

ELEKTROCHEMISCHE DIFFUSIONSKINETIK

1. Lernziele

- Grundkonzept der Kinetik elektrochemischer Redoxreaktionen.
- Erfassung des Zusammenhangs zwischen elektrochemischen Kenngrößen (Strom und Elektrodenpotential) in einem elektrochemischen Redoxsystem mit geschwindigkeitsbestimmender Diffusion

2. Aufgabenstellung

- Anhand des elektrochemischen Modell-Redoxsystems $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ und einer Au-Elektrode soll mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie nachgeprüft werden, ob die Kinetik der Redoxreaktion durch Diffusion kontrolliert wird.
- Bei verifizierter geschwindigkeitsbestimmender Diffusionskinetik soll zudem die Diffusionskonstante berechnet werden.

3. Einführung und Grundlagen

A. Kinetisches Schema:

Bei der elektrochemischen Reduktion oder Oxidation eines gelösten Redoxsystems an einer stromführenden Elektrode gemäss



laufen die in Abb.1 schematisch dargestellten kinetischen Teilschritte ab:

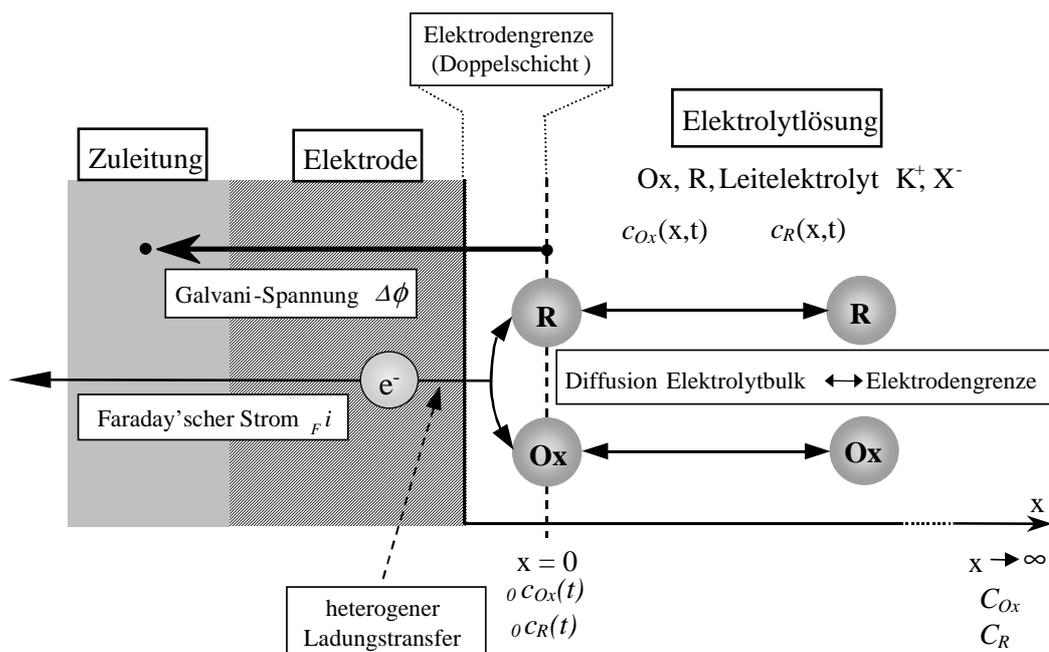


Abb. 1: Schematischer Ablauf der elektrochemischen Redoxreaktion

Die Komponenten Ox bzw. R liegen in der Elektrolytlösung in den (Anfangs-)Konzentrationen C_{Ox} bzw. C_R vor. Die Elektrolytlösung enthält zusätzlich einen elektrochemisch inerten Leitelektrolyten (K^+ , X^-) in hoher Konzentration (ca. 1M). Die hohe Ionenkonzentration dieses Leitelektrolyten führt zu einer fast vollständigen Elimination des elektrischen Feldes in der Elektrolytphase.

Die elektrochemische Reduktion von Ox, bzw. die Oxidation von R, erfolgt in folgenden kinetischen Teilschritten:

- (1) Transport von Ox bzw. R aus dem Elektrolytinnern an die "Elektrodingrenze" (in die elektrolytische Doppelschicht, s. Lit. Atkins)
- (2) Heterogener Elektronentransfer an der Elektrodingrenze:
Reduktion von Ox zu R, bzw. Oxidation von R zu Ox.
- (3) Abtransport der Produkte R bzw. Ox von der Elektrodingrenze ins Elektrolytinnere

Die resultierende Kinetik der Redoxreaktion wird durch den *langsamsten* der 3 Teilschritte bestimmt (warum?). In vielen Fällen ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers langsamer als die Transportkinetik der Edukte und Produkte (durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktion) oder von vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Transportkinetik (durchtritts- und transportkontrollierte Elektrodenreaktion). In andern Fällen jedoch läuft der heterogene Ladungstransfer so rasch ab, dass die Kinetik der Gesamtreaktion allein durch die Transportkinetik der Edukt- und Produktkomponenten bestimmt wird. Die Kinetik des heterogenen Ladungstransfers hängt dabei nicht nur von den Edukt- und Produktkomponenten ab, sondern kann auch durch das Elektrodenmetall und dessen strukturelle Oberflächeneigenschaften, sowie durch das Lösungsmittel im Elektrolyten (wässrige/nichtwässrige Systeme) beeinflusst werden.

Bei Zusatz eines inerten Elektrolyten in hoher Ionenkonzentration wird das elektrische Feld in der Elektrolytlösung sehr stark abgeschwächt. Dies führt dazu, dass der Transport von (geladenen) Komponenten Ox und R nur in einem vernachlässigbaren Ausmass durch Wanderung im elektrischen Feld (Migration) erfolgt. In Abwesenheit von Konvektion ist dann *Diffusion* der dominierende Transportmechanismus von Ox und R. Falls der heterogene Ladungstransfer rasch abläuft, wird deshalb die Kinetik der Gesamtreaktion in einem solchen System durch die *Diffusionskinetik der Edukt- und Produktkomponenten* bestimmt.

B. Faraday'scher Strom und Ladestrom

Der mit der elektrochemischen Redoxreaktion verknüpfte Faraday'sche Strom $F i$ entspricht nicht genau dem durch die Elektrode fliessenden Gesamtstrom i , der im elektrochemischen Experiment im äusseren Stromkreis gemessen wird (s. Abb. 2). Die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt weist eine kondensatorähnliche "Struktur" auf. Nach den (vereinfachten) Vorstellungen des sogenannten "Doppelschichtmodells" entsprechen dabei die beiden Platten des Kondensators einerseits dem an den Elektrolyten angrenzenden äussersten Bereich der Metallelektrode, und andererseits einem aus solvatisierten Ionen der Elektrolytlösung gebildeten Ionen-Raumladungsbereich. Ein aus wenigen Wasserschichten aufgebauter Film bildet das Dielektrikum zwischen beiden "Platten". Während der mit dem Faraday'schen Strom $F i$ verknüpfte heterogene Elektronentransfer gemäss Abb.1 mit einem (Tunnel-)Durchtritt der Elektronen durch die Dipolschicht verknüpft ist, führen Auf- und Entladevorgänge der beiden Kondensatorplatten zu einer weiteren Stromkomponente, die als *Ladestrom* $L i$ bezeichnet wird und die Eigenschaften eines kapazitiven Stroms hat.

Der gemessene Gesamtstrom i entspricht deshalb der Summe von Ladestrom und Faraday'schem Strom gemäss

$$i = i_L + i_F$$

C. Galvani-Spannung $\Delta\phi$ und "Elektrodenpotential" E , Referenzelektrode, Gegenelektrode, elektrochemisches 3-Elektroden-System:

Die für den Ablauf der Elektrodenreaktion entscheidende elektrische Potentialgrösse ist die Galvani-Spannung $\Delta\phi$ (s. Abb. 1). Darunter versteht man die elektrische Potentialdifferenz zwischen der mit der Elektrode verbundenen metallischen Zuleitung und der Elektrolytphase. Diese Potentialdifferenz kann jedoch grundsätzlich experimentell nicht exakt gemessen oder vorgegeben werden (warum?).

Um eine experimentell exakt zugängliche (d.h. exakt mess- oder kontrollierbare) Potentialgrösse zu erhalten, muss die Elektrode, an der die uns interessierende Elektrodenreaktion abläuft (die sog. Arbeitslektrode), in jedem Fall mit einer sog. Referenzelektrode kombiniert werden (s. Abb. 2). Diese Referenzelektrode, an der eine Zuleitung aus demselben Material wie an der andern Elektrode angeschlossen ist, muss eine konstante eigene Galvani-Spannung $\Delta\phi_{Ref}$ haben, die durch die Elektrodenreaktion an der uns interessierenden Arbeitslektrode nicht beeinflusst wird. Diese Eigenschaft wird folgendermassen realisiert:

- Eine bestimmte Referenzelektrode hat einen fest vorgegebenen Aufbau mit einer fest vorgegebenen eigenen Elektrodenreaktion.
- Die Referenzelektrode ist immer stromlos. Dadurch befindet sich ihre Elektrodenreaktion im Gleichgewicht, und die Galvani-Spannung der Referenzelektrode ist konstant. Die Bedingung der Stromlosigkeit der Referenzelektrode muss durch eine geeignete elektronische Schaltung gewährleistet werden.

Typische und in der Praxis häufig verwendete Referenzelektroden sind

- Gesättigte Kalomelektrode (Saturated Calomel Electrode) SCE
- Gesättigte Quecksilbersulfat-Elektrode (Saturated Mercury Sulphate Electrode) MSE
- Gesättigte Silber-Silberchloridelektrode

Man konsultiere hierzu die Literatur.

Als "Elektrodenpotential" E der uns interessierenden Arbeitslektrode bezeichnet man die elektrische Potentialdifferenz zwischen der Zuleitung der Arbeitslektrode und der aus identischem Material bestehenden Zuleitung der Referenzelektrode (s. Abb. 2). E entspricht der Differenz der Galvanipotentiale von Arbeitslektrode und Referenzelektrode:

$$E = \Delta\phi - \Delta\phi_{Ref} \quad (\text{mit } \Delta\phi_{Ref} = \text{const.})$$

Im Gegensatz zu den nicht exakt zugänglichen Galvani-Spannungsgrössen $\Delta\phi$ und $\Delta\phi_{Ref}$ ist E eine Potentialdifferenz, die exakt gemessen oder vorgegeben werden kann. Sie unterscheidet sich von der für den Ablauf der Elektrodenreaktion an der Arbeitslektrode wichtigen Galvani-Spannung $\Delta\phi$ nur um einen zwar unbekannt, jedoch konstanten Betrag $\Delta\phi_{Ref}$, der von der verwendeten Referenzelektrode abhängt.

Im experimentellen System verwendet man deshalb das Elektrodenpotential E zwischen Arbeitselektrode und einer stromlosen Referenzelektrode als elektrische Potentialgrösse, die mit dem Ablauf der uns interessierenden Elektrodenreaktion verknüpft ist.

Wenn die uns interessierende Elektrodenreaktion an der Arbeitselektrode nicht im Gleichgewicht ist, sondern in der einen oder andern Richtung abläuft, fließt an der Arbeitselektrode ein Faraday'scher Strom $F i$. Damit ein Strom fließen kann, muss das System Arbeitselektrode/Elektrolyt Teil eines geschlossenen Stromkreises sein. Dazu wird eine zweite stromdurchflossene Elektrode benötigt, die ebenfalls in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Die Referenzelektrode kann dazu nicht verwendet werden, da sie aus Prinzip stromlos sein muss. Die zweite stromdurchflossene Elektrode, die neben der Arbeitselektrode und der stromlosen Referenzelektrode ebenfalls vorhanden sein muss, bezeichnen wir als Gegenelektrode. An ihr fließt wie an der Arbeitselektrode ein Strom, und es läuft auch an der Gegenelektrode eine elektrochemische Reaktion ab. Im Gegensatz zur Arbeitselektrode interessiert uns jedoch diese Elektrodenreaktion an der Gegenelektrode nicht. Damit resultiert das in Abb. 2 schematisch dargestellte elektrochemische 3-Elektroden-System:

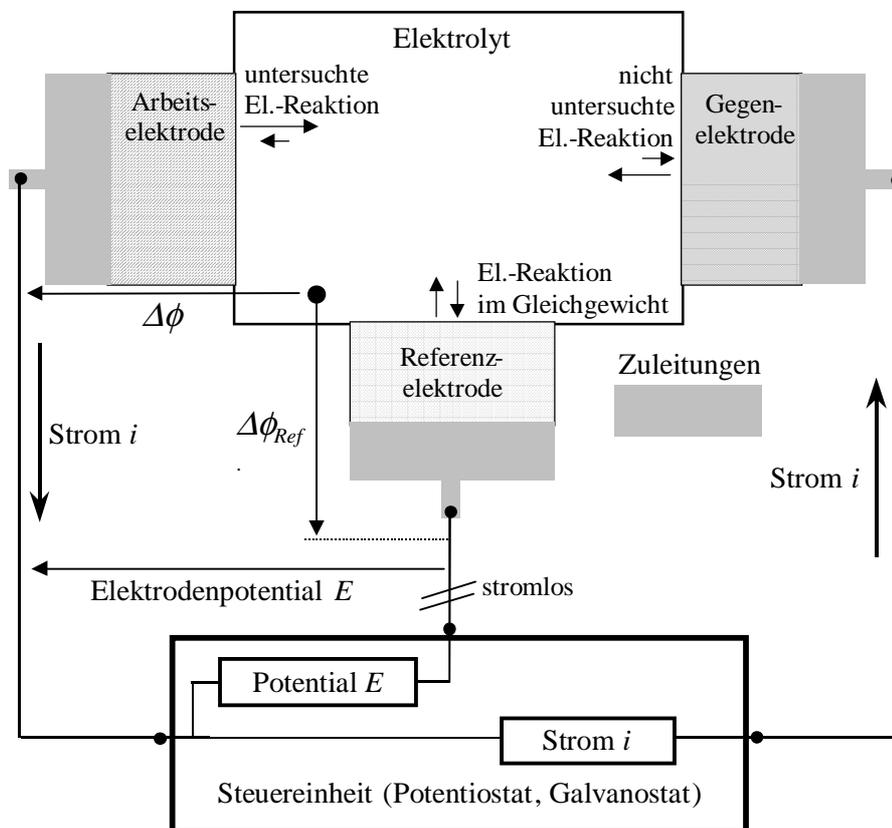


Abb. 2: Schematische Darstellung eines elektrochemischen 3-Elektroden-Systems

D. Potentiokontrollierte und stromkontrollierte Steuerung des elektrochemischen Systems:

In einem elektrochemischen System sind der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom i und das zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode vorliegende Elektrodenpotential E nicht unabhängig voneinander, sondern über die Kinetik der Elektrodenreaktion an der Arbeitselektrode, die kapazitiven Eigenschaften des Systems Arbeitselektrode/Elektrolyt, und die Konzentrationsgrößen der an der Elektrodenreaktion beteiligten Komponenten gekoppelt. Es ist deshalb

nicht möglich, dem elektrochemischen System gleichzeitig sowohl ein bestimmtes Elektrodenpotential E wie auch einen bestimmten Strom i aufzuzwingen.

Diese Kopplung von Elektrodenpotential und Strom gilt genauso für den Fall, dass Elektrodenpotential und Strom *zeitabhängige Größen* sind:

$$E = E(t)$$

$$i = i(t) = {}_F i(t) + {}_L i(t)$$

mit ${}_F i(t)$ = zeitabhängiger Faraday'scher Strom:

${}_L i(t)$ = zeitabhängiger Ladestrom

Die gegenseitige Abhängigkeit der bei einem elektrochemischen Redoxsystem relevanten Kenngrößen kann wie folgt allgemein dargestellt werden:

$$F[E(t), i(t), C_{Ox}, C_R, t] = 0$$

Falls der Anteil des Ladestroms ${}_L i(t)$ am gesamten elektrochemischen Strom $i(t)$ klein ist, kann der Strom $i(t)$ näherungsweise mit dem Faraday'schen Stromanteil ${}_F i(t)$ gleichgesetzt werden, und als allgemeine Korrelation resultiert die Beziehung

$$F[E(t), {}_F i(t), C_{Ox}, C_R, t] = 0$$

Dabei wird der genaue mathematische Zusammenhang zwischen den Größen $E(t)$, ${}_F i(t)$, t , C_{Ox} und C_R durch die Kinetik der Elektrodenreaktion bestimmt.

Damit ergeben sich folgende Anwendungsmöglichkeiten:

- Elektrodenkinetische Anwendung: Falls die Konzentrationsgrößen C_{Ox} und C_R der Reaktanten der Elektrodenreaktion bekannt sind, liefert der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen $E(t)$, ${}_F i(t)$ und t mit Hilfe theoretischer Modellvorstellungen Information über die Kinetik der Elektrodenreaktion
- Elektroanalytische Anwendung: Falls der elektrodenkinetische Mechanismus bekannt ist, liefert der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen $E(t)$, ${}_F i(t)$ und t Information über die Konzentrationen C_{Ox} und C_R der Reaktanten der Elektrodenreaktion

Bei der praktischen Durchführung elektrochemischer Messungen kann auf zwei Arten vorgegangen werden:

1. Potentialkontrollierte Steuerung des elektrochemischen Systems:

In diesem Fall wird das (im allgemeinsten Fall zeitabhängige) Elektrodenpotential $E(t)$ zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode von der elektrochemischen Steuereinheit vorgegeben (aufgezwungen), und der resultierende (im allgemeinsten Fall ebenfalls zeitabhängige) Strom $i(t)$ zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen.

Die elektrochemische Steuereinheit bezeichnet man in diesem Fall als Potentiostaten

Je nach exaktem zeitlichem Verlauf des aufgezwungenen Potentialsignals $E(t)$ und der genauen Art der Messung und Verarbeitung des gemessenen Stromsignals $i(t)$ bezeichnet man die potentialkontrollierten Messtechniken mit unterschiedlichen Namen.

2. Stromkontrollierte Steuerung des elektrochemischen Systems:

In diesem Fall wird der (im allgemeinsten Fall zeitabhängige) Strom $i(t)$ zwischen Arbeits- und Gegenelektrode von der elektrochemischen Steuereinheit vorgegeben (aufgezwungen), und das resultierende (im allgemeinsten Fall ebenfalls zeitabhängige) Elektrodenpotential $E(t)$ zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen.

Die elektrochemische Steuereinheit bezeichnet man in diesem Fall als Galvanostaten.

Ein spezieller Fall eines galvanostatischen Experiments liegt vor, wenn dem System exakt der Strom 0 aufgezwungen und das resultierende Potential gemessen wird. Dies ist der Sonderfall der Potentiometrie

E. Kinetik der eindimensionalen (linearen) Diffusion

Im vorliegenden Versuch wird ein Redoxsystem Ox/R ausgewählt, bei dem der heterogene Ladungstransfer in beiden Richtungen sehr rasch abläuft, und dessen Gesamtkinetik deshalb durch die Transportkinetik bestimmt ist. Durch Zusatz eines Leitelektrolyten und Abwesenheit von Konvektion wird gewährleistet, dass der Transport allein durch Diffusion erfolgt.

Wie in Abb. 1 dargestellt, wird vereinfachend angenommen, dass die elektrochemische Reaktion an einer planaren Elektrode mit unendlicher Ausdehnung (d.h. ohne Ränder) an jeder Stelle der Elektrodenoberfläche mit der gleichen Kinetik abläuft. Unter diesen Bedingungen erfolgt der diffusive Transport nur in Richtung senkrecht zur Elektrodenoberfläche und kann deshalb entsprechend Abb. 1 in einem ***eindimensionalen Diffusionsmodell*** mit x als einziger Ortskoordinate wie folgt beschrieben werden:

Für den diffusiven Transport einer Komponente k gelten:

- die *Transportgleichung* $J_k(x, t) = -D_k \left(\frac{\partial c_k(x, t)}{\partial x} \right)_t$ 1. Fick'sches Gesetz Gl. (1)

mit: $c_k(x, t)$ = Konzentration von k
 $J_k(x, t)$ = Flussdichte von k (Molzahl pro Zeit- und Flächeneinheit)
 D_k = Diffusionskonstante (Diffusionskoeffizient) von k

- die *Kontinuitätsgleichung* $\left(\frac{\partial c_k(x, t)}{\partial t} \right)_x = D_k \left(\frac{\partial^2 c_k(x, t)}{\partial x^2} \right)_t$ 2. Fick'sches Gesetz Gl. (2)

Im weiteren gelten die *Anfangsbedingung*

$$c_k(x, t \leq 0) = C_k \quad \text{Gl. (3)}$$

sowie die *Randbedingungen* bei $x = 0$ (Elektrodenoberfläche) und $x \rightarrow \infty$ (Elektrolytbulk)

- $x = 0$: $J_k(x = 0, t) \equiv_0 J_k(t)$ die Flussdichte an der Elektrodenoberfläche sei als Zeitfunktion bekannt oder gesucht Gl. (4a)

- $x \rightarrow \infty$: $J_k(x \rightarrow \infty) = 0$ isolierende Wand in sehr grosser Entfernung von der Elektrodenoberfläche Gl. (4b)

Aus den Gl. (1-4) kann beispielsweise mit Hilfe der Laplace-Transformation die Konzentration von k als Orts- und Zeitfunktion

$$c_k(x,t) = C_k + J_k(t) * \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{4D_k t}\right)}{\sqrt{\pi D_k t}} \quad \text{Gl (5)}$$

mit
$$F_1(t) * F_2(t) \equiv \int_{u=0}^t F_1(u) F_2(t-u) du$$

ermittelt werden.

Für die Konzentration ${}_0c_k(t)$ an der Elektrodengrenze folgt daraus die Formel

$${}_0c_k(t) = C_k + J_k(t) * \frac{1}{\sqrt{\pi D_k t}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Auf die vorliegenden elektroaktiven Komponenten Ox und R übertragen, gilt Gl. (6) sowohl für Ox wie für R.

Bei sehr raschem heterogenem Ladungstransfer und damit **kinetischer Kontrolle der elektrochemischen Reaktion durch die Diffusion** von Ox und R gilt für den **Faraday'schen Strom** ${}_F i(t)$ an der Elektrode (s. Abschnitt B) mit der Elektrodenfläche A

$${}_F i(t) = wFA_0 J_{Ox}(t) = -wFA_0 J_R(t), \quad \text{Gl. (7)}$$

und die Konzentrationen von Ox und R an der Elektrodengrenze sind mit dem Elektrodenpotential $E(t)$ über die Nernst'sche Beziehung

$$E(t) = E^0 + \frac{RT}{wF} \ln \frac{{}_0c_{Ox}(t)}{{}_0c_R(t)} \quad \text{Gl. (8)}$$

verknüpft.

Kombination von Gl. (6) (für Ox und R) mit Gl. (7) und (8) führt zu einem Ausdruck

$$\left[{}_F i(t) * \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right] = \frac{wFA [C_R \psi(t) - C_{Ox}]}{\frac{\psi(t)}{\sqrt{D_R}} + \frac{1}{\sqrt{D_{Ox}}}} \quad \text{Gl. (9)}$$

mit:
$$\psi(t) \equiv \exp\left[\frac{wF}{RT} [E(t) - E^0]\right]$$

Gl. (9) bildet die Grundlage für die Berechnung des Faraday'schen Stromes $F i(t)$ bei zeitlich gegebenem Verlauf des Potentials $E(t)$ und damit $\psi(t)$.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Situation, dass zu Beginn des Experimentes nur die reduzierte Form R des Redoxsystems vorliegt:

$$C_{Ox} = 0$$

Dann vereinfacht sich Gl. (9) zu

$$\left[F i(t) * \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right] = \frac{w F A C_R \psi(t)}{\frac{\psi(t)}{\sqrt{D_R}} + \frac{1}{\sqrt{D_{Ox}}}} \quad \text{Gl. (10)}$$

F. Zyklische Voltammetrie

In der experimentellen Durchführung des Versuchs wird Gl. (10) in der Folge auf den Fall der **zyklischen Voltammetrie** mit dem speziellen, in Abb. 3 gezeigten zeitlichen Verlauf $E(t)$ des Elektrodenpotentials angewandt:

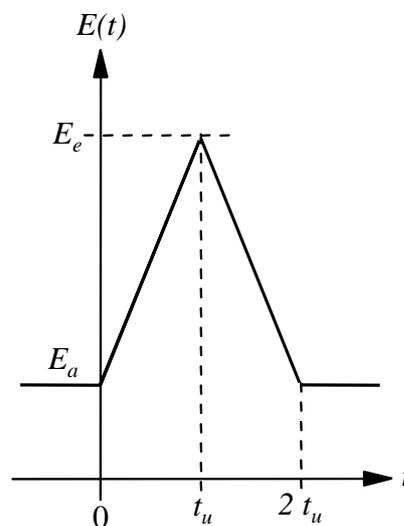


Abb. 3: Zeitliche Variation $E(t)$ des Elektrodenpotentials bei der zyklischen Voltammetrie

Dabei wird das Elektrodenpotential $E(t)$ zur Zeit $t > 0$ mit der *Potentialvorschubrate* v vom Anfangswert E_a zeitlich linear auf den Endwert E_e , und von dort zeitlich linear wieder auf den Anfangswert variiert gemäss

$$E(t) = \begin{cases} E_a = \text{const.} & \text{für } t \leq 0 \\ E_a + vt & \text{für } 0 < t \leq t_u; \quad \text{mit } t_u = \frac{E_e - E_a}{v} \\ E_a + v(2t_u - t) & \text{für } t_u < t \leq 2t_u \end{cases}$$

Ein solcher Polarisationszyklus kann mehrmals wiederholt werden.

Bei Anwendung auf ein Redoxsystem mit $C_{Ox} = 0$, wird auch bei diesem Experiment als Anfangswert ein hinreichend negativer Wert ($E_a \rightarrow -\infty$) gewählt, bei dem die Komponente R noch nicht oxidiert wird. Grundsätzlich kann auch in diesem Fall der Faraday'sche Strom als Zeitfunktion durch Einsetzen der entsprechenden Zeitfunktionen für $\psi(t)$ in Gl. (10) und Auflösung nach $F i(t)$ ermittelt werden (Für Einzelheiten s. Lit. Bard).

Ueblicherweise registriert man jedoch bei der zyklischen Voltammetrie den Strom nicht als Zeitfunktion, sondern als Funktion des Potentials $E(t)$. Die Abhängigkeit des Faraday'schen Stroms vom Potential folgt dann bei linearer Polarisation ($0 < t \leq t_u$; $E_a < E(t) \leq E_e$) einem Zusammenhang (s. Lit. Bard)

$$F i(E) = w F A C_R \sqrt{\frac{\pi D_R w F}{RT}} \sqrt{v} \chi_{(E_a-E)} \quad \text{Gl. (11)}$$

Die Funktion $\chi_{(E_a-E)}$, die die Potentialabhängigkeit des Faraday'schen Stromes beschreibt, wird in Lit. Bard eingehender diskutiert und weist ein charakteristisches Maximum auf.

Bei einer vollen zyklischen Polarisation (entsprechend Abb. 3), resultiert eine Strom-Potentialkurve, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist:

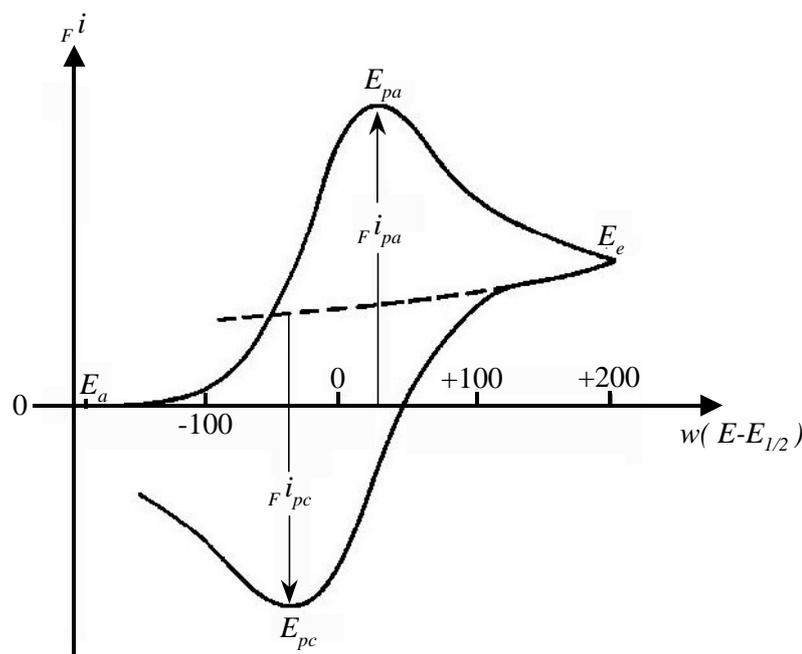


Abb. 4: Typischer Zusammenhang zwischen Faraday'schem Strom und Elektrodenpotential bei der zyklischen Voltammetrie eines Redoxsystems mit diffusionskontrollierter Kinetik

$E_{1/2}$ in Abb. 4 bezeichnet das sog. **polarographische Halbstufenpotential**. Dieses unterscheidet sich vom Standardpotential E° der Redoxreaktion nur durch einen Term, der das Verhältnis der beiden Diffusionskonstanten D_R und D_{Ox} enthält:

$$E_{1/2} \equiv E^0 + \frac{RT}{wF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_{Ox}}}$$

Bei *diffusionskontrollierter Kinetik der Elektrodenreaktion* gelten folgende Formeln (s. Lit. Bard):

(a) Faraday'sche Peakströme $F i_{pa}$ und $F i_{pc}$:

$$F i_{pa} = 0.4463 w F A C_R \sqrt{D_R} \sqrt{\frac{wF}{RT}} \sqrt{v} \quad \text{Gl. (12a)}$$

$$F i_{pc} = -0.4463 w F A C_{Ox} \sqrt{D_{Ox}} \sqrt{\frac{wF}{RT}} \sqrt{v} \quad \text{Gl. (12b)}$$

(b) Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} :

Für die *Vorwärts-Sequenz der zyklischen Polarisation* ($E_a \rightarrow E_e$; $0 < t \leq t_u$) gilt

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1.11 \frac{RT}{wF} = E_{1/2} + \frac{0.0285}{w} V \quad (25^\circ C) \quad \text{(Gl. 13a)}$$

mit:
$$E_{1/2} \equiv E^0 + \frac{RT}{wF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_{Ox}}}$$

und für die *Rückwärts-Sequenz* ($E_e \rightarrow E_a$; $t_u < t \leq 2 t_u$) resultiert

$$E_{pe} = E_{pa} - 2.25 \frac{RT}{wF} = E_{pa} - \frac{0.0578}{w} V \quad (25^\circ C) \quad \text{(Gl. 13b)}$$

Auch bei der zyklischen Voltammetrie entspricht der gemessene Gesamtstrom $i(t)$ der Summe von Faraday'schem Strom $F i(t)$ und Ladestrom $L i(t)$ gemäss Abschnitt B. Für den Ladestrom gilt dabei der Ansatz

$$L i = C_{DL} v \quad \text{(Gl. 14)}$$

mit C_{DL} = "Doppelschichtkapazität" $\approx 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

Da der Faraday'sche Strom mit zunehmender Konzentration der elektrochemisch aktiven Komponenten zunimmt, während der Ladestrom unabhängig von deren Konzentration ist, überwiegt in elektrochemischen Systemen mit Konzentrationen der elektroaktiven Komponenten $> 10^{-6}$ M der Faraday'sche Strom den Ladestrom um mehrere Größenordnungen, so dass die **Faraday'sche Näherung**

$$i(t) \approx_F i(t)$$

Als Näherungsansatz verwendet werden kann. Demgegenüber entspricht der Gesamtstrom in Abwesenheit einer elektrochemisch aktiven Komponente (der sog. "Grundstrom") in guter Näherung dem Ladestrom.

4. Apparatur

Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung der Messapparatur

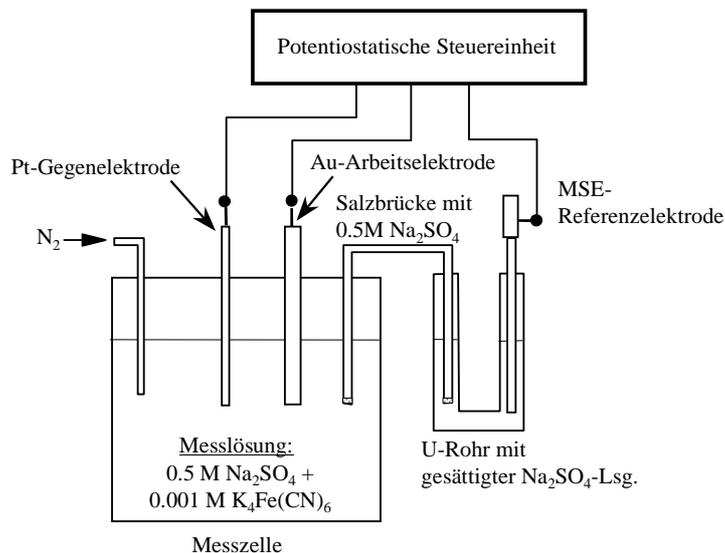


Abb. 5: Schematische Darstellung der Messapparatur

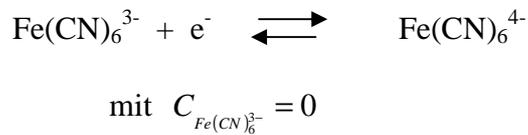
Die Apparatur besteht aus einer **Messzelle** mit einer

- *Au-Arbeitslektrode*, an der die elektrochemische Reaktion stattfindet, einer
- über eine Salzbrücke mit der Messzelle verbundenen stromlosen *Hg / Hg₂SO₄ - Referenzelektrode (MSE)*, gegen die das Elektrodenpotential E festgelegt wird, und
- einer stromführenden *Pt-Gegenelektrode*, die den elektrochemischen Stromkreis im Elektrolyten schließt.

Die potentialkontrollierte zyklisch-voltammetrische Steuerung des Experiments und die messung des Stroms erfolgt durch eine potentiostatische Steuereinheit

5. Experimentelle Durchführung

Untersucht werden soll die diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion



mit Hilfe der Zyklischen Voltammetrie.

Als *Messlösungen* werden $5 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-3} M $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ in 0.5 M Na_2SO_4 verwendet. Durch ein Gaseinleitungsrohr kann zum Entlüften der Messlösung N_2 durchgeleitet werden.

Die 3 Elektroden werden mit der potentiostatischen Steuereinheit verbunden. Diese

- legt zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode eine zeitlich gesteuerte Spannung als Elektrodenpotential $E(t)$, entsprechend dem in Abb. 3 gezeigten zeitlichen Verlauf,
- sorgt dafür, dass durch die Referenzelektrode kein Strom fließen kann, so dass sich diese im elektrochemischen Gleichgewicht befindet,
- misst den zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließenden elektrochemischen Strom i und registriert ihn als Funktion des Elektrodenpotentials.

Man diskutiere mit dem Assistenten eingehender das Prinzip und die Funktionsweise der benützten potentiostatischen Schaltung.

Nach der Vorbereitung der Messapparatur (Anleitung durch den Assistenten) wird die Messlösung während ca. 30 min. mit Stickstoff entlüftet. Vor Gebrauch wird die Au-Messelektrode mit Diamantpaste mechanisch poliert und ev. unter Anleitung des Assistenten elektrochemisch nachbehandelt.

Experiment A:

Als erstes Experiment wird zunächst unter Anleitung durch den Assistenten die *Zyklische Voltammetrie* einer entlüfteten 0.5M Lösung von Na_2SO_4 ohne $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ durchgeführt. Dazu wird eine Reihe mit mindestens 3 verschiedenen Potentialvorschubraten v (1 mV/s, 10 mV/s, 100 mV/s) gemessen.

Experiment B:

Anschliessend wird mittels Zyklischer Voltammetrie die Diffusionskinetik einer entlüfteten 0.5M Lösung von Na_2SO_4 mit $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ untersucht. Dazu wird wie ohne $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ eine Reihe mit mindestens 3 verschiedenen Potentialvorschubraten v (1 mV/s, 10 mV/s, 100 mV/s) und 2 Konzentrationen von $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (0.5mM und 1mM) gemessen.

6. Auswertung der Daten

Experiment A:

Man interpretiere die Resultate gemäss Gl. (14) und schätze die ungefähre Grösse der Doppelschichtkapazität C_{DL} ab.

Experiment B:

- Man untersuche die Gültigkeit der Gl. (13b) für die Peakpotentiale bei den mit unterschiedlicher Potentialvorschubrate v gemessenen zyklischen Voltammogrammen
- Bei beiden gewählten Konzentrationen $C_{Fe(CN)_6^{4-}}$ von $5 \cdot 10^{-4}M$ und $10^{-3}M$ analysiere man die Abhängigkeit des anodischen Faraday'schen Peakstroms i_{pa} von der Potentialvorschubrate v auf der Basis von Gl. (12a) und bestimme aus diesem Zusammenhang auf geeignete Weise die Diffusionskonstante $D_{Fe(CN)_6^{4-}}$ (mit Fehlerrechnung).

7. Fragen

- Warum bestimmt im dargestellten kinetischen Konzept einer elektrochemischen Redoxreaktion der langsamste Teilschritt die Gesamtkinetik?
- Was erzielt man mit der Zugabe eines Leitelektrolyten?

8. Literatur

- (a) A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, Kap. 5.1, 5.2, 6.1, 6.2
- (b) P.W. Atkins, Physical Chemistry, 6th ed. (1998), Kapitel 29.1