



En enkel potensiostat. For analyse av kjemiske celler.



L. Strand, E. Dudek, F. Stenberg

14. mai 2023

Innhold

1	Introduksjon	2
2	Prinsipiell løsning	2
3	Kjemihjørnet	6
4	Realisering og test	7
5	Konklusjon	11
6	Takk	12
	Referanser	13
A	Tabeller	13



1 Introduksjon

Det skal designes en potensiostat som vist i Figur 1; et instrument som analyserer kjemiske celler for elektrolyse. I notatet er potensiostaten brutt ned i sine enkleste bestandeler for å vise virkemåten til instrumentet, samt for å demonstrere hvor lett og enkelt dette instrumentet egentlig kan lages selv for en gjeng grønne førsteklasinger.

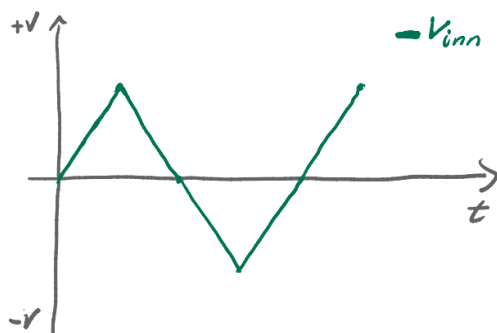


Figur 1: En kjemisk celle, $H(\omega)$, skal analyseres. Signal V_{inn} sendes inn i cella og strøm- og spenningsresponsen kontrolleres.

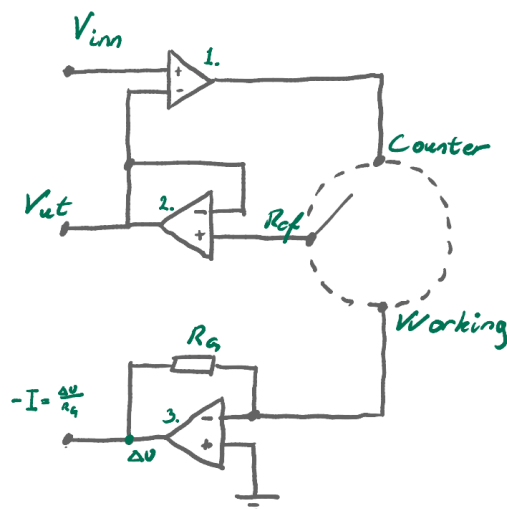
Dette instrumentet skal kunne brukes til analyse av elektrokjemiske celler for nybegynnere. Det presiseres at notatet ikke er for profesjonelt bruk, men at det heller kan bli brukt som grunnlag for mer avanserte design for mer presise instrument. I notatet legges det heller ikke vekt på selve kjemiske analysen, men snarere hvor godt instrumentet selv gir korrekt avlesning av strøm og spenningen som sendes gjennom cellen.

2 Prinsipiell løsning

Den kjemiske cellen skal analyseres med symmetrisk voltammetri som sett i Figur 2, mens kretsen i Figur 3 er designet med utgangspunkt i artikkelen fra *Journal of Chemical Education* [4, s.3364].



Figur 2: Trekantbølgen er et eksempel på symmetrisk voltammetri.



Figur 3: Kretsdiagram for prinsipiell løsning.

Trekantbølgen er gunstig til dette formålet da den har jevn stigning mellom to potensial. Måling av strømmen I_C gjennom cellen vil vise hvordan suppa reagerer ved forskjellige potensial. Ned i cellen dyppes tre elektroder:

- Counter elektroden: Anode ved positiv strømretning, er der en oksidasjonsreaksjon vil foregå og hvor signalet V_{inn} sendes inn.
- Working elektroden: Katode for positiv strømretning, er der en reduksjonsreaksjon vil foregå.
- Referanse elektroden: Gir en referanse for potensialet i cellen.

Du lurer kanskje på hvorfor ikke operasjonforsterker, heretter forkortet opamp, nr. 1 ikke er direkte tilbakekoblet. Det er fordi det er ønskelig å sende ut nok spenning slik at potensialet følt på av referansen er lik inngangssignalet V_{inn} . Det er referansen som styrer hvor mye signalet V_{inn} forsterkes. Dette er gunstig da overgangsmotstanden fra elektroden og ned i cellebadet vil variere med utformingen og materialet på elektrodene, samt impedansen i cellen selv.

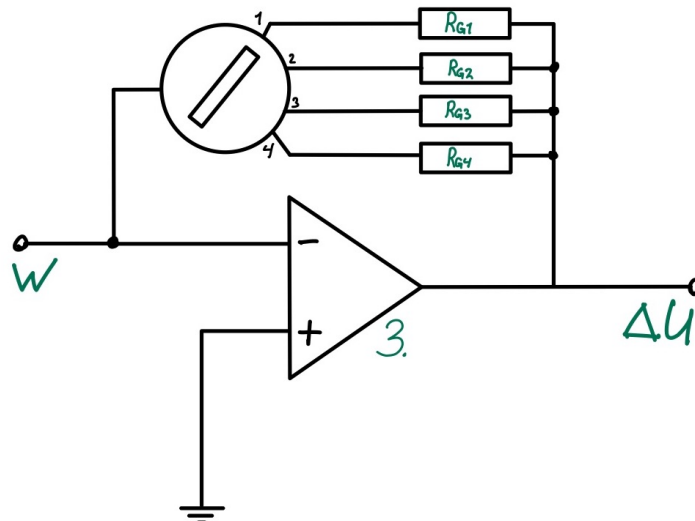
Funksjonen til opamp nr. 2 er å måle spenningspotensialet i cellen. Disse dataene sendes ut fra node V_{ut} . Opamp nr. 2 er negativt tilbakekoblet som en buffer. Dette gjøres for å sikre at potensialet i cellen ikke endres ved avlesning, noe som igjen vil tukle med strømmen gjennom cellen og forårsake feilaktige målinger.

Ettersom opamp nr.3 har referanse til jord og er negativt tilbakekoblet vil potensialet ved Working elektroden, i følge opampens gyldne regler [1], være et virtuelt null-punkt. Det betyr at strømmen gjennom cellen

$$I_C = -\frac{\Delta U}{R_G} \quad (1)$$

kan beregnes ved å lese av spenningen ΔU med et oscilloskop. Denne spenningen vil være en negativ representasjon av strømmen gjennom cellen grunnet negativ tilbakekobling av opamp nr. 3. Problemet med den inverterte strømkurven løses i behandling og plotting av dataene ved å multiplisere alle verdier med -1 .

Ettersom ΔU er produktet av strømmen gjennom cellen I_C og R_G er det en god idé å endre forsterkermotstanden R_G når en måler forskjellige intervaller for strømmen gjennom cellen I_C . Figur 4 viser en mulig løsning hvor det enkelt kan byttes mellom ulike verdier av motstanden R_G for å endre denne forsterkningsfaktoren.



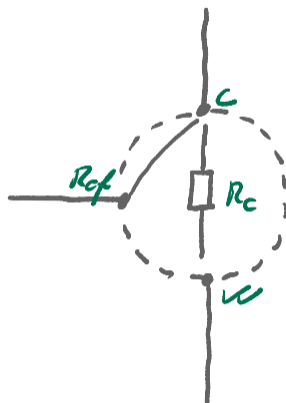
Figur 4: Kretsdiagram av R_G hvor det brukes en svingskive [5] for å endre motstandsverdien.

For å unngå problemer med at opampene går i metning vil det være forholdsmessig å holde spenningsnivået ΔU mellom $\pm 1\text{ V}$ og $\pm 10\text{ V}$. Det betyr at ved små strømmer i cellen er det behov større verdi på R_G , Tabell 1 viser fornuftige valg av R_G for forskjellige strømintervall I_C for å holde spenningsnivået ΔU stabilt i målingsområdet.

Tabell 1: Liste over R_G verdier for ulike strømintervall i cellen.

I_C		R_G	ΔU
1 mA	→ 10 mA	100 Ω	1 V → 10 V
100 μA	→ 1 mA	1 k Ω	1 V → 10 V
10 μA	→ 100 μA	10 k Ω	1 V → 10 V
1 μA	→ 10 μA	100 k Ω	1 V → 10 V

Når kretsen skal kalibreres byttes den elektrokjemiske cellen ut med kjente og kjære, lineære, elektroniske komponenter. Som sett i Figur 5 vil en valgt motstand R_C ha lineær respons i forhold til signalet V_{inn} .



Figur 5: For kalibrering av instrumentet byttes cellen ut med et lineært elektronisk element.

Ved å kalibrere instrumentet opp mot kjente og kjære, lineære, komponenter forsikrer vi oss om at de valgte komponentene, særlig opampene, har systemrespons som tiltenkt. Den analytiske strømmen I_A gjennom cellen beregnes fra likning:

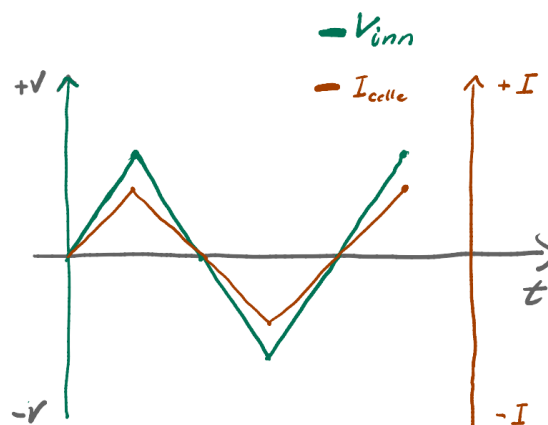
$$I_A = \frac{V_{inn}}{R_C}, \quad (2)$$

mens den avleste strømmen I_C hentes fra likning (1):

$$I_C = -\frac{\Delta U}{R_G}.$$

Strømmen gjennom cellen I_C beregnes her som forholdet mellom valgte R_G og målte spenning ΔU sett i oscilloskopet.

Ved kalibrering ønsker vi å oppnå at den analytiske strømmen er lik den målte: $I_A = I_C$, slik at vi kan finne det nøyaktige forholdstallet mellom dem. Figur 6 viser prinsipielt hvordan systemresponsen til den lineære cellekonfigurasjonen vil se ut. Ved analysering av plottet kan vi enkelt verifisere at strømmen gjennom cellen og avlest ΔU er lineær og korrekt.

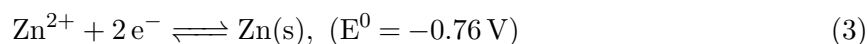


Figur 6: Ved kalibrering er det ønske om lineær systemrespons.

I prinsippet skal denne potensiostaten kunne analysere alle typer elektrokjemiske celler bestående av reduksjons-oksidasjonsreaksjoner [6]. Begrensingene av hvilke celler som kan analyseres settes i bunn og grunn av hvor mye strøm opampene kan håndtere.

3 Kjemihjørnet

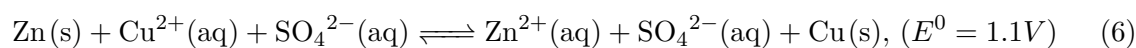
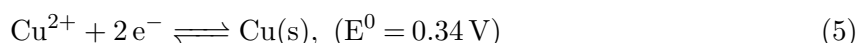
Likningen som beskriver hvordan sink-ioner (Zn^{2+}) og elektroner er i balanse med sink i fast stoff er et eksempel på en halvcelle-reaksjon av en reduksjon-oksidasjonsreaksjon [6].



Spenningen oppgitt er reduksjonspotensialet til sink. Reduksjonspotensiale vil si energi (E^0) i form av spenning (V) som kreves tilført for at reaksjonen skal forskyves mot høyre. Den er her negativ, da den er definert i forhold til SHE (Standard-Hydrogen-elektrode), likning (4) som har 0 V som reduksjons-potensiale. En reduksjon er så enkelt som at atomer/ioner endrer ladning i negativ retning. En oksidasjon er motsatt, ladningen på atomet/ionet øker i positiv retning. En ladning på ionet(oksidasjonstall) som er positiv, vil si at et ion har flere protoner i kjernen, enn negative elektroner rundt. Negativt oksidasjonstall tyder på flere elektroner rundt enn protoner i atomkjernen.



En annen halvreaksjon er likning(5), dersom fast sink og kobberioner(for eksempel kobbersulfat $CuSO_4$) plasseres i en løsning, vil de to halvreaksjonene interagere spontant (6) og danne fast kobber.

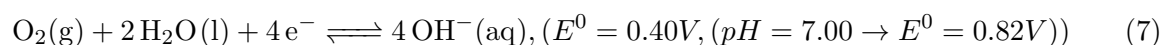


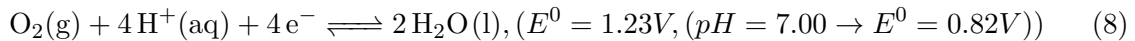
Dette fordi kopper ligger over sink i reduksjonspotensiale. En galvanisk celle kan lages ved at en sinkelektrode blir plassert i en sink-sulfatløsning($ZnSO_4$) og en kopperelektrode blir plassert i en koppersulfatløsning($CuSO_4$). Deretter blir en saltbru av for eksempel kaliumnitrat(KNO_3) plassert mellom de to beholderne for å over tid utjevne ladning. Et voltmeter ville målt en spenningsforskjell mellom elektrodene på ($E_{katode}^0 - E_{anode}^0 = (0.34V - (-0.76V)) = 1.10V$). En galvanisk celle er essensielt et batteri, der katoden er plusspol(kobber) og anoden er minuspol(sink). Sink-elektroden hadde over tid blitt tynnere (sink løses opp ved anoden), mens kobberelektroden hadde blitt tykkere(fast kobber dannes ved katoden).

Grunnen til at begge elektrodene ikke kan stappes i en kobbersulfatløsning, men må være separert med saltbru, er at kobbermetallet dannet ikke ville lagt seg utenpå kobberelektroden, men utenpå sinkelektroden(der elektronene frigjøres), og da hadde det heller ikke vært et elektrisk potensial mellom sinkelektroden og kobber elektroden i løsningen [7].

I en elektrolyse-reaksjon kan vi stappe begge elektrodene i samme løsning. Elektrolyse er den motsatte reaksjonen, tilførsel av strøm fører til at reaksjonen (6) går mot venstre isteden for mot høyre. Polene bytter navn, katoden(kopper) er negativ, og anoden(sink) er positiv pol.

I en vandig løsning er reaksjonslikningene; (7), (8) også til stede.

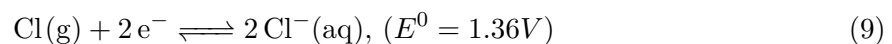




Hvilken av dem som dominerer er avhengig av pH; likning (8) for sur løsning (lav pH) og (7) for basisk. Disse skal bli viktige i forsøket i del 3.

Ved anoden er det de negative ionene og de faste stoffene (OH^- , Cl^- , $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{s})$) som kan reagere. Dersom kobber og sink ikke hadde vært i løsningen, og det hadde blitt brukt inerte elektroder (for eksempel grafitt-elektroder). Er det likning (9) som hadde skjedd og ikke likning (8), (3) eller (5). Dette fordi at vann som blir oksidert, har mellomreaksjoner som krever mer energi en 1.36V, som gjør det vanskeligere å oksidere enn kloridionene. Det er likning (8) for oksygen-reaksjonene, som ville dominert i forsøket, fordi saltsyre (HCl) er tilført løsningen. En teoretisk beregnet pH finnes i Tabell 4.

Kobber-elektroder ble brukt, og uopløst sink var i løsningen, kobber blir lettere oksidert til kobberioner, enn kloridioner blir oksidert til klorgass. Derfor er det mer trulig at ved anoden løste vi opp kobber isteden for å lage klorgass. Sink blir igjen lettere å oksidere enn kobber, men sinkbitene i løsningen var ikke i kontakt med anoden. Derfor er det vanskelig å si om oppløsningen av sink gikk fortere, eller om kobber-ioner ble løst opp ved anoden.

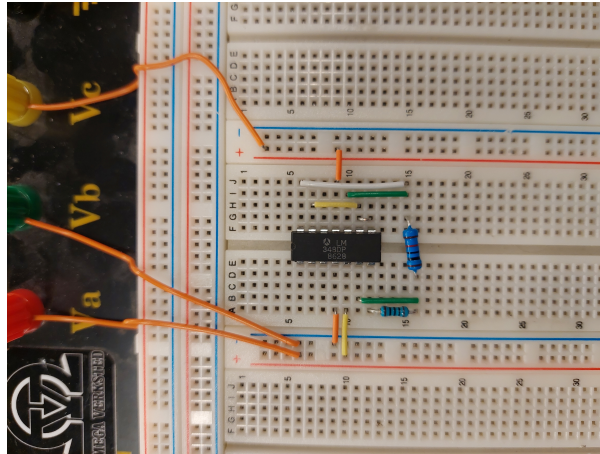


Reduksjonen ved katoden har potensielt tre muligheter: (Zn^{2+} , Cu^{2+} , H^+). Av disse er det først og fremst Cu^{2+} som blir redusert til fast kopper(5), fordi kopper har høyest reduksjonspotensial. Konsentrasjonen av kopperioner i løsningen er heller liten, da den bare blir generert ved anoden, derfor antas det også at hydrogengass blir dannet ved katoden (4). Hydrogenreaksjonen trenger omlag 0.50V ekstra spenning tilført, da reaksjonen får et overpotensial når hydrogen skal formes på koppermotall. Dette kan forklare de ønskede toppene i Figur 20 da potensialet blir $E^0 = E_{\text{katode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 = -0.50\text{V} - 0.34\text{V} = -0.84\text{V}$.

Noe annet å legge seg til merke er overpotensialet for dannelse av hydrogengass på sinkelektroder. Dette skjer ved omlag $-0.8\text{V} \rightarrow -1\text{V}$. Dette ville ført til at reaksjon (4) hadde krevd et høyere potensial en sinkreaksjonen (3). Det betyr at sink ville blitt redusert på katoden, isteden for dannelse av hydrogengass.

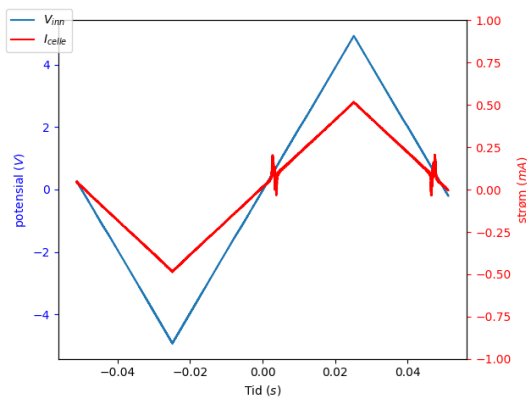
4 Realisering og test

Når systemet realiseres kobles kretsen fra Figur 3 opp på et brødbrett som vist i Figur 7, og det settes igang med kalibrering.

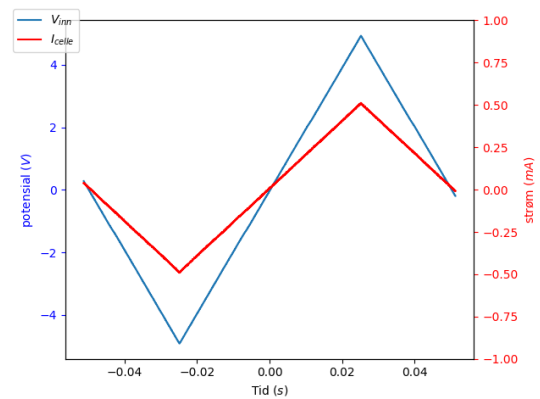


Figur 7: Kretsen koblet opp på brødbrettet. Her er cellen realisert som en motstand R_C .

Her er den kjemiske cellen erstattet med en kjent motstanden R_C målt til å være $9.78\text{ k}\Omega$, operasjonsforsterkeren er av typen $LM324N$. Men som Figur 8 viser har den uønsket ulineær oppførsel.



Figur 8: Opamp $LM324n$ viser seg å være ulineær rundt $+0.5\text{ V}$.



Figur 9: Opamp $LM348DP$ er lineær for spenningsområdet $\pm 5\text{ V}$.

Når man har brukt passelig mengde tid på å lure på hvorfor strømmen gjennom en motstand ikke er lineær, er det lurt å dobbeltsjekke at valgte komponenter er egnet til jobben. Det konkluderes med at operasjonsforsterkeren $LM324n$ som er brukt hittil må gå, og fra hyllene plukkes det frem en $LM348DP$ som etter en rask test viser fullstendig linearitet i spenningsområdet som vist i Figur 9.

Med pålitelige komponenter og et kalibrert system er det på tide å tappe opp et syrebad på Omega Verkstedes kjemilab.

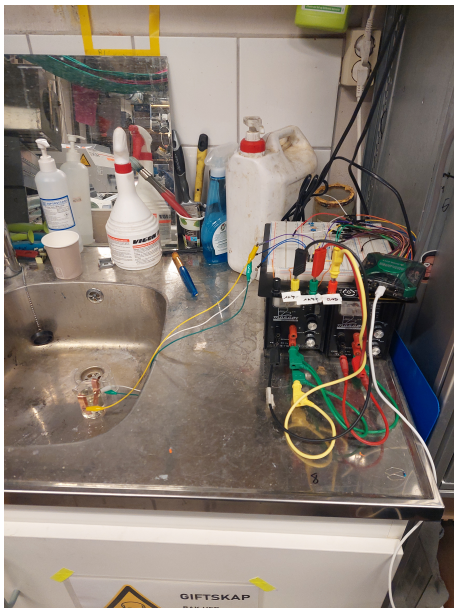


Figur 10: Fredrik i sitt ess



Figur 11: Erik er også fornøyd.

Men her gikk det unna, det viser seg at sterk saltsyre har en egenskap som sink ikke kan måle seg med. Som Figur 13 viser har omtrent all sinken gått i oppløsning på noen få sekunder, vannet har fordampet og vi sitter igjen med en meget reaktiv celle.



Figur 12: Eksperimentet fant sted på Omega Verksted sin flotte kjemilab.



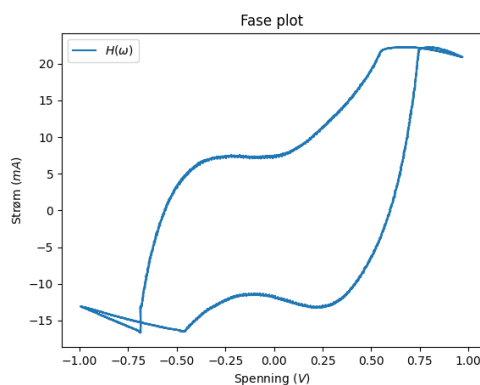
Figur 13: I cella er det dypt ned tre elektroder. De svarte partiklene i badet er rester av sinkoxid etter oppløsning i saltsyra.

Nå fortsetter ideen videre inn i et nytt forsøk. I Figur 14 pekes det på en elektrokjemisk celle, der planen var at likningene (3) og (5) fra Si-datasamlingen [8] skulle være de mest dominerende reaksjonslikningene i elektrolysen.

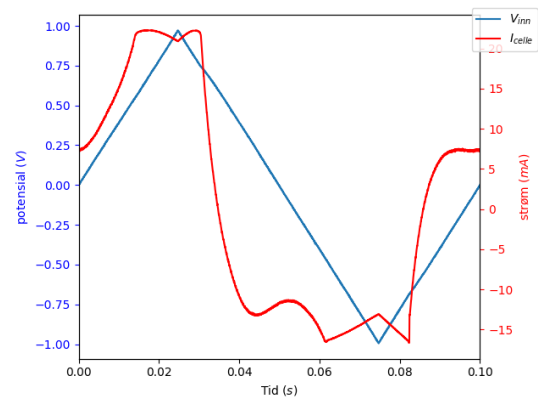


Figur 14: Der er cella, pekes det entusiastisk. Lorang viser forståelse overfor eksperimentet, og Fredrik er meget fornøyd med at den gamle syra på OV enno fungerer.

Cellen i eksperimentet er en vandig løsning av saltsyre og sinkbiter der elektrodene av kopper er plassert i løsningen. Komposisjonen til cella er gitt i Tabell 3. Ved hjelp av den oppkoblede kretsen brukes metoden beskrevet i den prinsipielle løsningen for å analysere cellen. Grafen som er plottet i Figur 15 og 16 viser systemresponsen for det kjemiske forsøket:



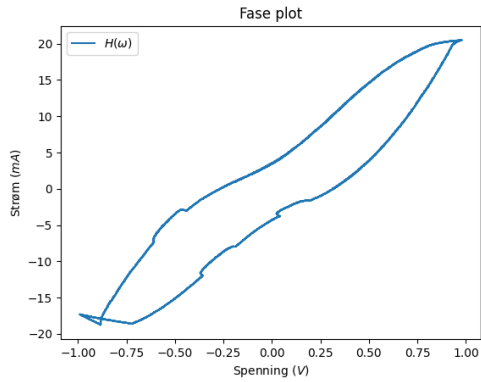
Figur 15: Reaksjonskurven når strømmen I_C plottes som en funksjon av spenning V_{inn} .



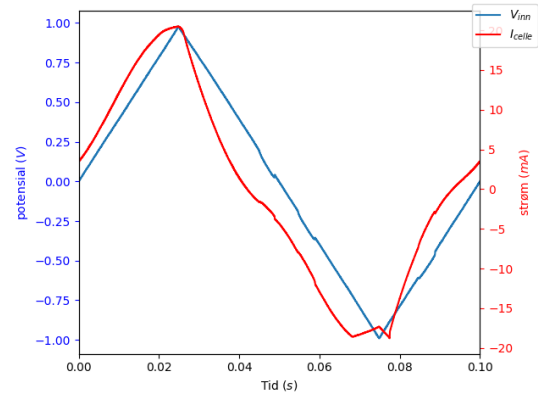
Figur 16: Strømmen I_C og spenningen V_{inn} plottet opp mot tid.

Det skal legges merke til at grafen kuttet ved ekstremalpunktene. Etter mye fundering og hodekløe viser det seg at dette fenomenet skyldes begrensninger i de valgte opampene. Databladet [3] forteller at $I_{OS} = \pm 25 \text{ mA}$. *Short-circuit output current* beskriver maksimal mengde strøm opampen håndterer. All overflødig strøm sendes direkte til signalgjord. I_{OS} er satt med 25°C . Kjernetemperaturen i opampen var langt over dette under forsøket, noe som vil senke denne verdien ytterligere.

For å unngå problemet med for store strømmer gjennom cellen må cellens egen impedans økes. Det ble forsøkt ved å legge til en motstand i serie med cellen, med mindre bra resultat:



Figur 17: Cella målt med ekstra $20\ \Omega$ motstand koblet i serie.

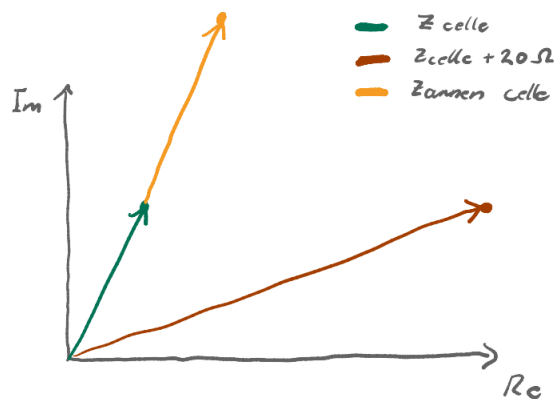


Figur 18: Systemresponsen blir rettere og rettere ved økning av tilkoblet motstand.

Ved å legge til en motstand i serie med cellen fikk vi senket strømmen gjennom kretsen, og det observeres at problemene med avkappet ekstremalpunkt er så og si borte på øvre ekstremalpunkt (nedre har fortsatt problemer). Som kjent er impedansen i en motstand kun reell. Det fører til at ved å øke realledet vil total impedans bli større, men kun i realledet. Ved videre økning av påkoblet motstand observeres det at systemet blir mer og mer liknende det av kun en motstand som vist fra kalibreringen (6). Det observeres at den totale impedansen over cella og tilkoblet motstand blir overvektig reell, og systemresponsen “druknes” i linearitet.

5 Konklusjon

Wessel-planet demonstrert i Figur 19 viser impedansen til cellen som en grønn vektor. Ved å kun legge til reell motstand i serie observeres det fra vektoren i rødt at total impedans blir større, men kun i reell akse. Det vises for å unngå problemer med høye strømmen gjennom cellen må det kokes sammen en ny kjemisk celle i oransje, med likt forhold mellom real og imaginært ledd i impedansen, for å unngå at systemresponsen “druknes” av den lineære oppførselen til en ekstra motstand.

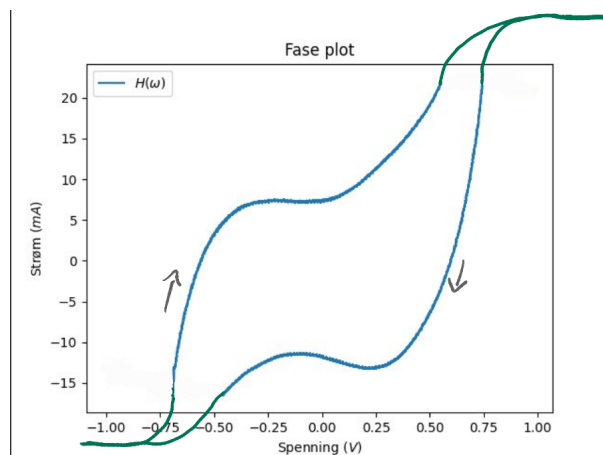


Figur 19: Ved å kun legge til reell motstandsverdi vaskes ulineariteten til systemet bort.

Dersom opampene kunne håndtere større strømmer ville man unngått problemer med avkuttete ekstremalpunnkt i faseplottet. Det skal dog legges merke til at den avleste systemresponsen til cellen ikke tilsvarer tiltenkt reaksjon for sink-kopper elektrolyse. Det kan antas at den observerte

reaksjonen skyldes en blanding av hydrogen og kopper-dannelese ved katoden, og oppløsning av kopper ved anoden. Grunnen til antagelse om hydrogen ved katoden er at konsentrasjonen av kobberioner i løsningen var svært lav. Ved disse reaksjonene, kan spenningen som trengs tilført for reaksjon havne på omlag 0.84 V. Dette stemmer bra med tiltenkte topper i den ønskede faseplottet vist i Figur 20.

Noe annet å bite merke i er at et nytt forsøk med bruk av sink som elektroder kan gi noen andre spennende resultater.



Figur 20: Ønsket faseplot for kjemisk celle.

I notatet har det blitt lagt stor vekt på funksjonaliteten til potensiostaten. Kalibrering og feilsøking var utfordringer som gikk igjen i alle ledd gjennom prosjektet. Dette er viktige momenter som ikke skal undervurderes. I bunn og grunn konkluderes det med at designet er et godt grunnlag for videre utvikling.

For fremtidig forbedringer bør det stilles strenge krav til valg av operasjonsforsterker. Det skal særlig legges vekt på linearitet i arbeidsområdet ± 10 V og maksimal strømverdi I_{OS} da dette har vist å rukke ved påliteligheten til målingene. Det kan med fordel også implementeres en svingskive [5] som beskrevet i Figur 4 for å lettere veksle mellom motstandene R_{C1-4} da dette ble gjort manuelt med motstander på koblingsbrettet under eksperimentet. Som følger av at kretsen i sin helhet ble realisert på koblingsbrett så er det grunn for store feilmarginer i eksperimentet. Dersom det tildeles midler og settes av tid er prosjektgruppens ønske å ta prosjektet opp igjen på ny, med dette notatet som grunnlag. Det ønskes å designes et ferdig apparat som kan brukes til forskning i felten. En "lomme-potensiostat" om man vil.

6 Takk

Det rettes en stor takk til Hans Theodor Johnsen hos Omega Verksted for god og støttende oppfølging under hele prosjektet.

Referanser

- [1] L. Lundheim, “ERT-økt 15, Opampens gyldne regler” TTT4203, Institutt for elektroniske systemer, NTNU, Høstsemesteret 2022.
- [2] Texas Instrument, “LM324n Low-Power, Quad-Operational Amplifiers”, SNOSC16D Datasheet, Mars 2000, [Oppdatert januar 2015]
- [3] Texas Instrument, “LM348DP Quadruple Operational Amplifiers”, SLOS058C Datasheet, Oktober 1979, [Oppdatert Desember 2002]
- [4] Y. Matsubara, “A Small yet Complete Framework for a Potentiostat, Galvanostat, and Electrochemical Impedance Spectrometer”, Journal of Chemical Education 2021, 98(10), pages 3362-3370, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00228>
- [5] Wikipedia: The Free Encyclopedia, “Svingskive”, Wikimedia Foundation, Inc, 22. oktober 2023, <https://no.wikipedia.org/wiki/Svingskive>, [lest 10. mai 2023].
- [6] Universitet i Oslo, “Redoksreaksjoner”, Institutt for biovitenskap, 4. februar 2011, <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/r/redoksreaksjoner.html>, [lest 10. mai 2023].
- [7] Universitet i Oslo, “Elektrokjemi”, Institutt for biovitenskap, 13. august 2019, <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/e/elektrokjemi.html>, [lest 11. mai 2023].
- [8] A. Blackman, L. Gahan “Aylward and Findlay’s SI chemical data”, John Wiley & Sons Australia, 7. utagave, 2014.

A Tabeller

Tabell 2: Valgte komponenter i kretsen

Komponent	Oppgitt verdi	Målt verdi	Avvik %	Datablad
<i>LM324n</i>	N/A	N/A	N/A	Link
<i>LM348DP</i>	N/A	N/A	N/A	Link
R_C	1 k Ω	985 Ω	1.5	N/A
R_{G1}	100 Ω	100.4 Ω	0.4	N/A
R_{G2}	1 k Ω	993 Ω	0.7	N/A
R_{G3}	10 k Ω	9.9 k Ω	1	N/A
R_{G4}	100 k Ω	99.4 k Ω	0.6	N/A

Tabell 3: Innholdet i Cellen

Komponent	Kjemisk navn	Tilstand	Styrke	Mengde
Saltsyre	HCl	Løst i vann (aq)	7 mol/L	2 mL
Vann(springvann)	H ₂ O	Veske (l)	N/A	40 mL
Sink(biter)	Zn	Fast stoff (s)	N/A	1.0023 g
Elektroder(kopper)	Cu	Fast stoff (s)	N/A	N/A

Tabell 4: Spesifikke opplysninger og spesifikasjoner brukt i forsøket

Opplysning	Spesifikasjon
R_G	100 Ω
Bølgegenerator	<i>Trekant</i> (± 1 V, 10 Hz)
Sampling-periode	0.1 s, 1 periode
pH (teoretisk)	0.477