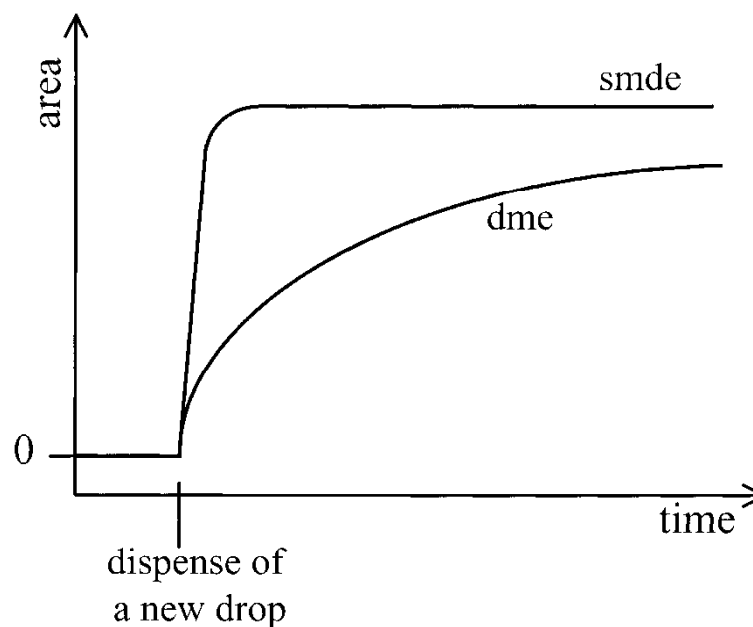


Impulzus voltammetria

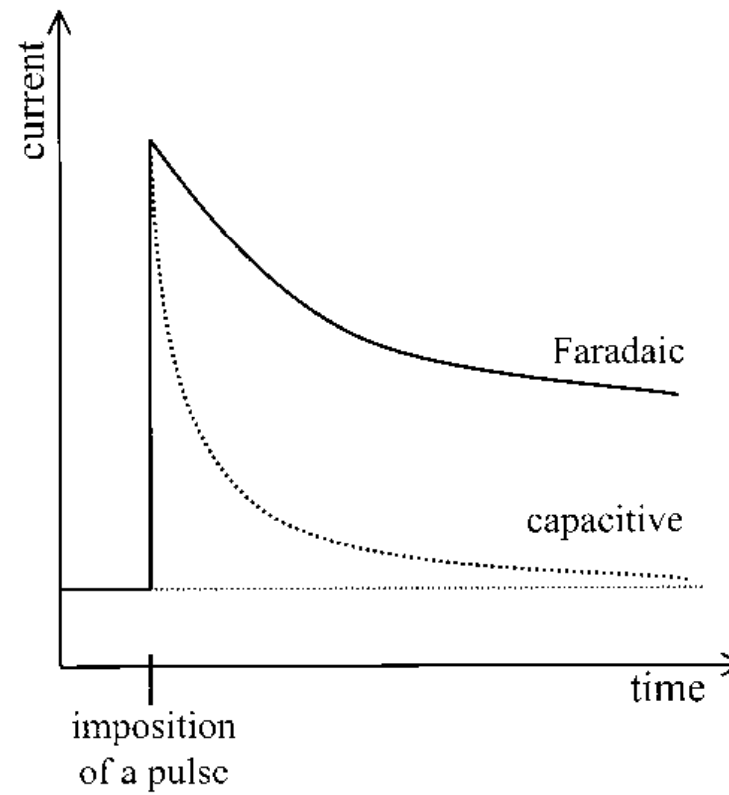
Barker 1958: potenciálimpulzusok alkalmazása és az áram mérése minden egyes impulzus végén, 1970-, majd 1990- nagy fejlődés az elektronika változásával. Cél: kedvező arány elérése a kapacitív és a Faraday-áram között

DME – dropping mercury electrode –csepegő higanyelektród (pulse polarography)
SMDE – static mercury drop electrode, sztatikus higanycsepp-elektród
HMDE – hanging mercury drop electrode, függő higanycsepp-elektród
MFE – mercury film electrode

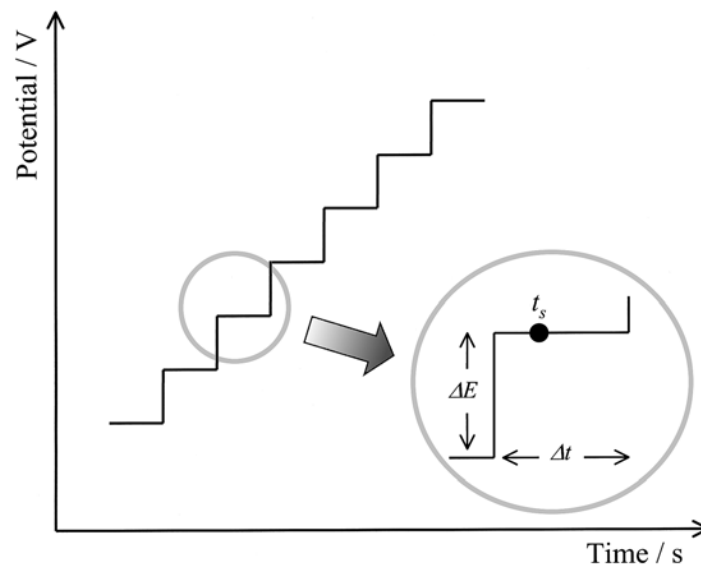


Nemcsak Hg-ra érvényes, lehet más fém vagy grafit is, amit impulzus voltammetriában alkalmazunk.

A kapacitív (töltő-) áram és a Faraday-áram változása az impulzus után



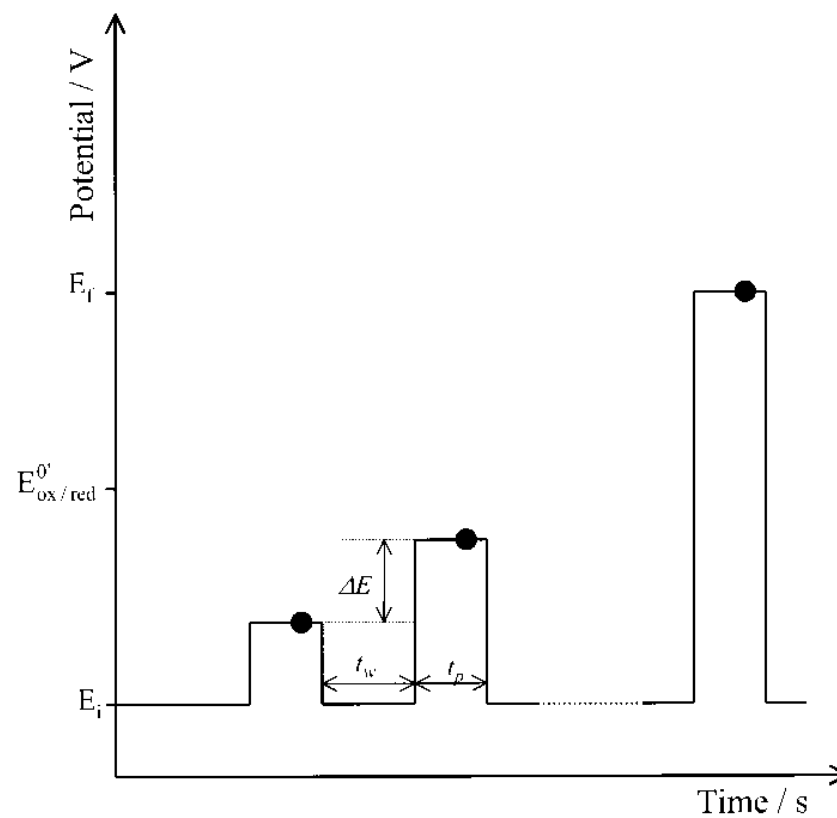
Staircase voltammetry (Lépcsős voltammetria) (SV)



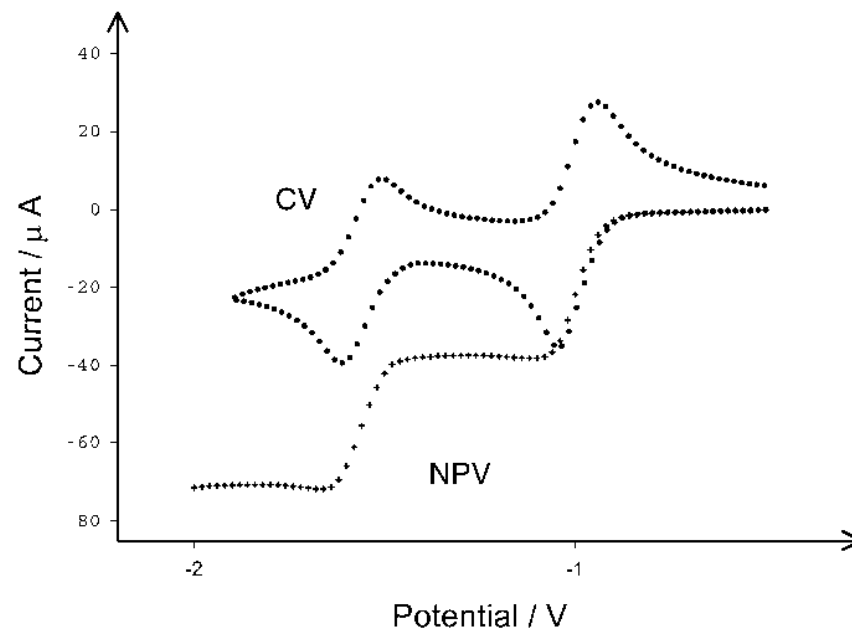
t_s – mintavételezési idő (sampling time), Δt – impulzus szélesség,
 ΔE – az impulzus nagysága

A válaszfüggvény hasonló a ciklikus voltammetriájéhez

Normal pulse voltammetry (normál impulzus voltammetria)



CV és NPV összehasonlítása



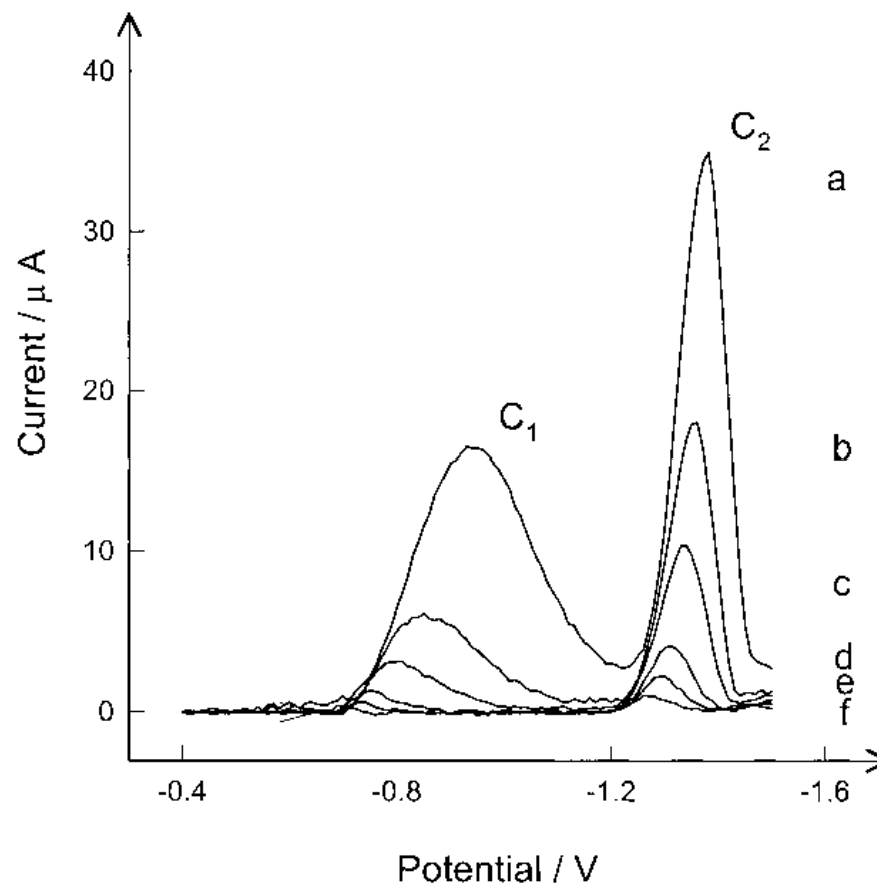
$$E_{1/2} = E_c^{\oplus} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}} \right)^{1/2}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \left(\frac{i_{\text{lim}} - i}{i} \right)$$

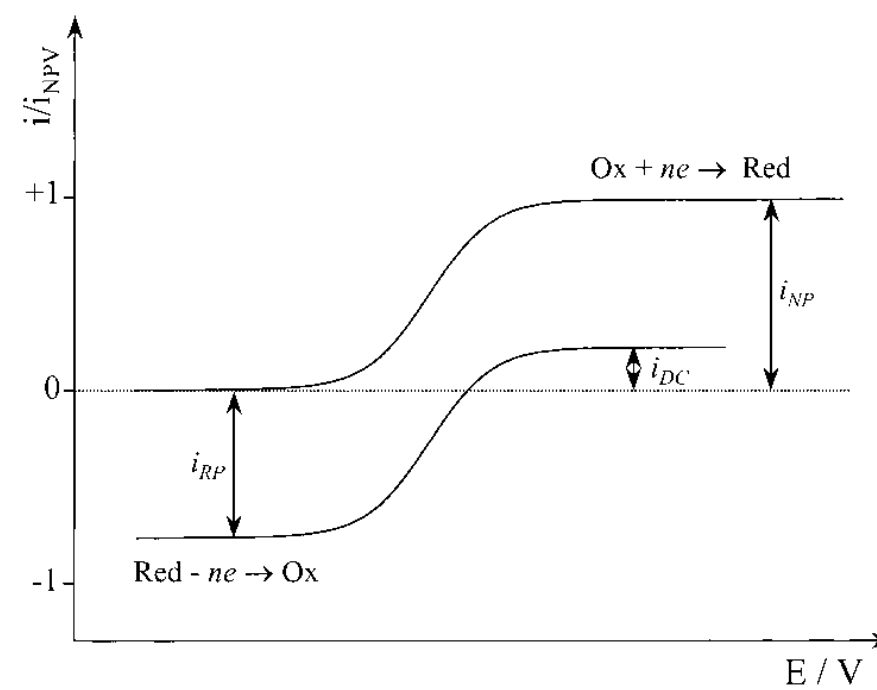
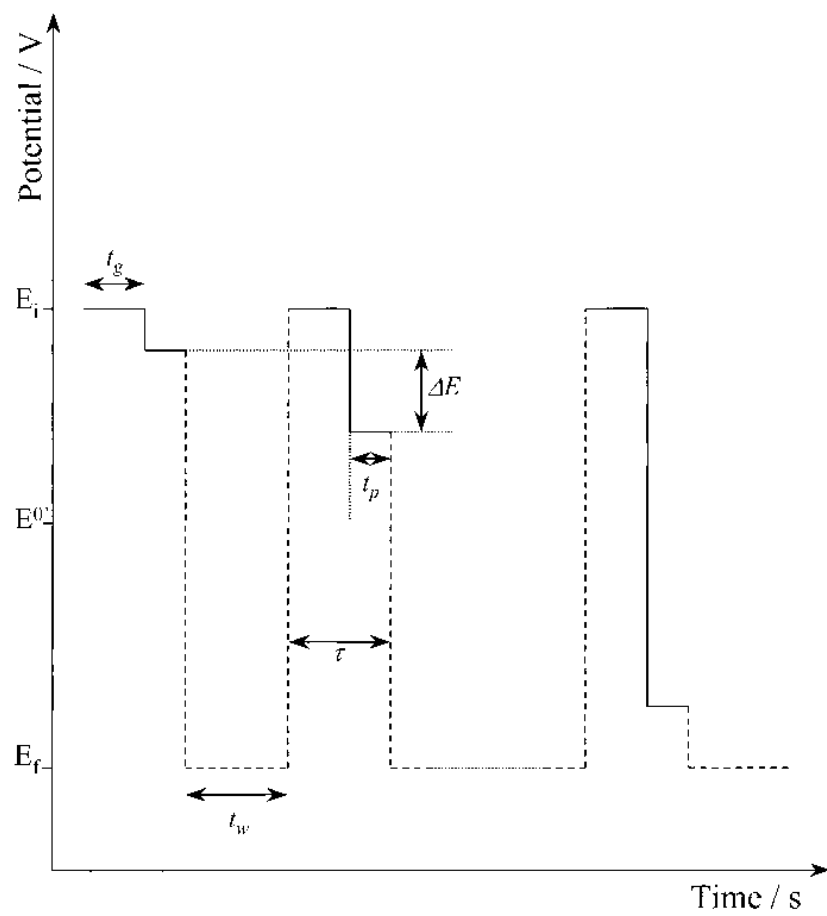
$$i_{\text{lim, NP}} = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}}$$

Adszorpció hatása

Normal pulse voltammetry (normál impulzus voltammetria)



Reverse pulse voltammetry



Differential pulse voltammetry(DPV)

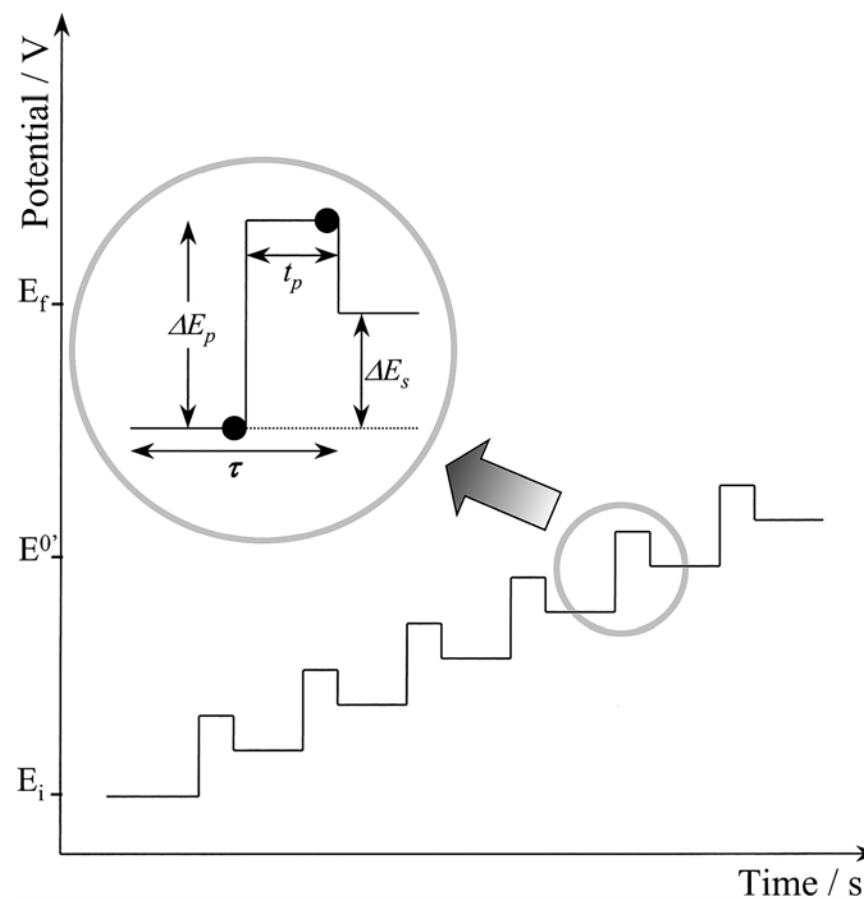
A válaszfüggvény hasonló a felületi CV-hez

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_{\text{Ox}}^{1/2}C_{\text{Ox}}^*}{\pi^{1/2}\tau_p^{1/2}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$$

$$\sigma = \exp(nF \Delta E_p / 2RT)$$

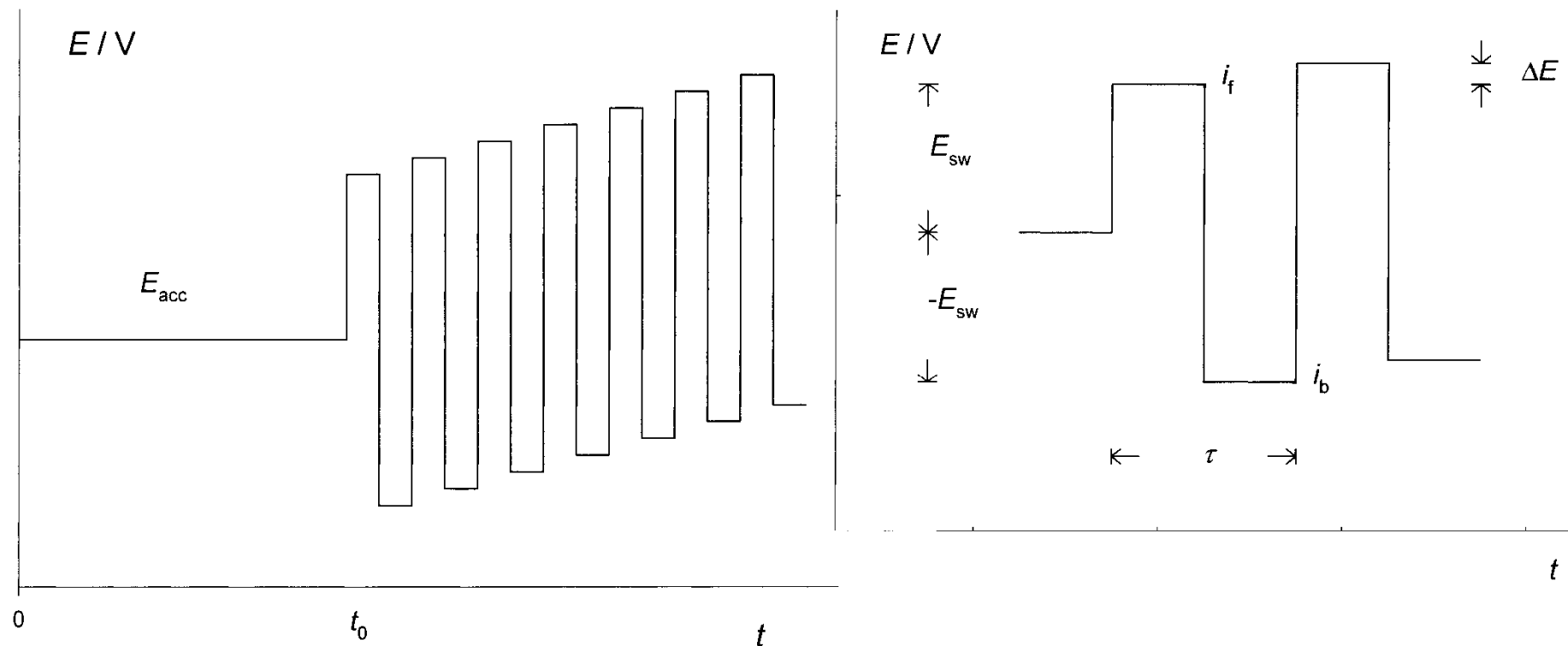
$$E_p = E_c^{\oplus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2} - \frac{\Delta E_p}{2}$$

$$w_{1/2} = 3.52 RT/nF$$



Square-wave voltammetry - Négyszöghullám voltammetria (SWV)

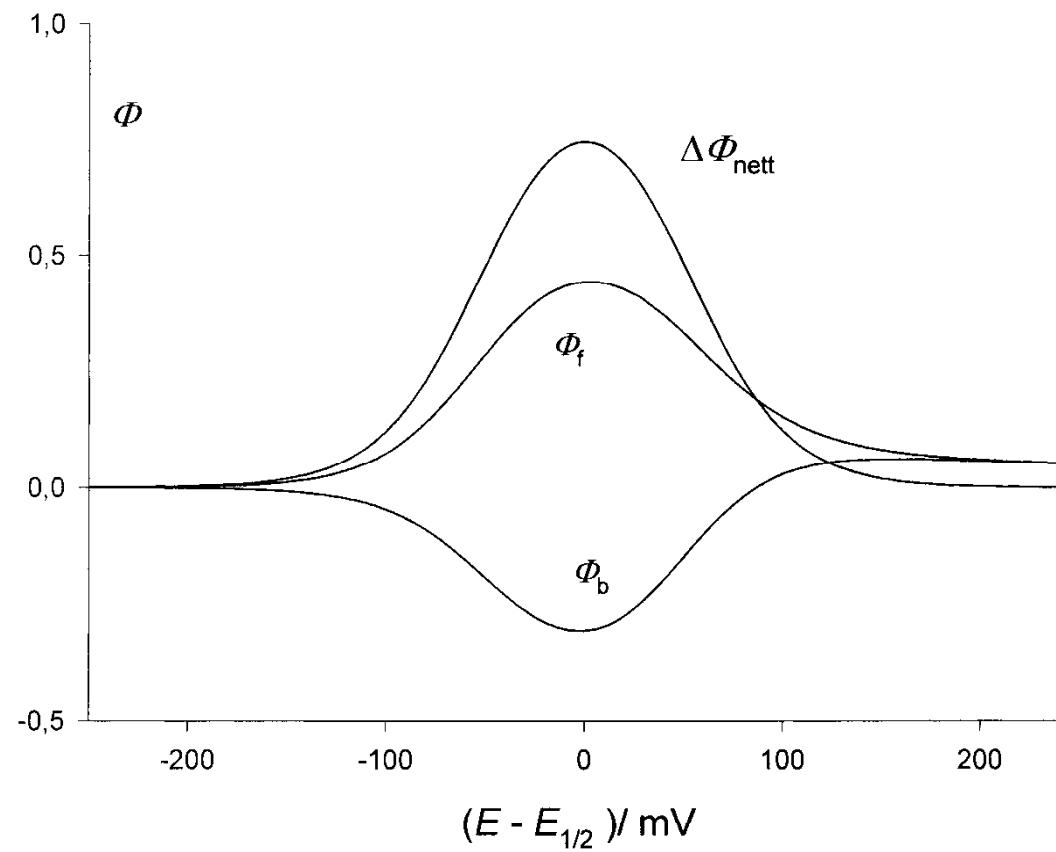
Nagyamplitudójú, nagyfrekvenciás négyszöghullámok gyors lépcsős hullámformával



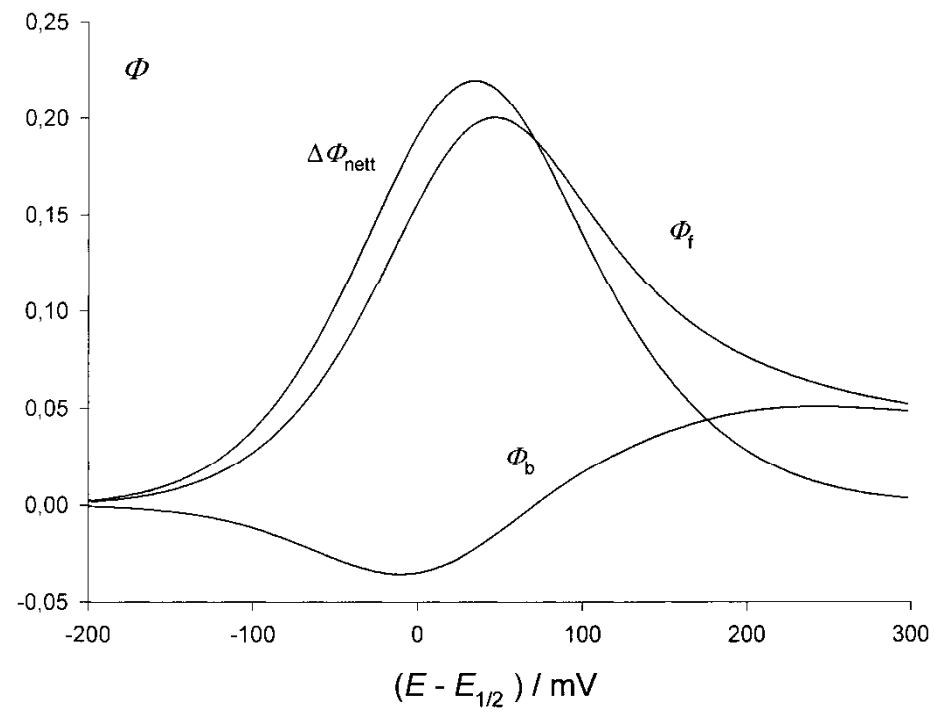
Reverzibilis elektródreakció

$$\Delta\Phi = \Delta i [nFAc^*(D_r f)^{1/2}]^{-1}$$

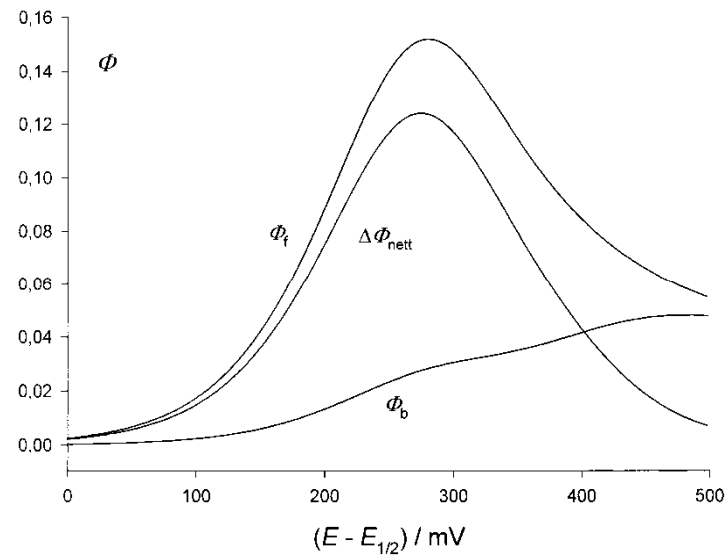
$f = \tau^{-1}$
is the square-wave frequency



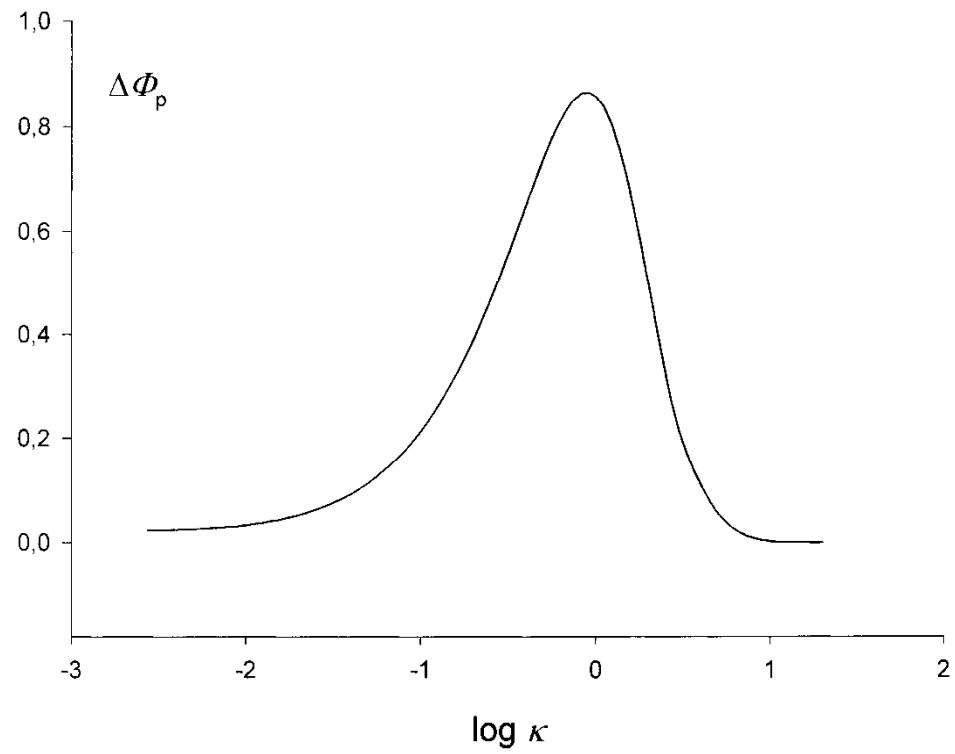
Kinetikailag gátolt elektródreakció



Irreverzibilis elektródreakció



Kvázireverzibilis



Mikroelektrodok

$$\tau = RC$$

$$U_{\Omega} = IR$$

$$R = \rho L / A$$

$$I = n F A \nu$$

$$R \sim L / A$$

$$\pi r_0^2 \ll A$$

$$R \sim 1 / r_0$$

$$R = \rho L r_0 / (L + r_0) r_0^2 \pi$$

$$L \gg r_0$$

$$R = \rho / r_0 \pi$$

$$r_0^2$$

$$RC \sim r_0^{-1} \cdot r_0^2 = r_0$$

$$IR = r_0^2 r_0^{-1} = r_0$$

$$I \sim r_0 \qquad C \sim r_0^2$$

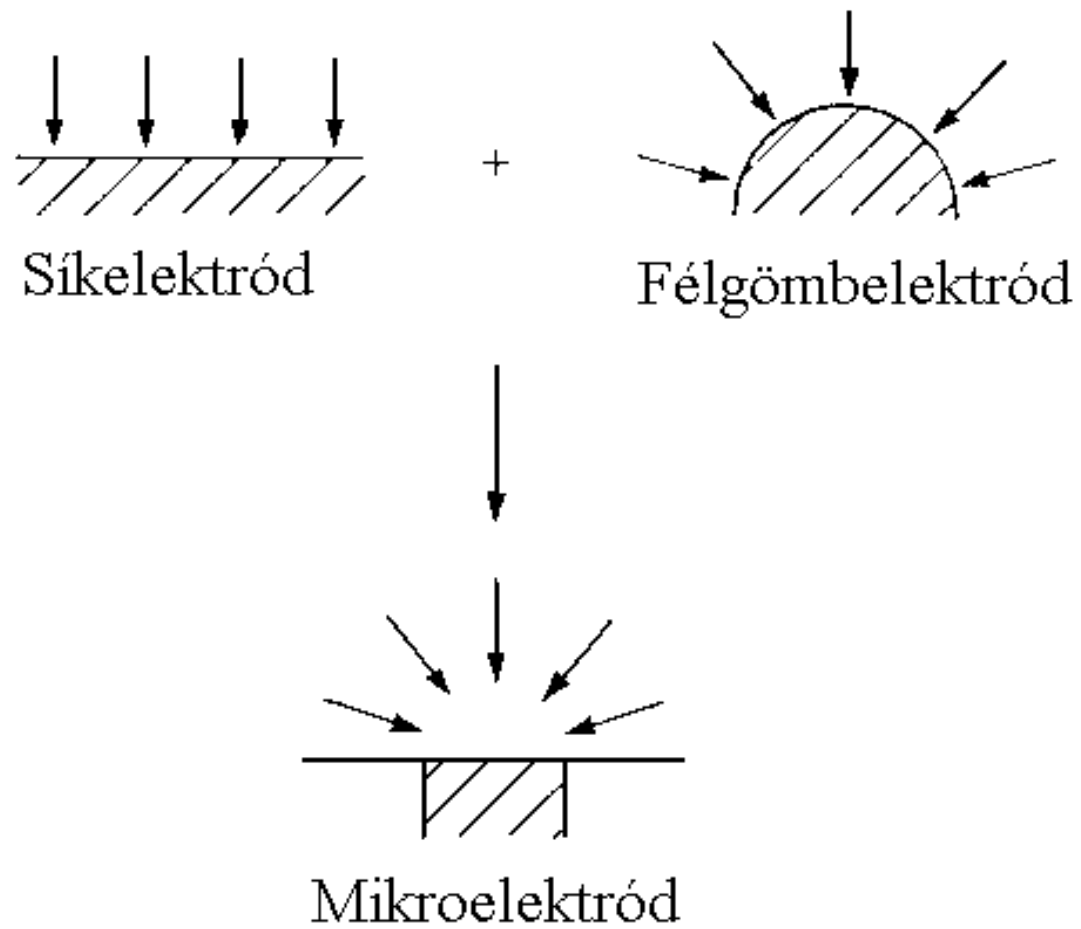
$$I = \left(n F A D c^* / r_0 \right) \Big[b + r_0 / \left(\pi D t \right)^{1/2} \Big]$$

$$R = \rho / 4 \, \pi \, r_0 \qquad I_{\mathrm{d}} \, R = n \, F \, c^* D \rho \qquad J_{\mathrm{d}} \gg J_{\mathrm{konv}}$$

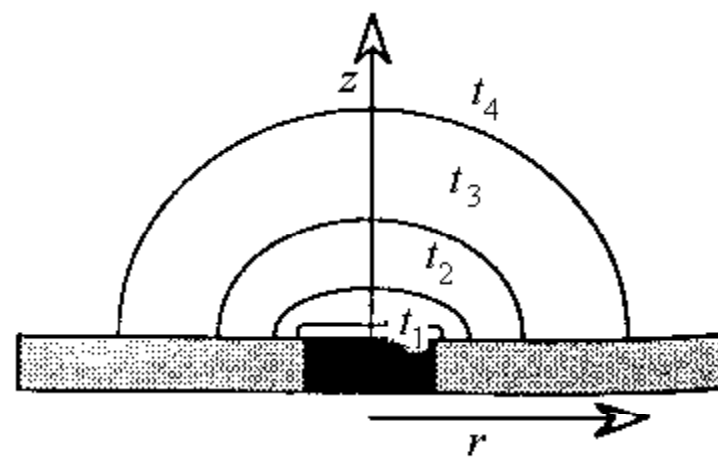
$$k_{\mathrm{m}} = D / \delta \qquad I_{\mathrm{d}} \left(\mathrm{stac} \right) = 4 \, n \, F \, a \, D \, c^*$$

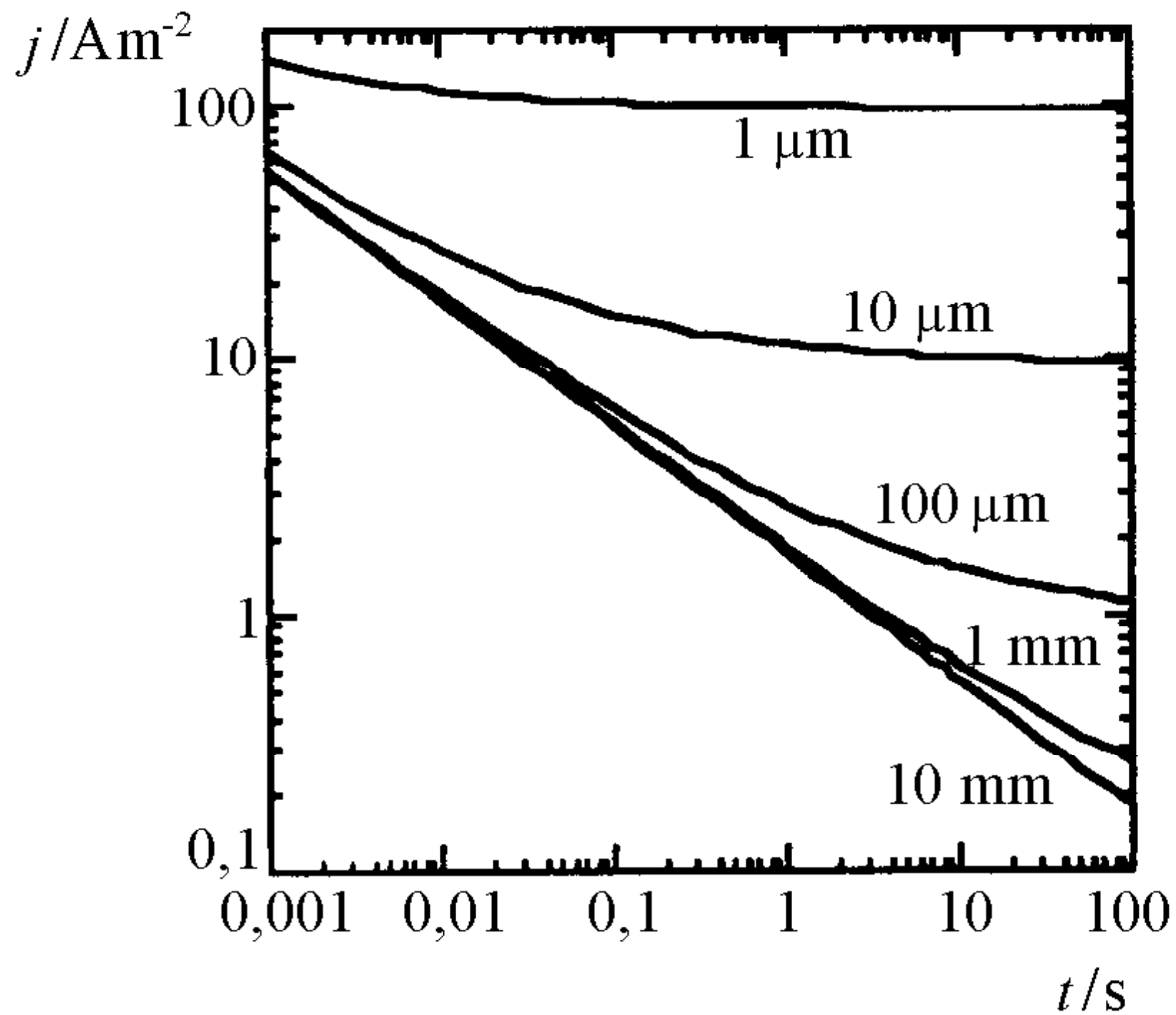
$$r_0 / \left(D t \right)^{1/2} \rightarrow 0 \qquad \left(r - r_0 \right) / \left(D t \right)^{1/2} \rightarrow 0$$

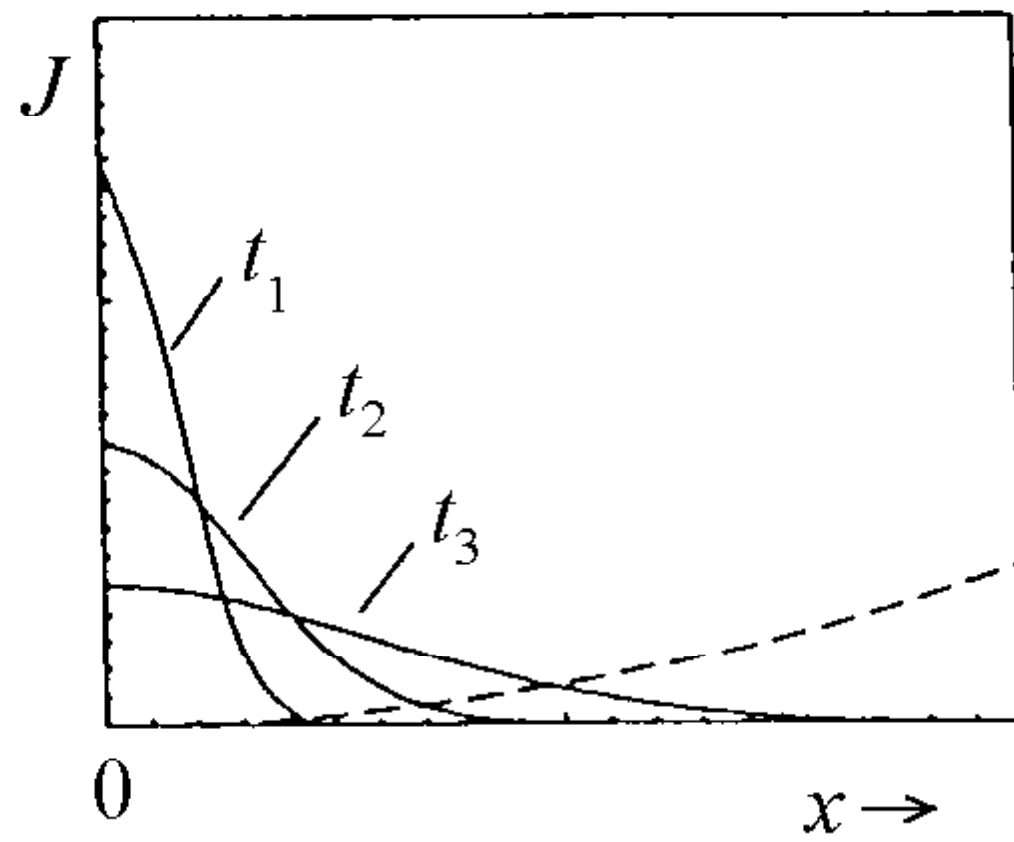
$$I_{\mathrm{d}} \left(\mathrm{stac} \right) = n \, F \, A \, D \, c^* / r_0$$

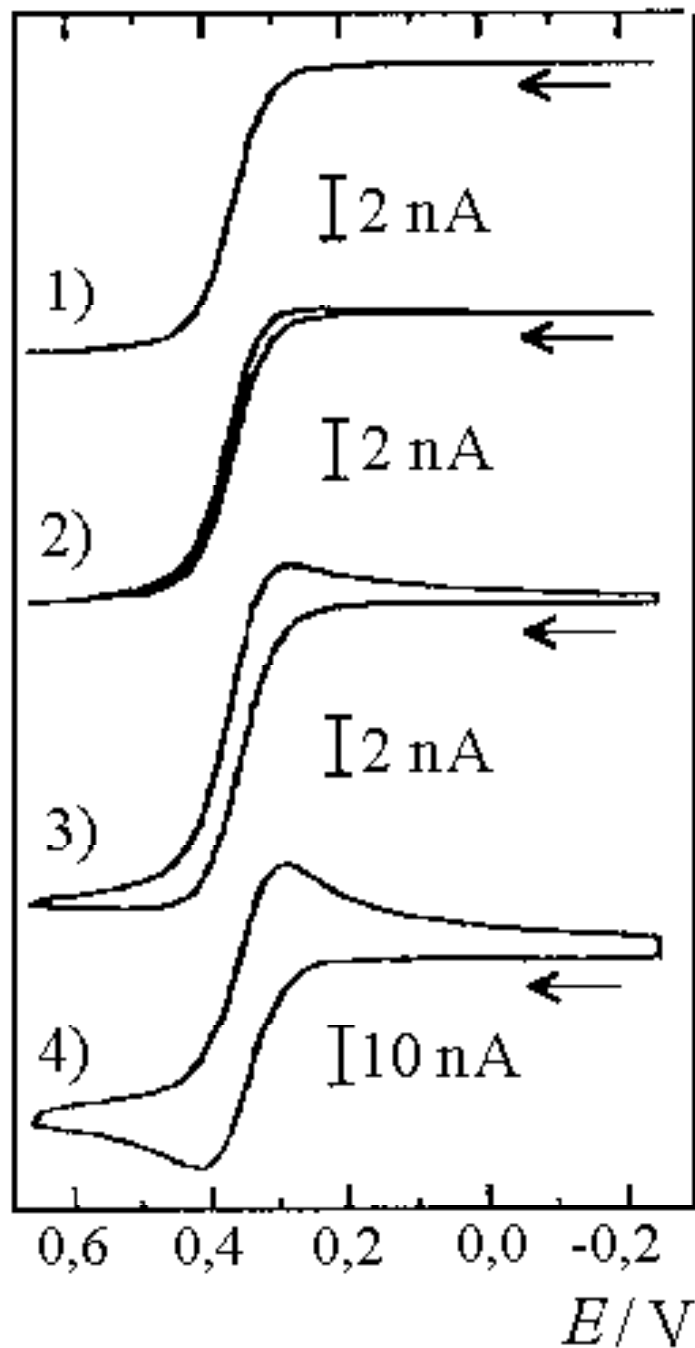


A diffúziós viszonyok szemléltetése sík- , félgömb- és mikroelektrod esetén

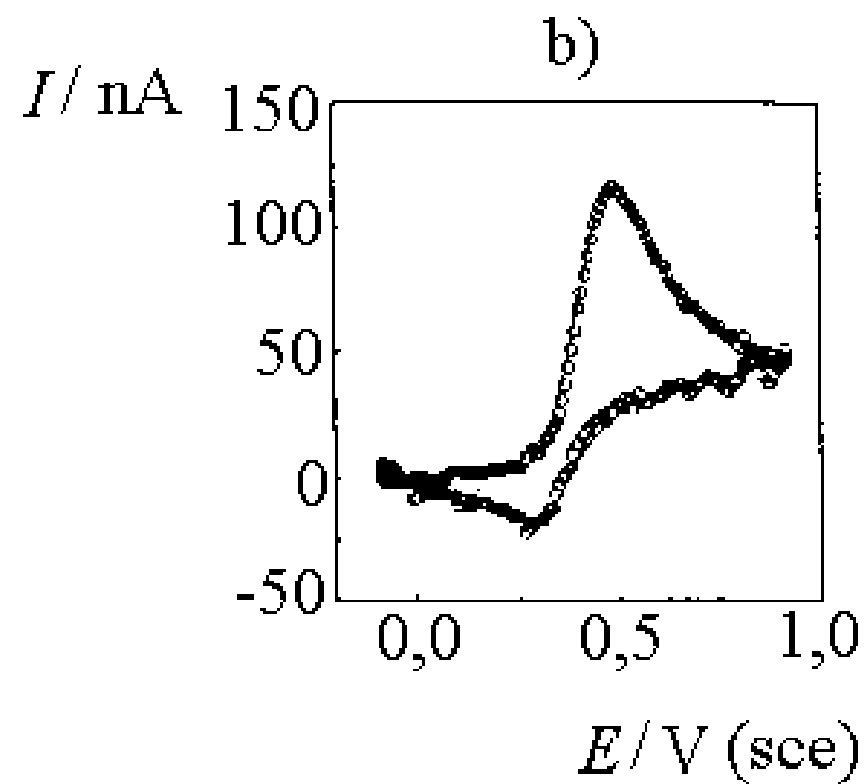
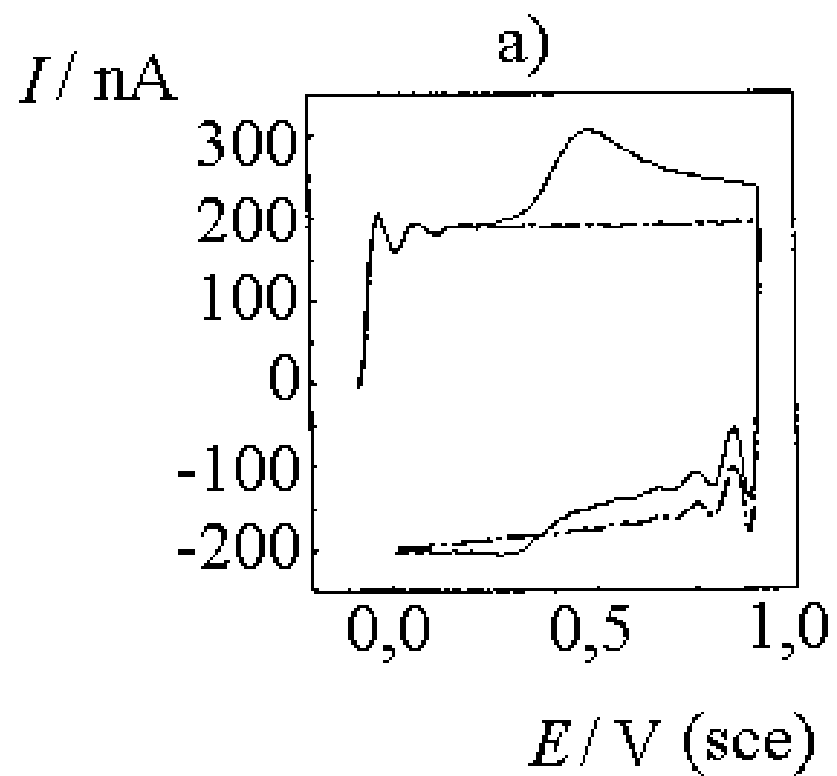








Mikroelektrodon ($r_0 = 6 \mu\text{m}$) különböző polarizációsebességek ($v = 1$) 0,01; 2) 0,1; 3) 1,0 és 4) 10 V s^{-1}) mellett kapott ciklikus voltammogramok egy konkrét rendszer esetén;
 reakció: ferrocén \rightleftharpoons ferricinium + e^- ;
 oldószer: acetonitril; elektród: platina. (J. Heinze és M. Störz bach (1986))



Nagy polarizációsebességű ($\nu = 207000 \text{ V s}^{-1}$) ciklikus voltammetria

