

## ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

### 1. Γενικά για τις τεχνικές μη σταθερής κατάστασης

Σε ένα ηλεκτροχημικό πείραμα υπάρχουν συνήθως 4 μεταβλητές: το δυναμικό ηλεκτροδίου (ή κυψέλης),  $E$ , το ρεύμα ή επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος,  $I$  ή  $i$ , ο χρόνος,  $t$ , και η συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας στο bulk του ηλεκτρολύτη,  $C_b$ .

Για πειράματα σταθερής συγκέντρωσης της ηλεκροενεργής ουσίας (όπου για παράδειγμα δεν προστίθεται νέα ποσότητα αυτής), οι ποσότητες  $E$ ,  $I$  και  $t$  μπορούν είτε να μεταβάλλονται όλες είτε κάποιες από αυτές να παραμένουν σταθερές (ή η μεταβολή τους να μην επηρεάζει το πείραμα). Ανάλογα με το ποιές από αυτές μεταβάλλονται ορίζεται μια σειρά από διαφορετικές ηλεκτροχημικές τεχνικές (π.χ. χρονοαμπερομετρία, χρονοποτεντιομετρία, κυκλική βολταμμετρία, δειγματοληπτική βολταμμετρία κ.λ.π.).

Αν το **προφίλ συγκέντρωσης**,  $C$  και  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , της ηλεκτροενεργής ουσίας άρα και η

**πυκνότητα ρεύματος**,  $i=nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , και η **στιβάδα διάχυσης**  $\delta$ , παραμένουν **σταθερά με**

**το χρόνο** μετά την έλευση ικανού χρονικού διαστήματος, τότε επικρατούν συνθήκες **σταθερής κατάστασης (steady state)**. Στις τεχνικές σταθερής κατάστασης κατατάσσονται πειράματα σε συστήματα εξαναγκασμένης ροής (περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια, ρέοντα διαλύματα κ.λ.π.), πειράματα σε ηλεκτρόδια μεμβράνης (ενζυμικά ηλεκτρόδια, ανιχνευτές αερίων κ.λ.π.), πειράματα σε κυψέλες λεπτής στιβάδας και πειράματα αργής σάρωσης δυναμικού σε μικροηλεκτρόδια (διαμέτρου  $< 50 \mu\text{m}$ ). Στην περίπτωση που το ρεύμα μετράται πάντα σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή (πειράματα πολαρογραφίας και δειγματοληπτικής βολταμμετρίας), ο χρόνος παύει να είναι μεταβλητή αλλά γίνεται σταθερά και οι τεχνικές χαρακτηρίζονται ως **ψευδοσταθερής κατάστασης**.

Αν το **προφίλ συγκέντρωσης**,  $C$  και  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , της ηλεκτροενεργής ουσίας άρα και η

**πυκνότητα ρεύματος**,  $i=nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , και η **στιβάδα διάχυσης**  $\delta$ , **μεταβάλλονται με το**

**χρόνο**, τότε επικρατούν συνθήκες **μη σταθερής κατάστασης (non-steady state)**. Στις τεχνικές

μη σταθερής κατάστασης κατατάσσονται πειράματα παλμών και βολταμμετρίας σε μεγάλα ηλεκτρόδια (διαμέτρου  $> 50 \mu\text{m}$ ). Οι πιο χαρακτηριστικές από τις τεχνικές μη σταθερής κατάστασης είναι οι:

- *Χρονοαμπερομετρία* : συνεχής μέτρηση ρεύματος μετά από παλμό-βήμα δυναμικού
- *Χρονοποτεντιομετρία*: συνεχής μέτρηση δυναμικού μετά από παλμό-βήμα ρεύματος
- *Γραμμική βολταμμετρία*: συνεχής μέτρηση ρεύματος καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο προς μία μόνον κατεύθυνση
- *Κυκλική βολταμμετρία*: 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,*

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

## 2. Βολταμμετρία

Στα πειράματα βολταμμετρίας το δυναμικό που εφαρμόζεται (συνήθως με ποτεντιοστάτη τριών ηλεκτροδίων) στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο ( $E=E_1+vt$ , όπου  $v$  η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού) μεταξύ δύο ορίων δυναμικού ( $E_1$  και  $E_2$ ), σε μια περιοχή όπου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιακή δράση που μας ενδιαφέρει (Σχήμα 1). Το ρεύμα μετράται συνεχώς και παριστάνεται ως συνάρτηση του χρόνου ή συνήθως (του δυναμικού).

Αν μόνο μία σάρωση του δυναμικού από  $E_1$  σε  $E_2$  λαμβάνει χώρα, τότε η τεχνική ονομάζεται *γραμμική βολταμμετρία*. Αν η φορά σάρωσης του δυναμικού αντιστρέφεται μετά την πρώτη σάρωση και η μεταβολή αυτή του δυναμικού από  $E_1$  σε  $E_2$  και αντίστροφα (κύκλος) επαναληφθεί και άλλες φορές, τότε η τεχνική ονομάζεται *κυκλική βολταμμετρία*.

Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος (ή ρεύματος)-δυναμικού,  $i$  (ή  $I$ ) vs.  $E$ , των πειραμάτων γραμμικής και κυκλικής βολταμμετρίας ονομάζονται βολταμμογραφήματα και κυκλικά βολταμμογραφήματα αντίστοιχα και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μέγιστα (Σχήματα 2.α και 2.β) σε αντίθεση με τη σιγμοειδή καμπύλη που δίνουν τα πειράματα σταθερής (ή ψευδοσταθερής, π.χ. πολαρογραφία) κατάστασης. Τα μέγιστα αυτά αυξάνονται με αύξηση της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού,  $v$ , και οφείλονται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στην τάση αύξησης του ρεύματος λόγω αύξησης του δυναμικού και στην τάση πτώσης του (στην περιοχή ελέγχου μεταφοράς μάζας) λόγω συνεχούς αύξησης του πάχους της στιβάδας

διάχυσης  $\delta$  (βλ. Σχήμα 2.γ). (Υπενθυμίζεται ότι στην περιοχή ελέγχου μεταφοράς μάζας είναι  $\delta = \sqrt{(\pi Dt)}$  και  $i = nF(D/\delta)C$ ).

Πιο συγκεκριμένα, η μορφή των βολταμογραφημάτων 2.α και 2.β που περιγράφουν μια ηλεκτροδιακή αντίδραση οξειδωσης της μορφής  $R \rightleftharpoons O + ne^-$  (με μόνον την ανηγμένη μορφή R παρούσα στο bulk) μπορεί να ερμηνευθεί ποιοτικά ως εξής: Καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται από την τιμή που αντιστοιχεί στο σημείο 1 των βολταμογραφημάτων του 2.α προς αυτές των σημείων 2, 3 και 4, η επιφανειακή συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής  $(C_R)_{x=0}$  μεταβάλλεται από τιμή ίση μ'αυτήν του bulk (σημείο 1,  $i=0$ ) προς μικρότερες τιμές ως και την τιμή μηδέν, τόσο στα πειράματα βολταμετρίας (προφίλ συγκεντρώσεων 2.γ) όσο και σ'αυτά σταθερής κατάστασης (προφίλ συγκεντρώσεων 2.δ). Ενώ στα τελευταία όμως η στιβάδα διάχυσης παραμένει σταθερή (π.χ. λόγω ανάδευσης, ή ροής ή ύπαρξης μεμβράνης-φράγματος διάχυσης κ.α.), στα βολταμετρικά πειράματα, η στιβάδα διάχυσης αυξάνεται με το χρόνο άρα και με τη μεταβολή του δυναμικού. Έτσι, ενώ σε συνθήκες σταθερής κατάστασης για τιμές δυναμικού που αντιστοιχούν στα σημεία 4, 5 και 6 το προφίλ

συγκέντρωσης και η κλίση του  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$  (Σχήμα 2.δ) παραμένουν σταθερά και η πυκνότητα

ρεύματος αποκτά την οριστική τιμή της, στην περίπτωση της βολταμετρίας, η συνεχής επέκταση της στιβάδας διάχυσης και πέραν του σημείου 4 οδηγεί σε συνεχή μεταβολή του

προφίλ συγκεντρώσεων και μείωση της κλίσης  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$  (Σχήμα 2.γ), με αποτέλεσμα την

πραιτέρω πτώση της πυκνότητας ρεύματος,  $i = nFD \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = nFDC/\delta$ . Επίσης, η αύξηση

της πυκνότητας ρεύματος με την ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού ερμηνεύεται ποιοτικά από το γεγονός ότι σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης όλη η περιοχή δυναμικών από  $E_1$  σε  $E_2$  καλύπτεται σε μικρό χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα η στιβάδα διάχυσης  $\delta$  να μην έχει αναπτυχθεί πολύ και το ρεύμα  $i = nFDC/\delta$  να είναι πιο υψηλό. Τέλος, η εμφάνιση ρεύματος αναγωγής (αντιθέτου προσήμου του ρεύματος της απλής γραμμικής βολταμετρίας) κατά την αναστροφή σάρωσης του δυναμικού από  $E_2$  σε  $E_1$  παρά την απουσία της οξειδωμένης μορφής O από το bulk διάλυμα, οφείλεται στην αναγωγή του παραγόμενου O, προϊόντος της οξειδωσης του R, το οποίο δεν προλαβαίνει να διαχυθεί εκτός της στιβάδος διάχυσης πριν το δυναμικό λάβει και πάλι μικρές τιμές, ικανές να οδηγήσουν στην αναγωγή του O.

Οι θεμελιώδεις εξισώσεις της γραμμικής και της κυκλικής βολταμετρίας έχουν αναπτυχθεί από τους Delahay, Nicholson και Shain κ.α. Το βασικό χαρακτηριστικό των βολταμμογραφημάτων, οι κορυφές τους, εξαρτάται όσον αφορά τη θέση και το ύψος του από το βαθμό αντιστρεπτότητας-κινητική της δράσης και την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού. Οι παρακάτω σχέσεις που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά των βολταμμογραφημάτων για απλές αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές δράσεις, ισχύουν μόνον για μία σάρωση (γραμμική βολταμετρία) ή έναν μόνον πλήρη κύκλο σάρωσης (κυκλική βολταμετρία), αλλά όχι για συνεχείς επαναλαμβανόμενους κύκλους μιας και τότε υπάρχει συνεχής συσσώρευση αντιδρώντος και κατανάλωση προϊόντος κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

➤ Για απλές **αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις** και για πειράματα **γραμμικής βολταμετρίας** (μόνον μία σάρωση μίας φορές, από  $E_1$  σε  $E_2$ ) ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\bullet \quad i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2}, \quad \forall v \quad (\text{εξίσωση Randles-Sevcik})$$

$$(298^\circ \text{ K}, i_p \text{ σε } A \text{ m}^{-2}, C \text{ σε } \text{mol m}^{-3}, D \text{ σε } \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{ και } v \text{ σε } V \text{ s}^{-1})$$

$$\bullet \quad E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V}, \quad \forall v$$

$$(298^\circ \text{ K})$$

•  $E_p$  δεν μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού,  $v$  όπου  $i_p$  και  $E_p$  η πυκνότητα ρεύματος και το δυναμικό της κορυφής (peak) και  $E_{p/2}$  το δυναμικό που αντιστοιχεί σε τιμή πυκνότητας ρεύματος ίσης με τη μισή αυτής της κορυφής.

➤ Για απλές **αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις**  $R \rightleftharpoons O + ne^-$  (με μόνον την ανηγμένη μορφή R παρούσα στο bulk) και για πειράματα **κυκλικής βολταμετρίας** (σάρωση από  $E_1$  σε  $E_2$  ακολουθούμενη από ανάστροφη σάρωση ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\bullet \quad i_p^A(\text{ή } C) = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2}, \quad \forall v$$

$$(298^\circ \text{ K}, i_p \text{ σε } A \text{ m}^{-2}, C \text{ σε } \text{mol m}^{-3}, D \text{ σε } \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{ και } v \text{ σε } V \text{ s}^{-1})$$

$$\bullet \quad i_p^A = |i_p^C|, \quad \forall v$$

όπου  $i_p^A$ ,  $|i_p^C|$  είναι οι πυκνότητες ρεύματος οξείδωσης (ανοδικό, A) και αναγωγής (καθοδικό, C).

(Σημείωση: Το ρεύμα της ανοδικής κορυφής μετράται από το μηδέν του άξονα των ρευμάτων ενώ αυτό της καθοδικής κορυφής από τη γραμμική προέκταση του ρεύματος που προσεγγίζει αυτό της σταθερής κατάστασης του ανοδικού ρεύματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.β)

$$\bullet \left| E_p^{A(\text{ή } C)} - E_p^{A(\text{ή } C)}/2 \right| = 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V}, \quad \forall \nu$$

(298°K)

$$\bullet \left| E_p^A - E_p^C \right| = 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V}, \quad \forall \nu$$

(298°K)

$$\bullet (E_p^A + E_p^C)/2 = E_e^0$$

όπου  $E_e^0$  το κανονικό δυναμικό του ζεύγους O/R.

• Η θέση των  $E_p^A$  και  $E_p^C$  δεν μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού,  $\nu$  όπου  $E_p^A$ ,  $E_p^C$  είναι τα δυναμικά που αντιστοιχούν στα μέγιστα των πυκνοτήτων ρεύματος οξείδωσης (ανοδικού, A) και αναγωγής (καθοδικού, C).

Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που πλησιάζουν την αντιστρεπτότητα, χαρακτηρίζονται λοιπόν ποιοτικά από δύο κορυφές (μια ανοδική και μια καθοδική) που είναι σχετικά οξείες, ίδιου ύψους, και η θέση τους δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού.

Ως ποσοτικά κριτήρια αντιστρεπτότητας χρησιμοποιούνται κυρίως οι σχέσεις

$$E_p^A - E_p^{A}/2 = 59/n \text{ mV}, \quad E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV} \quad (\text{στους } 298^\circ\text{K}) \text{ και η σταθερότητα τους με}$$

την ταχύτητα σάρωσης, όπως επίσης και η  $i_p^A = |i_p^C|$ . Από την γραφική παράσταση της

εξίσωση των Randles-Sevcik που δίνει το ρεύμα της κορυφής ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης πιστοποιείται (για γνωστά C και n) ο συντελεστής διάχυσης D της ηλεκτροενεργής ουσίας.

➤ Για απλές μη αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις και για πειράματα γραμμικής βολταμμετρίας (μόνον μία σάρωση μίας φοράς, από  $E_1$  σε  $E_2$ ) ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\bullet \quad i_p = \sigma \alpha \theta \times v^{1/2}$$

Ειδικότερα,  $\forall v$  για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις και για αρκούντως μεγάλες ταχύτητες σάρωσης για ημι-αντιστρεπτές δράσεις, ισχύει:

$$\bullet \quad i_p = 3 \times 10^5 (\alpha n_\alpha)^{1/2} n C D^{1/2} v^{1/2}$$

$$(298^\circ \text{ K}, i_p \text{ σε } \text{A m}^{-2}, C \text{ σε } \text{mol m}^{-3}, D \text{ σε } \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{ και } v \text{ σε } \text{V s}^{-1})$$

( Σημείωση:  $O n_\alpha$  δεν ταυτίζεται απαραίτητα με το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων  $n$  που ανταλλάσσονται κατά την ηλεκτροδιακή δράση παρά μόνον στην απλή περίπτωση που αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο (τότε, για  $\alpha=0.5$ , το μη αντιστρεπτό ρεύμα είναι περίπου 20% μικρότερο του αντιστρεπτού). Στην περίπτωση ηλεκτροδιακής δράσης πολλών σταδίων ο  $n_\alpha$  ορίζεται είτε ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά το βραδύτερο στάδιο αυτής (*rds*, Bard and Faulkner), είτε ως μία παράμετρος που δίνεται από μια πιο πολύπλοκη σχέση η οποία περιέχει και τον αριθμό των σταδίων που έπονται του *rds* όπως και πόσες φορές αυτό επαναλαμβάνεται (Bockris). Αν και τα  $\alpha$  και  $n_\alpha$  εξαρτώνται από το μηχανισμό της ηλεκτροδιακής δράσης και τη σύμβαση ορισμού του  $n_\alpha$ , το γινόμενο  $\alpha n_\alpha$  είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη παράμετρος (που μας βοηθά να πιθανολογήσουμε το μηχανισμό της ηλεκτροδιακής δράσης) ).

$$\bullet \quad E_p - E_{p/2} > 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V} \text{ (αυξάνεται με αύξηση της } v)$$

$$(298^\circ \text{ K})$$

Ειδικότερα,  $\forall v$  για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις και για αρκούντως μεγάλες ταχύτητες σάρωσης για ημι-αντιστρεπτές δράσεις, ισχύει:

$$\bullet \quad E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n_\alpha \text{ mV} = 0.048/\alpha n_\alpha \text{ V}$$

$$(298^\circ \text{ K})$$

$$\bullet \quad \text{Το } E_p \text{ μεταβάλλεται με την } v$$

Ειδικότερα,  $\forall v$  για μη πλήρως αντιστρεπτές δράσεις και για αρκούντως μεγάλες ταχύτητες σάρωσης για ημι-αντιστρεπτές δράσεις, ισχύει:

$$\bullet \quad E_p = \text{σταθερά} + \frac{0.03}{\alpha n_\alpha} \log v \quad \left( \frac{\partial E_p}{\partial \log v} = \frac{0.03}{\alpha n_\alpha} \text{ V} = \frac{30}{\alpha n_\alpha} \text{ mV} \right)$$

(Η σταθερά περιέχει όχι μόνον θερμοδυναμικά δεδομένα αλλά και πληροφορίες για την κινητική της ηλεκτροδιακής δράσης)

➤ Για απλές μη αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις  $R \rightleftharpoons O + ne^-$  (με μόνον την ανηγμένη μορφή R παρούσα στο bulk) και για πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας (σάρωση από  $E_1$  σε  $E_2$  ακολουθούμενη από ανάστροφη σάρωση) ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\bullet \quad i_p^A = \sigma \alpha \theta \times v^{1/2} \quad (i_p^C = \sigma \alpha \theta' \times v^{1/2})$$

Ειδικότερα,  $\forall v$  για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις και για αρκούντως μεγάλες ταχύτητες σάρωσης για ημι-αντιστρεπτές δράσεις, ισχύει:

$$\bullet \quad i_p^A = 3 \times 10^5 (\alpha n_\alpha)^{1/2} n C D^{1/2} v^{1/2}$$

(298° K,  $i_p$  σε A m<sup>-2</sup>, C σε mol m<sup>-3</sup>, D σε m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> και  $v$  σε V s<sup>-1</sup>)

$$\bullet \quad i_p^A > |i_p^C|$$

$$\bullet \quad \left| E_p^{A(\text{ή } C)} - E_{p/2}^{A(\text{ή } C)} \right| > 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V} \quad (\text{αυξάνεται με την } v)$$

(298°K)

Ειδικότερα,  $\forall v$  για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις και για αρκούντως μεγάλες ταχύτητες σάρωσης για ημι-αντιστρεπτές δράσεις, ισχύει:

$$\bullet \quad \left| E_p^A - E_{p/2}^A \right| = 48/\alpha n_\alpha \text{ mV} = 0.048/\alpha n_\alpha \text{ V}$$

$$\bullet \quad \left| E_p^A - E_p^C \right| > 59/n \text{ mV} = 0.059/n \text{ V} \quad (\text{αυξάνεται με την } v)$$

(298°K)

- Η θέση των  $E_p^A$  και  $E_p^C$  μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού,  $v$  (απομακρύνονται με την αύξηση της)

Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα μη αντιστρεπτών συστημάτων (βλ. Σχήμα 3), χαρακτηρίζονται ποιοτικά από δύο κορυφές (ή, αν η δράση είναι πλήρως μη αντιστρεπτή, από μία μόνον κορυφή) που είναι σχετικά διευρυμένες, άνισου ύψους, και η θέση τους επηρεάζεται σημαντικά από την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού. Πρέπει να σημειωθεί επίσης πως υπάρχουν ηλεκτροδιακές δράσεις που ενώ σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού είναι αντιστρεπτές, καθώς αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης αρχίζουν να εμφανίζουν σημάδια μη αντιστρεπτότητας π.χ. οι κορυφές του κυκλικού

βολταμμογραφήματος απομακρύνονται η μία από την άλλη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης η μεταβολή του δυναμικού είναι τόσο ταχεία που η κινητική της ηλεκτροδιακής δράσης δεν προλαβαίνει να αποκαταστήσει την ισοροπία των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ηλεκτροενεργών συστατικών.

Ως ποσοτικά κριτήρια μη αντιστρεπτότητας χρησιμοποιούνται κυρίως οι σχέσεις

$$E_p^A - E_{p/2}^A > 59/n \text{ mV} \text{ αυξανόμενη με την } \nu \text{ για ημι-αντιστρεπτές δράσεις,}$$

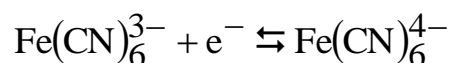
$$E_p^A - E_{p/2}^A = 48/\alpha n \alpha \text{ mV για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις, } E_p^A - E_p^C \text{ αυξανόμενη με}$$

την  $\nu$ , όπως επίσης και  $\frac{\partial E_p}{\partial \log \nu} = \frac{0.03}{\alpha n \alpha} \text{ V} = \frac{30}{\alpha n \alpha} \text{ mV}$  για πλήρως μη αντιστρεπτές δράσεις.

Από την γραφική παράσταση της διορθωμένης εξίσωσης των Randles-Sevcik (των μη αντιστρεπτών συστημάτων) που δίνει το ρεύμα της κορυφής ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης πιστοποιείται (για γνωστά C,  $\alpha$  και n) ο συντελεστής διάχυσης D της ηλεκτροενεργής ουσίας ή βρίσκεται (για γνωστά C, n και D) ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου  $\alpha$  της ηλεκτροενεργής ουσίας.

### 3. Τυπικά παραδείγματα ενός αντιστρεπτού και ενός μη αντιστρεπτού συστήματος

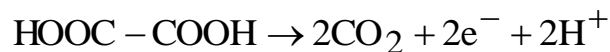
Το σύστημα σιδηρικούανιούχων ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) / σιδηροκυανιούχων ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) ιόντων (ferricyanide / ferrocyanide)



είναι ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα μιας απλής ηλεκτροδιακής δράσης ενός σταδίου και ενός ηλεκτρονίου η οποία για πολλά ηλεκτροδιακά υλικά (με την προϋπόθεση ότι αυτά-αν είναι μέταλλα- βρίσκονται σε καθαρή μεταλλική μορφή στην περιοχή δυναμικών της δράσης) είναι πλήρως αντιστρεπτή σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα. Έτσι, η αναγωγή των σιδηρικούανιούχων και η οξείδωση των σιδηροκυανιούχων παρουσιάζουν αντιστρεπτή συμπεριφορά σε ηλεκτρόδια γραφίτη, υαλώδους γραφίτη (glassy carbon, GC), Pt, Au, Ni κ.α. Στα πλαίσια της εργαστηριακής άσκησης της βολταμμετρίας του Εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας θα μελετήσουμε την αναγωγή των σιδηρικούανιούχων από αλκαλικά διαλύματα σε ηλεκτρόδια γραφίτη (γραφίτης συλλέκτη ρεύματος μπαταριών και γραφίτης μύτης μολυβίων).



Η οξείδωση του οξαλικού οξέος από όξινα διαλύματα



είναι μια χαρακτηριστική περίπτωση πλήρως μη αντιστρεπτής δράσης (δεν εμφανίζεται ρεύμα καθοδικό-αναγωγής στο κυκλικό βολταμμογράφημα). Στα πλαίσια της εργαστηριακής άσκησης της βολταμμετρίας του Εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας θα μελετήσουμε την οξείδωση του οξαλικού οξέος από διάλυμα θειϊκού οξέος σε ηλεκτρόδια γραφίτη.

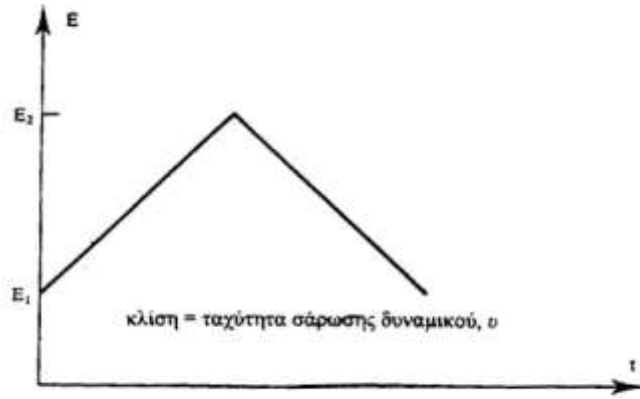
#### **4. Μερικές πειραματικές λεπτομέρειες της χρήσης στερεών ηλεκτροδίων στη βολταμμετρία.**

Σε αντίθεση με τα ηλεκτρόδια υδραργύρου, όπου η δυνατότητα χρήσης ανανεώσιμης σταγόνας-ηλεκτροδίου έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη επαναληψιμότητα των πειραμάτων λόγω της καθαρότητας και λείας υφής της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, η επίτευξη επαναλήψιμης ηλεκτροδιακής επιφάνειας (από άποψη τραχύτητας και, κυρίως, καταλυτικής ικανότητας) στα στερεά ηλεκτρόδια δεν είναι εύκολη. Αυτό οφείλεται αφενός μεν στην προσρόφηση ακαθαρσιών στην (μη ανανεώσιμη) επιφάνεια, αφετέρου δε στην ύπαρξη διαφορετικών χημικών καταστάσεων της επιφάνειας (π.χ. οξειδίων, ροφημένου ή προσροφημένου υδρογόνου κ.α.).

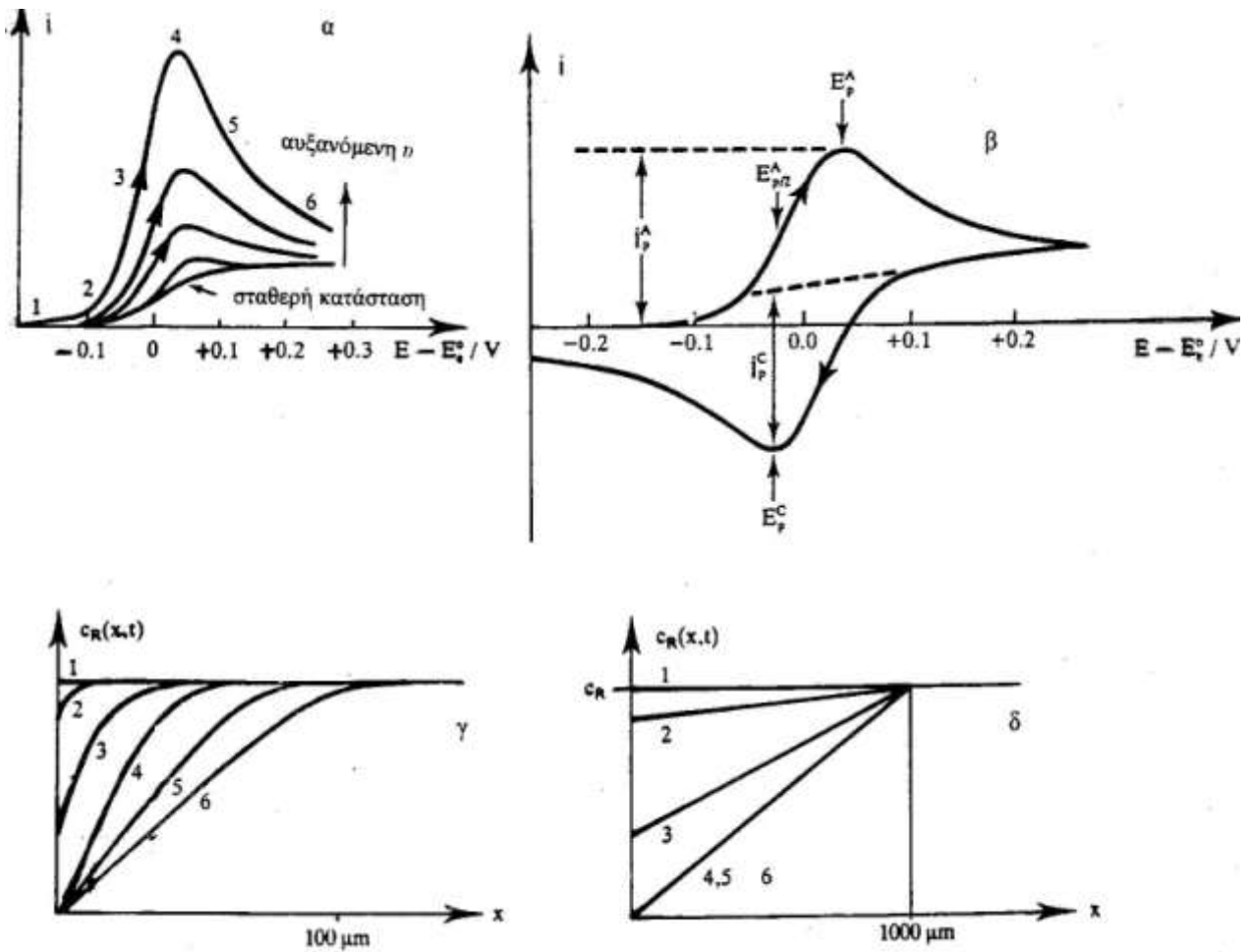
Δύο κυρίως είναι οι μέθοδοι επίτευξης επαναλήψιμης επιφάνειας-καθαρισμού στερεών ηλεκτροδίων. Η πρώτη είναι η μηχανική λείανση τους με τριβή σε ειδικά μέσα (χαρτιά λείανσης, αιώρημα σωματιδίων αλουμίνιας κ.α.) η οποία αντικαθιστά επιφανειακές στιβάδες του ηλεκτροδίου και αποκαλύπτει μια νέα και καθαρή επιφάνεια. Η δεύτερη είναι η μέθοδος του ηλεκτροχημικού καθαρισμού όπου συνήθως το ηλεκτρόδιο υποβάλλεται σε ακραία δυναμικά στις περιοχές έκλυσης υδρογόνου ή/και οξυγόνου. Στις ακραίες αυτές τιμές του δυναμικού ανάγονται ή/και οξειδώνονται τυχόν ακαθαρσίες ενώ ταυτόχρονα η έκλυση των αερίων προκαλεί πρόσθετο μηχανικό καθαρισμό της ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Για παράδειγμα, ο ηλεκτροχημικός καθαρισμός ηλεκτροδίων Pt και Au γίνεται με πολλαπλές σαρώσεις του δυναμικού ανάμεσα στα όρια έκλυσης υδρογόνου και έκλυσης οξυγόνου, το Ni εκτίθεται σε καθοδικά δυναμικά στην περιοχή έκλυσης υδρογόνου, ο γραφίτης σε θετικά δυναμικά στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου κ.λ.π.

Εκτός από τη μόλυνση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας η οποία μπορεί να αλλάξει τις καταλυτικές ιδιότητες της, άρα και την κινητική και το βαθμό αντιστρεπτότητας της

ηλεκτροδιακής δράσης, επομένως και τη μορφή του βολταμμογραφήματος, δύο άλλα φαινόμενα μπορούν να παραμορφώσουν τα βολταμμογραφήματα. Το πρώτο είναι η ύπαρξη χωρητικών ρευμάτων λόγω φόρτισης της διπλοστιβάδας του ηλεκτροδίου. Τα χωρητικά ρεύματα εμφανίζονται ως ύπαρξη μη μηδενικής βασικής γραμμής στο βολταμμογράφημα και οδηγούν σε σφάλμα στην εκτίμηση του ύψους των κορυφών. Είναι ανάλογα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (π.χ. είναι ιδιαίτερα υψηλά για τραχιά ή πορώδη ηλεκτρόδια) και εξαρτώνται και από τη φύση του (π.χ. είναι ιδιαίτερα υψηλά για ηλεκτρόδια γραφίτη). Η δεύτερη αιτία παραμόρφωσης του βολταμμογραφήματος είναι η πτώση τάσης λόγω ομικών απωλειών που συνοδεύει τη δράση. Η τάση αυτή, συνέπεια της μη μηδενικής αντίστασης  $R$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι γραμμική συνάρτηση του δυναμικού ( $E_{ομική}=IR$ ) και αφαιρείται από την συνολικά εφαρμοζόμενη τάση,  $E$ , για να δώσει την πραγματική διαφορά δυναμικού,  $E_{πρ}$ , ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και το διάλυμα σε επαφή με αυτό (η οποία και οδηγεί την ηλεκτροδιακή δράση):  $E_{πρ}=E- E_{ομική} \Rightarrow E= E_{πρ}+ E_{ομική}= E_{πρ}+ IR$ . Έτσι, πάνω στην ιδανική καμπύλη (χωρίς ομικές απώλειες)  $E_{πρ}$  vs.  $I$  του κυκλικού βολταμμογραφήματος επικάθεται και μια ευθεία  $E_{ομική}$  vs.  $I$  (της μορφής  $E_{ομική}=IR$ ), με αποτέλεσμα οι κορυφές του βολταμμογραφήματος- καμπύλης  $E$  vs.  $I$  που λαμβάνεται στην πράξη να διευρύνονται και να “πλαγιάζουν” (να αυξάνεται δηλαδή φαινομενικά η μη-αντιστρεπτότητα του συστήματος). Η παραμόρφωση του κυκλικού βολταμμογραφήματος λόγω ομικών απωλειών είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας από αυτό της αναφοράς και όσο μικρότερη η ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (και στις δυο περιπτώσεις η αντίσταση  $R$  μεγαλώνει, άρα και η  $E_{ομική}=IR$ ). Η παραμόρφωση αυτή επίσης αυξάνει όσο μεγαλύτερα είναι τα ρεύματα της δράσης όπως π.χ. συμβαίνει για μεγάλα ηλεκτρόδια ή/και μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτροενεργής ουσίας ή/και υψηλές ταχύτητες σάρωσης (η  $E_{ομική}=IR$  μεγαλώνει με την αύξηση του  $I$ ).



Σχήμα 1: Μεταβολή εφαρμοζόμενου δυναμικού με το χρόνο σε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας.



Σχήμα 2: (α) Γραμμικά βολταμογραφήματα σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού,  $v$ , για την δράση  $R \rightarrow O + ne^-$ . (β) Κυκλικό βολταμογράφημα της ίδιας δράσης. (γ) Μεταβολή συγκέντρωσης του αντιδρώντος  $R$  με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο σε διάφορες τιμές δυναμικού (βλ. (α)), για πείραμα μη σταθερής κατάστασης. (δ) Όπως στο (γ), αλλά για πείραμα σταθερής κατάστασης.