

KONSTRUKČNÍ TYPY PEVNÝCH ELEKTROD VE VOLTAMETRICKÉ ANALÝZE

Ideální elektrodový materiál.....

- Vysoká elektrická vodivost
- Tvrdost a trvanlivost
- Homogenní mikrostruktura povrchu
- Reprodukovatelné chemické, elektrochemické a elektrické vlastnosti
- Chemická inertnost
- Nízký a stabilní základní proud
- Morfologická a mikrostructurní stabilita v širokém potenciálovém okně
- Rychlá kinetika přenosu náboje (elektron, proton) pro široké spektrum redoxních systémů
- Snadná výroba, obrábitelnost, nízká cena

Vlastnosti pevných elektrod

- Využitelný potenciálový rozsah (potenciálové okno)
- Příčiny depolarizace na okrajích potenciálového okna
- Kinetika přenosu náboje
- Mechanické vlastnosti
- Čištění elektrodového povrchu
 - Mechanické – alumina
 - Elektrochemické

Rtuťové vs. pevné elektrody

- Hg elektrody
 - malý potenciálový rozsah v anodické oblasti
 - Malá mechanická stabilita
- Pevné elektrody
 - Široký potenciálový rozsah v anodické oblasti
 - Vysoká mechanická stabilita
 - Použití v průtoku

Specifika pevných elektrod

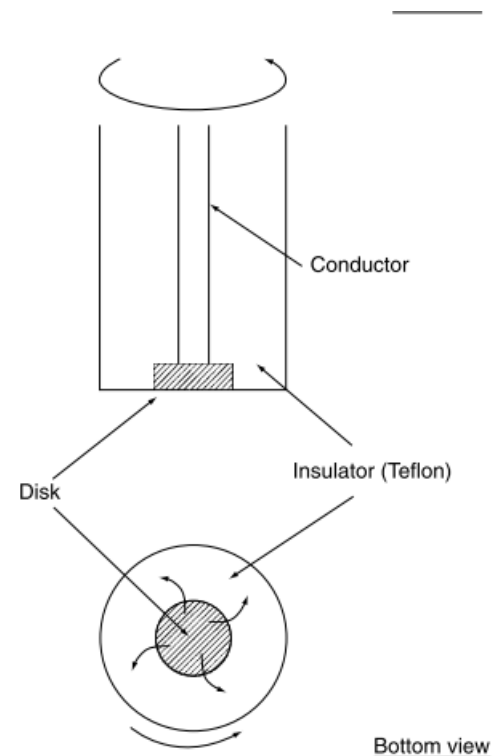
- Heterogenní povrch – závislost signálu na stavu povrchu
- Čištění elektrodového povrchu
 - Mechanické – alumina, samet
 - Elektrochemické
 - Cyklická voltametrie ve vhodném základním elektrolytu
 - Vkládání potenciálových pulsů
 - Termické
 - Elektrody na bázi uhlíku

Vzhled pevných elektrod

- Diskové (rotující)
- Disková rotující s prstencem
- Drátkové (vláknové), plíškové
- Tubulární

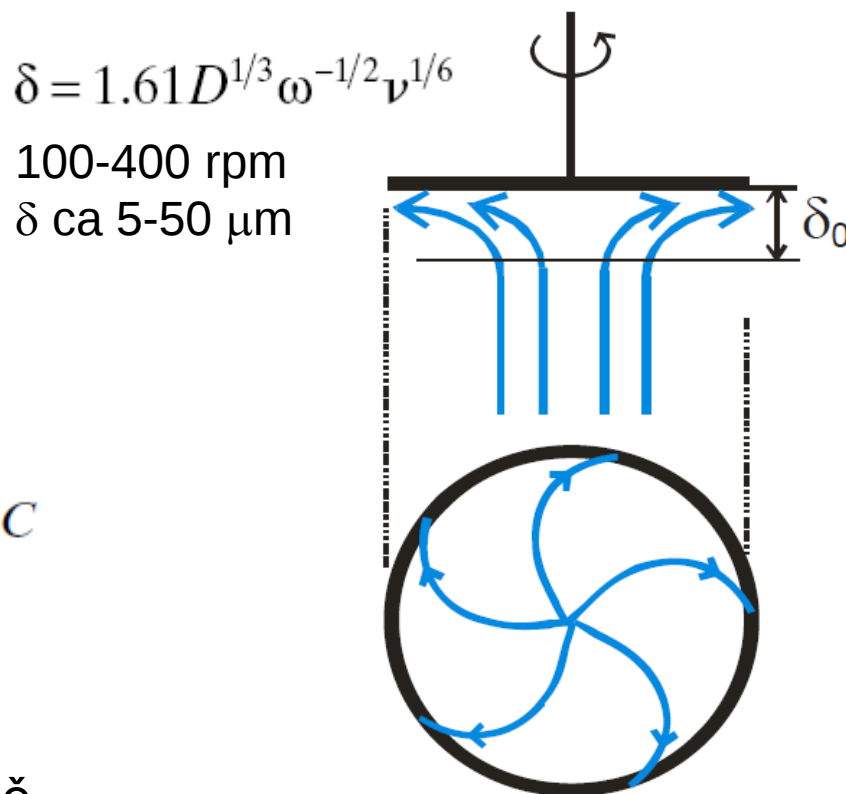
Vzhled pevných elektrod

- Disková (rotující, stacionární)
 - Tělo elektrody: Teflon, Kel-F (chlorotrifluoroethylen)
 - Rotující disková elektroda (RDE) ze zlata, platiny či skelného uhlíku je nejobvyklejší verze elektrody pro voltametrii
 - Průměr disku typicky 1-10 mm



Rotační diskové elektrody (RDE)

- Konstrukce a používání
- Vliv úhlové rychlosti $\omega = 2\pi f$
- Ilkovičova rovnice: $i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$
vs.
- Levičova rovnice: $i_l = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$
- A...plocha elektrody
- ν ...kinematická viskozita
- Látkový transport k rotující diskové elektrodě



konvekce (vyvolaná rotací disku – dominantní transportní proces v hloubi roztoku)

difuze (řídí transport látky v těsné blízkosti povrchu elektrody)

Rotační diskové elektrody (RDE)

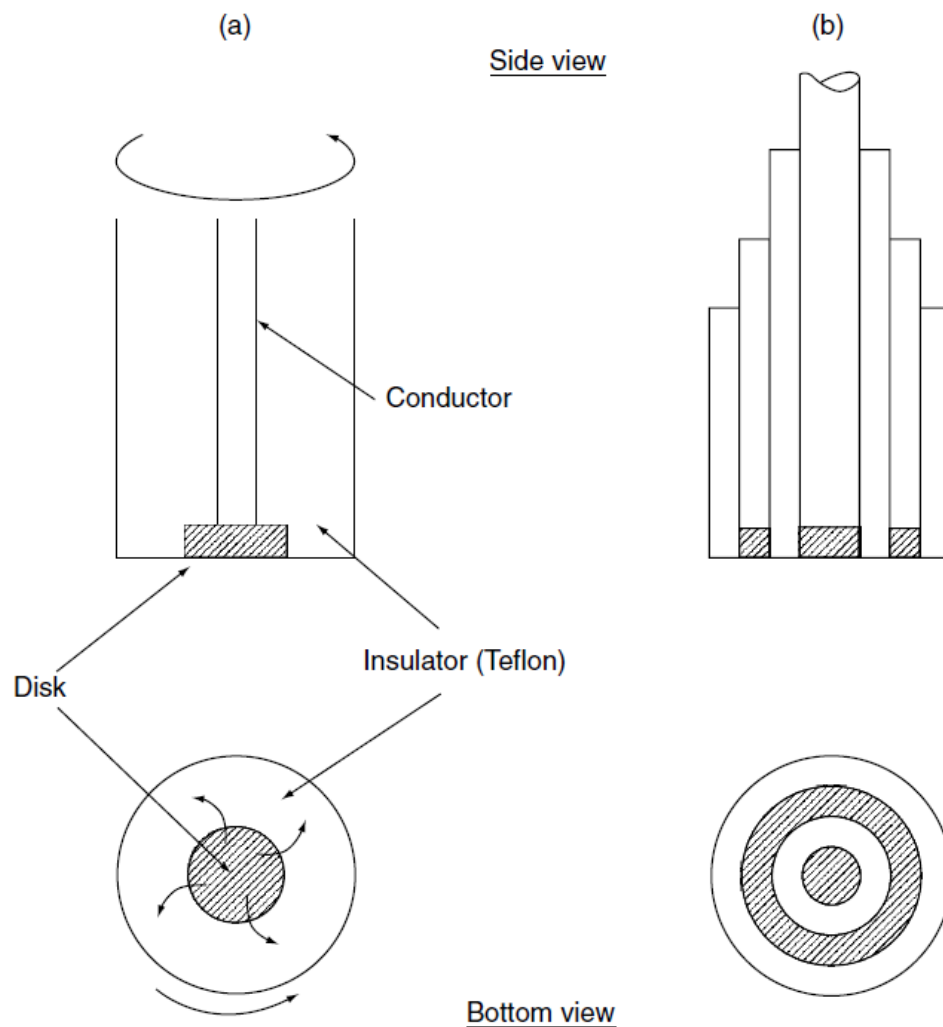


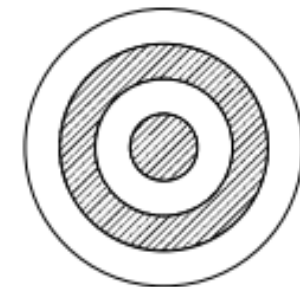
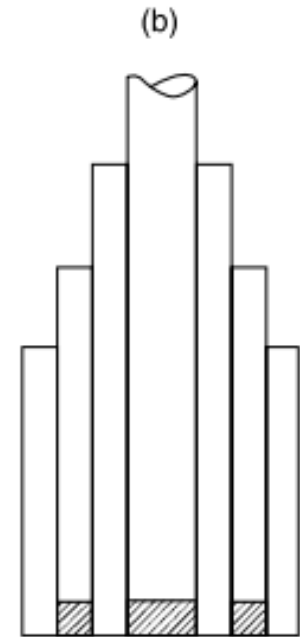
Figure 4.9 Rotating disk (a) and ring-disk (b) electrodes.

Viskozita

Látka	Viskozita η (Ns/m ²)
voda	0,001
benzín	0,00053
etanol (líh)	0,0012
glycerín	1,48
olej	0,00149

Látka	Kinematická viskozita ν (m ² /s)
voda	$1,06 \cdot 10^{-6}$
benzen	$7,65 \cdot 10^{-6}$
benzín	$7,65 \cdot 10^{-7}$
glycerín	$1,314 \cdot 10^{-3}$
chloroform	$3,89 \cdot 10^{-6}$
nitrobenzen	$1,72 \cdot 10^{-5}$
topný olej	$5,2 \cdot 10^{-5}$
motorový olej	$9,4 \cdot 10^{-5}$
rtuť	$1,16 \cdot 10^{-7}$
petrolej	$2,06 \cdot 10^{-6}$

RRDE



- Disková rotující elektroda s prstencem (RRDE)
 - Na diskové elektrodě dochází k reakci, produkty jsou monitorovány na prstencové elektrodě. Tyto elektroaktivní plochy mohou pracovat při odlišném potenciálu
 - Studium mechanismu elektrodové reakce
 - Charakterizace:
 - Sběrná účinnost $N = I_R / I_D$
 - Konstanta stínění $S = I_R / (I_R)^0$

Příklad

Example 4.1 A rotating ring–disk electrode (1600 rpm) yields a disk current of $12.3\mu\text{A}$ for the oxidation of a $2 \times 10^{-3}\text{M}$ potassium ferrocyanide solution. Calculate the reduction current observed at the surrounding ring using a $6 \times 10^{-3}\text{M}$ potassium ferrocyanide solution and a rotation speed of 2500 rpm ($N = 0.33$).

Solution From the Levich equation, (4.5), one can calculate first the disk current under the new conditions:

$$i_D/12.3 = K \times (6 \times 10^{-3}) \times (2500)^{1/2} / K \times (2 \times 10^{-3}) \times (1600)^{1/2}$$
$$i_D = 46.125\mu\text{A}$$

Then, from Eq. (4.8), we can solve for the ring current:

$$i_R = -Ni_D = -0.33 \times 46.125 = -15.221\mu\text{A}$$

Mikroelektrody

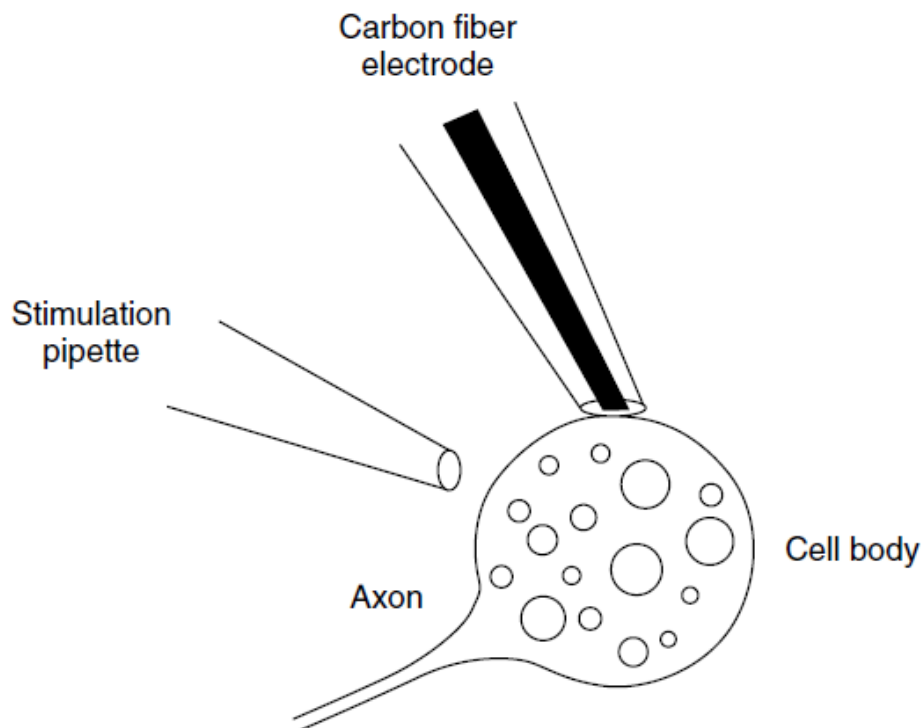


Figure 4.25 Experimental setup for monitoring dopamine release by exocytosis, from a cell body. The microelectrode and glass capillary (containing the chemical stimulant) are micromanipulated up to the cell body. (Reproduced with permission from Ref. 113.)

Review: Štulík K., Amatore Ch., Holub K., Marecek V., Kutner W.: Pure Appl. Chem., 72, 1483–1492 (2000).

Elektrody na bázi uhlíkového vlákna

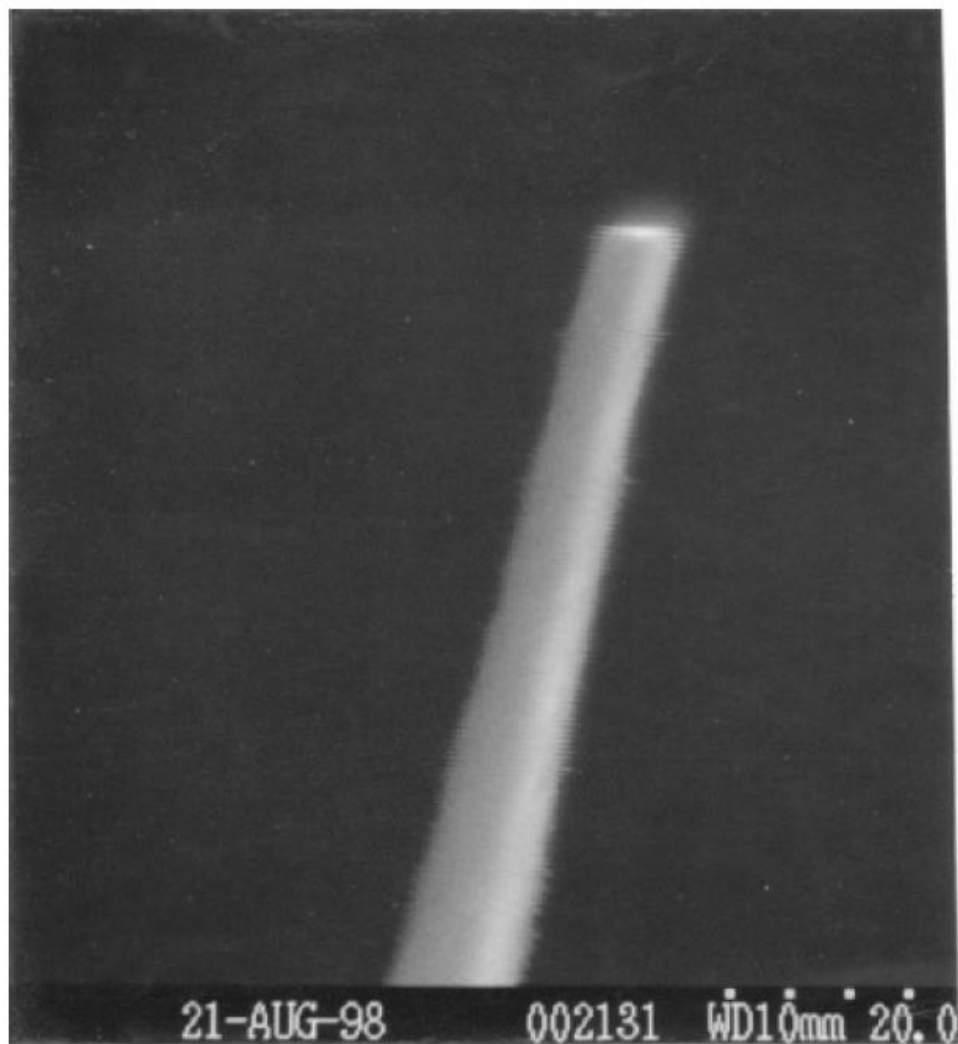
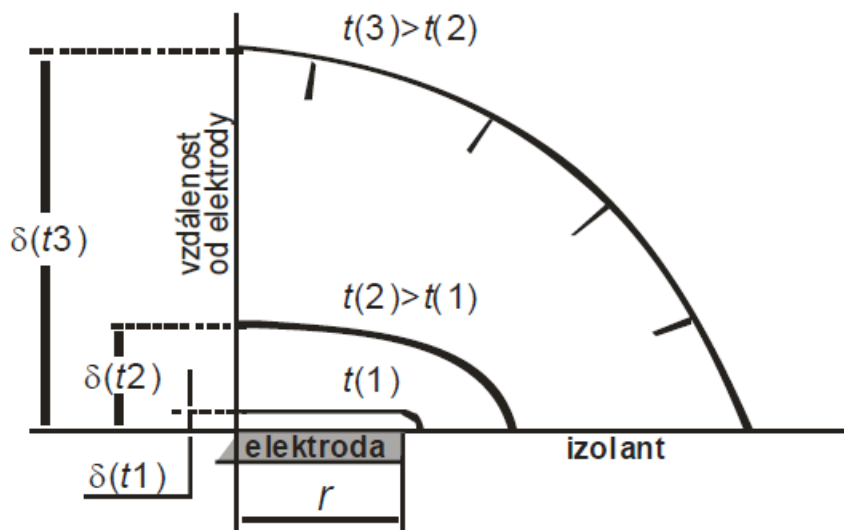


Figure 4.11 Scanning electron image of a carbon fiber electrode.

Mikroelektrody

Mikroelektrody pro voltametrická a ampérometrická měření

mikroelektrody jsou využívány pro své malé rozměry a charakteristický látkový transport.



Schema vývoje tloušťky difúzní vrstvy s dobou elektrolýzy u diskové elektrody v nemíchaném roztoku.

čas $t(1)$ - $\delta \ll r$, chování elektrody vyhovuje modelu lineární difúze, analytický signál, limitní proud s časem klesá k nule a odpovídá rovnici:

$$I = nFADc^0/\delta.$$

čas $t(3)$ - $\delta \gg r$, elektroda se chová jako elektroda za podmínek sférické difúze a limitní proud jí tekoucí dosahuje stacionární (nenulové) hodnoty,

$$I \approx nFADc^0/r.$$

Mikroelektrody

Mikroelektrodou je jakákoli elektroda, jejíž charakteristický rozměr je za aktuálních experimentálních podmínek podstatně menší než je tloušťka difúzní vrstvy. Je zřejmé, že čím bude rozměr elektrody menší, tím dříve ke splnění podmínky $\delta \gg r$ dojde, viz tabulka

Poloměr elektrody, μm	Doba dosažení stavu $\delta=10r$, s
100	400
10	4
1	0,04

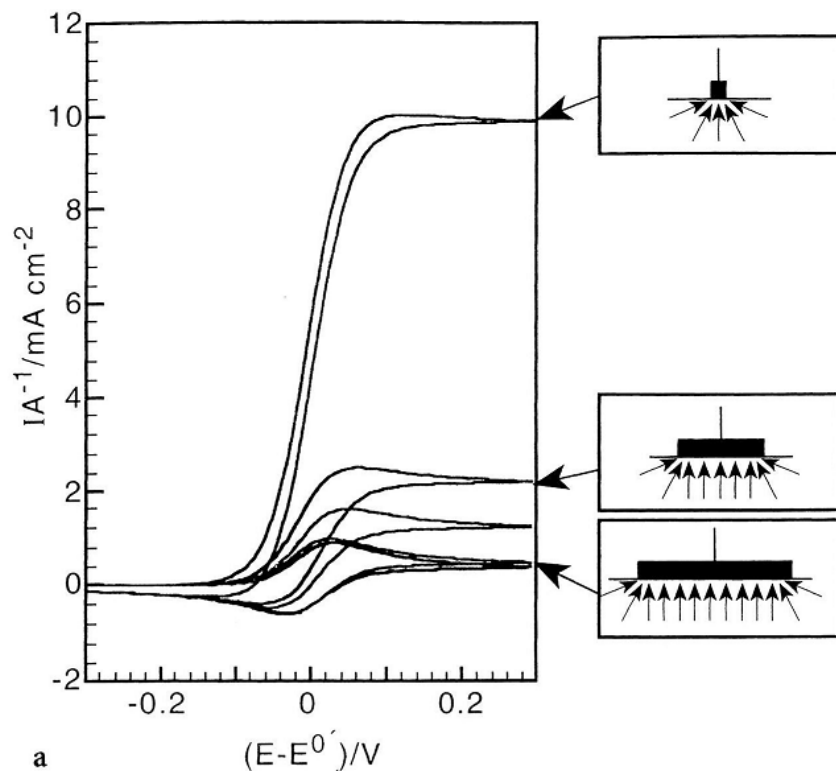
Vlastnosti a použití mikroelektrod:

- elektrochemická detekce v malých prostorech;
- detekce je možná v málo vodivých médiích;
- S/N roste s klesajícím rozměrem elektrody ($S \approx r$, $N \approx r^2$);
- limitní (stacionární) proud teče mikroelektrodou i při rychlé změně potenciálu;
- proudy tekoucí soubory mikroelektrod jsou větší než suma proudů tekoucích jednotlivými mikroelektrodami.

Příprava mikroelektrod:

- vodivá vlákna (kov, uhlík) zatavená v kapiláře;
- litografie, vakuové napařování kovu;
- disperse malých částic vodivého materiálu (uhlík) v izolačním pojidle;
- rtuťové mikroelektrody.

Mikroelektrody



$$i_L = 2nFDcd$$

i_L je nezávislý na v

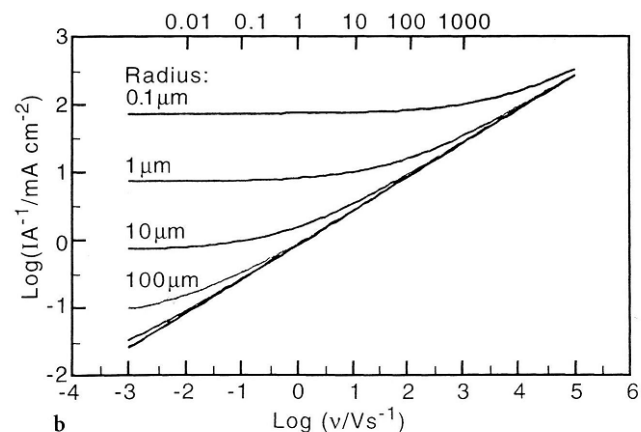
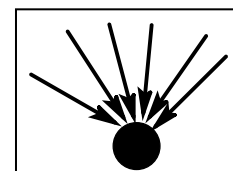
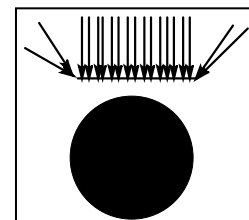


Fig. 11.13 a, b. a Effect of the electrode geometry on the shape of reversible cyclic voltammograms and schematic drawings of the corresponding transition from a planar semi-infinite to a spherical diffusion. b Plot of the peak or limiting current vs scan rate for different electrode radii assuming $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Converging diffusional flux

$$I = nFADc_0 \left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r} \right)$$

$$\delta = \sqrt{2\pi Dt}$$



Mikroelektrody

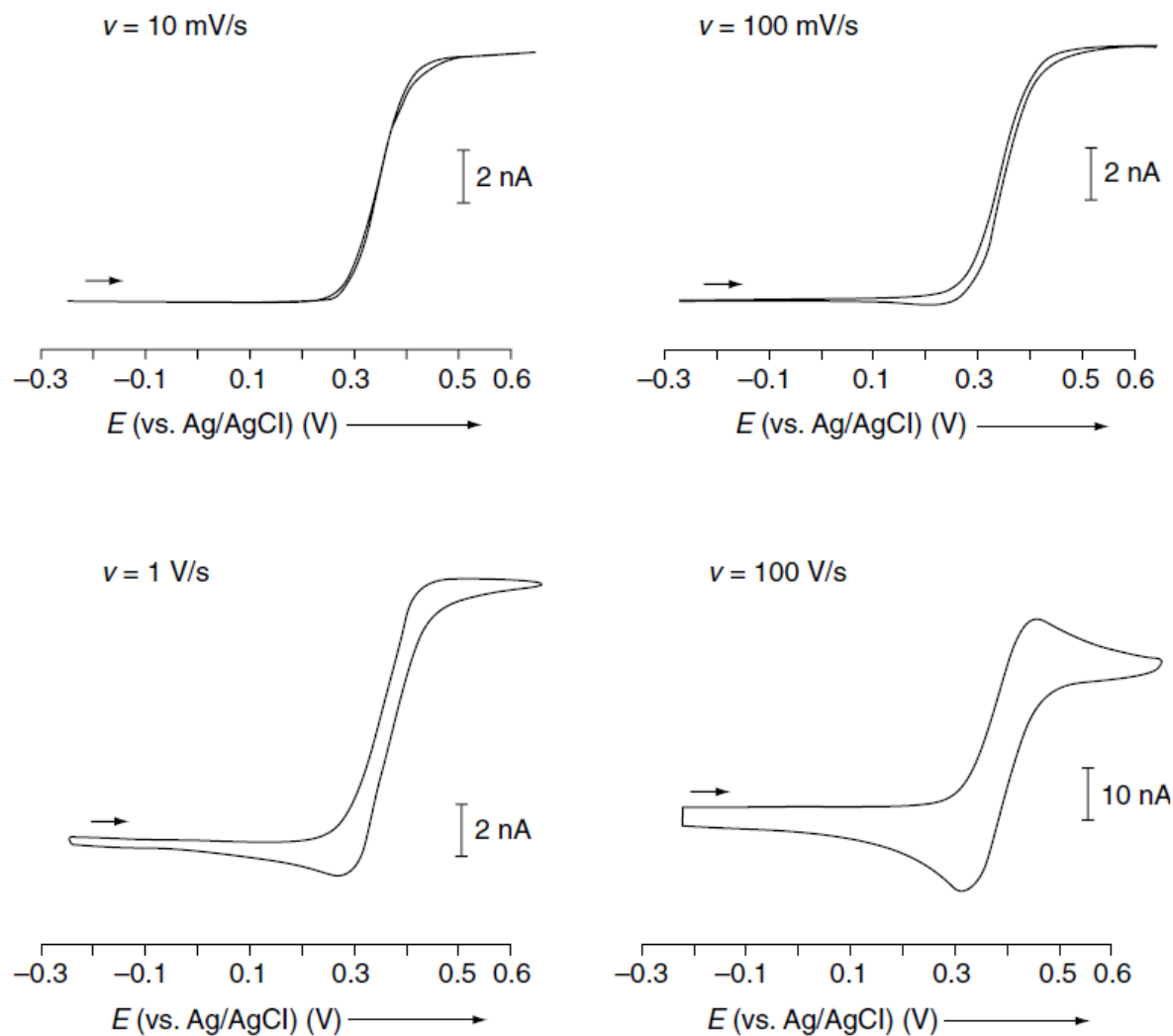


Figure 4.26 Cyclic voltammograms for the oxidation of ferrocene at a 6- μm platinum microdisk at different scan rates. (Reproduced with permission from Ref. 116.)

Mikroelektrody

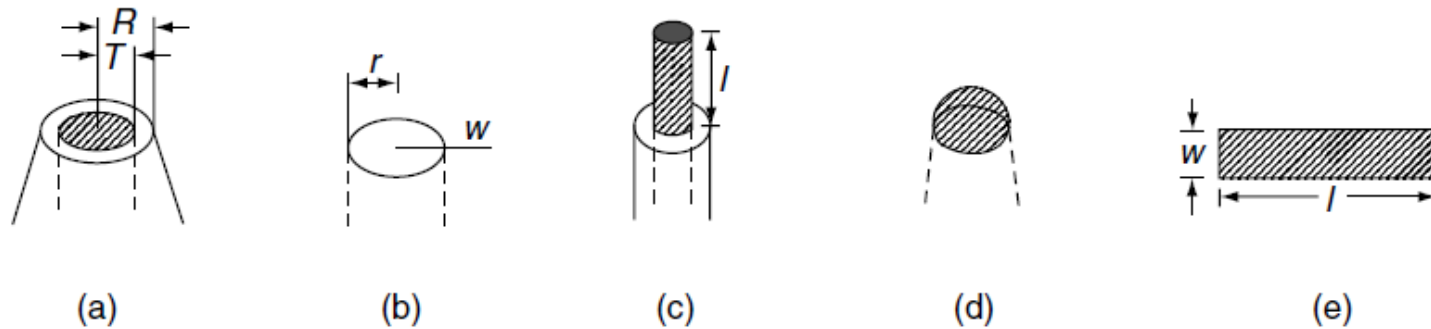
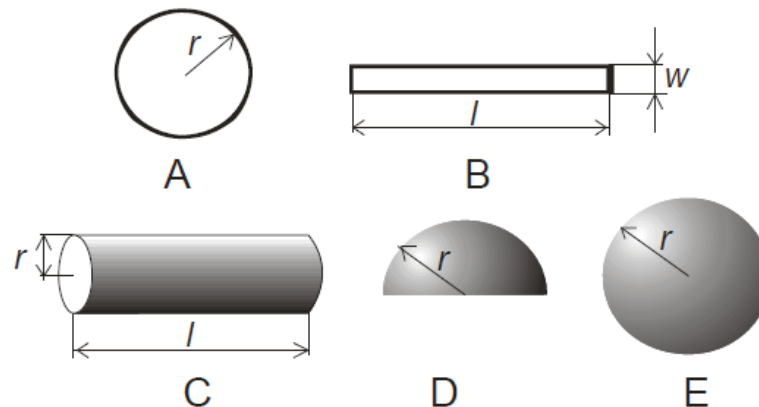


Figure 4.28 Common configurations of microelectrodes.

Základní typy mikroelektrod:

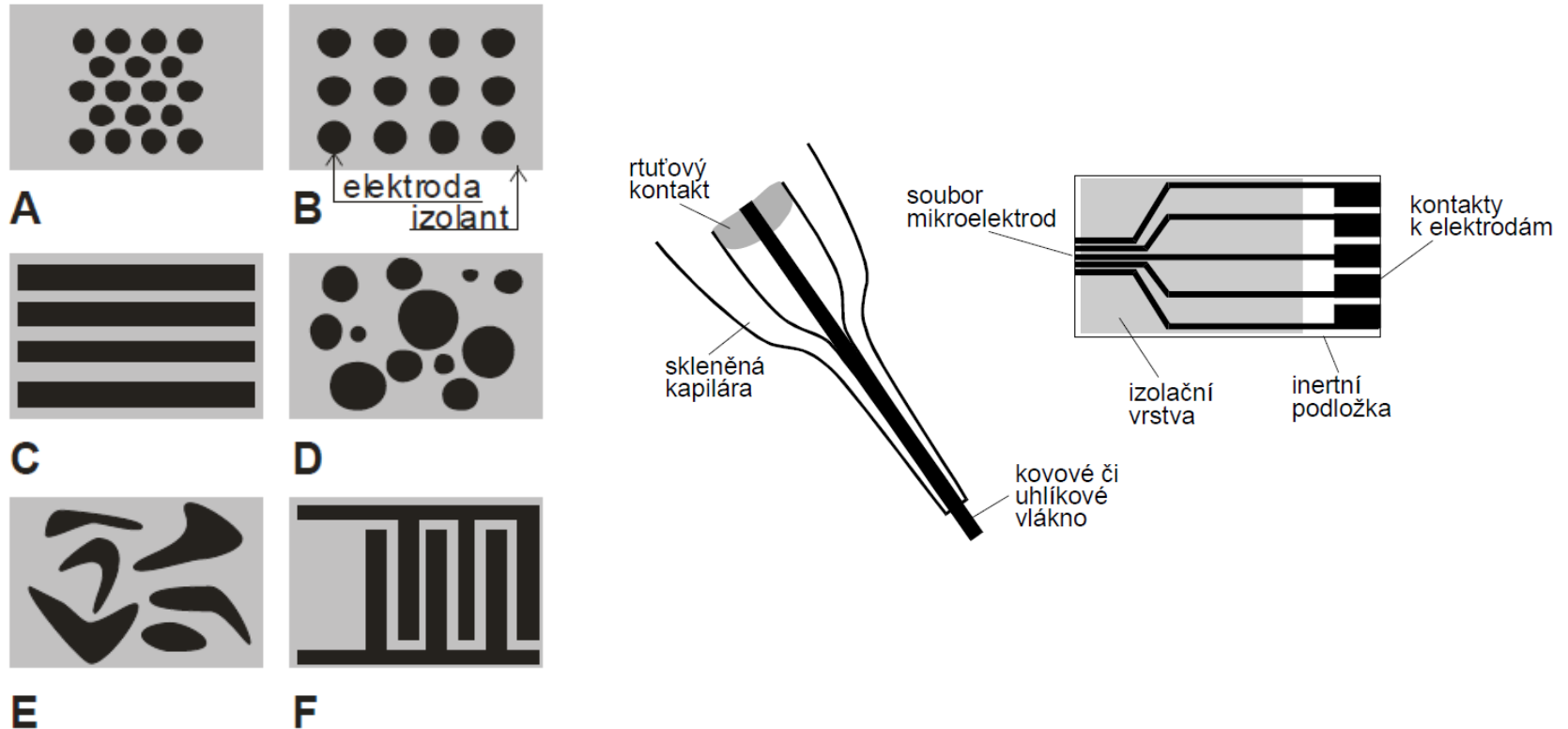


rovinné: A-disk, B-pásek

prostorové: C-válec (vlákno), D-hemisféra, E-koule.

Soubory mikroelektrod (microelectrode array)

Soubory mikroelektrod:



Základní typy souborů mikroelektrod: periodické soubory tvořené diskovými (A, B) či páskovými (C) elektrodami stejných rozměrů, náhodné soubory tvořené diskovými elektrodami různých rozměrů (D) či elektrodami zcela obecných tvarů (E), prstové mikroelektrody (F).

Soubory mikroelektrod (microelectrode array)

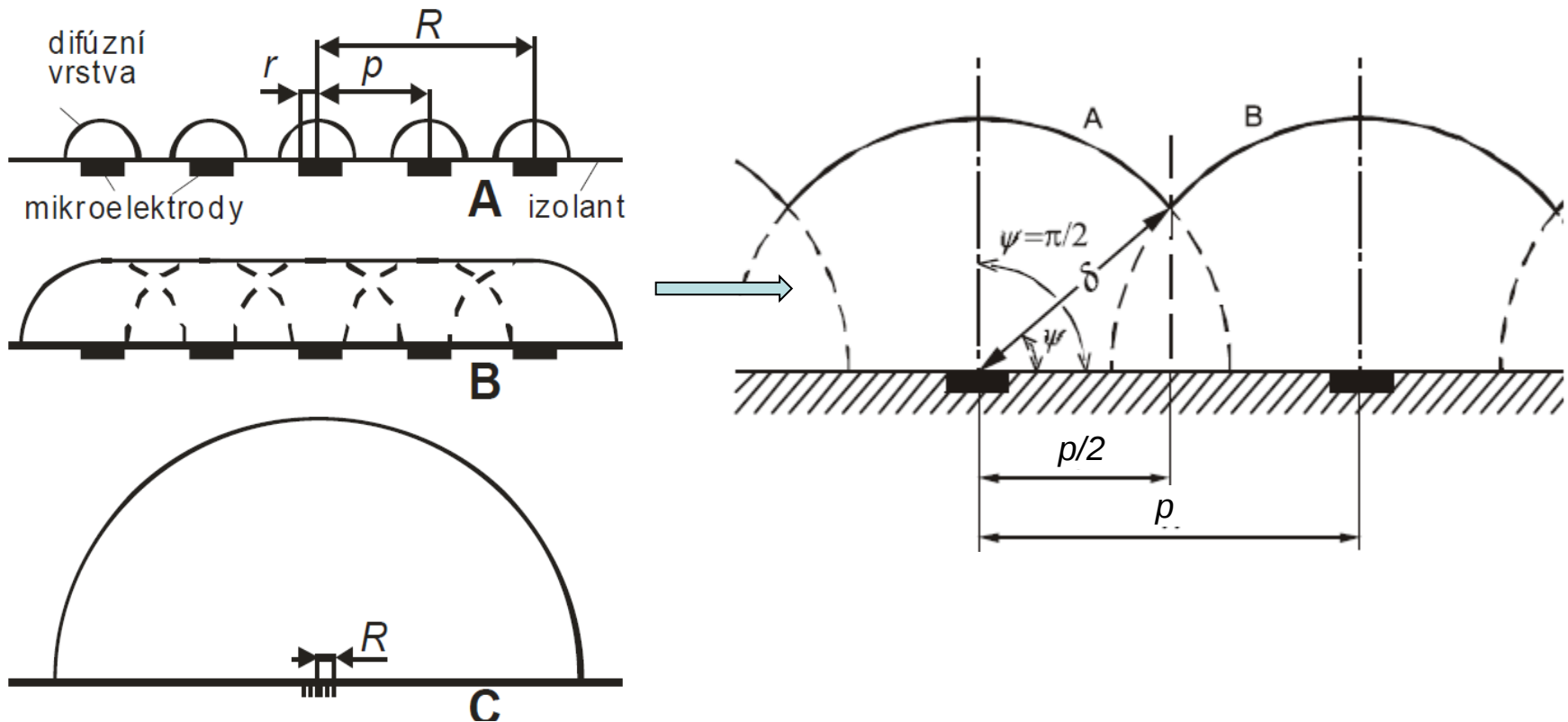


Schéma vývoje difúzní vrstvy u souboru mikroelektrod

A: $\delta < p/2$: samostatné mikroelektrody

B: $\delta > p/2$: částečný překryv difúzních vrstev, celkový proud menší než proud jednotlivých mikroelektrod

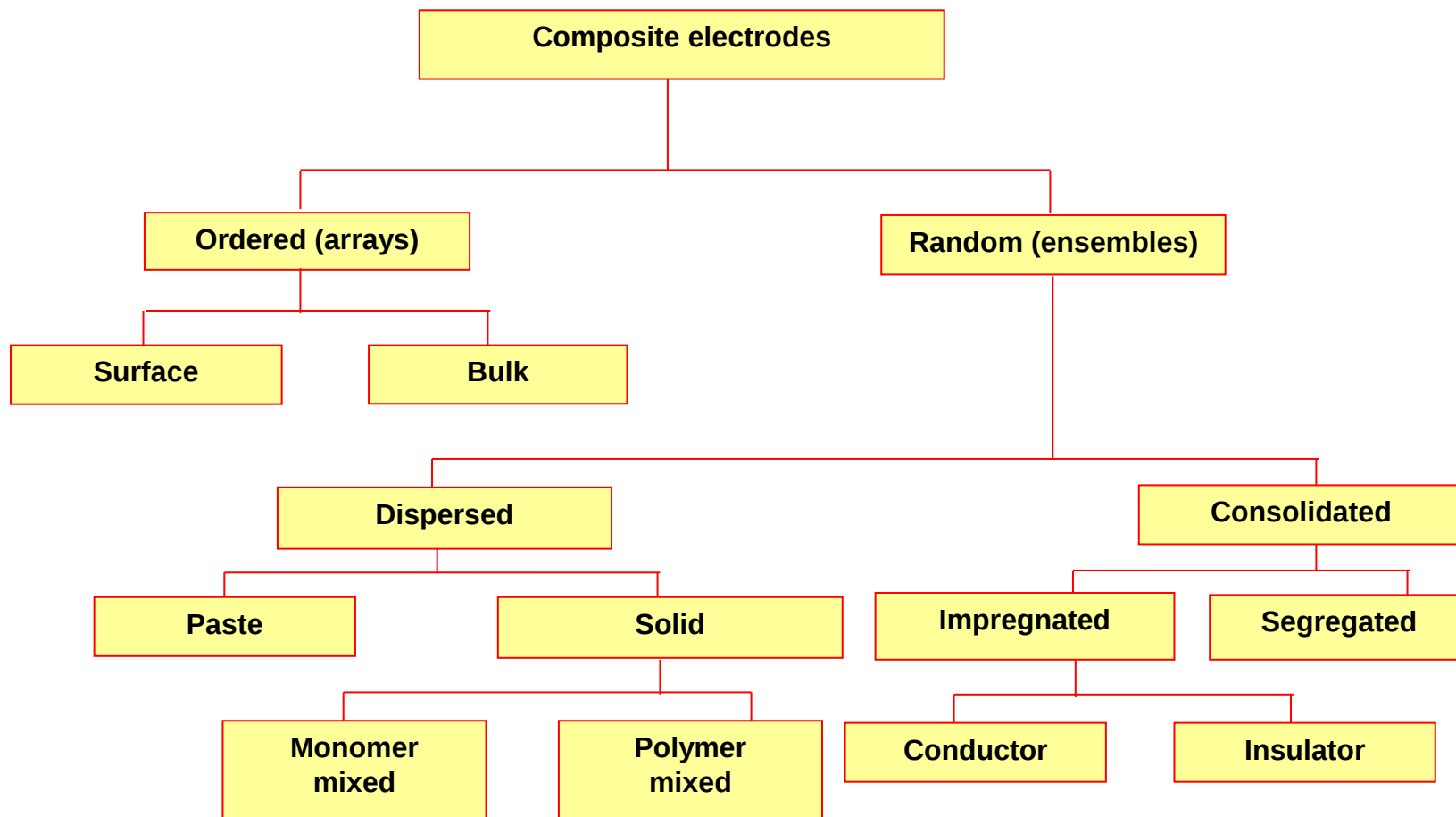
C: $\delta > > p/2$; $\delta > R$ pro $\psi = \pi/2$: absolutní překryv difúzních vrstev; $S \sim$ celková plocha souboru, $N \sim$ plocha mikroelektrod

Kompozitní elektrody

- **Kombinují výhody jednotlivé mikroelektrody a vysoké plochy zajišťující větší proudovou odezvu**
- **Povrch**
 - uniformní (array)
 - nahodilá disperse (ensemble)
- **Příprava**
 - litografické techniky
 - smíchání či stlačení práškového vodiče a izolátoru
 - impregnace porézního vodiče izolantem (např. parafinem)
 - umístění uhlíkových vláken do nevodivého epoxidu
 - depozice vodivého kovu do porézní membrány

Kompozitní elektrody

Klasifikace



Kompozitní elektrody

Složení

➤ Vodivá fáze

- kov (Au, Ag, amalgám)
- materiál na bázi uhlíku (grafit)
- směs

➤ Izolátor

- polymer nebo monomer - polyakrylát, polyvinyl chlorid (PVC), epoxidové pryskyřice, teflon, vinyl acetát, polyester, polyethylen

➤ Vnitřní modifikátor („bulk“)

- Ni/Cu, Mn, Cu₂O, hexakynoželezitan, methylenová modř, ftalocyaniny, Ru[(tpy)(bpy)Cl]PF₆, a jejich směsi

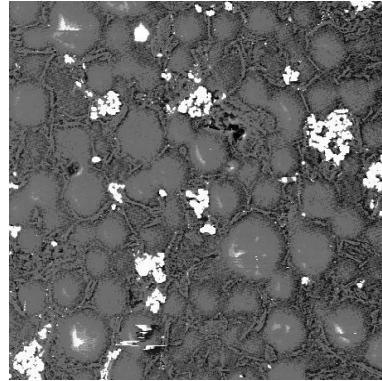
➤ Povrchové modifikace

- Nafion, katalyzátor (např. enzymy (tyrosináza, glukóza oxidáza), Au-Pd, RuO₂, silika gel, grafit)

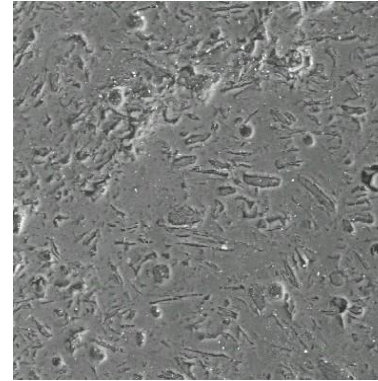
Příklady povrchů pevných kompozitních elektrod (SEM)

Ag powder: 5-10 μm
Graphite: < 50 μm
Polymers: metacrylate resin, epoxy resin

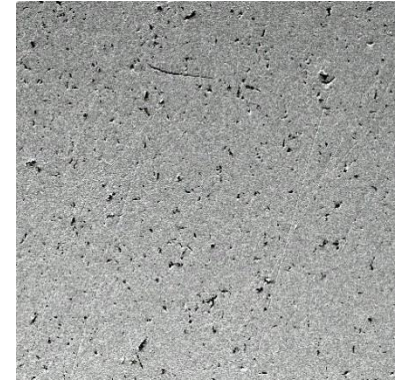
A1



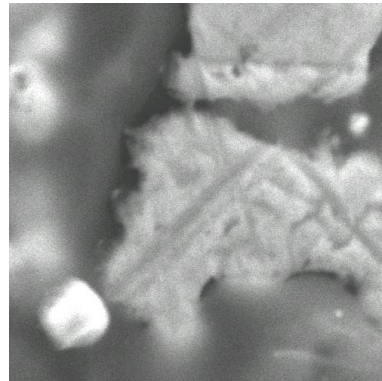
B1



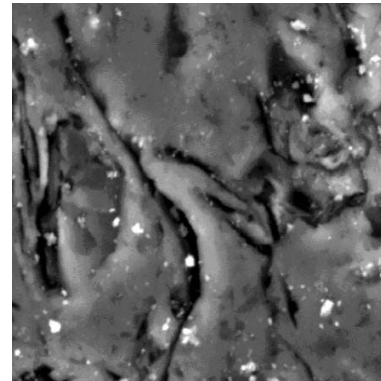
C1



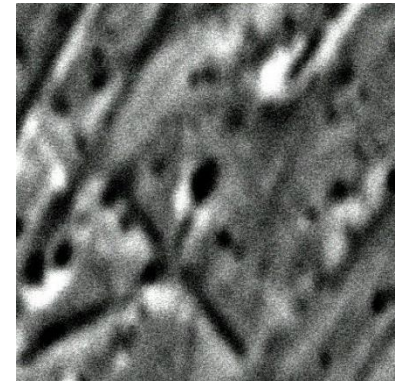
A2



B2



C2



(A) silver solid composite electrodes CAgE20 (Ag: 20 %; C: 20 %; MC: 60 %)

(B) Graphite solid composite electrodes CCE30 (C: 30 %; EP: 70 %)

(C) Metallic silver electrode.

(A1, B1, C1) cuts 800 x 800 μm , (A2, C2), cuts 4 x 4 μm a (B2) cut 40 x 40 μm