

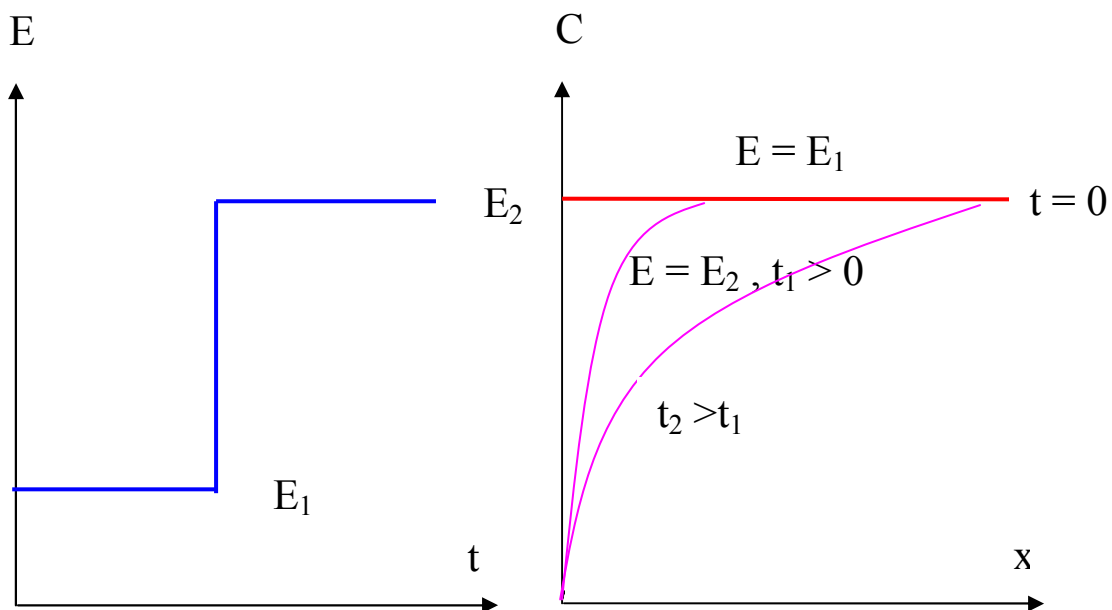
Elektrochemische Messmethoden

1. Sprungmethoden
2. Zyklische Voltammetrie
3. Polarographie
4. Rotierende Scheibenelektrode
5. Mikroelektroden
6. 3-Elektroden-Technik
7. Zelldesign
8. Potentiostaten

<http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm>

1. Sprungmethoden

Grundprinzip: Sprung von einem Potential, bei der eine Reaktion praktisch nicht abläuft, zu einem Potential, bei dem sie sehr schnell abläuft:

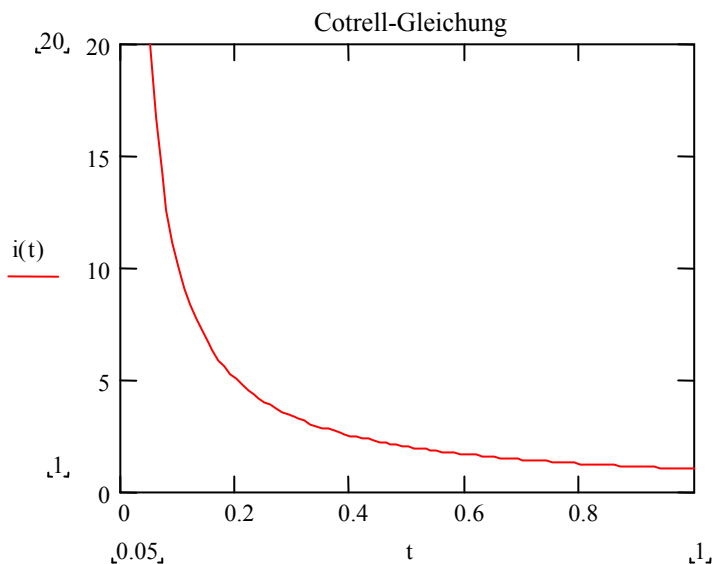


Dadurch verarmt der Reaktand an der Oberfläche, die Konzentration sinkt sehr schnell auf (fast) Null (bei einer irreversiblen Reaktion).

Durch Diffusion wird Substanz aus dem Volumen nachgeliefert, dadurch breitet sich die Verarmungszone immer weiter aus. Folge: der Diffusionsstrom zur Oberfläche hin nimmt ab
→ die gemessene Stromdichte nimmt auch ab!

Die Zeitabhängigkeit der Stromdichte lässt sich durch Lösen der Diffusionsgleichung bestimmen und führt zur so genannten *Cottrell*-Gleichung:

$$i(t) = \frac{nF\sqrt{D} \cdot C_A^0}{\sqrt{\pi t}}$$



- Linearität der Auftragung i gegen $1/\sqrt{t}$
- Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich
- die effektive Dicke der Diffusionsschicht wächst mit der Quadratwurzel der Zeit: $d(t) = \sqrt{\pi Dt}$

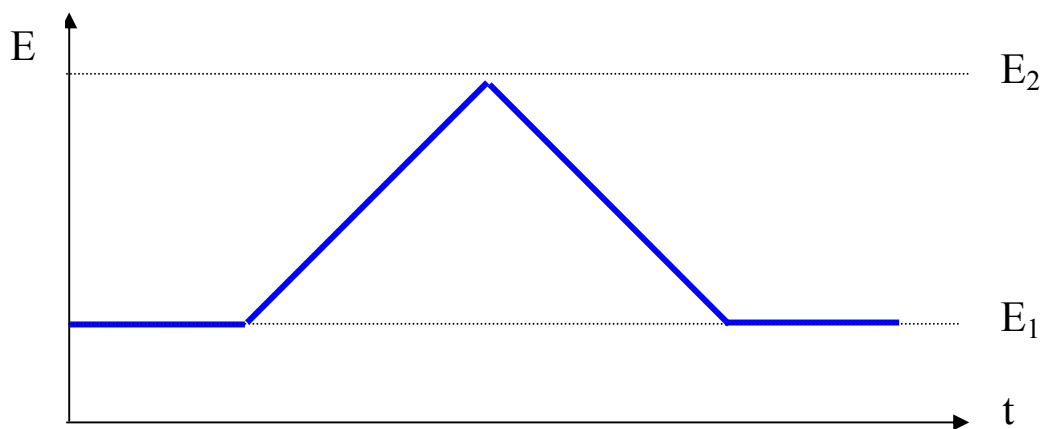
Bei reversiblen Reaktionen (Nernst-Kinetik) ist es etwas anders: An der Grenzfläche stellt sich fast augenblicklich das lokale Nernst-Gleichgewicht entsprechend E_2 ein!

2. Zyklische Voltammetrie

Hamann / Vielstich 5.2.1 („Dreiecksspannungsmethode“)

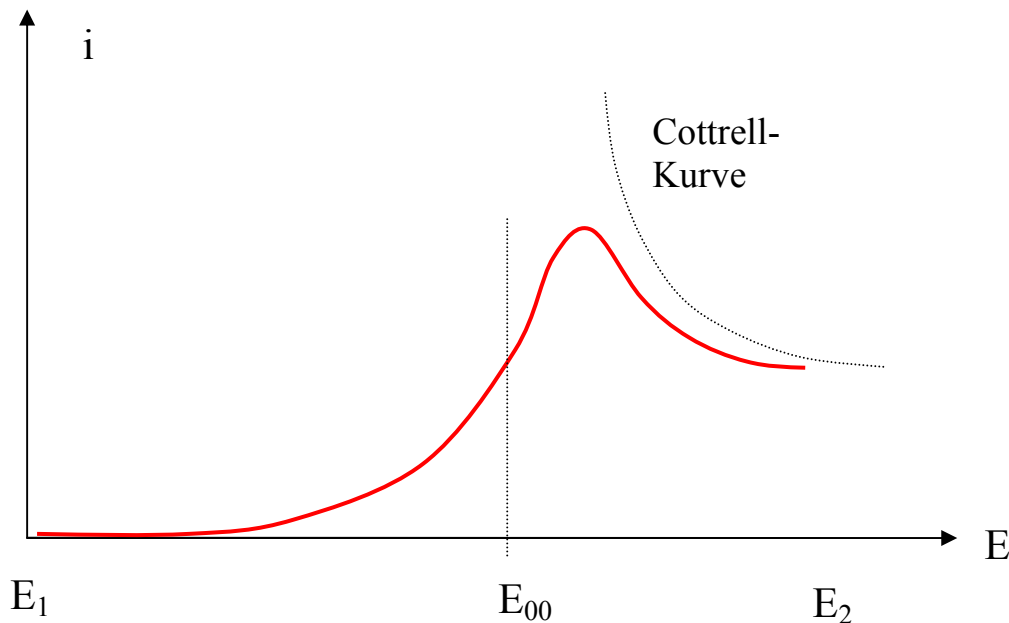
Grundprinzip:

1. Kein (unendlich schneller) Sprung von E_1 nach E_2 , sondern eine Potentialverschiebung mit konstanter Geschwindigkeit: $E(t) = E_0 + vt$, $v = 0.01$ bis 10 V/s (Geschwindigkeit des Potentialvorschubs, sweep rate)
2. Gleich anschließend eine umgekehrte Potentialverschiebung zurück zum Ausgangspotential E_0 mit der gleichen Geschwindigkeit.
3. Messung des Stromes, Auftragung im i - E -Diagramm



Ziel: Bestimmung der Kinetik in einem größeren Potentialbereich mit nur einer Messung!

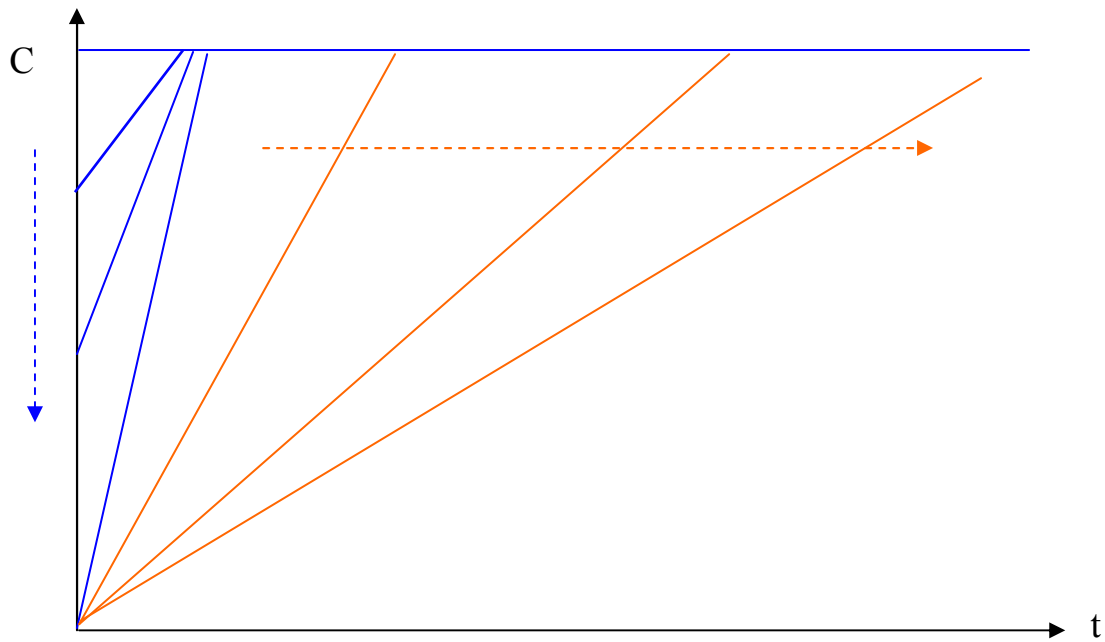
Wie sieht eine typische $i(E)$ -Kurve beim Vorwärts-Sweep aus (Start bei einem Potential, bei dem keine Reaktion stattfindet)?



Warum hat diese Kurve ein Maximum?

Phase 1: Nernst-Gleichgewichts-Konzentration an der Oberfläche wird immer kleiner, der Konzentrationsgradient immer größer \rightarrow Anwachsen der Stromdichte mit Vergrößerung des Potentials E

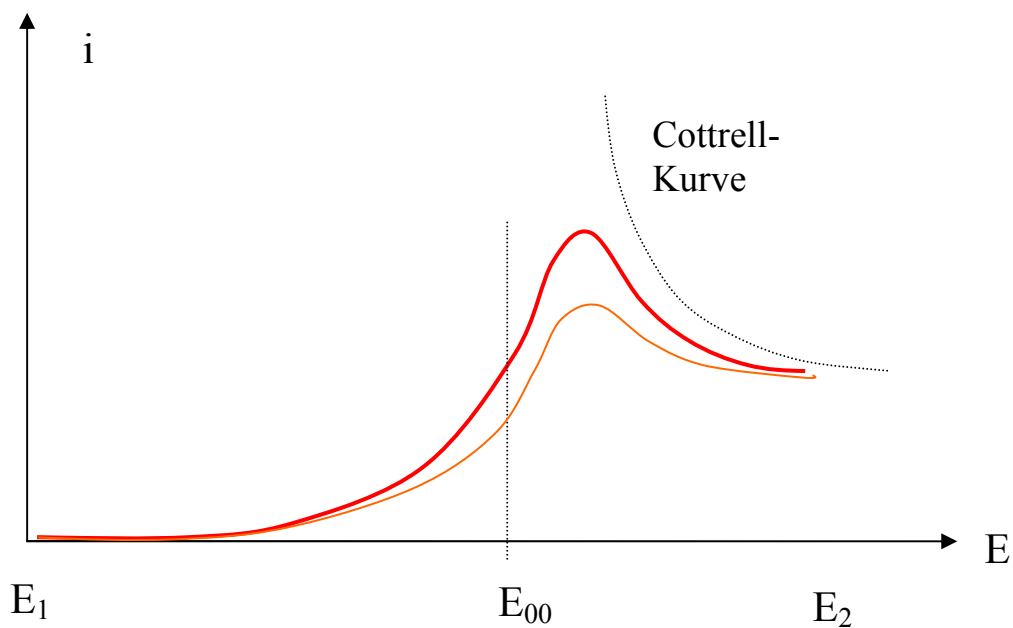
Phase 2: Weiteres Anwachsen von E : Die Gleichgewichtskonzentration des Reaktanden an der Oberfläche ist faktisch Null geworden, die Diffusionsschicht beginnt breiter zu werden, der Gradient wird wieder kleiner \rightarrow Verringerung der Stromdichte mit der Zeit nach der Cottrell-Gleichung!



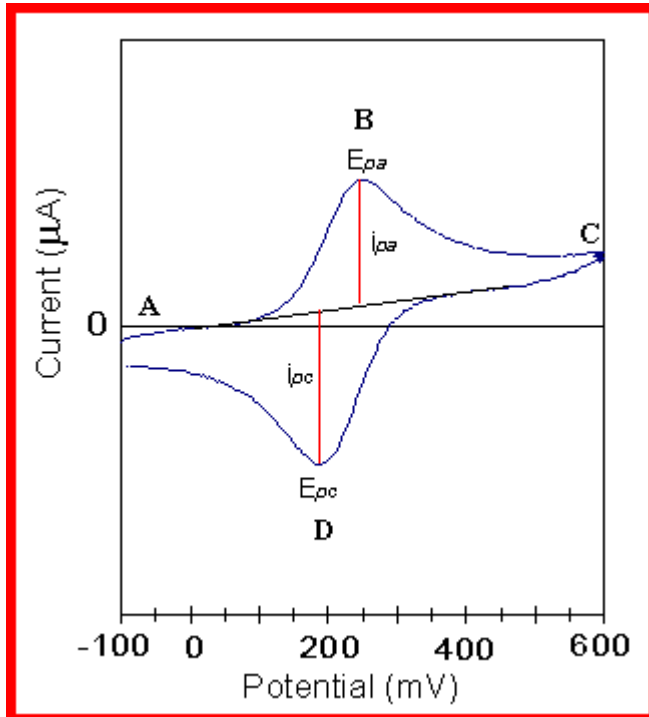
Phase 1

Phase 2

Wie hängt das Voltammogramm von der Sweep-Geschwindigkeit ab?



Im Falle der Nernst-Kinetik ändert sich die Lage des Maximums **nicht** mit der Sweep-Geschwindigkeit!



Charakteristika für reversible Nernst-Kinetik:

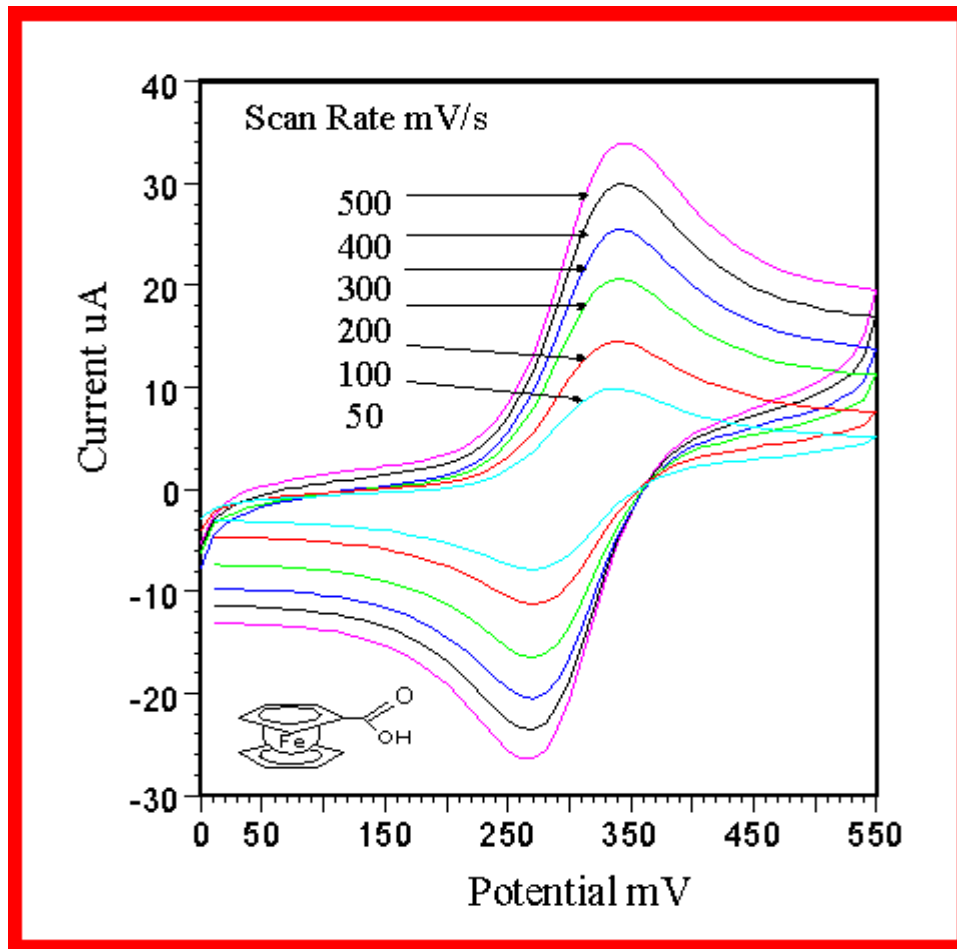
$$E_{pa} - E_{pc} = 2.2 RT / nF = 57 \text{ mV} / n \text{ (25 °C)}$$

$$E_{pa} - E_{1/2} = 57 \text{ mV} / n \text{ und } E_{pa} - E_{00} = 28.5 \text{ mV} / n$$

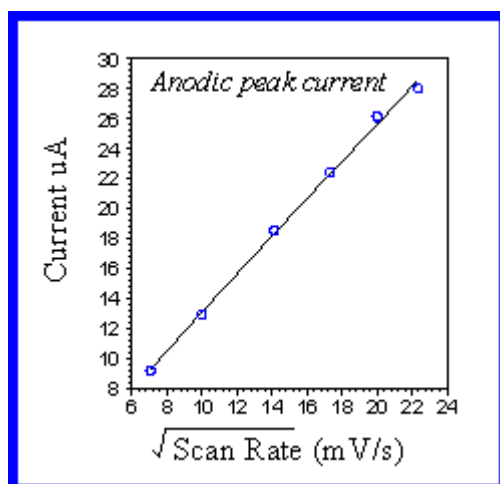
$$i_{pa} = i_{pc} , E_{pa} = \text{const.}$$

die Stromdichte im Maximum (Peak-Strom) folgt der *Randles-Sevcik-Gleichung*:

$$i_p = 0.44 \cdot nF \sqrt{\frac{nF}{RT}} C_A^0 \sqrt{Dv}$$



Randles-Sevcik-Auftragung:



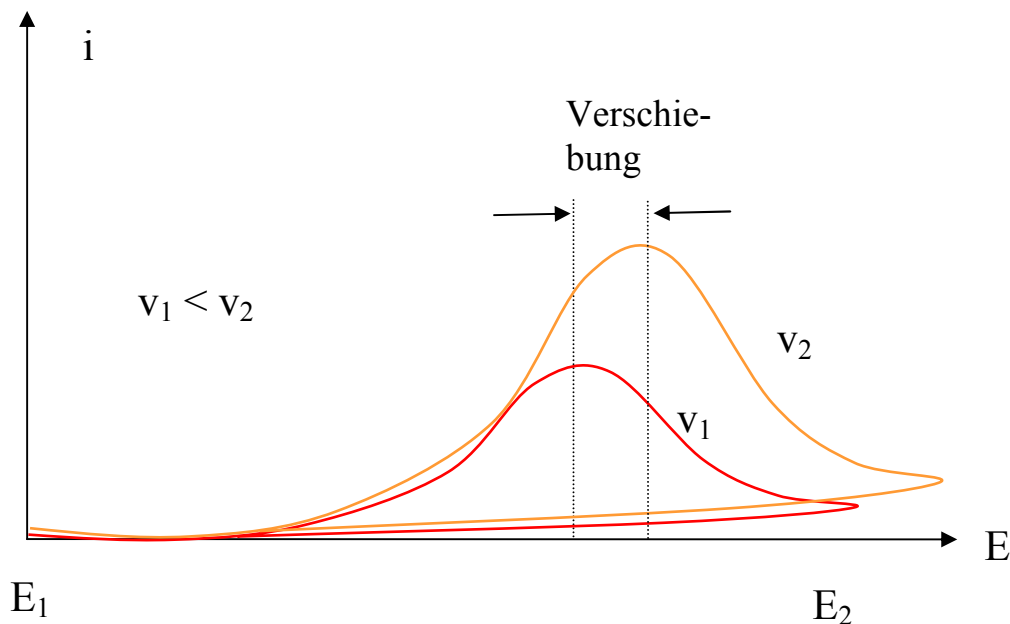
Linearität: Hinweis auf eine reversible Kinetik!

(Letzte drei Bilder entnommen aus:

www-biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme_Electrode/Chapter1/Cyclic_Voltammetry1.htm)

Der andere Grenzfall: vollständig irreversible Kinetik

$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ (die Rückreaktion findet praktisch nicht statt)



Vergleich zwischen vollständig reversibler (Nernst-Kinetik) und vollständig irreversibler Kinetik (Southampton Group):

reversibel	irreversibel
$i_p \propto \sqrt{v}$	$i_p \propto \sqrt{v}$
$ i_{pa}/i_{pc} = 1$	Kein Rückpeak
$E_{pa} = \text{const.}$	$\Delta E_{pa} = \frac{30}{\alpha} \text{ mV}$ für $v_2/v_1 = 10$
$ E_{pa} - E_{1/2} = 57 \text{ mV} / n$	$ E_{pa} - E_{1/2} = 48 \text{ mV} / \alpha$

Ein reversibles System kann, bei starker Vergrößerung der Scanrate, in ein irreversibles übergehen!