

## Παραμετροποίηση της μεθόδου της κυκλικής βολταμετρίας εναλλασσόμενου ρεύματος διαταραχής μεγάλου πλάτους με μετασχηματισμό Fourier (FTacV) για ελεύθερο ηλεκτροενεργό είδος

**Δ. Ζουράρης, Α. Καραντώνης**

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[dimzouraris@mail.ntua.gr](mailto:dimzouraris@mail.ntua.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την ηλεκτροαναλυτική τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας εναλλασσόμενου ρεύματος διαταραχής μεγάλου πλάτους με μετασχηματισμό Fourier (FTacV) για ελεύθερο ηλεκτροχημικά ενεργό είδος. Επιλύεται τόσο μία ημιαναλυτική σχέση για τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα στάδιο όσο και ολόκληρο το πρόβλημα συνοριακών συνθηκών. Εισάγεται η συνθήκη υπό την οποία η τεχνική καθίσταται ανεξάρτητη του ρυθμού σάρωσης και παρουσιάζεται η εξάρτηση των κύριων παρατηρούμενων μεγεθών από το πλάτος διαταραχής και αριθμού μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κινητική και θερμοδυναμική μελέτη ακινητοποιημένων ή ελεύθερων πρωτεϊνών και ενζύμων με κυκλική βολταμετρία καθίσταται συχνά αδύνατη λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης τους καθώς και υπέρθεσης των χωρητικών ρευμάτων. Οι εναλλακτικές μέθοδοι, όπως η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης και η βολταμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος, αντιμετωπίζουν συχνά παρόμοια προβλήματα. Για το λόγο αυτό, έχει γίνει προσπάθεια τα τελευταία χρόνια να αναπτυχθεί μια παραλλαγή της μεθόδου κυκλικής βολταμετρίας γνωστή ως κυκλική βολταμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος διαταραχής μεγάλου πλάτους με μετασχηματισμό Fourier (large amplitude Fourier transform alternate current cyclic voltammetry - FTacV). Βασίζεται στην διαταραχή του κυκλικού βολταμογραφήματος με ένα αρμονικό σήμα μεγάλου πλάτους και σταθερής συχνότητας  $f$ . Αυτή η τεχνική "αποκαλύπτει" τα κρυμμένα φρανταϊκά και καταλυτικά ρεύματα τα οποία διαφορετικά θα ήταν μη ανιχνεύσιμα στην κυκλική βολταμετρία λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των ηλεκτροενεργών ειδών [1-3]. Η τεχνική της FTacV βασίζεται στο μετασχηματισμό Fourier του πρωτογενούς σήματος και μετά σε αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier στους θυσάνους που εμφανίζονται στα ακέραια πολλαπλάσια της συχνότητας διαταραχής, ώστε να προκύψουν οι αντίστοιχες αρμονικές.

### ΗΜΙΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η περίπτωση του αντιστρεπτού ηλεκτροχημικού είδους επιδέχεται ημιαναλυτικής λύσης παρόμοια με αυτή της κυκλικής βολταμετρίας. Συνεπώς η φαρανταϊκή συνιστώσα ενός βολταμογραφήματος εναλλασσόμενου ρεύματος δίνεται από τη Εξ. 1

$$-\frac{n \int_0^{\tau} \psi_F(z)}{\sqrt{\pi} \sqrt{\tau-z}} dz = b(\tau) = \frac{1}{1+e^{n\xi(\tau)}}, \quad (1)$$

όπου  $\psi_F = i / F c_1^* \sqrt{Df}$  το αδιάστατο φαρανταϊκό ρεύμα,  $\tau = ft$  ο αδιάστατος χρόνος,  $n$  ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων,  $b$  η αδιάστατη συγκέντρωση του αναγωγικού είδους στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και  $\xi = \frac{F}{RT} (E - E^0)$  το αδιάστατο δυναμικό

$$\xi(\tau) = \xi_1 - \sigma\tau_R + \sigma|\tau + \tau_1| + a \sin 2\pi\tau \quad (2)$$

για  $0 \leq \tau \leq 2\tau_R$  όπου

$$\tau_R = \frac{|\xi_1 - \xi_R|}{\sigma} \quad (3)$$

όπου  $\xi_1$  το αρχικό δυναμικό,  $\xi_R$  το δυναμικό αναστροφής και  $\sigma = \frac{Fv}{RTf}$  η ταχύτητα σάρωσης.

Θεωρώντας χωρητικότητα διπλοστοιβάδας ανεξάρτητη του δυναμικού η χωρητική συνιστώσα της βολταμετρίας εναλλασσόμενου ρεύματος δίνεται από τη σχέση

$$\psi_c = \mu \left( \sigma \frac{\tau - \tau_R}{|\tau - \tau_R|} + 2\pi a \cos 2\pi\tau \right) \quad (4)$$

όπου  $\mu = \frac{RT\sqrt{f}}{F^2 c_1^* \sqrt{D}}$   $C_{dl}$  η αδιάστατη χωρητικότητα. Επιλύοντας τη Εξ. 1 και λαμβάνοντας υπόψιν ότι το συνολικό ρεύμα είναι άθροισμα του χωρητικού και του φαρανταϊκού ρεύματος και εφαρμόζοντας τον κανόνα του τραπεζιού προκύπτει η Εξ. 5

$$\psi(\tau) = \frac{n^2 \Delta}{2\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \left( \sigma \frac{\tau - \tau_R}{|\tau - \tau_R|} + 2\pi \alpha \cos 2\pi\tau \right)}{\cosh^2 [0.5n(\xi_1 - \sigma\tau_R + \sigma|\tau + \tau_I| + \alpha \sin 2\pi\tau)]} \right. \\ \left. \sum_{j=i} \frac{\sigma \frac{\tau - (jh)^2 - \tau_R}{|\tau - (jh)^2 - \tau_R|} + 2\pi \alpha \cos 2\pi(\tau - (jh)^2)}{\cosh^2 [0.5n(\xi_1 - \sigma\tau_R + \sigma|\tau - (jh)^2 - \tau_R| + \alpha \sin 2\pi(\tau - (jh)^2))]} \right\} \mu \left( \sigma \frac{\tau - \tau_R}{|\tau - \tau_R|} + 2\pi \alpha \cos 2\pi\tau \right) \quad (5)$$

η οποία είναι η ημιαναλυτική λύση του προβλήματος της FTacV.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Λαμβάνοντας υπόψιν τη συσχέτιση μεταξύ του ρεύματος και των άλλων παραγόντων που εμπλέκονται στην αδιάστατη έκφραση του ρεύματος, όπως αυτ που παρουσιάστηκε παραπάνω, (συντελεστής διάχυσης  $D$ , συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος  $c_1^*$  και συχνότητα  $f$ ), οι παράμετροι που μένουν να επηρεάζουν το βολταμμογράφημα είναι οι  $\alpha$  και  $\sigma$  που αντιστοιχούν στο πλάτος της διαταραχής και το ρυθμό σάρωσης. Επίσης υπάρχει εξάρτηση από τη χωρητικότητα και τον αριθμό των ηλεκτρονίων. Όσον αφορά στη χωρητικότητα, η επίδρασή της μπορεί να αγνοηθεί καθώς σε υψηλές αρμονικές τα βολταμμογραφήματα καθίστανται ανεξάρτητα αυτής. Επίσης, όπως θα αναλυθεί παρακάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες, η μέθοδος μπορεί να γίνει ανεξάρτητη της ταχύτητας σάρωσης. Άρα οι παράμετροι που μένουν να επηρεάζουν τα κυρίως παρατηρήσιμα μεγέθη είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων και το πλάτος της διαταραχής. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι 6 πρώτες αρμονικές για  $\alpha = 3.893$  και  $\mu = 1.458 \cdot 10^{-2}$ .

Από την αδιαστατικοποίηση του ρεύματος προκύπτει ότι το ρεύμα είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της συχνότητας και της τετραγωνικής ρίζας του συντελεστή διάχυσης. Η εξάρτηση από τη συχνότητα δείχνει ότι η ένταση των αρμονικών μπορεί να ενισχυθεί αυξάνοντας τη συχνότητα.

Σχετικά με τη σχέση μεταξύ ταχύτητας σάρωσης και συχνότητας, η 5<sup>η</sup> αρμονική του φάσματος ισχύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2(α) για  $f = 6$  Hz,  $A = 0.1$  V για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Για κάθε περίπτωση το βολταμμογράφημα εναλλασσόμενου ρεύματος αντιστοιχεί σε μία αντιστρεπτή δράση με πάρα πολύ μεγάλη  $k^0$ . Όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης τόσο αυξάνεται και το πλάτος του θυσάνου της 5<sup>ης</sup> αρμονικής. Η ανάλυση του φάσματος ισχύος καθίσταται προβληματική όταν δύο θύσανοι αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται, κάνοντας έτσι τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier γύρω από μία αρμονική αδύνατο. Στο Σχήμα 2(β) η ελάχιστη συχνότητα για την οποία η 5<sup>η</sup> και η 6<sup>η</sup> αρμονική δεν αλληλεπικαλύπτονται παρίσταται διαγραμματικά ως προς την ταχύτητα σάρωσης. Η κλίση της γραμμής τάσης υπολογίζεται στα  $30.1 \text{ V}^{-1}$ . Συνεπώς μία προτεινόμενη συνθήκη ώστε η μέθοδος να είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας σάρωσης για αρμονικές έως και την 5<sup>η</sup> είναι

$$f \geq 0.77 \frac{F}{RT} v \quad (6)$$

Στη παραπάνω ανάλυση θεωρείται ότι το πλάτος του θυσάνου είναι ανεξάρτητο του πλάτους και της συχνότητας διαταραχής. Στο Σχήμα 2(γ) η 5<sup>η</sup> αρμονική παρουσιάζεται για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης υπό τις ίδιες συνθήκες. Είναι εμφανές ότι εφόσον οι θύσανοι δεν αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους, δεν υπάρχει κάποια διαφορά στα βολταμμογραφήματα που προκύπτουν από την ανάλυση για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης.

Εφόσον ισχύει η Εξ. 6, οι εναπομείναντες παράμετροι που επηρεάζουν τα κυρίως παρατηρούμενα μεγέθη (ένταση κορυφών, πλάτος στα μισά του μέγιστης έντασης για τις περιττές αρμονικές και δυναμικό κορυφής για τις άρτιες αρμονικές) των κυρίαρχων κορυφών είναι το πλάτος  $\alpha$  και ο αριθμός ηλεκτρονίων  $n$ . Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η επίδραση του  $\alpha$  στην κυρίαρχη κορυφή. Το σχήμα 3(α) αντιστοιχεί για  $n = 1$  ενώ το 3(β) για  $n = 2$ .

Για  $n = 1$  οι αρμονικές πάνω από τη 2<sup>η</sup> και έως την 6<sup>η</sup> παρατηρούνται για  $\alpha$  μεγαλύτερο του 1.95 και

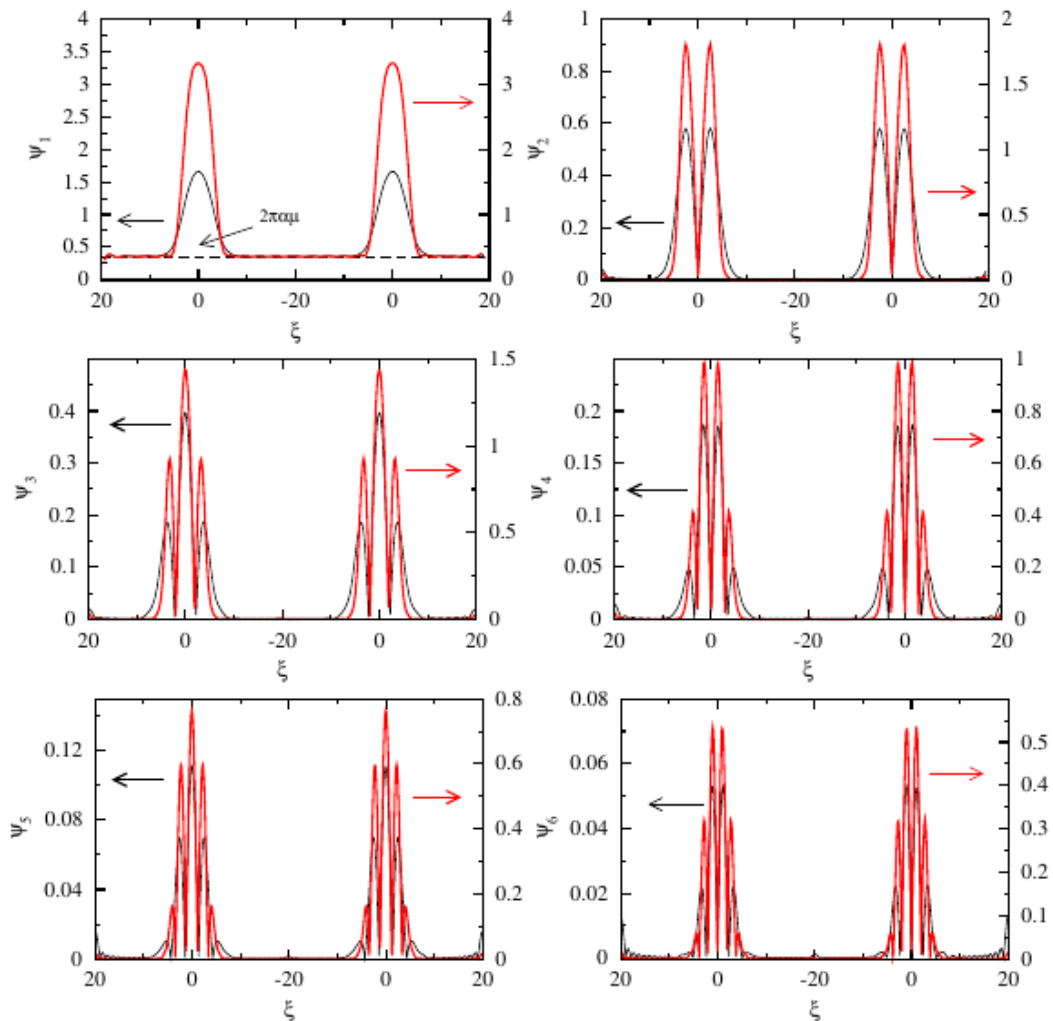
ενισχύονται αρκούτως δραστικά στην περιοχή από 3.12 έως 9.73 που αντιστοιχούν σε τιμές πλάτους 80 με 250 mV στους 298.15 K. Περαιτέρω αύξηση του  $\alpha$  για όλες τις αρμονικές τείνει σε κορεσμό.

Για  $n = 2$  οι αρμονικές πάνω από την 2<sup>η</sup> και έως την 6<sup>η</sup> εντοπίζονται για  $\alpha$  μεγαλύτερο ή ίσο του 0.77 και ενισχύονται αρκούτως δραστικά από 1.95 έως 7, που αντιστοιχούν σε τιμές πλάτους 50 με 180 mV στους 298.15 K. Για μεγαλύτερα πλάτη παρατηρείται κορεσμός στην αύξηση της έντασης του ρεύματος για περαιτέρω αύξηση του  $\alpha$ .

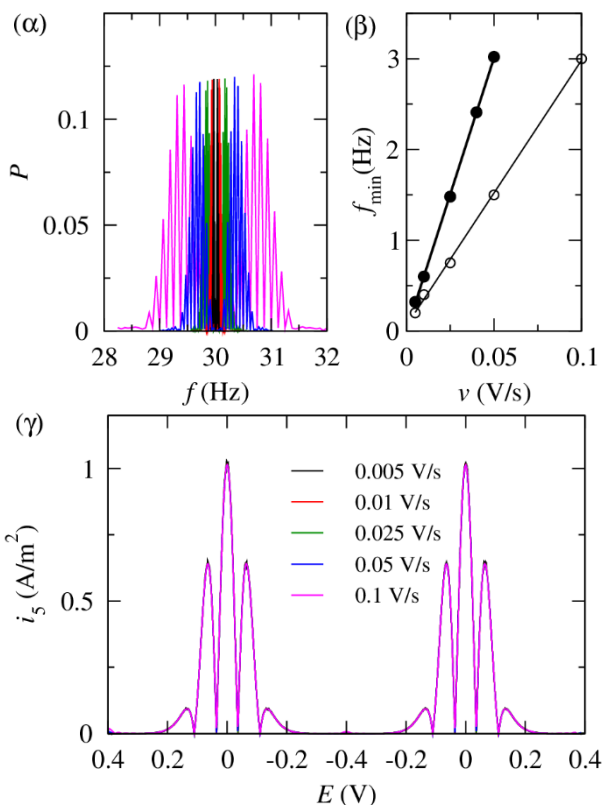
Για  $h > 2$ , όπου  $h$  η τάξη της αρμονικής, στην περιοχή όπου το πλάτος ενισχύεται σημαντικά με αύξηση του  $\alpha$ , η μεταβολή της αδιάστατης έκφρασης του ρεύματος ακολουθεί μία σιγμοειδή τάση η οποία μπορεί να προσαρμοστεί ικανοποιητικά από μια ποικιλία αναλυτικών σχέσεων, όμως για την περιοχή όπου οι τιμές του  $\alpha$  αυξάνουν σημαντικά, η εξάρτηση μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση (7)

$$\ln(\psi_{p,h}) = a_{n,h} - \frac{b_{n,h}}{a} \tag{7}$$

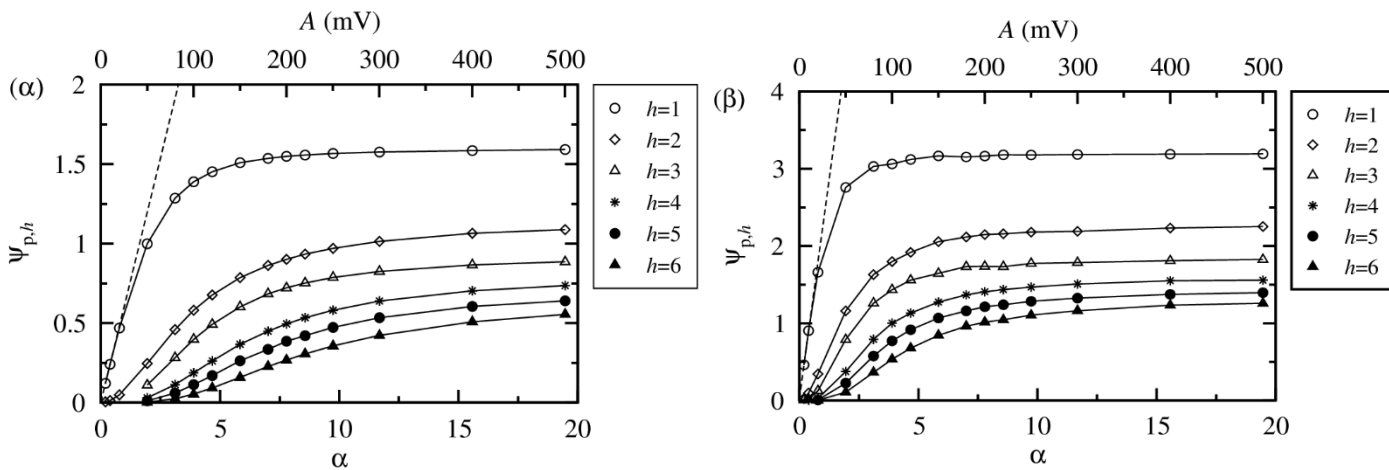
Όπου  $a_{n,h}$  και  $b_{n,h}$  σταθερές που εξαρτώνται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων  $n$  και την τάξη της αρμονικής  $h$ . Οι αντίστοιχες τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σε περίπτωση που η μέθοδος εφαρμόζεται σε όρια εκτός από αυτών όπου ισχύει η Εξ. 7 η ένταση των κορυφών προκύπτει από τα διαγράμματα του Σχήματος 3.



**Σχήμα 1.** Αδιάστατες αρμονικές για  $\alpha = 3.893$ ,  $\mu = 1.458 \times 10^{-2}$ ,  $n = 1$  (µαύρο),  $n = 2$  (κόκκινο)



**Σχήμα 2.** Επίδραση ταχύτητας σάρωσης. (α) Φάσμα ισχύος βολταμμογραφημάτων *ac* γύρω από τα 30 Hz (5<sup>η</sup> αρμονική) (β) ελάχιστη συχνότητα ως προς ταχύτητα σάρωσης και (γ) 5<sup>η</sup> αρμονική για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Τιμές παραμέτρων  $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $A = 100 \text{ mV}$ ,  $c_1^* = 1 \text{ mM}$ ,  $k^0 = 100 \text{ m/s}$ ,  $E^0 = 0 \text{ V}$ ,  $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $n = 1$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ .

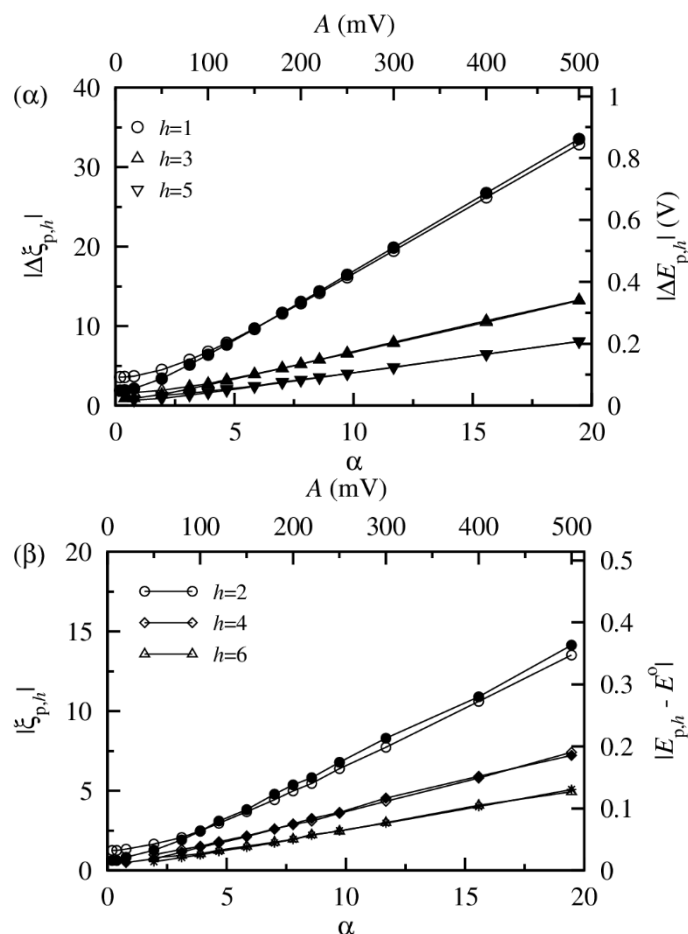


**Σχήμα 3.** Μέγιστο κορυφής για  $\mu = 0$  συναρτήσεως του πλάτους διαταραχής για διαφορετικό αριθμό μεταφερόμενων ηλεκτρονίων (α)  $n = 1$  (β)  $n = 2$ .

**Πίνακας 1.** Τιμές παραμέτρων σχέσης 7

<b>h</b>	<b><math>a_{1,h}</math></b>	<b><math>b_{1,h}</math></b>	<b><math>a_{2,h}</math></b>	<b><math>b_{2,h}</math></b>
2	0.3470±0.0085	3.480±0.042	0.9960±0.0075	1.611±0.012
3	0.298±0.022	4.80±0.11	0.950±0.021	2.344±0.035
4	0.283±0.016	7.631±0.07	0.850±0.025	3.439±0.043
5	0.280±0.020	9.602±0.097	0.861±0.022	4.477±0.036
6	0.288±0.012	12.483±0.057	0.670±0.078	5.22±0.13

Το πλάτος στα μισά του μεγίστου για τις μονές κορυφές είναι ένα ακόμα κυρίως παρατηρούμενο μέγεθος. Οι τιμές για τις περιττές αρμονικές σε συνάρτηση με το  $\alpha$  παρουσιάζονται στο σχήμα 4(α). Για τις άρτιες αρμονικές το δυναμικό της κύριας κορυφής είναι το αντίστοιχο παρατηρούμενο μέγεθος. Οι τιμές για τις άρτιες αρμονικές σε συνάρτηση με το  $\alpha$  παρουσιάζονται στο σχήμα 4(β).



**Σχήμα 4.** Πλάτος στα μισά του μεγίστου για την κυρίαρχη κορυφή για περιττές αρμονικές (α) δυναμικό κορυφής για κύρια κορυφή άρτιων αρμονικών (β) συναρτήσεσι του  $\alpha$  για  $\mu=0$ . Κενά σύμβολα για  $n=1$  και γεμάτα σύμβολα για  $n=2$

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξήχθη μία ημιαναλυτική λύση για τους υπολογισμούς που συνδέονται με την μέθοδο της FTacV για αντιστρεπτή οξειδοαναγωγή ενός ελεύθερου χημικού είδος. Η ημιαναλυτική λύση επαληθεύθηκε από την επίλυση του πλήρους συνοριακού προβλήματος. Τα κύρια παρατηρούμενα μεγέθη υπολογίστηκαν και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα

- Η ημιαναλυτική λύση μπορεί να αναπαράγει σε μικρό υπολογιστικό χρόνο με μία σχετικά απλή επαναληπτική σχέση τα βολταμμογραφήματα
- Η ανεξαρτησία από την ταχύτητα σάρωσης προκύπτει από τη σχέση  $f \geq 0.77 \frac{F}{RT} v$
- Το ρεύμα μεταβάλλεται γραμμικά με τη ρίζα της συχνότητας διαταραχής
- Η περιοχή έντονης μεταβολής με το πλάτος διαταραχής είναι 80 με 220 mV για δράση ενός ηλεκτρονίου, ενώ 20 με 150 mV για δράση 2 ηλεκτρονίων.
- Το πλάτος στα μισά της κυρίαρχης κορυφής για τις περιττές αρμονικές και το δυναμικό της κυρίαρχης κορυφής για τις άρτιες αρμονικές μεταβάλλονται με την αύξηση του πλάτους διαταραχής.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα  
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,  
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Adamson, A. N. Simonov, M. Kierzek, R. A. Rothery, J. H. Weiner, A. M. Bond, A. Parkin. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 112 (2015) 14506–14511.
- [2] D. Zouraris, M. Dimarogona, A. Karnaouri, E. Topakas, A. Karantonis. Bioelectrochem. 124 (2018) 149–155.
- [3] G. P. Stevenson, C.-Y. Lee, G. F. Kennedy, A. Parkin, R. E. Baker, K. Gillow, F. A. Armstrong, D. J. Gavaghan, A. M. Bond. Langmuir 28 (2012) 9864–9877.