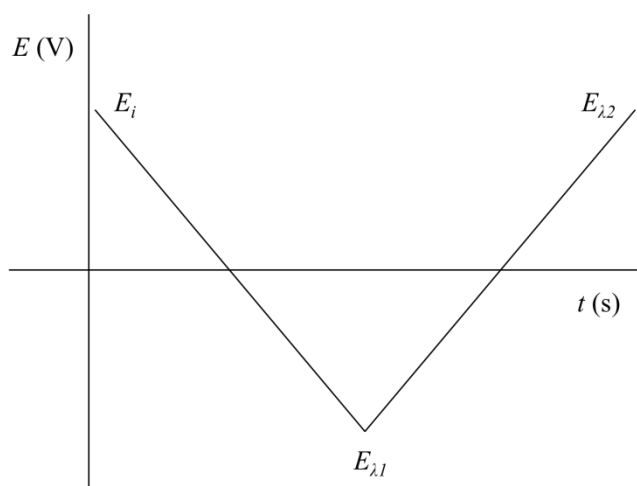


# Ciklikus voltammetria feladat a műszeres analitika gyakorlaton

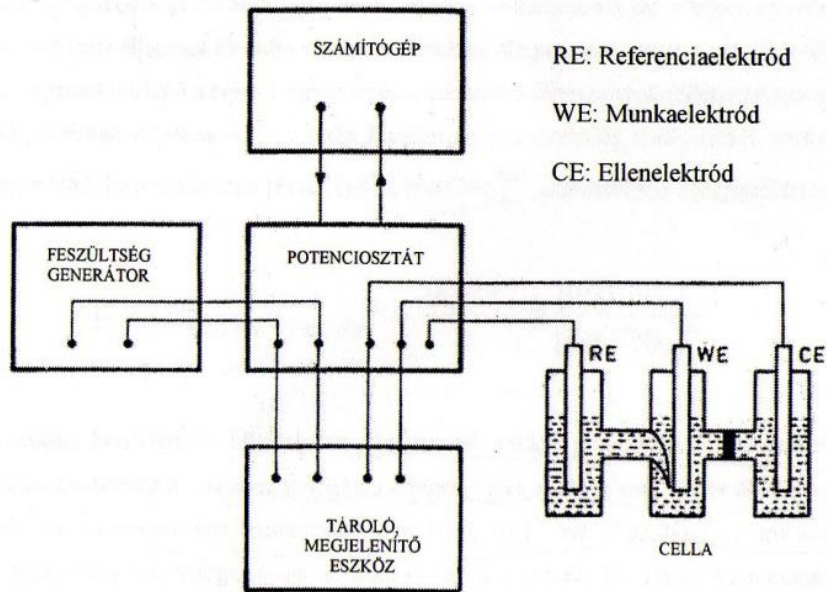
## 1.1. A módszer leírása

A ciklikus voltammetria is egy feszültség szabályozással működő módszer, stabil referenciaelektrod-rendszert használva a potenciál értéke a mérő- és a referenciaelektrod között a kívánt módon változtatható. Az átfolyó áramot a munka- és az ellenelektrod között mérik. A ciklikus voltammetriás mérésnél a vizsgálandó oldatba merülő megfelelő munkaelektrod potenciálját egy kezdő értékről ( $E_i$ ) lineárisan változtatjuk a forduló potenciálnak ( $E_{\lambda 1}$ ) nevezett értékig, ahol a potenciálváltozás előjele megfordul és szintén lineárisan halad a második forduló potenciálra ( $E_{\lambda 2}$ ), amely általában  $E_i$ -vel egyenlő. Ebben a pontban a ciklus véget ér, ha szükséges, megszakítás nélkül újat kezdhetünk (lásd 1.1. ábrát).



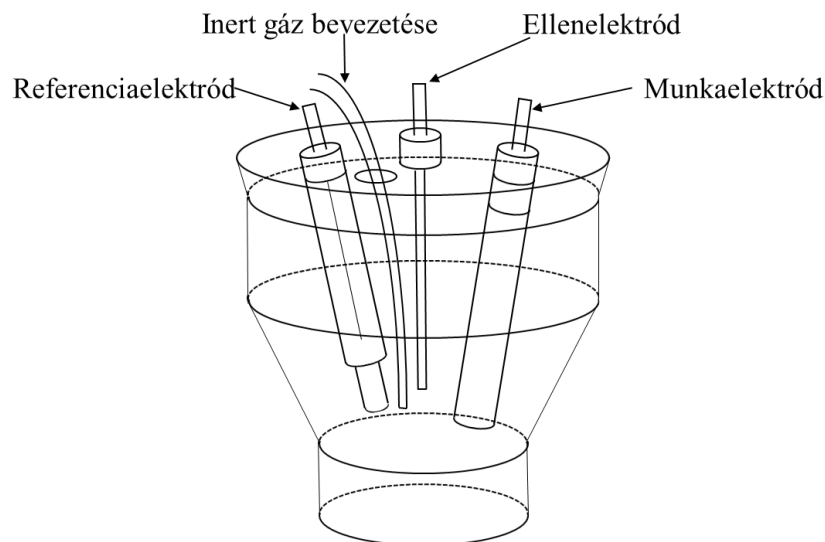
1.1. ábra: A ciklikus voltammetriánál használt potenciál jelalak,  $E$  az alkalmazott potenciál,  $t$  az idő

A felfutási periódusok hosszát a felfutási sebesség határozza meg. A mérés folyamán a cellán átfolyó áramot mérjük és ábrázoljuk azt az alkalmazott feszültség függvényében. Az így kapott görbét ciklikus voltammogramnak nevezzük. A mérés a következő kísérleti összeállítással valósítható meg.



1.2. ábra: Kísérleti összeállítás ciklikus voltammetriához

A részegységek lehetnek egy készülékben, de moduláris felépítés is lehetséges. A mérőcella kialakítására több lehetőség van. Mindenképp szükséges azonban a három elektród stabil befogatása és inert- vagy más gáz be- és kivezetésére szolgáló nyílás. A 1.3. ábrán látható cella előnye, hogy a vizsgálandó oldattal megtöltve, ha elég nagy koncentrációjú alapelektrolitot alkalmazunk, kicsi lesz az ellenállás, így az ohmikus potenciálesés is.



1.3. ábra: Hagyományos elektrokémiai cella

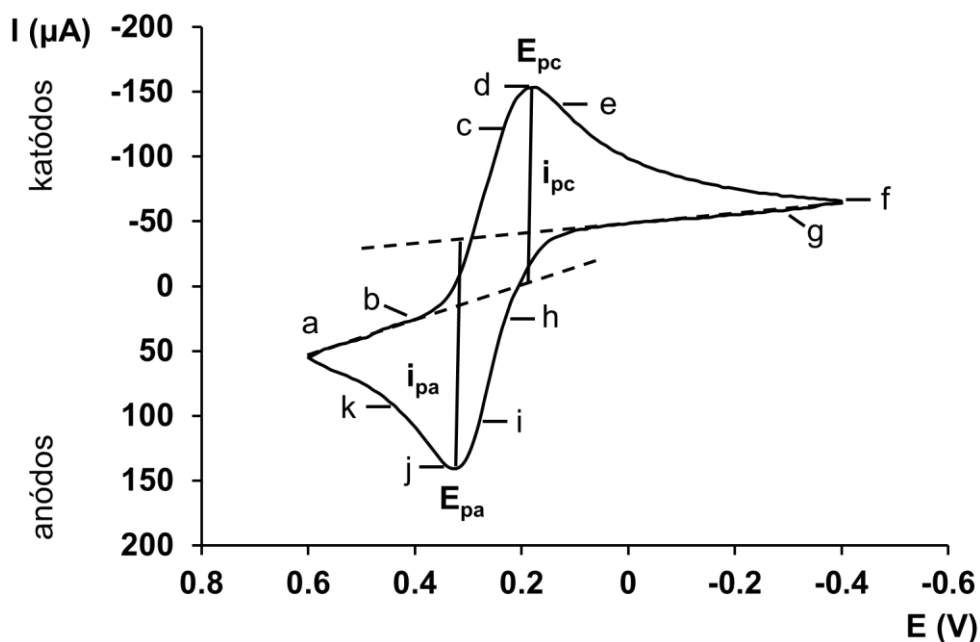
A munkaelektrod minőségét teljes mértékben a vizsgálandó anyag szabja meg. Az ellenelektrod általában platina. A referenciának kalomel vagy Ag/AgCl-elektrodot célszerű használni.

Oldószer	Mérőelektrod	Mérési tartomány (V)	Ionerősség
Víz	Pt	1,00-(-0,200)	1 M HClO <sub>4</sub>
	Pt	0,400-(-1,00)	1 M NaOH
	C	1,10-(-0,900)	1 M HClO <sub>4</sub>
	C	0,900-(-1,50)	1 M NaOH
	Hg	0,450-(-1,00)	1 M HClO <sub>4</sub>
	Hg	0,00-(-2,85)	1 M NaOH
Acetonitril	Pt	1,75-(-1,90)	TEAP
	Hg	0,450-(-2,80)	TEAP
Propilén-karbonát	Pt	1,45-(-2,00)	TEAP
	Hg	0,350-(-2,45)	TEAP
Dimetil-formamid	Pt	1,50-(-2,00)	TEAP
	Hg	0,400-(-3,00)	TEAP
Dimetil-szulfoxid	Pt	1,45-(-2,00)	TEAP
	Hg	0,800-(-2,80)	TEAP
Referencia elektrod: telített kalomel elektrod TEAP = tetraetilammónium-perklorát			

1.4. ábra: A különféle mérőelektrodok használhatósági tartománya

## 1.2. A mérés kor lejátszódó folyamatok

A jelenségek megértéséhez vizsgáljunk meg egy tipikus ciklikus voltammogramot, mely az 1.5. ábrán látható.



1.5. ábra: 20 mM-os  $K_3[Fe(CN)_6]$  ciklikus voltammogramja 1 M-os  $KNO_3$ -ban. A felfutási sebesség 100 mV/s, a referenciaelektrod telített Ag/AgCl elektrod, a munkaelektrod 2,54 mm<sup>2</sup> felületű platina

Az  $E_i$  kezdőfeszültséget 0,6 V-nak választották (a), hogy elkerüljék a  $K_3[Fe(CN)_6]$  elektrolízisét, amikor bekapcsolják az elektródot a ciklus indítása előtt. A potenciál változása először negatív, mikor elegendően negatív lesz ahhoz, hogy redukálja a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  iont, katódos áram jelenik meg. Mivel az oldatot nem kevertetjük, az elektród felületén a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ionok fokozatosan  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ionokká alakulnak. Ahogy a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  koncentrációja csökken, a felületen a katódos áram csúcsot ér el (c-d), majd csökken (d-e). Az f pontnál a feszültség változás előjelet vált, de a potenciál továbbra is elég negatív, a redukcióhoz tehát az áram továbbra is katódos. Mikor a potenciál elég pozitív lesz, hogy a

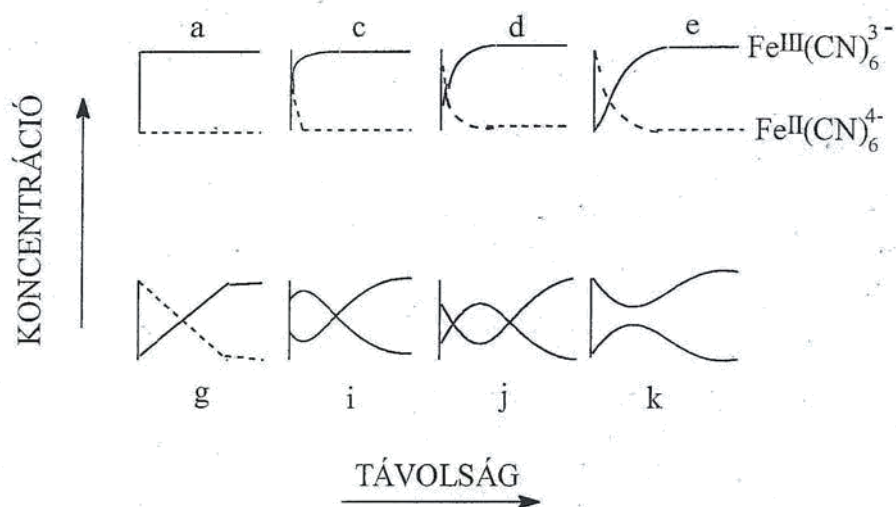


folyamat végbemenjen, az áram előjele megváltozik. Az anódos áram gyorsan növekszik, majd maximumot ér el. Mikor a felületén kezd a  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  koncentrációja csökkenni, az áram is csökken (i, j, k szakasz). Összefoglalva, az első fél ciklusban elektrokémiai redukcióval keletkezett  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  a második ciklusban visszaoxidálódik  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -dá. Tehát a ciklikus voltammetria képes gyorsan előállítani új oxidációs állapotot és tudja vizsgálni ennek a sorsát a második fél ciklus alatt. A folyamat az előbbieken vázolt módon megy végbe, de egzaktul is leírható a Nernst-egyenlet és a koncentrációviszonyok vizsgálatával.

Az alkalmazott potenciál úgy tudja kielégíteni a reverzibilis rendszerekre érvényes

$$E = E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad (1.2)$$

Nernst-egyenletet, ha a felületén a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  arány mindig megfelelően változik. A ciklus kezdetén az alkalmazott  $E$ -potenciál sokkal pozitívabb az  $E^0$ -nél, amely a formál redukciós potenciál. Az  $n$  az iononként átlépett elektronok száma (itt  $n = 1$ ). Ez esetben főleg  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ionoknak kell jelen lenni, tehát nincs elektronátmenet, így az áram közel nulla. Mikor az  $E$  negatív irányba változik, az egyenlőség fenntartásához a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -nak  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -dá kell alakulnia. A logaritmikus összefüggés miatt az áram meredeken emelkedik. Ha az alkalmazott potenciál negatívabb lesz a formál elektród potenciálnál, a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  koncentrációjának gyakorlatilag nullának kell lennie a felületen. Ez a diffúzió miatt nem valósul meg. Továbbra is folyik áram a felülethez vándorolt  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ionok redukciójából kifolyólag. A fordított potenciálfutás analóg módon értelmezhető áramot produkál. Érdeemes megvizsgálni még a koncentráció-profilokat. Ezek a görbék a két ion koncentrációját tüntetik



fel az elektródfelülettől mért távolság függvényében (1.6. ábra).

1.6. ábra: A távolság és a koncentráció függése ciklikus voltammetriánál reverzibilis rendszerre  
Ismert az összefüggés, hogy:

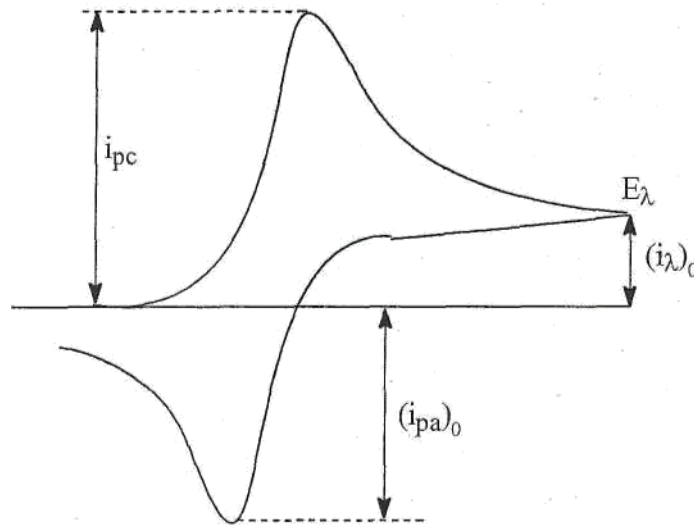
$$i = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x_0} \quad (1.3)$$

vagyis az áram ( $I$ ) egyenesen arányos a koncentráció ( $c$ ) - távolság ( $x$ ) profil meredekségével a felületnél. ( $n$  az iononként átlépő elektronok száma,  $A$  a felület,  $D$  a diffúziós koefficiens,  $F$  a Faraday-féle szám.)

Megfigyelve az 1.5. és 1.6. ábrát, látható a koncentráció-profil és potenciál-áram görbe szakaszai közötti összefüggés.

### 1.3. A görbék értékelése és információtartalma

Az 1.5. ábrán feltüntettük a görbe jellemző adatait. Ezek a következők:  $i_a$  az anódos áram maximuma, másnéven az anódos csúcsáram,  $E_{pa}$  az anódos csúcs potenciálja,  $E_{pc}$  a katódos csúcs potenciálja. Ezek közül problémát egyedül a visszafelé irányuló potenciávváltozáshoz tartozó csúcsáram (jobb esetben ez az anódos) nagyságának meghatározása jelenthet. Ennek ugyanis nem közvetlenül látható az alapvonala. Az 1.5. ábrán vázolt módszer a leginkább használatos, miszerint a g szakaszhoz egyenest illesztünk és erre vetítjük le a csúcsot. Javasolt módszer még, hogy a fordulópontnál állítsuk meg a feszültséggenerátort, amíg az áram nem stabilizálódik, így vízszintes szakasszal kezdődik a visszatérő szakasz is. Ez esetben azonban megváltozik a koncentráció a felületen, és különféle reakciók is lejátszódhatnak ez idő alatt. Egy harmadik módszer számításra alapul és az 1.7. ábrán látható értékeket veszi



figyelembe.

1.7. ábra: Az 1.4. egyenletben felhasznált mennyiségek leolvasása a voltammogramról  
Eszert

$$i_{pa} = (i_{pa})_0 + 0,485 \cdot (i_{\lambda})_0 + 0,086\lambda \cdot i_{pc} \quad (1.4)$$

Írjuk fel a Nernst-egyenletet a csúcsokhoz tartozó potenciálokra. A pontos koncentrációkat nem ismerjük, így legyen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = x$  és  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = y$ . Ekkor

$$E_{pc} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{x}{y} \quad (1.5)$$

Az anódos ágon ugyanaz a reakció visszafele játszódik le, tehát itt  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = y$  és  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = x$ .

$$E_{pa} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{y}{x} \quad (1.6)$$

Adjuk össze az (1.5.) és (1.6.) egyenleteket:

$$E_{pa} + E_{pc} = 2E^0 + \frac{0,059}{n} \left( \log \frac{x}{y} + \log \frac{y}{x} \right) \quad (1.7)$$

$$E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (1.8)$$

Abban az esetben lesz  $E^0 = E_{1/2}$ , ha normál hidrogén elektród (NHE) mellett dolgozunk, ez általában nem kivitelezhető, így az 1.8 egyenlet szerint alapvetően a féllépcső potenciál értéke ( $E_{1/2}$ ) lesz egyenlő a két csúcs számtani közepével. A formál potenciál értékét ( $E^0$ ) a féllépcső potenciálból kapjuk meg úgy, hogy a referencia elektród standard elektród potenciáljával korrigáljuk azt, így egy NHE-re vonatkoztatott potenciált kapunk. Bebizonyítható továbbá, hogy

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,59}{n} \quad (1.9)$$

Vagyis a csúcsok távolsága függvénye a folyamatban átlépő elektronok számának. Egy egyelektronos folyamatban 59 mV a távolság. A csúcspotenciálok mellett információértékű a katódos és anódos csúcsáram aránya is. Amennyiben egy folyamat reverzibilis, a két csúcs aránya egy. Ha a pásztázási sebesség négyzetgyökének függvényében ábrázoljuk a katódos csúcsáramok abszolút értékét és arra egy egyenes illeszthető, akkor az megerősíti, hogy a folyamat reverzibilis. Hangsúlyozni kell, hogy a Nernst-egyenlet csak termodinamikailag reverzibilis folyamatokra érvényes, tehát ha ismerjük az átlépő elektronok számát és a csúcsok távolsága nagyobb az (1.9.) egyenletből adódónál, az valamilyen irreverzibilitásra utal. Ez azonban nem csak termodinamikai lehet. Okozhatja az is, hogy az elektronátlépés a felületen lassú, így felborulnak a koncentrációviszonyok a felületen. Ez a tény lehetőséget ad az elektronátlépés kinetikájának tanulmányozására, a felfutási sebesség változtatásával. Elég lassú változtatásnál ugyanis közelíteni kell a két csúcsnak az (1.9.) egyenlet által megszabott értékhez. Sajnos a felfutás nem lassítható a végtelenségig, mivel a diffúzió, és a rázkódás miatti keveredés megváltoztatja a felületi koncentrációt.

Az áramcsúcsok magassága arányban van a reaktáns teljes koncentrációjával, de más módszerek (akár elektrokémiaiak is) jobban használhatók ilyen jellegű meghatározásra.





## Elvégzendő feladat

### 1. Koncentráció meghatározás

A mérendő oldat  $K_3[Fe(CN)_6]$  oldata, melynek meghatározásához kalibrációs egyenes felvétele szükséges.

- Ehhez kalibráló oldatsort kell készíteni, amely  $K_3[Fe(CN)_6]$ -ra nézve 0,006 M, 0,01 M és 0,02 M. A törzsoldatokban lennie kell ionerősségnek is, amely  $KNO_3$ , ez minden egyes mintára 0,5-1,0 M koncentráció-tartományban legyen (ezt a gyakorlatvezető határozza meg). Az oldatok térfogata 25 ml.
- Ciklikus voltammogramok rögzítése 600-(–400) mV feszültség tartományban történik, 50, 100 és 200 mV/s sebességgel és 140  $\mu A$  határáram mellett.
- Kalibráló egyenes : a pontos koncentráció függvényében ábrázolt  $|i_{pc}|$  érték.

*Előre elvégzendő feladat:*

- Számítsd ki a beméréshez szükséges mennyiségeket!
- A lentebbi táblázat előkészítése adatrögzítéshez és a további számításokhoz!

Fájl neve	Komplex koncentráció (M)	Pásztázási sebesség (mV/s)	$E_{pc}$ (V)	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (V)	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$E_{1/2}$ (V)	$E^0$ (V)

### 2. $K_4Fe(CN)_6$ $\log\beta_6$ értékének kiszámítása az (1.12) egyenlet alapján

A kapott eredmények (formál potenciál) alapján, a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$   $\log\beta_6$  érték ismeretében a  $[Fe(CN)_6]^{4-}$   $\lg\beta_6$  értékének kiszámítása.

### 3. Reverzibilitás vizsgálata

A reverzibilitás négy kritériumának vizsgálata a tanulmányozott rendszeren. A gyakorlatvezető útmutatása szerint elvégzendő feladat!



*A gyakorlaton bemutatott és használt EC Epsilon EClipse ciklikus voltametriás rendszer a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával került beszerzésre.*