

Cyclovoltammetrie

Grundlagen zum Versuch

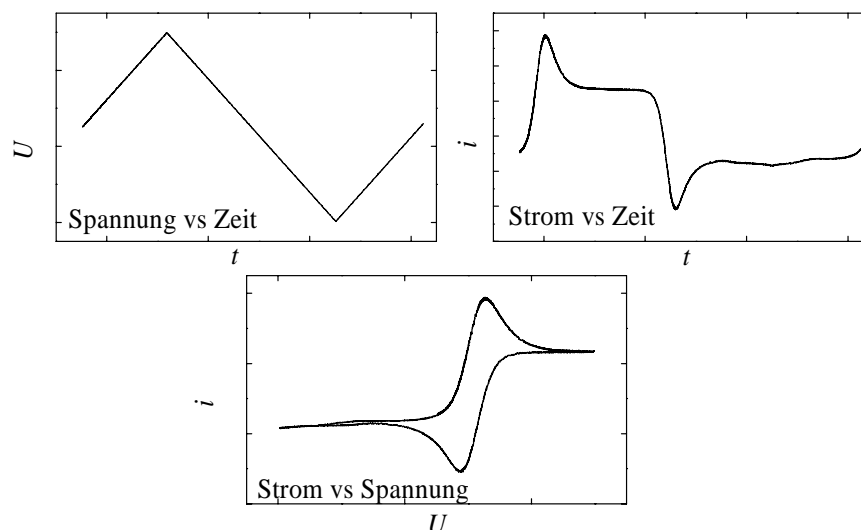
Komponenten

- Potentiostat
- Funktionsgenerator
- Messzelle
- Platin-Elektroden
- gesättigte Kalomel-Referenzelektrode

1 Theoretischer Teil

1.1 Prinzip der Cyclovoltammetrie

In cyclovoltammetrischen Messungen wird an die Elektrode von Interesse – der **Arbeitselektrode** – eine **Dreiecksspannung** angelegt. Der Strom i , der nötig ist, um diese Spannung U (bzw. dieses Potenzial ϕ) aufrecht zu erhalten, wird registriert und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Sofern in dem gewählten Potenzialbereich elektrochemische Reaktionen ablaufen, werden Stromspitzen beobachtet.



Diese Stromspitzen können genutzt werden, um die Art der ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren, um die Konzentrationen der Reaktanden und u. U. die Art der elektroaktiven Spezies selbst zu bestimmen.

1.2 Potentiostatische Messungen

Potentiostatische Messungen werden zumeist in einer „**Drei-Elektroden-Anordnung**“ durchgeführt. An der „**Arbeits-elektrode**“ laufen die Reaktionen von Interesse ab. Sie besteht oft aus einem inerten Edelmetall wie Platin oder Gold. V

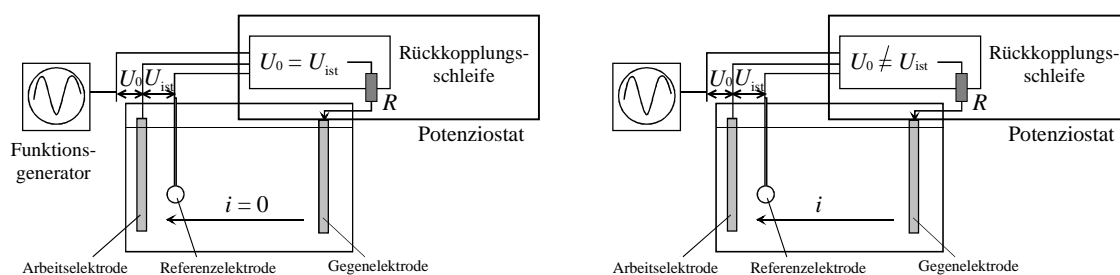
Von einem Funktionsgenerator wird eine Sollspannung U_0 zwischen der Arbeits- und einer nicht polarisierbaren „**Referenzelektrode**“ angelegt. Die Referenzelektrode ist im Regelfall eine Elektrode zweiter Art, z.B. eine gesättigte Kalomelektrode oder eine Silber-Silberchlorid-Elektrode mit konstantem Potenzial. Sie dient sozusagen als „Potenzial-Nullpunkt“.

Sobald an der Arbeits-elektrode eine elektrochemische Reaktion abläuft, verändert sich die Spannung U_{ist} zwischen Arbeits- und Referenzelektrode nach dem Ohmschen Gesetz:

$$U = RI \quad (1)$$

Um die Spannung wieder an das gewünschte Sollpotenzial anzugleichen, wird nun ein Strom von der „**Gegenelektrode**“ zur Arbeits-elektrode geschickt. Dabei ist es wichtig, dass durch die Referenzelektrode kein Stromfluss erfolgt. Ansonsten wird das Potenzial der Referenzelektrode verändert, was Fehler in der Messung verursacht.

Die Gegenelektrode ist häufig aus demselben Metall wie die Arbeits-elektrode gefertigt. Bei Verwendung unterschiedlicher Metalle besteht bei längeren Versuchszeiten die Gefahr, dass sich geringe gelöste Mengen fremdartigen Metalls auf der Arbeits-elektrode niederschlagen und so die Oberflächeneigenschaften verändern.



1.3 Einflussgrößen

Kritische Parameter bei cyclovoltammetrischen Messungen müssen wegen der Empfindlichkeit der Methode verstanden und bei der Wahl der Versuchsbedingungen berücksichtigt werden. Ansonsten kann die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr schlecht sein.

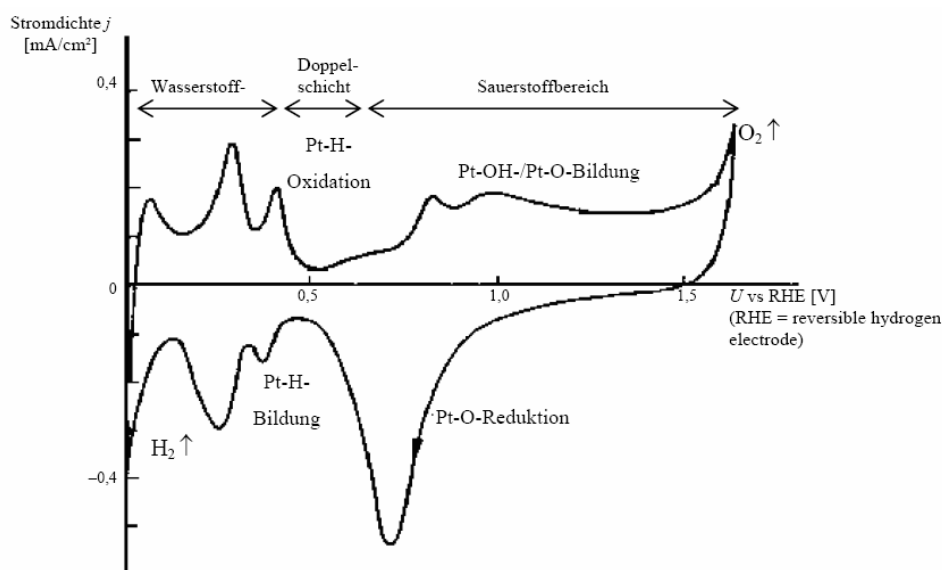
Wichtige Einflussgrößen sind: die Reinheit des Elektrolyten und der eingesetzten Substanzen, das Elektrodenmaterial, die Wahl der Potenzialumkehrpunkte und die Potenzialvorschubgeschwindigkeit.

Die Potenzialvorschubgeschwindigkeit während der Messung sollte nicht zu langsam sein, damit die Elektroden während des Potenzialdurchlaufs nicht deaktiviert werden. 10 bis 30 mV/s sollten mindestens gewählt werden.

Um die Elektroden vor der Messung zu reinigen und zu aktivieren, werden sie vor der Messung elektrochemisch gereinigt. Dazu wird die Spannung sehr langsam zwischen den Potenzialen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung hin- und hergefahren. Eventuell vorliegende Verunreinigungen werden dabei oxidiert / reduziert und die Metalloberflächen rekristallisiert.

1.3 Deckschichtdiagramme

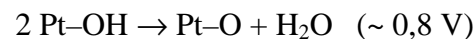
In Abwesenheit elektroaktiver Spezies werden Cyclovoltammogramme beobachtet, in denen die Ströme aus dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Deckschichten resultieren. Gut reproduzierbare Ergebnisse liefert entlüftete 1 N KOH-Lösung an Platin bei 20 °C mit einer Potenzialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s:



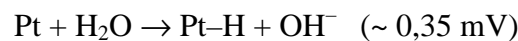
Bei einem Potenzial von 0,5 V vs RHE fließt in positiver Potenzialvorschubrichtung nur ein geringer Strom. Dieser wird zur **Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht** benötigt. Die minimal Stromdichte j_c lässt sich leicht mit der **Kapazität der Doppelschicht** verknüpfen.

$$j_c = C_d \frac{d\varphi}{dt} \quad (2) \quad \begin{array}{l} C_d: \text{differentielle Doppelschichtkapazität} \\ \varphi: \text{Potenzial} \end{array}$$

Die anderen Ströme resultieren aus Reaktionen bei der Bildung und Abreaktion von Wasserstoff- und Sauerstoff-Adsorptionsschichten. Im **Sauerstoffbereich** bildet sich im Hinlauf zunächst eine Sauerstoff-Chemiesorptionsschicht:



Schließlich setzt bei etwa 1,6 V Sauerstoffentwicklung ein. Im Rücklauf wird die Sauerstoffdeckschicht wieder reduziert. Nach einem kurzen Doppelschichtbereich wird eine **Wasserstoffbelegung** ausgebildet:



Bei stark negativen Potenzialen wird schließlich Wasserstoff gebildet.

Aus der geflossenen Ladung im Intervall $d\varphi$ lässt sich die **differentielle Deckschichtkapazität** C^d berechnen.

$$C^d(\varphi) = \frac{dQ}{d\varphi} = \frac{j dt}{d\varphi} = \frac{j(\varphi)}{v} \quad (3)$$

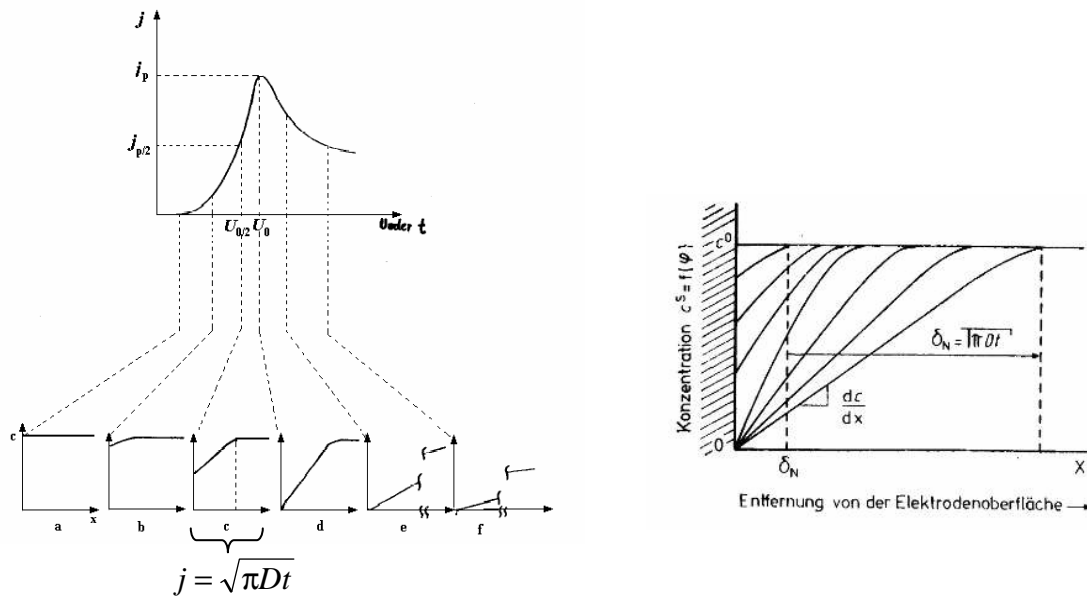
Gleichung (3) gilt für Potenzialvorschubgeschwindigkeiten von bis zu 0,5 V/s. Durch Integration erhält man die integrale Ladungsdichte Q_B , mit Hilfe derer man Bedeckungsgrade von Elektroden ermitteln kann.

Befinden sich elektroaktive Spezies in der Lösung, so überlagern sich deren Signale mit den Deckschichtströmen. Eine geeignete Potenzialvorschubgeschwindigkeit erlaubt es, allein das Cyclovoltammogramm der elektroaktiven Spezies zu untersuchen ($v < 30 \text{ mV/s}$). Da beide Elektrodenvorgänge unabhängig voneinander sind, ist eine graphische Subtraktion der Deckschichtströme ebenfalls möglich.

1.4 Theorie der Cyclovoltammetrie

Im einfachsten Fall, das heißt, wenn die einzigen Einflussgrößen die **Diffusion** der Reaktanden zur Elektrodenoberfläche und die darauf folgende **Durchtrittsreaktion** sind, lassen sich die Stromspitzen eines Cyclovoltammogramms berechnen.

Die Strommaxima entstehen durch eine Verarmung an reaktiver Spezies an der Oberfläche nach Erreichen des Reaktionspotenzials. Die Oberflächenkonzentration der Reaktanden c_S nimmt bei weiterem Potenzialanstieg bis auf $c_S = 0$ ab.



Betrachtet man die einen einfachen Potenzialdurchlauf in ruhender Lösung an ebenen Elektroden mit der Redoxreaktion $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + e^-$, so sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: ungehemmter und gehemmter Ladungsdurchtritt.

1.4.1 Ungehemmter Ladungsdurchtritt

Im Falle eines ungehemmten Ladungsdurchtritts durch die Elektrodengrenzfläche wird die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen an der Elektrodenoberfläche durch die **Nernstsche Gleichung** beschrieben.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (4)$$

φ : Elektrodenpotenzial φ_0 : Standardpotenzial R : Gaskonstante T : Temperatur F : Farady-Konstante
 n : Anzahl der übertragenen Elektronen $a_{\text{Ox/Red}}$: Aktivität der oxidierten/reduzierten Spezies

Mit $v = d\varphi/dt$ und $\varphi = \varphi_{\text{start}} + vt$ folgt:

$$\varphi = \varphi_{\text{Start}} + vt = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^S}{a_{\text{Red}}^S} \quad (5)$$

Als Verlauf von j gegen φ bzw. j gegen t erhält man durch Lösen von Differentialgleichungen den folgenden Ausdruck für die Reaktion $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + e^-$.

$$j = nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 v^{1/2} P[(\varphi - \varphi_0)n] \quad (6)$$

D_{red} : Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies c_{red}^0 : Anfangskonzentration der reduzierten Spezies

Die Funktion P gibt dabei den Verlauf von j gegen φ wieder. Dabei gilt bei 25 °C unabhängig von v für das Peakpotenzial am Maximum φ_p : $\varphi_p = \varphi_0 + 28,5 \text{ mV}$. Für die Höhe des Maximums (am Maximum ist $P = 0,4463$) folgt damit die Randles-Sevcik-Gleichung mit $j_p \sim v^{1/2}$.

$$j_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 v^{1/2} \quad (7)$$

1.4.2 Gehemmter Ladungsdurchtritt

Im Prinzip erfolgt die Behandlung des gehemmten Ladungsdurchtritts analog der des ungehemmten Durchtritts. Zusätzlich muss jedoch beachtet werden, dass sich die Lage des Strompeaks mit steigender Geschwindigkeit in Richtung des Potenzialanstiegs verschiebt. Der Konzentrationsgradient in der Elektrodengrenzschicht bildet sich langsamer aus, als es beim ungehemmten Ladungsdurchtritt der Fall ist. Rechnerisch ist zusätzlich der **Durchtrittsfaktor** α zu berücksichtigen. α liegt bei etwa 0,5.

$$j = \pi^{1/2} nF \left(-\frac{\alpha nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 Q \left(\frac{\alpha nF}{RT} vt \right) \quad (8)$$

Q gibt ähnlich wie die Funktion P den Verlauf von j gegen φ bzw. t wieder und beträgt bei maximaler Stromdichte 0,282. So folgt für die Spitzenstromdichte bei 25 °C:

$$j_p = 3,01 \cdot 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 v^{1/2} \quad (9)$$

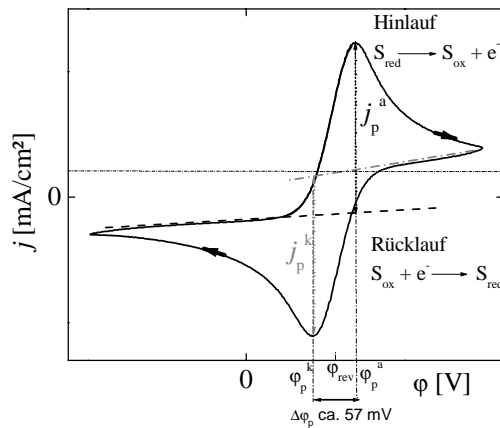
Anhand der Verschiebung der Peakpotenziale mit steigender Potenzialdurchlaufgeschwindigkeit lässt sich Reaktionen mit gehemmtem Ladungsdurchtritt von denen mit ungehemmtem Durchtritt unterscheiden.

1.5 Cyclovoltammogramme ausgewählter Systeme

In Cyclovoltammogrammen ist zwischen anodischer und kathodischer Teilreaktion zu unterscheiden.



Beide Teilreaktionen verursachen – sofern die Reaktion reversibel ist – eine Stromwelle. Ein typisches Cyclovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion zeigt die folgenden typischen Charakteristika.



$j_p^{a/k}$: anodische / kathodisch Spitzenstromdichte

$\phi_p^{a/k}$: Lage des anodischen / kathodischen Maximums

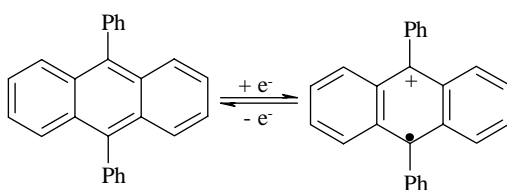
ϕ_{rev} : reversibles Nernst-Potenzial

Im Hinlauf wird auch nach Durchschreiten des Maximums weiterhin S_{red} oxidiert. Erreicht das Potenzial nun seinen Umkehrpunkt, so müssen alle nun erscheinenden Peaks auf eine neue Basislinie bezogen werden, die den Strom durch die Oxidation von S_{red} mit beinhaltet. Die

neue Nulllinie wird so gezogen, dass sie am ersten Teil des Rücklaufstroms anliegt.

1.5.1 Ungehemmter Ladungsdurchtritt

Im Falle eines ungehemmten Ladungsdurchtritts liegen die Peakpotenziale etwa 57 mV auseinander. Ihre Mitte entspricht dem reversiblen Nernst-Potenzial ϕ_{rev} . Nimmt man weiterhin an, dass $D_{red} = D_{ox}$, so ist $j_p^a = j_p^k$. Die Beträge von j_p^a und j_p^k steigen dabei $\sim v^{1/2}$ an. Ein Beispiel für eine reversible Reaktion mit ungehemmtem Ladungsdurchtritt ist die Oxidation von Diphenylantracen zum Radikal-Kation:

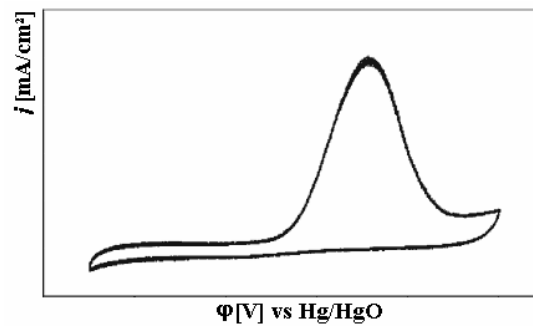


1.5.2 Gehemmter Ladungsdurchtritt

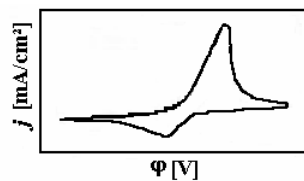
Bei Reaktionen mit gehemmtem Ladungsdurchtritt steigt der Abstand zwischen den Peakstromspitzen mit steigender Potenzialvorschubgeschwindigkeit. Die Beträge der Spitzenstromdichten sind weiter gleich groß, wenn $\alpha = 0,5$. Systeme, die einen gehemmten Ladungsdurchtritt zeigen sind z.B. $10^{-3} \text{ M Ag/Ag}^+$ (in 1 M HClO_4 , 20 °C, Pt, $\alpha = 0,65$) oder H_2/H^+ (in 1 M H_2SO_4 , 25 °C, Pt, $\alpha = 0,5$).

1.5.3 Irreversible Reaktionen

Bei schnellen irreversiblen Reaktionen verschwindet im Cyclovoltammogramm der Rücklaufpeak. Dies ist der Fall, wenn das elektrochemisch erzeugte Produkt instabil ist. Ebenso können Fängersubstanzen zugegen sein, die mit dem gebildeten Produkt abreagieren.

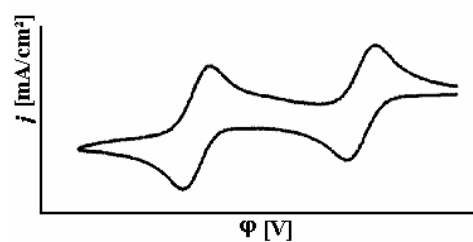


Im Falle einer nicht allzu schnellen irreversiblen Reaktion wird der Rücklaufpeak lediglich kleiner. Die Höhe der Stromspitze steigt auch hier mit steigender Potenzialvorschubgeschwindigkeit.



1.5.4 Folgereaktionen

Reagieren die entstandenen Produkte elektrochemisch weiter (z.B. durch einen zweiten Oxidationsschritt), so treten im Cyclovoltammogramm mehrere aufeinander folgende Stromspitzen auf, die den einzelnen Reaktionen zuzuordnen sind. Diese Cyclovoltammogramme sollten weiterhin die genannten Charakteristika aufweisen, z.B. den Anstieg der Höhe der Stromspitzen $\sim v^{1/2}$.



1.5.5 Diagnosekriterien

Je mehr Reaktionen ablaufen, umso komplizierter wird die Auswertung der Cyclovoltammogramme. Um die Auswertung zu vereinfachen, hat man Diagnosekriterien ermittelt, die Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus geben. Als Parameter dienen:

- Verschiebung der Peakpotenziale in Abhängigkeit von der gewählten Potenzialvorschubgeschwindigkeit
- Differenz zwischen den Peakpotenzialen $\Delta\phi_p$
- Verhältnis des Hinlaufstromdichte zur Wurzel der Potenzialvorschubgeschwindigkeit $j_p^{\text{hin}}/v^{1/2}$
- Verhältnis der maximalen Peakstromdichten $j_p^{\text{rück}}/j_p^{\text{hin}}$

Anhand der genannten Parameter ist es möglich zwischen den folgenden Mechanismen zu differenzieren:

- Diffusionskontrolle
- Durchtrittskontrolle
- gehemmter oder ungehemmter Ladungsaustausch
- EC-Mechanismus, das heißt, dass der elektrochemischen Reaktion eine chemische Reaktion nachgelagert ist (die chemische Folgereaktion kann irreversibel oder reversibel sein)
- CE-Mechanismus, das heißt, dass eine irreversible chemische Reaktion der elektrochemischen Umsetzung vorgelagert ist

2 Experimenteller Teil

2.1 Aufgabenstellung

Die folgenden Aufgaben sind durchzuführen:

- 1) Beschriften Sie ein Deckschichtdiagramm von 1 M entlüfteter H_2SO_4 (Zuordnung der Peaks zu den ablaufenden Reaktionen). Berechnen Sie die differentielle Doppelschichtkapazität.
- 2) Markieren Sie an einem Cyclovoltammogramm von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ exemplarisch die interessanten Parameter. Charakterisieren Sie den Reaktionstypus (un-/gehemmt? ir-/reversibel? Folgereaktionen?). Bestimmen Sie analog Gleichung (9) den Diffusionskoeffizienten von $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Der Durchtrittsfaktor α beträgt etwa 0,49.
- 3) Bestimmen Sie den Typus einer unbekanntenen Reaktion durch Aufnahme von Cyclovoltammogrammen.

2.2 Versuchdurchführung

- 1) Führen Sie eine elektrochemische Reinigung durch. Dazu wird das Potenzial der Platin-Elektroden in 1 M H_2SO_4 von $-1,4$ bis $+1,7$ V mit 10 mV/s variiert.
- 2) Nehmen Sie ein Deckschichtdiagramm von 1 M H_2SO_4 an Platin in einem Potenzialbereich von $-1,4$ bis $+1,7$ V auf.
- 3) Messen Sie Cyclovoltammogramme einer Lösung von $2,5$ mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $2,5$ mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in $0,4$ M K_2SO_4 an Pt. Variieren Sie dabei die Potenzialvorschubgeschwindigkeit: $25, 50, 75, 100$ und 125 mV/s. Der Potenzialbereich sollte von $-0,6$ bis $+0,4$ V gewählt werden. Vermessen Sie auch den reinen Grundelektrolyten mit denselben Potentialvorschubgeschwindigkeiten.
- 4) Nehmen Sie Cyclovoltammogramme einer unbekanntenen Lösung mit den Geschwindigkeiten 50 und 100 mV/s in einem Potenzialbereich von $-1,4$ bis $0,4$ V auf. Vermessen Sie auch den Grundelektrolyten $0,25$ M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 5) Bestimmen Sie den Durchmesser der Platin-Disk-Elektrode.

2.2 Literatur

- Hamann, Vielstich: Elektrochemie, Kap. 5.2.1 („Die Dreieckspannungsmethode“)