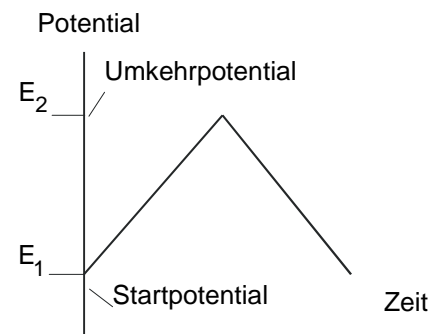


Cyclische Voltammetrie (CV)

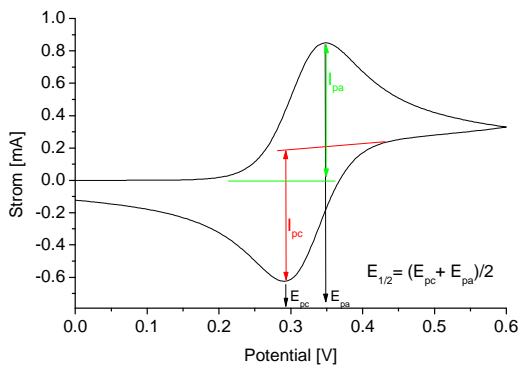
Ein bekannter Elektrochemiker bezeichnete vor einigen Jahren die cyclische Voltammetrie als die Spektroskopie des Elektrochemikers. Selbstverständlich wusste er, dass diese Aussage deshalb falsch ist, weil die CV keine spektroskopische Technik ist, aber er wollte damit wohl zum Ausdruck bringen, wie leistungsfähig diese Methode sein kann.

Diese Tatsache blieb organischen und anorganischen Chemikern nicht verborgen und inzwischen findet die cyclische Voltammetrie bei der Untersuchung von Redoxreaktionen breite Anwendung. Dabei lassen sich neben Informationen über deren Thermodynamik ebenso Erkenntnisse zur Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen sowie angekoppelter chemischer Reaktionen gewinnen.

Im normalen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Startpotential E_1 ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_2 wiederum zeitlich linear zurückgeführt wird. Die Vorschubgeschwindigkeit kann abhängig von der Elektrodengeometrie in weiten Grenzen variiert werden (0.05 - 200.000 V/s) und ist eine der wichtigsten Variablen des CV-Experiments. Abhängig vom angelegten Potential finden unmittelbar an der Elektrodenoberfläche Redoxreaktionen statt. Der Nachschub der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode oxidiert oder reduziert wird, erfolgt ausschließlich durch Diffusion aus der die Elektrode umgebenden Lösung. Damit sichergestellt ist, dass der gemessene Strom ausschließlich von Redoxreaktionen hervorgerufen wird, muss der Messlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Grundleitfähigkeit ein Leitelektrolyt ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) zugesetzt werden. Dabei handelt es sich in der Regel um Verbindungen wie $(\text{N}^n\text{Bu}_4)\text{PF}_6$, die weitgehend redox-inert sind und keine nennenswerten Koordinationseigenschaften aufweisen. Die Konzentration der elektroaktiven Spezies liegt typischerweise zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/l . Für ein CV-Experiment wird der Potentialbereich derart gewählt, dass lediglich die zu untersuchende Substanz einer Redoxreaktion unterliegt und der dann fließende Strom mit einer geeigneten Messapparatur, einem Potentiostaten, erfasst werden kann. Da absolute Einzelpotentialmessungen nicht möglich sind, muss das Arbeitselektrodenpotential immer auf eine Referenzelektrode oder



eine zur Messlösung zugesetzte Referenzsubstanz bezogen werden. Aus messtechnischen Gründen verwendet man eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, wobei letztere weitgehend stromlos bleibt. Die wichtigste Elektrode ist die Arbeitselektrode, an deren Oberfläche die relevanten elektrochemischen Prozesse stattfinden. Die Elektrode selbst muss sich chemisch inert verhalten, weshalb Gold, Platin und sogenannter glasiger Kohlenstoff (glassy carbon) gut geeignet sind.



Anhand eines typischen Cyclovoltammogramms lassen sich dessen charakteristischen Größen beschreiben. E_{pc} und E_{pa} stehen für die kathodischen bzw. anodischen Spitzenpotentiale. i_{pa} und i_{pc} benennen die anodischen bzw. kathodischen Spitzenströme. $E_{1/2}$ ist das Halbstufenpotential, welches normalerweise als arithmetisches Mittel von E_{pc} und E_{pa} berechnet wird. Dies ist allerdings nur

dann zuverlässig möglich, wenn das CV bestimmte Kriterien erfüllt, die man unter dem Begriff Reversibilität zusammenfasst. Ein CV gilt dann als reversibel, wenn mindestens drei Bedingungen erfüllt sind: I. Die Differenz zwischen E_{pc} und E_{pa} sollte bei 57 mV liegen. II. Das Verhältnis von i_{pc} und i_{pa} beträgt eins. III. Es gilt $v^{1/2} \approx i$, wobei v für die Vorschubgeschwindigkeit und i für einen Spitzenstromwert steht. In der Praxis sind diese Bedingungen allerdings kaum jemals streng einzuhalten und kleinere Abweichungen vom Idealwert (normalerweise höhere Werte) können toleriert werden.

Die unerwartete Form eines Cyclovoltammogramms macht es erforderlich, den oben abgebildeten Kurvenverlauf etwas genauer zu diskutieren. Wie vorne beschrieben wird ausgehend von einem Startpotential das Potential erhöht und es ist nur logisch, dass dementsprechend immer mehr Strom fließt. Der weitere Verlauf der Kurve in der Nähe von E_{pc} ist allerdings dadurch charakterisiert, dass die Strom-Spannungskurve immer flacher wird. E_{pc} ist derart definiert, dass die Ableitung der i - U -Kurve an diesem Punkt Null ist. Bei einem höheren Potential als E_{pc} nimmt der Stromfluss noch weiter ab. Ungewöhnlich ist dies jedoch nur auf den ersten Blick, denn eine Lösung, die elektroaktive Spezies enthält, kann sich nicht wie ein Ohm'scher Widerstand verhalten. Statt dessen handelt es sich bei der CV um einen diffusionskontrollierten Prozess. Der Anfangsverlauf der i - U -Kurve wird dominiert durch die Entladung der elektroaktiven Spezies, die sich in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrodenoberfläche befindet und als Helmholtz-Schicht bezeichnet wird. Sobald diese Substanz

verbraucht (=elektrochemisch umgesetzt) ist, kann neue Substanz nur durch Diffusion aus der Lösung herantransportiert werden. Dies bedeutet, dass der Strom, der in der Zelle fließt, mit voranschreitender Zeit zunehmend durch den Diffusionskoeffizienten des elektroaktiven Materials in Lösung bestimmt wird und daher oberhalb E_{pc} stark abnimmt. In analoger Weise gilt dies alles natürlich auch für den Umkehrstrom, wenn das Potential auf das Startpotential zurückgeführt wird. Dies eröffnet die Möglichkeit die CV zur Messung von Diffusionskoeffizienten einzusetzen.

Die Arbeitselektrode. Die Oberfläche der Arbeitselektrode ist der Ort, an dem alle elektrochemisch relevanten Reaktionen, d.h. Oxidationen und Reduktionen, stattfinden. Der heterogene Elektronentransfer ist der Übertritt des Elektrons von der Elektrode auf die elektroaktive Spezies. Dessen Geschwindigkeit k^0 hängt stark von den verwendeten Elektrodenmaterialien und schwierig zu kontrollierenden Faktoren wie Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, dem Lösungsmittel oder der elektroaktiven Spezies ab und ist in der Praxis quantitativ nur schwer fassbar.

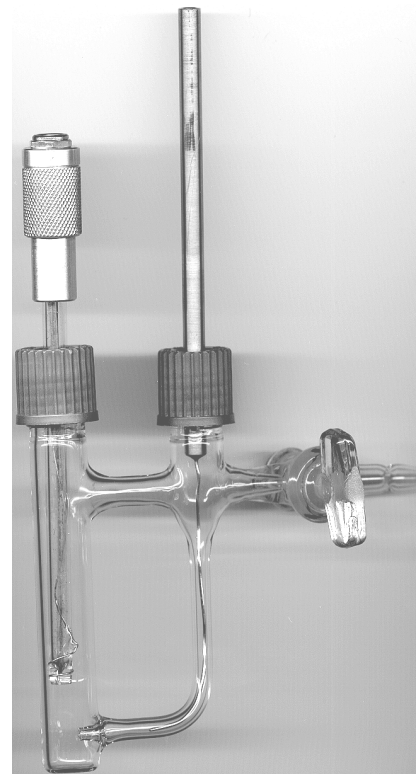
Mechanistische Elektrochemie. Die wichtigste Variable des CV-Experiments ist die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials, denn durch dessen Variation können mechanistische Informationen gewonnen werden. Verdeutlichen lässt sich dies am Beispiel einer EC-Reaktion. EC-Reaktion bedeutet in der elektrochemischen Terminologie, dass auf eine elektrochemische Reaktion (Redoxreaktion) eine chemische Reaktion des elektrochemisch erzeugten Teilchen, z. B. gemäß $A \rightleftharpoons A^+ \rightarrow B$ folgt. Die chemische Reaktion von A^+ zu B erfolgt mit einer Geschwindigkeitskonstante k . Damit kann man leicht zwei Fälle unterscheiden. Wenn die Vorschubgeschwindigkeit des elektrochemischen Experiments viel schneller ist, als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, wird alles A^+ wieder zu A reduziert, bevor die chemische Reaktion B erzeugt. Wenn hingegen die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion viel schneller ist als die der elektrochemischen, wird alles A^+ in B umgewandelt sein, bevor A^+ wieder zu A reduziert ist. Daraus resultiert ein ganz charakteristisches Voltammogramm. In dieser Weise kann man durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit des elektrochemischen Experiments die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ermitteln. Weitere Aktivierungsparameter sind durch CV-Messungen bei tiefen oder hohen Temperaturen möglich.

Spektroelektrochemie. An der Oberfläche einer Elektrode laufen während eines CV-

Experiments (elektro)chemische Reaktionen ab, bei denen Reaktionsprodukte entstehen. Diese Produkte liegen unter den Bedingungen des CV-Experiments aber nur in geringsten Mengen vor und entziehen sich damit meist der Isolation. Wenn man chemische Prozesse an der Elektrodenoberfläche verfolgen will, spektroskopiert man die an der Elektrodenoberfläche generierten Substanzen während ihrer Entstehung mittels UV/Vis-, IR-Spektroskopie direkt und ist so in der Lage auch kurzlebige bzw. instabile Produkte zu untersuchen (Spektroelektrochemie). In einer OTTLE-Zelle (optically transparent thin-layer electrode) wird eine Pt-Netzelektrode in einer spektroskopischen Zelle direkt in den Strahlengang eingebracht. Während der Elektrolyse diffundieren kleine Produktmengen von der Elektrodenoberfläche in den Strahlengang und können so spektroskopisch untersucht werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin in einer ITO-Zelle (indium tin oxide) eine optisch transparente Elektrode zu verwenden.

Durchführung eines CV-Experiments. Die Messzelle (siehe Abbildung) wird mit Lösung befüllt und die Elektroden eingesetzt. In der Abbildung stellt im rechten Schenkel ein dünner Silberdraht die Pseudo-referenzelektrode dar. Links wird eine kombinierte Arbeits- und Gegenelektrode aus Platindraht verwendet. Beide Elektroden werden oben mit Steckern an den Potentiostaten angeschlossen, der computergesteuert die Potential-Zeit-Kurve generiert und gleichzeitig die Ströme misst.

Vor der eigentlichen Messung wird ein sogenanntes Leerfenster (deshalb leer, weil keine elektroaktive Spezies vorhanden ist) ermittelt, um die Qualität des Lösungsmittels zu überprüfen. Daran anschließend wird die zu untersuchende Substanz zusammen mit einer internen Referenz (meist Ferrocen oder Cobaltocen) eingefüllt und das cyclische Voltammogramm gemessen.



Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Redoxpotentiale der von Ihnen hergestellten Metallocene Hydroxymethylferrocen, 1,1'-Dihydroxymethylferrocen im Lösungsmittel Acetonitril mit $N^+Bu_4PF_6^-$ als Leitsalz und Cobaltocen ($E_{1/2} = -0.94$ V) als interner Referenz.

Alle Experimente müssen unter Inertgasatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt werden. Alle Einfüllvorgänge von Substanzen und Lösungsmittel müssen im Inertgasgegenstrom durchgeführt werden. Benutzen Sie das vom Assistent zur Verfügung gestellte und speziell gereinigte CH_3CN . Bitte beachten Sie unbedingt, dass die kombinierte Arbeits- und Gegenelektrode sehr wertvoll und empfindlich ist, weil Sie aus speziellen Weichglas und Platin konstruiert ist. Eventuell müssen die Elektroden vom Assistent poliert werden, um eine für den heterogenen Elektronentransfer möglichst ideale Oberfläche zu erzeugen. Die Steuerung des Potentiostaten erfolgt via PC mit dem Programm Easyscan, dessen Bedienung der Assistent vor Ort erklärt.

1. Überprüfen Sie vor jedem einzelnen Experiment die Qualität des Lösungsmittels, indem Sie ein sogenanntes Leerfenster fahren. Bei diesem Experiment füllen Sie die Messzelle nacheinander mit ca. 2 mL CH_3CN und 0.2 g NBu_4PF_6 . Anschließend fahren Sie das Leerfenster über einen Potentialbereich von -2V bis +2V.
2. Füllen Sie die zu untersuchende Substanz ein (ca. 5 mg) und führen Sie im Potentialbereich von 0.0 V bis +1.0 V das CV-Experiment durch. Speichern Sie das Voltammogramm als Datei im ASCII-Format und bearbeiten Sie die Daten mit Origin.
3. Nach dem Experimenten müssen die Messzellen durch sorgfältiges Spülen mit Aceton gereinigt werden.

Literatur

1. J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823
2. *Analytical Electrochemistry*, J. Wang, VCH, Weinheim **1994**.
3. N.G. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
4. *Cyclic Voltammetry*, D.K. Gosser, VCH, Weinheim **1993**.