
5. Messtechnik

Grundlegende Zweiteilung der Meßmethoden:

A) Kontrolle/Steuerung des fließenden Stromes („*galvanostatisch*“):

- Sehr einfach zu realisieren
- Historisch zuerst
- Führt zu kontraintuitiven Begriffsbildungen („Überspannungen“ statt „Widerständen“)
- Hat keine Entsprechung in der chemischen Kinetik (Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit)
- Kann keine Kennlinien mit Instabilitäten aufnehmen

B) Kontrolle/Steuerung des angelegten Potentials („*potentiostatisch*“):

- Erst möglich mit modernen Potentiostaten
- Entspricht der Sichtweise der irreversiblen Thermodynamik (Überspannung als thermodynamische Triebkraft)
- Ist intuitiver, da es auch der Sichtweise der Elektrotechnik entspricht
- Hat Entsprechung in der chemischen Kinetik (Kontrolle von Konzentration und Temperatur)
- Kann auch Kennlinien mit Instabilitäten aufnehmen

Prinzipielles Problem aller elektrochemischen Messungen:

*Man will immer die Strom-Spannungs-Verhältnisse an **einer** Elektrode messen (der „Arbeitselektrode“ - AE) – in der elektrochemischen Zelle misst man aber immer nur die Summe der Spannungsabfälle an **beiden** Elektroden sowie am Lösungswiderstand!*

Die andere Elektrode heißt „Gegenelektrode“ (GE) oder auch „Hilfselektrode“.

Wege zur Lösung des Problems:

1. klassisch (2-Elektroden-Technik): die Gegenelektrode muss ideal nicht-polarisierbar sein (also einen verschwindenden Reaktionswiderstand besitzen, so dass hier keine Spannung abfällt):

Trick:

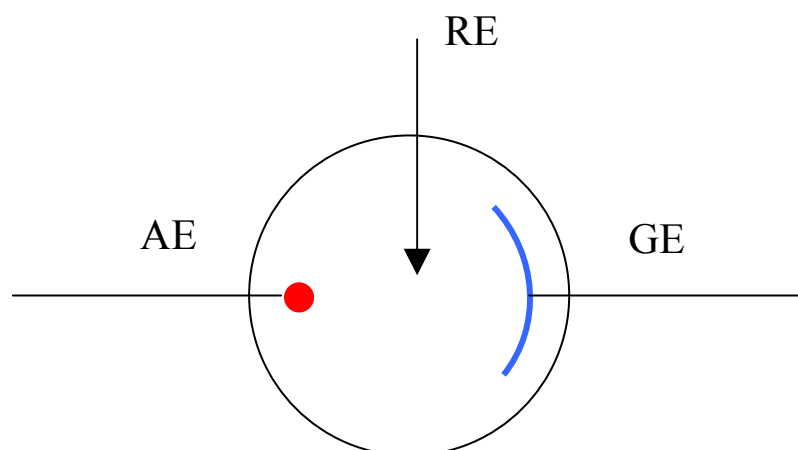
Die Gegenelektrode hat eine viel größere Oberfläche als die Arbeitselektrode → dann ist die Stromdichte an der Gegenelektrode sehr viel kleiner als die an der Arbeitselektrode.

→ Da aber der Spannungsabfall an der Elektrode entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung von der Stromdichte, und nicht vom Gesamtstrom, abhängt, wird dadurch der Potentialabfall an der Gegenelektrode sehr klein.

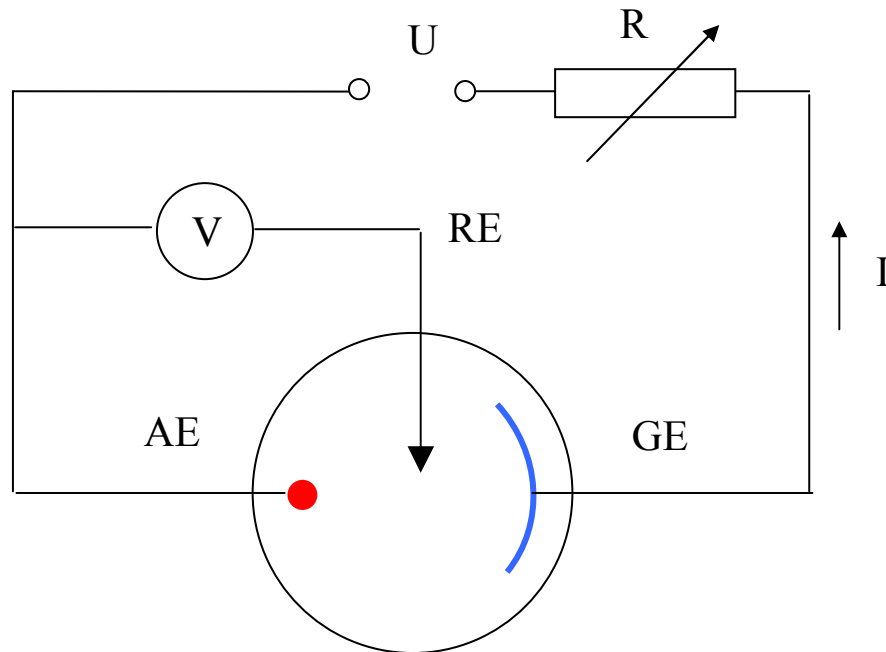
2. besserer Weg: 3-Elektroden-Technik

Aufteilung der Gegenelektrode in zwei Elektroden (Arbeitsteilung):

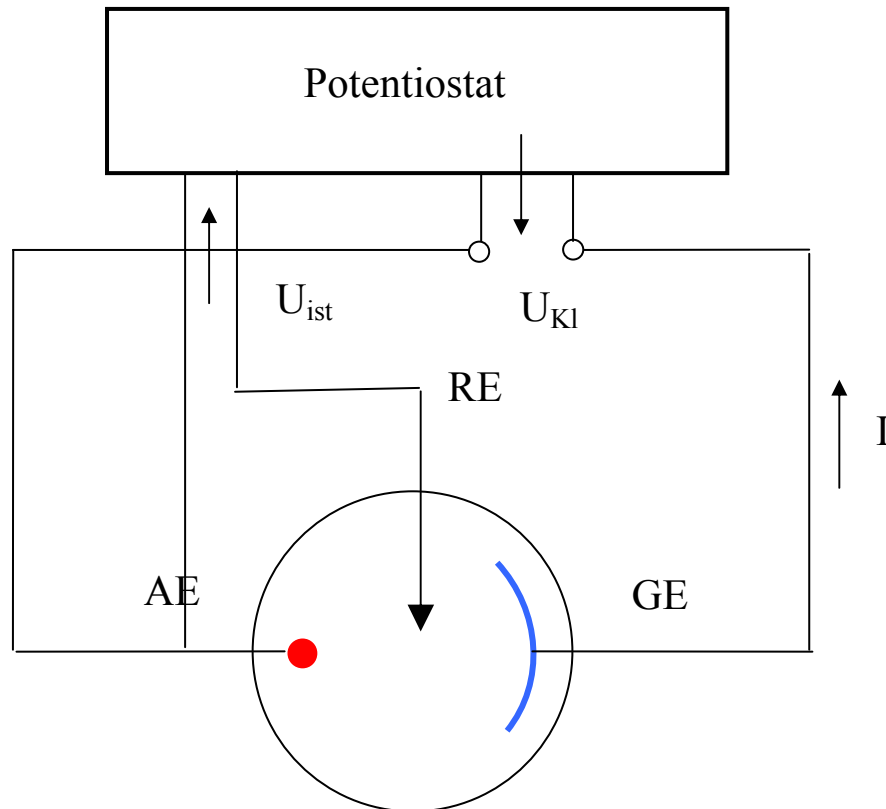
- Gegenelektrode für den Stromfluss (als „Gegenpol“)
 - Möglichst große Oberfläche
 - Möglichst homogene Potentialverteilung
 - Eventuell getrennt durch semi-permeable Membran
- Referenzelektrode (RE) zur Spannungsmessung
 - Konstantes und genau bekanntes Potential
 - Nicht-polarisierbar
 - Hoher Widerstand, verschwindender Stromfluß



Galvanostatische Anwendung der 3-Elektroden-Technik: RE ist reine Messelektrode zur hochohmigen Messung der Spannungsdifferenz.



Potentiostatische Anwendung (heute fast immer so): RE dient nicht nur zur Messung, sie liefert auch den Signalinput für den Regelkreis des Potentiostaten, welcher die eingestellte Spannung gewährleisten soll!



Sollspannung U_{soll} : vorgegebene Spannung zwischen AE/RE

Istspannung: U_{ist} aktuell gemessene Spannung zwischen AE/RE

Regelkreis des Potentiostaten:

Die zwischen AE/GE (!) angelegte Spannung U_{KI} wird solange verändert, bis die Differenz Soll – Ist verschwindet:

$$(U_{\text{soll}} - U_{\text{ist}}) \rightarrow 0$$

Prinzip der negativen Rückkopplung (Feedback):

Wenn $U_{\text{soll}} > U_{\text{ist}}$, dann wird U_{KI} vergrößert.

Die ersten kommerziellen Potentiostaten gibt es seit ca. 1960.

Aufbau eines Potentiostaten:

- Besteht aus einer Reihe von Operationsverstärkern
- ist meist gekoppelt mit einem Funktionsgenerator.

(Details siehe Bard-Faulkner 3.1. – 3.4.)

Eigenschaften:

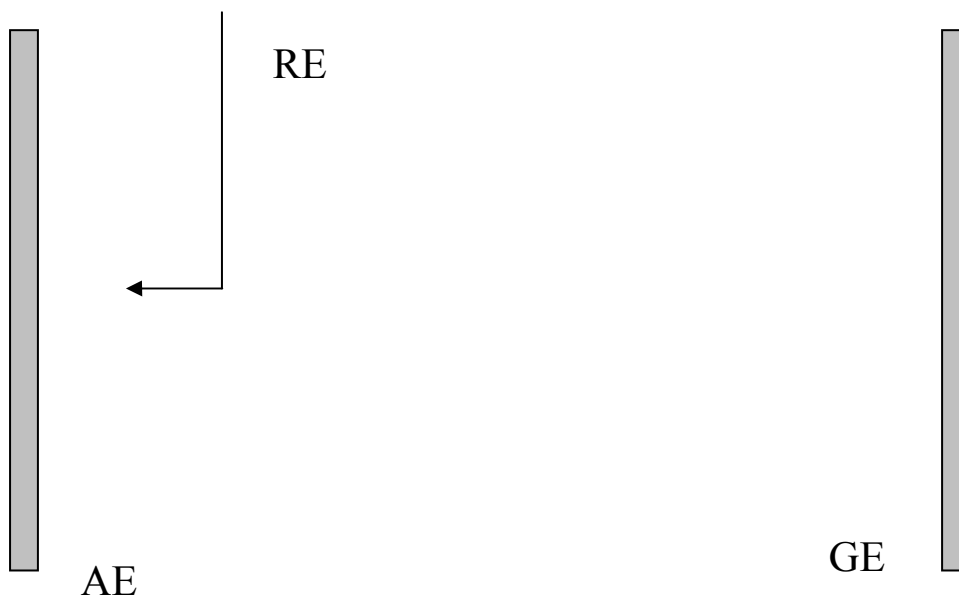
- Sehr hochohmiger Eingangswiderstand zur Messung der Istspannung ($10^6 \dots 10^{13}$ Ohm)
- verschwindend kleiner Ausgangswiderstand
- Reagiert sehr schnell ($10^3 \dots 10^6$ V/s maximal möglich)

Elektrodengeometrie und Zelldesign

Ziele:

1. Homogene Potentialverteilung an der Elektrode
2. Kleiner unkompensierbarer Widerstand der Lösung
3. Große Oberfläche der Gegenelektrode

Einfachste Realisierung: ebene parallele Platten als Elektroden:



RE (z.B. Luggin-Kapillare) möglichst nahe an der AE, um den unkompensierten Lösungswiderstand zu minimieren, **aber**: Störung der Potentialverhältnisse nahe der Elektrode!

Besserer und praktikabler Weg:

Zylindergeometrie der Elektrodenanordnung:

GE: Zylinderfläche

AE: dünner Draht in der Zylinderachse

Vorteile:

- alle Punkte 1 – 3 werden erfüllt
- der unkompensierte Widerstand steigt nur logarithmisch mit dem Abstand von der AE → die genaue Platzierung der RE ist nicht mehr so wichtig

