

## Versuch PCF 7

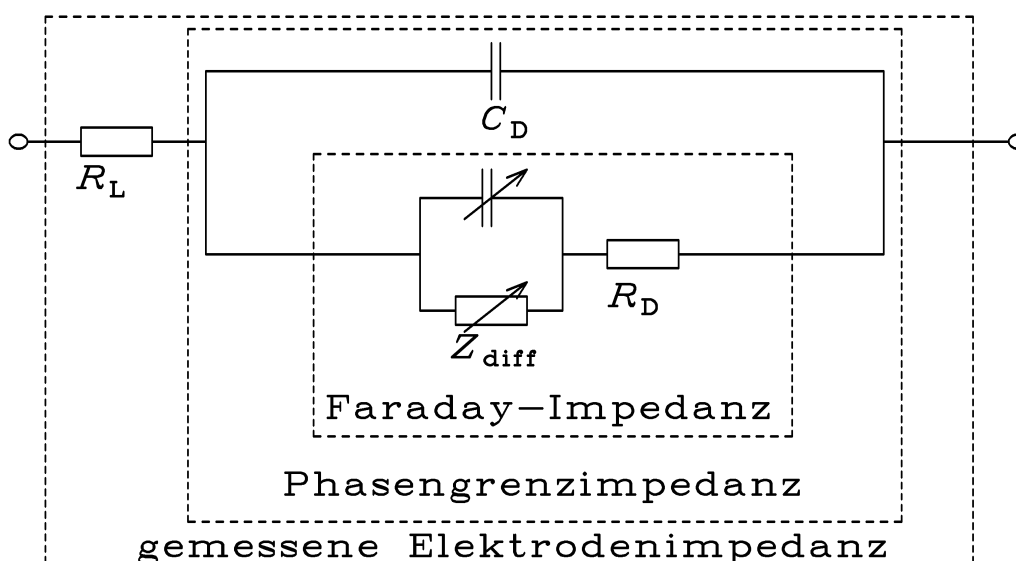
**Impedanzmessung kinetischer Daten****Aufgabenstellung**

Die Impedanz einer Platinelektrode in einer Elektrolytlösung, die ein Redoxsystem enthält, ist in einem weiten Frequenzbereich zu messen und mit dem Ziel der Ermittlung der Austauschstromdichte der Elektrodenreaktion auszuwerten.

**Grundlagen**

In einer potentiostatischen Dreielektrodenanordnung kann das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode mit einer Vielzahl von Signalen (Sollspannungen) moduliert werden. Als besonders leistungsfähig und aussagestark hat sich die Modulation mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude (wenige Millivolt) erwiesen. Die eingehende Auswertung der Phasen- und Amplitudenbeziehung zwischen der als Sollspannung vorgegebenen Modulation und des als Systemantwort fließenden Wechselstroms durch die Elektrode vermittelt den Zugang zu einer Vielzahl kinetischer Daten, die den Elektrodenprozeß einschließlich vor- und nachgelagerter Teilschritte (Diffusion, Adsorption, Reaktion etc.) beschreiben. Die kleine Amplitude der Modulationsspannung erlaubt dabei eine Vielzahl von annähernden Vereinfachungen in den mathematischen Beziehungen, die diese Teilschritte beschreiben.

Im einfachsten Fall einer Redoxelektrode besteht die Elektrodenreaktion aus dem Antransport der umzusetzenden Teilchen, dem folgenden Ladungsdurchtritt und ihrem Abtransport. Bei hohen Frequenzen der angelegten Wechselspannung (einige Kilohertz) können die Transportvorgänge bei der Auswertung in guter Näherung sogar vernachlässigt werden. Berücksichtigt man sie in der Auswertung trotzdem - und die zahlreichen zur Auswertung von Impedanzmessungen zur Verfügung stehenden Rechenprogramme erlauben dies in einfacher Weise - so kann für die weitere Deutung das von Randles vorgeschlagene und um eine Diffusionsimpedanz ergänzte Ersatzschaltbild verwendet werden.



Ersatzschaltbild einer einfachen Redoxelektrodenimpedanz.



Neben der anschaulichen, aus der Elektrotechnik entlehnten Deutung der Elektrodenimpedanz mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes haben sich andere Verfahren auf der Grundlage von Transferfunktionen, die die Elektrodenimpedanz beschreiben, etabliert. Sie entbehren der unmittelbaren Anschaulichkeit, im hier untersuchten Beispiel vermitteln sie außerdem keine weitergehenden Erkenntnisse.

## Ausführung

### Geräte und Chemikalien

wäßrige Lösung von 0,01 M  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  + 0,01 M  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  + 1 M  $\text{HClO}_4$

Impedanzmeßplatz und Meßzelle für Wechselspannungsmessungen

Platinkugelarbeits Elektrode

Platingegenelektrode

Platindrahtelektrode als Referenzelektrode

Inertgas

### Aufbau

Impedanzmeßgerät, Potentiostat und Meßzelle werden nach Anleitung verbunden.

### Versuchsablauf

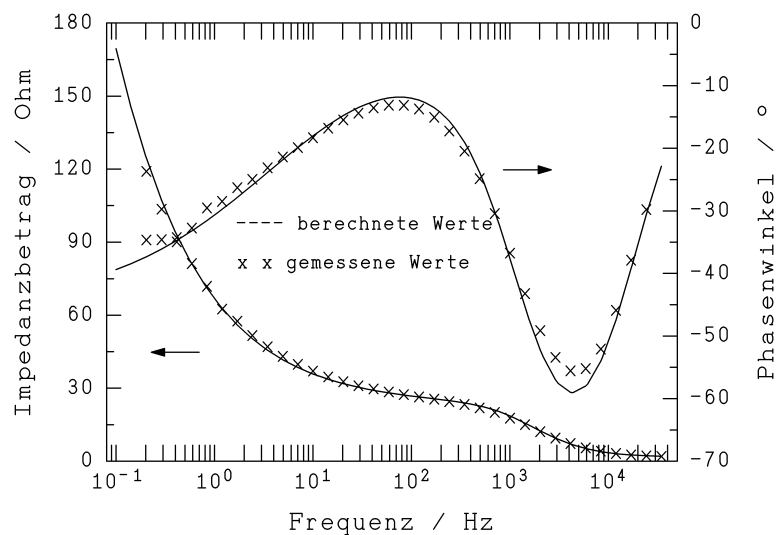
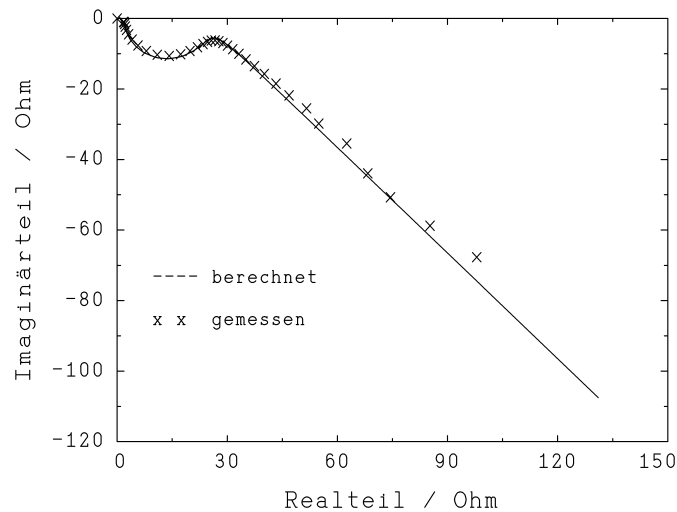
Die Elektrolytlösung wird zum Vertreiben darin gelösten Sauerstoffs intensiv mit Stickstoff oder Argon gesättigt. Zur Feststellung des einwandfreien elektrochemisch reproduzierbaren Zustandes der Elektrodenoberfläche wird ein zyklisches Voltammogramm aufgezeichnet. Falls es nicht Literaturangaben entspricht sollte durch Aktivieren der Elektrode mit zyklische Voltammetrie in einer Perchlorsäurelösung zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung ein Elektrodenzustand erzielt werden, der Literaturangaben entspricht. Oft genügt schon ein mehrfacher Potentialdurchlauf in der verwendeten Elektrolytlösung.

Die Impedanzmessung sollte den Frequenzbereich von ca. 1 Hz bis 100 kHz (oder dem oberen Grenzwert des verwendeten Impedanzmeßgerätes, wenn dieser Wert kleiner ist) stattfinden. Für die Auswertung kann das gezeigte Ersatzschaltbild verwendet werden.

### Auswertung

Das folgende Bild (oben) zeigt ein typisches Meßergebnis in der Ortskurvendarstellung; (unten) in der von Bode vorgeschlagenen Darstellung.

Für das dargestellte Ergebnis konnten folgende die Elektrodenimpedanz und die Redoxreaktion beschreibenden Daten ermittelt werden:  $R_D = 21,75 \Omega$ ,  $C_D = 5,8 \mu\text{F}$ . Daraus kann die Austauschstromdichte zu  $j_0 = 3,94 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  berechnet werden. Unter Berücksichtigung der geometrischen Oberfläche und der Konzentration folgt ein Wert der Standardaustauschstromdichte  $j_{00} = 0,394 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Diese Daten stellen keine zitierfähigen Literaturangaben dar.



Impedanz einer Platinelektrode in einer Lösung von  $0,01 \text{ M } ((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 0,01 \text{ M } (\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 1 \text{ M } \text{HClO}_4$  in Wasser,  $E = E_0$ ; Ortskurvendarstellung (oben) Bode-Diagramm (unten).

### Literatur

- R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998  
R. Holze: Impedanzmessungen an porösen Elektroden, Dissertation, Universität Bonn 1983