

# Zyklische Voltammetrie

Die Strom/Spannungscharakteristik einer Platinelektrode in 0.1 n Schwefelsäure mit und ohne elektrochemisch aktiver Substanz soll mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie untersucht werden. Dazu werden Deckschichtdiagramme und Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Den unterschiedlichen Bereichen im Deckschichtdiagramm sind elektrochemische Reaktionen zuzuordnen. Aus dem Wasserstoffadsorptionsbereich ist die Größe der Elektrodenoberfläche zu berechnen. Aus dem Zyklovoltammogrammen ist auf die Reversibilität der untersuchten Elektrodenreaktion zu schließen. Zudem soll der Diffusionskoeffizient von  $\text{Fe}^{2\oplus}$  berechnet werden.

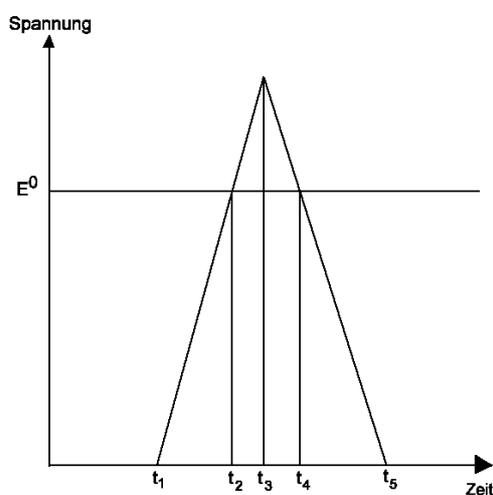
Die zyklische Voltammetrie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Kinetik von Elektrodenprozessen. Dabei untersucht man den Stromfluß an einer Elektrode, während man das anliegende Potential verändert. Das Potential wird dabei vom Startwert linear bis zum gewünschten Maximalwert erhöht und anschließend wieder linear zum Anfangswert zurückgeführt.

Dabei erhält man zu Beginn einen geringen kathodischen Strom, der nur von der Bewegung der Ionen in der Lösung herrührt. Nähert man sich mit steigendem Potential dem Reduktionspotential der Ionen an, so steigt der kathodische Strom stark an, bis er nach überschreiten des Reduktionspotentials wieder abfällt. Dies liegt daran, daß Ionen in der Nähe der Elektrode reduziert werden und neue Ionen erst wieder aus der Lösung zur Elektrode diffundieren müssen.

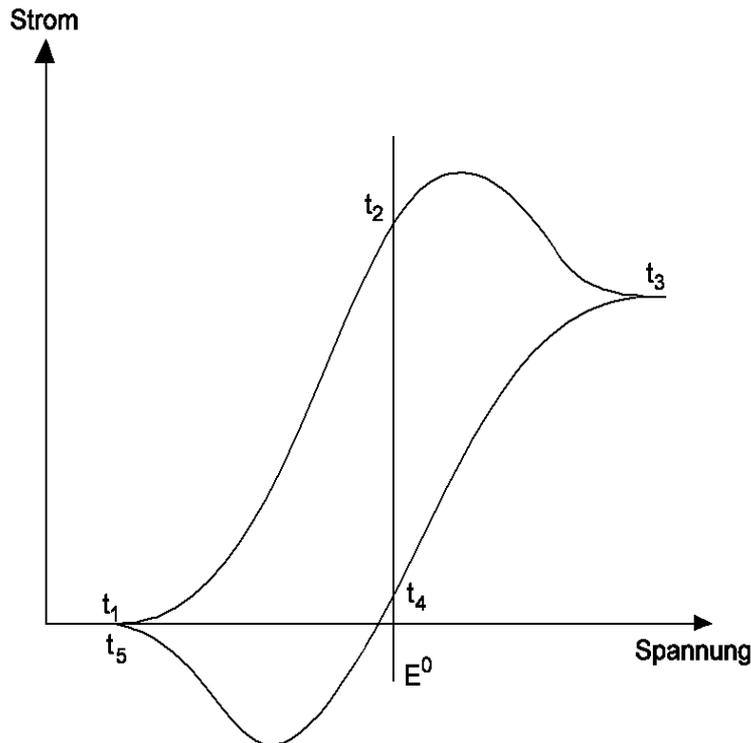
Wird nun das Potential nach Erreichen des Maximalwerts wieder zurückgeführt, so beobachtet man zunächst einen starken Abfall des Kathodischen Stroms, da in der Nähe der Elektrode eine relative hohe Konzentration an oxidierbaren Teilchen vorliegt. Erreicht das Potential das Oxidationspotential der reduzierten Teilchen, ist ein überwiegend anodischer Strom zu beobachten. Dieser fällt aus den gleichen Transportproblemen wie beim kathodischen Strom ab und endet im Idealfall wieder auf null.

Der Verlauf der so gewonnenen Strom/Spannungs-Kurve erlaubt Rückschlüsse auf die Reversibilität und Kinetik der einzelnen Elektrodenprozesse.

Änderung der Spannung mit der Zeit:



Resultierende Strom-Spannungs-Kurve:



Fließt in einer elektrochemischen Zelle ein Strom, fällt das Zellpotential ab. Sie Strom/spannungscharakteristik des Gesamtsystems setzt sich additiv aus den Strom/potentialkurven der Einzelelektroden und dem Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand zusammen:

$$U_L(i, t) = \phi_M(i, t) - \phi_G(i, t) + iR(t)$$

Mit:

- $U_L$  : Lastspannung (Gesamtspannung)
- $\phi_M$  : Galvanipotential der Meßelektrode (Arbeitselektrode)
- $\phi_G$  : Galvanipotential der Gegenelektrode
- $iR$  : Spannungsabfall im Elektrolyten

Der ohmsche Term ( $Ri$ ) liefert einen Beitrag zur Irreversibilität der Zelle, da die Umwandlung eines Teils der Energie in thermische Energie beschreibt. Um diesen möglichst gering zu halten, wird üblicherweise ein Leitsalz verwendet.

Um die Abhängigkeit des Galvanipotentials der stromdurchflossenen Meßelektrode von Stromstärke und Zeit zu ermitteln, ist es nicht sinnvoll gegen eine stromdurchflossene Gegenelektrode zu messen. Daher wird eine Bezugselektrode in die Meßanordnung eingebracht, die nur von einem vernachlässigbar kleinem Strom durchflossen wird. Hierzu verwendet man eine nichtpolarisierbare Elektrode zweiter Art (z.B. Ag/AgCl oder Hg/HgSO<sub>4</sub>). Ihr Potential ändert sich unter Stromfluß nur wenig. Die so erhaltene 3-Elektrodenanordnung erlaubt eine Messung ohne größere Meßfehler.

Um während der Messung das eingestellte Potential aufrechtzuerhalten, wird das Potential der Meßelektrode ständig mit dem Bezugspotential verglichen. Dies geschieht mit Hilfe eines Potentiostaten, welcher die gemessene Ist-Spannung mit der Soll-Spannung vergleicht und gegebenenfalls

dieser angleicht.

Die strombestimmenden Prozesse in einer Lösung mit ausreichend hoher Elektrolytkonzentration sind die Diffusion und der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche. Diese werden durch die Fickschen Gesetze und die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben.

Abhängig davon, ob zu jeder Zeit ein dynamisches Gleichgewicht gemäß der Nernst-Gleichung vorliegt oder nicht, teilt man die an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse in reversible und irreversible ein. Die elektrochemische Zelle arbeitet reversibel, wenn die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers hoch genug ist und die Diffusionskontrolle des Massentransports an die Elektrodenoberfläche vorliegt.

Für die elektrochemische, diffusionskontrollierte Stromdichte gilt nach dem ersten Fickschen Gesetz:

$$j = nFD \frac{[C_0 - C_s]}{\delta}$$

Mit:

- $n$  : Elektrodenreaktionswertigkeit
- $F$  : Faraday-Konstante
- $D$  : Diffusionskoeffizient
- $C_0$  : ungestörte Konzentration
- $C_s$  : Oberflächenkonzentration
- $\delta$  : Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht

Die Formel zueigt, daß die Stromdichte bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht  $\delta$  mit sinkender Oberflächenkonzentration einem Grenzstrom zustrebt. Verknüpft man die Stromdicht  $j$  mit der Nernst-Gleichung, so erhält man die Diffusionsüberspannung  $\eta_d$  als Funktion der Diffusionsstromdichte.

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{lim}} \right)$$

Mit  $j_{lim} =$  Grenzstromdichte

Unter stationären Bedingungen ist die Diffusionsschicht jedoch nicht konstant. Sie dringt während des Stromflusses immer weiter in den Elektrolyten ein. Dadurch sinkt die Stromdicht mit der Zeit. Mit dem zweiten Fickschen gesetz erhält man:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}$$

Für die Zeitabhängigkeit der Stromdichte ergibt sich:

$$j = nF \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{C_0 - C_s}{\sqrt{t}}$$

Die charakteristische Kurvenform von Voltammogrammen wird durch eine Überlagerung der Zeit- und Diffusionsüberspannungs-Abhängigkeit der Stromdichte beschrieben.

Befinden sich bei der Aufnahme des Diagramms keine elektrochemisch aktiven Substanzen in der Lösung, entsprechen die Gemessenen Ströme dem Auf- und Abbau von Deckschichten. Die Deckschichtdiagramme entstehen z. B. durch elektrochemische Oxidation oder Reduktion adsorbierter Spezies. Diese sind nicht diffusionskontrolliert.

Für den Versuch wurde eine vereinfachte Dreielektrodenanordnung mit einer Platin-Gegenelektrode und einer Hg/HgSO<sub>a</sub>-Referenzelektrode verwendet. mit dieser Anordnung wurden Deckschichtdiagramme einer 0.1 n Schwefelsäure und Cyclovoltammogramme einer 5mmol Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Lösung in 0.1 n Schwefelsäure bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen.

Zuordnung der Bereich des Deckschichtdiagramms:

0.27 - 0.57 V	:	Oxidation von absorbiertem Wasserstoff
0.57 - 0.91 V	:	Umpolung der Deckschicht (Doppelschichtbereich)
0.91 - 1.73 V	:	Adsorption von Sauerstoff (Pt-OH bzw. Pt-O Bildung)
> 1.73 V	:	Sauerstoffentwicklung
1.73 - 1.00 V	:	Reduktion von absorbiertem Sauerstoff
1.00 - 0.57 V	:	Umpolung der Deckschicht (Doppelschichtbereich)
0.57 - 0.48 V	:	Adsorption von Wasserstoff (Pt-H Bildung)
< 0.48 V	:	Wasserstoffentwicklung

Bestimmung der Elektrodenoberfläche:

Unter der Annahme, daß die Elektrodenoberfläche im Wasserstoffadsorptionsbereich vollständig mit Wasserstoffatomen bedeckt ist und hierfür eine Ladungsmenge von  $200 \frac{\mu C}{cm^2}$  benötigt wird, ist es möglich, die Elektrodenoberfläche durch Integration des Deckschicht-Diagramms zu berechnen. Dies wurde graphisch durchgeführt.

Zusammen mit der Potentialvorschubsgeschwindigkeit kann die Ladungsmenge  $Q$  bestimmt werden, die nötig ist, um die Elektrodenfläche vollständig mit Wasserstoff zu bedecken.

$$Q = \frac{\text{Fläche im Diagramm}}{\text{Potentialvorschub}}$$

Die Elektrodenoberfläche ergibt sich damit zu:

$$A_{\text{Elektrode}} = \frac{Q \cdot cm^2}{200 \mu C}$$

Für die verschiedenen Potentialvorschübe erhält man somit:

Fläche im Diagramm [ $\mu V A$ ]	Potentialvorschub [ $\frac{mV}{s}$ ]	$Q$ [ $\mu C$ ]	$A_{\text{Elektrode}}$ [ $cm^2$ ]
14.1	70	201	1.01
9.4	50	188	0.94
5.6	30	186	0.93

Der Mittelwert der Elektrodenoberfläche beträgt  $0.96 cm^2$ .

Bestimmung der Potentialverschiebung:

Anhand der Cyclovoltammogramme der Eisen-Lösung wurde die Potentialverschiebung graphisch bestimmt und mit dem theoretisch erwarteten Wert für eine reversibel arbeitende Zelle von  $56 mV$  verglichen.

Potentialvorschub [ $\frac{mv}{s}$ ]	$\Delta\varphi$ [ $mV$ ]
20	106
10	99
5	76

Die ermittelten Werte weichen deutlich vom erwarteten Wert ab. Neben Ablesefehlern (geschätzter Fehler ca. 5mV) könnte eine vollständig reversibel arbeitende Zelle für die Abweichungen verantwortlich sein.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  von  $\text{Fe}^{2\oplus}$ :

Für einen reversiblen Ladungstransfer ohne angekoppelte chemische Reaktion gilt:

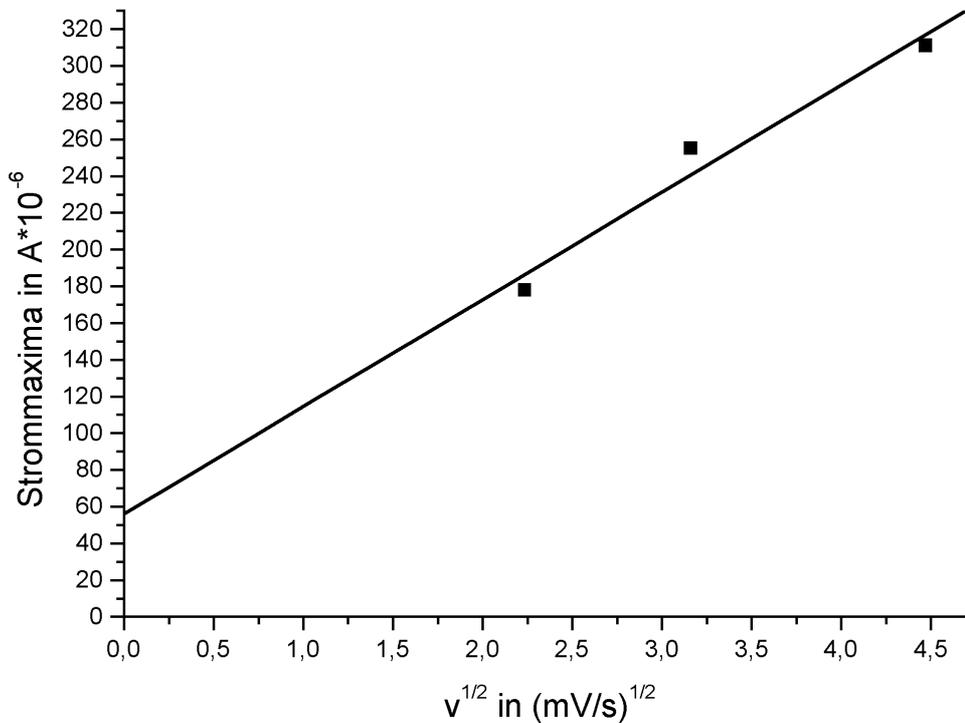
$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot c \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Mit:

- $i_p$  = Stromdichte  $\left[\frac{A}{\text{cm}^2}\right]$
- $n$  = Elektronenreaktionswertigkeit,  $n = 1$
- $D$  = Diffusionskoeffizient
- $v$  = Potentialvorschubgeschwindigkeit

Einen Auftragung der Strommaxima gegen die Wurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit ergibt eine Gerade mit der Steigung  $m = 2.69 \cdot 10^5 \cdot c \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2}$ .

$v \left[\frac{\text{mV}}{\text{s}}\right]$	$\sqrt{v} \left[\sqrt{\frac{\text{mV}}{\text{s}}}\right]$	$i_p^a \left[\mu\text{A}\right]$
20	4.472	311
10	3.162	255
5	2.236	178



Durch lineare Regression erhält man folgende Ausgleichsgerade:

$$i_p = 55.95 \frac{\mu A}{cm^2} + 58.37 \frac{\mu A}{cm^2} \sqrt{\frac{mV}{s}} \cdot v^{1/2}$$

Mit der Steigung errechnet sich der Diffusionskoeffizient zu:

$$D = 0.188 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$$

Standardgleichgewichtspotential:

Für das Halbstufenpotential gilt:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Diffusionskoeffizienten von  $Fe^{2\oplus}$  ( $D_{red}$ ) und  $Fe^{3\oplus}$  ( $D_{ox}$ ) gleich groß sind gilt:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(1)^{1/2} = E^0$$

Somit beträgt das Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.77V$ .

### Fehlerbetrachtung:

Fehler der Elektrodenoberfläche:

$A_{Elektrode}$  berechnet sich aus  $Q$  und einer Konstanten, die als fehlerfrei angenommen wird. Für  $\Delta A_{Elektrode}$  gilt somit:

$$\Delta A_{Elektrode} = \Delta Q = \left| \frac{\partial Q}{\partial(\text{Fläche im Diagramm})} \right| \cdot \Delta(\text{Fläche im Diagramm}) + \left| \frac{\partial Q}{\partial v} \right| \cdot \Delta v$$

Der Fehler der Fläche im Diagramm, die durch graphische Integration ermittelt wurde, wird zu 10% angenommen. Über den Fehler der Potentialvorschubsgeschwindigkeit  $v$  ist nicht bekannt. Er ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach sehr viel geringer und somit vernachlässigbar. Ähnlich verhält es sich mit der Standardabweichung für die einzelnen Messungen. Damit folgt für  $A_{Elektrode}$  ein relativer Fehler von 10%.

Fehler der Potentialverschiebung:

Der Ablesefehler im Diagramm wird auf 1 mm geschätzt. Dies entspricht einem Fehler von 5 mV für die Potentialverschiebung. Die Abweichung der ermittelten Werte vom Erwartungswert ist nicht allein auf Meßfehler zurückzuführen, sondern auch darauf, daß die Zelle nicht vollständig reversibel arbeitet.

Fehler der Konzentration der Eisenlösung:

Für die Lösung wurden 278.3 mg Eisen(III)chlorid in 200 ml 0.1 n Schwefelsäure gelöst. Der Fehler der Konzentration errechnet sich nach:

$$\Delta C_{Eisen-Lsg.} = \frac{\Delta m(\text{Einwaage})}{m(1 \text{ mol Eisenchlorid}) \cdot v(\text{Lösung})} + \frac{m(\text{Einwaage}) \cdot \Delta v(\text{Lösung})}{m(1 \text{ mol Eisenchlorid}) \cdot v^2(\text{Lösung})}$$

Der Fehler des Kolbens wird zu  $\Delta v(\text{Lösung}) = 0.5 \text{ ml}$  angenommen. Der Fehler der Einwaage beträgt  $\Delta m(\text{Einwaage}) = 5 \text{ mg}$ . Damit ergibt sich ein Fehler von:

$$\Delta C_{Eisen-Lsg.} = 0.10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \equiv 3.4\%$$

Fehler des Diffusionskoeffizienten  $D$ :

Der Fehler von  $D$  hängt von der Konzentration der Eisenlösung und der Potentialvorschubsgeschwindigkeit  $v$  ab. Da über den Fehler von  $v$  nichts bekannt ist, ist auch keine genaue Fehlerbetrachtung möglich. Daher wird im Folgenden nur auf den Fehler eingegangen, der sich aus der linearen Regression ergibt.

Der Diffusionskoeffizient ist direkt proportional zu Steigung  $m$  der Geraden. Ihr Fehler beträgt:

$$\frac{\Delta m}{m} \cdot 100\% = 19\%$$

Somit beträgt der relative Fehler von  $D$  auch 19%. Vergleicht man diesen Fehler mit dem der Konzentration, so überwiegt der Fehler der Steigung den der Konzentration. Letzterer ist daher vernachlässigbar. Ähnliches gilt aller Voraussicht nach auch für den Fehler der Potentialvorschubsgeschwindigkeit.