



Application Note AN-EC-025

Untersuchung des Wasserstoffbereichs an Platinelektroden mittels zyklischer Voltammetrie mit linearer (analoger) Scan-Funktion

Wie das Messsystem VIONIC zur Charakterisierung von Prozessen an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche eingesetzt werden kann

Die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Platin in sauren Medien ist von entscheidender Bedeutung für die Grundlagen der Elektrochemie und Elektrokatalyse. Die meisten elektrokatalytischen

Prozesse, die an Pt-Elektroden ablaufen, sind sehr empfindlich gegenüber der Struktur der Platinoberfläche.

Die zyklische Voltammetrie (CV) ist eine weit

verbreitete schnelle Messtechnik, die sowohl einen qualitativen als auch einen quantitativen Fingerabdruck von Platinoberflächen liefert. In dieser Application Note wird ein Vergleich der Ergebnisse

VERSUCHSAUFBAU

Die Laborexperimente in dieser Studie wurden mit dem VIONIC-Messsystem von Metrohm Autolab durchgeführt (**Abbildung 1**).

Standardmäßig ist VIONIC mit einem linearen Scan-Generator ausgestattet, der dem Benutzer die Möglichkeit gibt, lineare Sweeps und lineare zyklische Voltammetrie an verschiedenen Proben durchzuführen. Als Arbeitselektrode (WE) wurde ein Metrohm-Pt-Draht und als Gegenelektrode (CE) eine Platinblechelektrode verwendet. Als Referenzelektrode (RE) wurde ein Ag/AgCl-System, befüllt mit 3 mol/L KCl, eingesetzt.

Als elektrochemische Zelle wurde eine Autolab Elektrokatalyse-RRDE-Zelle verwendet und diese für die Messungen in einen Metrohm-Faraday-Käfig gestellt.

Vor dem Experiment wurden die Glaswaren, die Elektroden und der Teflonteil der Zelle, der in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht, mit aggressiven oxidierenden Lösungen gereinigt. Eine genaue Beschreibung des Reinigungsprotokolls kann auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

Als Elektrolyt diente eine wässrige Schwefelsäurelösung (0,5 mol/L H₂SO₄).

Die Reinigungs- und Spüllösungen sowie der Elektrolyt wurden mit Reinstwasser angesetzt. Der Elektrolyt wurde vor Beginn des Experiments eine Stunde lang mit Argongas gespült.

Die INTELLO-Prozedur zur Charakterisierung der Platinelektrodenoberfläche bestand aus einem linearen CV, gefolgt von einem Staircase-CV. Jede CV-

von linearen CVs (Cyclic Voltammetric Linear Scan) und CVs mit digital aufgeprägten Potentialschritten (Staircase-Cyclovoltammetrie) durchgeführt.



Abbildung 1. VIONIC powered by INTELLO

Messung begann mit der Polarisierung der Arbeitselektrode auf 0,15 V. Nach einer Stabilisierungszeit von 3 s folgen die linearen CV-Messungen und Staircase-CV-Messungen. Jedes 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 -0,21 V und schließlich wieder zurück zum Ausgangspotential bei 0,15 V.

In **Abbildung 2** ist ein typisches Cyclovoltammogramm einer Platinelektrode in saurer Lösung dargestellt, welches die verschiedenen Vorgänge an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche verdeutlicht.

In Blau ist der Bereich der Wasserstoffadsorption und -desorption (Wasserstoffbereich) dargestellt. Bei diesen Potentialen und abhängig von der Scanrichtung wird Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen Pt-Elektrode und Elektrolyt entweder adsorbiert oder desorbiert. Die in diesem Bereich stattfindende Reaktion wird als Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung (HUPD) bezeichnet und ist in **Gleichung 1** dargestellt.

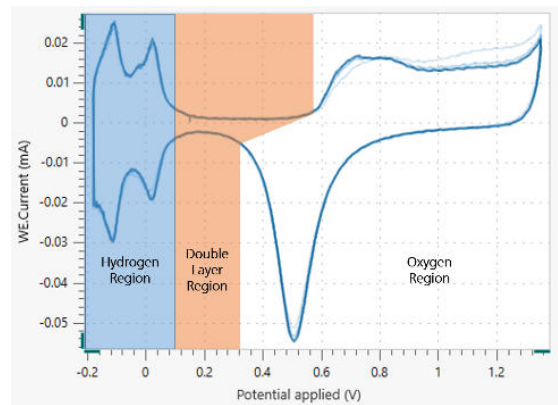
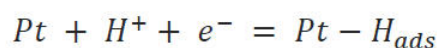


Abbildung 2. Ein typisches Cyclovoltammogramm einer Pt-Elektrode in Schwefelsäure mit drei hervorgehobenen Hauptbereichen. In Blau der Wasserstoffbereich, in Orange der Doppelschichtbereich und in Weiß der Sauerstoffbereich.



1

Die Auf- und Entladung der Doppelschicht, die die Grenzfläche bildet (der sogenannte Doppelschichtbereich), ist in Orange dargestellt. In der weißen Region befindet sich der

Sauerstoffbereich – der Potentialbereich, in dem Platin während des anodischen Scans zu Platinoxid oxidiert und Platinoxid beim umgekehrten Scan zu Platin reduziert wird.

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

In **Abbildung 3** sind die linearen Cyclovoltammogramme dargestellt, die bei verschiedenen Scanraten und Potentialschritten durchgeführt wurden. Jede Farbe entspricht einem

Zyklus mit einer anderen Scanrate, wie in **Tabelle 1** erläutert.

Für alle Messungen wurde ein konstantes Abtastintervall von 10 ms eingehalten.

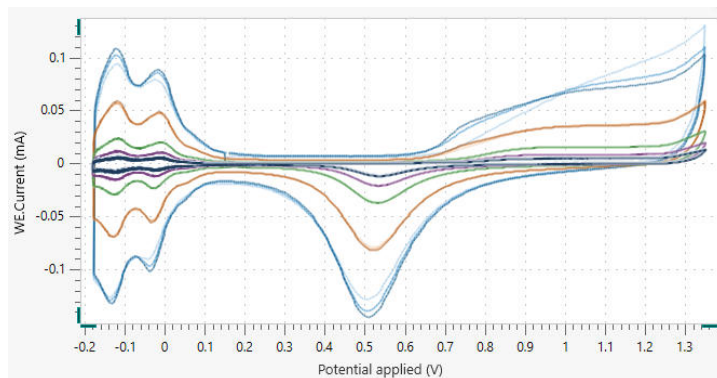


Abbildung 3. Der lineare CV wurde an der Platinelektrode in Schwefelsäure durchgeführt. Die Farbcodes finden Sie in Tabelle 1.

Tabelle 1. Beziehung zwischen den Farben jedes Cyclovoltammogramms und den entsprechenden Scanraten in Abbildung 3 sowie Abbildung 4.

Datenfarbe	Scanrate (mV/s)
Blau	500
Orange	250
Grün	100
Violett	50
Schwarz	25

In **Abbildung 4** sind die zyklischen Staircase-Voltammogramme dargestellt, die bei unterschiedlichen Scanraten und Potentialschritten durchgeführt wurden. Jede Farbe entspricht einem Zyklus mit unterschiedlicher Scanrate und

unterschiedlichem Potentialschritt (**Tabelle 1**). Sowohl die Scanraten als auch die Potentialschritte wurden identisch zu den Experimenten mit der linearen Cyclovoltammetrie eingestellt, um für alle Scans ein Abtastintervall von 10 ms zu erzielen.

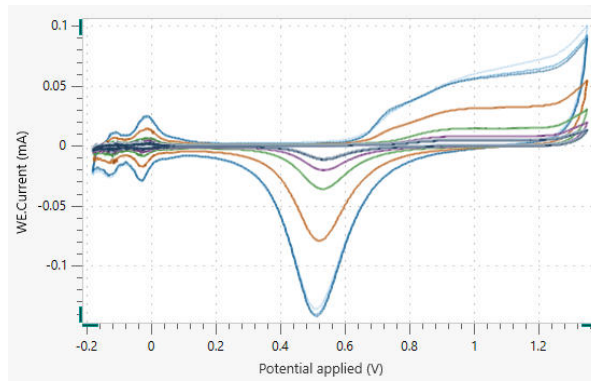


Abbildung 4. Das Staircase-CV wurde an der Platinelektrode in Schwefelsäure durchgeführt. Die Farbcodes sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die linearen CVs in **Abbildung 3** weisen Peaks bei negativ angelegten Potentialen auf, die dem Wasserstoffadsorptions-/desorptionsprozess zugeordnet werden. Solche Peaks sind in den in **Abbildung 4** dargestellte Staircase-CVs abgeflacht zu erkennen.

Dieses Verhalten wird in **Abbildung 5** nochmals hervorgehoben. Dort werden die Cyclovoltammogramme verglichen, die bei 500 mV/s mit linearer Cyclovoltammetrie (in blau) und Staircase-Cyclovoltammetrie (in orange) aufgezeichnet wurden.

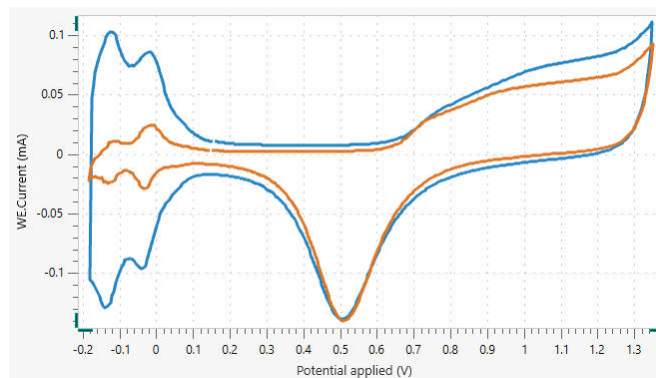


Abbildung 5. Cyclovoltammogramme, aufgezeichnet bei 500 mV/s mit linearem CV (blau) und Staircase-CV (orange).

Die Adsorption/Desorption von Wasserstoff ist ein schneller, oberflächenbegrenzter, hochkapazitiver Prozess und erfolgt in ähnlichen Zeitskalen wie das Aufladen der Doppelschicht. Bei der Staircase-CV-Messung werden die sehr schnell auftretenden Ladeströme, die sich bei jedem Potentialschritt während des Staircase-Scans ergeben, aufgrund des digitalen „treppenförmigen“ Charakters des

angelegten Potentialprofils, nicht erfasst. Dies würde zu einem sehr viel niedrigeren und fehlerhaften Strom führen, der für den Bereich der Wasserstoffadsorption und -desorption aufgezeichnet wird. Eine genauere Erläuterung des Unterschieds zwischen Linear- und Staircase-Scans findet sich in der Metrohm Application Note AN-EC-007.

[Metrohm Application Note AN-EC-007](#)

FAZIT

In dieser Application Note wird ein Vergleich zwischen linearer Cyclovoltammetrie und Staircase-Cyclovoltammetrie an einer Pt-Elektrode in Schwefelsäure dargestellt.

Die visuelle Beobachtung der Cyclovoltammogramme zeigt die Notwendigkeit der linearen Cyclovoltammetrie unter Verwendung eines linearen

(analogen) Scans, um einen zuverlässigen Fingerabdruck des Wasserstoffbereichs auf Platinelektroden zu erhalten.

Die gleiche Schlussfolgerung gilt auch für viele andere schnelle Elektronentransfers an Katalysatoren, die an der Oberfläche einer Elektrode immobilisiert sind.

FÜR WEITERE INFORMATIONEN

Weitere Informationen zu dieser Application Note und dem jeweiligen INTELLO-Softwareprozedur erhalten Sie von Ihrer lokalen Metrohm-

Niederlassung. Weitere Informationen zu den Gerätespezifikationen finden Sie hier:

[VIONIC powered by INTELLO](#)

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 μ s

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)
- Analog Scan