



Application Note AN-EC-025

Studio della regione dell'idrogeno sugli elettrodi di platino mediante voltammetria ciclica a scansione lineare

Come VIONIC powered by INTELLO può essere utilizzato per caratterizzare i processi sull'interfaccia dell'elettrolita platino

Lo studio del comportamento elettrochimico di platino in ambiente acido è di cruciale importanza in elettrochimica fondamentale ed elettrocatalisi. La maggior parte dei processi elettrocatalitici che si verificano a Pt gli elettrodi sono altamente sensibili alla struttura del superficie platino.

La voltammetria ciclica (CV) è una rapida tecnica di misurazione ampiamente utilizzata che fornisce sia ad impronta qualitativa che quantitativa del platino superfici. Un confronto dei risultati dati da CV lineare e di scala sono presentati in questa Application Note.

ANALISI SETUP

Gli esperimenti di laboratorio in questo studio sono stati eseguiti con VIONIC powered by INTELLO di Metrohm Autolab (Figura 1).

Come standard, VIONIC è dotato di un generatore di scansione lineare, che consente agli utenti di eseguire scansioni lineari e voltammetrie lineari cicliche su vari campioni. Un filo Metrohm Pt è stato utilizzato come elettrodo di lavoro (WE) e il controelettrodo (CE) era l'elettrodo a foglio di platino. L'elettrodo Ag/AgCl 3 mol/L KCl è stato utilizzato come riferimento (RE).

Per la cella elettrochimica, è stata impiegata una cella Autolab Electroanalysis RRDE e posizionata all'interno di una gabbia Metrohm Faraday.

Prima dell'esperimento, la vetreria, gli elettrodi e la porzione di teflon della cella a diretto contatto con l'elettrolita sono stati puliti con soluzioni ossidanti aggressive. Una descrizione più dettagliata del protocollo di pulizia può essere fornita su richiesta.

Una soluzione acquosa di acido solforico (0,5 mol/LH₂SO₄) è stato utilizzato come elettrolita in questa applicazione.

L'acqua ultrapura è stata utilizzata per preparare le soluzioni di pulizia e risciacquo, nonché l'elettrolita. L'elettrolita è stato spurgato con gas argon per un'ora prima di iniziare l'esperimento.

La procedura INTELLO per caratterizzare la superficie

Nella **figura 2**, viene mostrato un tipico voltammogramma ciclico di un elettrodo di platino in soluzione acida, evidenziando i diversi eventi che si verificano all'interfaccia Pt-elettrolita.

In blu è mostrata la regione di adsorbimento-desorbimento dell'idrogeno (regione dell'idrogeno). A tali potenziali ed a seconda della direzione di scansione, l'idrogeno viene adsorbito o desorbito all'interfaccia elettrodo-elettrolita Pt. La reazione che si verifica in questa regione è nota come deposizione sotto potenziale di idrogeno (HUPD), mostrata nell'Equazione 1.



Figure 1. VIONIC powered by INTELLO

dell'elettrodo di platino consisteva in un CV lineare seguito da un CV scala. Ogni misurazione CV è iniziata con la polarizzazione dell'elettrodo di lavoro a 0,15 V. Dopo un periodo di stabilizzazione di 3 s, sono seguite le misurazioni CV lineare e scalare. Ogni CV consisteva in tre scansioni, a partire da 0,15 V, fino alla prima vertice a 1,35 V, quindi scansione fino al secondo vertice a -0,21 V e infine a 0,15 V.

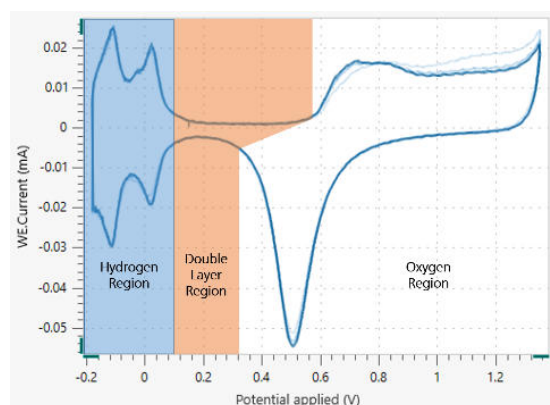
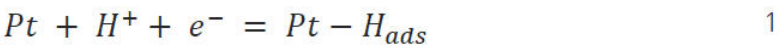


Figure 2. Un tipico voltammogramma ciclico di un elettrodo Pt in acido solforico con tre aree principali evidenziate. In blu la regione dell'idrogeno, in arancione la regione del doppio strato e in bianco la regione dell'ossigeno.



La carica e la scarica del doppio strato che forma l'interfaccia (nota come regione del doppio strato) è mostrata in arancione.
In bianco si trova la regione dell'ossigeno, la regione

potenziale in cui il platino viene ossidato in ossido di platino durante la scansione anodica e l'ossido di platino viene ridotto a platino nella scansione inversa.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella **Figura 3**, vengono mostrati i voltammogrammi ciclici lineari eseguiti a diverse velocità di scansione e potenziali di passo. Ogni colore corrisponde a un ciclo con una velocità di scansione diversa, come spiegato

in **Tabella 1**.
Per tutte le misurazioni è stato mantenuto un intervallo di campionamento costante di 10 ms.

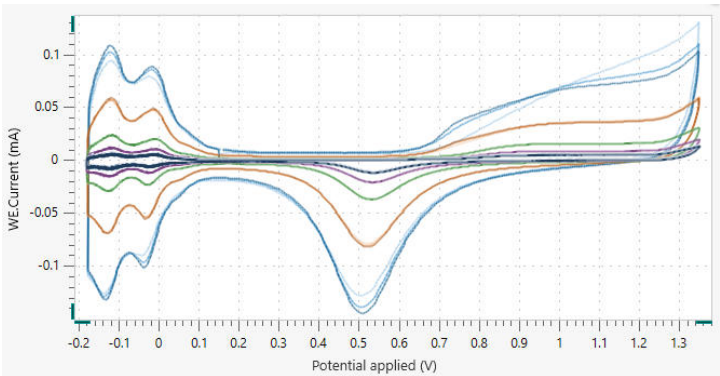


Figure 3. Il CV lineare eseguito sull'elettrodo di platino in acido solforico. Per i codici colore, fare riferimento alla Tabella 1.

Tabella 1. Relazione tra i colori di ogni voltammogramma ciclico in Figura 3 e Figura 4, con le velocità di scansione corrispondenti.

Colore dati	Velocità di scansione (mV/s)
Blu	500
Arancio	250
Verde	100
Viola	50
Nero	25

Nella **Figura 4**, vengono mostrati i voltammogrammi ciclici a scala eseguiti a diverse velocità di scansione e potenziali di gradino. Ogni colore corrisponde a un ciclo con velocità di scansione e potenziale di passo

diversi (**Tabella 1**). Sia le velocità di scansione che i potenziali di passo sono stati mantenuti identici agli esperimenti con CV lineare per avere un intervallo di campionamento di 10 ms per tutte le scansioni.

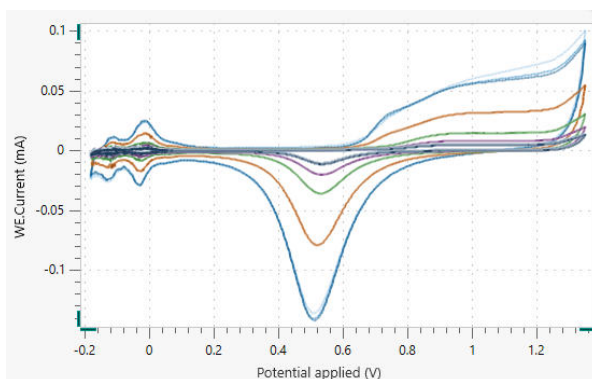


Figure 4. La scala CV eseguita sull'elettrodo di platino in acido solforico. Per i codici colore, fare riferimento alla Tabella 1.

I voltammogrammi ciclici lineari in **Figura 3** mostrano picchi a potenziali applicati negativi, assegnati al processo di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno. Tali picchi sono appiattiti nei voltammogrammi ciclici delle scale mostrati in **Figura 4**.

Questo comportamento è evidenziato in **Figura 5**, dove vengono confrontati i voltammogrammi ciclici registrati linearmente a 500 mV/s utilizzando la voltammetria lineare (in blu) e la voltammetria ciclica a scala (in arancione).

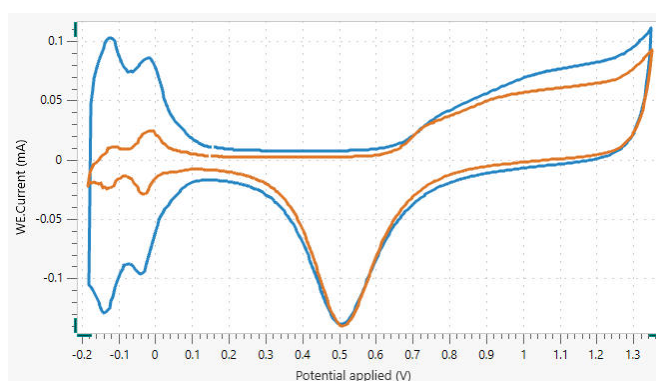


Figure 5. Il voltammogramma ciclico registrato a 500 mV/s utilizzando CV lineare (blu) e CV scala (arancione).

L'adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno è un processo altamente capacitivo veloce e limitato alla superficie e si verifica a scale temporali simili alla carica del doppio strato. Nel caso della CV «a scala» a causa della sua natura del profilo di potenziale applicato, le correnti di carica che si verificano molto rapidamente e risultano per ogni gradino applicato

nella scansione della scala non verranno campionate. Ciò porterebbe ad una corrente molto più bassa ed errata registrata per la regione di adsorbimento-desorbimento dell'idrogeno. Una spiegazione più dettagliata della differenza tra scansioni lineari ed a scala puoi trovarla nella Application Note Metrohm.

[Nota applicativa Metrohm AN-EC-007](#)

CONCLUSIONE

In questa Application Note viene fornito un confronto tra voltammetria lineare e ciclica a scala su un elettrodo Pt in acido solforico.

Un'osservazione visiva dei voltammogrammi ciclici mostra la necessità di CV lineare utilizzando una scansione lineare al fine di ottenere un'impronta

digitale affidabile della regione dell'idrogeno su elettrodi di platino.

La stessa conclusione è valida anche per molti altri rapidi trasferimenti di elettroni che avvengono su catalizzatori immobilizzati sulla superficie di un elettrodo.

PER MAGGIORI INFORMAZIONI

Maggiori informazioni su questa Application Note e sulla procedura software INTELLO associata sono disponibili presso il distributore Metrohm locale.

Ulteriori informazioni sulle specifiche dello strumento possono essere trovate qui:

[VIONIC powered by INTELLO](#)

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 versatile 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