

## Zyklovoltammetrie (PCF 1/1)

### Kinetik elektrochemischer Reaktionen

#### Aufgabenstellung

1. Typische Ad- und Desorptionsprozesse an einer Platinelektrode in einer schwefelsauren Lösung sollen mittels zyklischer Voltammetrie identifiziert und erläutert werden. Bestimmen Sie die reale und geometrische Fläche der Platinarbeitslektrode.
2. Untersuchung der Kinetik des Redoxsystems  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  an einer Platinelektrode in 0.5 M wässriger Schwefelsäure. Bestimmen den Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  und die Austauschstromdichte  $j_0$ .

#### Grundlagen

Die zyklische Voltammetrie ist ein klassisches Untersuchungsverfahren der Elektrochemie, sie hat sich seit vielen Jahren als ein Standardverfahren zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung etabliert. Bei diesem Verfahren wird, wie schon aus dem Namen entnehmbar, das Elektrodenpotential  $E$  zyklisch zwischen zwei Grenzen mit konstanter Geschwindigkeit  $v = dE/dt$  verändert. Die dabei benutzte Sollspannung, die dem elektrochemischen System über ein als Potentiostat bezeichnetes Messgerät aufgeprägt wird, hat die Form eines Dreiecks. Die Methode wird daher auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet.

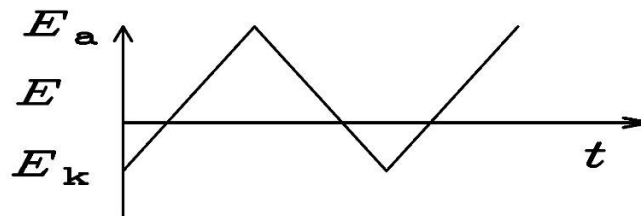


Abb.1.: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitslektrode bei der Dreiecksspannungsmethode.

Das Verfahren zählt zu den instationären Methoden. Um die erwünschte Veränderung des Elektrodenpotentials zu erreichen, müssen an der Phasengrenze entsprechend der Nernst-Gleichung Konzentrationsveränderungen erreicht werden. Dies wird bewirkt, indem durch die zu untersuchende Elektrode und eine weitere, als Gegen- oder Hilfelektrode bezeichnete Elektrode ein Strom geeigneter Stärke und Polarität geschickt wird, bis sich die Lösungszusammensetzung an der elektrochemischen Phasengrenze so eingestellt hat, dass das Potential der Arbeitslektrode vom Potentiostaten gegen die stromlose Bezugslektrode gemessen gleich dem Wert der Sollspannung ist. Die Verwendung von drei Elektroden (Arbeits- (AE, WE), Bezugs- (BE, RE) und Gegenelektrode (GE, CE)) hat der Messanordnung (nicht etwa der Methode) zum Namen "Dreielektrodenanordnung" verholfen. Eine Aufzeichnung von Elektrodenpotential (ersatzweise auch der Sollspannung, beide sind im Fall idealer Regeleigenschaften des Potentiostaten ja gleich) und fließendem Strom liefert ein als zyklisches Voltammogramm (oder "Dreiecksspannungsdiagramm") bezeichnetes Bild. Aus ihm sind charakteristisch Potentiale zu entnehmen, bei denen an der Elektrode Prozesse (Oxidation, Reduktion, Metallauflösung, Adsorption, Desorption)

einsetzen. Typische Anwendungsgebiete der zyklischen Voltammetrie liegen u.a. in der Aufnahme von Deckschichtdiagrammen, der Untersuchung von Redoxsystemen und der Metallabscheidung.

Aus Zyklovoltammogrammen (CV – cyclic voltammogram) lassen sich Informationen über die Thermodynamik von Redoxsystemen und die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie angekoppelten chemischen Reaktionen erhalten. Eine genauere Analyse der Bilder vor allem nach einer systematischen Variation der verschiedenen einstellbaren experimentellen Parameter erlaubt außerdem den Zugang zu einer Vielzahl weiterer Daten des elektrochemischen Systems. Weiterhin wird die zyklische Voltammetrie zur Aufklärung komplexer Reaktionsfolgen angewendet; diese Aufgabenstellung wird auch z.B. mit der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode und der Methode der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie bearbeitet. Die Dreieckspannungsmethode eignet sich wegen des geringen Aufwands auch für kinetische Messungen an Redoxsystemen.

Um die kinetischen Daten  $j_0$  und  $\alpha$  zu bestimmen, muss der Stofftransport zu einer ruhenden Elektrode in ungerührter Lösung rechnerisch behandelt werden. Dieser erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Einzelheiten zu diesen sehr umfangreichen Rechnungen sind in der Literatur nachzulesen. An dieser Stelle wird lediglich ein Zusammenhang zwischen den experimentellen Beobachtungen und den zu bestimmenden Größen hergestellt.

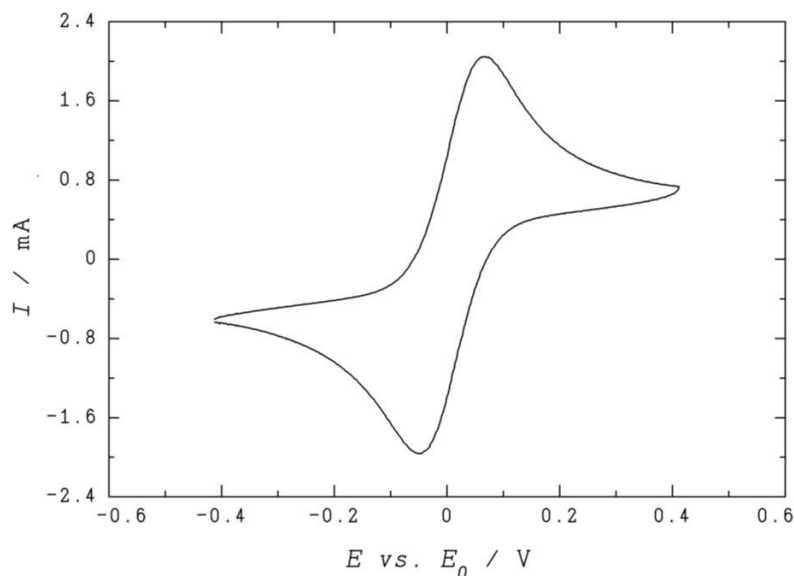


Abb. 2: Zyklovoltammogramm eines Redoxsystems bei einmaligem Potentialdurchlauf.

Charakteristisch sind:

- die Höhe der beiden Strompeaks ( $i_p$ )
- die Differenz der Peakpotentiale ( $\Delta E_p$ )

Die Theorie (Randles–Ševčík Gleichung) ergibt folgenden Zusammenhang zwischen der Höhe des Peakstroms  $i_p$  und der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs ( $v = dE/dt$ )

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot (1 - \alpha)^{1/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot c_{o,ox} \cdot v^{1/2}$$



Die Auftragung von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  ergibt eine Gerade, aus deren Steigung der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  berechnet werden kann. Die Messung der Differenz der Peakpotentiale  $\Delta E_p$  kann zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  herangezogen werden. Aus  $k_0$  erhält man die Austauschstromdichte  $j_0$ .

$$j_0 = F \cdot k_0 \cdot c_{ox}^\alpha \cdot c_{red}^{(1-\alpha)}$$

Die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  steht im Zusammenhang mit der Funktion Y

Y	$\Delta E_p / \text{mV}$	Y	$\Delta E_p / \text{mV}$
35,5	61	1,8	84
12,4	63	1,33	92
10,6	64	0,89	105
8,9	65	0,62	121
7,1	66	0,44	141
5,3	68	0,18	212
3,5	72		

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  erhält man aus dem ermittelten Wert für Y über die folgende Gleichung:

$$Y = \frac{\left[ \left( \frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \right]^\alpha \cdot k_0}{\sqrt{D_{ox} \cdot v \frac{n \cdot F}{R \cdot T}}}$$

Mit  $D_{ox} = D_{red}$  kann die Gleichung vereinfacht werden. Als Umkehrpotentiale der "Dreiecksspannung" werden in wässriger Lösung meist die Potentiale der beginnenden anodischen Sauerstoffentwicklung und der kathodischen Wasserstoffentwicklung gewählt oder Potentiale, die außerhalb der Redoxpeaks liegen.

Im Versuch sollen zunächst Deckschichtdiagramme einer Platinelektrode im Kontakt mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung aufgenommen und interpretiert werden. Anschließend sollen die bei Zugabe einer elektrochemisch aktiven Substanz (Eisenredoxsystem) auftretenden Veränderungen der CVs ausgewertet werden.

### Kontrollfragen

1. Nennen Sie mindestens 3 elektrochemische Messmethoden neben der Zyklovoltammetrie. In welche Oberkategorie gehört die zyklische Voltammetrie?
2. Erläutern Sie die Unterschiede und den Aufbau von Elektroden 1. und 2. Art. Nennen Sie mindestens 3 Elektroden 2. Art, ihre Zusammensetzung und elektrochemisches Potential.
3. Erläutern Sie den Aufbau und den Vorteil einer Dreielektrodenanordnung.
4. Können Sie Redoxpotentiale aus den CVs der entsprechenden gelösten Substanzen entnehmen? Erläutern Sie warum nicht bzw. falls ja wie diese bestimmt werden.
5. Wie und warum unterscheiden sich geometrische und wahre Elektrodenoberfläche?
6. Erläutern Sie die Begriffe reversibler, quasi-reversibler und irreversibler Elektronendurchtritt. Welche Unterschiede ergeben sich im CV?



## Durchführung

### Geräte und Chemikalien

Potentiostat (Biologic SP-50)

PC als Steuereinheit (mit Software EC-Labs von Biologic)

2 Platinelektroden

1 gesättigte Kalomelreferenzelektrode (SCE – Saturated Calomel Electrode)

0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Entionisiertes Wasser

FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O (M=278,01 g/mol)

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·x H<sub>2</sub>O (M=399,88 g/mol)

### Versuchsablauf

#### Vorbereitung:

Wiegen Sie die entsprechenden Mengen der Eisensulfate für 100 mL einer Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Lösung (jeweils 0,005 M) ein und lösen Sie die Salze in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### Teil 1: Aufnahme von Deckschichtdiagrammen

Die Messzelle wird mit 0,5 M Schwefelsäure gefüllt, als Arbeits- und Gegenelektrode werden Platin-Elektroden und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode eingesetzt. **Beachten Sie den Potentialunterschied der Kalomelektrode gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE - reversible hydrogen electrode)!** Vor der Aufnahme des Deckschichtdiagramms wird etwa 10 Minuten mit Stickstoff oder Argon gespült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Die Messung selbst wird in ruhender Lösung vorgenommen.

Starten Sie die Software EC-Labs von Biologic und stellen Sie die Verbindung zum Potentiostaten her (Grüner Punkt neben dem Gerätenamen). Starten Sie eine neue Messmethode mit CV (cyclic voltammetry) und geben Sie die entsprechenden Parameter im Reiter „parameter settings“ ein. Das Modifizieren der Werte wird durch den Button mit dem Schlüsselsymbol freigeschaltet. Beachten Sie, dass der Wert für Repeat der Zahl der Wiederholungen nach dem ersten Scan entspricht. Für 10 Zyklen müsste also Repeat=9 sein. Wenn sie alle Einstellungen angepasst haben wird die Messung mit dem grünen Pfeil gestartet. Es öffnet sich ein Fenster, um den Speicherort und Namen der Datei anzulegen. Fügen Sie einen neuen Ordner für die Praktikumsgruppe ein und benennen Sie Ihre Messungen eindeutig für die spätere Auswertung.

Am Ende können Sie über den Reiter Experiment→Export as Tex (Oder Ctrl+T) Ihre Ergebnisse als Textdateien exportieren und auf einem USB-Stick oder per Mail sichern.

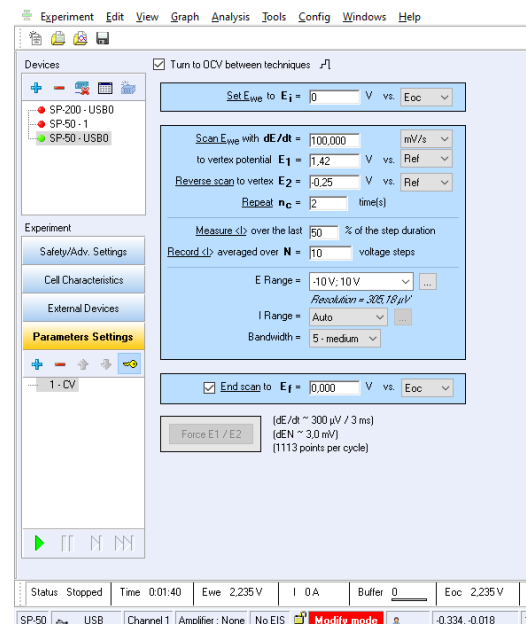


Abb. 3 Beispielbild für die Einstellung der CV Parameter in EC-Labs



Um eine reproduzierbar aktive Oberfläche der Arbeitselektrode zu erhalten, wird diese vorher durch 50 schnelle Zyklen ( $\nu = 1 \text{ V/s}$ ) im Bereich  $20 < E_{\text{RHE}} < 1660 \text{ mV}$  aktiviert. (Startpotential  $20 \text{ mV vs. RHE}$ , anodische Richtung)

Ein typisches CV zeigt folgende Abbildung:

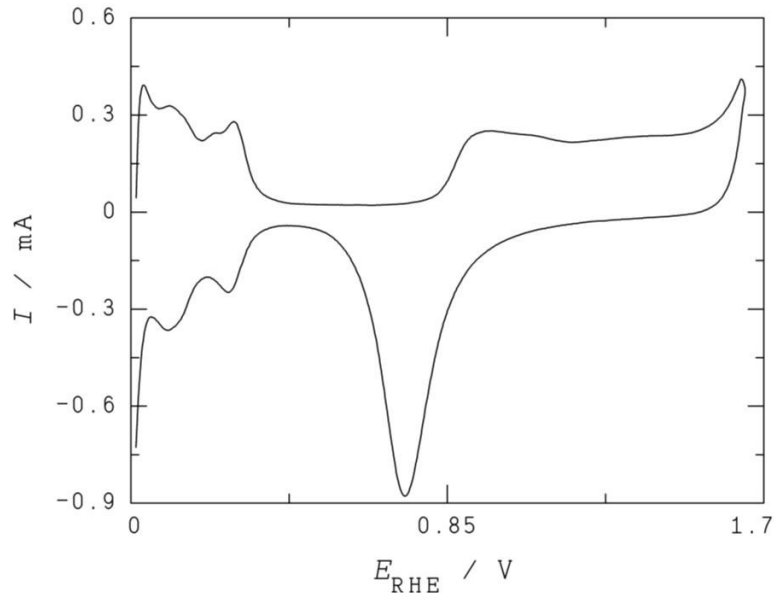


Abb. 4 Zyklovoltammogramm von Platin in  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$ ,  $\text{N}_2$ -gespült.

Zeichnen Sie für 5 Zyklen den Bereich von ca.  $20 < E_{\text{RHE}} < 800 \text{ mV}$  bei größerer Auflösung getrennt auf. (Startpotential  $20 \text{ mV vs. RHE}$ , anodische Richtung) Anschließend soll der Doppelschichtbereich (ca.  $400 < E_{\text{RHE}} < 650 \text{ mV}$ , individuell festlegen!) aufgezeichnet werden. Die Spannungsanstiegsgeschwindigkeit wird von  $200 - 1000 \text{ mV/s}$  in  $200 \text{ mV}$  Schritten variiert. Dabei sollten jeweils 5 Zyklen aufgezeichnet werden.

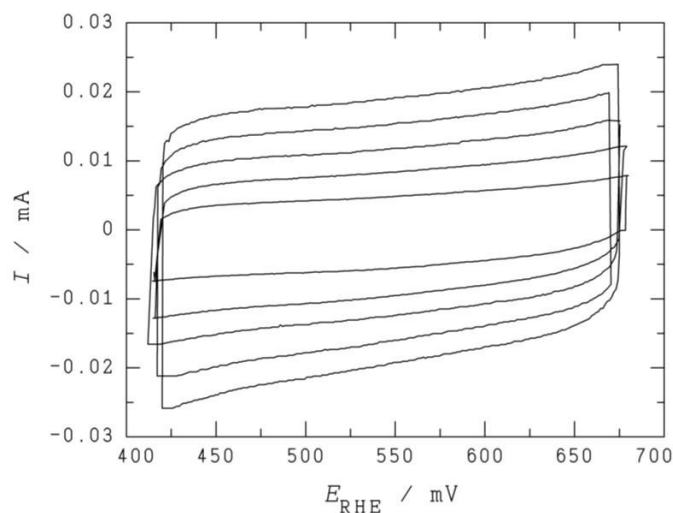


Abb. 5 CVs im Doppelschichtbereich bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten



## Teil 2: Untersuchung der Kinetik des Eisen-Redoxsystems

In diesem Versuch wird das System  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  an Pt in 0,5 M Schwefelsäure untersucht. Die Diffusionskoeffizienten sind wie folgt bekannt:

$$D_{\text{red}} = 5,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}; D_{\text{ox}} = 4,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Die Zelle wird mit 0,005 M  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung gefüllt. Die Lösung wird ca. 10 min mit Argon oder Stickstoff entlüftet. Anschließend werden CVs (jeweils 5 Zyklen) im Bereich  $400 < E_{\text{RHE}} < 1200$  mV mit verschiedenen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten aufgenommen (Startpotential 400 mV vs. RHE, anodische Richtung,  $v = 100, 200, 400, 600, 800$  und  $1000$  mV/s).

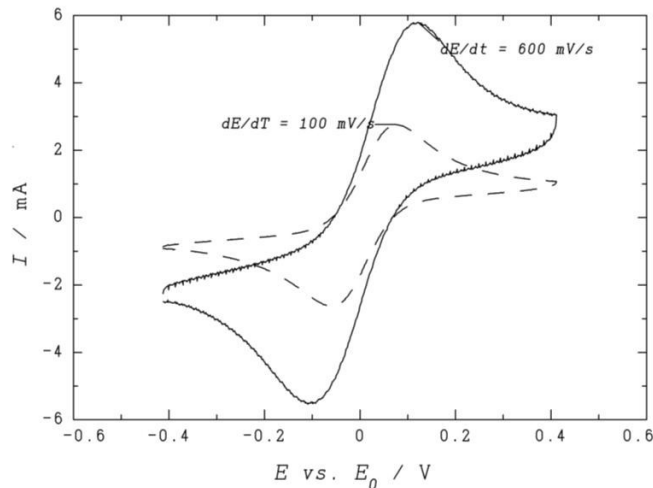


Abb. 6. CVs des Eisenredoxsystems bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten.

### Auswertung

#### 1. Export notwendiger Daten

Nutzen Sie die Exportfunktion (Ctrl+T) der Software EC-Labs, um Ihre Messdaten als Textdateien für die weitere Auswertung zu exportieren. Die grafische Auswertung (Peakhöhen, Peakflächen, Regressionskurven) kann beispielsweise mittels Origin erfolgen. Sichern Sie Ihre Messdaten auf Ihrem eigenen USB-Stick oder per E-Mail.

#### 2. Aufnahme des Deckschichtdiagramms einer Pt-Elektrode

$$\text{Bereich } 20 < E_{\text{RHE}} < 1620 \text{ mV}$$

Das Potential hat den Bereich zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung durchlaufen. Im anodischen Durchlauf wird zunächst die Wasserstoffbelegung der Oberfläche oxidiert. Die zwei ausgeprägten Stromspitzen entsprechen mindestens zwei Arten atomar adsorbierten Wasserstoffs  $\text{H}_{\text{ad}}$ . Zwischen  $350 < E_{\text{RHE}} < 800$  mV fließt nur der Ladestrom für die Doppelschicht. Etwa bei  $E_{\text{RHE}} = 800$  mV beginnt die Ausbildung der Sauerstoff-Chemisorptionsschicht. Um  $E_{\text{RHE}} = 1600$  mV setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein. Im kathodischen Rücklauf wird die Sauerstoff-Belegung mit einer Überspannung von mehreren 100 mV reduziert. Ab  $E_{\text{RHE}} = 350$  mV belegt sich die Oberfläche wieder mit atomarem Wasserstoff.



Bereich  $20 < E_{\text{RHE}} < 800 \text{ mV}$

Die vergrößerte Aufnahme dieses Teils des Deckschichtdiagrammes ermöglicht die Bestimmung der tatsächlichen Oberfläche der Elektrode und des Rauigkeitsfaktors  $R_f$ . Dazu wird die kathodische Wasserstoffladung  $Q_{\text{H}}^*$ , welche der Fläche unter der Kurve (Wasserstoff-Adsorptionsbereich) von  $20 < E_{\text{RHE}} < 360 \text{ mV}$  entspricht, bestimmt. Daraus wird die Wasserstoffladung  $Q_{\text{H}}$  für die Bildung von  $\text{H}_{\text{ad}}$  zwischen  $20 < E_{\text{RHE}} < 360 \text{ mV}$  abzüglich der 2,25-fachen anodischen Doppelschichtaufladung  $Q_{\text{CD}}$  zwischen  $480 < E_{\text{RHE}} < 640 \text{ mV}$  berechnet; diese Korrektur eliminiert den Beitrag des kapazitiven Ladestroms während der  $\text{H}_{\text{ad}}$ -Bildung.

Mit Werten aus einer typischen Messung ergibt sich für die Wasserstoffladung:

$$Q_{\text{H}} = Q_{\text{H}}^* - 2,25 \cdot Q_{\text{CD}} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ As} - 2,25 \cdot 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ As} = 8,47 \cdot 10^{-4} \text{ C}$$

Geht man davon aus, dass in dem Bereich von  $20 < E_{\text{RHE}} < 360 \text{ mV}$  90 % der Platin-Oberflächenatome ein Wasserstoff tragen (entspricht einem Bedeckungsgrad von 0,9), und legt man einen Wert von  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$  zugrunde (ergibt sich aus der Zahl der Platin-Atome pro Flächeneinheit =  $1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und der Elementarladung =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ), so ergibt sich für die tatsächliche Oberfläche ein Wert von  $4,52 \text{ cm}^2$ .

Der Rauigkeitsfaktor ist der Quotient aus wahrer und geometrischer Oberfläche. Mit einer geometrischen Oberfläche von  $2,2 \text{ cm}^2$  folgt also für den Rauigkeitsfaktor:  $R_f = 2,05$ .

Bereich  $400 < E_{\text{RHE}} < 650 \text{ mV}$  (Doppelschichtbereich).

Bei  $E_{\text{RHE}} = 500 \text{ mV}$  werden die zu den jeweiligen Spannungsanstiegsgeschwindigkeiten gehörenden Stromwerte abgelesen und gegen  $v$  aufgetragen. Man erhält eine Gerade, d.h. die Deckschichtströme sind proportional zur Anstiegsgeschwindigkeit des Potentials. Die Doppelschicht entspricht also dem Bild eines aufgeladenen Plattenkondensators.

### 3. Auswertung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redoxsystems

Die Auftragung der anodischen Peakströme (in A) des jeweils 5. Zyklus gegen  $v^{1/2}$  (in  $(\text{V/s})^{1/2}$ ) sollte eine Ursprungsgerade ergeben. Anhand der vorgegebenen Daten aus der Tabelle wird eine Kalibrierkurve erstellt. Nach der Messung von  $\Delta E_p$  bestimmen Sie den zugehörigen Y-Wert und berechnen daraus  $k_0$  und  $j_0$ . Vergleichen Sie ihre Ergebnisse mit aus der Literatur zugänglichen Resultaten.

Die Versuchsbeschreibung ist adaptiert nach R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2001.

### Literatur

- R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998.
- R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2001.
- C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 2005.