

## PCF 1/1 – Zyklovoltammetrie

### Kinetik elektrochemischer Reaktionen

#### Aufgabenstellung

1. Typische Ad- und Desorptionsprozesse an einer Platinelektrode in 1 M Perchlorsäure sollen mittels zyklischer Voltammetrie identifiziert und erläutert werden. Bestimmen Sie die reale und geometrische Fläche der Platinarbeitslektrode, sowie deren Rauigkeitsfaktor  $R_f$ . Dabei sollen drei verschiedene Auswertemethoden zur Bestimmung der realen Oberfläche verglichen werden.
2. Untersuchen Sie bei Zugabe einer elektrochemisch aktiven Substanz (Eisenredoxsystem) die auftretenden Veränderungen der Zyklovoltammogramme. Untersuchen Sie die Kinetik des Redoxsystems  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  an einer Platinelektrode in 1 M Perchlorsäure. Bestimmen den Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  und die Austauschstromdichte  $j_0$ .

#### Einführung

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 das Elektrodenpotential  $E$  zyklisch zwischen zwei Grenzen mit konstanter Potentialänderungsgeschwindigkeit (scan rate)  $v = dE/dt$  verändert. Die dabei verwendete 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.

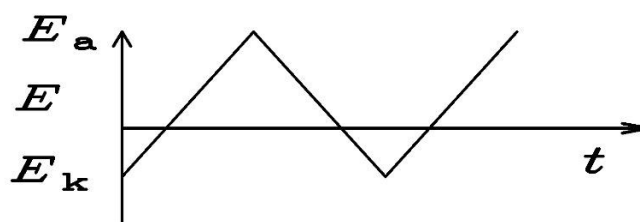


Abbildung 1: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Dreiecksspannungsmethode.

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.

### **Grundlagen**

Das Verfahren zählt zu den instationären Methoden, da sich das Potential kontinuierlich ändert. 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 untersuchende Elektrode und eine weitere, als Gegen- oder Hilfselektrode 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 Arbeitselektrode vom Potentiostaten gegen die stromlose Bezugselektrode 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 gleich) und fließendem Strom liefert ein als zyklisches Voltammogramm (oder "Dreiecksspannungsdiagramm", engl. CV – cyclic voltammogram) bezeichnetes Bild. Aus ihm sind charakteristische Potentiale zu entnehmen, bei denen an der Elektrode Prozesse (z.B. 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 lassen sich Informationen über die Thermodynamik von Redoxsystemen, Energieniveaus von HOMOs und LUMOs 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, vor allem 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.

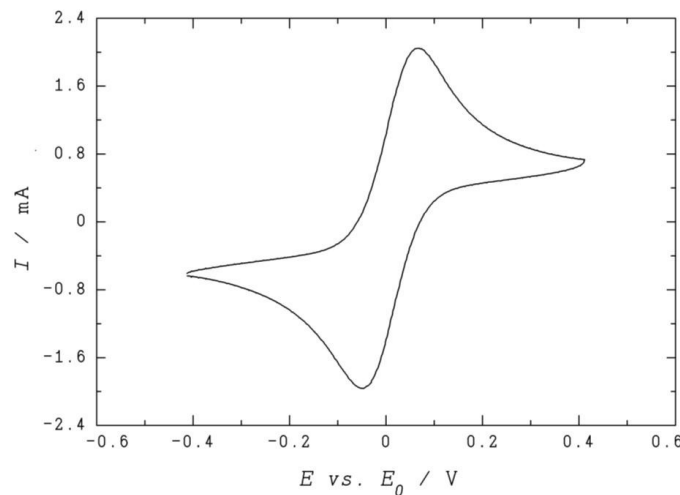


Abbildung 2: Zyklovoltammogramm eines Redoxsystems bei einmaligem Potentialdurchlauf.

### Hashtags zur Vorbereitung

Umrechnung elektrischer in thermodynamische Größen, Nernst-Gleichung, Randles-Sevcic-Gleichung, Referenzelektrode

### 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 jeweiligen Bestandteile/Zusammensetzung und elektrochemisches Potential.
3. Erläutern Sie kurz den Aufbau und den Vorteil einer Dreielektrodenanordnung.
4. Können Sie Redoxpotentiale aus den Zyklovoltammogrammen 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 (elektrochemisch). Wie unterscheiden sich typischerweise die Zyklovoltammogramme voneinander?

### **Durchführung**

#### **Geräte und Chemikalien**

- Potentiostat (Biologic SP-50, SP-50e oder SP-200)
- PC als Steuereinheit (mit Software EC-Labs von Biologic)
- 2 Platinelektroden
- 1 Ag/AgCl Referenzelektrode
- 1 M Perchlorsäure
- Entionisiertes Wasser
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $M=278,01 \text{ g/mol}$ )
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $M=399,88 \text{ g/mol}$ )

## Versuchsablauf

### Vorbereitung

Wiegen Sie die entsprechenden Mengen der Eisensulfate für 100 mL einer  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung (jeweils 0,005 M) ein und lösen Sie die Salze in 1 M Perchlorsäure.

### Teil 1: Aufnahme von Deckschichtdiagrammen

Die Messzelle wird mit 1 M Perchlorsäure gefüllt, als Arbeits- und Gegenelektrode werden Platin-Elektroden und eine Ag/AgCl Referenzelektrode eingesetzt. **Beachten Sie den Potentialunterschied gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE - reversible hydrogen electrode)!** Vor der Aufnahme des CVs wird 15 Minuten mit Stickstoff 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 eingestellt. 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. **!Achtung, die Messung startet sofort, nach dem Speichern des Namens!**

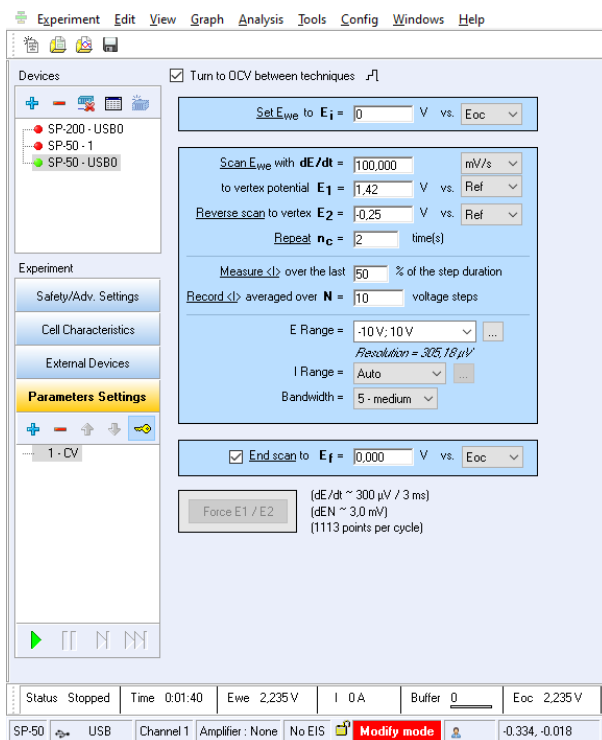


Abbildung 3: Symbolbild für die Einstellung der Parameter in EC-Labs

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

Ein typisches CV für Platin in saurer Lösung zeigt folgende Abbildung:

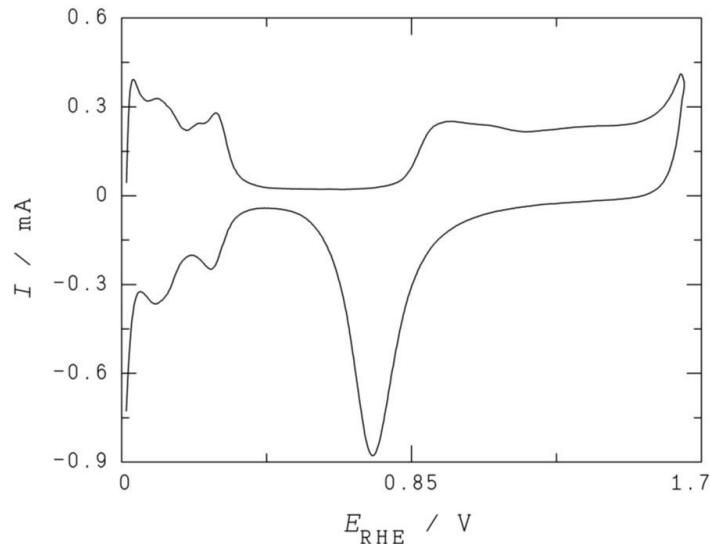


Abbildung 4: Zyklovoltammogramm von Platin in  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$ ,  $\text{N}_2$ -gespült.

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 selbst festlegen!) aufgezeichnet werden. Die Spannungsanstiegsgeschwindigkeit wird von  $20 - 100 \text{ mV/s}$  in  $20 \text{ mV}$  Schritten und von  $200 - 1000 \text{ mV/s}$  in  $200 \text{ mV}$  Schritten variiert. Dabei sollten jeweils 5 Zyklen aufgezeichnet werden.

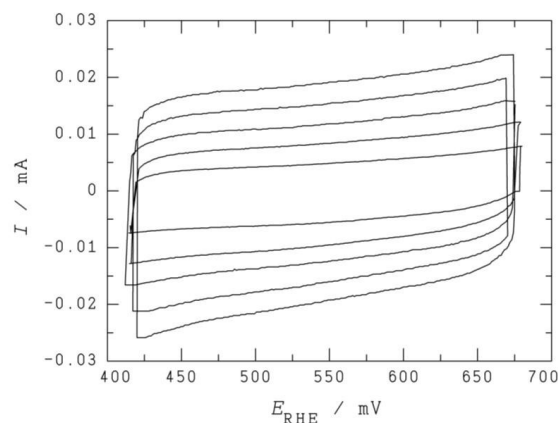


Abbildung 5: CVs im Doppelschichtbereich bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten

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

Im zweiten Versuchsabschnitt wird das System  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  an Pt in 1 M Perchlorsäure untersucht.

Die Zelle wird mit 0,005 M  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung gefüllt. Die Lösung wird 15 min mit Stickstoff gespült. 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,  $v = 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 400, 600, 800$  und  $1000$  mV/s).

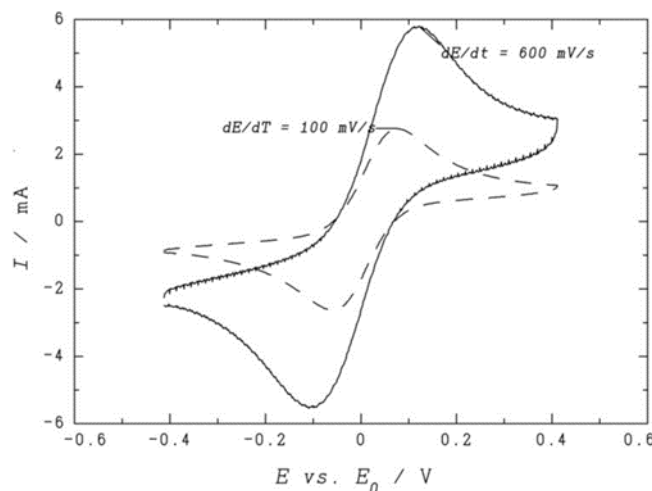


Abbildung 6: CVs des Eisenredoxsystems bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten.

## Auswertung

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

*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.*

### 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 (Peakhöhe, Peakfläche, Regressionskurve) sollte mittels Origin erfolgen. Sichern Sie Ihre Messdaten auf Ihrem eigenen USB-Stick oder per E-Mail.

Die Auswertung sollte mit dem letzten vollständigen sinnvollen Messzyklus erfolgen.

## 2. Aufnahme des Deckschichtdiagramms einer Pt-Elektrode

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

Das Potential soll den Bereich zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung durchlaufen. Im anodischen Durchlauf wird zunächst die Wasserstoffbelegung der Oberfläche desorbiert. Die zwei ausgeprägten Stromspitzen entsprechen mindestens zwei Arten atomar adsorbierten Wasserstoffs  $H_{ad}$ . Im Bereich ca.  $350 < E_{RHE} < 800 \text{ mV}$  fließt ein geringer Strom für die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Etwa bei  $E_{RHE} = 800 \text{ mV}$  beginnt die Ausbildung einer Platinoxidschicht. Um  $E_{RHE} = 1600 \text{ mV}$  setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Im kathodischen Rücklauf wird die Oxidschicht mit einer Überspannung von mehreren 100 mV reduziert. Ab  $E_{RHE} = 350 \text{ mV}$  belegt sich die Oberfläche wieder mit atomarem Wasserstoff.

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

Die vergrößerte Aufnahme dieses Teils des Deckschichtdiagrammes ermöglicht die Bestimmung der tatsächlichen Oberfläche der Elektrode und des Rauigkeitsfaktors  $R_f$ . Dazu wird die anodische Wasserstoffladung  $Q_H$ , welche der Fläche unter der Kurve (Wasserstoff-Desorptionsbereich) von ca.  $20 < E_{RHE} < 360 \text{ mV}$  entspricht, bestimmt. Nutzen Sie eine entsprechend sinnvolle Basislinie für die Integration, um den Anteil des kapazitiven Ladestroms zu korrigieren. Nutzen Sie eine Auftragung über der Zeit oder beim CV nur die Darstellung des anodischen Stroms.

Bestimmen Sie die tatsächliche Oberfläche unter der Annahme, dass im Bereich von  $20 < E_{RHE} < 360 \text{ mV}$  90% der Platin-Oberflächenatome ein Wasserstoff tragen (Bedeckungsgrad von 0,9) und einer Ladungsdichte von  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$  (ergibt sich aus der Zahl der Platin-Atome pro Flächeneinheit  $= 1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und der Elementarladung  $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ).

Der Rauigkeitsfaktor ist der Quotient aus wahrer und geometrischer Oberfläche.

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

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



Plattenkondensators. Im Fall von Pt beträgt die berichtete Doppelschichtkapazität:  $C_{DL} = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .<sup>[1]</sup> Unter Verwendung dieser Angabe ist die wahre Oberfläche aus der Doppelschichtladung, als dritte Möglichkeit, zu bestimmen.

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

Zwei charakteristische Größen zur Auswertung eines CV sind die Höhe der Strompeaks ( $i_p$ ) und die Differenz der Peakpotentiale ( $\Delta E_p$ ).

Die Randles–Ševčík Gleichung beschreibt 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  $\Delta E_p$  wiederum 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. Alternativ sind die Diffusionskoeffizienten wie folgt bekannt:  $D_{red} = 5,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{ox} = 4,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [2]

Betrachten Sie bei der Auswertung der CVs die Ergebnisse bei niedrigerer Scanrate und höherer Scanrate (ab 100 mV/s) getrennt. Die Auftragung der anodischen Peakströme (in A) des jeweils 5. Zyklus gegen  $\nu^{1/2}$  (in (V/s)<sup>1/2</sup>) 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.

#### 4. 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.

Hinweise dazu finden Sie beispielsweise in folgendem Dokument.

<https://www.tu-chemnitz.de/physik/FPRAK/Grundsatz/Literatur/HinweiseFehlerbetrachtung.pdf>

Biologic SP-50e

	Control	Measurement
<b>Voltage</b>		
Ranges	$\pm 10$ V	$\pm 2.5$ V, $\pm 5$ V, $\pm 10$ V
Accuracy	< 0.1 % FSR* (20 mV)	< 0.1 % FSR* (20 mV)
<b>Current</b>		
Ranges	$\pm 10$ $\mu$ A to $\pm 1$ A (6 ranges). Automatic current range available.	
Accuracy	< 0.1 % FSR* (min 20 nA)	

\*FSR=Full Scale Range

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

#### Literatur

[1] T. Pajkossy, D.M. Kolb, Electrochimica Acta 46 (2001) 3063–3071

[2] R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2001

R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998.

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 2005.