

# ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

## Βασικές ηλεκτροχημικές παράμετροι

Σε ένα ηλεκτροχημικό πείραμα υπάρχουν συνήθως 4 παράμετροι (μεταβλητές / σταθερές):

- **Δυναμικό** ηλεκτροδίου (ή κυψέλης),  $E$
- **Ρεύμα** ή **επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος**,  $I$  ή  $i$  (ή  $j$ )
- **Συγκέντρωση** ηλεκτροενεργής ουσίας στο bulk του διαλύματος ή μέσου,  $C_b$
- **Χρόνος**,  $t$

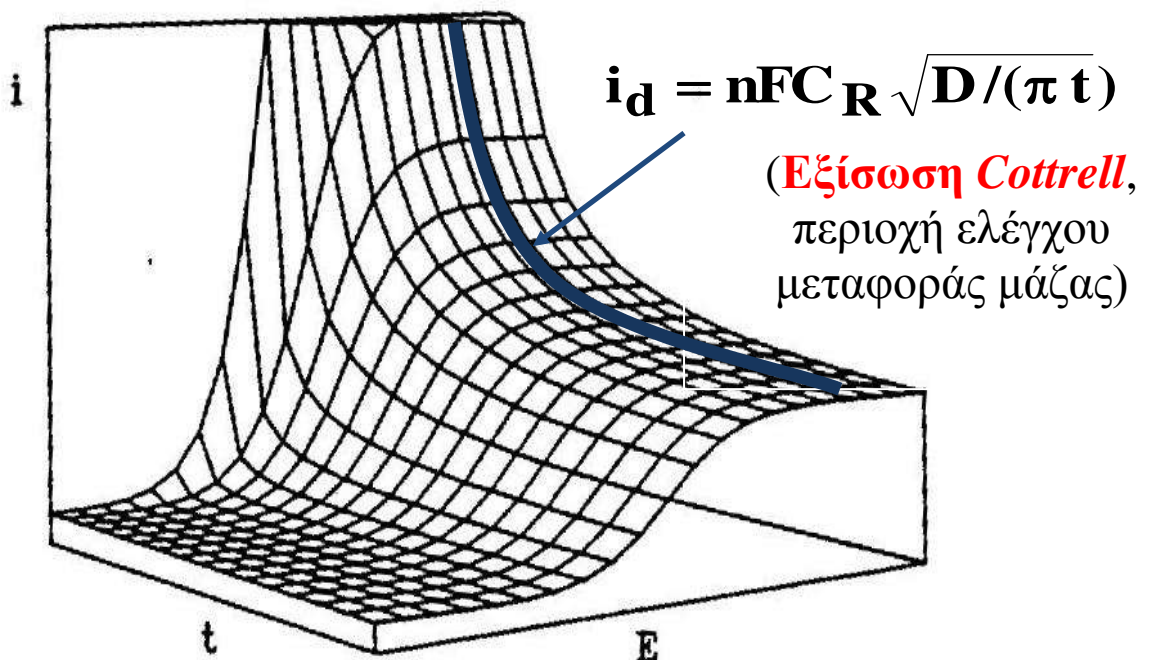
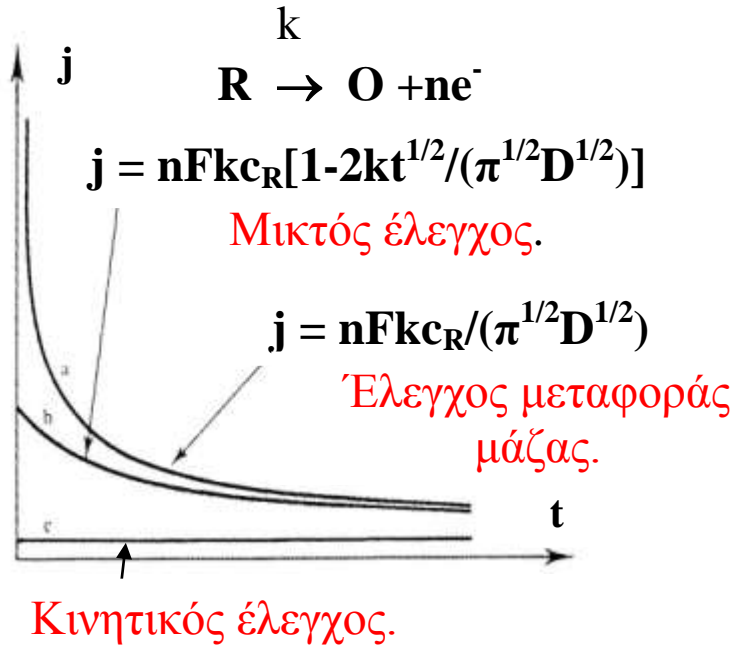
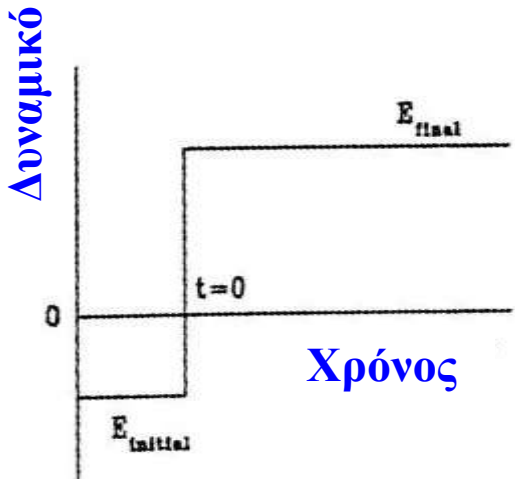
## Βασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές

- *Χρονοαμπερομετρία* : συνεχής μέτρηση ρεύματος μετά από παλμό-βήμα δυναμικού
- *Χρονοποτεντιομετρία*: συνεχής μέτρηση δυναμικού μετά από παλμό-βήμα ρεύματος
- *Γραμμική βολταμετρία* : συνεχής μέτρηση ρεύματος καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο προς μία μόνον κατεύθυνση
- *Κυκλική βολταμετρία*: συνεχής μέτρηση ρεύματος καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με περιοδική αλλαγή κατεύθυνσης (τριγωνικός παλμός ή «κυκλική» μεταβολή δυναμικού

*Αμπερομετρία*: μέτρηση ρεύματος υπό σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό

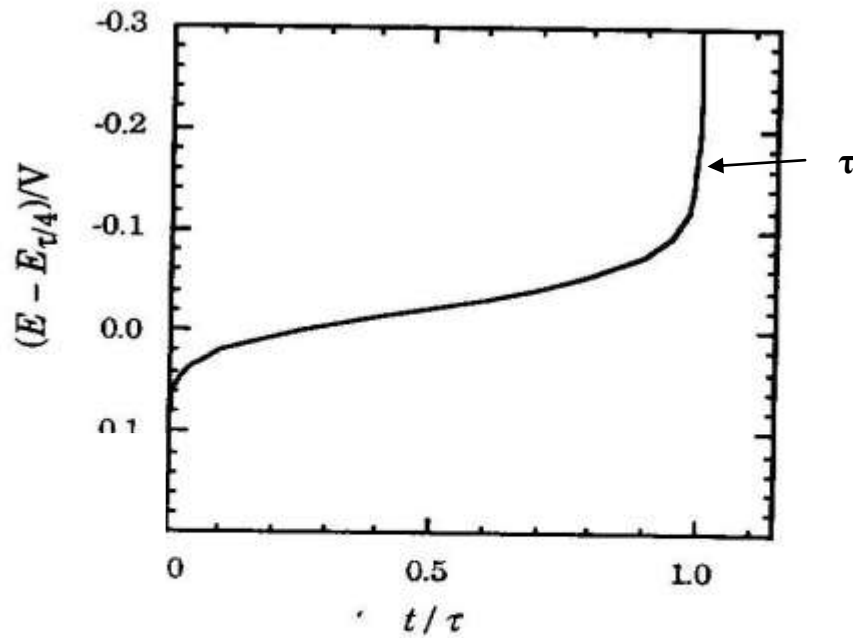
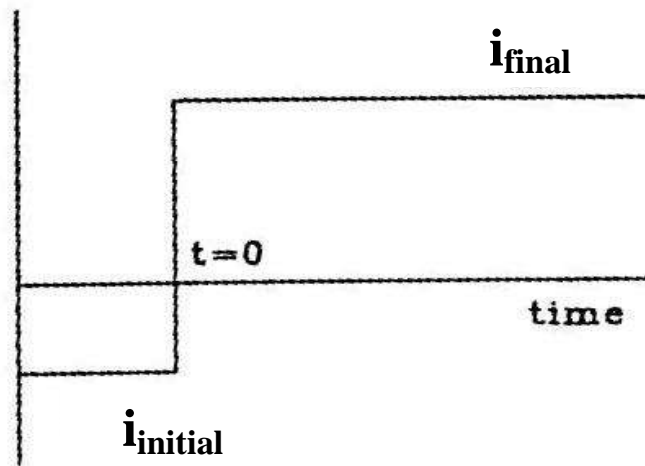
*Βολταμετρία*: μέτρηση ρεύματος κατά τη διάρκεια (γραμμικής) μεταβολής του δυναμικού

# ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ



# ΧΡΟΝΟΠΟΤΕΝΤΙΟΜΕΤΡΙΑ

Ποκνότητα Ρεύματος

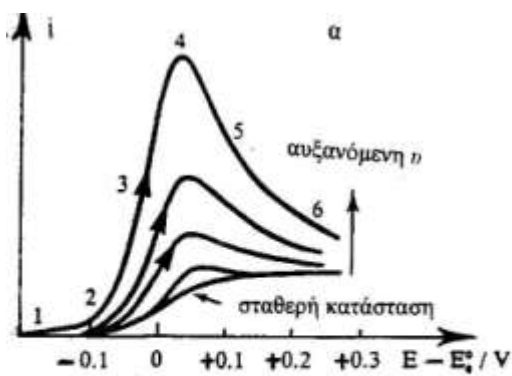
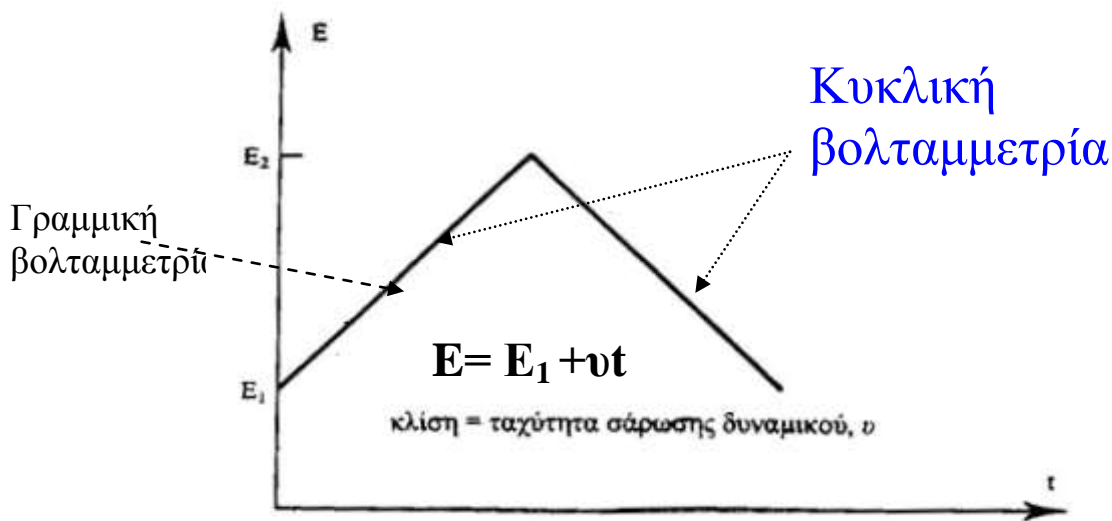


$$\tau = \frac{nFC^b \sqrt{\pi D}}{2i}$$

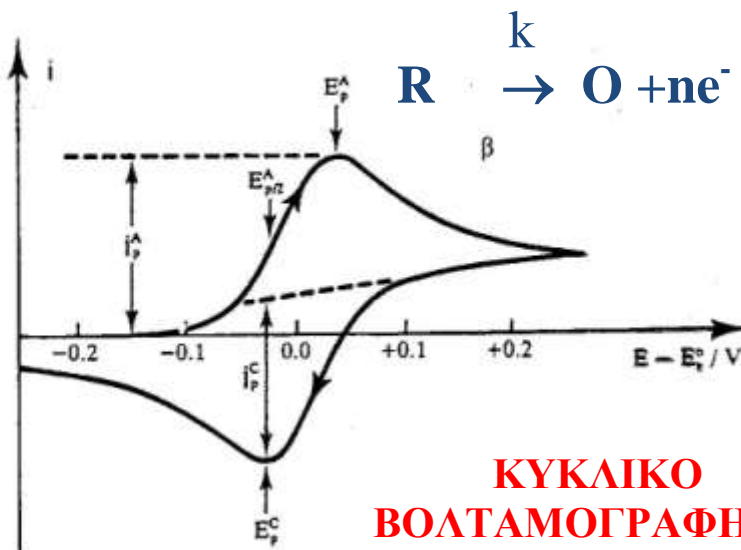
1

(Εξίσωση Sand, χρόνος μετάβασης-transition time-σε δυναμικό άλλης δράσης)

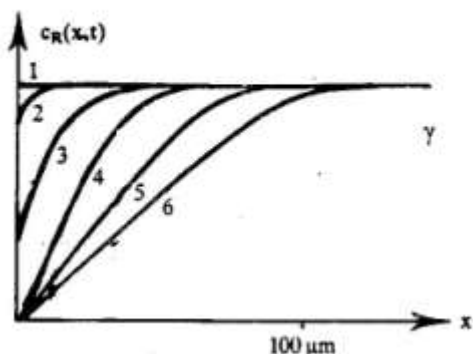
# ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ



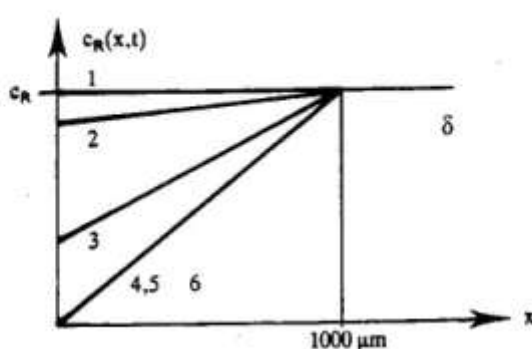
**ΓΡΑΜΜΙΚΑ  
ΒΟΛΤΑΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ**  
(R και O στο διάλυμα)



**ΚΥΚΛΙΚΟ  
ΒΟΛΤΑΜΟΓΡΑΦΗΜΑ**  
(R και O στο διάλυμα)

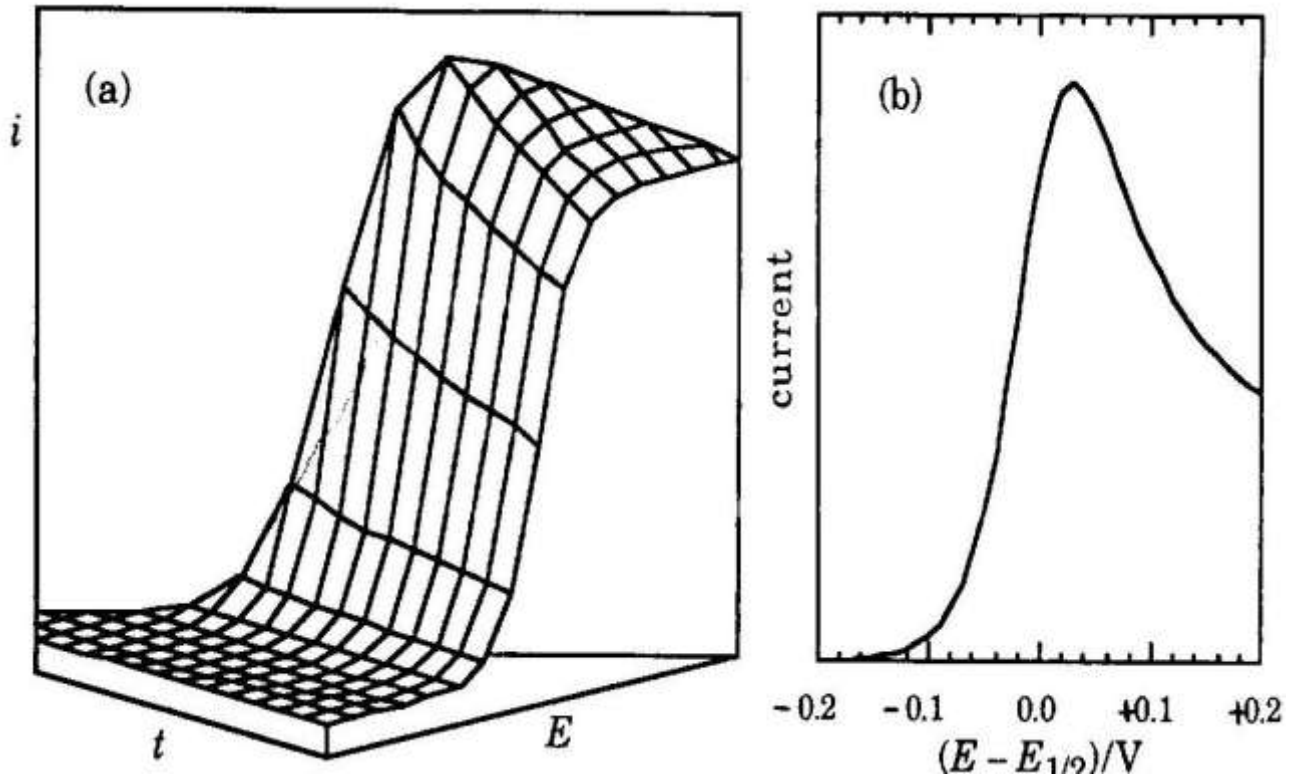


**ΠΡΟΦΙΛ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ  
ΜΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ  
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ**



**ΠΡΟΦΙΛ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ  
ΣΤΑΘΕΡΗΣ  
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ**

## Γραμμική βολταμετρία (R στο διάλυμα)



### Αντιστρεπτά συστήματα:

$$i_p = \sigma \alpha \theta n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} C^b, \quad \forall \nu$$

$$E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}, \quad \forall \nu$$

$E_p$  δεν μεταβάλλεται με  $\nu$

### Μη αντιστρεπτά συστήματα:

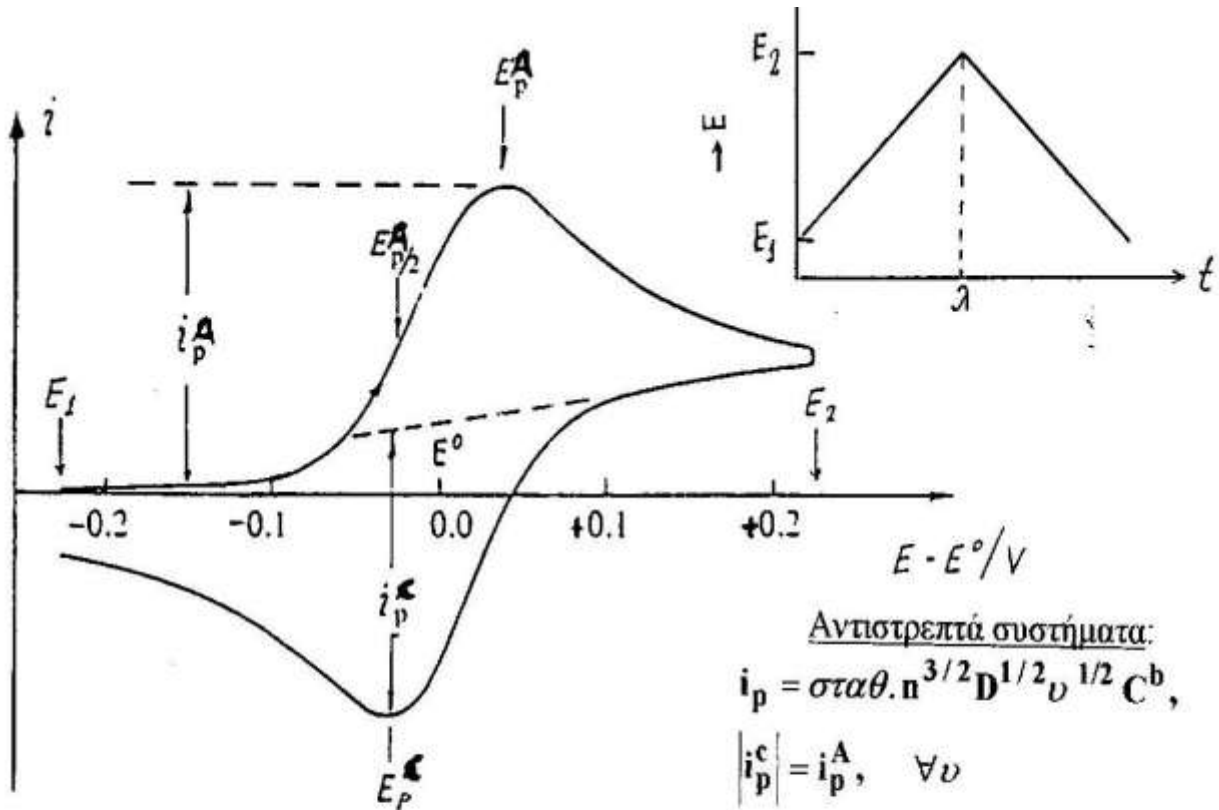
$i_p$  μεταβάλλεται με  $\nu$

$$i_p = \sigma \alpha \theta' n^{3/2} \alpha^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} C^b \text{ για μεγάλα } \nu$$

$$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n \text{ mV}, \quad \forall \nu$$

$E_p$  μεταβάλλεται με  $\nu$

## Κυκλική βολταμετρία (R στο διάλυμα)



Αντιστρεπτά συστήματα:

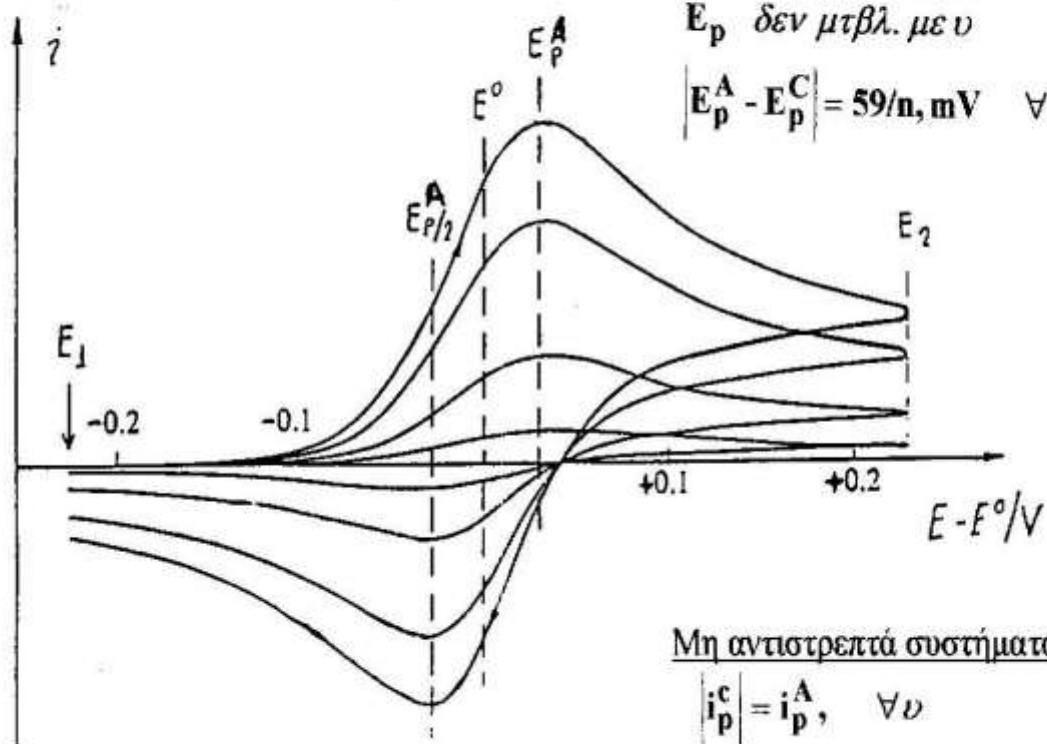
$$i_p = \text{σταθ.} \cdot n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} C^b, \quad \forall \nu$$

$$|i_p^c| = i_p^A, \quad \forall \nu$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 59/n, \text{ mV} \quad \forall \nu$$

$E_p$  δεν μεταβλ. με  $\nu$

$$|E_p^A - E_p^C| = 59/n, \text{ mV} \quad \forall \nu$$



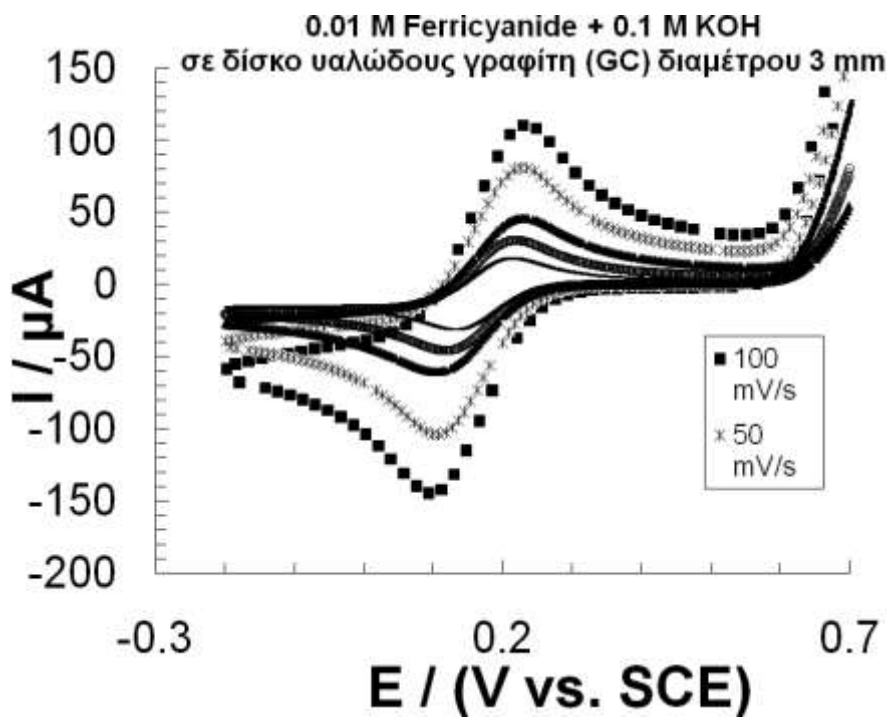
Μη αντιστρεπτά συστήματα:

$$|i_p^c| = i_p^A, \quad \forall \nu$$

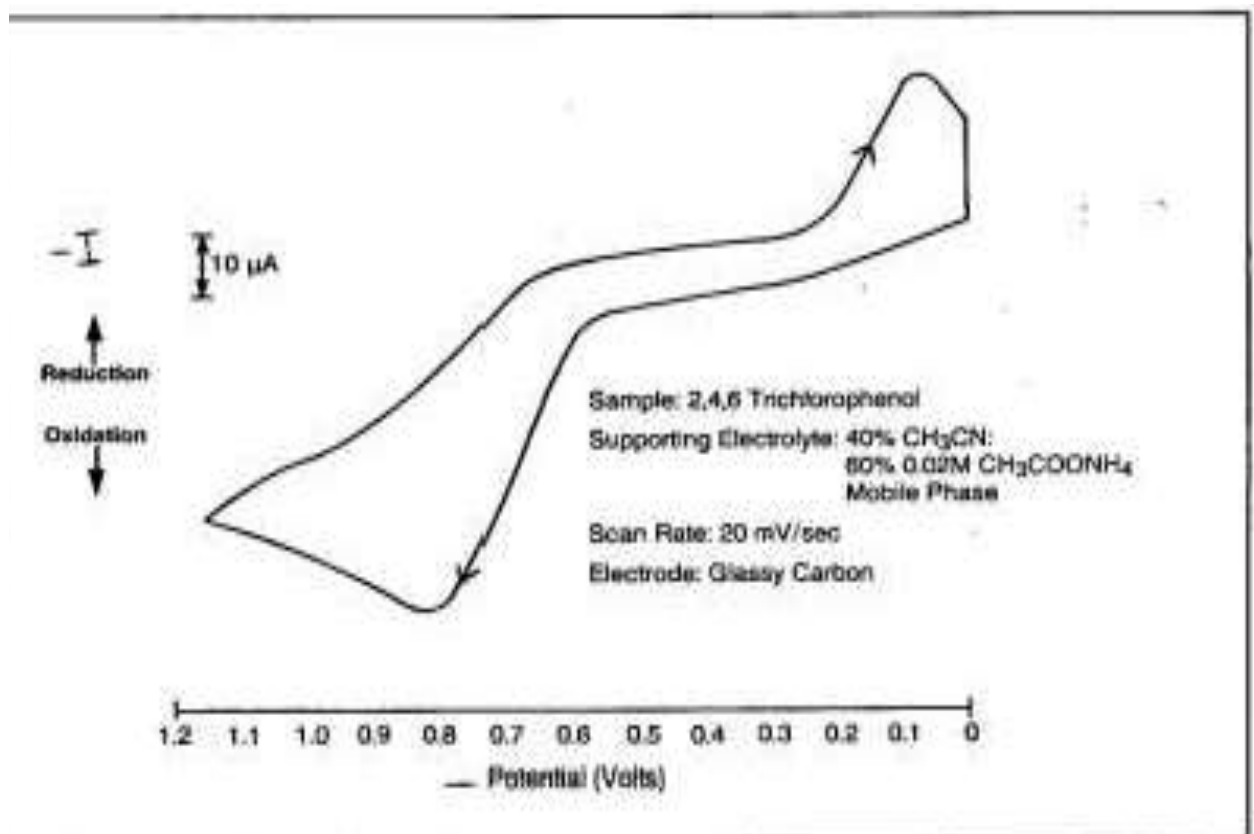
$$|E_p^A - E_p^C| \text{ μεταβλ. με } \nu$$

+ εξισ. γραμ. βολταμ..





**ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟ  
ΣΥΣΤΗΜΑ**

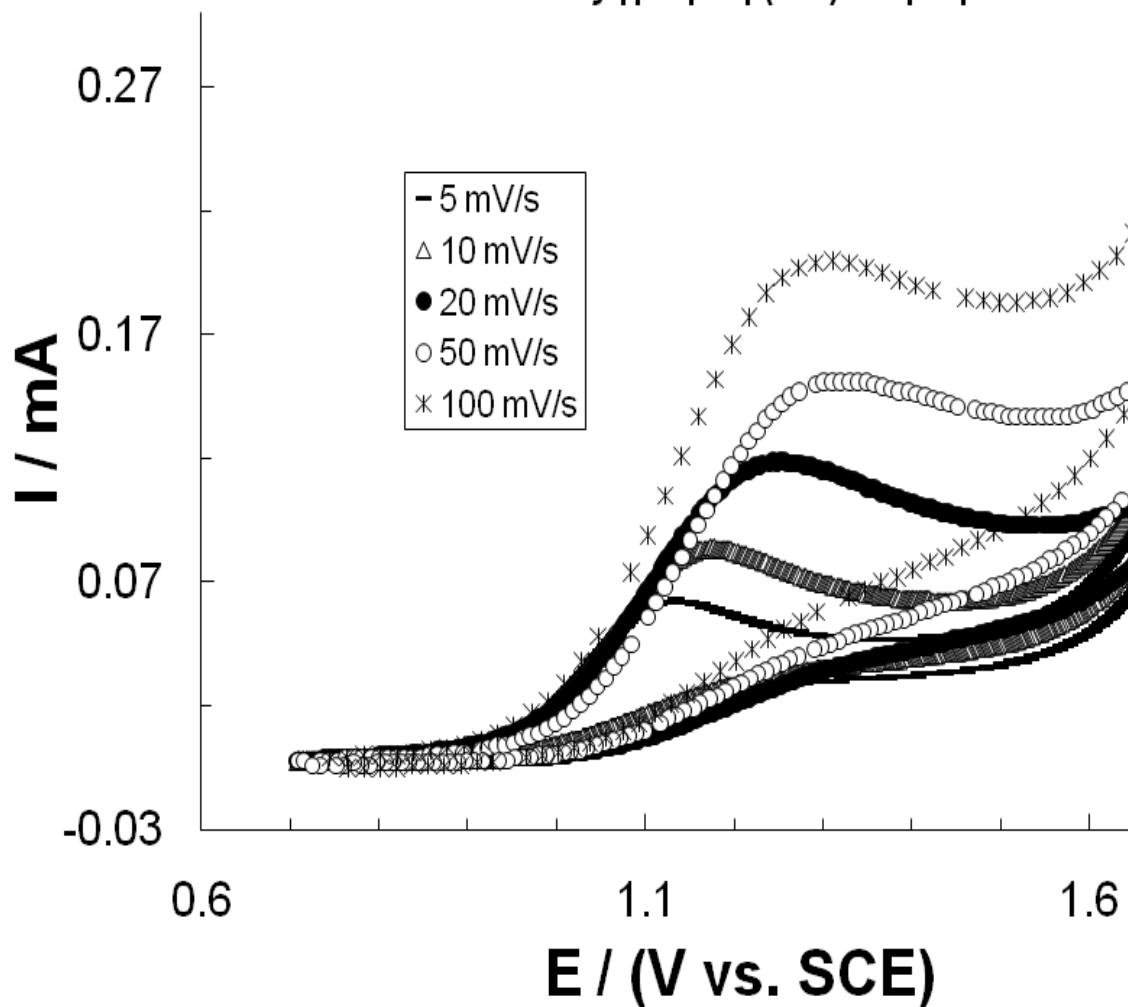


**ΗΜΙ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟ  
ΣΥΣΤΗΜΑ**



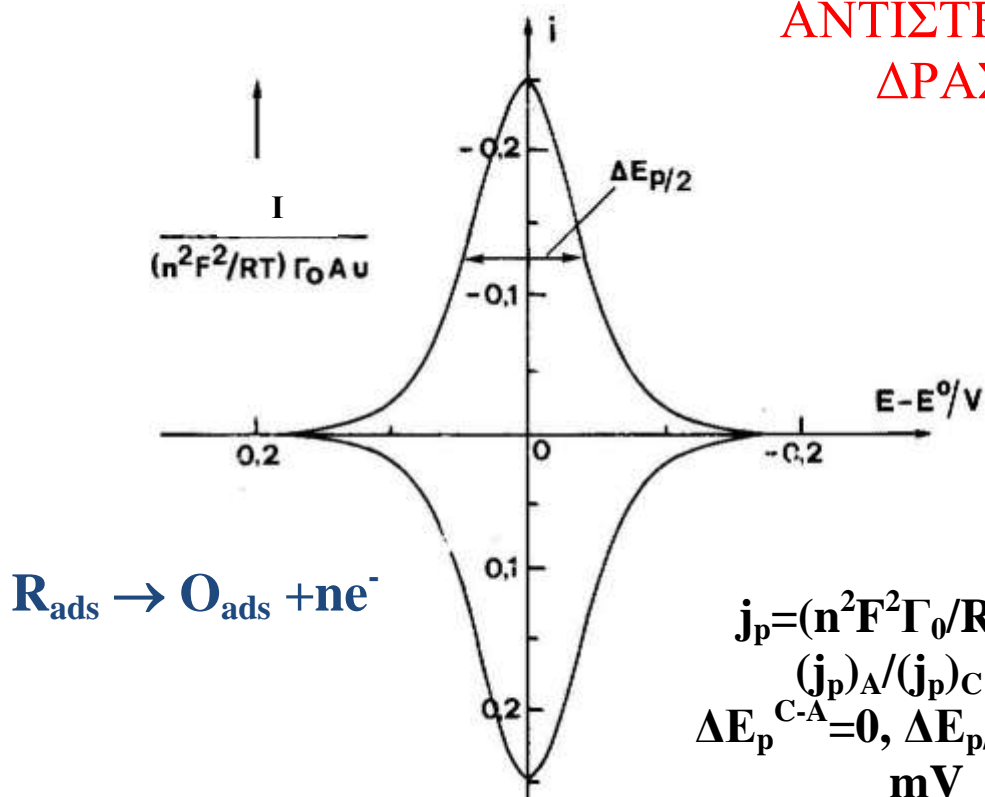
# ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

0.01 M οξαλικά + 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
σε δίσκο υαλώδους γραφίτη (GC) διαμέτρου 3 mm



*Κυκλική βολταμετρία*  
(R και O προσροφημένα)

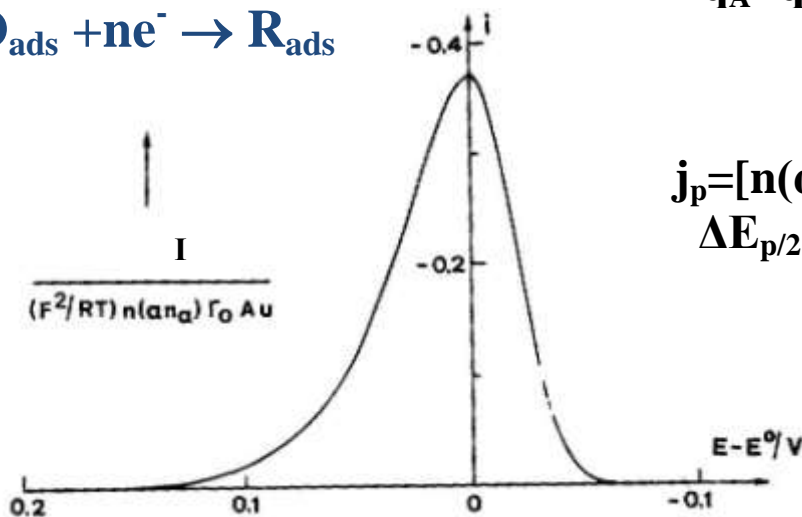
**ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΡΑΣΗ**



$j_p = (n^2 F^2 \Gamma_0 / RT) \times v$   
 $(j_p)_A / (j_p)_C = 1$   
 $\Delta E_p^{C-A} = 0, \Delta E_{p/2} = 90.6/n$   
**mV**

$E_p = \alpha v \epsilon \xi \cdot v$

$q_A = q_C = nF\Gamma_0$

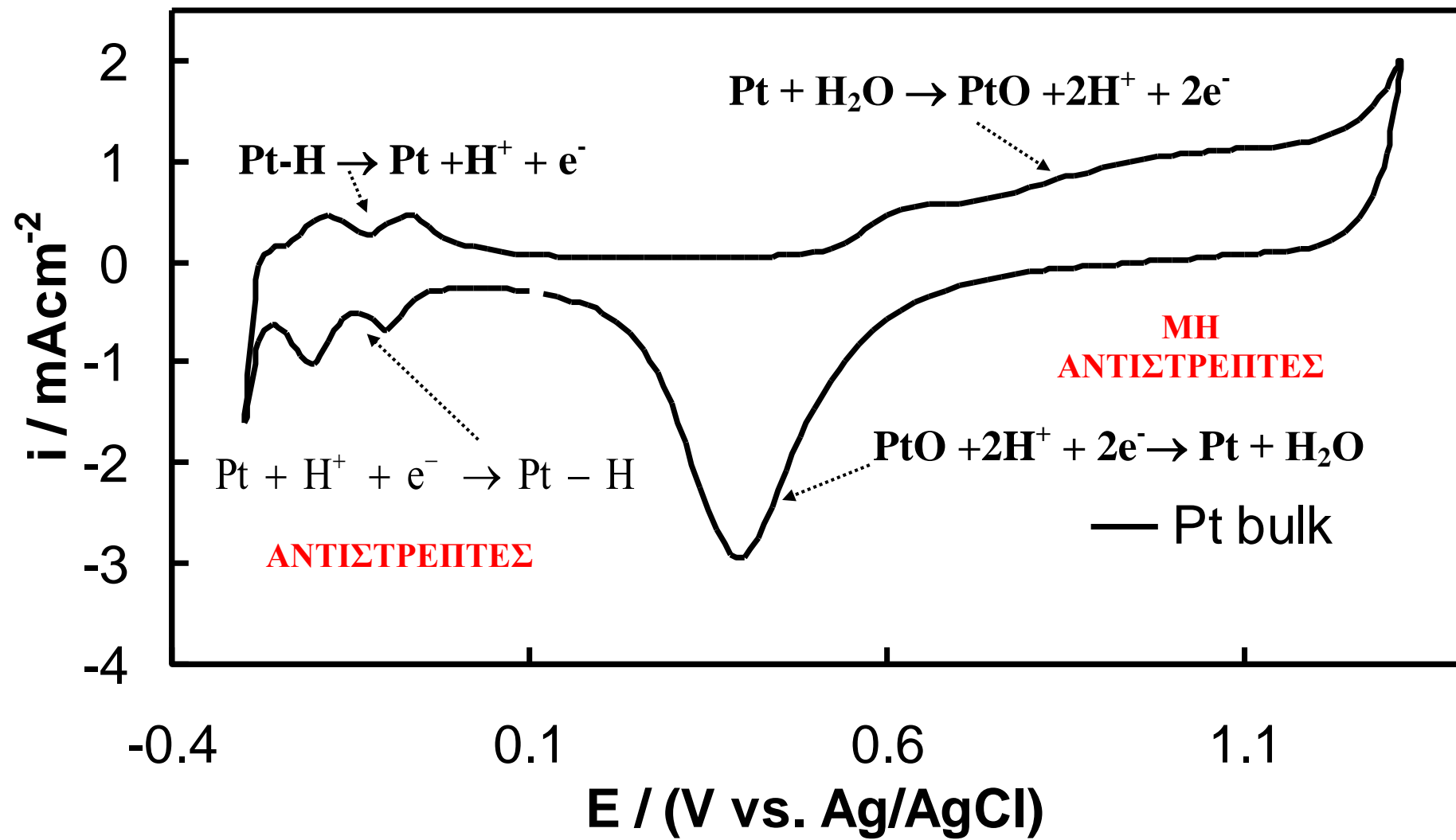


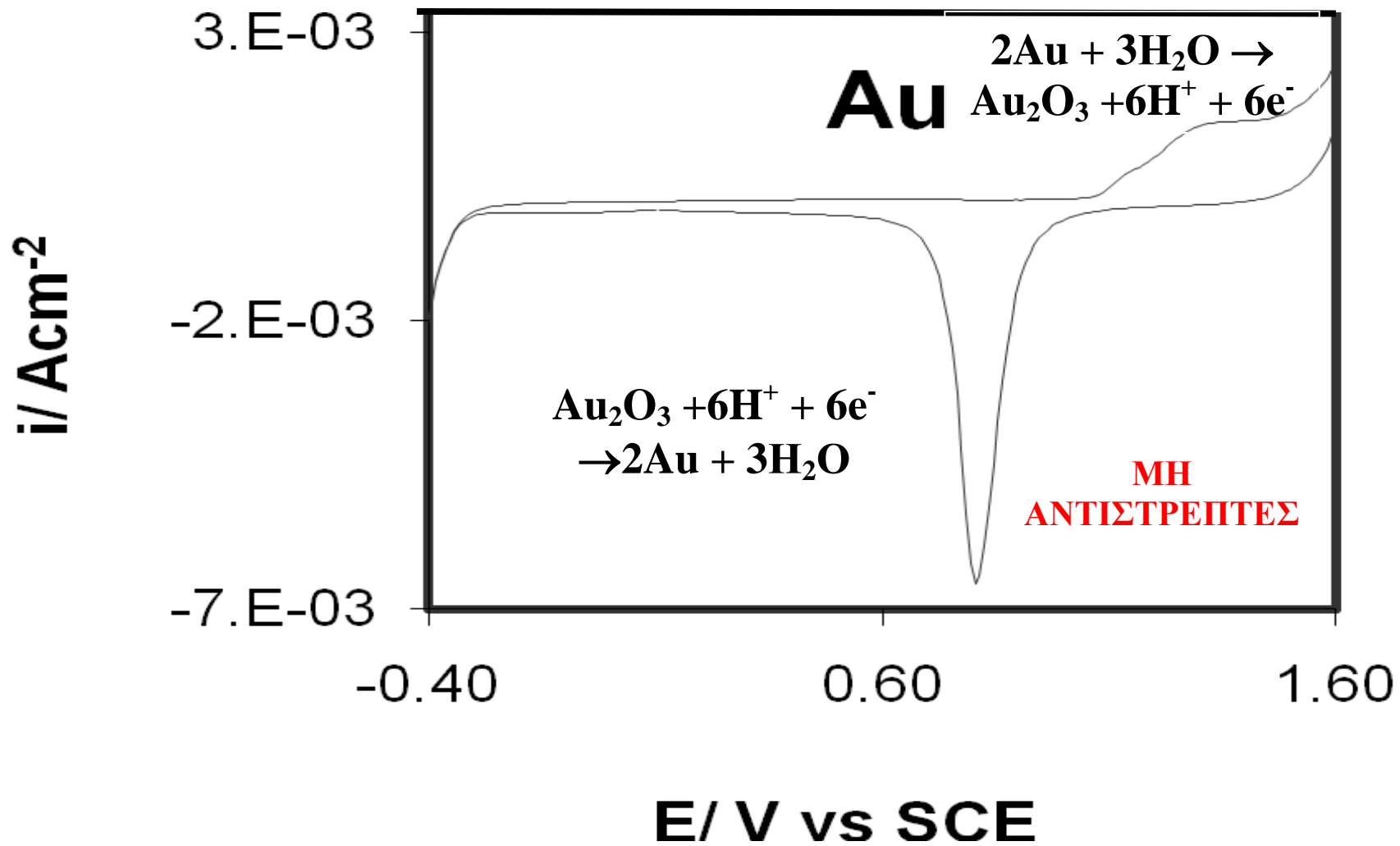
$j_p = [n(\alpha n_a) F^2 \Gamma_0 / RT] \times v$   
 $\Delta E_{p/2} = 62.5 / (\alpha n_a) \text{ mV}$

$E_p = f(v)$

$q_C = nF\Gamma_0$

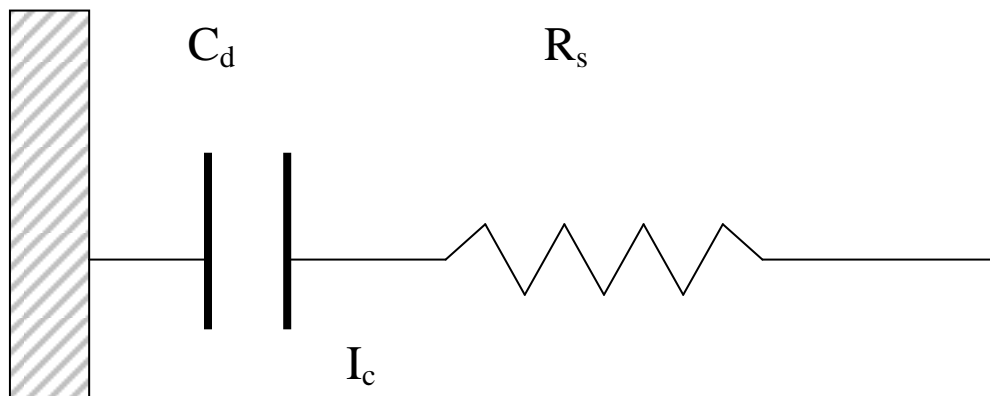
**ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΡΑΣΗ**





## ΧΩΡΗΤΙΚΟ ΡΕΥΜΑ

Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος όπου για μια περιοχή τιμών δυναμικού και σύστασης διαλύματος (π.χ. απουσία ηλεκτροενεργής ουσίας) δεν συμβαίνει μεταφορά φορτίου (δηλ. οξειδοαναγωγικές, «φαρανταϊκές», ηλεκτροδιακές δράσεις) μπορεί να προσομοιαστεί με έναν **πυκνωτή** και μια **αντίσταση** σε σειρά:

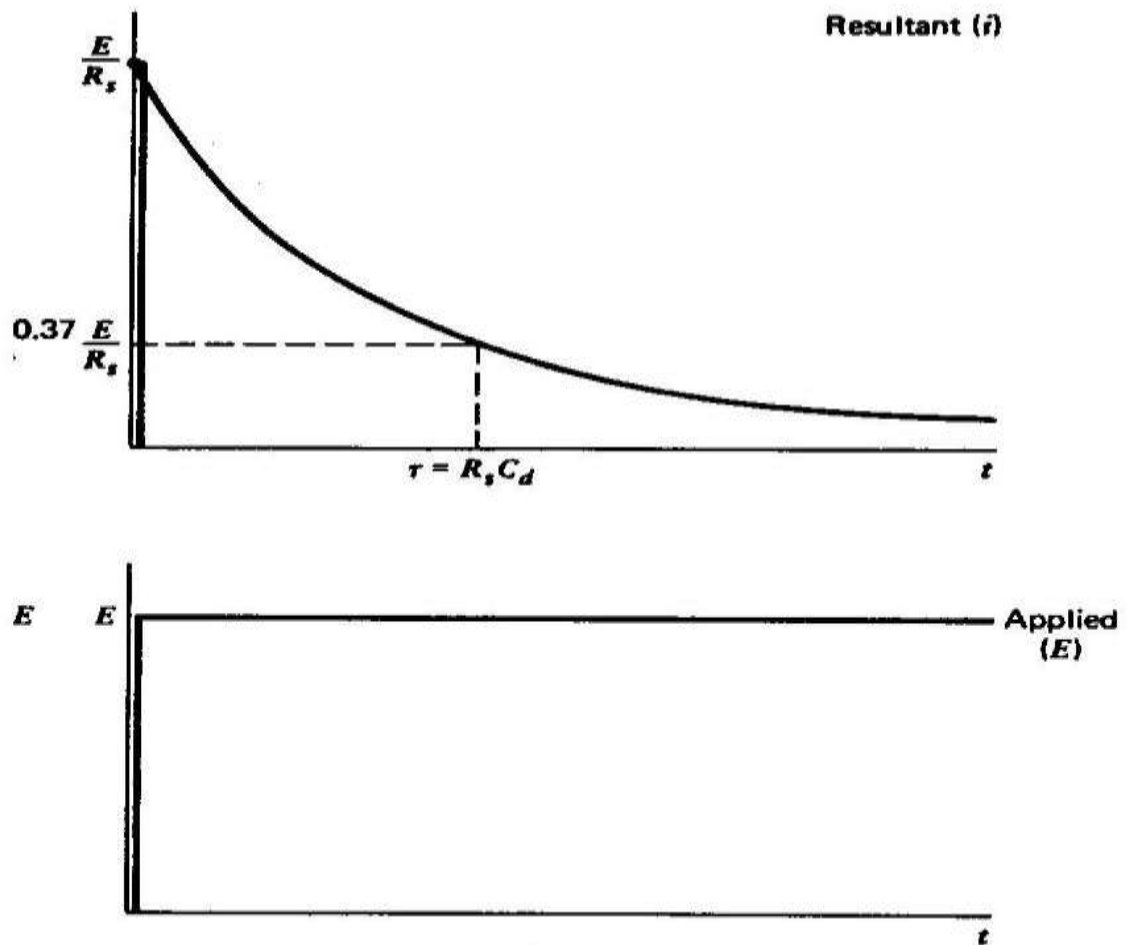


Όταν μεταβληθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου (ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς) τότε ο πυκνωτής της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας φορτίζεται/αποφορτίζεται και ένα **χωρητικό ρεύμα** διαρρέει την αντίσταση του διαλύματος ώσπου να αποκατασταθεί η ισορροπία φορτίων της διπλοστιβάδας.

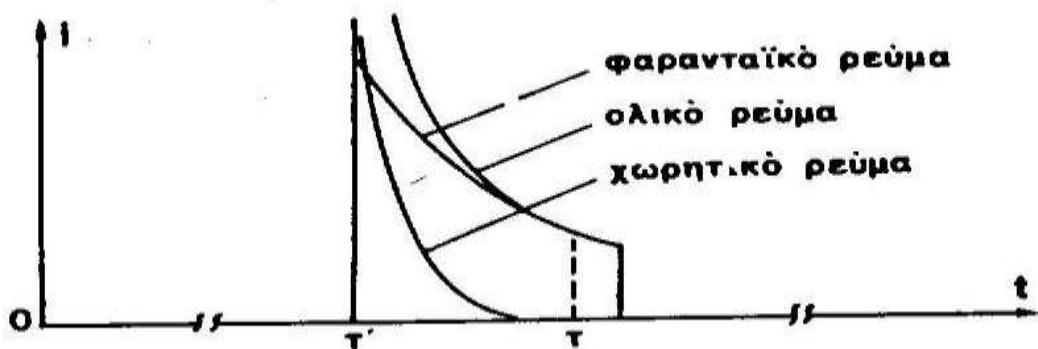
- Αν το δυναμικό μεταβληθεί με έναν **παλμό-βήμα δυναμικού** κατά  $E$ , τότε προκύπτει πως το **χωρητικό ρεύμα** δίνεται από:

$$I_c = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d}$$

δηλ. το χωρητικό ρεύμα μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και για τις τυπικές τιμές  $R_s=1 \Omega$  και  $C_d=20 \mu F$  προκύπτει ότι το χωρητικό ρεύμα εξασθενεί στο 95% της αρχικής του τιμής σε  $5R_s C_d=5\tau=60 \mu s$ .



Current transient ( $i$  vs.  $t$ ) resulting from potential step experiment.

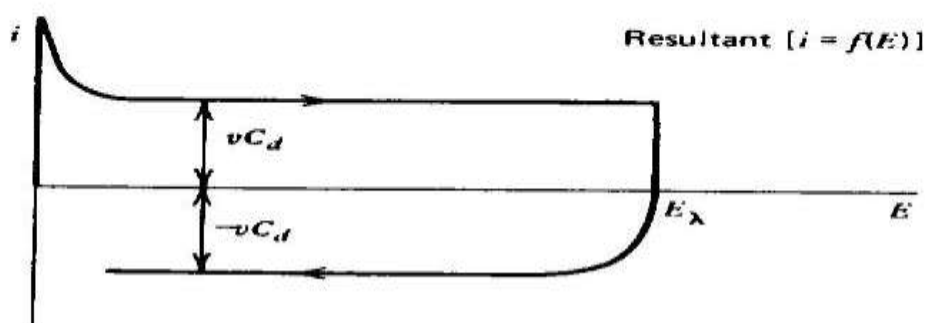
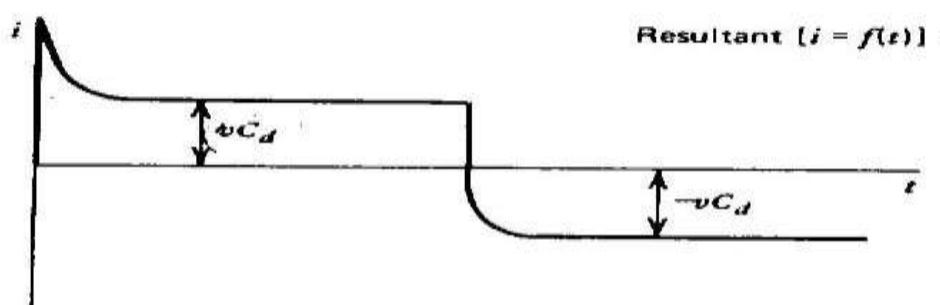
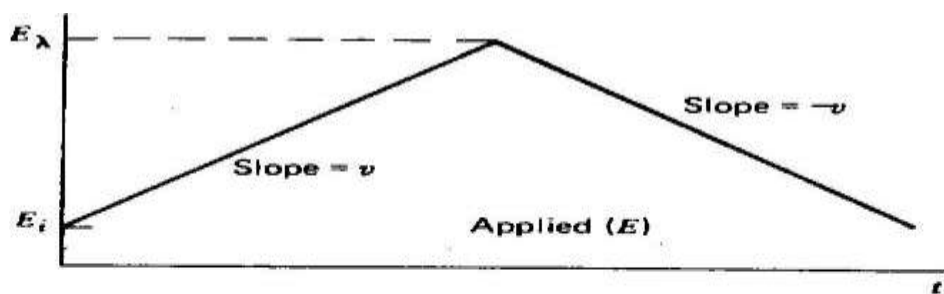




- Αν το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά (όπως στα πειράματα βολταμετρίας) σύμφωνα με την  $E = E_{\alpha\rho\chi} + \nu t$ , τότε προκύπτει πως το χωρητικό ρεύμα δίνεται από:

$$I_c = \nu C_d + \left( \frac{E_{\alpha\rho\chi}}{R_s} - \nu C_d \right) e^{-t/R_s C_d}$$

δηλ. το χωρητικό ρεύμα αποτελείται από δύο όρους εκ των οποίων ο ένας (δεύτερος) μειώνεται εκθετικά με το χρόνο όπως και για την περίπτωση παλμού αλλά ο άλλος (πρώτος) παραμένει ως ένα σταθερό υπόβαθρο ρεύματος-background current (βασικό ρεύμα-baseline current) καθ'ολη τη διάρκεια της σάρωσης.



## ΩΜΙΚΕΣ ΑΠΩΛΕΙΕΣ

Το δυναμικό ηλεκτροδίου ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς σταθερού δυναμικού δίνεται από την :

$$E = \left( E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) - |\eta| - IR_s = E_e - |\eta| - IR_s$$

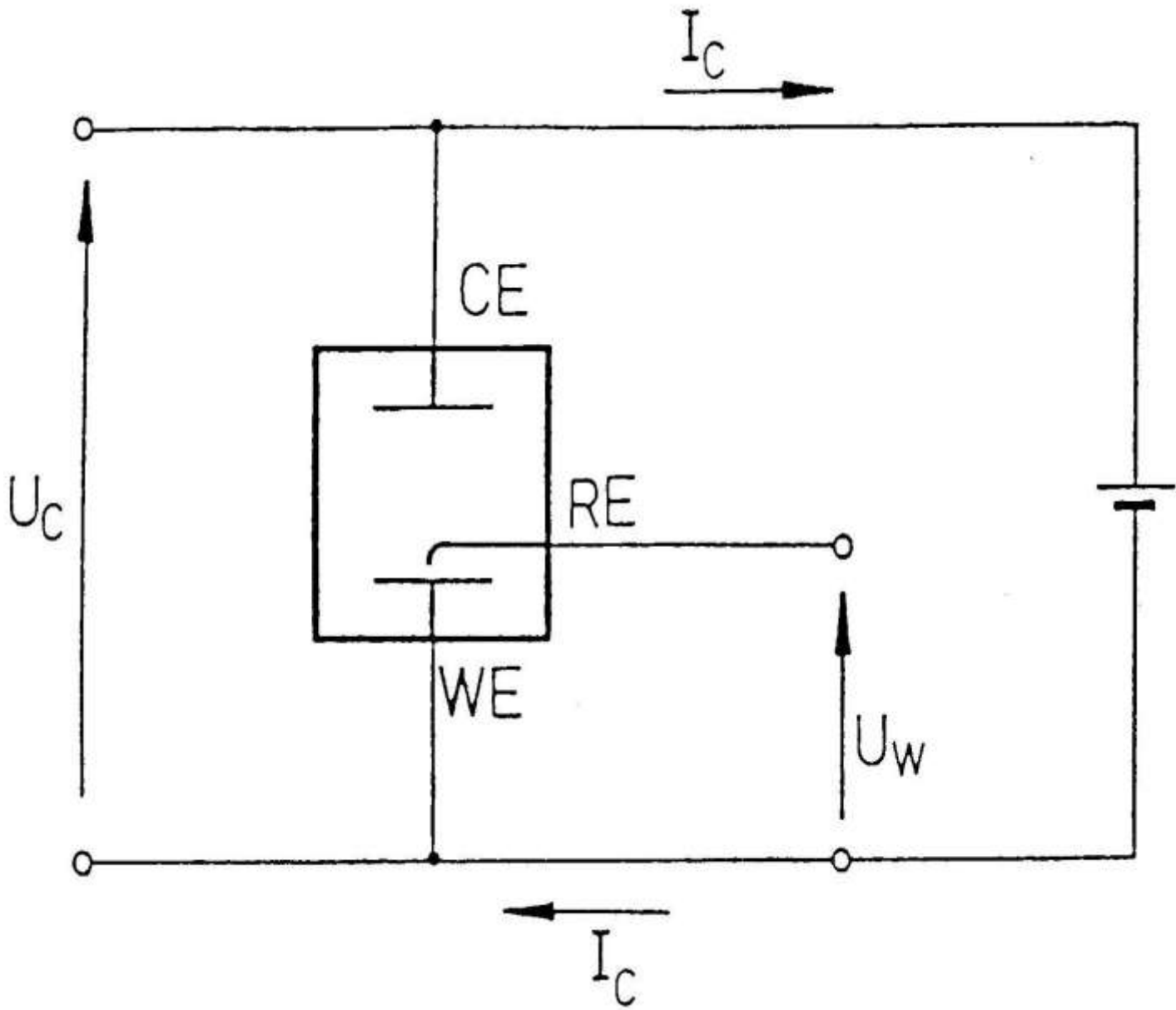
όπου  $R_s$  είναι η αντίσταση ανάμεσα στο άκρο του ηλεκτροδίου αναφοράς και του προς μελέτη ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο εργασίας).

- Ο όρος  $IR_s$  χαρακτηρίζεται ως *IR-drop* και εκφράζει τις *ωμικές απώλειες* του πειράματος: το δυναμικό που εφαρμόζεται περιέχει πάντα έναν όρο που δεν σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτροχημεία του συστήματος, δεν είναι απόλυτα επαναλήψιμος και ούτε άμεσα μετρήσιμος.

- Επιπλέον, για μεγάλες τιμές ρεύματος  $I$  (ταχεία δειγματοληψία ρεύματος μετά από παλμό ή γρήγορη σάρωση δυναμικού) ο όρος αυτός δεσπόζει γιατί ενώ αυτός αυξάνεται γραμμικά με την άυξηση του ρεύματος, η  $|η|$  αυξάνεται μόνον λογαριθμικά (πιο αργά).
- Σε πειράματα γραμμικής βολταμετρίας ειδικά, για μεγάλες τιμές ρεύματος  $I$  ο όρος  $IR$  τείνει να εισάγει μια γραμμικότητα στο βολταμογράφημα και το παραμορφώνει (το καθιστά «πλαγιαστό»)

Οι ωμικές απώλειες αντιμετωπίζονται αφενός με ελαχιστοποίηση της  $R_s$  (ελαχιστοποίηση απόστασης WE-RE, χρήση πολύ αγωγίμου ηλεκτρολύτη) και αφετέρου με εύρεση της με τη μέθοδο της θετικής επανατροφοδότησης (positive feedback) ή της διακοπής ρεύματος (current interrupt) και μετέπειτα διόρθωση της τιμής του  $E$  (IR-compensation).

# ΠΟΤΕΝΤΙΟΣΤΑΤΗΣ



**Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πειραμάτων μικρών χρόνων (π.χ. δειγματοληπτική χρονοαμπερομετρία, παλμική πολαρογραφία) και ταχείας σάρωσης δυναμικού (βολταμετρία):**

(+) **Υψηλές πυκνότητες ρεύματος :**  $i_d \propto 1/\sqrt{t}$   $i_p \propto v^{1/2}$

(-) **Ηλεκτρονικά συστήματα υψηλών προδιαγραφών** για γρήγορο έλεγχο πειραμάτων και λήψη μετρήσεων.

(-) **Υψηλά βασικά (background) ρεύματα** λόγω υψηλών χωρητικών (capacitive) ρευμάτων:  $i_c \propto e^{-t}$ ,  $i_c \propto v$

(Αντιμετωπίζεται μερικά με την κατάλληλη δειγματοληψία σε χρόνους που το  $i_c$  είναι πια αμελητέο-βλ. παρακάτω- ή χρήση μικροηλεκτροδίων)

(-) **Υψηλές ωμικές απώλειες** λόγω υψηλών ρευμάτων, και οι οποίες οδηγούν σε κακό έλεγχο του δυναμικού ή παραμόρφωση (πλάγιασμα) του βολταμογραφήματος:  $IR_s$

(Αντιμετωπίζεται μερικά με ελαχιστοποίηση της  $R_s$  με χρήση τριχοειδούς Luggin, εφαρμογή ποτεντιοστατικής διόρθωσης της πτώσης  $IR_s$  ή χρήση μικροηλεκτροδίων)

(-) **Αύξηση μη αντιστρεπτότητας**  $\Rightarrow$  μετατόπιση βολταμετρικού κύματος δράσεις κοντά στα άκρα του παρτάθρου δυναμικού + αλληλεπικάλυψη κυμάτων πολλών δράσεων λόγω διαφορετικού βαθμού μη αντιστρεπτότητας,

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πειραμάτων σταθερής κατάστασης και μεγάλων χρόνων (π.χ. κλασική πολαρογραφία με σταγόνες μεγάλης διάρκειας ζωής, περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, κυψέλη ροής, μικροηλεκτρόδια, ηλεκτρόδια μεμβράνης):

(-) Σχετικά **μικρές πυκνότητες ρεύματος** : σχετικά μεγάλο  $\delta$  σταθερής κατάστασης

(Αντιμετωπίζεται μερικά με την ελάττωση της  $\delta$ , είτε με αύξηση των συνθηκών ροής, είτε με ελάττωση του πάχους μεμβράνης, είτε με χρήση μικροηλεκτροδίων.)

(+) **Απλοποιημένα συστήματα μέτρησης** (απλη εφαρμογή δυναμικού και μέτρηση ρεύματος είναι ικανοποιητική)

(+) **Χαμηλά βασικά (background) ρεύματα** λόγω εξασθένησης σε μεγάλους χρόνους των χωρητικών (capacitive) ρευμάτων:

$$i_c \propto e^{-t}$$

(+) **Χαμηλές ωμικές απώλειες** λόγω σχετικά μικρών ρευμάτων