

Application Note AN-EC-027

Messung des Potentials an der Gegenelektrode mit VIONIC

Eine Fallstudie zur Platin-Oxidation in sauren Medien

Bei der Verwendung eines Zwei-, Drei- oder Vier-Elektroden-Zellaufbaus in der Forschung, sind viele verschiedene Konfigurationen möglich. Je nach den experimentellen Anforderungen ist ggf. eine Anordnung den anderen vorzuziehen. Daher werden in dieser Application Note die geeigneten Elektrodenanordnungen für diese drei Situationen definiert.

So wird bspw. während der Oxidation von Platin in einem sauren Medium mit der zweiten Sense-Leitung (S2) des VIONIC-Messstems das Potential an der Gegenelektrode gemessen. Da gelöstes Pt in der Lösung die Resultate verfälschen könnte, ist es wichtig, das Potential der Gegenelektrode überwachen zu können.

EINFÜHRUNG

Bei der Verwendung eines PGSTAT im potentiostatischen Modus, wird das gewünschte Potential zwischen Gegen- und Arbeitselektrode angelegt. An der Arbeitselektrode wird zudem der Strom gemessen. Das Potential wird als Differenz zwischen dem Potential an der Sense- (S) und der Referenz-Leitung (RE) V_S - V_{RE} gemessen.
Bei manchen Experimenten reicht die Messung nur eines Potentials in einer elektrochemischen Zelle nicht aus, um ein vollständiges Bild der auftretenden Phänomene zu erhalten.
Das VIONIC-Messsystem (Abbildung 1) ist standardmäßig mit zwei Sense-Leitungen ausgestattet.

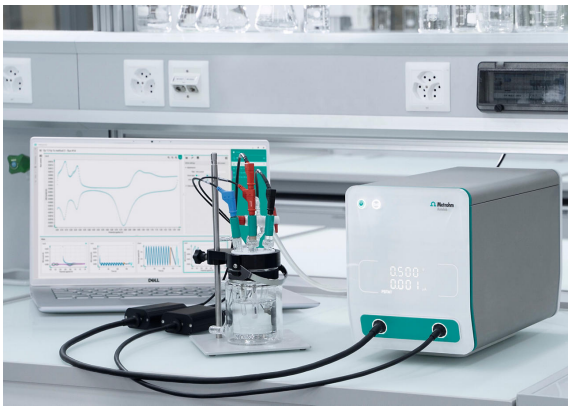


Abbildung 1. VIONIC powered by INTELLO.

Die Buffer Box der Pure Signal Bridge enthält die Anschlüsse für die Erdung (EARTH) und für die adaptiven Kabel der Sense- (S), Referenz- (RE) und zweiten Sense- (S2), Abbildung 2.
Wenn das Potential mit S2 gemessen wird, wird der Wert als Differenz des an der RE und S2 gemessenen Potentials berechnet, $V_{S2} - V_{RE}$.



Abbildung 2. Hier ist die Buffer Box (Teil der Pure Signal Bridge) mit den Anschlüssen für die Erdung (EARTH) und für die adaptiven Kabeln der Sense (S), Referenz (RE) und zweiten Sense (S2) abgebildet.

In einer Vier-Elektroden-Zelle ist die Referenzleitung mit einer Referenzelektrode und die Sense-Leitung in der Regel mit einer Platinelektrode verbunden. S2 ist normalerweise mit der Gegenelektrode verbunden (Abbildung 3).
Auf diese Weise wird die Potentialdifferenz zwischen der Referenz- und der Sense-Elektrode gemessen und kontrolliert, während das Potential zwischen Referenz- und Gegenelektrode nur gemessen wird.

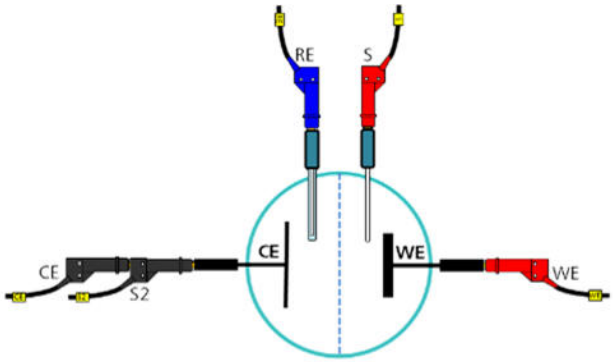


Abbildung 3. Elektrodenanordnung bei Verwendung einer Vier-Elektroden-Zelle.

In einer Drei-Elektroden-Zelle ist die Referenzleitung mit der RE verbunden, während die Sense-Leitung mit der Arbeitselektrode verbunden ist. S2 ist mit der Gegenelektrode verbunden (Abbildung 4).
Bei diesem Aufbau wird die Potentialdifferenz zwischen Referenz- und der Sense-Elektrode gemessen und kontrolliert, während das Potential zwischen Referenz- und Gegenelektrode nur gemessen wird.

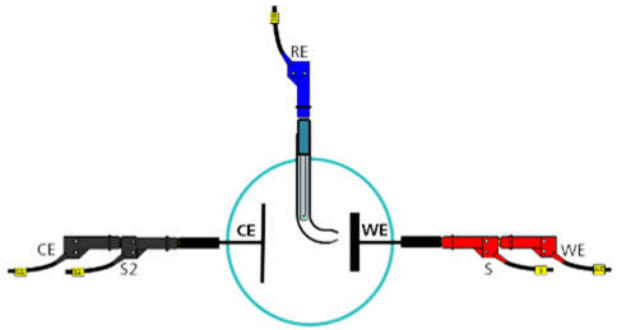


Abbildung 4. Elektrodenanordnung bei Verwendung einer Drei-Elektroden-Zelle.

Bei der Verwendung einer Zwei-Elektroden-Zelle ist die Leitung der Referenzelektrode mit der Gegenelektrode (CE) verbunden, während die Sense-Leitung mit der Arbeitselektrode verbunden ist (Abbildung 5).
Hierbei wird die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden zwischen der RE- und S-Leitung gemessen. Wie in Abbildung 5 dargestellt, ist es möglich, die S2-Leitung zusammen mit der Referenzleitung an die Gegenelektrode anzuschließen. Allerdings misst der PGSTAT dann ein Potential von 0 V, da die Potentialdifferenz zwischen zwei direkt miteinander verbundenen Leitungen 0 V beträgt.

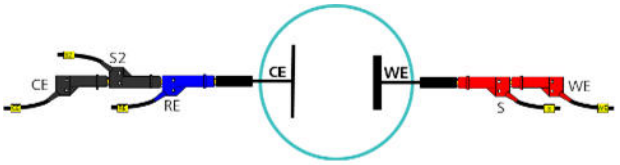


Abbildung 5. Elektrodenanordnung bei Verwendung einer Zwei-Elektroden-Zelle.

ANWENDUNGSBEISPIEL: ELEKTROKATALYSE

Die Elektrokatalyse ist nur eine der Anwendungen, bei denen die Messung eines zweiten Potentials erforderlich ist. Das Potential einer Platin-Gegenelektrode V_{CE} wird zusammen mit dem Potential einer Platin-Arbeitselektrode V_{WE} während der Cyclovoltammetrie (CV) einer Pt-Arbeitselektrode in sauren Medien gemessen.
Dabei kann es vorkommen, dass das Potential an der Gegenelektrode hoch genug ist, um zu einer elektrolytischen Auflösung von Platin zu führen. Das in der Lösung befindliche gelöste Platin könnte den an der WE ablaufenden Prozess stören und die Ergebnisse verfälschen. Daher ist es wichtig, das Potential der Gegenelektrode überwachen zu können[1].
In dieser Application Note wird das Potential an der Gegenelektrode zusammen mit dem Potential an der Arbeitselektrode gemessen und die Ergebnisse verglichen.

VERSUCHSAUFBAU

Die Experimente wurden mit einem VIONIC-Messsystem von Metrohm Autolab durchgeführt. Das VIONIC-Instrument ist standardmäßig mit einem linearen Scan-Generator ausgestattet, der die Möglichkeit bietet, lineare (analoge) sweeps und lineare (analoge) zyklische Voltammetrie (CVs) durchzuführen.

Als Arbeitselektrode wurde ein Metrohm-Pt-Draht und als Gegenelektrode eine Metrohm-Platinblechelektrode verwendet. Als Referenzelektrode wurde ein Ag/AgCl/3 M KCl-System von Metrohm eingesetzt. Zudem wurde eine Elektrokatalyse-RRDE-Zelle von Autolab verwendet, die sich während der Messung in einem Faradyschen Käfig von Metrohm befand.

Die INTELLO-Methode begann mit der Polarisierung der Arbeitselektrode auf 0,15 V. Nach 3 Sekunden Stabilisierungszeit folgte ein lineares potentiostatisches CV. Das CV bestand aus drei Scans, beginnend bei 0,15 V, mit ansteigendem Verlauf bis zum ersten Umkehrpotential bei 1,35 V, dann absteigend bis zum zweiten Umkehrpotential bei -0,81 V und schließlich wieder zurück zum Endpotential bei 0,15 V. Die Scanrate betrug 500 mV/s und das Potentialintervall betrug 5 mV, was ein Abtastintervall (Sampling Interval) von 10 ms ergab.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abbildung 6 sind die resultierenden Cyclovoltammogramme dargestellt. Die Datenpunkte werden je nach Scan in einem blauen Farbverlauf angezeigt. Heller gefärbte Datenpunkte stammen aus dem ersten Scan, mittelstark gefärbte Punkte aus dem zweiten Scan und dunkel gefärbten Punkte aus dem dritten Scan.

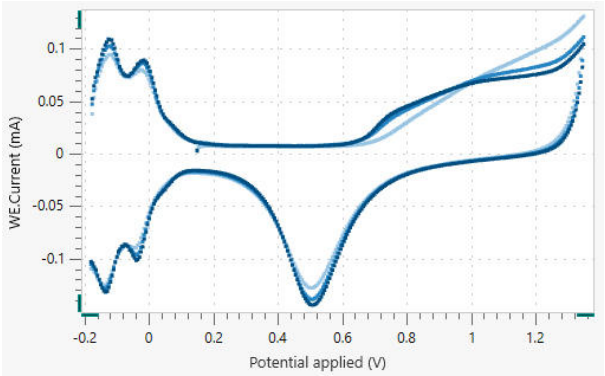


Abbildung 6. Cyclovoltammogramm an der Pt-Elektrode in Schwefelsäure. Der erste Scan ist hellblau, der zweite Scan ist blau und der dritte Scan ist dunkelblau.

Eine Erläuterung des Cyclovoltammogramms finden Sie in der Metrohm Application Note AN-EC-025.

Application Note: AN-EC-025

In Abbildung 7, ist der zeitliche Verlauf des WE-Potentials in orange und des CE-Potentials in blau dargestellt. Die hellen Farben (links) entsprechen dem ersten Scan, die mittlstarken Farben sind vom zweiten Scan und die dunklen Farben (rechts) vom dritten Scan.

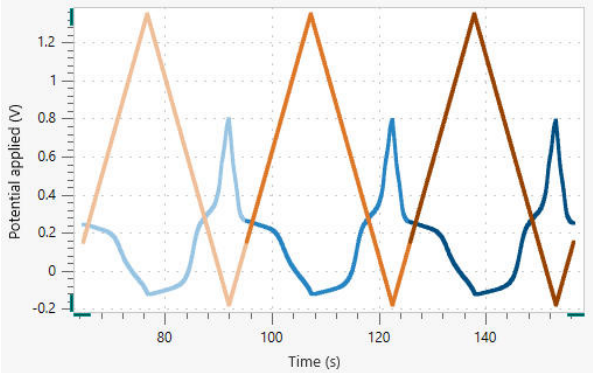


Abbildung 7. Zeitliche Darstellung des WE-Potentials (orange) und des CE-Potentials (blau). Die hellen Farbverläufe (links) stammen vom ersten Scan, die mittelstarken Farbverläufe vom zweiten Scan und die dunklen Farbverläufe (rechts) vom dritten Scan.

Abbildung 7 zeigt, dass das Potential an der Gegenelektrode (blau) auf Werte über 0,6 V steigt. Dies reicht jedoch nicht aus, um eine wesentliche Pt-Auflösung zu bewirken.

FAZIT

In dieser Application Note wurde die Eignung des VIONIC-Systems zur Messung des Potentials an der Gegenelektrode zusammen mit dem Potential an der Arbeitselektrode anhand der Untersuchung der Platinoxidation in sauren Medien demonstriert.

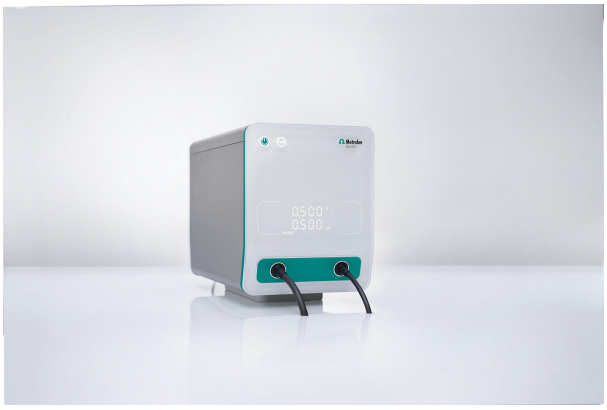
REFERENZEN

1. L. Xing et al., Electrocatalysis (2014)5:96–112

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software INTELLO von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ±50 V
- Standardstrom: ±6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 µs

Im Preis für den VIONIC sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan