

Szilárd elektródos voltammetriás mérések

1. Bevezetés

Az elektrokémia, az elektroanalitikai kémia fontos kísérleti módszerei közé tartoznak a voltammetriás módszerek. Ezek alkalmazásakor mérőcellában helyet foglaló alkalmas munkaelektrod (jele rendszerint W) potenciálját megfelelő idő program szerint szabályozzuk. Az elektród felületén lejátszódó folyamatokat a mérőcellán átfolyó áram tükrözi. A mérés folyamán az áramintenzitást mérjük, illetőleg annak pillanatnyi értékéről alkalmas adatgyűjtő segítségével információt szerzünk. A mérési eredmények alapján rendszerint voltammogram készül. A voltammogram egy függvény amely esetében az elektród potenciál a független változó a függő változó az áramintenzitás vagy egy az áramintenzitásokból számított mennyiség. Az elektród potenciál program sajátja, az áramintenzitás adatok gyűjtési módja, a mérőcella, az alkalmazott elektródok sajátosságainak megfelelően rendkívül sokféle voltammetriás módszer létezik. Itt csak néhány nevét és nevének a tématerület művelői által használt kezdőbetűs rövidítését említjük : egyenáramú voltammetria = DC, négyszög hullám voltammetria = SWV, négyszög hullám polarográfia = SWP, ciklikus voltammetria = CV, impulzus polarográfia = IP, impulzus voltammetria = IV, differenciál impulzus voltammetria = DPV, differenciál impulzus polarográfia = DPP, váltóáramú polarográfia = ACP, inverz voltammetria = anodic stripping stb.

A 'polarográfia' szó rendszerint arra utal, hogy a mérés higany csepp elektródon történik.

A voltammetriás mérésekhez a munkaelektrod mellett két másik elektródra is szükség van rendszerint. Közülük az egyik a **vonatkozási elektród** (reference, **R**). Ez egy nem polarizálódó, azaz állandó potenciálú elektród amelyhez mérjük a munkaelektrod potenciálját. Vonatkozási elektródként leggyakrabban kalomel elektródot vagy ezüst/ezüst-klorid elektródot használunk. Sokszor a vonatkozási elektródot megfelelő áramkulccsal kapcsoljuk a mérőcellához. A másik elektród a **segédelektrod** (counter elektród, **C**, auxiliary elektród, **A**). Ezen játszódik le az ellentétes elektród folyamat amely az áram vezetéshez szükséges. A segédelektrod viszonylag nagy felületű és rendszerint nemes fémről, leggyakrabban platinából készül. Régi típusú voltammetriás mérőkészülékek (pl. Radelkis

OH 107) csak két elektródot alkalmaznak. Ilyenek használatakor az áramvezetésről is a vonatkozási elektród gondoskodik.

Bizonyos voltammetriás mérésekben igen jól alkalmazhatók a csepegő, illetőleg függő higanycsepp **munkaelektrodok**. Igen előnyös tulajdonság, hogy a **higanycsepp** reprodukálhatóan megújul, illetőleg megújítható. Így a mérések reprodukálhatósága kedvező. Előnyös továbbá, hogy a higany felületen a vizes oldatokban végbemenő, hidrogén gázt eredményező redukációs folyamat túlfeszültsége nagy. Így a higany felületen a redukációs tartományban kedvezően nagy potenciál ablak érhető el még vizes közegben is. A higany a pozitív potenciál tartományban nem stabil. Önmaga is oxidálódik, így munkaelektrodként oxidációs folyamatok vizsgálatához csak korlátozottan használható. Helyette elektrokémiai mérésekben **platinából, aranyból** készített munkaelektrodokat célszerű használni. Szerves molekulák elektrokémiai vizsgálatához leggyakrabban **szén** alapú munka elektródokat alkalmaznak. Spektrál tiszta szénporból és különböző olajokból kevert szénpasztából előnyösen használható elektród felület készíthető. Kereskedelmi készülékekben üvegszerű szén (Glassy carbon) elektródokat alkalmaznak. Miniatur elektródok készülnek néhány mikron átmérőjű szénálakból. Külön kategóriát képeznek a speciális tulajdonságokkal felruházott **kémiailag módosított elektródok**.

A voltammetriás mérések esetében a mérőcellában lévő elektródok megfelelő összetételű, elektromosan vezető fluidumba, oldatba, olvadékba merülnek. Fontos a közeg komponenseinek helyes megválasztása. Oldószer, háttér elektrolit (vezető), puffer, egyéb adalékok. Szükséges gyakran oxigénmentes közegben dolgozni vagy a víz nyomok mérőcellába kerülését megakadályozni.

A voltammetriás mérőműszerek különböző fejlettségű változatait használják a különböző laboratóriumokban. A korai készülékekben a potenciál programot mechanizált feszültségosztó (Kohlrausch dob) biztosította, az áram mérésére tükrös galvanométer szolgált, a polarogram megjelenítésére nehézkes fotoregisztrálást használtak. A korszerű készülékek számítógéphez kapcsolt potenciosztárból állnak. A mérési és adatgyűjtési programot a számítógép biztosítja. Egyben megjeleníti a voltammogramot. Különböző szinten segíti az értékelést. A kísérletben használt készülék működési programját az alábbi melléklet tartalmazza.

A gyakorlatban használt potenciosztát egy korszerű készülék amellyel lehetőség van arra, hogy egyszerre két munkaelektroddal végezzünk méréseket. Az ilyen műszert bipotenciosztátnak hívjuk. A gyakorlat során csak egy munkaelektrodot használunk. A

potenciosztát W1 és W2 munkaelektrod kábeleit összekapcsoljuk és a mérőcellában lévő munkaelektrodhoz kapcsoljuk.

A számítógépes adatgyűjtő az adatokat korszerű adatkezelő programok számára hozzáférhető formában tárolja. Célszerű a gyakorlatra hajlékony lemezzel felszerelve érkezni. Az mért adatokat alkalmas program segítségével dolgozzuk fel. A célra jól megfelel egy megfelelő szintű Excel változat.

2. A gyakorlat leírása

2.1. $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ ciklikus voltammetriás viselkedésének tanulmányozása

A hexacianoferrat(II)/ hexacianoferrat(III) kénsavas közegben platina munkaelektrodon kvázireverzibilis ciklikus voltammogramot eredményez. A gyakorlat során az oxidált és a redukált fésleget egyformán 5 mM koncentrációban tartalmazó kénsavas oldatot juttatunk a mérőcellába. Platina korong munkaelektrod, kalomel vonatkozási elektrod és nagyfelületű platina segédelektrod használata mellett ciklikus voltammogramokat (CV) veszünk fel.

a.) Megkeressük a megfelelő mérési paramétereket: *induló, végső potenciál, fordulási potenciál, pásztázási sebesség*.

b.) Különböző pásztázási sebesség (V) alkalmazása mellett voltammogramokat készítünk, tároljuk őket. Meghatározzuk a csúcsáram intenzitás (i_{pa} , i_{pc}) és csúcspotenciál (E_{pa} , E_{pc}) értékeket (a- anódos, c - katódos), ábrázoljuk az $i_{pa} \cdot V^{-1/2}$; $i_{pc} \cdot V^{-1/2}$; $\Delta E = (E_{pa} - E_{pc}) - V$ függvényeket. Ellenőrizzük az azonos pásztázási sebességhez tartozó katódos és anódos csúcsáram intenzitás értékeket.

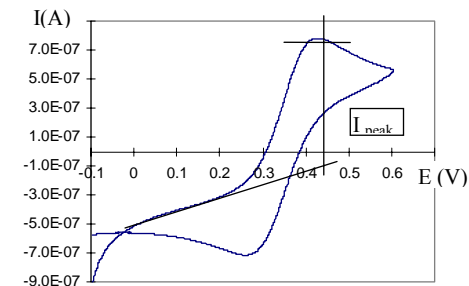
Megjegyz.: Ismeretes, hogy elektrokémiailag reverzibilis elektrod folyamat esetében

$$\Delta E = (E_{pa} - E_{pc}) = 58.6 \text{ mV}/n, i_{pa} = i_{pc}$$

A Randles-Sevcik egyenlet pedig

$$i_p = kAn^{3/2}cD^{1/2}V^{1/2},$$

ahol n az elektronszám változás, c az elektroaktív anyag koncentrációja, D a diffúzió állandó, k állandó, A az elektrod felület nagysága. Így a csúcsáram intenzitások és a pásztázási sebesség négyzetgyöke között lineáris függvénykapcsolatot várunk.



1. ábra. i_{pa} meghatározása a maradékáram figyelembevételével (0.8 μA)

2.2. Tafel függvény

A Tafel egyenlet szerint lineáris függvénykapcsolat áll fenn az áramsűrűség logaritmus ($\ln j$) és a túlfeszültség (η) között.

$$\ln j = \ln j_0 - \alpha \eta F/RT$$

ahol α az átlépési faktor, η a túlfeszültség.

A voltammogramok készítésekor regisztrált i - E adatok megfelelő szakaszaiból (a maradékáramot már meghaladó – i_p közti szakaszokból; az 1. ábrán kb. 0.2-0.45 V közötti rész) készítsünk Tafel függvényt.

2.3. Cottrell függvény felvétele

Mint az az elektrokémiából jól ismert reverzibilis elektrod folyamatok esetében lineáris sík diffúzió körülményei között alkalmasan megválasztott potenciál ugrás után az áramintenzitást az

$$i_t = kAD^{1/2}nFt^{-1/2}\pi^{-1/2}$$

függvény írja le.

Készítsünk i_t - t adat halmazt hexacianoferrat(II) oldatban Pt munkaelektroddal egy lépésben -0.1 V ról 0.6 V-ra „ugratva” az elektrodpotenciált. Ábrázoljuk az $i_t \cdot t^{1/2}$ - t függvényt. A t tengellyel párhuzamost kapunk, ha az áramintenzitás diffúzió kontrollált. Hosszabb idő alatt a függvény rendszerint a nagyobb y értékek irányába elhajlik a konvekció megindulása miatt.

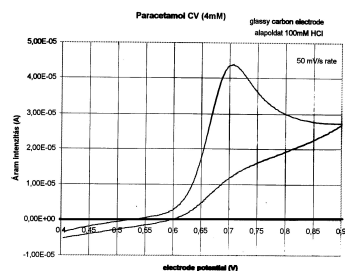
(E mérés elvégzésére az általában használt CV program nem alkalmas, ehhez az Elektrofex programcsomag PotStac programját használjuk - leírását lásd a gyakorlat végén)

2.4. N -acetyl p-aminofenol (paracetamol) ciklikus voltammetriás viselkedésének tanulmányozása

A számos gyógyszer hatóanyagaként ismert paracetamol elektrokémiai oxidálható. 0.1 M HCl alapoldatban tanulmányozzuk a paracetamol ciklikus voltammetriás viselkedését. Ez esetben a mérést mind glassy carbon mind platina korong munkaelektrodon elvégezzük.

- 10 ml alapoldatot juttatunk a mérőcellába, behelyezzük az elektrodokat és ciklikus voltammogramot készítünk. (Ezelőtt célszerű - 0.2-1.0 V tartományban végezve mérést paracetamol oldatban megkeresni a szükséges potenciál tartományt)
- Ezután a mérést 0.1 mM koncentrációjú paracetamol oldattal megismételjük. Megvizsgáljuk a folyamat reverzibilitását, reprodukálhatóságát. Újabb adag paracetamol törzsoldatot juttatva a mérőcellába a csúcsáram intenzitás- paracetamol koncentráció függvényt veszünk fel 0.1-5 mM koncentráció tartományban.

Az egyes voltammogramok készítése között az oldatot meg kell keverni. Az elektrodok megújítása nedves ruha darabra tett alumínium-oxid polírozó poron való óvatos polírozással történik. A mérést úgy végezzük, hogy azonos alapoldatba 10 mM koncentrációjú paracetamol oldat dózisait adva fokozatosan növeljük a koncentrációt. A mérések között keverést alkalmazunk. (Talán nem felesleges megjegyezni, hogy a voltammetriás mérés nem minta destruktív, azaz a voltammetriás mérés során átalakult anyagmennyiség elhanyagolhatóan kicsiny.)

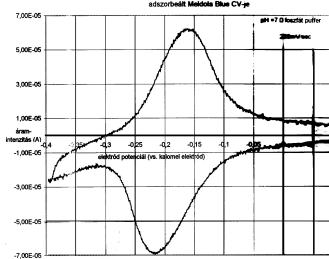


2.5. Adszorptíve kötött elektroaktív réteggel módosított szénelektrod viselkedésének tanulmányozása

A szilárd elektrodok esetében gyakran előfordul, hogy az elektrod felületén különböző anyagok adszorbeálódnak. Bizonyos esetekben az adszorbeált réteg passzíválja az elektrodot, azt mérésekre alkalmatlan állapotba hozza. Más esetekben az adszorbeált réteg előnyös. Készíthetünk adszorbeált elődúsító réteget vagy elektrokatalizátor sajátosságú anyagot hordozó kémiaiailag módosított elektrod felületet.

A benzofenoxazin típusú meldola kék elektroaktív festék molekula jól adszorbeálódik porózus spektrál grafit elektrod felületén. Az adszorbeálódott réteg megfelelő alapoldatban

elektrokémiaiailag redukálható majd oxidálható. Az adszorbeált réteg ciklikus voltammogramja jellegzetes alakú. A $\Delta E = (E_{pa} - E_{pc})$ értéke kicsiny, ideális esetben $\Delta E = 0$ mV. A csúcsmagasságok és a polarizációs sebesség közötti függvénykapcsolat lineáris. A voltammogramból meghatározható az adszorbeált anyagmennyiség integrálva a csúcsok alatti területet és használva a Faraday törvényt.



A gyakorlat a spektrál grafit elektrod ciklikus voltammogramjának vizsgálatával kezdődik. Az elektrodot kalomel vonatkozási elektróddal és platina segédelektroddal együtt pH = 7.0 foszfát puffer oldatba merítjük és ciklikus voltammogramot készítünk 50 mV/s polarizációs sebességgel 0.8 - (-0.2) V tartományban pozitív elektródpotenciálról indulva.

Ezután a munkaelektrodot néhány másodpercig foszfát pufferben oldott meldola kék oldatába mártjuk, majd alaposan lemossuk.

Tanulmányozzuk az adszorbeált meldola kéket hordozó elektrod ciklikus voltammetriás viselkedését.

- Különböző pásztázási sebességgel végzett mérésekkel kapott eredmények alapján ábrázoljuk az i_{pa} -V, i_{pc} -V, $\Delta E = (E_{pa} - E_{pc})$ -V függvényeket.
- Meghatározzuk a töltésmennyiséget reprezentáló voltammetriás csúcsok alatti területet és abból meghatározzuk az adszorbeált és az elektrod folyamatban résztvevő anyagmennyiséget - a borítottagságot. Ezt az egységnyi felület (cm^2) által adszorbeált mólok számaként adjuk meg. Az elektronszám változás ez esetben 2.

3. Beadandók

- 2.1, 2.4, 2.5 esetében a különböző sebességeknél ill. koncentrációknál mért értékek (i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , E_{pc}) táblázatosan valamint grafikusán ábrázolva
- Az egyes gyakorlatrészek alatt felvett ciklikus voltammogramok egy grafikonon együtt ábrázolva.
- 2.3 esetében a mért értékekből nyert $i_t * t^{1/2}$ - t függvény
- 2.2 esetében a Tafel függvény egy tetszőlegesen kiválasztott $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ adatainak felhasználásával

Melléklet

AZ EF453 POTENCIOSZTÁT ELEKTROKÉMIAI MÉRŐPROGRAMJAI

A potenciostát két mérőprogram csomaggal rendelkezik:

- CV csomag
 - lehetővé teszi ciklikus voltamogramok felvételét, a mért adatok elmentését, kinyomtatását.
- Elektroflex mérőprogramok.
 - állandó potenciál ill. áram mellett tesz lehetővé amperometriás ill. coulometriás méréseket. (a gyakorlat során ebből a PotStac programot használjuk csak. Futtatása: 453sdas parancs, majd a B menüpont.)

A CV program

A szoftver indítása a CV parancs begépelésével (majd Enter) történik. A programon belül a ^ ~ nyilakkal mozoghatunk az egyes menüpontok között, a < > nyilakkal pedig kiválaszthatunk bizonyos funkciókat.

A kezdőképernyő menüpontjai:

Mérés: mérés indítása

Paraméterek módosítása: egy új mérés paramétereinek beállítása. Részleteket lásd később

Paraméterek betöltése ill. eltávolítása: beállítások elmentése ill. visszatöltése.

Emlékeztető: rövid segítség

Kilépés: program futásának befejezése.

Paraméterek módosítása:

Felület (Ae): elektród felületének megadása, az áramsűrűség kiszámítására ill. az áramértékek normálásához szükséges.

I/E erősítés (g): (0-7 ill.9) árammérő méréstartomány beállítása 2A – 200 nA között. Az potenciostát előlapján led jelzi az aktuális méréstartományt. Az I UNDER ill. I OVER az árammérő tartomány változtatásának szükségességére figyelmeztet. Ilyenkor a mérést le kell állítani, majd a helyes értékkel újraindítani. g=9 automatikus méréstartomány váltást jelent.

Célszerű a méréseket először automatikus méréshatár váltással elvégezni, majd a mért áram alapján egy konkrét tartományban (váltás nélkül) újra elvégezni.

Indulás (EA): mérés induló potenciálja

Fordulás (EB): első fordulási potenciál

Fordulás (EC): második fordulási potenciál

Leállítás (ED): leállási potenciál, erre az értékre jut vissza a potenciostát

dE/dt (v): mérés sebessége – a megadott tartományban a potenciál értékek változásának sebessége.

Szakaszok száma: EA – ED szakasz megtételének száma – figyelem! egy ciklus két szakaszt jelent.

A ciklusok beállításánál figyelembe kell venni, a potenciálfordulók értékét és a szakaszok számát.

Példák: -600 - +600 mV között szeretnénk 1 ciklust futtatni:

EA=-0.6, EB=+0.6, EC=+0.6, ED=-0.6, N=2;

a fenti potenciáltartományban 2 ciklus:

EA=-0.6, EB=+0.6, EC=-0.6, ED=+0.6, N=4;

ugyanitt 3 ciklus:

EA-ED változatlan, N=6.

Várakozás: mérés indítása előtt potenciál EA értéken áll ennyi ideig (min. 1 sec).

Mérés indítása: 1: EA-tól indul – ne változtassuk meg!

Cella a mérés végén: 0: cella bekapcsolva marad

1: cella kikapcsol – ajánlatos ezt használni (!)

2: potenciostát alapállapotba kerül

COUNTER ON led jelzi a sztát előlapján, hogy a cella be van-e kapcsolva.

Elektródok: 0: Négyelektródos mérés (W munkaelektrod, WR munkaelektrod referenciája)

1: W aktív, WR lebeg – ajánlatos ezt használni (!) – W és WR kivezetést összekötjük.

2: WR aktív, W lebeg

Eredmények: fájlnev (maximum 5 karakter!!), amihez a program automatikusan _A.CVD, _B.CVD stb. toldalékot teszi, ez a nyers eredményfájl.

Megjegyzés: max. 2*40 karakternyi megjegyzés a mérés jegyzőkönyvezéséhez. Ez a .CVD és a .LOG fájlban jelenik meg.

A paraméterek beállítása után a 'Paraméterek OK' feliratra lépve visszajutunk a bal oldali menübe, ahol elmenthetjük a most elkészített paraméterfájlt, majd indíthatjuk a mérést.

Mérés közben a képernyőn az áram – potenciál görbét ábrázolja a program. A bal oldali menü segítségével módosíthatók a futási paraméterek, megállítható ill. újraindítható a futás. A ciklusok végén ezek a nyers adatok az *Eredmények:* paraméterben megadott fájlba lesznek elmentve. Ebből az értékelő programrész segítségével a mért adatok megjeleníthetők, kinyomtathatók ill. elmenthetők (a fájlnevet automatikusan kapjuk: a megadott név CVR kiterjesztéssel). Ezekből a .CVR fájlkból a jegyzőkönyvhöz táblázatkezelő program (pl. MS Excel) segítségével készíthető el a voltamogram. A CVR fájl három oszlopban tartalmazza az összetartozó idő t[s], potenciál E[V] és áramsűrűség j[A/cm²] adatokat.

A fájlnevet érdemes feljegyezni, majd a gyakorlat végén, floppyra átmásolható a C:\EMP\RES könyvtárból az összes mérési eredmény.

Egy korábbi mérés a **CV E {fájlnev kiterjesztés nélkül}** DOS paranccsal hívható vissza. A kiértékelő program ezt az imént leírt módon jeleníti meg.

Elektroflex mérőprogramok

A PotStac program futtatásakor beállítandó a mérés során állandó értéken tartandó potenciál, valamint a mérés időtartama. Az árammérés tartományát ez esetben célszerű automatikus váltásra beállítani.