Universität
Kassel

FB 18
Naturwissenschaften
Makromolekulare Chemie
&
Molekulare Materialien

Elektrochemisches Praktikum
zur
Experimentalphysik V

Versuch zur
Chronoamperometrie

1. Einleitung

Das Ziel elektrodenkinetischer Untersuchungen ist es häufig, die Ursache(n) für gemessene Überspannungen η_{exp} in elektrochemischen Experimenten zu ermitteln. Bei jeder Elektrodenreaktion ist neben dem Ladungsdurchtritt (Durchtrittsüberspannung η_D) auch der Transport der reagierenden Moleküle zur Elektrode gehemmt, was zu einer Konzentrationsüberspannung η_K führt. Zusätzlich tritt zwischen Mess – und Bezugselektrode ein ohmscher Spannungsabfall $\Delta U = i * R$ auf, so dass die gemessene Überspannung η_{exp} mindestens aus den folgenden Komponenten zusammengesetzt ist:

$$\eta_{exp} = \eta_D + \eta_K + I * R \tag{1}$$

Mit Hilfe von stationären Messungen kann man die einzelnen Summanden der Gleichung (1) dann ermitteln, wenn durch geeignete experimentelle Bedingungen die jeweils anderen Beiträge zu η_{exp} klein gehalten werden können. Bei hoher Substratkonzentration und kleiner Austauschstromdichte wird η_K klein, während im umgekehrten Fall $\eta_K >> \eta_D$ ist. Der ohmsche Spannungsabfall wird, wenn möglich, durch eine hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten klein gehalten. Dies gelingt aber bei hohen Stromdichten und besonders in organischen Elektrolyten nicht immer. Zudem ist er aus stationären Messverfahren schwierig zu bestimmen, weshalb seit 1950 durch die ständige Verbesserung elektronischer Mess – und Regelgeräte instationäre Messverfahren weiterentwickelt worden sind, die heutzutage zur Untersuchung der Elektrodenkinetik herangezogen werden.

Das Prinzip instationärer Messungen beruht darauf, ein im (nicht notwendig thermodynamischen) Gleichgewicht befindliches System sprunghaft zu stören und die Antwort des Systems auf diese Störung zu messen. Dabei muss der Anstieg der Störfunktion sehr viel schneller als die Systemantwort sein.
Dies ist vergleichbar mit den Relaxationsmethoden in der chemischen Kinetik, nur ist der experimentelle Aufwand in der elektrochemischen Kinetik wesentlich geringer, da mit dem Potential U und dem Strom I die zwei wichtigsten Parameter der Steuerung von Elektrodenreaktionen gegeben sind und die vor allem leicht messbar sind.

Als Beispiel sei das plötzliche Einschalten eines konstanten Stromes I genannt, der zu einer zeitabhängigen Überspannung η_{exp} führt, die im Experiment registriert wird:

$$\eta_{exp}(t) = \eta_D(t) + \eta_K(t) + I * R \tag{2}$$

Neben diesen *galvanostatischen Einschaltmessungen* gibt es noch die potentiostatischen Umschaltmessungen, bei denen das Elektrodenpotential sprunghaft geändert wird und die in diesem Versuch durchgeführt werden sollen.
Dabei verteilt sich die eingestellte Überspannung η_{exp} wiederum auf die drei Summanden nach folgender Beziehung:

$$\eta_{exp} = \eta_D(t) + \eta_K(t) + I(t) * R \tag{3}$$

Gemessen wird in diesem Fall die Zeitabhängigkeit des Stromes i.

Der grosse praktische Nutzen der instationären Messverfahren liegt letztendlich darin, dass die Zeitabhängigkeit der einzelnen Summanden der Gleichungen (2) und (3) verschieden ist und diese auf Grund dessen einzeln bestimmt werden können.

1.2 Beschreibung der Messmethode

Bei den potentiostatischen Umschaltmessungen wird das Elektrodenpotential durch einen Potentiostaten kontrolliert. Ausgehend vom Ruhepotential U^0 wird mit Hilfe dieses Potentiostaten ein Sollspannungssprung ΔU vorgegeben. Die Antwort des Systems i(t) wird registriert. Der (Elektrolyt-) Widerstand zwischen Mess – und Bezugselektrode ist keine Funktion der Zeit, so dass der Abfall des Stromes $\Delta i = U/R$ sofort nach dem Einschalten der Spannung U erfolgt. Die folgende Abbildung zeigt die Potentialänderung und das zu erwartende Messergebnis.
Aus der beobachteten Abklingkurve des Stromes lassen sich, im Gegensatz zu den galvanostatischen Einschaltmessungen, ohne eine mathematische Analyse selbst qualitative Informationen nicht gewinnen.

1.3 Theoretische Grundlagen

Bei den folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass der Transport zur und von der Elektrode für alle am Elektrodenprozess beteiligten Substanzen allein durch Diffusion erfolgt. Es ist also durch einen großen Überschuss an Leitelektrolyt dafür zu sorgen, dass keine Migration im elektrischen Feld stattfindet. Weiter müssen die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, dass die Konvektion keinen Beitrag zum Stofftransport liefern kann. Die Konzentrationsüberspannung η_K kann demnach als Diffusionsüberspannung η_D behandelt werden.

1.3.1 Einfluss der Doppelschichtkapazität c_D und des Elektrolytwiderstandes R

Ändert man die Sollspannung einer potentiostatisch kontrollierten Elektrode um den Betrag ΔU, so ist zur Umladung der elektrolytischen Doppelschicht ein kapazitiver Strom i_c erforderlich:

$$i_c = c_D * \frac{\Delta U}{\Delta t} \qquad (4)$$

Danach sollte ein Potentiostat mit großem Ausgangsstrom die Doppelschicht sehr schnell aufladen können. Tatsächlich besteht das aufzuladende System jedoch nicht nur aus der Stromquelle und der Kapazität. Es ist zudem auch noch der ohmsche Widerstand R zwischen Mess – und Bezugselektrode zu berücksichtigen. Dieser Widerstand begrenzt den Ladestrom dadurch, dass der Potentiostat zwar die Spannung zwischen A und B regelt, nicht aber die eigentlich gewünschte Spannung am Kondensator bzw. an der Doppelschicht.

Die Zeitkonstante τ für die Aufladung eines solchen RC – Gliedes ist $\tau = c_D * R$. Da die Einstellung des Potentials etwa exponentiell mit τ erfolgt, ist das Potential nach $t = 3\ \tau$ nahezu vollständig eingestellt (zu etwa 95%).

Da auch der leistungsfähigste Potentiostat diese Einstellzeit prinzipiell nicht zu verringern vermag, man aber andererseits den störenden kapazitiven Strom nicht vom faradayischen Strom trennen kann, ist man bei potentiostatischen Messungen darauf angewiesen, die Zeitkonstante τ durch kleine Werte von c_D und R zu minimieren. Nur in diesem Fall geht der kapazitive Strom schnell gegen Null und der

faradayische Strom wird messbar. Eine kleine Elektrodenfläche verringert zwar die Doppelschichtkapazität, erhöht aber andererseits den Elektrolytwiderstand. Dieser lässt sich seinerseits aber relativ leicht durch eine hohe Konzentration von Grundelektrolyt und einen geringen Elektrodenabstand verkleinern.
Darüber hinaus sind elektronische Verfahren entwickelt worden, um den ohmschen Spannungsabfall an R zu kompensieren. So wird zum Beispiel bei der stromproportionalen Mitkopplung die vorgegebene Sollspannung U^0_s mit einer Spannung korrigiert, die dem Elektrodenstrom proportional ist:

$$U_S(t) = U_S^0 + R_x * I(t) \qquad (5)$$

Dies führt zu einer virtuellen Verringerung des Elektrolytwiderstandes R und damit zu kleineren Zeitkonstanten:

$$\tau = c_D * R * (1-b) \qquad 0 \le b \le 1 \qquad (6)$$

Im Idealfall ist der Mitkopplungswiderstand R_x gleich dem Elektrolytwiderstand, d.h. die Sollspannung wird um genau den Spannungsabfall am ohmschen Widerstand korrigiert. An der Doppelschicht liegt dann tatsächlich die gewünschte Spannung U^0. Leider existiert bis heute kein elektronisches Regelsystem, dass dies bei instationären Bedingungen (i = f(t)) vermag. Für Werte von b $\rightarrow$ 1, d.h. bei einem virtuellen Widerstand R(1-b) $\rightarrow$ 0 fängt jeder Potentiostat an zu schwingen und liefert unkontrollierte, große Ströme. Immerhin lassen sich durchaus Werte für b von ca. 0,8 erreichen, so dass die wirksame Zeitkonstante τ mit der skizzierten Methode beträchtlich verringert werden kann.

1.3.2 Überlagerung von Diffusions – und Durchtrittsüberspannung beim potentiostatischen Einschalten

Die beim Einschalten des Potentials vorgegebene konstante Gesamtüberspannung η verteilt sich auf Diffusions – und Durchtrittsüberspannung:

$$\eta = \eta_D(t) + \eta_d(t) \tag{7}$$

Die Berechnung des zeitlichen Stromverlaufs unter Berücksichtigung von sich überlagernder Diffusions – und Durchtrittshemmung wurde von verschiedenen Autoren durchgeführt. Betrachten wir eine einfache Elektrodenbruttoreaktion, die gleichzeitig auch die Durchtrittsreaktion ist:

$$S_r \leftrightarrow S_{ox} + z * e^- \tag{8}$$

Für die Durchtrittsstromdichte i gilt:

$$i = i_0 * \left[\frac{c_r}{\bar{c}_r} * e^{\frac{\alpha z F}{RT}\eta} - \frac{c_{ox}}{\bar{c}_{ox}} * e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\eta} \right] \tag{9}$$

Mit der Austauschstromdichte i_0 und dem Durchtrittsfaktor α. c_r und c_{ox} sind die Konzentrationen an der Elektrode (x = 0), die als Funktion der Zeit berechnet werden müssen. Zu diesem Zweck muss das zweite Ficksche Gesetz (10) mit der Anfangsbedingung nach Gleichung (11) und den Randbedingungen nach (12) und (13) für beide Komponenten gelöst werden.

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial c_r}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} \tag{10}$$

$$c_{ox}(x,0) = \bar{c}_{ox} \qquad c_r(x,0) = \bar{c}_r \tag{11}$$

$$c_{ox}(\infty, t) = \bar{c}_{ox} \qquad c_r(\infty, t) = \bar{c}_r \tag{12}$$

$$-zFD_{ox}\left(\frac{\partial c_{ox}}{\partial x}\right)_{x=0} = i = zFD_r\left(\frac{\partial c_r}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{13}$$

Dieses Gesetz bildet die theoretische Basis für die Messverfahren der Chronoamperometrie, wobei die Lösung dieses Differentialgleichungssystems mit Hilfe der Laplace – Transformation gelingt und nach Einsetzen dieser Lösung in Gleichung (9) zu folgender Strom – Zeit – Beziehung führt:

$$i = i(t=0) * e^{L^2 t} * \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{L\sqrt{t}} e^{(-u^2)} du\right] \tag{14a}$$

$$L = \frac{i_0}{zF}\left[\frac{1}{\bar{c}_r\sqrt{D_r}} * e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} + \frac{1}{\bar{c}_{ox}\sqrt{D_{ox}}} * e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta}\right] \tag{14b}$$

$$i(t=0) = i_0 * \left[e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta}\right] \tag{14c}$$

Dieser zunächst recht komplizierte Zusammenhang lässt sich für drei auftretende Grenzfälle vereinfachen:

1. $t = 0$

   Aus den Gleichungen (14) folgt hier unmittelbar

   $$i = i(0) = i_0\left[e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta}\right]$$

   (15)

   Dies ergibt sich auch aus Gleichung (9) mit c(x, t=0) = c, da sich zur Zeit t = 0 die Gleichgewichtskonzentrationen noch nicht verändert haben können. Es liegt daher reine Durchtrittsüberspannung ($\eta = \eta_D$) vor.

2. Für kleine Werte $L\sqrt{t}$ << 1 erhält man durch Reihenentwicklung

   $$i = i(0) * \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} * L\sqrt{t}\right] \tag{16}$$

   Eine Auftragung von i über $t^{1/2}$ ermöglicht die Extrapolation auf die Anfangsstromdichte i(0), und zwar auf den faradayschen Anteil.

3. Für große Werte $L\sqrt{t}$ >> 1 gilt schließlich

$$i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} * \frac{i(0)}{L} * \frac{1}{\sqrt{t}} \tag{17}$$

Die Auftragung der Stromdichte über $t^{-1/2}$ ergibt somit eine Gerade, deren Anstieg vom Verhältnis i(0)/L bestimmt wird. Tatsächlich ist dieser Quotient (18), der sich aus den Gleichungen (14) ergibt von den für die Durchtrittsreaktion charakteristischen Größen α und i_0 unabhängig. Dies bestätigt das Vorliegen reiner Diffusionsüberspannung.

$$\frac{i(0)}{L} = zF\bar{c}_{ox}\bar{c}_r\sqrt{D_{ox}D_r}\,\frac{1-e^{-\frac{zF}{RT}\eta}}{\bar{c}_{ox}\sqrt{D_{ox}}+\bar{c}_r\sqrt{D_r}\,e^{-\frac{zF}{RT}\eta}} \tag{18}$$

Aus (18) folgt, dass der Anstieg von i über $t^{-1/2}$ von der Überspannung η abhängt. Für große Überspannungen wird der Quotient i(0)/L jedoch von der Überspannung unabhängig. Man erhält unter diesen Bedingungen, z.B. für die kathodische Diffusionsstromdichte

$$i_{diff} = -\frac{zF\bar{c}_{ox}\sqrt{D_{ox}}\,1}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \qquad \text{für} -\eta >> \left(\frac{RT}{zF}\right) \tag{19}$$

Die Konzentration der den Strom begrenzenden Substanz S_{ox} an der Elektrodenoberfläche ist dann praktisch gleich Null, so dass sie von einer höheren Überspannung nicht weiter verringert werden kann.

Die Gleichung (19) wurde bereits von F. G. Cottrell angegeben. Die Auftragung von i über $t^{-1/2}$ erlaubt eine Aussage darüber, ob der Elektrodenprozess diffusionskontrolliert ist. Aus der in diesem Fall beobachteten linearen Abhängigkeit lässt sich dann der Diffusionskoeffizient der elektrodenaktiven Substanz ermitteln. Für verschiedene Zeiten nach dem Umschalten des Elektrodenpotentials unter Cottrell – Bedingungen gilt also $|\eta| = |\eta_D| >> (RT/zF)$.

2. Aufbau des Versuchs

2.1 Stückliste

- 1 Rundzelle mit PVC – Deckel
- 1 Messelektrode (Platinscheibe, ∅= 0,1 cm, A= 0,016 cm^2)
- 1 Gegenelektrode (Platinwendel, ∅= 0,2 cm, L= 4,68 cm, A= 0,59 cm^2)
- 1 Bezugselektrode, Ag/AgCl (KCl gesättigt)
- Stativmaterial
- 1 Magnetrührer mit Teflonrührfloh
- 1 Potentiostat HEKO, Modell PG 28
- 1 y – t-/x – y- Schreiber ABB, Modell SE 790
- diverse Kabel
- $K_4[Fe(CN)_6]$, p.a. (10^{-3} mol/l)
- Elektrolytlösung (0,1 M KCl)
- Reinst – Stickstoff – Zuleitung
- Gaseinleitungsrohr
- Gasauslaß

2.2 Allgemeine Bemerkungen

Die elektrochemische Zelle wird in der üblichen Weise mit drei Elektroden aufgebaut, einer Messelektrode, einer Gegenelektrode und einer Bezugselektrode. Die Messelektrode sollte durch die zentrale Bohrung des PVC – Deckels der Messzelle geführt werden.

Sämtliche Messungen werden mit einem sehr schnellen Potentiostaten der Firma Bank Wenking durchgeführt und die Messergebnisse, d.h. die i(t) – Kurven, mit Hilfe eines y – t- Schreibers aufgezeichnet.

Bei den Messungen kann im Elektrolyten gelöster Sauerstoff stören und die Messergebnisse stark verfälschen, bzw. eine Messung sogar unmöglich machen. Deshalb ist die Elektrolytlösung vor Beginn der Messung mind. 15 Minuten lang mit Stickstoff zu spülen. Während der Messung wird durch Umschalten am Gaseinleitungsrohr Stickstoff über die Lösung geblasen, um das Eindiffundieren von Sauerstoff zu unterbinden.

3. Versuchsaufbau und – durchführung

3.1 Durchführung

Die Durchführung der chronoamperometrischen Experimente erfolgt mit dem identischen Versuchsaufbau der Cyclovoltammetrie.

Da es sich hier um ein Potentialsprung- Experiment handelt, benötigen Sie eine Spannung, bei der das vorliegende System ausreichend stark, bzw. überhaupt gestört wird. Dazu verwenden Sie die vorher im Rahmen des Cyclovoltammetrie-Versuchs erhaltenen Potentiale, zu denen Sie zur Sicherheit noch ca. 100 mV hinzuaddieren.

Nachdem Sie nach Anleitung durch den Betreuer die notwendigen Einstellungen für dieses Experiment am Potentiostaten und am Funktionsgenerator vorgenommen haben, spülen Sie den Elektrolyten nochmals ca. 15 Min. lang mit Inertgas und zeichnen nach Start der Messung die den Sprungpotentialen entsprechenden i – t-Kurven auf.

Für jede Sollspannungsänderung sollen mind. zwei Messungen gemacht werden und zwischen den einzelnen Messungen ist darauf zu achten, dass kurz gerührt wird und anschließend ca. 30 s gewartet werden muss, um Konvektionseffekte zu vermeiden.

3.2 Aufgabenstellung

1. Überprüfen Sie die Beziehung von Cottrell (19) für die anodische Oxidation von Fe^{2+} - Ionen an einer Platinelektrode. Bestimmen Sie zunächst das Ruhepotential U^0 und führen Sie davon ausgehend potentiostatische Umschaltmessungen mit ΔU= 200,400 und 600 mV durch. Zeichnen Sie die Funktionen $i=f(t^{-1/2})$ und bestimmen Sie aus dem Anstieg den Diffusionskoeffizienten von Fe^{2+}.
2. Leiten Sie die Cottrell´sche Gleichung (19) für einen anodischen Elektrodenprozess ab. Gehen Sie dabei von den Beziehungen (17) und (18) aus und berücksichtigen Sie, dass Gleichung (19) nur für $|\eta_D| \gg RT/zF$ gültig ist.