

Woltamperometria Cykliczna – instrukcja do ćwiczenia

mgr inż. Marta Kasprzyk

1. Wstęp

1.1. Wiadomości ogólne

Woltamperometria cykliczna (*ang. cyclic voltammetry*) jest jedną z metod elektrochemicznych (obok polarografii), pozwalającej: zbadać mechanizm reakcji elektrodowych, określić skład jakościowy, jak i ilościowy badanej próbki. Stąd metoda ta często jest wykorzystywana w elektrochemii, jak również w chemii analitycznej. W woltamperometrii cyklicznej rejestrowane są zmiany natężenia prądu płynącego przez układ pomiarowy, w zależności od liniowych w czasie zmian napięcia przykładanego do elektrod.

1.2. Układ pomiarowy

W woltamperometrii cyklicznej układ pomiarowy składa się z trzech elektrod, wśród których można wyróżnić:

- elektrodę pracującą (badaną – working electrode – WE);
- elektrodę referencyjną (odniesienia, porównawczą – reference electrode – REF);
- elektrodę pomocniczą (przeciwelektrodę – counter electrode – CE).

Prąd w badanym układzie płynie pomiędzy elektrodą pracującą, a elektrodą pomocniczą.

Elektrodą pracującą w pomiarach woltamperometrycznych jest elektroda stała lub stacjonarna elektroda rtęciowa (o stałej powierzchni elektrody). Jako elektrodę pomocniczą bardzo często wykorzystuje się elektrodę platynową. Elektrodą referencyjną może być np. elektroda chlorosrebrowa.

1.3. Mechanizmy transportu jonów

W układach elektrolitów ciekłych istnieją różnego typu sposoby transportu jonów do obszarów przyelektrodowych. Może się to odbywać na drodze konwekcji, migracji lub dyfuzji. Każdy z tych procesów ma inne czynniki mogące wpływać na ich przebieg.

Konwekcja jest ruchem, który pojawia się wówczas, gdy obserwowana jest miejscowa zmiana temperatury, lepkości, bądź gęstości elektrolitu. Jest niezależna od obecności pola elektrycznego.

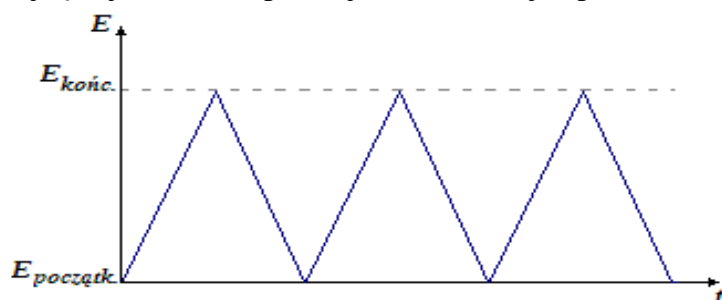
Migracja ładunków w elektrolicie jest spowodowana przyłożeniem różnicy potencjału pomiędzy elektrodami. Wówczas elektrody są polaryzowane, płynie prąd szczytkowy, który jest spowodowany powstawaniem podwójnej warstwy elektrycznej na elektrodach. Niekiedy może być on również spowodowany pewnymi zanieczyszczeniami elektroaktywnymi, które znajdują się w elektrolicie.

Jeżeli różnica potencjałów zostanie zmieniona w taki sposób, że zostanie przekroczony potencjał redukcji (np. jonu A^+), to zaobserwujemy wzrost natężenia prądu płynącego w układzie. Będzie to spowodowane tym, że w układzie zaczyna płynąć prąd dyfuzyjny. W momencie przekroczenia potencjału, który pozwala na redukcję jonu A^+ w warstwie przyelektrodowej zaczyna powoli spadać stężenie jonów A^+ . W wyniku powstałej różnicy stężeń, do elektrody z głębi roztworu, zacząją przemieszczać się jony A^+ . Jednym słowem będzie następowała dyfuzja jonów.

Gdy zmiany potencjału będą następowały w dalszym ciągu w tym samym kierunku, co uprzednio (tzn. w kierunku niższych potencjałów), to będzie obserwowany ciągły wzrost natężenia prądu płynącego w układzie. W pewnym momencie, jeśli zmiany potencjału będą postępowały w dalszym ciągu, okaże się, że jony nie nadążają docierać do elektrody z wnętrza roztworu. Zaobserwujemy wówczas, iż prąd płynący w układzie nie zmienia się już pomimo dalszego obniżania potencjału. Wówczas można mówić o granicznym prądzie dyfuzyjnym. W takich warunkach szybkość dyfuzji, czyli szybkość docierania jonów do elektrody, jest stała. Dyfuzja jest jednak procesem, na który w bardzo prosty sposób można wpłynąć poprzez mieszanie całego roztworu. Wtedy okazuje się, że graniczny prąd dyfuzyjny rośnie i jest bezpośrednio zależny od intensywności mieszania. Im roztwór jest intensywniej mieszany, tym wyższa jest wartość granicznego prądu dyfuzyjnego.

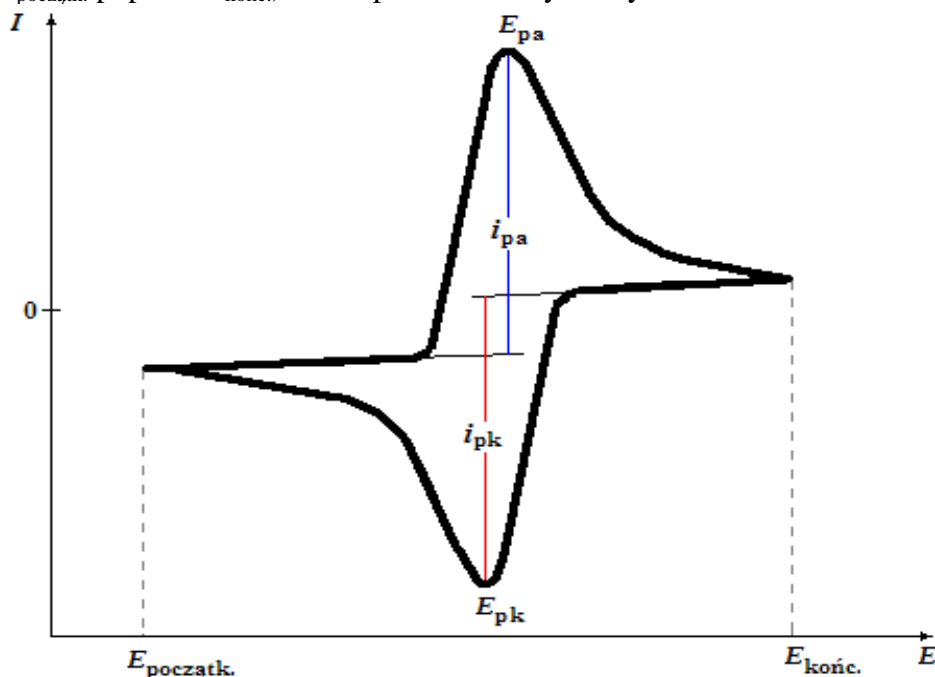
1.4. Powstawanie woltamperogramu

Pomiar woltamperometryczny polega na rejestrowaniu prądu płynącego przez układ w funkcji zmieniającego się liniowo potencjału. W wyniku takich zmian można obserwować piki prądowe, które odpowiadają reakcjom elektrodowym (w zależności od kierunku zmian potencjału, reakcjom utleniania, bądź redukcji). Skanowanie układu odbywa się z użyciem trójkątnej fali zmian potencjału w czasie, jak pokazano na Rys.1.



Rys.1. Zmiany potencjału w czasie podczas prowadzenia pomiaru metodą woltamperometrii cyklicznej.

Wykres otrzymywany w wyniku pojedynczego cyklu (tzn. w wyniku przejścia od $E_{początk.}$ do $E_{końc.}$ poprzez $E_{końc.}$) został przedstawiony na Rys.2.



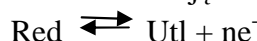
Rys.2. Schematyczny wykres woltamperometryczny, charakterystyczny dla reakcji odwracalnych.

Podczas skanowania od potencjału minimalnego do maksymalnego obserwować można zachodzenie reakcji utleniania. Jeżeli w układzie znajduje się tylko jeden rodzaj cząstek, który w mierzonym przedziale potencjałów może ulegać utlenieniu, to wówczas będzie obserwowany wykres zbliżony do podanego uprzednio (Rys.2.). Jeżeli zaś w układzie jest kilka różnych cząstek mogących ulegać utlenieniu (w danym oknie potencjału), to wówczas pojawi się na wykresie kilka pików odpowiadających poszczególnym reakcjom utleniania kolejnych cząstek. Gdy potencjał elektrody pracującej staje się bardziej dodatni, to możliwe jest zachodzenie reakcji utleniania. W wyniku tych reakcji obserwowany jest płynący w układzie prąd anodowy. W momencie odwrócenia kierunku zmian potencjału, potencjał elektrody pracującej zaczyna spadać. Gdy osiągnie on punkt poniżej potencjału redukującego (dla danego układu), to będzie obserwowany pik katodowy, który odpowiada płynącemu w układzie prądowi katodowemu.

Wartość pików prądowych obserwowanych w trakcie pomiaru, pozwala na obserwowanie procesów zachodzących na elektrodzie badanej. Ze względu na fakt, że każda reakcja utleniania i redukcji jest procesem wielostopniowym, to szybkość całego procesu jest limitowana przez szybkość najwolniejszego z podprocesów. Wśród tych podprocesów wyróżniamy: transport jonów z głębi roztworu do elektrody oraz od elektrody do wnętrza roztworu, reakcje adsorpcji (desorpcji) ad-atomu na elektrodzie, a także proces wymiany ładunku.

1.5. Wyznaczanie potencjału standardowego reakcji red-ox

Za pomocą woltamperometrii możliwe jest wyznaczenie potencjału standardowego reakcji red-ox. Reakcję red-ox można w najprościej przedstawić za pomocą następującego równania:



Jeżeli dany układ jest układem, w którym procesy utleniania i redukcji są procesami odwracalnym, to wówczas wyznaczenie potencjału standardowego jest stosunkowo proste. Pomiar musi być przeprowadzony w temperaturze 25°C (298 K). Wówczas z wykresu odczytuje się wartości E_{pa} oraz E_{pk} . By wyznaczyć potencjał standardowy reakcji red-ox można wtedy skorzystać z następującego wzoru:

$$E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2} \quad (1)$$

Możliwe jest zbadanie jakie są stężenia form Utl i Red. W tym celu wykorzystuje się równanie Nernsta (w temp. 298K):

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Utl}]}{[\text{Red}]} \quad (2)$$

gdzie: E – przyłożony potencjał; E° – potencjał standardowy reakcji red-ox; n – liczba elektronów biorących udział w reakcji.

Stężenia, jakie uzyskuje się z powyższego równania są stężeniami reagentów w obszarze przyelektrodowym i nie odpowiadają stężeniom reagentów w głębi roztworu. Należy zaznaczyć, że powyższe równanie może być spełnione, bądź nie w zależności od badanego układu, czy też sposobu prowadzenia pomiaru.

1.6. Reakcje odwracalne

Reakcje odwracalne, to takie, w których etapem limitującym nie jest reakcja przeniesienia ładunku, a transport jonów do lub od elektrody. Zakładane jest również, że:

- powierzchnia elektrody nie oddziałuje z reagentami;
- forma zredukowana jest formą stabilną (przynajmniej w oknie mierzonego potencjału);

- stosunek intensywności pików $i_{pk}/i_{pa}=1$.

W takim układzie jest możliwe wyznaczenie potencjału standardowego reakcji red-ox (jak przedstawiono w poprzednim podrozdziale). Gdy reakcje red-ox są reakcjami odwracalnymi, to wówczas wartości potencjałów E_{pa} oraz E_{pk} są wartościami niezależnymi od szybkości skanowania, jak również nie zależą od stężenia reagentów.

Jeżeli obserwowana reakcja red-ox jest reakcją wymagającą przeniesienia n -elektronów:

$A \rightleftharpoons A^{n+} + ne^-$, to wtedy różnica potencjałów pomiędzy E_{pa} oraz E_{pk} jest opisywana następującą zależnością: $\Delta E = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,059}{n} V$. (3)

Dzięki tej zależności możliwe jest wyznaczenie liczby elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej.

Jak już wspomniano wartości potencjałów pików katodowego oraz anodowego nie zmieniają się, gdy zmienia się szybkość skanowania. Natomiast zmianie ulegają natężenie prądu płynącego w układzie. Im wyższa szybkość skanowania, tym większe jest natężenie prądu. Równanie Randlesa-Sevcika obrazuje te zmiany. Gdy temperatura wynosi 298K i opisywany jest prąd pików katodowych, to równanie przedstawia się następująco:

$$I_{pk} = -2,6853 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot v^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \quad (4)$$

gdzie:

I_{pk} – prąd pików katodowych / A ;

n – liczba elektronów;

A – powierzchnia elektrody pracującej / cm^2 ;

v – prędkość skanowania / $V \cdot s^{-1}$;

D – współczynnik dyfuzji / $cm^2 \cdot s^{-1}$;

c – stężenie / $mol \cdot cm^{-3}$.

Prąd pików anodowych jest oczywiście co do wartości bezwzględnej taki sam, co prąd pików katodowych, ale jego znak jest przeciwny.

Z powyższego równania można wyznaczyć m.in. wartość współczynnika dyfuzji (z liniowej zależności prądu pików w funkcji stężenia). Można na podstawie tego równania sprawdzić, czy proces faktycznie jest procesem odwracalnym. Należy w tym celu wykreślić zależność prądu pików w funkcji pierwiastka z szybkości skanowania. Jeżeli otrzymana zależność jest liniowa i przechodzi przez początek układu współrzędnych, to można wówczas mieć pewność, że obserwowany proces red-ox jest procesem odwracalnym.

Jeżeli proces red-ox jest procesem, w którym liczba n jest większa od jedności, to wówczas możliwe jest obserwowanie w voltamperogramie wielu pików. Jest to oczywiście zależne od tego, jak bardzo oddzielone od siebie są poszczególne etapy przekazywania ładunku.

1.7. Procesy nieodwracalne i quasi-odwracalne

W procesach nieodwracalnych etapem limitującym zachodzenie procesu jest etap przeniesienia ładunku. Tutaj również można zapisać równanie, które będzie opisywało zmiany prądu pików (w tym wypadku katodowego). Należy pamiętać, że równanie jest spełnione, gdy temperatura pomiaru jest równa 298K (25°C).

$$I_{pk} = -2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha_k)^{3/2} \cdot A \cdot v^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \quad (5)$$

gdzie:

α_k - współczynnik przeniesienia ładunku w reakcji katodowej.

Z powyższego równania widać, że również w tym przypadku prąd pików katodowych jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z szybkości skanowania.

Jak było już wspomniane, jedynie w przypadku reakcji odwracalnych wartości potencjałów E_{pa} oraz E_{pk} nie ulegają zmianie, gdy zmieniana jest szybkość skanowania. Kiedy reakcje są nieodwracalne, bądź quasi-odwracalne, to podczas zmian szybkości skanowania, następuje przesuwanie pików katodowego i anodowego. Mając do czynienia z reakcją całkowicie nieodwracalną, przesunięcia pików można opisać następującym równaniem:

$$E_p = E^\circ - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \left[0,78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{R \cdot T} \right)^{1/2} \right] \quad (6)$$

gdzie

k° - stała szybkości reakcji elektrodowej / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Reakcje quasi-odwracalne są reakcjami pośrednimi pomiędzy odwracalnymi, a nieodwracalnymi. Można mówić o reakcjach quasi-odwracalnych, kiedy etapami limitującymi szybkość zachodzenia reakcji są zarówno transport masy, jak i proces przeniesienia ładunku. Wówczas k° zawiera się w przedziale od 10^{-1} do $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Kształt voltamperogramu cyklicznego jest ściśle związany z następującą zależnością:

$$k^\circ / \sqrt{\pi \cdot a \cdot D} \quad (7)$$

$$\text{gdzie: } a = \frac{n \cdot F \cdot v}{R \cdot T} \quad (8)$$

Kiedy wartość ilorazu opisanego wzorem (7) wzrasta, to wówczas można mówić, że układ jest zbliżony do układu odwracalnego. Gdy zaś wartość tego ilorazu jest mała, to wtedy układ wykazuje znamiona układu nieodwracalnego. Taka sytuacja może mieć miejsce, gdy szybkość skanowania jest duża.

Odległość między pikami red-ox w systemach quasi-odwracalnych jest większa niż w przypadku układów odwracalnych.

Reakcje quasi-odwracalne (a dokładniej odległości między pikami) są charakteryzowane przez stabilaryzowaną funkcję Ψ . Dzięki temu możliwe jest wyliczenie stałej szybkości reakcji elektrodowej k_s .

$$\Psi = \frac{k_s \cdot (D_{\text{utl}} / D_{\text{red}})^{\alpha/2}}{\sqrt{D_{\text{utl}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)}} \quad (9)$$

Stabilaryzowane wartości funkcji Ψ zamieszczono poniższej w tabeli:

$\Delta E_p / \text{mV}$	64	68	72	84	92	105	121	141	212
Ψ	6	3	2	1	0,75	0,5	0,35	0,25	0,1

2. Wykonanie ćwiczenia

2.1. Przygotowanie roztworów

Należy przygotować 100ml roztworu zawierającego po 10mM jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ oraz $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1M KCl. Należy zapisać dokładne wartości odważonych substancji.

Następnie należy przygotować po 25ml roztworów 2, 4, 6 oraz 8 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1M KCl

Tutaj uzyskany zostanie roztwór, w którym poza jonami badanymi, będą znajdowały się jony z elektrolitu podstawowego. Elektrolit podstawowy pozwala na zmarginalizowanie znaczenia prądu pochodzącego od migracji jonów badanych. Dzięki temu można łatwo określić prąd pochodzący od dyfuzji jonów badanych. Jeżeli stężenie jonów elektrolitu podstawowego jest min. 100 razy większe, niż stężenie jonów badanych, to prąd migracji tylko w 1% pochodzi z substancji badanej. Ważne jest również to, by jony z elektrolitu podstawowego nie depolaryzowały elektrod, tzn. żeby w danym oknie potencjału na voltamperogramie czystego elektrolitu podstawowego nie tworzyły się piki. Jako elektrolitu podstawowego można użyć różnego rodzaju mocnych elektrolitów np.: sole sodu, potasu, litu, sole silnych kwasów (chlorki, chlorany, nadchlorany lub siarczany). Oczywiście elektrolit podstawowy musi być tak dobrany, by nie reagował z substancjami badanymi, stąd czasami taki elektrolit nazywa się obojętnym.

2.2. Układ pomiarowy

Naczynko pomiarowe wraz z elektrodami zostało przedstawione schematycznie na rysunku obok (Rys.3.)

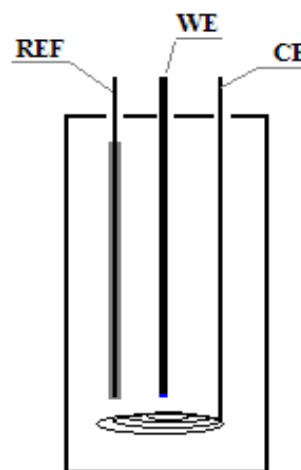
Układ pomiarowy składa się z trzech elektrod:

WE – elektroda platynowa;

REF – elektroda chlorosrebrowa;

CE – elektroda platynowa.

Sposób wykonania pomiaru oraz obsługi potencjostatu zostaną przedstawione przez prowadzącego podczas zajęć.



Rys.3. Schemat naczynka pomiarowego z elektrodami.

2.3. Sposób wykonania pomiarów

1. Należy wypolerować powierzchnię elektrody pracującej, w celu zapewnienia dobrego przepływu elektronów. Do polerowania wykorzystuje się specjalną matę a następnie elektrodę trzeba przemyć dużą ilością wody destylowanej. Proszę sprawdzać postępy w polerowaniu używając mikroskopu.

2. Napełnić naczynko pomiarowe roztworem 1M KCl, zanurzyć wszystkie elektrody w roztworze i zarejestrować voltamperogram w oknie potencjału pomiędzy 0V, a 0,5V względem normalnej elektrody wodorowej.

3. Napełnić naczynko pomiarowe roztworem 10mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1M KCl i zarejestrować wykres CV (0-0,5V vs NEW) przy szybkości 20mV/s. Następnie powtórzyć pomiar ustawiając każdorazowo inną szybkość skanowania i wykonać pomiary przy następujących szybkościach: 10, 30, 50 100, 250, 500, 1000, 1500 oraz 2000mV/s. Proszę pamiętać o zapisywaniu pomiarów.

Z wykresów proszę wyznaczyć wartości I_p oraz E_p odpowiadające każdemu z pików.

Gdy szybkości skanowania są stosunkowo niskie, to wówczas wystarcza zarejestrowanie 2 cykli voltamperometrycznych. W przypadku wyższych szybkości często niezbędne jest zarejestrowanie 3-4 cykli pomiarowych.

4. Opróżnić naczynko pomiarowe. Przepłukać naczynko oraz elektrody wodą destylowaną, Zarejestrować wykresy CV kolejnych roztworów o znanych stężeniach, jak również roztworu o stężeniu nieznanym. Wykonywać pomiary przy jednej ustalonej szybkości skanowania. Z wykresów odczytać wartości I_p oraz E_p odpowiadające każdemu z pików.

3. Opracowanie wyników

1. Wykorzystując dane uzyskane podczas pomiarów CV roztworu 10mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1M KCl, proszę zapisać wartości I_{pa} , I_{pk} , E_{pa} , E_{pk} oraz E° . Narysować wykres zależności I_{pa} , I_{pk} względem \sqrt{v} . Stosując wzór Randlesa-Sevčika obliczyć współczynniki dyfuzji reakcji utleniania i redukcji (D_{utl} oraz D_{red}). Wartość powierzchni elektrody zostanie podana przez prowadzącego.
2. Można udowodnić, że reakcje red-ox są reakcjami odwracalnymi sprawdzając zależność ΔE_p od v . Z pomiarów wykonanych przy różnych szybkościach skanowania wykaż, że badana reakcja jest reakcją odwracalną.
3. Ilość elektronów (n) przeniesionych w reakcji elektrodowej, w układach odwracalnych jest dana równaniem $\Delta E_p = 0,059/n$. Policz wartość ΔE_p oraz n wykorzystując dane otrzymane z roztworu 4mM. Jaka powinna być wartość n ? Komentarz.
4. Sprawdź użyteczność przybliżenia układem quasi-odwracalnym w celu policzenia stałej szybkości reakcji (wartości ΔE_p z wykresów powstałych w wyniku szybkiego skanowania). Jeżeli to możliwe proszę obliczyć wartość tej stałej, korzystając z obliczonych wcześniej współczynników dyfuzji. Założyć, że $\alpha = 0,5$.
5. Proszę narysować krzywą kalibracji, w celu ustalenia nieznanego stężenia kompleksów. Należy skorzystać z wartości prądu pików oraz prawdziwe stężenia roztworów mierzonych.
6. Proszę skorzystać z równania Randlesa-Sevčika oraz wartości współczynnika dyfuzji (policzonego w punkcie 1.), by policzyć stężenie nieznanego roztworu. Porównać otrzymaną wartość z wartością uzyskaną w punkcie 5.

4. Literatura uzupełniająca:

1. Wang, J., Analytical Electrochemistry, John Wiley & Sons (2000)
2. Nicholson, R.S.; Shain, I., Anal. Chem., 36, 706 (1964).
3. David K. Gosser, Jr., Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, VCH Publishers (1993).
4. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Second Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001).
5. Kisza A., Elektrochemia II Elektrodyka, WNT Warszawa (2001).
6. Cygański A., Metody elektroanalityczne, WNT Warszawa (1991).