

Elektrokatalyse



Komplettlösungen für die Elektrokatalyse und
Messungen unter erzwungener Konvektion

Elektrokatalyse und erzwungene Konvektion

Als Elektrokatalyse wird die Katalyse einer Elektrodenreaktion bezeichnet. Der elektrokatalytische Effekt erhöht die Standardgeschwindigkeitskonstante der Elektrodenreaktion und somit die Stromdichte, oder führt, wenn andere geschwindigkeitsbegrenzende Schritte vorhanden sind, zu einer Senkung der Überspannung. Grundlage der Untersuchung eines elektrokatalytischen Prozesses sind Kenntnisse über den Einfluss der Elektroden-eigen-

schaften auf Mechanismus und Kinetik der Elektrodenreaktion. Methoden mit erzwungener Konvektion bieten den Vorteil, dass dadurch Beiträge des Massetransports reduziert werden und ein direkter Zugang zu Informationen über die Kinetik und Mechanismen erhalten wird. Für diese anspruchsvollen Experimente bietet Metrohm Autolab ein umfassendes Produktsortiment.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) – eine bedeutende elektrochemische Reaktion

03

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist die wichtigste Reaktion bei allen Lebensvorgängen, beispielsweise der biologischen Atmung, bei Korrosionsvorgängen und bei Energieumwandlungssystemen wie Brennstoffzellen. Die ORR erfolgt in wässrigen Lösungen hauptsächlich über zwei Wege: die direkte 4-Elektronenreduktion von O_2 zu H_2O und die 2-Elektronenreduktion von O_2 zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2). In nichtwässrigen aprotischen Lösungsmitteln und/oder in alkalischen Lösungen kann auch eine 1-Elektronenreduktion von O_2 zu Hyperoxid (O_2^-) stattfinden.

Die Kinetik der ORR ist bekanntlich sehr träge und für gute Umsatzraten an der Elektrode werden hohe Überspannungen benötigt. Für Energieumwandlungsprozesse muss diese Kinetik verbessert werden, damit in Brennstoffzellen ein praktisch nutzbares Niveau erreicht wird.

Die gegenwärtige Forschung konzentriert sich auf Platin, den besten Katalysator für die ORR, oder Kombinationen dieses Metalls mit anderen Materialien, aber auch auf die Verwendung von Nicht-Edelmetall-Katalysatoren.

Die erzwungene Konvektion ist die Methode der Wahl zur Untersuchung dieser und anderer Reaktionen. Messungen mit rotierenden Scheiben und rotierenden Ringscheiben ermöglichen wertvolle Einblicke in die Kinetik und Mechanismus dieser Reaktion.

Die experimentelle Charakterisierung dieser Elektrokatalysatoren muss unter möglichst reinen Bedingungen erfolgen, da Verunreinigungen zu fehlerhaften Daten und Schlussfolgerungen führen können.

Erfahren Sie, wie Sie diese Experimente mit der dafür vorgesehenen Produktpalette von Metrohm Autolab durchführen können.



ECAT-compact – Grundausrüstung für elektrokatalytische Experimente

04

Der kompakte PGSTAT204 mit dem Bipotentiostat-Modul BA mit Dualmodus bietet eine nützliche Lösung für elektrochemische Messungen bei erzwungener Konvektion. Die rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE) kann über die Potentiostaten-Software gesteuert werden. Mit dem BA-Modul lassen sich sowohl Sammel-Detektions- als auch Abschirmungsexperimente durchführen.

• Klein, aber leistungsstark

Trotz seiner kleinen Standfläche bietet der PGSTAT204 alle Funktionen, die für qualitativ hochwertige und präzise elektrochemische Messungen benötigt werden.

• Bipotentiostat mit Dualmodus

Das BA-Modul kann zur Steuerung einer zweiten Arbeitselektrode im Modus «Bipotentiostat» oder «Scanning-Bipotentiostat» verwendet werden.

• Genaue Antriebssteuerung

Hochpräzise Steuerung der Rotationsgeschwindigkeit von 100 bis 10'000 UpM.



- **Eingebauter Analogintegrator**

Für Ladungsmessungen und Cyclovoltammetrie mit Stromintegration.

- **Elektrochemische Zelle**

Spezielle elektrochemische Zelle für elektrokatalytische Messungen.

- **Steuerung des Wasserbads**

Software-Schnittstelle zum externen Wasserbad zur Temperaturregelung eines externen Thermostaten.

- **Generator/Kollektor oder Abschirmung**

Die rotierende Ring-Scheibenelektrode kann für Experimente sowohl im Generator/Kollektor- als auch im Abschirmmodus verwendet werden.

- **Monitorkabel**

Ansteuerung der RRDE-Motoreinheit mit zusätzlichen Anschlüssen für analoge Signale.

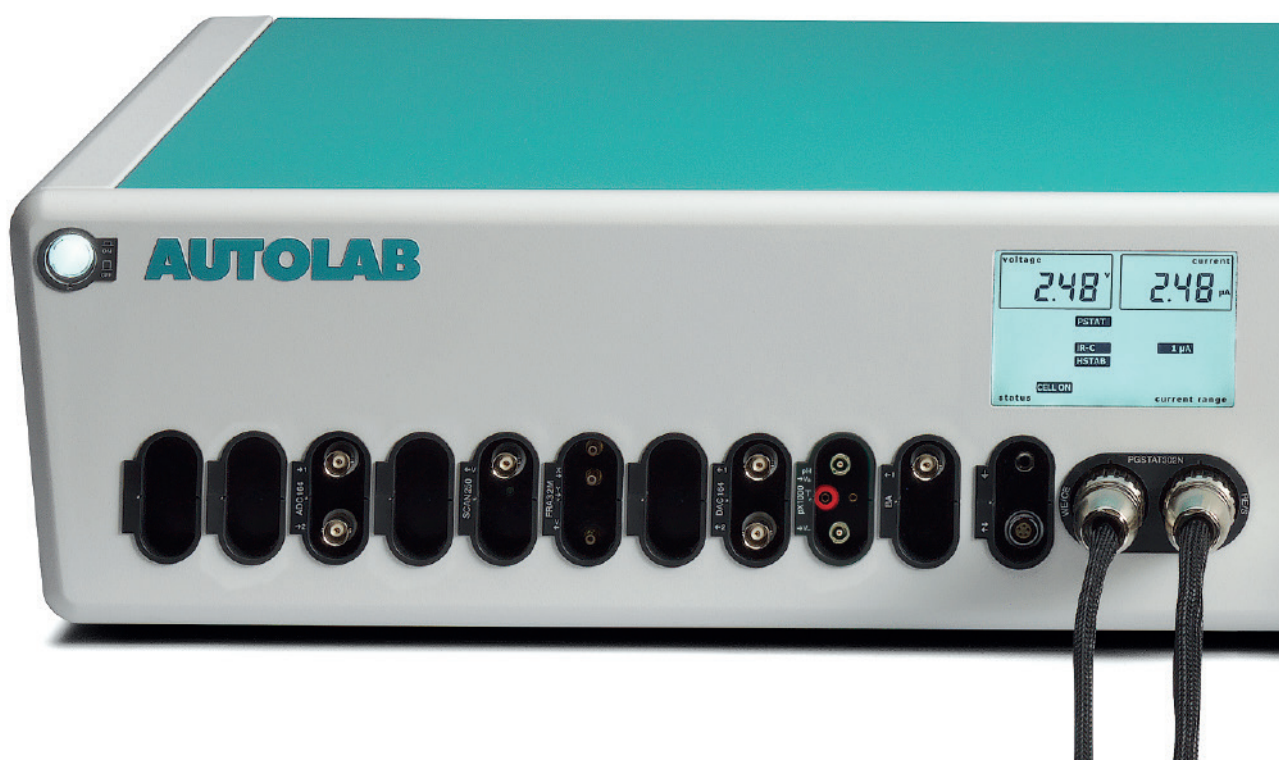
- **Leistungsstarke Software**

NOVA 2 Steuersoftware mit integrierten Levich- und Koutecký-Levich-Analysemethoden.

ECAT-complete – Komplettpaket für elektrokatalytische Experimente

Das ECAT-Komplettpaket bietet im Vergleich zur Kompaktversion zusätzliche Funktionen. Mit dem zusätzlichen SCAN250-Modul ist die True-Linear-Scan-Cyclovoltammetrie sowohl für Ring als auch Scheibe möglich. Das ebenfalls enthaltene FRA32M-Modul ergänzt die vom Gerät unterstützten elektrochemischen Verfahren um die elektro-

chemische Impedanzspektroskopie. Optional können ein pH-Sensor und ein Temperaturfühler an das pX1000-Modul angeschlossen werden, um diese wichtigen experimentellen Parameter jederzeit überwachen zu können.



• Modulares System

Der modulare Autolab PGSTAT302N kann jederzeit um zusätzliche Funktionen erweitert werden.

• Steuerung des Wasserbads

Software-Schnittstelle zur Temperaturregelung eines externen Thermostaten.

• True-Linear-Scan-fähig

Das Scan250-Modul bietet eine einzigartige Analog-Scanfunktion für genaue elektrochemische Grenzflächenmessungen.

• Generator/Kollektor oder Abschirmung

Die rotierende Ring-Scheibenelektrode kann für Experimente sowohl im Generator/Kollektor- als auch im Abschirmmodus verwendet werden.

• pH-Wert- und Temperaturmessung

Das pX1000-Modul ermöglicht eine Echtzeitüberwachung der Temperatur und des pH-Wertes.



- **Elektrochemische Impedanzspektroskopie**

Das FRA32M-Modul erweitert die Gerätefunktionen um die elektrochemische Impedanzspektroskopie.

- **Analogeingang/-ausgang**

Anschlüsse zur Kontrolle der RRDE-Steuereinheit.

- **Elektrochemische Zelle**

Spezielle elektrochemische Zelle für elektrokatalytische Messungen.

- **Leistungsstarke Software**

NOVA 2 Steuersoftware mit integrierten Levich- und Koutecký-Levich-Analysemethoden.

Methoden und Experimente unter erzwungener Konvektion

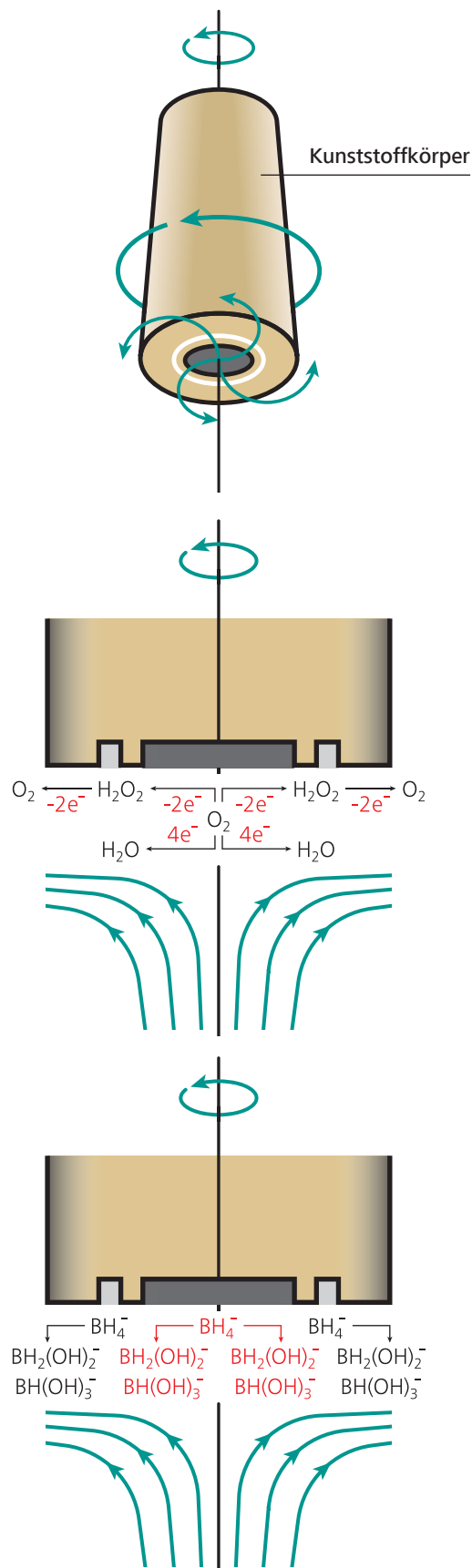
Rotiert eine in eine Lösung eingetauchte Elektrode wird ein konvektiver Sog erzeugt. Dadurch werden elektroaktive Spezies durch Konvektion und Diffusion in Richtung der Elektrodenoberfläche transportiert, wobei die Dicke der Diffusionsschicht von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode abhängt. Die Reaktions- und Zwischenprodukte oder überschüssigen Reaktanden werden dann wieder in radialer Richtung nach aussen transportiert. Erfolgt dieser Vorgang an einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode, kann eine weitere Reaktion stattfinden, wenn Reaktanden oder Produkte über den Elektrodenring transportiert werden.

Generator/Kollektor-Experimente

Bei der häufigsten Anwendung der RRDE können auf der Scheibe gebildete Produkte auf dem Ring detektiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Bedingungen am Ring entsprechend eingestellt sind. Ein klassisches Beispiel für diese experimentelle Anordnung ist die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR). Hier wird der Ring dazu verwendet, um die Bildung von H_2O_2 nachzuweisen. Auf diese Weise lassen sich wertvolle Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gewinnen.

Abschirmungsexperimente

Eine alternative Verwendung der RRDE umfasst zwei aufeinanderfolgende Messungen. In einer ersten Messung wird nur der Ring polarisiert und der resultierende Strom am Ring aufgezeichnet. In der zweiten Messung wird die Scheibe bei gleichem Potential polarisiert. So konkurrieren beide Elektroden miteinander, wobei die Scheibe die Reaktion am Ring abschirmt. Die Oxidation von NaBH_4 ist ein gutes Beispiel für solch eine Anwendung der RRDE.





Die RRDE-Zelle – für perfekte Messungen

Elektrokatalytische Experimente mit Edelmetallen und insbesondere mit Platin müssen unter möglichst reinen Bedingungen durchgeführt werden. Die Autolab RRDE-Zelle mit einem Gesamtvolumen von 250 mL erfüllt diese Anforderung:

- **Einfache Montage und Zerlegung:** Die Zelle kann einfach montiert und für Reinigungszwecke vollständig zerlegt werden.
- **Höchste chemische Beständigkeit:** Alle in Kontakt mit der Lösung befindlichen Teile bestehen aus Materialien mit höchster chemischer Beständigkeit. Sie können unter den extremen Bedingungen der experimentellen Anforderungen gereinigt werden.
- **Stabile Messumgebung:** Im montierten Zustand bietet die RRDE-Zelle eine stabile experimentelle Umgebung, die für elektrochemische Messungen unter reproduzierbaren laminaren Strömungsbedingungen geeignet ist.
- **Thermostatmantel:** Die Glaszelle umfasst einen Thermostatmantel zur Temperaturkontrolle.
- **Zwei-Wege-Gasspülung:** Das zum Lieferumfang gehörende Gasspülrohr kann zur Sättigung der Lösung mit einem Gas, typischerweise Sauerstoff, und nach Sättigung der Lösung zur Überschichtung mit Gas verwendet werden. Eine schnelle Gassättigung wird durch eine kleine Gasfritte am Ende des Gasspülrohrs, die mikroskopisch kleine Bläschen erzeugt, gewährleistet.



RRDE – extrem rauscharmer Rotator und Kontrolleinheit

Für beide Elektroden verwendet der Autolab RRDE-Rotator doppelte reibungsarme Quecksilberkontakte. Dies ermöglicht extrem rauscharme Messungen selbst unter anspruchsvollen experimentellen Bedingungen.

- **Vollständige Kontrolle:** Der RRDE-Rotator kann manuell über die externe Steuereinheit oder mittels der NOVA 2 Software gesteuert werden.
- **Perfekter Sitz:** Der RRDE-Rotator passt perfekt in die konischen Anschlüsse der RRDE-Zelle. Dadurch sind stabile Messbedingungen unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit gewährleistet.
- **Präzise Steuerung:** Die Rotationsgeschwindigkeit kann mit einer Präzision von einer Umdrehung pro Minute (UpM) von 100 bis 10'000 UpM gesteuert und mit einer Rate von 4'000 UpM/s erhöht und vermindert werden.
- **Kompatibel:** Die RRDE kann mit jedem Potentiostaten/Galvanostaten von Autolab angesteuert werden.



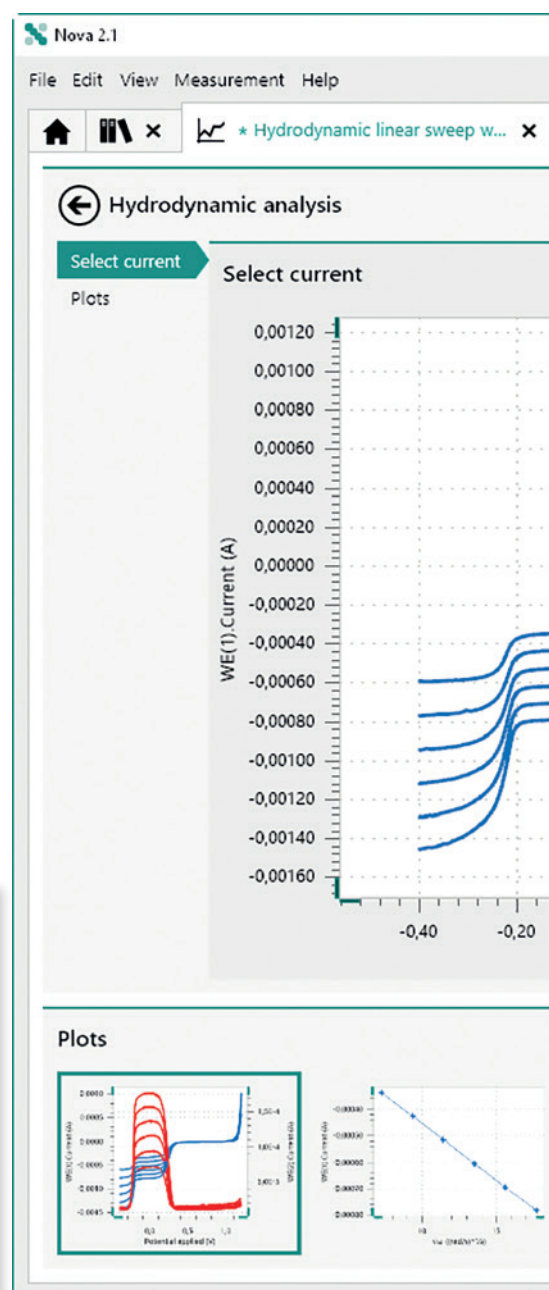
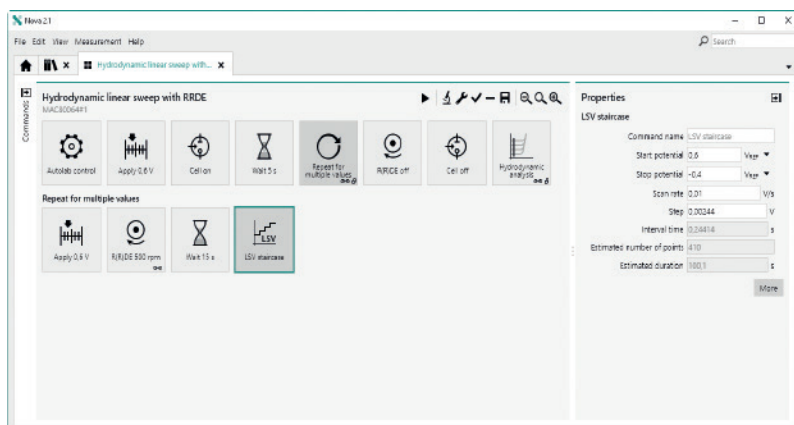
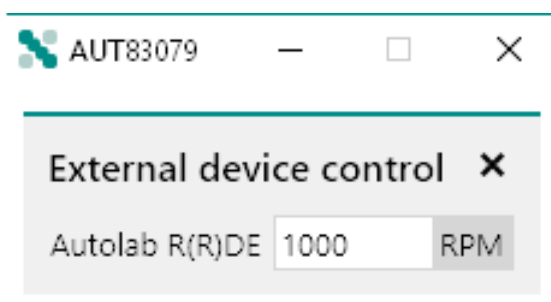
Ring-Scheibenelektroden – der Schlüssel zu allen Experimenten

Elektrokatalytische Experimente lassen sich mit der Ring-Scheibenelektrode bequem durchführen. Auf der Scheibe erzeugte Produkte und Reaktionszwischenstufen können unter hydrodynamischen Bedingungen auf dem konzentrischen Ring nachgewiesen werden.

- **Grosser Rotationsgeschwindigkeitsbereich:** Die Ring-Scheibenelektroden sind für den Betrieb über den gesamten Rotationsbereich des Autolab RRDE-Rotators von 100 UpM bis 10'000 UpM konzipiert.
- **Präzise Konstruktion:** Die Elektroden werden unter Anwendung präzisester Konstruktionsmethoden gefertigt. Ein Spalt von 375 μm zwischen Ring und Scheibe ermöglicht eine theoretische Kollektoreffizienz von 24,9 %.
- **Verschiedene Materialien:** Die Elektroden sind mit Glassy Carbon, Gold oder Platin als Scheibenmaterial und Platin als Ringmaterial erhältlich.

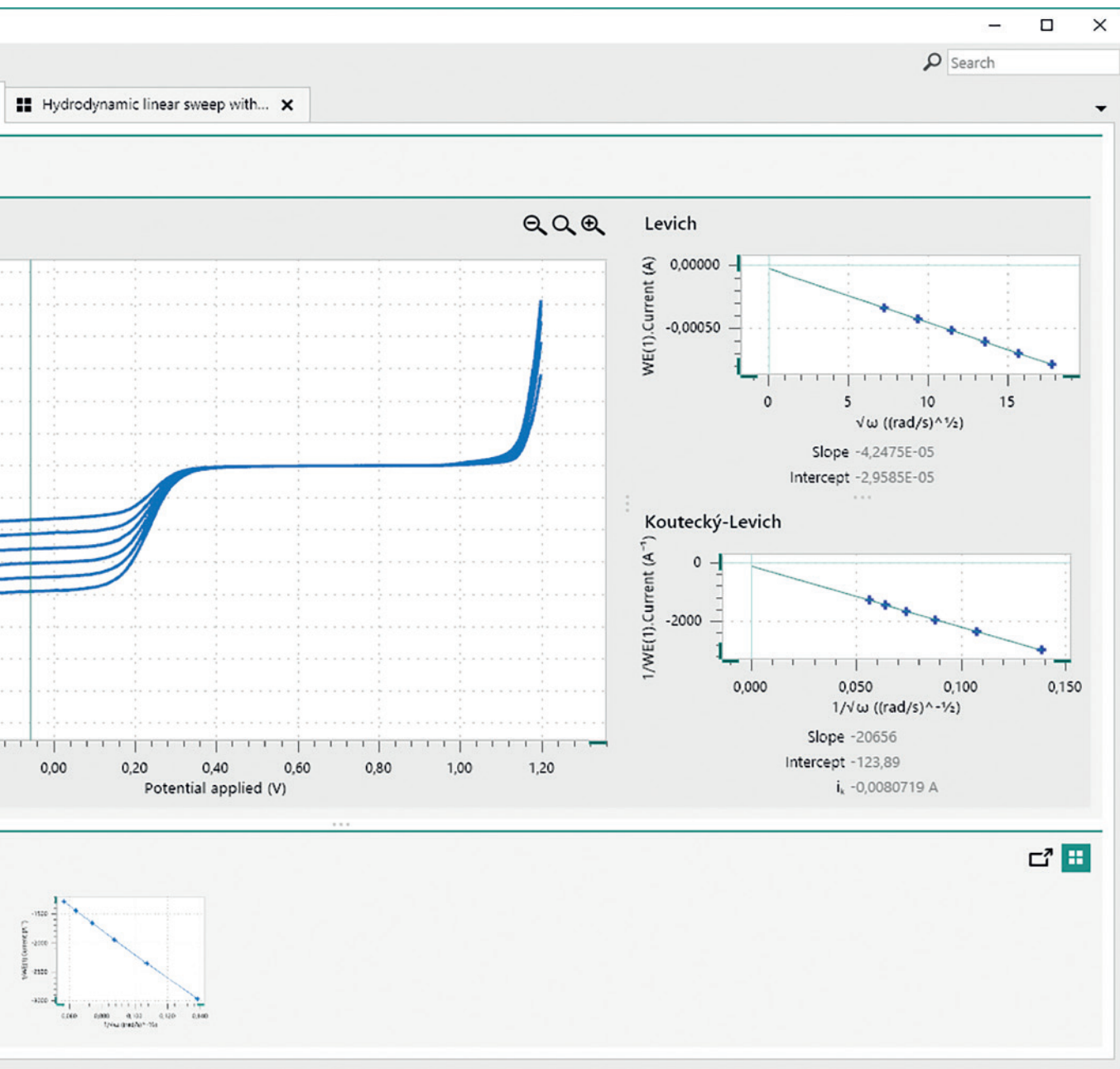
Autolab NOVA – die Software für die Elektrochemie

12



Die NOVA-Software dient zur Steuerung aller Autolab-Potentiostaten/Galvanostaten und der angeschlossenen Erweiterungen. Sie bietet eine einfache und moderne Schnittstelle für alle elektrochemischen Experimente mit einer umfassenden Methodenbibliothek für einen breiten Anwendungsbereich.

Methoden für Messungen mit der rotierenden Scheiben- oder Ring-Scheibenelektrode sind bereits vorhanden. Diese Methoden nutzen die softwareseitige Steuerung der Antriebskontrollereinheit, um die Rotationsgeschwindigkeit während des Experiments automatisch zu erhöhen.



NOVA gibt Antworten in Echtzeit. Die Detektion einer Reaktionszwischenstufe kann während der Messung beobachtet werden.

Die Methoden für Messungen mit rotierenden Ring-Scheibenelektroden umfassen Befehle zur Datenerfassung und -analyse. Mit diesen Befehlen wird die Voraussetzung geschaffen, die zur Erzeugung von Levich- und Koutecký-Levich-Diagrammen neben der Aufzeichnung experimenteller Daten mit der RDE oder der RRDE erforderlich ist.

Diese Diagramme liefern Informationen über die Zahl ausgetauschter Elektronen oder die kinetische Konstante.

Auf diese Weise stellt ein einziges Experiment alle Informationen, die für das Verständnis der Kinetik und des Reaktionsmechanismus benötigt werden, zur Verfügung.

Bestellinformation

ECAT-compact

Das Autolab-Kompaktpaket für die Elektrokatalyse

Das Kompaktpaket für elektrokatalytische Messungen umfasst folgende Komponenten:
• Kompakter PGSTAT204-Potentiostat/Galvanostat mit Monitorkabel
• BA-Bipotentiostat-Modul mit Dualmodus
• RRDE-Rotator und Antriebssteuerung
• Glassy-Carbon-Scheibe/Platin-Ringelektrode
• Komplette RRDE-Zelle für die Elektrochemie
• Moderne NOVA 2-Software für die Elektrochemie

ECAT-complete

Das Autolab-Komplettpaket für die Elektrokatalyse

Das Komplettpaket für elektrokatalytische Messungen umfasst folgende Komponenten:
• Modularer PGSTAT302N-Potentiostat/Galvanostat
• BA-Bipotentiostat-Modul mit Dualmodus
• SCAN250 True-Linear-Scan-Generator-Modul
• FRA32M-Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie
• pX1000-Modul für pH-/T-Messungen
• RRDE-Rotator und Antriebssteuerung
• Glassy-Carbon-Scheibe/Platin-Ringelektrode
• Komplette RRDE-Zelle für die Elektrochemie
• NOVA 2-Software für die Elektrochemie
• 6.0259.100 Unitrode-, kombinierte pH-Elektrode mit Temperaturfühler

RRDE-Zelle

Komplette Autolab RRDE-Zelle

Die komplette elektrochemische Zelle für RRDE-Messungen umfasst folgende Komponenten:
• 250 mL Glasgefäß mit Thermostاتمantel, Thermometer, Adaptern und Stopfen
• 6.0733.100 Ag/AgCl-Referenzelektrode, SGJ, Metrohm-Buchse B
• 6.2026.010 Stativplatte mit Stativstange
• PT.SHEET Platinblech-Elektrode, Metrohm-Buchse B
• RRDE.CAP PTFE-Deckel mit 7 konischen Öffnungen für die Zelle
• RRDE.GAS Zweiwege-Gasentlüftung
• RRDE.CLAMP Zellstativhalter aus Metall
• RRDE.ORING.SIL PTFE-beschichteter O-Ring
• RRDE.RING.NYLON Haltering

Merkmale	ECAT-compact	ECAT-complete
Potentiostat/Galvanostat	✓	✓
Bipotentiostat	✓	✓
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	✗	✓
Linear-Scan-Cyclovoltammetrie	✗	✓
pH-Wert- und Temperaturmessung	✗	✓
Eingebauter Integrator	✓	✗

Übersicht über technische Daten und Merkmale

15

Technische Daten	PGSTAT204	PGSTAT302N
• Maximaler Strom	+/- 400 mA	± 2 A
• Ausgangsspannung	+/- 20 V	± 30 V
• Potentiostat	ja	ja
• Galvanostat	ja	ja
• Potentialbereich	± 10 V	± 10 V
• Genauigkeit des angelegten Potentials	±0,2% ± 2 mV	±0,2% ± 2 mV
• Auflösung des angelegten Potentials	150 µV	150 µV
• Auflösung des gemessenen Potentials	3 µV (Verstärkung 100-fach)	0,3 µV (Verstärkung 1'000-fach)
• Maximale Scangeschwindigkeit	1'000 V/s mit 15 mV-Schritt	1 000 V/s mit 15 mV-Schritt 250 kV/s mit ADC10M/SCAN250
• Strombereiche	100 mA bis 10 nA (in 8 Bereichen)	10 nA bis 1 A (in 9 Bereichen)
• Stromgenauigkeit	± 0,2 % ± 0,2% des Strombereichs	± 0,2 % ± 0,2 % des Strombereichs
• Auflösung des angelegten Stroms	0,015 % des Strombereichs	0,015 % des Strombereichs
• Auflösung des gemessenen Stroms - im 10 nA-Bereich	0,0003 % des Strombereichs 30 fA	0,0003 % des Strombereichs 30 fA
• Bandbreite des Potentiostaten	1 MHz	1 MHz
• Anstiegs-/Abfallzeit des Potentiostaten	< 300 ns	< 250 ns
• Eingangsimpedanz des Elektrometers	> 100 GOhm // 8 pF	> 1 TOhm // 8 pF
• Eingangsruhestrom bei 25 °C	< 1 pA	< 1 pA
• Bandbreite des Elektrometers	> 4 MHz	> 4 MHz
• IR-Kompensation - Auflösung	Stromunterbrechung und positives Feedback 0,025 %	Stromunterbrechung und positives Feedback 0,025 %
• Elektrodenanschlüsse	2, 3 oder 4	2, 3 oder 4
• Gerätedisplay	n.z.	E und i
• Analogausgänge (BNC)	Potential und Strom	Potential und Strom
• Externer Spannungseingang	n.z.	ja
• Analogintegrator - Zeitkonstanten	ja 0,01 s, 0,1 s, 1 s und 10 s	FI20-Modul (optional) 0,01 s, 0,1 s, 1 s und 10 s
• Schnittstelle	USB	USB
• A/D-Wandler	16-Bit mit Verstärkung 1, 10 und 100	16-Bit mit Verstärkung 1, 10, 100 und 1'000
• Externe Eingangs-/Ausgangssignale	1/1	2/2
• D/A-Wandler	16-Bit, 3 Kanäle	16-Bit, 4 Kanäle
• Digitale I/O-Anschlüsse	12	48
• Abmessungen (BxTxH)	15x26x20 cm ³	52x42x16 cm ³
• Gewicht	4,1 kg	18 kg
• Energiebereich	75 W	300 W

Technische Daten (RDE und RRDE)	
• Geschwindigkeitssteuerung	Manuell und über die Software
• Motorgeschwindigkeit	100–10'000 UpM
• Manuelle Einstellung in 1 UpM-Schritten	100–10'000 UpM
• Beschleunigung/Verzögerung	4 000 UpM/s
• Maximaler Strom	500 mA
• Kontakt (RDE)	Abgedichteter Hg-Pool
• Kontakt (RRDE)	Doppelt abgedichteter Hg-Pool
• Elektrodentips (RDE 10 mm Ø)	3 mm aktive Zone aus Ag, Au, Pt und GC 5 mm aktive Zone aus Ag, Au, Pt, GC und leer
• Elektrodentips (RRDE 11,6 mm Ø)	Scheibe mit 5 mm aktiver Zone aus Pt, Au oder GC und 750 µm Ring aus Pt

Technische Daten (BA-Modul)	
• Potentialbereich	+/- 10 V
• Strombereiche	10 mA bis 10 nA, in 7 Bereichen
• Stromgenauigkeit	+/- 0,2 %
• Stromauflösung	0,0003% (des Strombereichs)
• Maximaler Strom	+/- 50 mA
• Arten	Bipentiostat und Scanning-Bipentiostat



www.metrohm.com