



Application Note AN-EC-027

Misura del potenziale al controelettrodo con VIONIC powered by INTELLO

Studio di caso sul potenziale di riduzione del platino nei mezzi acidi

Quando si utilizzano configurazioni della cella a due, tre o quattro elettrodi nella ricerca, sono possibili molte configurazioni diverse. A seconda dei requisiti dell'esperimento, potrebbe essere preferibile utilizzare una configurazione rispetto all'altra. Pertanto, in questa Application Note vengono definite le configurazioni corrette degli elettrodi per le situazioni in questione.

A titolo esemplificativo, viene misurato il potenziale sul controelettrodo durante l'ossidazione del platino in un mezzo acido, con il secondo elettrodo di rilevamento (S2) del software VIONIC powered by INTELLO. Poiché il platino disciolto nella soluzione potrebbe compromettere i risultati, è importante monitorare il potenziale del controelettrodo.

INTRODUZIONE

Quando si utilizza un PGSTAT impostato in modalità potenziostatica, il potenziale desiderato viene applicato tra il contatore e gli elettrodi di lavoro. All'elettrodo di lavoro viene misurata anche la corrente. Il potenziale è misurato come differenza tra il potenziale ai conduttori di senso (S) e di riferimento (RE), $V_S - V_{RE}$.

Per alcuni esperimenti, misurare un solo potenziale in una cella elettrochimica non è sufficiente per formare un quadro completo dei fenomeni che si verificano. VIONIC powered by INTELLO (Figura 1) è dotato di due cavi di rilevamento.



Figure 1. VIONIC powered by INTELLO.

Il box buffer del Pure Signal Bridge contiene le connessioni per la massa EARTH e per i Cavi Adaptive del sense (S), reference (RE), e del secondo sense (S2), figura 2.

Se il potenziale viene misurato con S2, il valore è calcolato come differenza del potenziale misurato al riferimento e S2, $V_{S2} - V_{REF}$.



Figure 2. Qui è mostrata la scatola del buffer (parte del ponte di segnale puro) con le connessioni per la messa a terra, così come i cavi adattivi del senso (S), riferimento (RE) e secondo senso (S2).

In una cella a quattro elettrodi, il cavo di riferimento è collegato a un elettrodo di riferimento e il cavo di rilevamento è solitamente collegato a un elettrodo di platino. L'S2 è solitamente collegato al controelettrodo (Figura 3).

In questo modo viene misurata e controllata la differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento e di rilevamento, mentre viene solo misurato il potenziale tra gli elettrodi di riferimento e i controelettrodi.

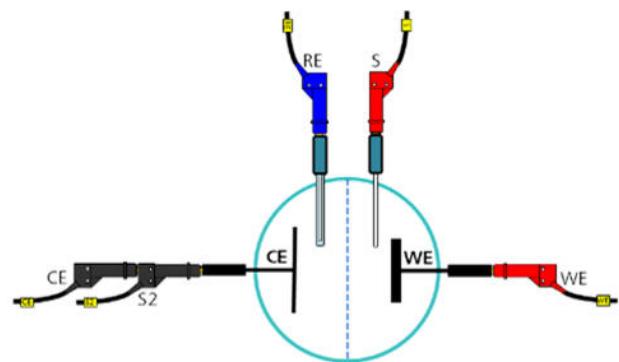


Figure 3. Disposizione degli elettrodi nel caso di utilizzo di una cella a quattro elettrodi.

In una configurazione a cella a tre elettrodi, il cavo di riferimento è collegato all'RE, mentre il cavo di rilevamento è collegato all'elettrodo di lavoro. L'S2 è collegato al controelettrodo (Figura 4).

Con questa configurazione, viene misurata e controllata la differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento e di rilevamento, mentre viene solo misurato il potenziale tra gli elettrodi di riferimento e i controelettrodi.

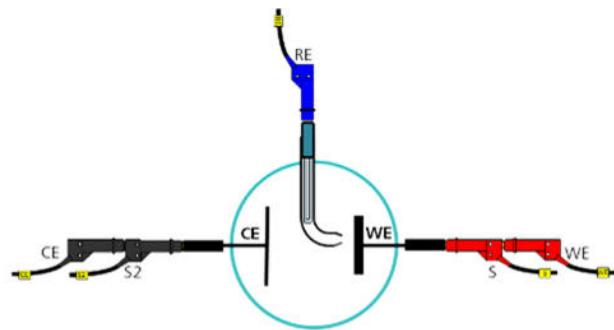


Figure 4. Disposizione degli elettrodi nel caso di utilizzo di una cella a tre elettrodi.

Quando si utilizza una cella a due elettrodi, il cavo dell'elettrodo di riferimento è collegato al controelettrodo (CE), mentre il cavo di rilevamento è collegato all'elettrodo di lavoro (Figura 5).

Qui, la differenza di potenziale tra i due elettrodi viene misurata tra i conduttori RE e S. Come mostrato in Figura 5, è possibile collegare il puntale S2 al controelettrodo, insieme al puntale di riferimento. Tuttavia, il PGSTAT misurerà un potenziale di 0 V, poiché la differenza di potenziale tra due conduttori collegati tra loro è 0 V.

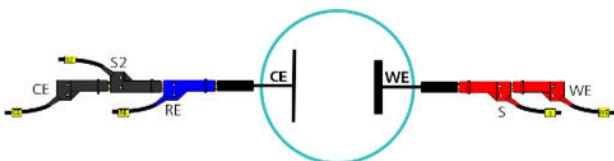


Figure 5. Disposizione degli elettrodi nel caso di utilizzo di una cella a due elettrodi.

ESEMPIO APPLICATIVO: ELETTROCATALISI

L'elettrocatalisi è solo una delle applicazioni in cui è necessaria la misurazione di un secondo potenziale. Il potenziale di un controelettrodo di platino viene misurato insieme al potenziale di un elettrodo funzionante al platino durante il ciclo voltammetria (CV) di un elettrodo di lavoro Pt in mezzi acidi.

Qui, può accadere che il potenziale al controelettrodo sia sufficientemente alto da consentire

l'elettrodissoluzione del platino. Il platino disciolto in soluzione potrebbe interferire con il processo che si verifica al WE e falsare i risultati. È quindi importante poter monitorare il potenziale del controelettrodo[1]. In questa Application Note, il potenziale al controelettrodo viene misurato insieme al potenziale all'elettrodo di lavoro e i risultati vengono confrontati.

ANALISI SETUP

Gli esperimenti sono stati effettuati con Metrohm Autolab VIONIC powered by INTELLO. Lo strumento VIONIC è dotato di serie di un generatore di scansione lineare, che consente di eseguire scansioni lineari e voltammetrie cicliche lineari (CV).

Un filo Metrohm Pt è stato utilizzato per l'elettrodo di lavoro e un elettrodo a foglio Metrohm Pt è stato utilizzato per il controelettrodo. Per l'elettrodo di riferimento è stato utilizzato Metrohm Ag/AgCl 3mol/L KCl. Una cella Autolab Electrocatalysis RRDE è stata impiegata e posizionata all'interno di una

gabbia Metrohm Faraday.

La procedura INTELLO è iniziata polarizzando l'elettrodo di lavoro a 0,15 V. Dopo 3 secondi di tempo di stabilizzazione, è seguito un CV potenziostatico lineare. Il CV consisteva in tre scansioni, iniziando da 0,15 V, scansionando fino al primo vertice a 1,35 V, quindi scansionando fino al secondo vertice a -0,81 V e infine finendo di nuovo a 0,15 V. La velocità di scansione era di 500 mV/s e l'intervallo potenziale era di 5 mV, creando un intervallo di campionamento di 10 ms.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella **Figura 6**, vengono mostrati i voltammogrammi ciclici risultanti. I punti dati sono mostrati in una sfumatura di blu, a seconda della scansione. I punti dati di colore più chiaro provengono dalla prima

scansione, i punti di colore medio provengono dalla seconda scansione e i punti di colore scuro provengono dalla terza scansione.

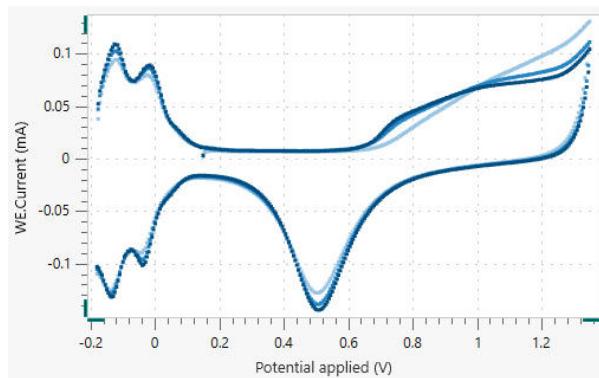


Figure 6. Il voltammogramma ciclico della CV lineare sull'elettrodo Pt in acido solforico. La prima scansione è in azzurro, la seconda è in blu e la terza è in blu scuro.

Una discussione sul voltammogramma ciclico può essere trovata nella nota applicativa Metrohm.

[Application Note AN-EC-025](#)

Nella **Figura 7**, viene mostrato il grafico temporale del potenziale WE in arancione e il potenziale CE in blu. I

colori chiari (a sinistra) corrispondono alla prima scansione, i colori intermedi provengono dalla seconda scansione e i colori scuri (a destra) provengono dalla terza scansione.

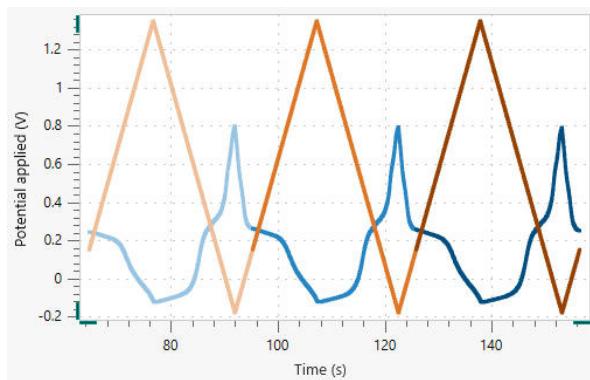


Figure 7. Grafico temporale del potenziale WE (arancione) e del potenziale CE (blu). Le sfumature di colore chiare (a sinistra) provengono dalla prima scansione, le sfumature di colore intermedie dalla seconda scansione e le sfumature di colore scuro (a destra) dalla terza scansione.

La **Figura 7** mostra che il potenziale al controelettrodo (blu) raggiunge valori superiori a 0,6 V, ma questo

non è sufficiente per facilitare una sostanziale dissoluzione del Pt.

CONCLUSIONE

In questa Application Note, le capacità di VIONIC powered by INTELLO nel misurare il potenziale al controelettrodo insieme al potenziale all'elettrodo di

lavoro, sono state dimostrate studiando l'ossidazione del platino in mezzi acidi.

RIFERIMENTI

1. I. Xing et al., Elettrocatalisi (2014)5:96–112

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatili di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di **VIONIC** sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica