse erhält man bis zu einer Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen pro Minute. UV/Vis-Spektren des Oxidationsproduktes (rotes Blutlaugensalz) bei verschiedenen Rotationen sind in Abbildung 5 dargestellt. Aufgrund der niedrigen Produktkonzentration am Ring, die durch Konvektion bedingt ist, sind die Messungen an der Scheibe besser als am Ring.

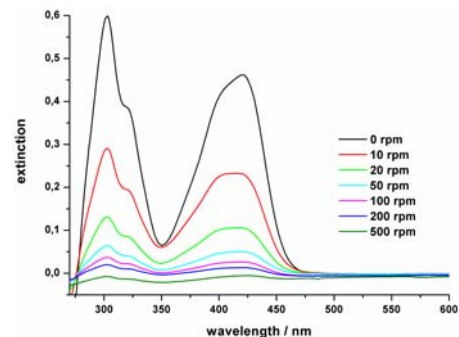


Abb. 5: UV/VIS-Spektren von elektrochemisch hergestelltem roten Blutlaugensalz, gemessen bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten.

Zusammenfassung

- Die Funktionsweise des neuen spektroelektrochemischen Mess-Systems wurde gezeigt.
- Bestmögliche spektroskopische Ergebnisse werden erzielt, wenn der Lichtleiter dicht vor der Elektrode platziert wird.
- Bei Umdrehungsgeschwindigkeiten bis 200 U/min sind die spektroskopischen Signale gut auszuwerten.