

Einfluss von Temperatur und Viskosität der Elektrolytlösung auf die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung von Tracermengen Pb auf Pd-Elektroden

H. Hummrich, J.V. Kratz
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Um die Elektrolyse als Trennverfahren für kurzlebige Radioisotope einsetzen zu können muss die elektrochemische Abscheidung schnell erfolgen. Es ist daher erforderlich, die für die Abscheidetkinetik maßgeblichen Einflussparameter zu untersuchen.

Nach Joliot [1] gilt für die elektrochemische Abscheidung von Tracermengen:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = \frac{DF}{\delta V} (KN_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) \quad (1)$$

Hierbei ist dN_{dep}/dt die Zahl der abgeschiedenen Atome pro Zeit, N_{tot} die Gesamtzahl der Atome in Lösung, D der Diffusionskoeffizient, δ die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke, F die Elektrodenfläche und V das Volumen des Elektrolyten. K gibt den maximal abscheidbaren Anteil für das betrachtete System an. Eine schnelle Abscheidung kann demnach durch ein großes Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen, eine kleine Nernst'schen Diffusionsschichtdicke (erreichbar z.B. durch intensives Rühren) und durch einen großen Diffusionskoeffizienten erreicht werden.

Für $K=1$ (d.h. bei ausreichend negativem Abscheidopotenzial) erhält man nach Integration:

$$\ln\left(1 - \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}\right) = -\frac{DF}{\delta V} t \quad (2)$$

Nimmt man das abzuschcheidende, hydratisierte Ion als kugelförmig an, gilt das Stoke'sche Gesetz:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (3)$$

Hierbei ist a der hydrodynamische Radius des Ions, η die dynamische Viskosität der Lösung, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Analog Fahland [2] kann man die Zeit, nach der die Hälfte der in Lösung befindlichen Atome abgeschieden ist, als $t_{50\%}$ definieren. Ersetzt man in Gl.(2) gleichzeitig den Diffusionskoeffizienten gemäß Gl.(3) so erhält man:

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot V \cdot a \cdot \delta \cdot \eta}{F \cdot k \cdot T} \quad (4)$$

Hohe Temperaturen und niedrige Viskositäten führen zu kurzen $t_{50\%}$ -Werten.

Für die durchgeführten Abscheidexperimente diente ^{212}Pb als Tracer. Als Arbeitselektroden wurden Pd-Elektroden mit einer benetzten Fläche von 1cm^2 eingesetzt, als Gegenelektrode diente eine Pt-Elektrode. Als Elektrolyt wurden je 1ml 0,1M Mineralsäure (HClO_4 , HCl und HNO_3), eingesetzt. Die Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers mit 600min^{-1} gerührt. Das Potenzial wurde mittels eines Potentiostaten auf -500mV gegen eine Ag/AgCl -Elektrode eingestellt, was eine maximale Abscheidung von $K=1$ sicherstellt. Die Potenzialänderung der Referenzelektrode durch Temperaturerhöhung beträgt dabei maximal 30mV , damit ist kein Einfluss auf die Abscheidengeschwindigkeit gegeben. Die Arbeitselektrode wurde in zeitlichen Abständen unter

Spannung aus der Lösung entnommen und γ -spektrometrisch gemessen. Dann wurde die Elektrolyse fortgesetzt.

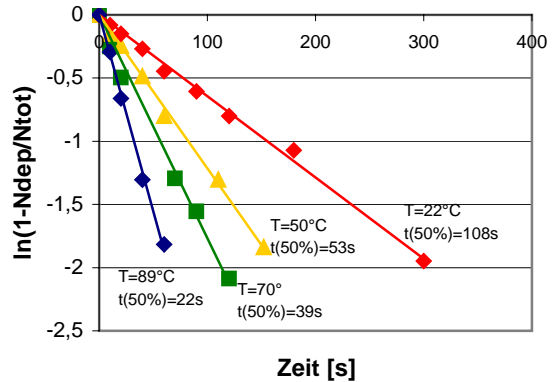


Abb. 1: Abscheidung von ^{212}Pb an Pd-Elektroden aus 0,1M HClO_4 als Funktion der Elektrolysedauer und der Elektrolyttemperatur

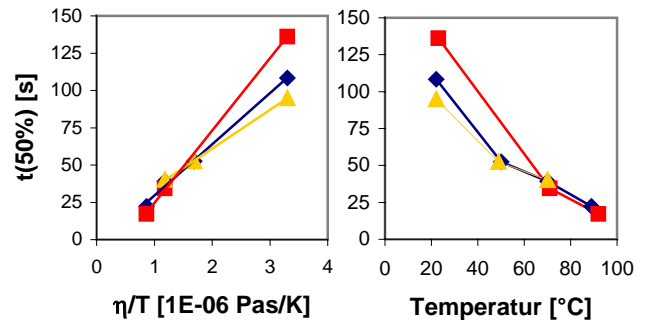


Abb. 2: $t_{50\%}$ als Funktion des Quotienten aus Viskosität und Temperatur bzw. der Temperatur (rot: 0,1M HCl , blau: 0,1M HClO_4 , gelb: 0,1M HNO_3)

Der Zusammenhang zwischen $t_{50\%}$ und dem Quotienten von Viskosität und Temperatur ist erwartungsgemäß linear. Die Erhöhung der Temperatur geht mit einer Erniedrigung der Viskosität der Lösung einher. Da in Gl. (4) die absolute Temperatur eingeht, ist der Einfluss der Viskosität im durchgeführten Experiment entscheidend: eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 90°C entspricht einer Erhöhung der absoluten Temperatur um den Faktor 1,2 ($293\text{K} \rightarrow 363\text{K}$), aber einer Erniedrigung der Viskosität um den Faktor 3,2 ($1\text{mPas} \rightarrow 0,315\text{mPas}$).

In weiteren Experimenten soll die Eignung niedrigviskoser Elektrolyten auf nichtwässriger Basis (z.B. Methanol, Aceton) für die elektrochemische Abscheidung von Radiotracer untersucht werden.

[1] F. Joliot, J. Chim. Phys. **27**, 119 (1930)

[2] J. Fahland, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1960)