

ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

Oddělení technické elektrochemie, A037

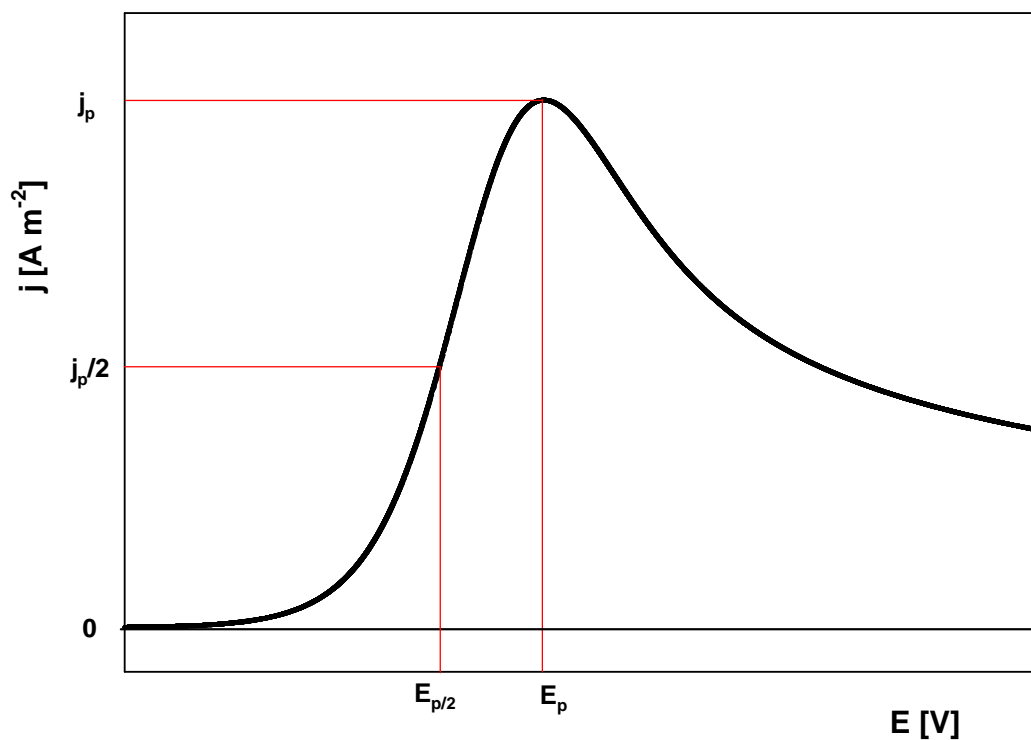
LABORATORNÍ PRÁCE

č.9

CYKlická VOLTAMETRIE

Cyklická voltametrie

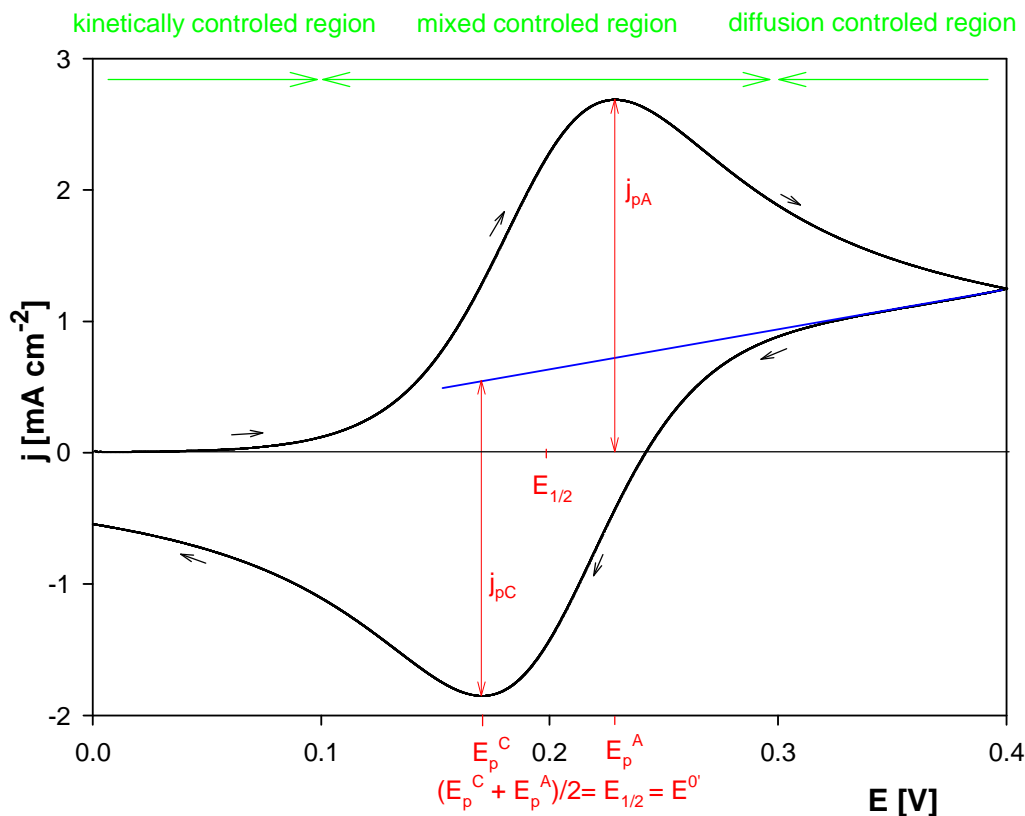
Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Ty doznaly v posledních desetiletích rychlého rozvoje a velkého rozšíření do laboratorní praxe. Příčinou byl jednak rychlý rozvoj počítači kontrolovaných experimentálních zařízení s automatizovaným sběrem dat a jednak rozvoj matematického popisu potenciodynamických křivek. V důsledku toho lze v současnosti pomocí těchto technik získat poměrně rychle základní charakteristiky studovaného systému, s ohledem především na mechanismus elektrodového děje a jeho kinetické parametry.



Obrázek 1: Potenciodynamická polarizační křivka.

Cyklická voltametrie je charakterizována plynulou změnou potenciálu nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Z toho vyplývá, že základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze potenciálu a rychlost posuvu potenciálu (ν). Ovlivňovat lze rovněž vlastnosti elektrolytu, především

koncentraci elektroaktivní látky a teplotu. Odezvou systému je tzv. polarizační křivka neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Tato křivka bývá též někdy označována jako elektrochemické spektrum systému. Existují obecně dva mezní případy studovaných systémů. Jedná se o elektrodové děje vratné a nevratné.



Obrázek 2: Způsob odečítání proudových hustot píků.

Vratné elektrodové reakce

Elektrodové reakci odpovídá na potenciodynamické polarizační křivce jeden proudový pík. Každý pík je charakterizován několika základními údaji. Ty jsou znázorněny na **obrázku 1**. Mezi základní charakteristiky píku patří potenciál píku (E_p), proudová hustota píku (j_p) a potenciál v polovině píku ($E_{p/2}$). Způsob odečítání těchto hodnot a půlvlnného potenciálu ($E_{1/2}$) ukazují **obrázky 1 a 2**.

Předpokládáme-li vratnou elektrodovou reakci (rovnice (1)),



musí povrchová koncentrace elektroaktivní látky v každém bodě polarizační křivky odpovídat Nernstově rovnici (2). Typický cyklický voltamogram vratného děje je znázorněn na **obrázku 2**. Závislost elektrodového potenciálu na čase v případě potenciodynamických metod můžeme vyjádřit pomocí vztahu (3). Dosazením ze vztahu (3) do rovnice (2) za E_τ a následnou úpravou lze vyjádřit závislost poměru povrchové koncentrace oxidované a redukované látky na čase a rychlosti posuvu potenciálu elektrody, rovnice (4).

$$E_\tau = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{o,\tau}}{c_{r,\tau}} \quad (2)$$

$$E_\tau = E_{in} - v\tau \quad (3)$$

$$\frac{c_{o,\tau}}{c_{r,\tau}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} \cdot (E_{in} - v\tau - E_{1/2}) \right] \quad (4)$$

Tyto rovnice jsou základem pro odvození matematického popisu obecného tvaru potenciodynamické polarizační křivky, ze kterého lze následně odvodit vztah pro hodnotu proudové hustoty v maximu píku, rovnice (5). Hodnota potenciálu v polovině píku a rozdíl mezi potenciálem píku a potenciálem v polovině píku jsou pak dány vztahy (6) a (7).

$$j_p^A = 0,4463nFc_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} \quad j_p^C = 0,4463nFc_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (6)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (7)$$

$$E_p^A - E_p^C = 0,059/n \quad (8)$$

Jak je z výše uvedených vztahů patrné, jedná-li se o vratnou reakci, je potenciál píku společně s dalšími potenciálovými charakteristikami nezávislý na rychlosti posuvu potenciálu a proudová hustota píku je přímo úměrná $v^{1/2}$. Dalším charakteristickým znakem vratné reakce je, že rozdíl potenciálů píků anodické a katodické reakce je přibližně 60 mV (platí pro $n = 1$), viz rovnice (8). Je zřejmé, že těchto rovnic lze využít ke stanovení počtu elektronů vyměňovaných při elektrodové reakci a eventuálně ke stanovení difúzního koeficientu elektroaktivní látky. Základním předpokladem je vhodné experimentální uspořádání.

Nevratné elektrodové reakce

V případě plně nevrtné elektrodové reakce je okrajová podmínka na povrchu elektrody dána kinetikou elektrodové reakce tj. rovnicí (9) namísto Nernstovou rovnováhou. Hodnota kinetické konstanty elektrodové reakce je dána rovnicí (10).

$$\frac{j}{nF} = D_o \left[\frac{dc_{o(x,\tau)}}{dx} \right]_{x=0} = k_{(\tau)} c_{o(0,\tau)} \quad (9)$$

$$k_{(\tau)} = k^0 \cdot \exp \left\{ -\alpha_{A,C} \frac{nF}{RT} [E_\tau - E_{1/2}] \right\} \quad (10)$$

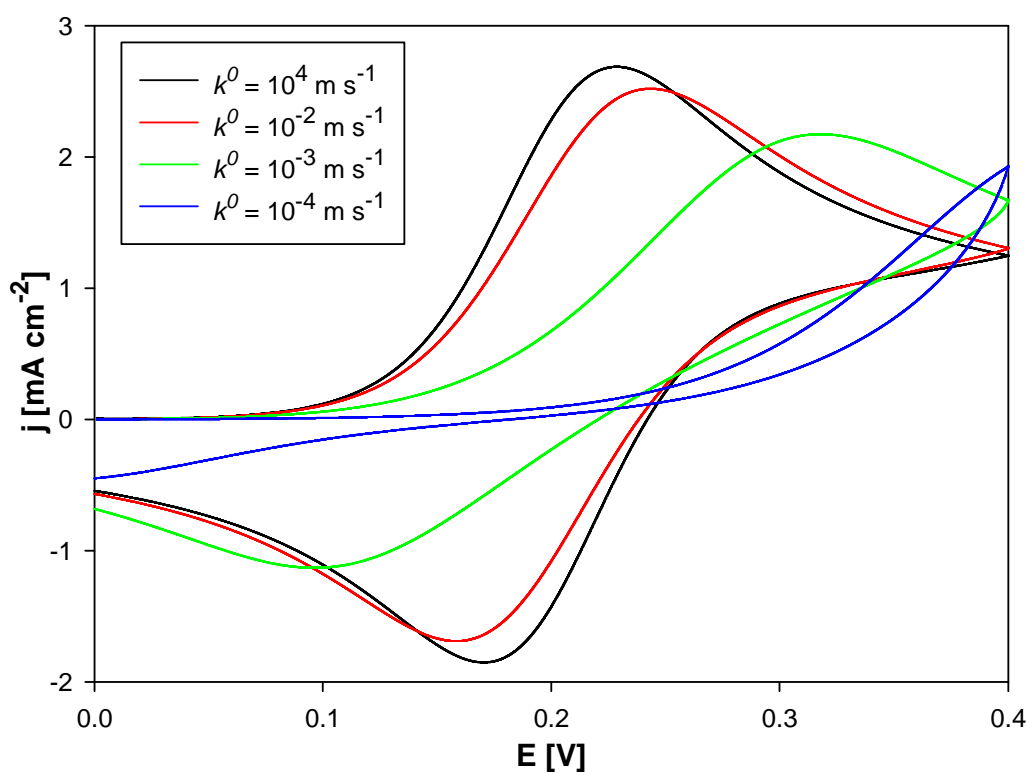
Řešením těchto rovnic dospějeme opět k obecnému popisu průběhu potenciodynamické polarizační křivky. Jeho pomocí můžeme vyjádřit závislosti (11) až (13) pro plně nevrtnou elektrodovou reakci. Tyto závislosti jsou ekvivalentní rovnicím (5) až (7) v případě vratné reakce. Pro proudovou hustotu píku tedy dostaneme výraz (11). Potenciál píku a jeho vzdálenost od potenciálu poloviny píku jsou pak dány vztahy (12) a (13).

$$j_p^A = 0,4958nFc_o^* \left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad j_p^C = -0,4958nFc_o^* \left(\frac{\alpha_C nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$E_p^A = konst. + \frac{2,3RT}{2\alpha_A nF} \log v \quad E_p^C = konst. - \frac{2,3RT}{2\alpha_C nF} \log v \quad (12)$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1,857RT}{\alpha_{A,C}nF} \quad (13)$$

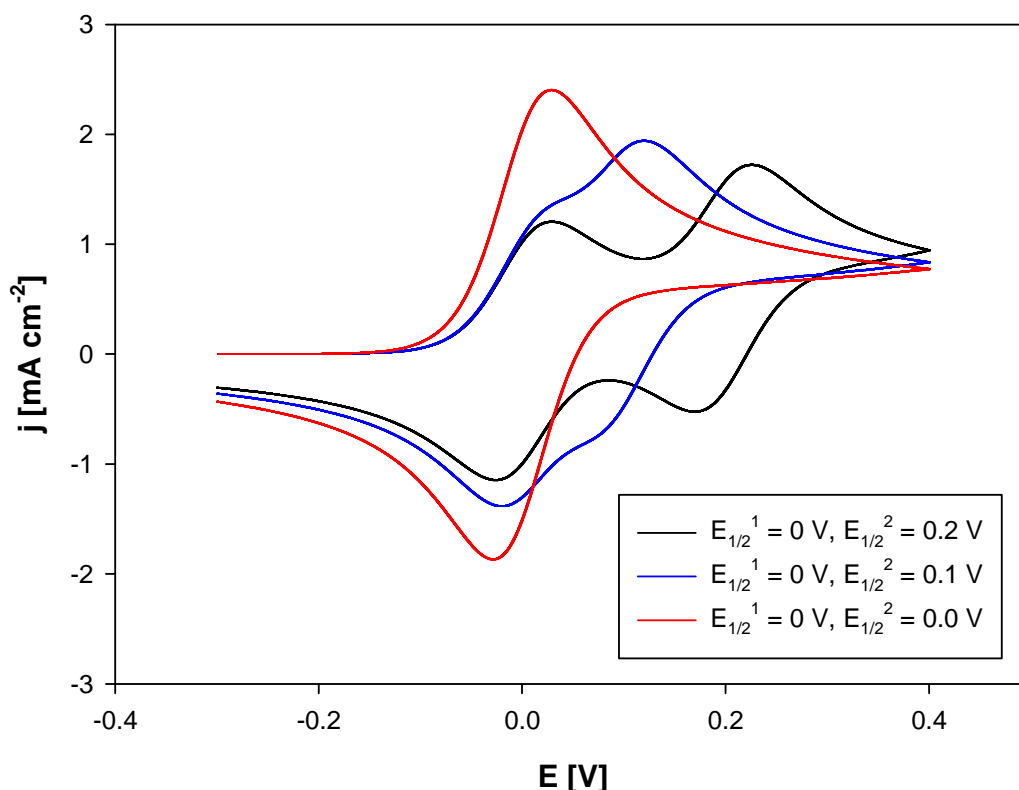
Jak plyne z těchto vztahů, proudová hustota píku je i v případě nevratné elektrodové reakce přímo úměrná $\nu^{1/2}$. Významnou odlišnost od vratného děje však představuje skutečnost, že rovněž potenciál píku je funkcí ν , konkrétně je přímo úměrný jeho logaritmu, jak plyne z rovnice (12).



Obrázek 3: Simulované cyklické voltamogramy pro reakci $R \rightleftharpoons O + ne^-$ $\nu = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{\text{in}} = 0 \text{ V}$, $E_{\text{max}} = 0,4 \text{ V}$, $c_R = 10 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $D_O = D_R = 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{1/2} = 0,2 \text{ V}$; planární elektroda, simulované pro různé hodnoty standardní rychlostní konstanty (k^0).

Zda se reakce jeví jako vratná či nevratná závisí tedy na hodnotě standardní rychlostní konstanty elektrodové reakce k^0 a ν . Při dostatečně vysokých hodnotách k^0 dokáže systém reagovat na měnící se elektrodový potenciál a je blízko stavu rovnováhy daného Nernstovou rovnicí i při vysokých hodnotách ν . Pokud jsou hodnoty k^0 nízké, je

system vyveden z rovnováhy a chová se nevratně i při velmi malých ν . Cyklické voltamogramy na **obrázku 3** odpovídají elektrodovým reakcím s klesající hodnotou k^0 , tj. přechodu od voltamogramu vratného děje k nevratnému.



Obrázek 4: Simulované cyklické voltamogramy pro 2 nezávislé vratné elektrodové reakce $R_1 \rightleftharpoons O_1 + ne^-$, $R_2 \rightleftharpoons O_2 + ne^-$
 $\nu = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{\text{in}} = -0,3 \text{ V}$, $E_{\text{max}} = 0,4 \text{ V}$, $c_{\text{R}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $D_{\text{O}} = D_{\text{R}} = 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $k^0 = 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, planární elektroda, $E_{1/2}^1 = 0 \text{ V}$, simulované pro různé hodnoty $E_{1/2}^2$.

V praxi se samozřejmě nesečkáváme jen s vratnými a nevratnými a systémy. Nacházíme také velké množství systémů, jejichž chování nelze označit jako vratné ani plně nevratné. To však již přesahuje rozsah tohoto stručného úvodního textu.

Počet píků ve voltamogramu obecně charakterizuje počet elektrodových reakcí či, v případě jejich provázanosti, počet kroků v reakčním mechanismu. Jak je však patrné z **obrázku 4**, nemusí být za každých okolností jednotlivé elektrodové děje na voltamogramu patrné. V případě, že redukční potenciály dvou dějů jsou si velmi blízké, jsou tyto děje obtížně rozlišitelné a jejich studium pomocí cyklické voltametrie je prakticky nemožné.

Experimentální část

Cyklická voltametrie

V této práci se budeme zabývat studiem chování elektroaktivní látky rozpuštěné v objemu elektrolytu. Obecně může jít o poměrně komplikovaný problém. Vedle transportu elektroaktivní látky k povrchu elektrody a její reakce se zde můžeme setkat s celou řadou dalších dějů, které průběh vlastní elektrodové reakce výrazně komplikují. Jedná se například o předřazenou či následnou chemickou reakci, adsorpci/desorpci elektroaktivní látky, tj. reaktantu, produktu či meziprojektu. Uvedené děje mohou navíc probíhat nejen v sérii za sebou, ale také paralelně. Síla cyklické voltametrie spočívá v tom, že je schopná řadu těchto dějů přímo identifikovat. Zabývat se budeme roztokem jodidu draselného.

Úkoly

1. Připravte 200 ml $0,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl.
2. Sestavte experimentální celu a naplňte ji připraveným elektrolytem (100 ml).
3. Změřte polarizační křivku v mezích potenciálu 0 až 1000 mV vs. SCE při rychlosti posuvu potenciálu $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (*Doporučený rozsah proudu 100 μA*)
4. Do roztoku základního elektrolytu přidejte pevný KI ($c_{\text{KI}} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
5. Změřte polarizační křivku v mezích potenciálu 0 až 1000 mV vs. SCE, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*)

Diskutujte význam jednotlivých proudových píků.

6. Proveďte sérii měření při $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$:
 - a. 0 až 400 mV vs. SCE (*Doporučený rozsah proudu 1 mA*).
 - b. 0 až 600 mV vs. SCE (*Doporučený rozsah proudu 1 mA*).
 - c. 0 až 800 mV vs. SCE (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

d. 0 až 1000 mV vs. SCE (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

e. 0 až 1200 mV vs. SCE (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

Diskutujte vzájemnou příslušnost jednotlivých oxidačních a redukčních píků.

7. Proved'te sérii měření při potenciálech v okolí prvního elektrodového děje:

a. 0 až 750 mV vs. SCE, $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

b. 0 až 750 mV vs. SCE, $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

c. 0 až 750 mV vs. SCE, $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

d. 0 až 750 mV vs. SCE, $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

e. 0 až 750 mV vs. SCE, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

f. 0 až 750 mV vs. SCE, $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

g. 0 až 750 mV vs. SCE, $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 10 mA*).

h. 0 až 750 mV vs. SCE, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (*Doporučený rozsah proudu 1 mA*).

Protokol

1. Napište úvod o cyklické voltametrii (princip, vratné/nevratné systémy, chemické reakce...).
2. Do jednoho grafu vynesete cyklické voltamogramy naměřené v rámci úkolů 3 a 5. Popište jednotlivé elektrodové reakce a případné chemické reakce a diskutujte rozdíl mezi těmito voltamogramy.
3. Do jednoho grafu vynesete cyklické voltamogramy naměřené v rámci úkolů 6.a – 6.e a popište, k čemu dochází v jednotlivých voltamogramech.
4. Do jednoho grafu vynesete cyklické voltamogramy naměřené v rámci úkolů 7.a–7.h a diskutujte vratnost reakce.

5. Do grafu vynesete vhodně zvolenou závislost proudových hustot oxidačních píků (z úlohy 7) na rychlosti posuvu potenciálu ($v^{0,5}$).
6. Do grafu vynesete vhodně zvolenou závislost potenciálů oxidačních píků (z úlohy 7) na rychlosti posuvu potenciálu ($\log(v)$).
7. Posud'te, při jakých rychlostech posuvu potenciálu se oxidační elektrodová reakce chová vratně a nevratně. Rozhodnutí odůvodněte.
8. a. V případě, že jde o vratnou reakci, určete difúzní koeficient Γ v elektrolytu D_L .
b. V případě, že jde o reakci nevratnou, určete koeficient přenosu náboje oxidační reakce α_A a poté určete difúzní koeficient Γ v elektrolytu D_L .

Pozn.: Součástí grafu je i popis os grafu s uvedením správných jednotek ☺.

Seznam symbolů

c	molární koncentrace	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$
D	difúzní koeficient	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
E	elektrodový potenciál	$[\text{V}]$
j	proudová hustota	$[\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$
k	rychlostní konstanta elektrodové reakce	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
n	počet elektronů vyměňovaný při elektrodové reakci	$[-]$
R	univerzální plynová konstanta	$[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
T	absolutní (termodynamická) teplota	$[\text{K}]$
v	rychlost posuvu potenciálu	$[\text{V}\cdot\text{s}^{-1}]$
α	koeficient přenosu náboje	$[-]$
τ	čas	$[\text{s}]$

Dolní index

τ	funkce času
o	oxidovaná látka
r	redukováná látka
p	veličina se vztahuje k proudovému píku
x	funkce vzdálenosti od povrchu elektrody
in	hodnota veličina v čase $\tau = 0 \text{ s}$
max	maximální hodnota dané veličiny
A	veličina se vztahuje k oxidačnímu (anodickému) ději
C	veličina se vztahuje k redukčnímu (katodickému) ději

Horní index

A	veličina se vztahuje k oxidačnímu (anodickému) ději
C	veličina se vztahuje k redukčnímu (katodickému) ději
*	koncentrace v objemu elektrolytu