



**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechniki Krakowskiej**

**PRACA DOKTORSKA**

mgr inż. Beata Wzorek

**Aktywność elektrokatalityczna elektrod metalicznych:  
Pt, Pd, Rh, Ru osadzonych na polianiline w wybranych  
reakcjach elektroredukcji**

Promotor: Prof. dr hab. Andrzej Stokłosa

Kraków 2006



*Serdeczne podziękowania za życzliwą pomoc  
i wiele cennych uwag w trakcie prowadzenia  
badań oraz podczas pisania pracy, składam  
Panu Profesorowi Andrzejowi Stokłosie*

*Za liczne dyskusje naukowe, cenne uwagi  
i podtrzymywanie na duchu w chwilach  
zwątpienia serdecznie dziękuję  
Panu Doktorowi Stefanowi S. Kurkowi*

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	6
2. Cel pracy .....	9
3. Zakres pracy .....	10

### CZĘŚĆ OGÓLNA

4. Charakterystyka polianiliny .....	11
4.1. Budowa polianiliny .....	11
4.2. Widma absorpcyjne polianiliny .....	14
4.3. Mechanizm przewodzenia polimerów .....	18
4.4. Metody syntezy polianiliny .....	22
4.4.1. Metody chemiczne .....	22
4.4.2. Metody elektrochemiczne.....	23
4.4.2.1. Elektropolimeryzacja w wodnych roztworach kwasów .....	24
4.4.2.2. Elektropolimeryzacja ze środowiska aprotycznego .....	27
5. Dehalogenacja związków chlorowcoorganicznych .....	31
6. Podpotencjałowe wydzielanie wodoru .....	36
7. Elektrochemiczne metody badawcze .....	43
7.1. Woltamperometria cykliczna .....	44
7.2. Chronokulometria .....	47

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

8. Aparatura .....	51
9. Otrzymywanie elektrod .....	52
9.1. Otrzymywanie polianiliny ze środowiska aprotycznego .....	52
9.2. Otrzymywanie elektrod metalicznych osadzanych na polianilinie i węgla szklistym .....	54
9.2.1. Elektroosadzanie Pt .....	54
9.2.2. Elektroosadzanie Pd .....	58
9.2.3. Elektroosadzanie Rh .....	61
9.2.4. Elektroosadzanie Ru .....	67
9.3. Analiza spektrofotometryczna polianiliny .....	72
9.3.1. Badania spektrofotometryczne IR .....	73
9.3.2. Badania spektrofotometryczne UV-Vis .....	75
9.4. Podsumowanie .....	81

10. Dehalogenacja chlorowcopochodnych organicznych .....	89
10.1. Elektrody z węgla szklanego .....	89
10.2. Dehalogenacja na elektrodach metalicznych Pt, Pd, Rh, Ru .....	95
10.2.1. Dehalogenacja $\text{CCl}_4$ i $\text{CHCl}_3$ .....	95
10.2.2. Badania chromatograficzne .....	114
10.2.3. Dehalogenacja $\text{C}_6\text{Cl}_6$ i $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ .....	117
10.3. Dyskusja wyników .....	135
11. Podpotencjałowe wydzielanie wodoru na platynie .....	149
11.1. Metodyka i pomiary woltamperometryczne .....	149
11.2. Zmodyfikowana metodyka badań chronokulometrycznych .....	152
11.2.1. Dobór czasu pomiaru chronokulometrycznego - analiza krzywych Ansona .....	153
11.2.2. Zależność adsorpcji wodoru od tekstury powierzchni elektrody Pt .....	162
11.2.3. Izoterma adsorpcji .....	166
11.2.4. Wyznaczenie powierzchni elektroaktywnej elektrod .....	167
11.2.5. Modelowanie procesu w oparciu o krzywe Ansona .....	169
11.3. Podsumowanie .....	174
12. Wnioski .....	176
Literatura .....	178

## WAŻNIEJSZE SKRÓTY I SYMBOLE

PANI - polianiliana

GCE - (*glassy carbon electrode*) elektroda z węgla szklanego

GCE/Me, GCE/PANI/Me - elektroda z węgla szklanego, na której osadzono metal oraz elektroda z węgla szklanego z polianiliną i osadzonym metalem, Me = Pt, Pd, Rh, Ru z warstwą polianiliny,

UPD - (*underpotential deposition*) podpotencjałowe wydzielanie wodoru

A - powierzchnia elektrody [cm<sup>2</sup>]

v- szybkość polaryzacji [V/s]

H - entalpia [J]

$G_{\text{ads}}^{\circ}$  - standardowa entalpia swobodna adsorpcji [J/mol]

$\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}$  - stopień pokrycia

g - bezwymiarowy parametr, który uwzględnia oddziaływania między adsorbowanymi atomami wodoru.

E, ( $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pk}}$ ) - potencjał, (potencjał piku anodowego, katodowego) [V]

$E^{\circ}$  - potencjał standardowy, [V]

$E_{\text{f}}^{\circ}$  - potencjał formalny, [V]

$E_{\text{RHE}}$  - potencjał względem odwracalnej elektrody wodorowej

$D_{\text{O}}$ ,  $D_{\text{R}}$  - współczynniki dyfuzji formy utlenionej, [cm<sup>2</sup>/s]

$c_{\text{O}}$ ,  $c_{\text{R}}$  - stężenie formy utlenionej i zredukowanej [mol/dm<sup>3</sup>]

$I_{\text{a}}$ ,  $I_{\text{k}}$  - prąd anodowy, katodowy [A]

$\gamma_{\text{O}}$ ,  $\gamma_{\text{R}}$  - współczynniki aktywności formy utlenionej i zredukowanej  
n - liczba wymienionych elektronów

$\Gamma_{\text{O}}$  - nadmiar powierzchniowy formy utlenionej [mol/cm<sup>2</sup>]

C - pojemność (elektryczna) [F]

$Q_{\text{pwe}}$  - ładunek związany z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej [C]

$k_{\text{f}}$  i  $k_{\text{b}}$  - stałe szybkości reakcji elektrodowych (utleniania i redukcji) [cm/s]

$k^{\circ}$  - stała szybkości związana z prądem wymiany [cm/s]

$\alpha$  - ogólny współczynnik przeniesienia procesu elektrodowego

## 1. Wstęp

Począwszy od 80-tych lat ubiegłego wieku obserwuje się wzrost zainteresowania metodami elektrochemicznymi. Osiągnięcia elektroniki i informatyki pozwoliły na skonstruowanie precyzyjnej aparatury elektrochemicznej nowej generacji oraz rozwój nowych technik badawczych. Należą do nich m. in. woltamperometria cykliczna, chronokulometria, metody impedancyjne. Metody te mogą dostarczać informacji o kinetyce procesu elektrodowego lub w przypadku woltamperometrii cyklicznej mogą być stosowane w celach analitycznych.

Elektrochemia znajduje obecnie zastosowanie w wielu gałęziach technologicznych jak: galwaniczne nakładanie powłok, elektroliza i elektrorafinacja metali, elektrosynteza nieorganiczna, niektóre metody elektrosyntezy organicznej [1,2].

Kryzys energetyczny i wzrost zapotrzebowania na energię oraz względy ekonomiczne spowodowały rozwój badań nad ogniwami odwracalnymi - akumulatorami i ogniwami paliwowymi. Od szeregu lat przedmiotem wielu badań są więc sposoby magazynowania energii elektrycznej w bateriach i zamiana energii chemicznej w elektryczną [3, 4].

Jednym z kluczowych zagadnień jest poszukiwanie nowych materiałów elektrodowych o wysokiej sprawności i selektywności. W celu obniżenia kosztów eksploatacji przedmiotem wielu badań jest konstrukcja takich elektrod, dla których procesy elektrodowe zachodziłyby przy niższym nakładzie energetycznym, czyli przy niższym potencjale dla procesów anodowych i przy wyższym dla procesów katodowych. Szczególne nadzieje wiąże się z elektrodami kompozytowymi.

Już w latach 70-tych zwrócono uwagę na właściwości przewodzących polimerów i możliwość ich zastosowania w konstruowaniu elektrod wielowarstwowych. Szczególnie zainteresowano się możliwościami aplikacyjnymi polianiliny, która w porównaniu z innymi polimerami (poliacetylenem, politiofenem, polipirolem) wykazuje wiele korzystnych właściwości [5-9].

Polianilina jest odporna na działanie tlenu i wysokich temperatur. Zachowuje stabilność w szerokim zakresie pH [5-7,13,14]. Domieszkowana kwasami protonowymi odznacza się stosunkowo wysokim, jak dla polimeru, przewodnictwem elektrycznym  $10^1$ - $10^2$  [S/cm] [5-12].

Właściwości elektroprzewodzące polianiliny oraz dobrze rozwinięta struktura polimeru przyczyniła się do zainteresowania możliwością jej zastosowania jako podłoża dla osadzania

metali lub dotowania innymi aktywnymi cząstkami np. heteropolikwasami lub kompleksami metali [13].

Układy polianilina-metal były testowane w procesach utleniania cząsteczek typu C1 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOH}$ ) w celu ich ewentualnego zastosowania w ogniwach paliwowych [14-21,24,26]. Polianilinę osadzano elektrochemicznie na węglu szklistym, a następnie również elektrochemicznie наносzono Pt [14,16,17,21] lub układy bimetaliczne Pt-Ru [15,20], Pt-Sn [19] czy trójmetaliczne Pt-Ru-X, gdzie X= Au, Co, Cu, Fe, Mo [18]. Stwierdzono, że podłoże polimerowe zmniejsza zużycie metalu oraz zwiększa katalityczną aktywność w stosunku do utleniania metanolu [14-27]. Elektrody polimerowe modyfikowane metalami wykazały dobrą przyczepność metalu do podłoża i dobry stopień dyspersji [14-21]. Stwierdzono, że elektrody modyfikowane, w porównaniu z elektrodami z litego metalu, wykazują mniejszą podatność na zatrucie CO [14-21]. Zastosowanie elektrod polimerowych modyfikowanych Pt w procesie utleniania metanolu powoduje przesunięcie potencjału w stronę katodową, co świadczy o obniżeniu bariery energetycznej procesu [13-15] oraz wpływa na poprawę wydajności procesu. Taki sam efekt stwierdzono podczas elektROUTLENIANIA glikolu w roztworze kwasu chlorowego (VII) [15].

Elektrody polimerowe z osadzoną Pt, w mniejszym stopniu, testowano w procesach redukcji. Prowadząc proces redukcji wodoru [20,23-24] i tlenu [22-26,28] wykazano większą aktywność elektrod modyfikowanych w porównaniu z elektrodami z litego metalu. Elektrody z polianiliną modyfikowaną platyną i palladem znalazły zastosowanie w procesach wodorowania alkinu do alkenu i alkanu [29], natomiast modyfikowane palladem w procesie redukcji nitrobenzenu [30].

Duże znaczenie aplikacyjne mają układy polimer - heteropolikwas. Wprowadzenie do polimeru anionów heteropolikwasu (np.  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) [31-32,37-39,109], poprawia stabilność otrzymanych materiałów, dzięki czemu mogą pracować w szerszym zakresie pH i temperatur [31-34,38]. Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni oraz XPS wykazano, że obecność polianiliny generuje powstawanie centrów kwasowych w heteropolikwasie, przez migrację protonów z wnętrza nośnika na powierzchnię [31,37]. Zastosowanie polianiliny powoduje zwiększenie stężenia i dyspersji katalizatora [33], co zwiększa aktywność i selektywność w porównaniu z krystalicznym heteropolikwasem [34,39].

Nowym materiałem katalitycznym łączącym katalityczną aktywnością kompleksu metalu z właściwościami przewodzącego podłoża są polimery dotowane aktywnymi katalitycznie kompleksami metali [35,36]. Polianilina osadzona elektrochemicznie na węglu szklistym,

dotowana kompleksami kobaltu wykazuje dobrą aktywność w kierunku redukcji tlenu [38,40-41]. Elektrody z polianiliną dotowaną odpowiednimi kompleksami metali wykazują katalityczną aktywność w stosunku do różnych związków (np. kwasu askorbinowego, mocznika), dlatego mogą być stosowane jako ich detektory [42].

Obiecujące wyniki badań nad immobilizowaniem enzymu czy biokatalizatorów na polianilinie wpłynęły na rozwój badań nad biosensorami. Stwierdzono, że naniesienie ureazy na polianilinę zwiększa trwałość enzymu [43-44] oraz poprawia czułość tak otrzymanej elektrody [45]. Otrzymany układ testowano w procesie hydrolizy mocznika.

Chlorowcopochodne organiczne przez wiele lat były stosowane w wielu gałęziach przemysłu jako rozpuszczalniki, oleje transformatorowe, środki ochrony roślin, środki chłodnicze. Stanowią około 70% wszystkich toksycznych organicznych związków. Od około czterdziestu lat szeroko prowadzone są badania nad sposobami ich usuwania ze środowiska naturalnego. Duży udział w procesach wykrywania i degradacji związków halogenoorganicznych mają metody elektrochemiczne.

Początkowo proces redukcji chlorowcopochodnych metanu lub etanu prowadzono w środowisku wodnym na elektrodach metalicznych Pd [46], Ni [47-48] lub po chemicznym osadzeniu odpowiedniego metalu na membranie typu Nafion [49].

Ze względu na małe stężenie chlorowcopochodnych organicznych w wodzie przed właściwym procesem dehalogenacji, w celu ich zateżenia, prowadzi się ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych. Tak, więc równolegle do dehalogenacji w roztworach wodnych powstała konieczność przeprowadzenia badań w rozpuszczalnikach organicznych.

Procesy redukcji alifatycznych chlorowcopochodnych prowadzono w rozpuszczalnikach organicznych z zastosowaniem elektrod metalicznych (Ag, Au, Pt, Cu, Ni). Dehalogenacja w środowisku aprotycznym prowadzi najczęściej do częściowego usunięcia atomów halogenu i powstania rodników, będących produktami pośrednimi do syntezy nowych związków [50,51].

W szeregu pracach wykazano, że dehalogenacja chlorowcopochodnych organicznych może być prowadzona na różnych materiałach węglowych [52-54]. Proces dehalogenacji przebiega z dobrą wydajnością, ale przy niskich potencjałach katodowych (poniżej  $-2$  V wzgl. Ag/AgCl). Przy tak niskich potencjałach może dochodzić do rozkładu rozpuszczalnika, co stanowi poważny problem badań w środowisku niewodnym. Dlatego istnieje konieczność prowadzenia badań nad możliwością obniżenia bariery energetycznej dla procesu dehalogenacji przez naniesienie odpowiedniego metalu na podłoże węglowe np. ołowiu, żelaza, niklu czy palladu [54]. W przypadku dehalogenacji prowadzonej na elektrodach



z metalem osadzonym bezpośrednio na podłożu węglowym pojawia się problem małej trwałości elektrody i roztwarzania metalu [54].

Zachodzi, więc potrzeba znalezienia takich materiałów elektrodowych, które będą bardziej stabilne, trwałe oraz dla których proces redukcji będzie przebiegał przy wyższym potencjale.

## 2. Cel badań

Włączając się w nurt badań nad elektrodami kompozytowymi, w niniejszej pracy postanowiono zastosować polianilinę jako podłoże dla osadzania metali. Wprowadzenie warstwy polimeru ma na celu poprawienie kontaktu między elektrodą węglową (węglem szklistym) a osadzonym metalem oraz powinno wpłynąć na rozwinięcie powierzchni otrzymanej elektrody metalicznej poprzez wzrost liczby zarodków fazy metalicznej.

Elektrody z Pt osadzoną na polianilinie były dość szeroko badane w procesach utleniania, pod kątem możliwości ich zastosowania w ogniwach paliwowych. W niniejszej pracy, postanowiono przetestować aktywność elektrod metalicznych Pt, Pd, Rh, Ru, z grupy metali wysokotopliwych, w wybranych procesach redukcji. Metale te wykazują znaczną odporność chemiczną a przede wszystkim posiadają dużą aktywność katalityczną.

W ostatnich latach dużo prac poświęcono problemom analizy i degradacji organicznych związków chloropochodnych. Celem niniejszej pracy było, zatem określenie warunków elektropolimeryzacji aniliny i nanoszenia odpowiednich metali oraz porównanie właściwości elektrod osadzonych na węglu szklistym i na polianilinie w testowych reakcjach dehalogenacji.

Drugim ważnym procesem, zachodzącym w zakresie potencjałów katodowych, który był przedmiotem badań jest proces wydzielania wodoru. Mechanizm wydzielania wodoru jest ponownie intensywnie badany ze względu na zainteresowanie procesami zachodzącymi w ogniwach paliwowych. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono procesowi podpotencjałowego wydzielania wodoru (UPD) badanemu głównie na elektrodach platynowych.

W pracy zaproponowano modyfikację metodyki pomiaru chronokulometrycznego polegającą na przeprowadzeniu badań przy określonej prężności wodoru. Celem tych badań jest określenie wielkości adsorpcji wodoru na platynie oraz weryfikacja wyników otrzymanych innymi metodami.

### 3. Zakres badań

W pierwszym etapie pracy przeprowadzono badania nad warunkami elektrochemicznej polimeryzacji aniliny (PANI) na elektrodach z węgla szklanego (GCE) oraz osadzaniem metali na otrzymanym polimerze i bezpośrednio na węglu szklanym. Syntezę polianiliny oraz nakładanie metali prowadzono metodą woltamperometrii cyklicznej.

Przeprowadzono badania nad warunkami elektropolimeryzacji, doбором rozpuszczalnika i określeniem parametrów procesu (szybkości polaryzacji, zakresu potencjałów). Opracowano preparatykę osadzania metali: Pt, Pd, Rh, Ru z odpowiednich kwaśnych roztworów ich soli, które osadzano bezpośrednio na węglu szklanym lub na polianilinie.

W celu porównania polianiliny otrzymywanej chemicznie i elektrochemicznie ze środowiska aprotycznego przeprowadzono badania spektrofotometryczne w podczerwieni i w zakresie widzialnym widma. Określono również zmiany zachodzące w polimerze po naniesieniu metalu.

Badanie struktury powierzchni elektrod z metalami osadzonymi bezpośrednio na podłożu z węgla szklanego oraz na polianilinie przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.

Właściwości otrzymanych elektrod testowano w wybranych procesach dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych. Jako procesy modelowe wybrano elektroredukcję tetrachlorometanu, chloroformu, heksachlorobenzenu i tetrachlorobenzenu w dimetyloformamidzie.

Wybór środowiska aprotycznego wynikał z faktu, że związki halogenoorganiczne, występują w wodzie zazwyczaj w stosunkowo niskich stężeniach i wymagają przeprowadzenia procesu ekstrakcji w rozpuszczalnikach organicznych. Właściwy proces degradacji tych związków prowadzony jest po ich zateżeniu [54].

Badania dehalogenacji prowadzono metodą woltamperometrii cyklicznej, w zakresie stężeń chlorowcopochodnych od 0,5 mM do 8 mM w DMF, w zakresie potencjałów od -1000 mV do -2300 mV z szybkością polaryzacji 100 mV/s.

Badania podpotencjałowego wydzielania wodoru (UPD-*underpotential deposition*) prowadzono na elektrodach platynowych osadzonych na węglu szklanym i na polianilinie, w roztworach 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz w 0,5 M HClO<sub>4</sub>. Za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz zmodyfikowanej metody chronokulometrycznej określono wielkość adsorpcji wodoru i szybkość wydzielania wodoru w zależności od różnicy potencjałów.

# CZEŚĆ OGÓLNA

## 4. Charakterystyka polianiliny

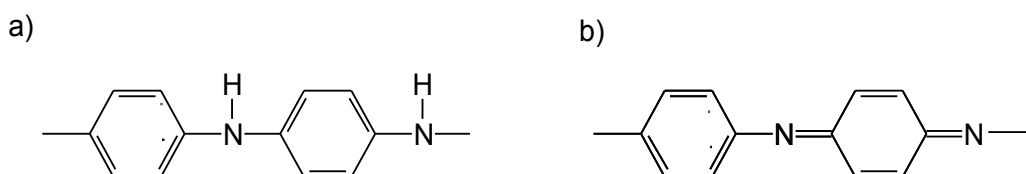
Polianilina znana była już w XIX wieku pod nazwą “czerni anilinowej”, nigraniliny lub emeraldyny. Przez szereg lat stosowano ją głównie jako barwnik. Dopiero w latach 80-tych nastąpił rozwój badań nad przewodzącymi polimerami, który na nowo zwrócił uwagę na właściwości polianiliny [8-12].

Polianilina w porównaniu z innymi znanymi polimerami: poliacetylenem, politiofenem, polipirolem wykazuje interesujące właściwości [5-12]. Posiada większą stabilność w szerokim zakresie pH, jest odporna na działanie tlenu, jest nietoksyczna [5-9]. Sprotonowane formy polianiliny wykazują stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne od  $10^1$  do  $10^2$  S/cm<sup>2</sup> [12]. Szczególnie ważne dla możliwości aplikacyjnych polianiliny i dla wyjaśnienia mechanizmu przewodzenia miały prace nad jej protonowaniem [8-12]. Odkryto również polianilinę samodomieszkującą się, gdy protonowanie i wzrost przewodnictwa polimeru, zapewniony jest przez protony grup sulfonowych obecnych w strukturze polimeru [57].

Polianilinę można syntezować metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi, ze stosunkowo łatwo dostępnego monomeru aniliny. Obecnie polianilina znalazła zastosowanie technologiczne. Na skalę przemysłową jest używana m. in. do produkcji pokryć antyelektrostatycznych, antymagnetycznych lub antykorozyjnych [5-7,57], jako materiał absorbujący mikrofałe do otrzymywania pokryć antyradarowych [5,57-58], jako materiały elektrochromowe [5,59].

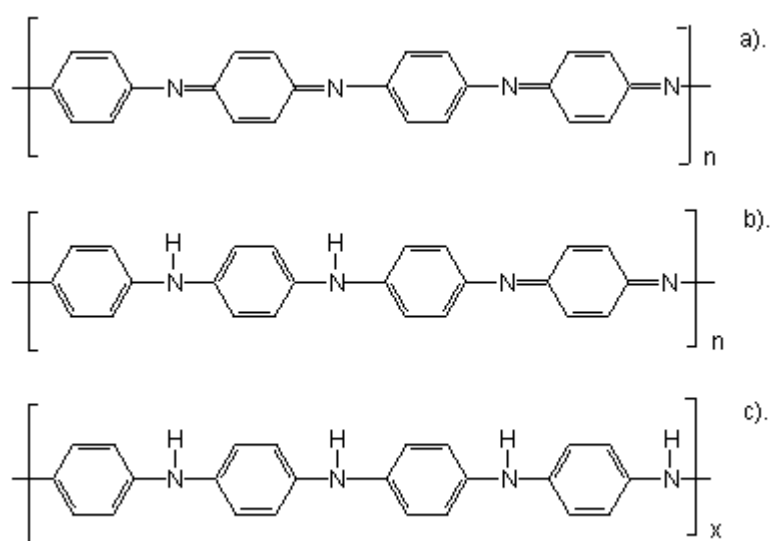
### 4.1. Budowa polianiliny

Polianilina złożona jest przynajmniej z 1000 powtarzających się jednostek (merów), wśród których wyróżnia się formę zredukowaną - benzenoidową i utlenioną - chinoidową (rys. 1) [5-7]. Poszczególne jednostki utlenione i zredukowane są ułożone na przemian a ich stosunek w polimerze jest zmienny.



Rys. 1 Schemat budowy jednostek merów polianiliny: a) jednostka zredukowana –benzenoidowa, b) jednostka utleniona chinoidowa [7]

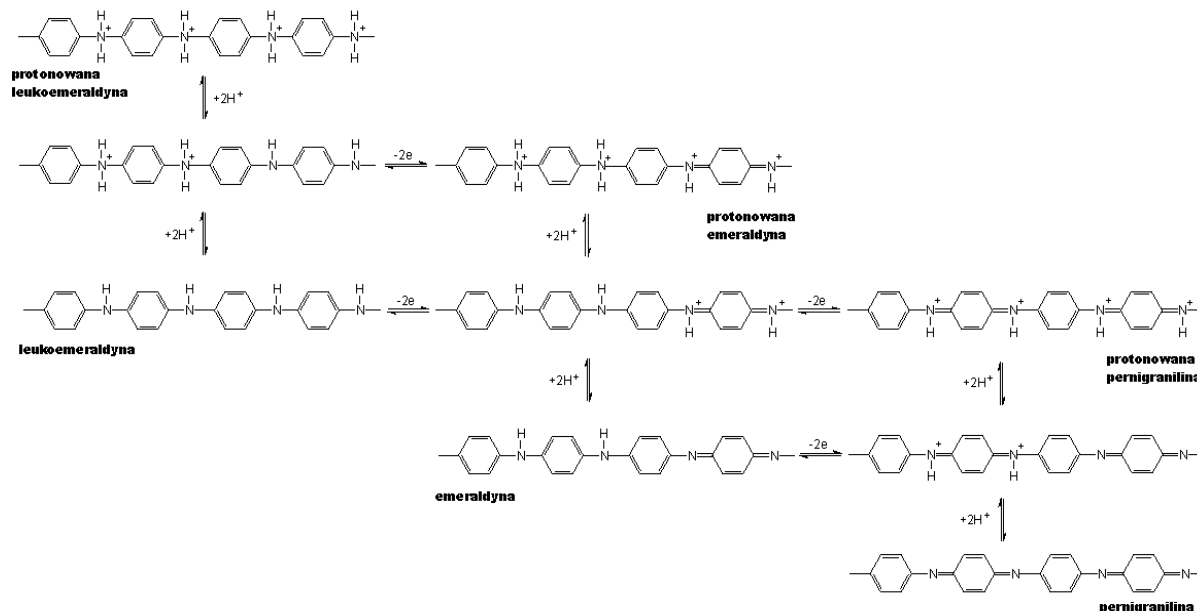
Na rys. 2 przedstawiono schematy charakterystycznych form polianiliny o różnym stosunku form utlenionych i zredukowanych. Polianilina w postaci całkowicie utlenionej to pernigranilina (nazwa systematyczna 1,4-fenyl-p-benzochino-diimina) (rys. 2a), całkowicie zredukowanej to leukoemeraldyna (1,4-fenyl-p- fenylodiamina) (rys. 2c). Obie te formy są nieprzewodzące. Jeżeli stosunek tych form w polianilinie wynosi 1:1 taką formę nazywa się emeraldyną. Zazwyczaj polianilina otrzymywana zarówno metodami chemicznymi i elektrochemicznymi zawiera zbliżone do równomolowych ilości jednostek utlenionych i zredukowanych.



Rys. 2. Formy polianiliny o różnym stosunku jednostek utlenionych i zredukowanych: a) pernigranilina, b) emeraldyna, c) leukoemeraldyna [7]

Dzięki zasadowemu charakterowi polianiliny zarówno formy chinoidowe (utlenione) jak i benzenoidowe (zredukowane) mogą być protonowane [60-73]. Protonowanie polianiliny nie jest reakcją typu redox, gdyż liczba elektronów przypisana łańcuchowi nie ulega zmianie. Jest to reakcja kwasowo - zasadowa.

Na rys. 3 przedstawiono schemat procesów utleniania i redukcji oraz protonowania i deprotonowania prowadzącą do tworzenia się różnych form polianiliny [60]. Ze schematu wynika, że utlenienie polianiliny sprzyja protonowaniu i wprowadzaniu w polimer anionów.



Rys. 3. Schemat procesów zachodzących podczas utleniania i redukcji polianiliny [60]

Wprowadzenie w strukturę polimeru protonu wymusza wbudowanie anionów zobojętniających ładunek dodatni tzw. przeciwjonów:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  [67-78,121-122]. Proces ten nosi nazwę domieszkowania, nie prowadzi jednak do zmian w morfologii łańcucha. Aniony wchodzi w luki między łańcuchami sieci zwiększając odległości między nimi, proces tego typu zwany jest interkalacją.

Podobne procesy zachodzą na elektrodzie polimerowej podczas redukcji lub utleniania, co można opisać równaniami:



gdzie:

P - polimer,

$A^-$  - wbudowywany anion z rozpuszczalnika lub elektrolitu podstawowego, w którym otrzymano polimer,

$C^+$  - kation rozpuszczalnika lub elektrolitu podstawowego.

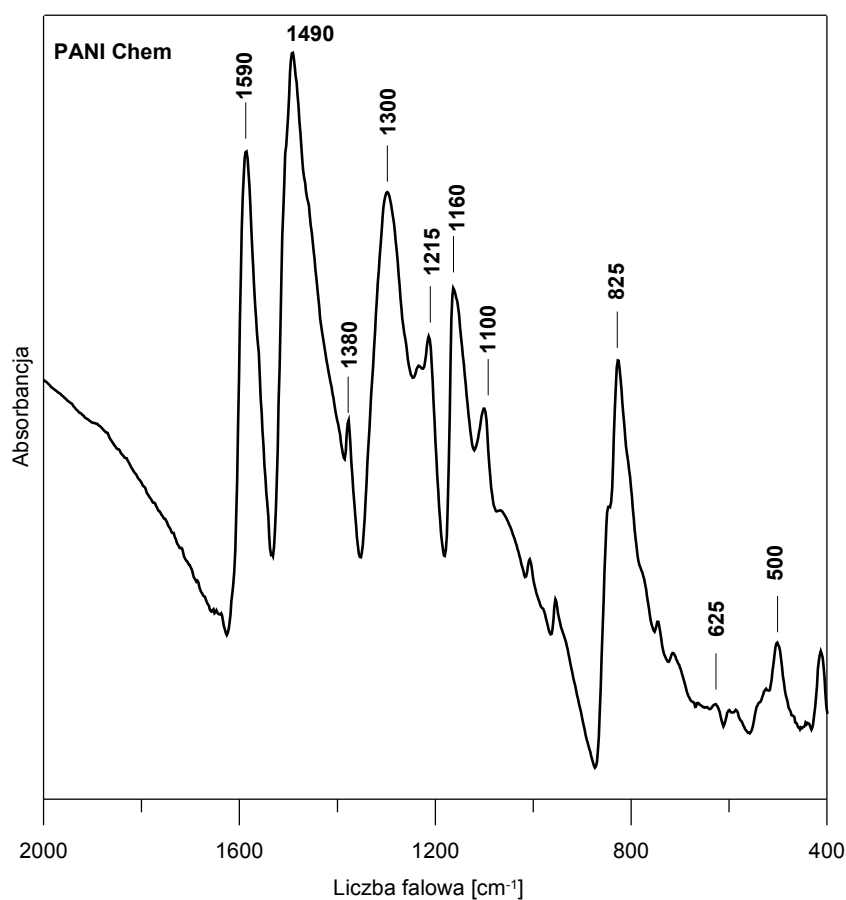
W procesach redukcji następuje usuwanie anionu [60,69,75-76] z polimeru lub wbudowywanie kationu [74] z rozpuszczalnika, w którym przebiega reakcja elektrodowa. Deprotonacja polimeru i wyprowadzenie przeciwjonów ze struktury polimeru, wpływa na zmniejszenie właściwości przewodzących [70-71].

## 4.2. Widma absorpcyjne polianiliny

### *Badania spektrofotometryczne w podczerwieni*

Na rys. 4 przedstawiono widmo IR otrzymane dla polianiliny otrzymywanej chemicznie. W widmie takim pojawiają się pasma charakterystyczne dla pierścieni chinoidowych (Q) i benzenoidowych (B) [77-82].

W widmie IR polianiliny otrzymywanej chemicznie w kwasie solnym pojawia się wyraźny pik przy  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Jego powstawanie tłumaczy się dotowaniem sprotonowanych form polianiliny przez aniony np.  $\text{Cl}^-$ . Pik ten jest przypisywany drganiom form  $\text{NH}^+ = \text{Q}$  lub  $\text{B}^+ - \text{N}^+ - \text{B}$  powstających w trakcie dotowania [80,]. Występowanie pasma przy  $1160\text{ cm}^{-1}$  MacDiarmid [80-81] traktował jako miarę stopnia delokalizacji elektronów w polianilinie. A zatem obecność tego piku jest charakterystyczna dla przewodzących form polianiliny.



Rys. 4. Widmo IR dla polianiliny otrzymywanej chemicznie z roztworu kwasu solnego

W tabeli 1 zestawiono pasma charakterystyczne dla polianiliny [80].

Tabela 1

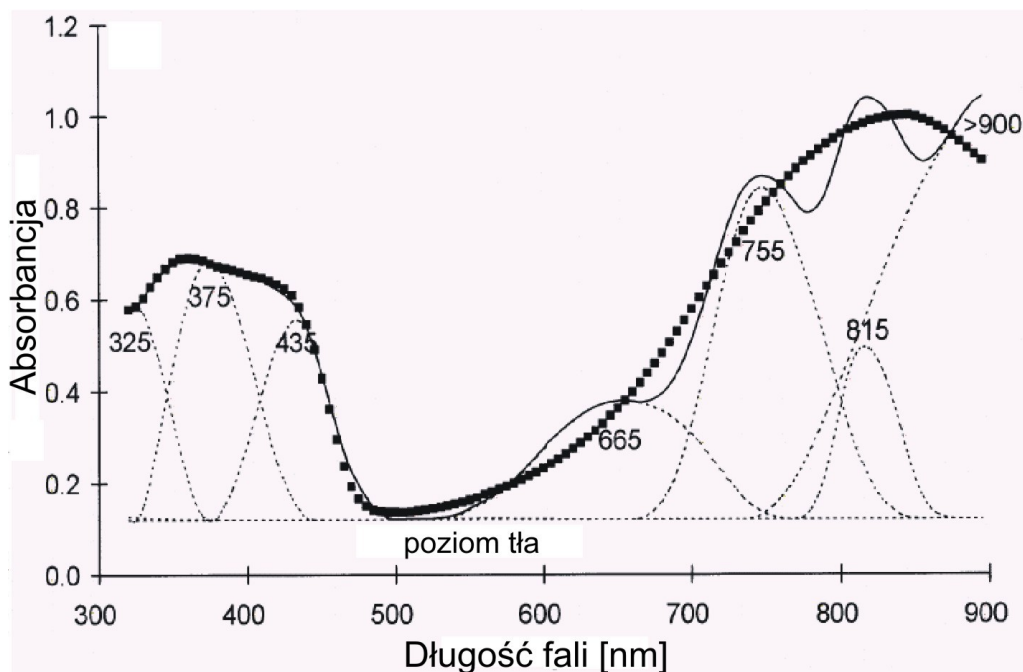
Charakterystyczne pasma adsorpcji PANI w zakresie podczerwieni

Pasma [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj drgania	
	PANI otrzymywana chemicznie	PANI otrzymywana elektrochemicznie
645,539,500	drgania deformacyjne w pierścieniu aromatycznym	
1220-500	drgania rozciągające C-H w pierścieniu aromatycznym	
1110-1140	obszar związany z formami protonowanymi i dotowanymi anionami	Wbudowane jony BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
1140	Drgania $\overset{+}{N}H = Q$ lub $B - \overset{+}{N} - B$	
1160	drgania przewodzących form N=Q=N chinoidowych	
1240	drgania rozciągające C-N w formach benzenoidowych	
1315, 1380	drgania rozciągające C-N w formach chinoidowych i benzenoidowych	
1450	Drgania rozciągające C=C w pierścieniu aromatycznym	
1510	Drgania rozciągające C=N w pierścieniu benzenoidowym	
1587	Drgania rozciągające C=O i C=N w pierścieniu chinodynowym	

### Badania spektrofotometryczne w zakresie UV-Vis

Informację o rodzaju wiązań, jak również identyfikacje poszczególnych form polianiliny, można uzyskać poprzez badania spektrofotometryczne w zakresach widma widzialnego i nadfiolecie. W zależności od warunków prowadzenia polimeryzacji (zakresu potencjałów, rodzaju roztworu), w widmie powstają pasma, często trudne do jednoznacznej interpretacji [75,84-106]. Ważnych informacji dostarczają prace [83] nad analizą widm absorpcyjnych PANI zmierzone przy różnych potencjałach. Wyboru potencjałów do badań dokonano na podstawie danych literaturowych o przemianach strukturalnych, które zachodzą w warstwie PANI przy zmianie potencjału od 0,0 do 0,8 V (wzgl. Ag|AgCl|KCl) [83]. Widma wykonywano dla polianiliny osadzonej elektrochemicznie na elektrodzie SnO<sub>2</sub> (z roztworu 0,1 M chlorowodoru aniliny i 1 M HCl), w 1 M roztworze wodnym HCl przy różnych potencjałach.

Na rys. 5 porównano widmo polianiliny uzyskane doświadczalnie z widmem modelowym uzyskanym na podstawie metody Alencewa-Focka [83].



Rys.5. Przykładowa symulacja widma (—) za pomocą metody Alencewa-Focka (pojedyncze pasma----) i widmo doświadczalne (■) przy 0,4 V(wzgl. Ag | AgCl | KCl) [83]

Pasma poniżej 300 nm i ~325 nm najprawdopodobniej odpowiadają przejściom  $\pi$ - $\pi^*$  w pierścieniu benzenoidowym zdeformowanym przez obecność grup aminowych o różnym stopniu sprotonowania [83-85]. Położenie tego piku zmienia się w zależności od stopnia polimeryzacji. W czasie wzrostu potencjału można stwierdzić, że pasmo poniżej 300 nm jest charakterystyczne dla leukoemeraldyny, podczas gdy pasmo w pobliżu 325 nm jest charakterystyczne dla emeraldyny. Pewien wzrost pasma poniżej 300 nm, przy wyższych potencjałach, wiązany jest z obecnością większych ilości pernigraniliny (przejście  $\pi$ - $\pi^*$  w pierścieniu benzenoidowym) [86-87]. Inni autorzy (J. Stejskal i I. Kulszewicz) znaleźli pasmo przy ~375 nm, które często jest określane jako pasmo 360 nm [88,89]. Pasma te są charakterystyczne dla protonowanych form emeraldyny. Jednak nie przypisano im żadnego określonego przejścia elektronowego. Zazwyczaj pasmo to nakłada się z pasmem przy ~435 nm, które określa się jako pasmo kationorodników [84,90-92]. Z kolei inni autorzy (Lee, Stafstrom), łącząc je jest z tworzeniem sieci polarowej [85,93-94]. Wkład tego pasma do widma osiąga maksimum przy potencjale 0,2 V, czemu zwykle towarzyszy maksimum stężenia spinów [92,95], chociaż przewodnictwo nie jest jeszcze wysokie.

W wyniku dalszego wzrostu potencjału, kationorodniki tworzą zlokalizowane [96-97], (lub spulapkowane [85]) polarony; w wyniku czego powstaje pasmo przy ~755 nm. D.E.Stillwell, R.Kassel przypisują to pasmo wolnym lub przemieszczającym się polaronom [85,93]. Późniejsze badania wykazały jednak, że warstwy PANI z maksimum absorpcji w tym



paśmie, nie wykazywały maksymalnego przewodnictwa. Pozycja maksimum tego pasma zwykle mieści się w zakresie od 750 nm do bliskiej podczerwieni. Zależnie od warunków doświadczalnych, morfologii warstwy itp., tak więc prawdopodobnie pasmo opisywane zwykle w literaturze jako “absorpcja polaronów” to superpozycja kilku pasm.

Zdaniem A.A.Nekrasova, pasmo przy 755 nm odpowiada formie dimerycznej kationorodników (prawdopodobnie dimerom międzyłańcuchowym) [83]. Możliwość tworzenia się takich struktur jako alternatywę do “modelu bipolaronowego” zaproponowano [100] dla pewnych oligomerów organicznych. W tym zakresie potencjału (0,4-0,6 V) zwykle obserwuje się ostry spadek stężenia spinów [93], a przewodnictwo osiąga maksymalną wartość. Zmiany tego rodzaju można wytłumaczyć zachodzeniem dimeryzacji kationorodników, co powoduje zwiększenie wymiany elektronów między łańcuchami i przyczynia się do wzrostu przewodnictwa.

W zakresie absorpcji zlokalizowanych polaronów istnieje również pasmo przy ~815 nm. Pozycja tego pasma jest bardzo zbliżona do pasm “polaronowych” obserwowanych w doświadczeniach z absorpcją fotowzbudzoną [86-87,97] i obliczeniami teoretycznymi [95,100]. Pasma wykryte przez autorów w wyniku rozdzielania widma ma niskie natężenie i jest obarczone dużym błędem, może się okazać, że wynika ono z błędów przy odejmowaniu i dlatego należy do tej interpretacji podchodzić bardzo ostrożnie.

Dla soli emeraldyny charakterystyczne jest też pasmo >900 nm. Badania nad “wtórnym domieszkowaniem” [89,96-97] wykazały, że szerokie pasmo ciągnące się do obszaru bliskiej podczerwieni jest charakterystyczne dla warstw PANI o wysokim przewodnictwie. Warto też zauważyć, że pasmo to pojawia się także w widmach już przy niskich potencjałach (0,0-0,2 V), gdy przewodnictwo jest jeszcze niskie i sięga maksimum przy 0,2-0,4 V. Tak więc, najprawdopodobniej pasmo to odpowiada za wymianę elektronów między zlokalizowanymi obszarami o wysokim przewodnictwie. Defekty strukturalne mogą jednak powodować lokalizację polaronów, czyli w konsekwencji odizolowanie od siebie obszarów wysokiego przewodnictwa. Defekty te mogą być wywoływane przez różne czynniki zarówno w czasie syntezy chemicznej [101] jak i elektrochemicznej [102] polianiliny, a “wtórne domieszkowanie” obniża wpływ takich defektów przez nadawanie cząsteczce polianiliny szczególnej konformacji “rozwinętej spirali” [98].

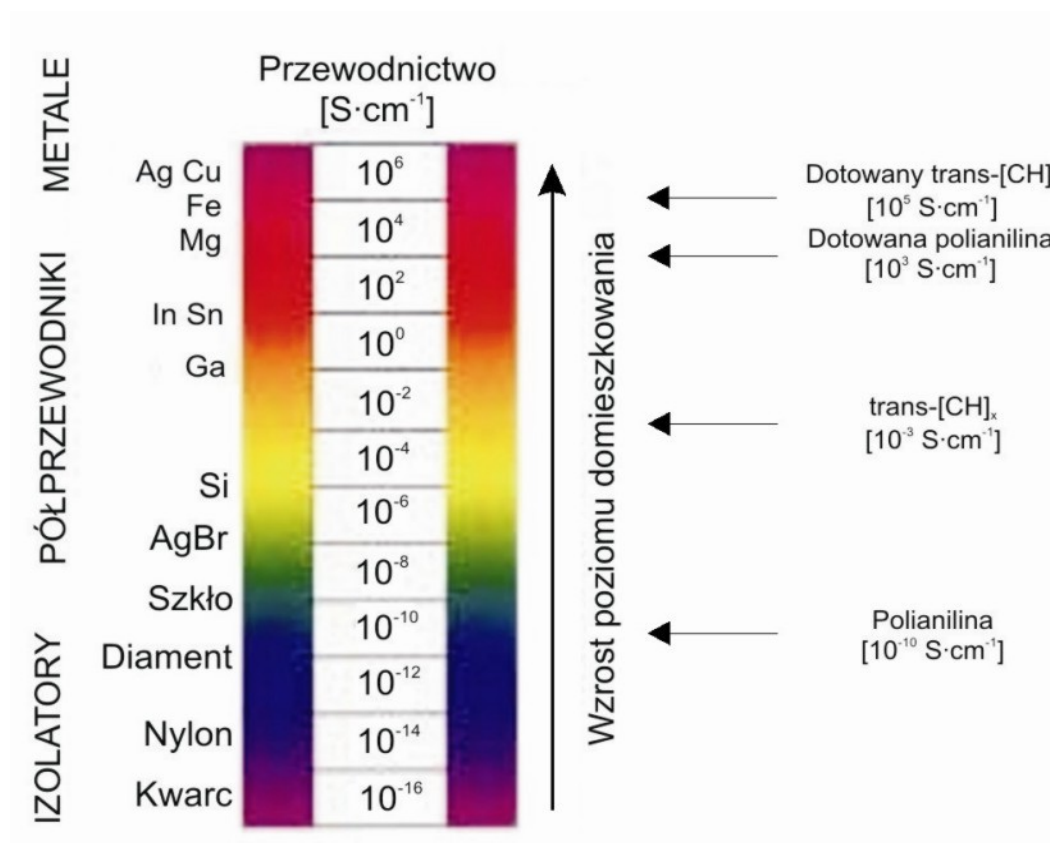
Przy wyższych potencjałach (0,6-0,8 V) następuje stopniowe zmniejszenie ilości zlokalizowanych polaronów i kationorodników, czemu towarzyszy absorpcja w obszarze około 600 nm. Pasma przy ~665 nm zwykle jest przypisywane absorpcji ekscytonowej w pierścieniach chinoidowych [83,85,88,94]. Jednak pozycja tego pasma zmienia się

w zakresie od 600 do 750 nm zależnie od sposobu przygotowania warstwy, pH, domieszkowania pierwotnego i wtórnego itp. [83,97,100,102-106]. Z przeprowadzonej analizy widma wynika, że pasmo to stanowi najczęściej superpozycję trzech pasm przy ~570, ~665 i 775 nm. Przypuszcza się, że pasmo przy ~570 nm odpowiada oddziaływaniu donorowo-akceptorowemu chinoidowych części polianiliny z różnymi anionami pełniącymi rolę przeciwjonów dla utlenionej polianiliny [83]. Pasma te nie występują przy potencjałach niższych od 0,6 V i osiąga maksimum przy 0,8 V, gdy stężenie pierścieni chinoidowych w polimerze jest znacząco wysokie [83].

### **4.3. Mechanizm przewodzenia polimerów**

Wśród polimerów przewodzących należy wymienić poliacetylen, polipirol, politiofen, polianilinę jak również inne związki, w których strukturze występuje układ wiązań sprzężonych [12,111]. Układ wiązań sprzężonych obecny w łańcuchu polimeru zapewnia dużą ruchliwość elektronów wewnątrz makrocząsteczki, jednak sama jego obecność jest niewystarczająca, aby był dobrym przewodnikiem.

Polimery w formie obojętnej są izolatorami, ich przewodność właściwa wynosi od  $10^{-10}$  do  $10^{-6}$  S/cm<sup>2</sup>. Dopiero spowodowanie zaburzenia w łańcuchu polimerowym, przez usunięcie elektronów w procesie utleniania lub wprowadzenie elektronów w procesie redukcji, powoduje, że polimer staje się przewodnikiem elektronowym. Polimer utleniony, ze względu na mniejszą liczbę elektronów, przez analogię do półprzewodników, nazywa się polimerem przewodzącym typu p natomiast zredukowany, z większą liczbą elektronów, polimerem przewodzącym typu n. Utlenienie polimeru związane jest z domieszkowaniem. Dzięki tym procesom przewodnictwo elektryczne wzrasta i wynosi od  $10^{-1}$  do 1 S/cm<sup>2</sup> (rys. 6) [5-7,64-67]. Przewodzące polimery są czasem nazywane syntetycznymi metalami [12].

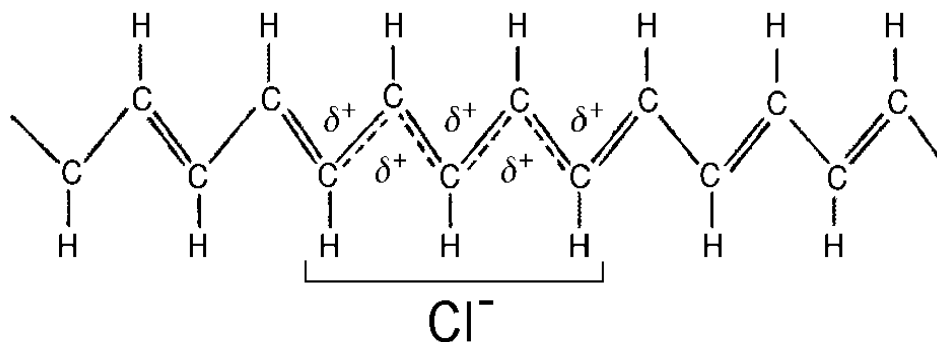


Rys. 6. Przewodnictwo polimerów. Wzrost przewodnictwa w zależności od poziomu domieszkowania [12]

Zasadniczą rolę w mechanizmie przewodzenia polimerów odgrywa oddziaływanie nośnika ładunku z siecią, a przede wszystkim z najbliższymi atomami łańcucha, na którym jest on zlokalizowany. Dla opisu przewodzenia w polimerach koniecznym jest wprowadzenie pojęcia quasi-cząstek. Termin quasi-cząstka jest używany w opisie sprzężonego stanu kwantowego i sieci krystalicznej, w tym przypadku sieci polimeru. Takimi quasi-cząstkami są solitony, polarony [76-77,107-108,110-111]. Model solitonowy przewodnictwa pozwala na interpretację zjawisk zachodzących np. w poliacetylenie i innych polimerach mających zdegenerowany stan podstawowy [12,111].

W procesie polimeryzacji poliacetyleny, następuje częściowe utlenienie w łańcuchu polimeru, które prowadzi do powstania zdelokalizowanego ładunku dodatniego. Stopień, w jakim łańcuch jest naładowany, nazywa się stopniem dotowania. W trakcie procesu dotowania następuje wzrost przewodnictwa od 10<sup>-2</sup> do 10<sup>3</sup>, a nawet do 10<sup>5</sup> S·cm<sup>-1</sup>.

W przypadku poliacetyleny ładunek dodatni przypada na około 15 jednostek polimeru. Powstający ładunek dodatni będzie zobojętniony przez wprowadzane aniony. Dla uproszczenia, na rys. 7 pokazano delokalizację ładunku na 5 jednostkach łańcucha polimeru [12].



Rys. 7. Schemat delokalizacji ładunku dodatniego i w łańcuchu poliacetyleny zobojętnienie go przez jon przeciwnego znaku  $\text{Cl}^-$ , p-doping – soliton dodatni [12]

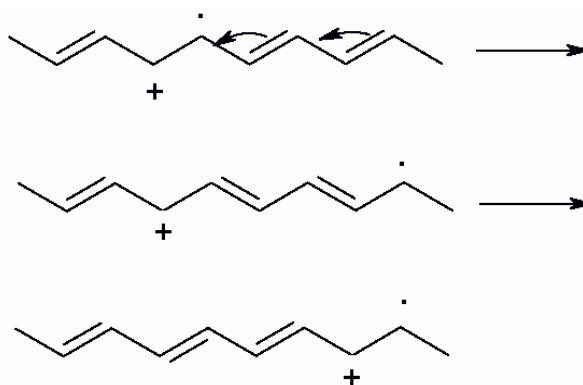
Gdy ładunek łańcucha zmieni się, jony zobojętniające będą wyprowadzane z matrycy polimeru [12,76-78].

Przedstawiony na rys. 7 schemat opisuje tworzenie solitonu. Soliton może się poruszać wzdłuż łańcucha i jest, jak wykazują badania rentgenograficzne i NMR, bardzo ruchliwy i rozmyty, nie jest zlokalizowany na określonym wiązaniu.

Transport ładunku w układach solitonowych może odbywać się również w wyniku przechodzenia elektronu z neutralnego solitonu na jednym łańcuchu na obdarzony ładunkiem soliton na sąsiednim łańcuchu (model Kivelsona). Wyróżnia się trzy typy solitonów [111]:

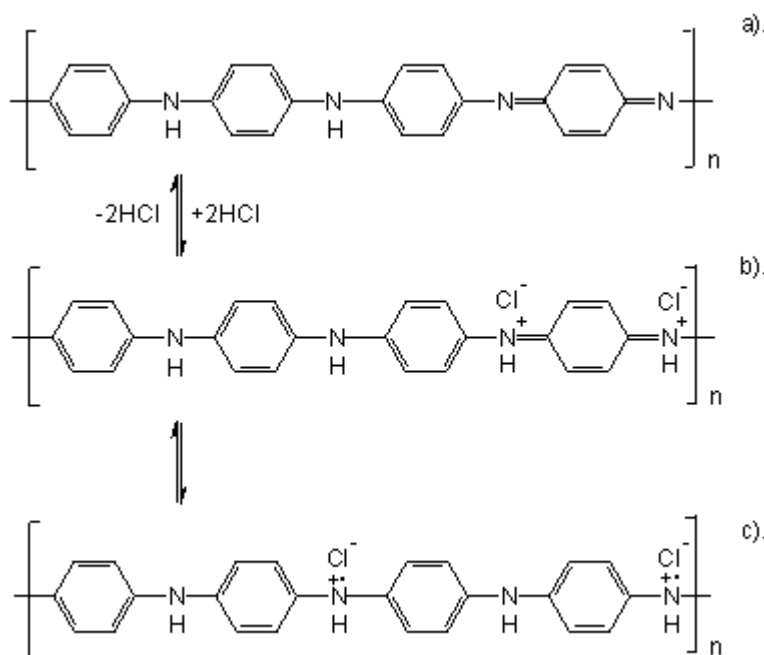
- soliton neutralny- reprezentowany jest przez wolny rodnik w łańcuchu polimeru,
- soliton dodatni powstaje przez wprowadzenie domieszki typu p (elektronoakceptora), co powoduje przejście elektronu z łańcucha do domieszki i utworzenie karbokationu,
- soliton ujemny powstaje po wprowadzeniu domieszki typu n, po przyłączeniu elektronu domieszki do łańcucha tworząc karboanion.

Na rys. 8 przedstawiono schemat przemieszczania kationorodnika (solitonu), a więc schemat przewodzenia w poliacetylenie [111].



Rys. 8. Schemat mechanizmu przewodzenia solitonowego w poliacetylenie. Strzałka “w prawo” oznacza przemieszczanie rodnika ładunku dodatniego

Mechanizm przewodzenia dla polipirolu lub polianiliny można opisać za pomocą modelu polaronowego i bipolaronowego. Na rys. 9 przedstawiono schemat tworzenia polaronu i bipolaronu w łańcuchu polianiliny.



Rys. 9. Schemat tworzenia polaronów i bipolaronów w łańcuchu polianiliny: a) fragment emeraldyny b) bipolaron c) polarony [108]

Polaron tworzy się podczas domieszkowania. Następuje wówczas przeniesienie ładunku na łańcuch, co powoduje przejście ze struktury aromatycznej w rezonansową i tworzy się polaron (kationorodnik). Korzystniejszy energetycznie jest bipolaron (dikation) (rys. 9b) powstały z połączenia dwóch polaronów (rys. 9c) [104,108].

Mechanizm przewodzenia w polimerach można rozpatrywać jako szereg następujących po sobie reakcji utleniania i redukcji sąsiadujących fragmentów makrocząsteczek lub sąsiednich makrocząsteczek. Oprócz przemieszczania się zaburzenia elektronowego, w postaci solitonu czy polaronu, w matrycy polimeru mogą poruszać się jony przeciwnego znaku. Matryca polimerowa jest więc równocześnie przewodnikiem jonowym i elektronowym.

Proces przewodzenia może być realizowany przez różne mechanizmy [111]:

- transport nośnika wzdłuż jednego łańcucha polimerowego,
- przeskok nośnika z łańcucha na łańcuch w obrębie domeny krystalicznej,
- przeskok z domeny na domenę,
- przeskok z włókna na włókno.

Stężenie domieszki wpływa na wielkość udziałów pochodzących od tych mechanizmów. W słabo zdomieszkowanym polimerze dominuje proces pierwszy.

Badania absorpcji optycznej i podatności magnetycznej wykazują, że obok obszarów protonowanych występują obszary nieprotonowane [108,111]. W polimerze już przy niewielkim dodatku domieszki powstają przewodzące wysepki otoczone obszarami nie przewodzącymi [111]. Dlatego przyjmuje się model wyspowy przewodzenia polianiliny [111]. Nawet przy maksymalnym stopniu sprotonowania i utworzeniu ciągłych ścieżek transportu ładunku, przewodzące wysepki otoczone są obszarami nie przewodzącymi [114]. Transport ładunku można opisać mechanizmem perkolacji. Transport ładunku jest dominowany przez zmiennozasięgowy przeskok (hopping) lub tunelowanie elektronów między obszarami przewodzącymi [106]

## **4.4. Metody syntezy polianiliny**

### **4.4.1. Metody chemiczne**

Chemiczne otrzymywanie polianiliny polega na bezpośrednim utlenianiu aniliny w środowisku kwaśnym przy użyciu odpowiedniego utleniacza. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są nadsiarczan amonu [112,113], nadsiarczan sodu [114], nadtlenek wodoru [115] dwuchromian potasu [7,115-116]. Polimeryzację prowadzi się w środowisku kwasów: solnego [94], siarkowego(VI) [114], chlorowego(VII) [117].

Prowadząc polimeryzację w środowisku kwaśnym otrzymuje się sprotonowaną formę chlorowodoru emeraldyny. W wyniku działania wodnego roztworu amoniaku następuje deprotonowanie polimeru i utworzenie zasadowej formy emeraldyny.

W badaniach MacDiarmida i współpracowników polianilinę protonowano kwasem solnym [61-68]. Stwierdzono, że stopień sprotonowania zależy od pH roztworu domieszkującego [65]. Polianilinę protonowano również kwasem siarkowym(VI), chlorowym(VII), fluorowodorowym, octowym o stężeniu nie mniejszym niż 1 M [65,77]. Protonowanie polianiliny kwasami sulfonowymi, o długim łańcuchu alkilowym, pozwala na otrzymanie przewodzącego polimeru o dobrej rozpuszczalności w ogólnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych (toluen, ksylen) [67].

W metodach chemicznych na jakość uzyskanego polimeru duży wpływ ma rodzaj i stężenie użytych reagentów. Zbyt duże stężenie utleniacza powoduje zmiany w morfologii polimeru, co wpływa na pogorszenie przewodnictwa [5-7]. Zastosowanie niektórych utleniaczy, np. dwuchromianu potasu, może powodować niepożądane wbudowywanie metalu

w polianilinę na drodze kompleksowania, a więc pogorszenie właściwości otrzymanej polianiliny [7].

W celu zmniejszenia tych niekorzystnych efektów polimeryzacji chemicznej stosuje się różne modyfikacje metod chemicznych np. metodę syntezy polianiliny na granicy faz, metodę plazmową, metodę polimeryzacji enzymatycznej [111,112]. W zależności od zastosowanej metody syntezy uzyskuje się produkty o różnej charakterystyce fizykochemicznej.

Polianilina otrzymywana chemicznie ma postać proszku, dlatego trudniej jest ją stosować jako warstwę pośrednią między elektrodą węglową i metalem.

#### **4.4.2. Metody elektrochemiczne**

Możliwość wytworzenia dobrego kontaktu mechanicznego i omowego pomiędzy podłożem a polianiliną stwarza metoda polimeryzacji elektrochemicznej. Metoda ta pozwala również na kontrolowany przebieg procesu polimeryzacji i narastanie polimeru w kontrolowanych warunkach. Polimeryzacja elektrochemiczna może być prowadzona w roztworach aniliny w środowisku wodnym i w rozpuszczalnikach organicznych. Wśród metod elektrochemicznych wyróżnić można: metodę przy stałym potencjale, metodę stałoprądową oraz metodę woltamperometrii cyklicznej, czyli ze zmieniającym się liniowo potencjałem [7]. Liczne badania wskazują, że lepiej przylegającą do podłoża warstwę polimeru, o dobrze rozwiniętej strukturze otrzymuje się w procesie woltamperometrii cyklicznej [5-9,123-130].

Metody polimeryzacji elektrochemicznej mają wiele zalet. Stosunkowo łatwo można określić etap początkowy i końcowy polimeryzacji a przebieg tego procesu jest kontrolowany w sposób ciągły. W czasie elektrochemicznej polimeryzacji powstaje utleniony, przewodzący polimer [5-7]. Utleniony polimer jest dotowany jonami przeciwnego znaku z rozpuszczalnika lub elektrolitu podstawowego w trakcie trwania polimeryzacji. Elektrochemiczna synteza nie wymaga więc stosowania utleniacza ani dodatkowego protonowania a otrzymana polianilina nie zawiera pozostałości innych reagentów [5-7].

Stosując cykliczną zmianę potencjału w ustalonym zakresie, następują cykliczne zmiany od stanu utlenionego do zredukowanego polianiliny. W metodzie woltamperometrii cyklicznej proces polimeryzacji rejestrowany jest w postaci woltamogramu. W kolejnych cyklach utlenianiu i redukcji ulegają elektroaktywne formy polianiliny. W związku z tym wzrost natężenia prądu pików anodowych i katodowych świadczy o narastaniu kolejnych warstw przewodzącej polianiliny.

Powstająca na elektrodzie utleniona, sprotonowana forma polianiliny, jest zobojętniana przez wbudowywanie anionów  $\text{Cl}^-$  [122,],  $\text{F}^-$  [115,119],  $\text{SO}_4^{2-}$  [119-121],  $\text{ClO}_4^-$  [121],  $\text{BF}_4^-$  [122] w zależności od stosowanego elektrolitu. Anodowe utlenianie prowadzone jest najczęściej na elektrodzie platynowej, złotej lub z węgla szklanego. Polimeryzację prowadzi się w roztworach wodnych kwasu siarkowego, chlorowego, azotowego ostatnio również w środowisku aprotycznym: dichloroetanu, acetonitrylu stosując odpowiedni elektrolit podstawowy [54,77].

Polimeryzacja ze środowiska niewodnego jest rzadziej stosowana ze względu na konieczność pracochłonnego przygotowania rozpuszczalnika oraz użycia kosztownego elektrolitu podstawowego. Z badań procesu polimeryzacji z wodnych roztworów kwasów nieorganicznych wynika, że podczas polimeryzacji dochodzi do częściowej degradacji osadzonej polianiliny przez utlenianie do p-aminofenolu i p-benzochinonu [53,78,103]. Dlatego rozwinęły się badania nad procesem polimeryzacji ze środowiska niewodnego [53,77].

#### 4.4.2.1. Elektropolimeryzacja w wodnych roztworach kwasów

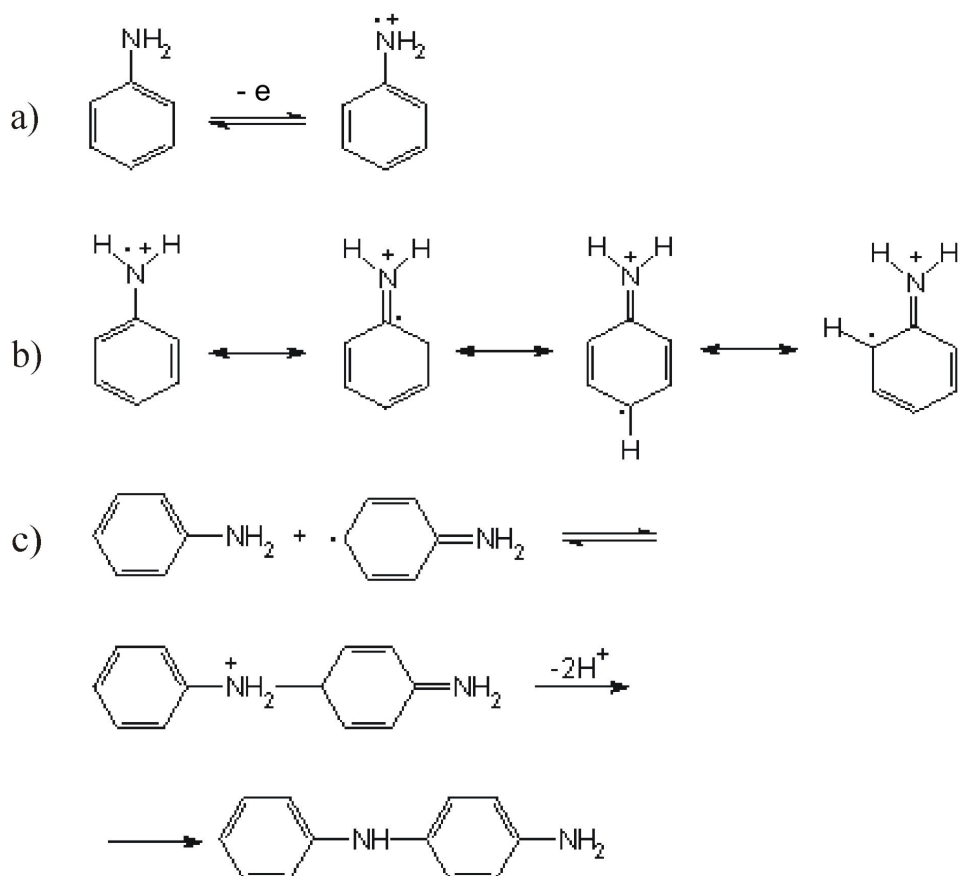
Polimeryzację elektrochemiczną w środowisku wodnym najczęściej prowadzi się w roztworach kwasów nieorganicznych:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  [47,123-126]. Stężenie aniliny wynosi najczęściej 0,1 M.

Rodzaj użytego kwasu ma wpływ na morfologię otrzymanego polimeru [123-126]. Stwierdzono, że różna liofilowość anionów kwasów wpływa na kinetykę procesu [110,126].

Najbardziej gładką powierzchnię polianiliny otrzymano z kwasu nadchlorowego, bardziej włóknistą i pofałdowaną z kwasu solnego lub siarkowego [126]. Wśród wymienionych kwasów najbardziej liofilowy anion posiada kwas chlorowy (VII), a najbardziej hydrofilowy siarczanowy (VI). Dlatego cząsteczka aniliny z jonem chloranowym (VII) tworzy trwalsze połączenie [127]. Dysocjacja jonowej pary poprzedza proces przeniesienia elektronu i utworzenia kationorodnika, a ponieważ jest to etap najwolniejszy, determinuje szybkość procesu polimeryzacji. Wolniejsze narastanie polimeru będzie sprzyjać otrzymaniu bardziej gładkiej powłoki.

Na rys. 10 podano schemat mechanizmu elektropolimeryzacji w wodnych roztworach kwasów [125]. Pierwszym etapem polimeryzacji, niezależnie od pH środowiska i rodzaju użytego kwasu jest utlenienie cząsteczki aniliny i wytworzenie kationorodnika (rys. 10a). Można wyróżnić cztery formy rezonansowe kationorodnika (rys. 10b). Następnie wytworzone kationorodniki ulegają rekombinacji dając dimer i eliminując dwa protony (rys. 10c). Wytworzony kationorodnik może również atakować wolną cząsteczkę aniliny.



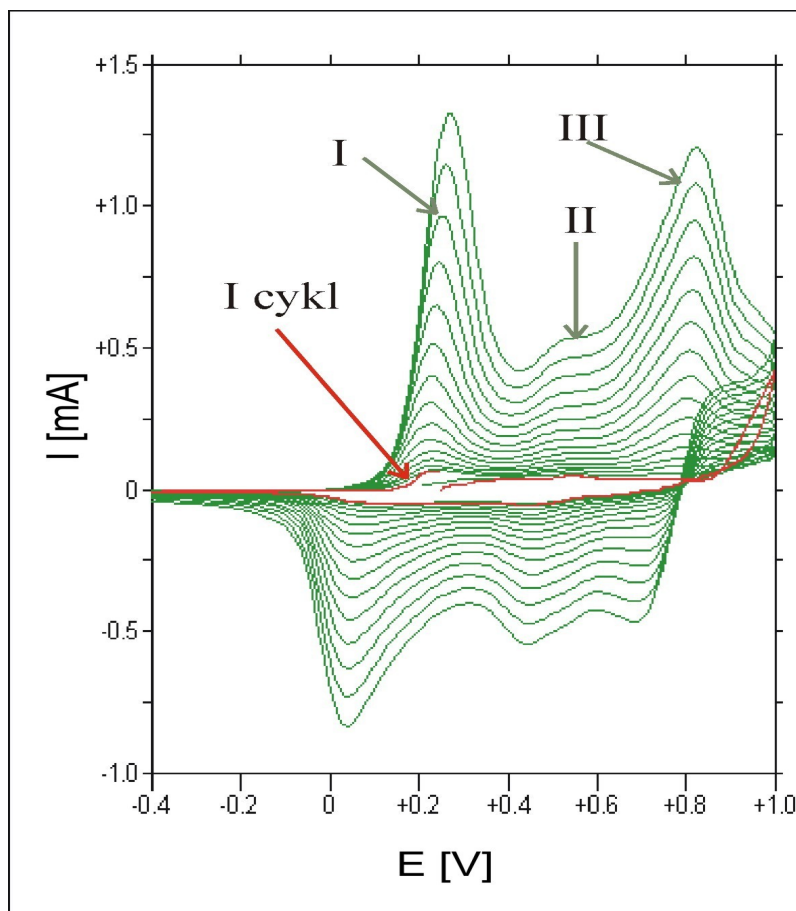


Rys. 10. Mechanizm polimeryzacji aniliny w środowisku wodnym [125]

Następne etapy są związane z utlenianiem dimeru., tworzą się tetramery, oktamery, aż do utworzenia polimeru - emeraldyny. Najwolniejszym etapem jest reakcja utlenienia aniliny. Kolejne etapy przebiegają szybko.

Na rys. 11 przedstawiono voltamperogram polimeryzacji polianiliny w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zaznaczony pierwszy cykl związany jest z utlenieniem aniliny i wytworzeniem kationorodnika. Wzrastające prądy pików katodowych i anodowych wskazują na regularny wzrost polimeru. W zależności od środowiska polimeryzacji wyróżnia się dwa lub trzy układy redoksove. Dwa układy redoksove, zaznaczone na rysunku jako pierwszy (I) i trzeci (III), powstają przy potencjałach utleniających 300 i 850 mV. Drugi układ redoksovy (II) powstaje przy potencjale 500 mV i pojawia się wtedy, gdy polimeryzację prowadzi się powyżej 900 mV (potencjały podano wzgl. Ag/AgCl). Pierwszy pik redoksovy przy około 300 mV, wg Mc Diarmida, związany jest z utlenianiem postaci chinoidowej i benzenoidowej, co prowadzi do

protonowania i domieszkowaniem polimeru [62,67]. Trzeci pik przy potencjale 750 mV, wg różnych źródeł, wiąże się z dwoma procesami, z dalszym utlenianiem i domieszkowaniem anionem oraz z hydrolizą grup iminowych do chinonu, co prowadzi nawet do rozpadu polimeru [77].



Rys. 11. Woltamperogram polimeryzacji (30 cykli) aniliny z 0,1 M roztworu aniliny w 0,5 M  $H_2SO_4$ , szybkość polaryzacji 50 mV/s (badania własne)

Najczęściej przyjmuje się, że pierwszy pik związany jest z utlenieniem leukoemeraldyny do emeraldyny, trzeci pik z utlenianiem leukoemeraldyny do pernigraniliny [123].

Drugi pik przy około 400 mV jest wiązany z tworzeniem się różnych polimerowych struktur lub powstawaniem grup fenazykowych, pogorszających przewodzące właściwości polianiliny [128].

Badania analityczne potwierdziły, że podczas utleniania aniliny w środowisku kwaśnym lub w acetonitrylu powstają produkty uboczne niewielkie ilości benzydyny, co pogarsza wydajność procesu [6]. Gdy podczas polimeryzacji nastąpi przekroczenie potencjału utleniania aniliny tworzą się duże ilości rozpuszczalnego kationu nitroniowego, który jest odpowiedzialny za powstawanie nieregularnych struktur w polimerze. Mogą też powstawać

grupy fenazyne pogarszające właściwości przewodzące polianiliny. W pewnych warunkach pH, może dochodzić do hydrolizy utlenionej polianiliny, która prowadzi do tworzenia form chinonowych rozpuszczalnych w środowisku wodnym [77]. Efekt ten prowadzi do degradacji polianiliny.

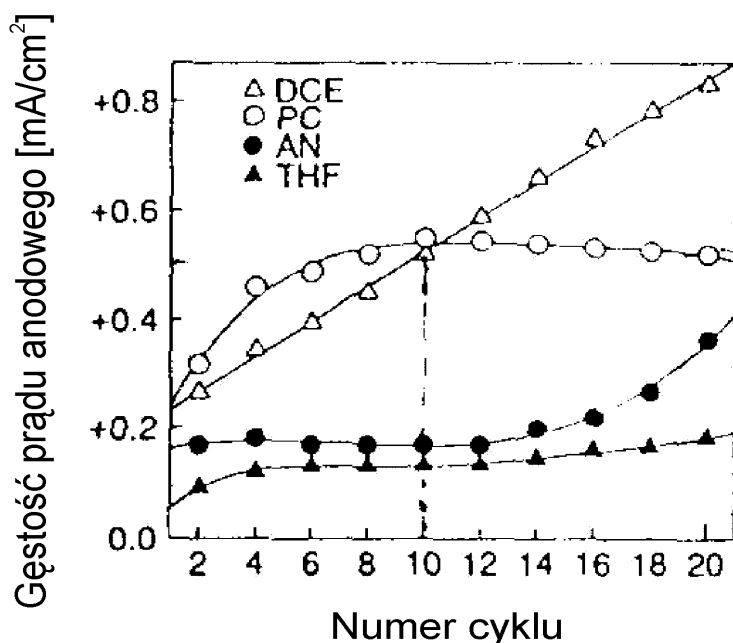
W procesie polimeryzacji ze środowiska wodnego istotną rolę odgrywa dobór zakresu potencjałów.

Zastosowanie zbyt anodowych potencjałów powoduje degradację polianiliny, przez jej utlenienie do nieprzewodzących form chinonowych i hydrochinonowych. Dla środowiska wodnego dopuszczalnym potencjałem jest 1,9 V (wzgl. Ag/AgCl) [5-7].

#### 4.4.2.2. Elektropolimeryzacja ze środowiska aprotycznego

W przypadku polimeryzacji z rozpuszczalników aprotycznych stwierdzono istotny, wpływ stałej dielektrycznej i liczby donorowej rozpuszczalnika na strukturę otrzymywanego polimeru i wydajność procesu. Polimeryzację przeprowadzono w dichloroetanie (DCE), węglanie propylenu (PC), acetonitrylu (AN), tetrahydrofuranie (THF) [55,129,130]. Najbardziej równomierny wzrost polimeru i dobrą wydajność procesu osiągnięto w roztworze dichloroetanu (DCE) [55].

Na rys. 12 przedstawiono zależność gęstości prądów anodowych od numeru cyklu wykreśloną na podstawie voltamperogramów zarejestrowanych dla procesu polimeryzacji w różnych rozpuszczalnikach.



Rys. 12. Zależność piku utleniającego od numeru cyklu dla polimeryzacji wykonanej w dichloroetanie (DCE), węglanie propylenu (PC), acetonitrylu (AN), tetrahydroksyfuranie THF [55]

Prostoliniowy charakter zależności otrzymany dla 1,2-dichloroetanu wskazuje, że polimeryzacja prowadzona w tym rozpuszczalniku przebiega najbardziej równomiernie.

W tabeli 2 zestawiono wartości stałych dielektrycznych i liczb donorowych dla badanych rozpuszczalników. Dichloroetan posiada zerową liczbę donorową i stosunkowo niedużą stałą dielektryczną. Oznacza to, że nie posiada zdolności do przyłączania protonów i słabo oddziałuje z cząstkami obecnymi w roztworze.

Tabela 2

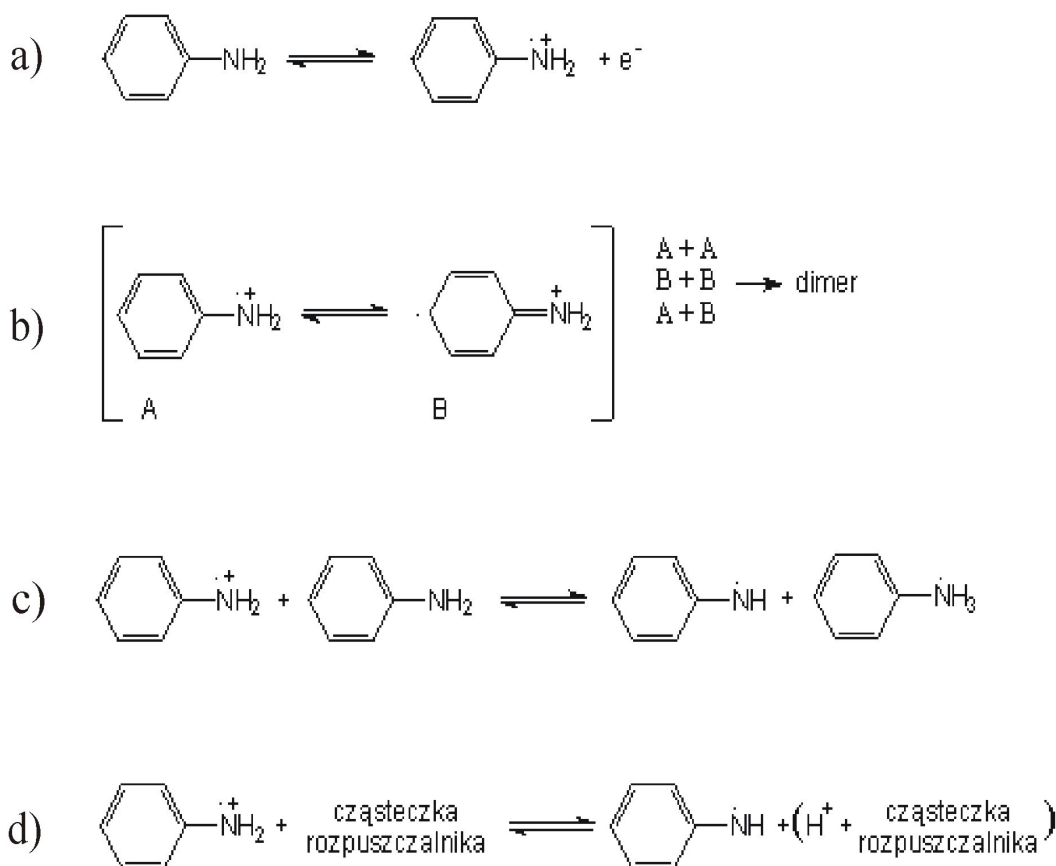
Parametry fizykochemiczne dla wybranych rozpuszczalników [4, 55]

Rozpuszczalnik	Liczba donorowa	Stała dielektryczna
1,2- dichloroetan	0	10,3
acetonitryl	14,1	36,5
węglan propylenu	15,1	64,4
tetrahydrofuran	20,0	7,58

K. Yamada i współpracownicy zaproponowali dwa mechanizmy polimeryzacji w zależności od właściwości stosowanych rozpuszczalników [55]. Stwierdzili, że korzystniejsze jest zastosowanie rozpuszczalnika o małej stałej dielektrycznej i niskiej liczbie donorowej i zaproponowali mechanizm polimeryzacji zależny od środowiska, w którym prowadzony jest proces.

Na rys. 13 przedstawiono początkowe etapy polimeryzacji. Niezależnie od środowiska reakcji, pierwszym etapem polimeryzacji jest wytworzenie kationorodnika aniliny (rys. 13a). Utworzony karbokation może istnieć w postaci form rezonansowych (rys. 13b).

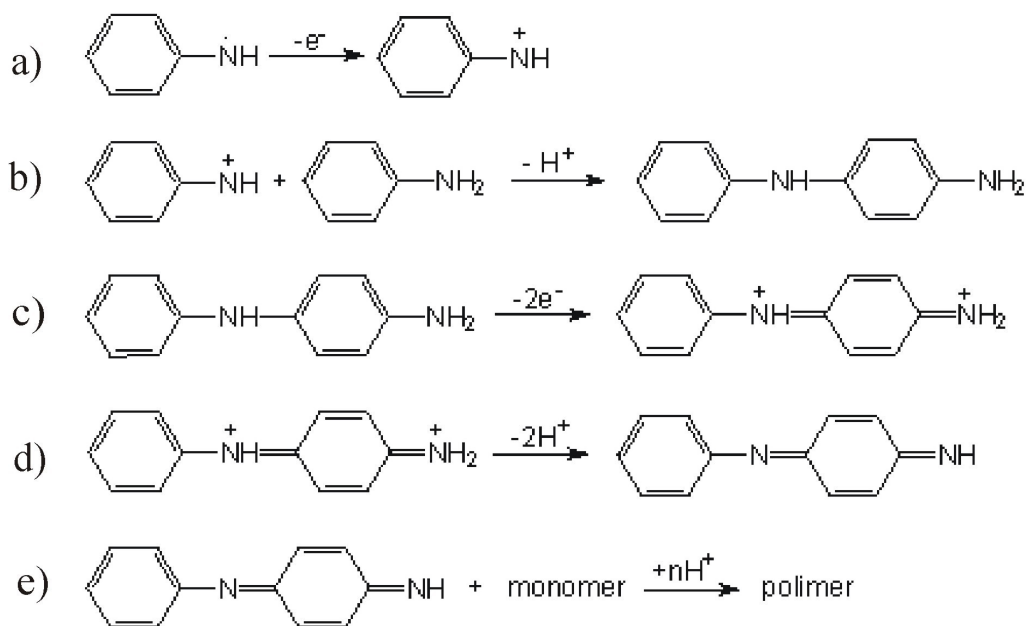
Po wytworzeniu karbokationów następuje dimeryzacja (rys. 13b). Możliwe jest połączenie form A+A (głowa-głowa), B+B (ogon-ogon), A+B (głowa-ogon). Najbardziej równomierne i proste łańcuchy polimeru dające gładką powłokę, powstają przy połączeniu w pozycji "głowa do ogona". Zanim nastąpi dimeryzacja, może zachodzić deprotonacja karbokationu pod wpływem cząsteczki aniliny (rys. 13c) lub pod wpływem cząsteczki rozpuszczalnika (rys. 13d).



Rys.13. Procesy: a) wytworzenie kationorodnika aniliny, b) formy rezonansowe kationorodnika i dimeryzacja, c,d) deprotonacja kationorodnika [55]

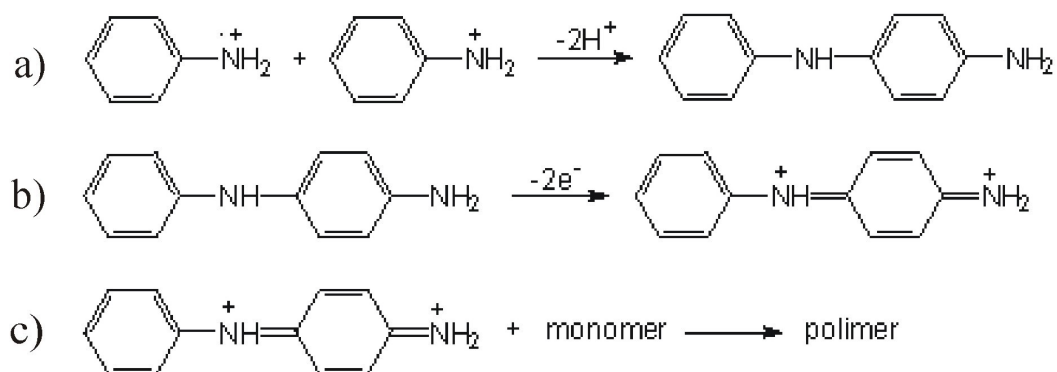
Na podstawie przeprowadzonych badań K. Yamada i współprac. stwierdzili, że etap deprotonacji karbokationu (rys. 13d) zachodzi głównie w rozpuszczalnikach o dużej liczbie donorowej. Zaproponowali mechanizm polimeryzacji przedstawiony na rys. 14.

Wytworzony w procesie (rys. 13d) rodnik ulega utlenieniu w reakcji (rys. 14a). Utworzony w reakcji (rys. 14b) dimer ulega utlenieniu w reakcji (rys. 14c) oraz w przypadku rozpuszczalników o dużej liczbie donorowej, zachodzi deprotonacja (rys. 14d). W wyniku procesu deprotonacji powstaje nieprzewodząca forma (rys. 14e), zawierająca grupy iminowe. Proces polimeryzacji zostaje zahamowany i możliwe jest jego wznowienie, gdy w pobliżu elektrody zwiększy się stężenie jonów wodorowych (rys. 14e).



Rys.14. Mechanizm polimeryzacji w rozpuszczalniku o dużej liczbie donorowej, np. acetonitryl (ACN), tetrahydrofuran (THF) [55]

W przypadku rozpuszczalników o małej liczbie donorowej (np. dichloroetanu) zaproponowano mechanizm przedstawiony na rys. 15. Po procesie dimeryzacji (rys. 15a) następuje utlenienie dimeru (rys. 15b). Kolejne procesy przyłączenia monomerów prowadzą do dalszej polimeryzacji (rys. 15c).



Rys.15. Mechanizm polimeryzacji w rozpuszczalniku o niskiej liczbie donorowej, np. dichloroetan (DCE) [55]

## 5. Dehalogenacja związków chlorowcoorganicznych.

Związki chlorowcopochodne są stosunkowo trwałe, odporne na działanie temperatury i trudne do eliminacji ze środowiska. Wiele z obecnie stosowanych metod nie jest korzystne ze względów ekonomicznych (spalanie, biodegradacja) lub prowadzi do wytworzenia równie niepożądanych związków (np. dioksyn) [54].

W wodzie chlorowcopochodne organiczne występują w małych stężeniach i są łatwo adsorbowane na osadach. Nie zawsze można je więc wykrywać lub eliminować bezpośrednio w wodzie. Istnieje, zatem potrzeba ich wydzielenia i zateżenia np. poprzez adsorpcję na węglu aktywnym i ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych [54]. Otrzymany zateżony roztwór wymaga utylizacji. Obiecującymi metodami usuwania chlorowcopochodnych organicznych są procesy elektrochemicznego uwodornienia lub elektrokatalitycznej dehalogenacji prowadzone bezpośrednio w rozpuszczalnikach organicznych, którymi przeprowadzono ekstrakcję. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są alkohol metylowy (MeOH), dimetylosulfonamid (DMSO), dimetyloformamid (DMF).

Powszechnie stosowanymi materiałami katodowymi dla procesu dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych są elektrody metaliczne, węglowe lub materiały węglowe modyfikowane metalami.

W szeregu badaniach dehalogenacji stosowano metodę polarograficzną z kroplową elektrodą rtęciową jako katodą. Procesowi dehalogenacji poddawano halogenoorganiczne pochodne benzenu z różną ilością chloru (1,2-bromo- i 1-bromo-2-chlorobenzen) [131], 1-bromo-4-jodobenzen [132], pentafluorobenzen [133], heksachlorobenzen [134]. Procesy dehalogenacji prowadzono w dimetyloformamidzie lub w dimetylosulfotlenku. Jako elektrolit podstawowy stosowano bromkowe sole tetrabutylu ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ) lub tetraetyloamin -  $(\text{n-Bu})_4\text{NBr}$ .

Redukcja związków chloroorganicznych alifatycznych dotyczy najczęściej związków, które były stosowane w przemyśle chłodniczym (np. 1,2 dichlorodifluorometan) [50,52,135].

Pierwsze badania procesu redukcji fluoropochodnych metanu lub etanu prowadzono w środowisku wodnym na elektrodach metalicznych Pd [46], Ni [53-54] lub po chemicznym osadzeniu metali na membranie z Nafionu [49]. Procesy te miały na celu przede wszystkim uwodornienie cząsteczki.

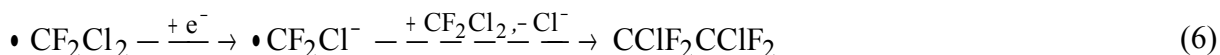
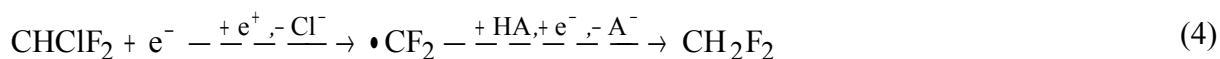
Obecnie redukcję chlorowcopochodnych alifatycznych prowadzi się najczęściej na elektrodach metalicznych tj. Ag, Cu, Pt, Au, Ni. Idea procesu ma na celu usunięcie atomów chloru i otrzymanie rodników, które będą produktami pośrednimi do syntezy nowych

związków [50,51,135]. Procesy redukcji związków halogenopochodnych prowadzono również w rozpuszczalnikach organicznych DMF, ACN. Dehalogenacja w środowisku aprotycznym prowadzi najczęściej do częściowego usunięcia atomów halogenu i powstania rodników, które mogą rekombinować. W obecności nawet bardzo niewielkich ilości protonu może dochodzić do pełnej dehalogenacji. Poniżej przedstawiono schemat mechanizmu dehalogenacji chlorowcopochodnych alifatycznych zaproponowany przez Schizodimou [51].

W pierwszym etapie, zgodnie z reakcją (3), powstaje rodnik  $\bullet\text{CF}_2\text{Cl}$  (1).



W obecności protonu będą zachodziły procesy (4) prowadzące do 1,2-difluoroetenu. W środowisku aprotycznym rodnik  $\bullet\text{CF}_2\text{Cl}$  może rekombinować (5) i (6).



W przypadku chlorowcopochodnych powstają produkty całkowitej dehalogenacji. Wiązanie C-F jest dość trwałe, dlatego nie dochodzi do eliminacji fluoru [50].

W przypadku dehalogenacji prowadzonej na elektrodach metalicznych najczęściej zachodzi rekombinacja powstających rodników a nie pełna dehalogenacja [50-51].

Znaczenie aplikacyjne miały badania dehalogenacji chlorowanych bifenyli. Dehalogenację tych związków prowadzono w DMF-ie na różnych elektrodach metalicznych [136] oraz na węglowych [54]. Lepsze wyniki uzyskano dla procesu redukcji przy zastosowaniu elektrod węglowych. Rozwinięto więc badania procesów dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych prowadzonych na materiałach węglowych [52-54].

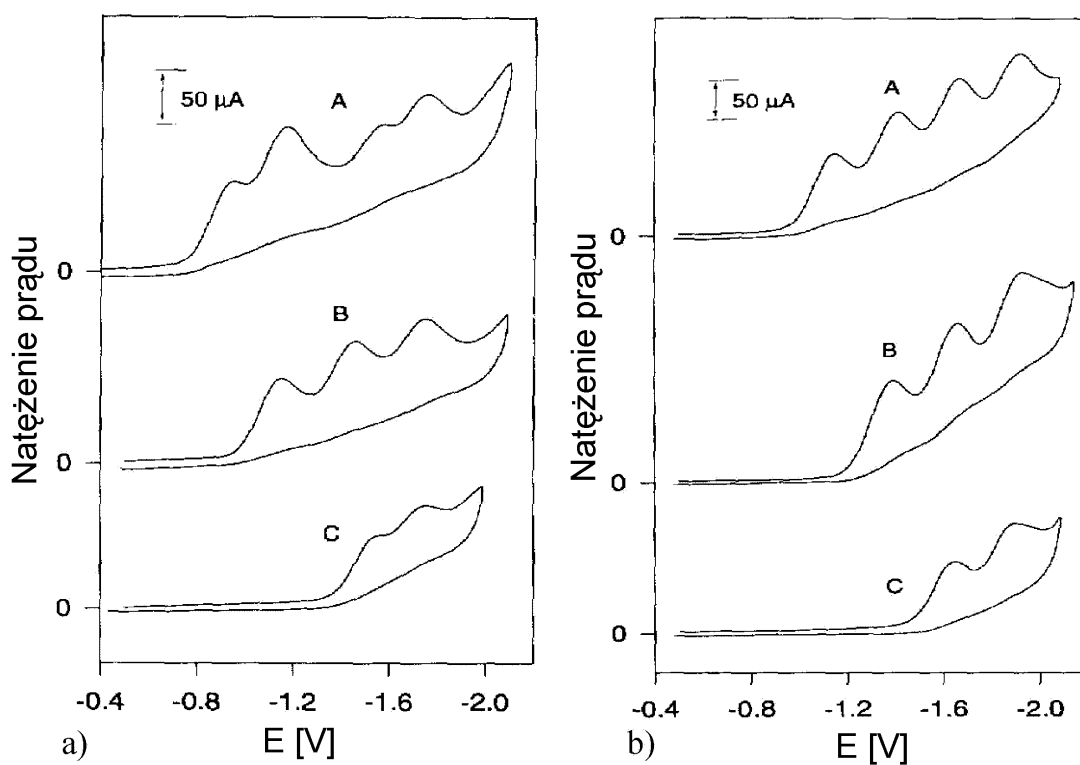
Za pomocą woltamperometrii cyklicznej badano procesy dehalogenacji chlorowych i bromowych pochodnych benzenu, stosując elektrodę z węgla szklatego jako katodę [53]. Środowiskiem reakcji był dimetyloformamid a elektrolitem podstawowym nadchloran tetrabutylamoniowy.

Prowadząc dehalogenację tetrachloro-, trichloro-, dichlorobenzenu na woltamogramie powstają odpowiednio cztery, trzy, dwie nieodwracalne fale katodowe związane z eliminacją kolejnych atomów chloru. Dla tetrachlorobenzenu pierwsza fala redukcyjna przypada przy



bardziej anodowym potencjale niż dla chlorobenzenu. Przesunięcie fal w stronę katodową świadczy o tym, że cząsteczki zawierające mniejszą ilość chloru są trudniej redukowane i wymagają większego nakładu energii.

Rys. 16 przedstawia woltamperogramy dehalogenacji bromo- i chloropochodnych benzenu. Dla chlorowcopochodnych benzenu powstają wyraźnie rozdzielone piki pochodzące od kolejnych uboższych w chlor pochodnych. W przypadku bromobenzenu fale nakładają się i są mniej rozdzielone a w przypadku 1,2-dichlorobenzenu powstawał tylko jeden szeroki, duży pik. Analiza chromatograficzna potwierdziła, że w przypadku bromopochodnych benzenu dochodzi nie tylko do eliminacji bromu, ale również do rekombinacji między oderwanym bromem a innymi cząstkami bromobenzenu, określanej jako przeskakiwanie bromu z jednej cząstki na drugą (tzw. *halogen dance*) [53]. Wynikiem takiego mechanizmu jest nakładanie się poszczególnych fal oraz to, że proces dehalogenacji, nie zawsze prowadzi w końcowym efekcie do benzenu.



Rys.16. Woltamperogramy zarejestrowane w roztworze DMF zawierającym 0,1 M TMAP oraz 2mM a) A - 1,2,4,5 tetrabromobenzenu, B - 1,3,5-tribromobenzen, C - 1,4-dibromobenzen oraz b) A - 1,2,3,4-tetrachlorobenzenu,

B - 1,3,5-trichlorobenzen, C - 1,4-dichlorobenzen [53]

Stwierdzono, że proces redukcji halogenowych związków aromatycznych prowadzony na elektrodzie węglowej pozwala na częściową lub całkowitą dehalogenację, jak w przypadku

chlorowcopochodnych alifatycznych. Można, więc usunąć atomy chloru nie naruszając struktury cząsteczki.

Dla przetestowania różnych materiałów węglowych wybrano reakcję redukcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego w DMF [52]. W produktach reakcji znajdowano kwas 2-chlorofenoksyoctowy, przy bardziej ujemnym potencjale, otrzymywano kwas fenoksyoctowy. Aby doprowadzić do całkowitego odchlorowania kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego konieczne było zastosowanie potencjału  $-3,5$  V (wzgl. Ag/AgCl) dla elektrody grafitowej. Inne materiały węglowe wymagały bardziej katodowych potencjałów. Zastosowanie potencjału poniżej  $-3,0$  V (wzgl. Ag/AgCl) powodowało destrukcję elektrody grafitowej [52].

Wyniki procesów redukcji prowadzonych na różnych materiałach węglowych wskazują, że pełna dehalogenacja wymaga potencjałów niższych od  $-2,0$  V. Wymaga to stosowania elektrod, dla których proces wydzielania wodoru wymaga dużego nad napięcia i dużych nakładów energetycznych. Gdy środowiskiem reakcji jest rozpuszczalnik organiczny, przy potencjałach poniżej  $-2,0$  V zazwyczaj dochodzi do jego rozkładu. Prowadzone są, zatem badania nad możliwością obniżenia bariery energetycznej dla procesu dehalogenacji, przez zastosowanie odpowiedniej elektrody metalicznej lub elektrod węglowych pokrytych odpowiednim metalem.

Kulikov i współprac. prowadzili dehalogenację heksachlorobenzenu na materiałach węglowych i metalicznych: Pt, Ti, Ni, Pb w metanolu, w dimetylosulfotlenku, acetonitrylu i w wodzie. W metanolu uzyskał wyższe gęstości i wydajności prądowe zwłaszcza dla elektrod metalicznych. Pod względem selektywności lepszy okazał się materiał węglowy [54].

Zastosowanie Pb jako materiału katodowego, w procesie dehalogenacji heksachlorobenzenu, prowadziło do otrzymania wśród końcowych produktów procesu niewielkich ilości benzenu, ale również związków metaloorganicznych, co świadczyło o niekorzystnym przechodzeniu Pb do roztworu. Istnieją również doniesienia literaturowe, że dehalogenacja związków chloroaromatycznych prowadzona na elektrodach ołowiowych przebiega z powstaniem dioksyn i dibenzenofuranów [54]. Lepsze wyniki dehalogenacji heksachlorobenzenu otrzymano po osadzeniu Pd na podłożu węglowym. Produktami dehalogenacji były tri- i dichlorobenzenu. Zwiększenie ilości naniesionego metalu zapewnia całkowitą dehalogenację. Wykazano również, że poszczególne etapy dehalogenacji przebiegają z podobną szybkością. Stopniowe zwiększanie naniesionego metalu powodowało wzrost wydajności prądowej procesu dehalogenacji, niestety wraz ze wzrostem ilości naniesionego Pd pojawił się problem przyczepności metalu do podłoża.

Środowisko dimetylosulfotlenku (DMSO) lub acetonitrylu (ACN) jest bardziej stabilne niż metanol dzięki temu możliwe jest zastosowanie niższych potencjałów niż w metanolu bez obawy rozkładu rozpuszczalnika. Przy bardziej katodowych potencjałach całkowita dehalogenacja heksachlorobenzenu była łatwiejsza do osiągnięcia. W swoich badaniach Kulikov i współpracownicy, najlepszą wydajność prądową, zwłaszcza przy wyższych stężeniach halogenopochodnej, uzyskali dla elektrody platynowej, węglowej i ołowiowej. Dobrą wydajność prądową uzyskano dla dehalogenacji związków alifatycznych w DMSO [54].

Kulikov prowadził również badania dehalogenacji chlorowcopochodnych alifatycznych w środowisku wodnym. Jako materiały katodowe zastosowano materiały węglowe oraz modyfikowane cynkiem. Prowadzenie procesu z zastosowaniem elektrod modyfikowanych daje najlepszą wydajność prądową. Powstała hipoteza, że chlorowcopochodna jest adsorbowana na powierzchni elektrody węglowej, po czym następuje redukcja zaadsorbowanej cząsteczki przez metaliczny cynk [54].

Z przeprowadzonych badań wynika, że redukcja halogenopochodnych organicznych, przy zastosowaniu elektrod metalicznych, rzadko prowadzi do pełnej dehalogenacji. Możliwe jest również niekorzystne roztwarzanie metalu.

Materiały węglowe wydają się bardziej uniwersalnym materiałem dla procesów dehalogenacji. Na woltamogramach obserwuje się dobre rozdzielanie pików katodowych świadczące o selektywności tych elektrod. Całkowity proces redukcji zachodzi jednak przy niskich wartościach potencjałów, co wymaga znacznych nakładów energii oraz może prowadzić do rozkładu rozpuszczalnika czy degradacji samej elektrody. Osadzenie metali na materiale węglowym zazwyczaj poprawia wydajność procesu, jednak mała przyczepność metalu do podłoża powoduje nietrwałość takich elektrod. Dlatego zastosowanie przewodzącej warstwy między metalem a elektrodą węglową powinno poprawić przynajmniej mechaniczne właściwości elektrody.

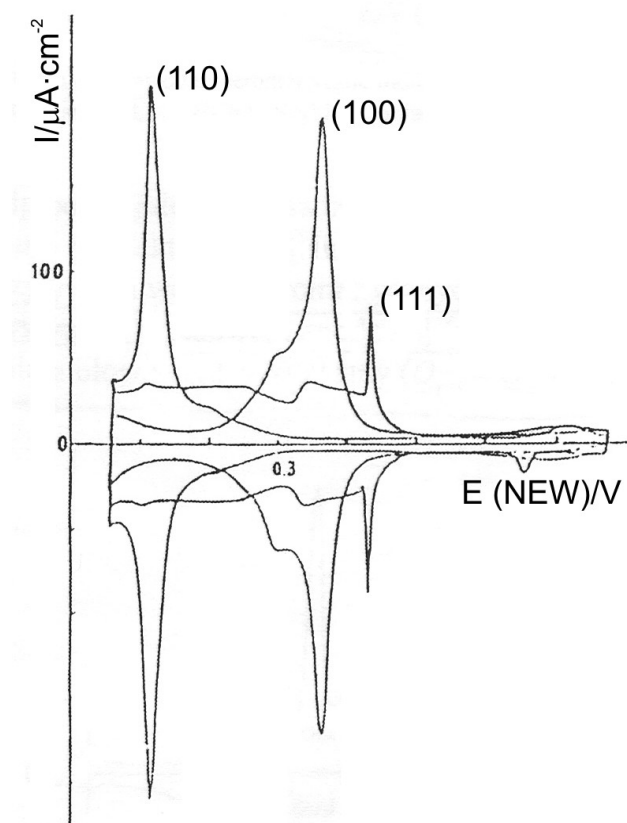
Mimo licznych prac dotyczących dehalogenacji związków organicznych wiele wyników jest rozbieżnych, co wskazuje, że przebieg procesu i mechanizm zależy od wielu czynników np. rodzaju elektrolitu, stężenia chlorowcopochodnej i wymaga dalszych badań.

## 6. Podpotencjałowe wydzielanie wodoru

Proces wydzielania wodoru na metalach jest jednym z najbardziej intensywnie badanych procesów elektrochemicznych [137-157]. Wykazano, że istnieje grupa metali Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, na których w zakresie tzw. podpotencjałowego wydzielania wodoru (UPD ang. *underpotential deposition*), następuje znaczna jego adsorpcja. Na innych metalach przejściowych adsorpcja wodoru o ile zachodzi to w minimalnym stopniu, mimo że gazowy wodór adsorbuje się lub nawet rozpuszcza w tych metalach (np. Ti). W ostatnich latach ukazało się wiele prac poświęconych badaniom woltamperometrycznym na powierzchniach monokrystalicznych, zwłaszcza na platynie [137-143,126-133], które wykazały, że przy znacznym stopniu pokrycia tworzą się struktury uporządkowane podobnie jak w przypadku adsorpcji gazowego wodoru [137-143,147-154]. Mimo bogatego materiału doświadczalnego i teorii opisujących zjawiska zachodzące na elektrodach metalicznych, szereg problemów pozostaje niewyjaśnionych.

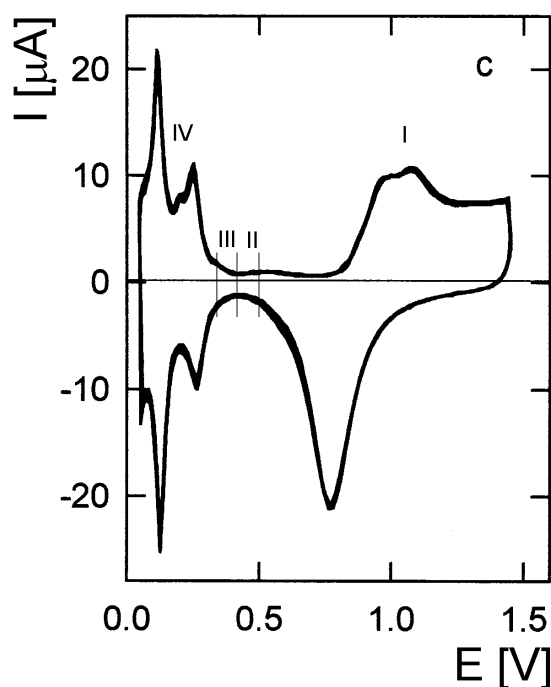
Zjawisko podpotencjałowego osadzania wodoru polega na tym, że jony wodoru ulegają rozładowaniu przy potencjale znacznie bardziej dodatnim niż standardowy potencjał redukcji jonu hydroniowego  $H_3O^+$  [137,151]. Badania woltamperometryczne podpotencjałowego wydzielania wodoru prowadzone dla monokryształów wykazały, że krzywe woltamperometryczne mają charakterystyczny kształt, różny w zależności od płaszczyzn sieciowych badanego monokryształu. Ma to związek z różną strukturą (formą) zaadsorbowanego wodoru na poszczególnych płaszczyznach monokryształu. Dlatego obraz krzywej woltamperometrycznej podpotencjałowego osadzania wodoru jest nazywane „widmem elektrochemicznym” [151].

Na rys. 17 przedstawiono przykładowe woltamperogramy zarejestrowane w 0,5 M  $H_2SO_4$ , dla monokryształów platyny (111), (110), (100) [151]. Jak można zauważyć, kształty woltamperogramów różnią się w zależności od rodzaju płaszczyzny. Obserwowane piki mogą być związane z tworzeniem się różnych form (struktur) adsorbowanego wodoru w zależności od ułożenia atomów Pt na płaszczyźnie.



Rys. 17. Woltamperogramy zarejestrowane w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dla monokryształów platyny (111), (110), (100), szybkość polaryzacji 100 mV/s [151]

Ponieważ platyna polikrystaliczna jest złożona z krystalitów o różnych wskaźnikach, kształt woltamperogramu rejestrowany dla platyny polikrystalicznej jest odmienny. Rys. 18 przedstawia przykładowy woltamperogram zarejestrowany dla Pt polikrystalicznej w 0,5 M roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [145]. Na woltamperogramie można wyróżnić szereg zakresów potencjałów. W pierwszym zakresie zachodzą procesy związane z tworzeniem się różnych form tlenkowych platyny a w procesie odwrotnym ich redukcja. W drugim, charakterystyczne przewężenie związane głównie z adsorpcją wody i ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Trzeci zakres związany jest z adsorpcją i desorpcją jonów  $\text{HSO}_4^-$ . W czwartym zakresie przyjmuje się, że następuje redukcja jonów hydroniowych i adsorpcja wodoru.



Rys.18. Woltamperogram zarejestrowany dla Pt polikrystalicznej w 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, szybkość polaryzacji 100mV/s. Na wykresie zaznaczono charakterystyczne obszary [145]

Badania spektrofotometryczne powierzchni elektrody Pt wskazują, że w procesie podpotencjałowego osadzania wodoru występują dwa rodzaje oddziaływań wodoru z metalem. Wodór adsorbowany w lukach powierzchniowych tworzy wiązania wodorokowe. Oprócz tego występują słabe wiązania pomiędzy atomami platyny z wierzchołkowo zaadsorbowanymi atomami wodoru. [137,140]. Istnieje, zatem problem na ile adsorpcja jonów hydroniowych różni się od adsorpcji wodoru z fazy gazowej i jaki wpływ ma adsorpcja wody i anionów na powyższy proces.

W niskich temperaturach poniżej 20 K i przy niskich prędkościach wodoru, na Pt i innych metalach szlachetnych, dochodzi do adsorpcji fizycznej cząsteczek wodoru zgodnie z równaniem.



W tych warunkach występują słabe oddziaływania van der Waalsa i energia tych oddziaływań wynosi około 4-10 kJ/mol. Natomiast w wyższych temperaturach na powierzchni platyny i innych metali zachodzi proces adsorpcji chemicznej i wytworzenie się wiązań M-H<sub>(chem)</sub> o dość znacznej energii, która dla różnych metali waha się w granicach od 250-300 kJ/mol. Proces adsorpcji ilustruje reakcja.



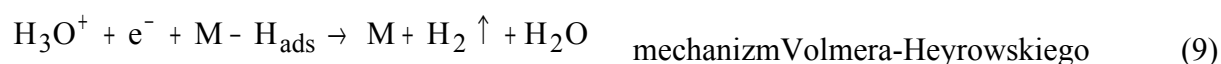
Elektrosorpcja wodoru z roztworów jest procesem bardziej złożonym niż z fazy gazowej. Może być prowadzona zarówno w roztworach kwaśnych lub zasadowych w środowisku wodnym lub niewodnym.

W środowisku wodnym wodór występuje w postaci jonu hydroniowego  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Entalpia tworzenia wiązania hydroniowego wynosi  $-754 \text{ kJ/mol}$ . Kation hydroniowy jest dodatkowo hydratowany do stanu  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  a energia hydratacji wynosi  $-356 \text{ kJ/mol}$  [152].

Przy określonym potencjale na elektrodzie następuje rozładowanie jonu hydroniowego i jego adsorpcja, co można zapisać reakcją [137].



Wydzielanie wodoru może przebiegać według dwóch różnych mechanizmów:

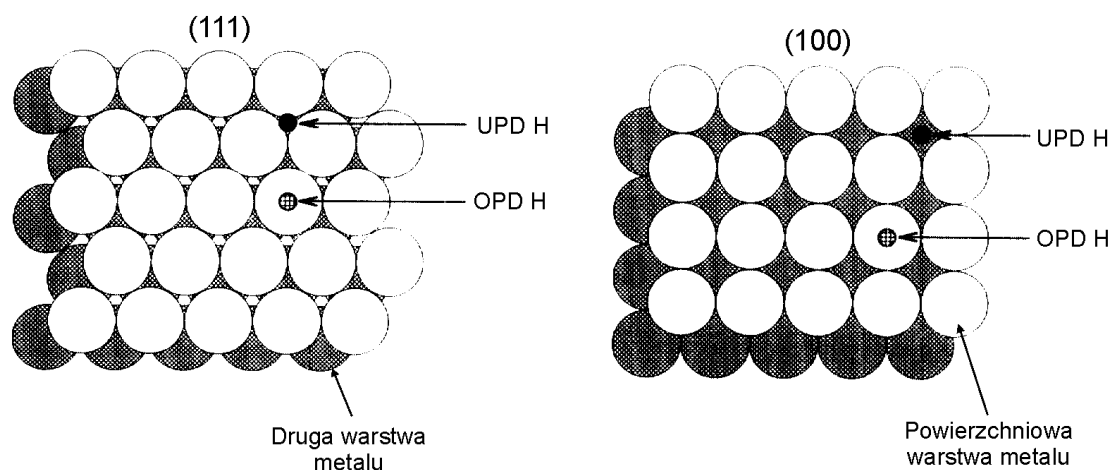


Dla tych metali, które mają zdolność rozpuszczania wodoru (np. Pd) zachodzi dodatkowo proces absorpcji:



W przypadku palladu rozpatruje się, zatem dwa rodzaje stanu wodoru, adsorbowany i absorbowany. Te dwa stany występują przy różnych potencjałach, ale przypadają przed odwracalnym potencjałem reakcji wydzielania wodoru [137,156].

Badania licznych autorów [137,140] jak również teoretyczne obliczenia wskazują, że wodór adsorbując się na platynie, lokuje się w lukach między atomami tworząc formę adsorpcyjną silnie związaną z metalem. Adsorpcja taka następuje w czasie procesu UPD. Natomiast możliwa jest także druga forma adsorpcji atomów wodoru na wierzchołkach atomów platyny. Energia wiązań takich połączeń jest mniejsza. W związku z tym głównie wodór adsorbowany wierzchołkowo bierze udział w procesie wydzielania wodoru. Na rys. 19 przedstawiono model adsorpcji wodoru na platynie na płaszczyznach (111) i (100) proponowany przez Jerkiewicza [137].



Rys.19. Model adsorpcji wodoru na monokryształach Pt na płaszczyźnie a) (111) i b) (100) [137]

Tworzenie powyższych form zostało również potwierdzone badaniami spektroskopowymi [137,140]. Badania impedancyjne wskazują, że na metalach szlachetnych, tylko 66% wodoru zaadsorbowane jest w stanie charakterystycznym dla UPD, 33% jest natomiast związane słabiej jako OPD [139-140,154].

Nie ma pełnej zgodności czy i w jakim stopniu podczas procesu UPD następuje również wydzielanie wodoru. Wyniki badań woltamperometrycznych nie rozwiązują tego problemu.

Prowadząc pomiary woltamperometryczne na podstawie parametrów otrzymanej krzywej można określić entalpię swobodną i entropię procesu adsorpcji w zależności od potencjału elektrody, czyli wyznaczyć stopień pokrycia. Uzyskane wyniki badań przez szereg autorów wskazują, że elektrosorpcja wodoru na platynie jest procesem związanym z adsorpcją wodoru a ciepła adsorpcji są zbliżone do ciepła adsorpcji z fazy gazowej [140-147].

W tabeli 3 przedstawiono przykładowe wielkości termodynamiczne adsorpcji wodoru na platynie monokrystalicznej (111) i polikrystalicznej, uzyskane przez Jerkiewicza i współprac. [137]. Uzyskane ciepło adsorpcji  $\Delta H_{ads}^0(H_{UPD})$  jest bliskie ciepłu adsorpcji z fazy gazowej i wynosi około 245 kJ/mol. Fakt ten świadczy o słabym wpływie współadsorpcji wody na entalpię adsorpcji wodoru. Adsorpcja wody i jonów wodorowych nie są procesami konkurencyjnymi, ze względu na małe rozmiary jonów wodorowych [140].



Tabela 3

Wartości funkcji termodynamicznych dla podpotencjałowego wydzielania wodoru [137]

Badany układ	$\Delta G_{\text{ads}}(\text{H}_{\text{UPD}})$ [kJ/mol]	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{UPD}})$ [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{UPD}})$ [kJ/mol]	$E_{\text{M}} - \text{H}_{\text{UPD}}$ [kJ/mol]
Pt (111) w $\text{H}_2\text{SO}_4$	-26 do -8	-44 do -33	-80 do -62	250 do 260
Pt (poli) w $\text{H}_2\text{SO}_4$	-25 do -12	-46 do -27	-80 do -41	245 do 264
Pt (poli) w $\text{HClO}_4$	-21 do -7	-42 do -12	-78 do -13	230 do 260

Na podstawie krzywej woltamperometrycznej w zakresie potencjałów UPD można wyznaczyć izotermę adsorpcji wodoru w znacznie prostszy sposób, niż przy pomiarach adsorpcji gazowego wodoru. Stwierdzono, że procesu adsorpcji nie można opisać za pomocą izotermy Langmuira. W zakresie stopnia pokrycia od 0,2 do 0,8 lepiej opisuje izoterma Tiomkina:

$$\frac{\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}}{1 - \theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}} \exp(g\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}}) = a_{\text{H}^+} \exp\left(-\frac{E_{\text{RHE}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{UPD}})}{RT}\right) \quad (12)$$

w której zakłada się, liniową zależność entalpii adsorpcji od stopnia pokrycia:

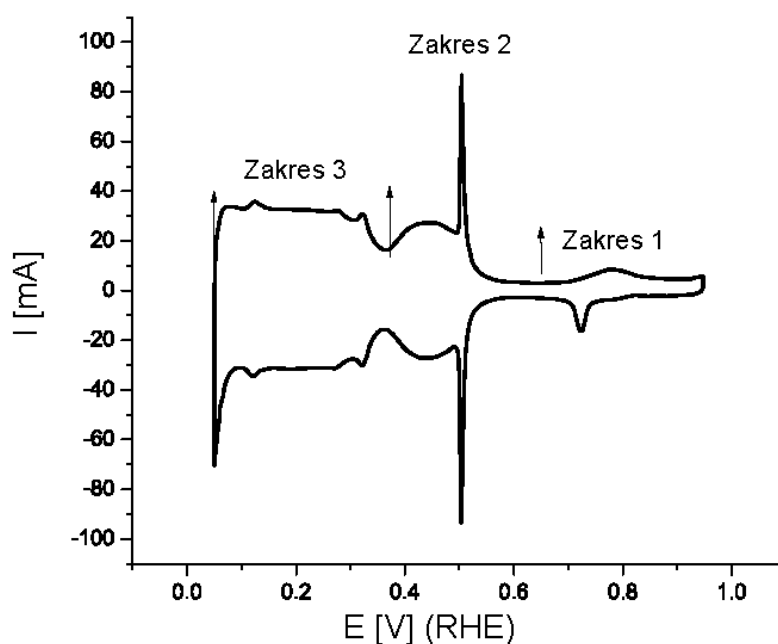
$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{UPD}})_{\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}} \neq 0} = \Delta G_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{UPD}})_{\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}} = 0} + gRT\theta_{\text{H}_{\text{UPD}}} \quad (13)$$

$g$  - bezwymiarowy parametr, który uwzględnia oddziaływania między adsorbowanymi atomami wodoru.

Proces elektrochemicznej adsorpcji wodoru jest jednak bardziej złożony niż w przypadku adsorpcji wodoru z fazy gazowej. W zakresie potencjałów UPD występuje adsorpcja jonów  $\text{HSO}_4^-$ , potwierdzona badaniami impedancyjnymi [154], jak również adsorpcja molekuł wody. Poza tym powierzchnia elektrody metalicznej jest w kontakcie z warstwą podwójną, w której występują określone oddziaływania.

Przeprowadzone przez Bluma i współprac badania i obliczenia teoretyczne wskazują, że w poszczególnych zakresach potencjałów kształt krzywej woltamperometrycznej związany jest z zachodzeniem określonych procesów a przede wszystkim dochodzi do tworzenia się w warstwie podwójnej uporządkowanych struktur jonów i molekuł wody [152-153].

Z badań tych wynika, że na powierzchni elektrody tworzy się przejściowo jon  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , po czym, przy ujemnej polaryzacji elektrody ulega redukcji do jonu  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Dla elektrody monokrystalicznej Pt (111) odległości pomiędzy atomami w sieci krystalicznej wynoszą  $2,77 \text{ \AA}$ . Wartość ta jest zbliżona do rozmiaru jonu  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , co determinuje tworzenie się struktury tzw. “plastra miodu”. Według Bluma w pierwszym obszarze widocznym na woltamperogramie (rys. 20) następuje współsadzanie wody i jonów wodorosiarczanowych (VI), tworzy się zygzakowata łańcuchowa struktura wody wraz z zaadsorbowanymi grupami siarczanowymi [152].



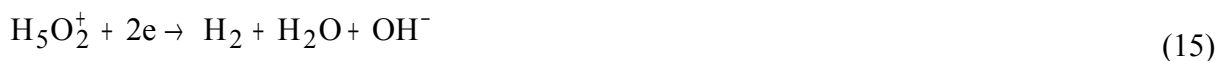
Rys.20. Woltamperogram zarejestrowany dla Pt(111) 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , szybkość polaryzacji 10 mV/s [152]

W drugim obszarze, tzw. obszar motylkowy (tzw. “*butterfly region*”), powstaje struktura plastra miodu, w której 1/3 stanowią jony hydroniowe i 1/3 jony wodorosiarczanowe umiejscowione w wolnych przestrzeniach. Ostry pik widoczny na woltamperogramie dla monokryształu platyny związany jest ze współadsorpcją jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{HSO}_4^-$ :



Polaryzując elektrodę katodowo, poniżej 300 mV, następuje desorpcja jonów  $\text{HSO}_4^-$  i adsorpcja jonów wodoru. W obszarze tym nie ma już jonów wodorosiarczanowych pozostaje natomiast utworzona wcześniej struktura. Badania STM potwierdzają obecność sieci

heksagonalnych pierścieni [152,153]. Strukturę tę można przedstawić jako  $[(H_5O_2)^+]_3$ . Gdy elektroda uzyska odpowiednio ujemny potencjał następuje wydzielanie wodoru w procesie:



Badanie podpotencjałowego osadzania wodoru na elektrodach monokrystalicznych dostarcza cennych informacji o strukturze powierzchni elektrody. Dla monokryształów platyny istnieje ścisła zależność pomiędzy potencjałami redukcji i utleniania zaadsorbowanego wodoru a rodzajem płaszczyzny krystalicznej.

Liczne badania na elektrodach monokrystalicznych wskazują, że powierzchnia w wyniku działania temperatury, potencjału lub adsorpcji ulega rekonstrukcji. Polega ona na lokalnym zrywaniu wiązań pomiędzy atomami na powierzchni metalu ich przemieszczenie i tworzenie nowych wiązań. Możliwe są również zmiany w warstwie podpowierzchniowej, w wyniku czego powstają defekty, uskoki, tarasy. Proces ten może być odwracalny [151].

Badanie podpotencjałowego wydzielania wodoru może być wykorzystane do wyznaczenia rzeczywistej elektroaktywnej powierzchni elektrody polikrystalicznej. Poznanie rzeczywistej powierzchni elektrody ma duże znaczenie praktyczne. W wielu pracach elektrochemicznych gęstość prądu, czy ładunku odnosi się do powierzchni geometrycznej, tymczasem rzeczywista powierzchnia elektrody różni się dość znacznie od powierzchni geometrycznej.

Powierzchnia polikrystalicznej platyny składa się z wielu płaszczyzn sieciowych pochodzących od poszczególnych kryształitów. Wielokrotna anodowo - katodowa polaryzacja polikrystalicznej elektrody na ogół prowadzi do zmiany struktury powierzchni w bardziej uporządkowany [151]. Mogą się tworzyć powierzchnie tarasowe czy płaszczyzny o wyższych wskaźnikach Liczne defekty w strukturze powierzchni sprzyjają adsorpcji zanieczyszczeń i utrudniają oczyszczenie elektrody.

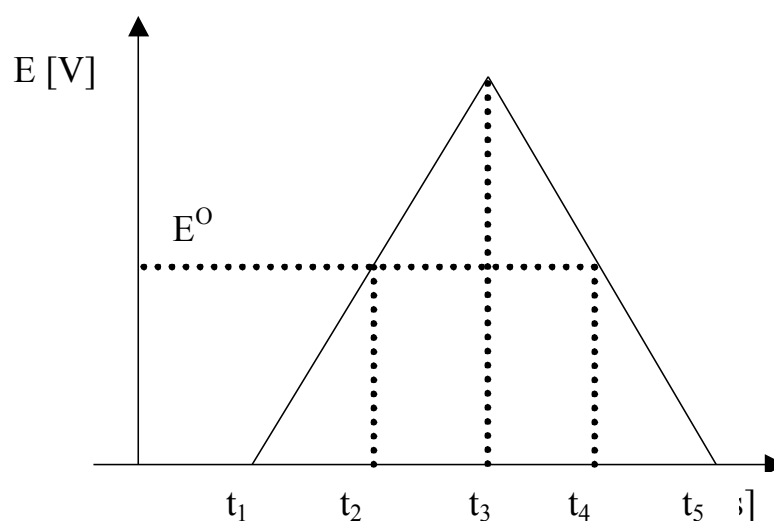
## 7. Elektrochemiczne metody badawcze

Wśród licznych metod elektrochemicznych pozwalających na badanie procesów elektrodowych jak również wykorzystywanych w elektroanalizie należy wymienić: polarografię, chronoamperometrię, potencjometrię, kulometrię, woltamperometrię czy elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Ponieważ w pracy prowadzono badania przy pomocy woltamperometrii cyklicznej i chronokulometrii, poniżej zostały przedstawione zasady pomiaru tych technik badawczych.

## 7.1. Woltamperometria cykliczna

Metody woltamperometryczne służą do badania kinetyki procesów elektrodowych. Można je również zastosować do identyfikacji i określenia stężenia elektroaktywnych składników znajdujących się w roztworze.

W metodzie woltamperometrii cyklicznej do elektrody pracującej przykładana się zmieniający się w czasie potencjał piłokształtny i mierzy zmiany natężenia prądu. Na rys. 21 przedstawiono schemat zmian potencjału w czasie pomiaru od  $t_1$  do  $t_5$ . Aby zarejestrować woltamperogram zadaje się zakres potencjałów w jakich ma być wykonywany pomiar. Te zadane potencjały odpowiadają w tym przypadku wartości przy czasie  $t_1$  i  $t_3$ . Jeżeli w wybranym zakresie potencjałów, znajduje się potencjał standardowy reakcji elektrodowej, która jest badana, na woltamperogramie powstanie fala redukcji lub utleniania, albo obydwie fale jeżeli proces jest odwracalny [158].



Rys. 21. Piłokształtna zmiana potencjału w czasie [158]

Szybkość zmian potencjału określa szybkość polaryzacji  $v$  [mV/s]. W zależności od potrzeb pomiaru zmiana potencjału może odbywać w stronę potencjałów ujemnych lub dodatnich.

Na rys. 22 przedstawiono przykładowy woltamogram dla procesu odwracalnego w układzie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , zarejestrowany z szybkością polaryzacji 100 mV/s. O tym czy dany proces jest odwracalny świadczy symetryczność fal katodowej i anodowej względem potencjału  $E_0$ . W tym przypadku przeprowadzony proces jest odwracalny, o czym

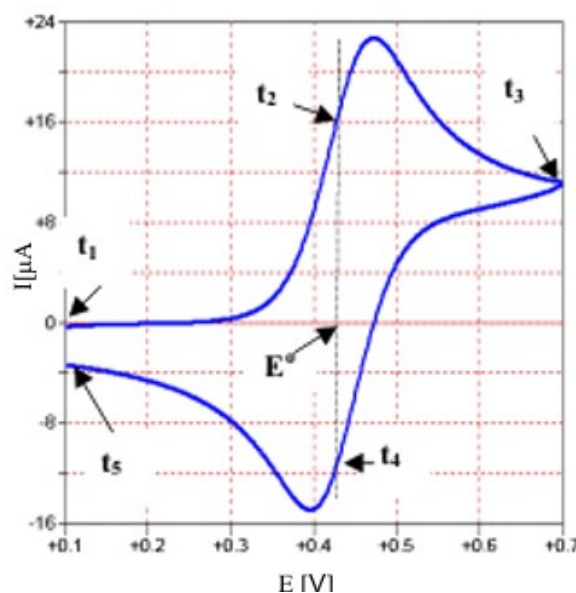
świadczy niemal symetryczny kształt woltamperogramu względem potencjału pary redoks  $E^0$ . Odległość między maksimum piku anodowego i katodowego, w przypadku procesu jednoelektronowego ( $n=1$ ) i w  $T=298\text{ K}$ , wynosi  $0,059\text{ V}$ , co wynika ze wzoru Nernsta [159].

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[c_R] \quad (16)$$

$$E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,059}{n} \quad [\text{V}] \quad (17)$$

Dla procesu odwracalnego, przy założeniu, że współczynniki dyfuzji formy utlenionej ( $D_O$ ) i zredukowanej ( $D_R$ ) są sobie równe, można określić standardowy potencjał redoks w połowie linii łączącej maksima pików anodowego i katodowego. Znając potencjał standardowy można wyznaczyć i zidentyfikować substancję obecną w roztworze.

Jeżeli w roztworze znajdują się jony  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , to gdy potencjał zbliża się do potencjału redoks  $E^0$  rozpoczyna się utlenienie cząsteczek znajdujących się w pobliżu elektrody. Powstaje pik anodowy Ia. Dalsza zmiana potencjału powoduje, że prąd anodowy zaczyna maleć, ponieważ wszystkie jony  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  znajdujące się w pobliżu elektrody zostały utlenione i prąd osiąga swoją wartość graniczną. Potencjał osiąga maksymalną wartość zadaną, której wartość odpowiada maksimum na rys.22 przy czasie  $t_3$  i rozpoczyna się proces odwrotny związany z redukcją powstałych wcześniej jonów  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .



Rys. 22. Woltamperogram zarejestrowany dla procesu odwracalnego w układzie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Potencjał określony względem elektrody  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , (szybkość polaryzacji  $100\text{ mV/s}$ )

Aby znaleźć natężenie prądu piku elektrody w warunkach półnieskończonej liniowej dyfuzji, w wyniku, której biegnie odwracalny proces elektrodowy, należy rozwiązać II prawo

Ficka [1]. W dyfuzji półnieskończonej depolaryzator dyfunduje prostopadle do płaskiej elektrody, wówczas II prawo Ficka dla formy utlenionej ( $c_O$ ) i zredukowanej ( $c_R$ ) można zapisać za pomocą równań:

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (18)$$

Są to równania dwóch zmiennych odległości od elektrody ( $x$ ) i czasu ( $t$ ), które rozwiązuje się z odpowiednimi warunkami początkowymi:

$$c_O(x,0) = c_O^0 \qquad c_R(x,0) = 0 \quad (19)$$

i brzegowymi :

$$D_O \left[ \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D_R \left[ \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\frac{I_c(t)}{nF} \quad (20)$$

oraz

$$\theta = \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E_f^0) \right] \quad (21)$$

gdzie:  $E_f$  to potencjał formalny , czyli po uwzględnieniu współczynników aktywności  $\gamma$ .

$$E_f^0 = E_O + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \quad (22)$$

Warunek brzegowy (20) dotyczy równości przepływów postaci utlenionej i zredukowanej na powierzchni elektrody oraz związku tych przepływów z poszukiwaną zależnością prądu od czasu (potencjału). Drugi warunek brzegowy (21) wyraża stwierdzenie, że w każdym momencie na powierzchni elektrody ustalona jest równowaga wynikająca z prawa Nernsta, czyli stosunek formy utlenionej do zredukowanej ( $\theta$ ) i jest opisany za pomocą równania (22). Po zastosowaniu transformacji Laplace'a rozwiązaniem powyższych równań (18) jest równanie Randesa-Sevcika opisujące wartość prądu pikowego:

$$I_a = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \quad (23)$$

gdzie:  $I_a$  - prąd pikowy anodowy [A],  $n$  - liczba wymienionych elektronów,  $A$  - powierzchnia elektrody [cm<sup>2</sup>],  $D$  - współczynnik dyfuzji,  $v$  - szybkość polaryzacji [V/s].

Z powyższego równania wynika, że prąd pikowy jest proporcjonalny do stężenia depolaryzatora. Tak, więc wykres zależności prądu pikowego od stężenia powinien być liniowy i przechodzić przez początek układu pod warunkiem zachowania stałej szybkości polaryzacji. Z tak uzyskanej zależności liniowej można również wyznaczyć współczynnik dyfuzji.

Jeżeli zależność prądu pikowego katodowego i anodowego zależy liniowo od pierwiastka z szybkości polaryzacji to z równania Randala-Sevcika wynika, że badany proces jest kontrolowany dyfuzją.

Jeżeli reakcja elektrodowa zachodzi z udziałem substancji zaadsorbowanych na elektrodzie, w takim wypadku liniową zależność otrzymuje się wykreślając zależność prądu pikowego anodowego lub katodowego od szybkości przemiatań.

Ogólny kształt krzywej woltamperometrycznej dostarcza informacji na temat kinetyki procesu. Zmiana kształtu krzywej wraz ze zmianą szybkości polaryzacji potencjału mówi o szybkości procesów utleniania czy redukcji. Przy zbyt szybkiej polaryzacji niektóre procesy biegnące zbyt wolno mogą być nie zarejestrowane.

Gdy na elektrodzie przebiega kilka procesów o różnej szybkości nie zawsze można rozdzielić powstające na woltamperogramie fale katodowe i anodowe. W celu uzyskania wyraźnych pików stosuje się matematyczne przekształcenie otrzymanego wykresu polegające na wykonaniu jego tzw. dekonwolucji - półpochodnej [161].

## 7.2. Chronokulometria

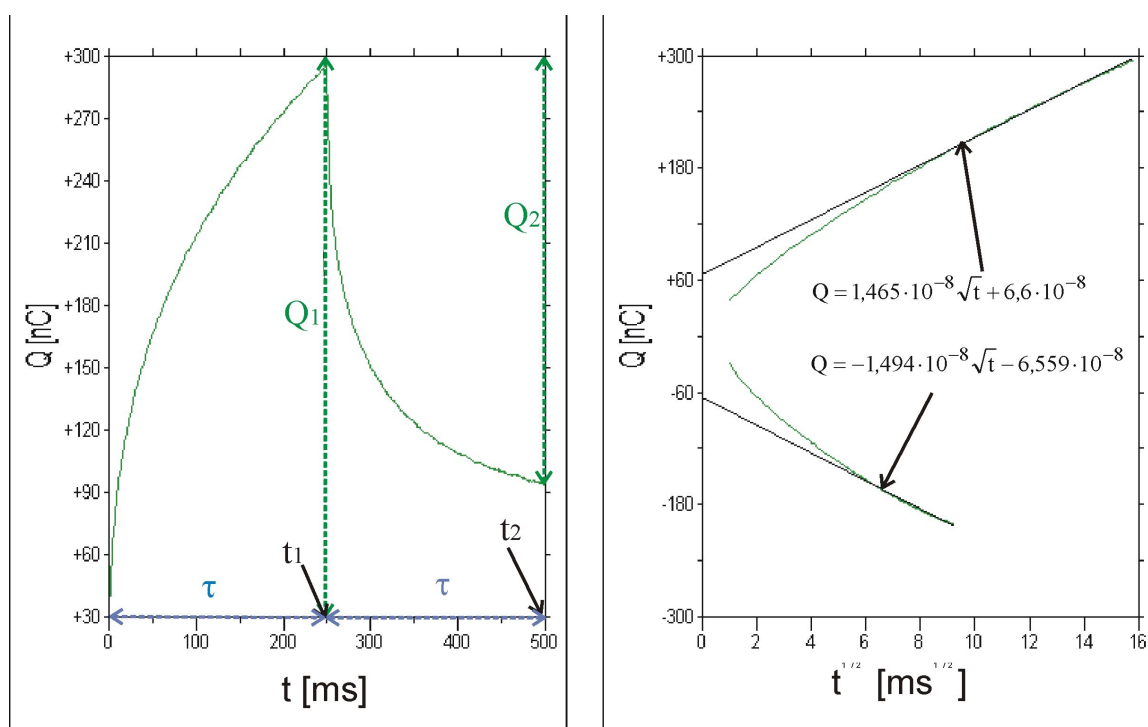
Chronokulometria polega na pomiarze ładunku w czasie trwania procesu elektrodowego. Ładunek pojawia się w związku ze skokiem potencjału od początkowego  $E_1$  do  $E_2$ , który jest utrzymywany do czasu  $\tau$  (metoda z pojedynczym skokiem potencjału), a następnie powrotem do początkowej wartości potencjału  $E_1$ , który jest również utrzymywany przez czas  $\tau$  (metoda z podwójnym skokiem). W obydwu metodach zakłada się, że przy potencjale początkowym procesy elektrodowe przebiegają w znikomym stopniu, natomiast potencjał końcowy jest wystarczająco ujemny, aby wszystkie formy utlenione obecne przy elektrodzie zostały zredukowane lub odwrotnie, wystarczająco dodatni w przypadku utleniania. Jeżeli skok potencjału wykonuje się od potencjału  $E_1$  do  $E_2$  i gdy  $E_2 < E_1$ , wówczas w przedziale czasu  $\tau = t_1$  następuje redukcja substancji utlenionej. W okresie od  $t_1$  do  $t_2$  następuje reoksydacja części wytworzonej postaci zredukowanej [2,160-161].

Na rys. 23 przedstawiono krzywą chronokulometryczną zarejestrowaną metodą z podwójnym skokiem potencjału, w roztworze 0,5 M  $H_2SO_4$  na elektrodzie Pt oraz tzw. wykresy Ansona wyrażone zależnością  $Q = f(\sqrt{t})$ .

W procesie rejestrowanym w czasie  $\tau = t_1$  przepływa ładunek  $Q_1$ . Dla procesu odwrotnego w czasie od  $t_1$  do  $t_2$ , gdy elektroda wróciła już do potencjału  $E_1$ , utlenieniu c ulega tylko część formy zredukowanej. Tak, więc ładunek zużyty w pierwszym procesie (od 0 do  $t_1$ )  $Q_1$  jest większy niż w procesie powrotu  $Q_2$  (od  $t_1$  i  $t_2$ ), ponieważ nie cały utleniony reagent

ulega przemianie w drugim procesie. Część formy zredukowanej może dyfundować z powierzchni elektrody lub przekształcić się w nieaktywną elektrodowo formę. Przez cały czas pomiaru rejestrowany jest ładunek sumaryczny, oznacza to, że w okresie  $t > \tau$  rejestrowany ładunek jest równy różnicy między ładunkiem zmierzonym w czasie  $\tau$  a ładunkiem, który przepłynął w drugim etapie procesu, na końcu procesu oznaczanym jako  $Q_2$ . Okazuje się, że stosunek  $Q_2/Q_1$  wynosi 0,586.

Na wykresie Ansona, ładunek przepływający w pierwszym etapie procesu (przy  $E_2$ ), przedstawiony jest jako funkcja  $Q_d = f(\sqrt{t})$ , natomiast ładunek przepływający w drugim etapie procesu, jako ujemny, jest przedstawiony jako funkcja  $Q_d = f(\sqrt{t} + \sqrt{(t - \tau)} - \sqrt{\tau})$ . Przedstawienie w takiej formie ładunku przepływającego w drugim etapie procesu uwzględnia tę część formy zredukowanej, która odpłynęła przez dyfuzję w głąb roztworu i przez to nie ulega procesowi elektrodowemu.



Rys.23. a) Krzywa chronokulometryczna zarejestrowana w zakresie potencjałów -60 do -80 mV w czasie 250 ms dla elektrody Pt w 0,5 M HClO<sub>4</sub> b) wykresy Ansona oraz równania stycznych

Jeżeli na badanej elektrodzie zachodzi rozładowanie i adsorpcja depolaryzatora dopływającego przez dyfuzję, to ładunek związany z procesem elektrodowym może być związany z trzema procesami:

- redukcja depolaryzatora dyfundującego do powierzchni elektrody (ładunek  $Q_d$ ),
- ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej (ładunek  $Q_{pwe}$ ),
- redukcja substancji zaadsorbowanego depolaryzatora (ładunek  $Q_{ads}$ ).



Zakłada się, że przy elektrodzie jest obecna tylko forma utleniona, a zmiana potencjału jest na tyle duża, że proces jest kontrolowany przez przeniesienie masy (dyfuzję). Ładunek związany z redukcją depolaryzatora dyfundującego do powierzchni elektrody wyraża równanie Cottrella., wyprowadzane z I i II prawa Ficka. Jeżeli przyjmiemy, że stężenie na powierzchni elektrody jest równe 0, wtedy prąd będzie związany z dopływem depolaryzatora do elektrody:

$$I_c = nFAJ_O(0,t) \quad (24)$$

Natężenie przepływu depolaryzatora ( $J_O(0,t)$ ), zgodnie z I prawem Ficka jest proporcjonalne do gradientu jego stężenia. Po rozwiązaniu układu równań (I i II prawo Ficka):

$$J(0,t) = -D_O \left[ \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (25)$$

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (26)$$

z warunkiem początkowym:  $c_O(0,t) = c_O^0$  (27)

i warunkami brzegowymi:  $c_O(x,0) = c_O^0$ ,  $c_R(x,0) = 0$  (28)

Druga część tego warunku oznacza, że na początku w roztworze nie ma w ogóle formy zredukowanej. Stosując metodę transformacji Laplace'a otrzymuje się zależność znaną jako równanie Cottrella:

$$I_c = -nFA \frac{D_O^{1/2} c_O^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (29)$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach od czasu 0 do  $t_2$  otrzymujemy wyrażenie na ładunek związany z rozładowaniem dyfundującego do elektrody depolaryzatora:

$$Q_c = \frac{2nFAD_O^{1/2} c_O^0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (30)$$

Jeżeli depolaryzator będzie ulegał adsorpcji, do otrzymanego wyrażenia należy dodać ładunek związany z jego redukcją (lub utlenieniem):

$$Q_{ads} = nFA\Gamma_O \quad (31)$$

gdzie:  $\Gamma_O$  oznacza liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni 1 cm<sup>2</sup> elektrody.

Po uwzględnieniu ładowania warstwy podwójnej, całkowity ładunek będzie wyrażony wzorem:

$$Q = \frac{2nFAD_O^{1/2}C_O t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{pwe} + nFA\Gamma_O \quad (32)$$

Na podstawie parametrów wyznaczonych prostych można obliczyć wartość ładunku związanego z procesem elektrodowym.

Iloczyn współczynnika nachylenia prostej i pierwiastka z czasu, pozwala obliczyć ładunek związany z redukcją depolaryzatora dyfundującego do powierzchni elektrody [160-161]. Natomiast punkt przecięcia z osią rzędnych podaje sumę ładunku związanego z adsorpcją i ładowaniem warstwy podwójnej.

Ładunek związany z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej można wyznaczyć przez pomiar kulometryczny bez obecności depolaryzatora w roztworze [2]. Znając ładunek związany z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej można obliczyć pojemność:

$$C = \frac{Q_{pwe}}{E_2 - E_1} \quad (33)$$

oraz po odjęciu tego ładunku od członu niezależnego od czasu można obliczyć liczbę moli depolaryzatora zaadsorbowaną na powierzchni elektrody lub stopień pokrycia. Określając ładunek w przypadku maksymalnego pokrycia oraz znając gęstość ładunku związaną z adsorpcją na danym modelu, można obliczyć aktywną powierzchnię elektrody [160-161].

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 8. Aparatura

Procesy polimeryzacji, osadzania metali oraz dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych badano za pomocą voltamperometrii cyklicznej. Procesy wydzielania wodoru badano wykorzystując voltamperometrię cykliczną oraz chronokulometrię. Wszystkie procesy elektrochemiczne prowadzono w trójelektrodowym naczynku elektrolitycznym przy zastosowaniu



Rys. 24. Naczynko elektrolityczne wyposażone w trzy elektrody: pomocniczą - drut Pt, pracującą - GCE (lub metalowa), odniesienia - Ag/AgCl w 3 M NaCl w kluczu elektrolitycznym

Elektrodą pracującą była elektroda z węgla szklanego (GCE) lub jedna z elektrod metalicznych naniesiona na węgiel szklany lub polianilinę. Geometryczna powierzchnia każdej elektrody wynosiła 0,066 cm<sup>2</sup>. Elektrode pomocniczą stanowił drut platynowy. Pomiary wykonywane były względem elektrody Ag/AgCl wypełnionej 3 M NaCl i umieszczonej w kluczu elektrolitycznym zakończonym spiekami ceramicznymi. Badania elektrochemiczne prowadzono w atmosferze czystego argonu (BOC GAZY Ar –N 5,0).

## 9. Otrzymywanie elektrod

Polianilinę i metale Pt, Pd, Rh Ru osadzano na elektrodzie z węgla szklanego (GCE) o powierzchni geometrycznej 6,6 mm<sup>2</sup>.

Elektrody z węgla szklanego, każdorazowo przed polimeryzacją, poddawano procesowi polerowania. Zastosowano następujące etapy: polerowanie wodną zawiesiną diamentu (15 μm), następnie na wodnym papierze ściernym *P2400* oraz końcowe polerowanie wodną zawiesiną Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,3 μm) na filcu polerskim.

Elektrody z węgla szklanego przed nakładaniem metali były szlifowane na wodnych papierach ściernych *1500-2000C* w celu zwiększenia chropowatości, co umożliwiało zwiększenie przyczepności osadzanego metalu.

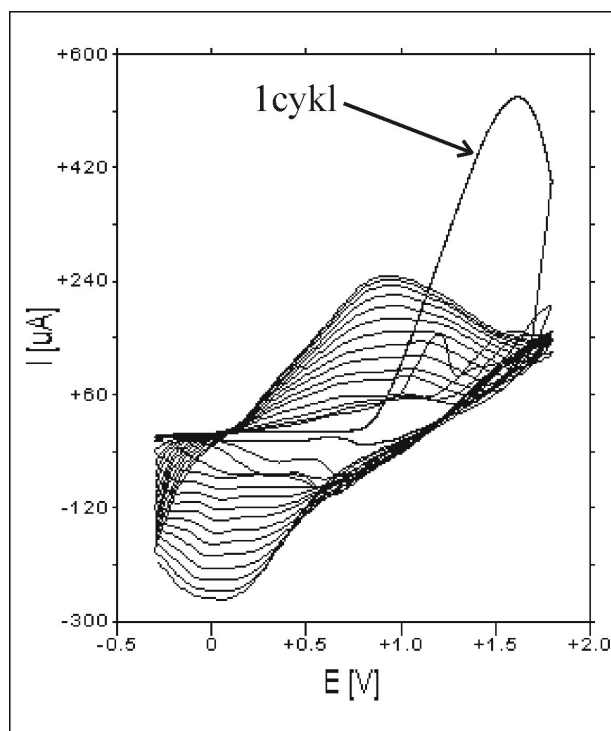
Po etapie polerowania elektrody płukano w wodzie destylowanej z zastosowaniem myjki ultradźwiękowej.

### 9.1 Otrzymywanie polianiliny ze środowiska aprotycznego

Polimeryzację aniliny prowadzono z 0,1 M roztworu aniliny w świeżo przedestylowanym dichlorometanie, w atmosferze argonu. Jako elektrolit podstawowy zastosowano tetrafluoroboran tetrabutylamoniowy o stężeniu 0,1 M.

Rys. 25 przedstawia voltamperogram cykliczny polimeryzacji prowadzonej w zakresie potencjałów od -300 do 1800 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 50 mV/s.

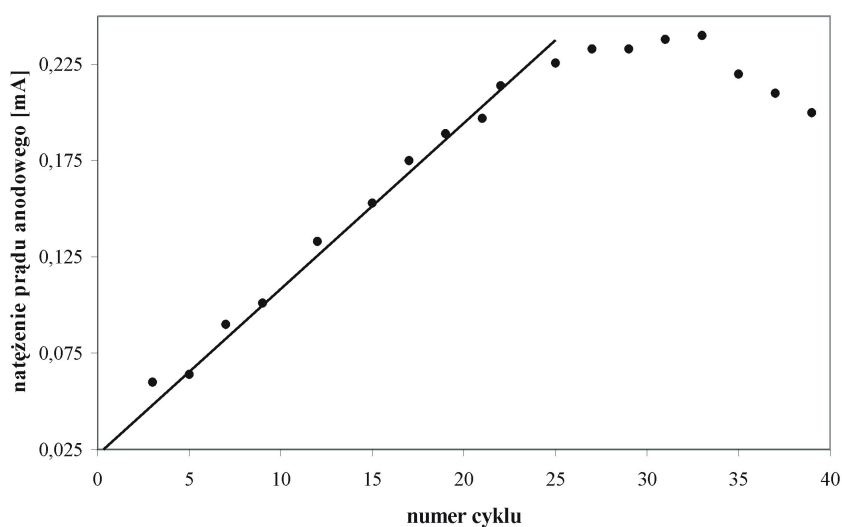
W pierwszym cyklu polimeryzacji (rys. 25) pik powstający przy potencjale 1,6 V związany jest z wytworzeniem kationorodnika aniliny. W trakcie kolejnych cykli narastają piki anodowe i katodowe związane z procesami utlenienia i redukcji elektroaktywnej części polimeru. Przyjmuje się, że narastanie prądu pików anodowych i katodowych jest miarą ilości elektroaktywnych warstw polianiliny.



Rys. 25. Woltamperogram cykliczny polimeryzacji aniliny prowadzonej z 0,1 M roztworu aniliny w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (DCM) i 0,1M względem  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  (30 cykli), (szybkość polaryzacji 50 mV/s)

Jako środowisko polimeryzacji zastosowano dichlorometan, dla którego liczba donorowa wynosi 0, a wartość stałej dielektrycznej 9,8.

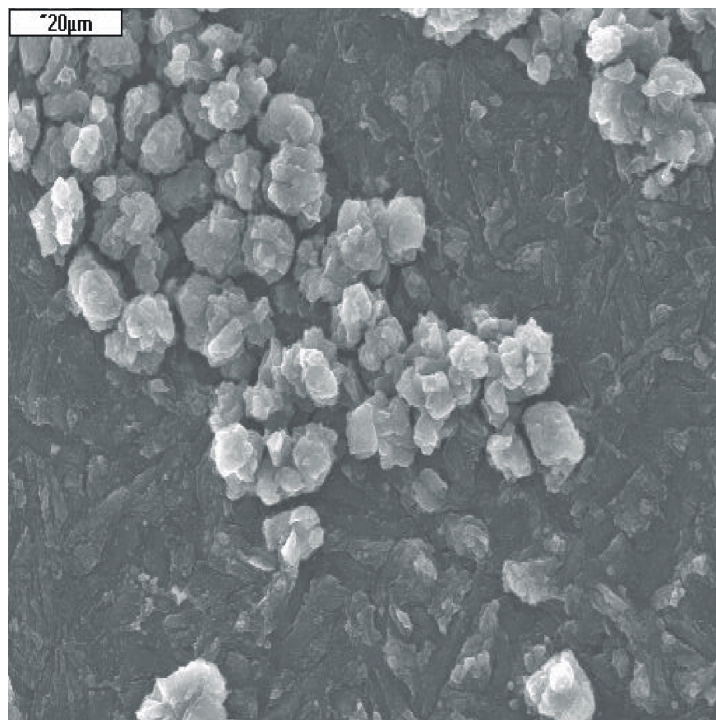
Na rys. 26 przedstawiono zależność natężenia prądu piku anodowego od liczby cykli podczas polimeryzacji aniliny z dichlorometanu. Liniowy wzrost natężenia prądu piku anodowego w kolejnych cyklach wskazuje na równomierne narastanie przewodzącej polianiliny.



Rys. 26. Zależność prądu piku anodowego od liczby cykli dla polimeryzacji aniliny z 0,1 M roztworu w dichlorometanie (DCM)

Po około 20-30 cyklach polimeryzacji otrzymywano polimer o dobrych właściwościach przewodzących. Większa liczba cykli powodowała pogorszenie własności przewodzących, co ujawniało się zmniejszeniem piku prądu anodowego (rys. 26).

Na rys. 27 przedstawiono zdjęcia powierzchni polianiliny z mikroskopu skaningowego. Otrzymana polianilina jest włóknista, często zakończona “kalafiorowymi” narostami w rozmiarze od 5 do 10  $\mu\text{m}$ . Powstające narosty powodują rozwinięcie powierzchni polianiliny, co było korzystne podczas osadzania metalu.



Rys. 27. Obraz SEM polianiliny osadzonej elektrochemicznie na węglu szklistym (GCE), polimeryzacja z 0,1 M roztworu aniliny w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,01 M wzgl.  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) (pow x1000)

## 9.2 Otrzymywanie elektrod metalicznych osadzanych na polianilinie i węglu szklistym

### 9.2.2. Elektroosadzanie platyny

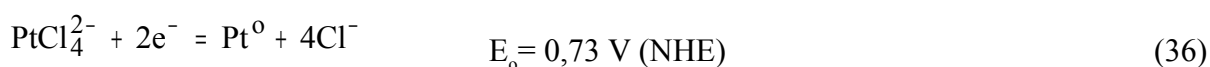
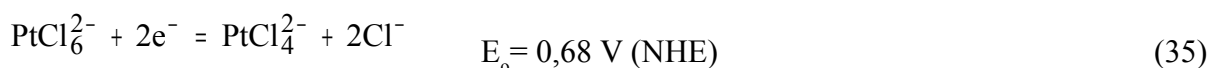
Dla osadzania platyny najczęściej wykorzystuje się kompleksowe związki platyny na IV stopniu utleniania. Są to zwykle chlorowe, siarczanowo-azotanowe, aminowe i hydroksykompleksy platyny. Stężenie platyny w tych roztworach wynosi od 0,03 do 0,2 M [162]. Dla osadzania platyny najczęściej stosuje się roztwory kwasu heksachloroplatinowego (IV) w kwasie solnym [162-163] lub siarkowym [14,21].

Stwierdzono, że stosując roztwory 0,001 do 0,01 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  w 0,5 M roztworze kwasu siarkowego, otrzymuje się dobry stopień dyspersji elektroosadzanej platyny na polimerze

[14,21]. Zazwyczaj przyjmuje się że proces elektroosadzania platyny jest czteroelektronowy i przebiega zgodnie z reakcją [163]:



Kowal i współprac. [163] badając proces osadzania platyny na węglu szklistym i na materiale izolacyjnym poliwinylpirydynie PVP, zaproponowali trzy różne mechanizmy osadzania Pt. Pierwszy czteroelektronowy polega na dwuetapowej redukcji Pt(IV) do Pt(II), a następnie jonu  $\text{PtCl}_4^{2-}$ :



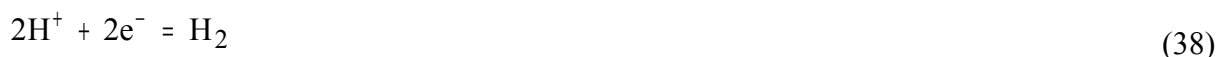
Te dwa procesy przebiegają przy różnych potencjałach.

W przypadku nieprzewodzącego polimeru stwierdzono silne oddziaływanie jonu  $\text{PtCl}_4^{2-}$  z podłożem [142]. Zaproponowano, że proces osadzania Pt może przebiegać poprzez redukcję do jonu tetrachloroplatynowego wg reakcji (35), a następnie będzie następowała reakcja dysproporcjonowania, w wyniku, której powstanie jon heksachloroplatynowy i metaliczna platyna:



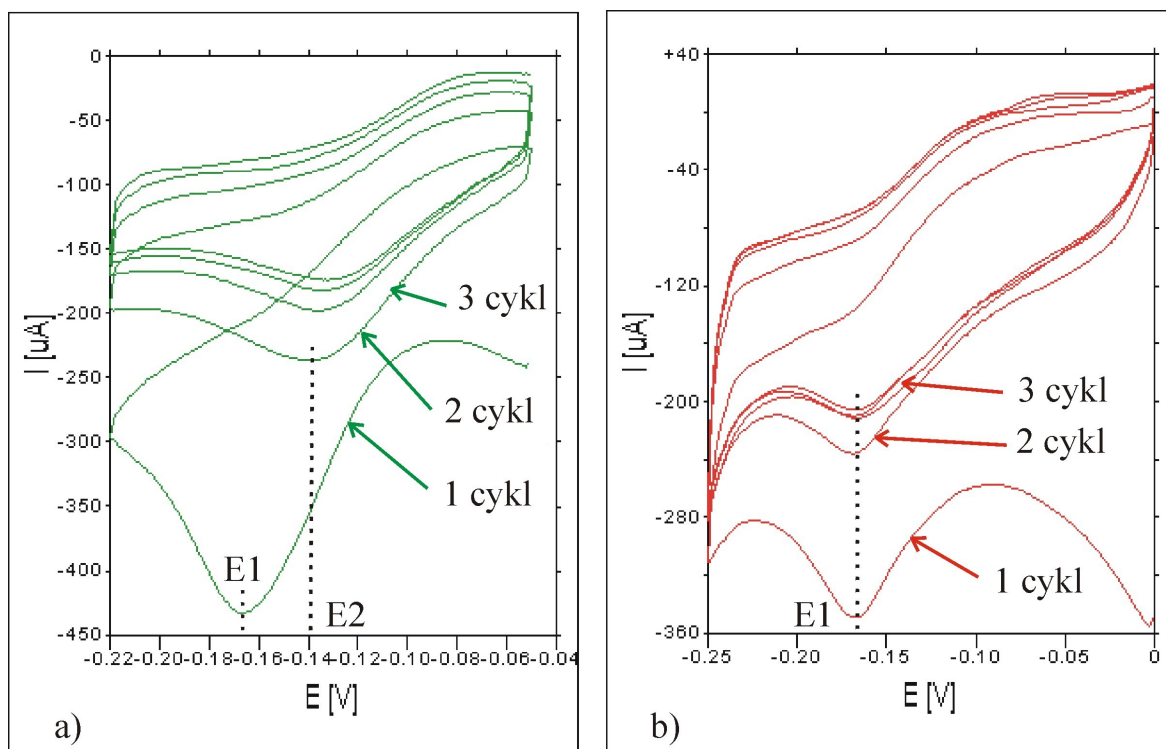
W kwaśnym środowisku na świeżo osadzonej platynie może wydzielać się wodór i następować

redukcja jonu  $\text{PtCl}_6^{2-}$ :



W przypadku przewodzącego polimeru, jakim jest polianilina, proces powinien przebiegać podobnie jak na węglu szklistym.

Na rys. 28 przedstawiono przykładowe woltamperogramy osadzania platyny na podłożu z węgla szklistego i na polianilinie. Platynę osadzano z 0,01 M roztworu  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w zakresie potencjałów od -50 do -220 mV (wzgl. Ag/AgCl) na węglu szklistym i od 0 do -250 mV (wzgl. Ag/AgCl) na polianilinie. Dla obu elektrod zastosowano szybkość polaryzacji 20 mV/s. Osadzano od 20 do 50 segmentów na obydwu elektrodach.



Rys. 28. Woltamperogramy cykliczne elektroosadzania Pt z 0,01 M roztworu  $H_2PtCl_6$  w 0,5 M  $H_2SO_4$  (5 cykli) a) na elektrodzie z węgla szklanego GCE i b) na polianilinie, szybkość polaryzacji 20 mV/s (potencjał wzgl. Ag/AgCl)

Na woltamogramie elektroosadzania Pt na węglu szklanym (rys. 28a) fala pierwszego cyklu przypada przy potencjale  $E1 = -170$  mV, potencjały kolejnych fal przesuwają się do potencjału około  $E2 = -140$  mV (wzgl. Ag/AgCl). Można przypuszczać, że fale katodowe związane są z reakcją (35) i (36), a więc proces osadzania Pt przebiega zgodnie z pierwszym mechanizmem. W przypadku osadzania Pt na polianilinie powstaje tylko jedna fala przy potencjale -170 mV. Efekt ten może być spowodowany wprowadzaniem jonów chlorkowych w warstwę polimeru i lokalnym zwiększeniem stężenia jonów chlorkowych. Wzrost stężenia jonów chlorkowych będzie powodował przesunięcie potencjału reakcji (36) w stronę katodową.

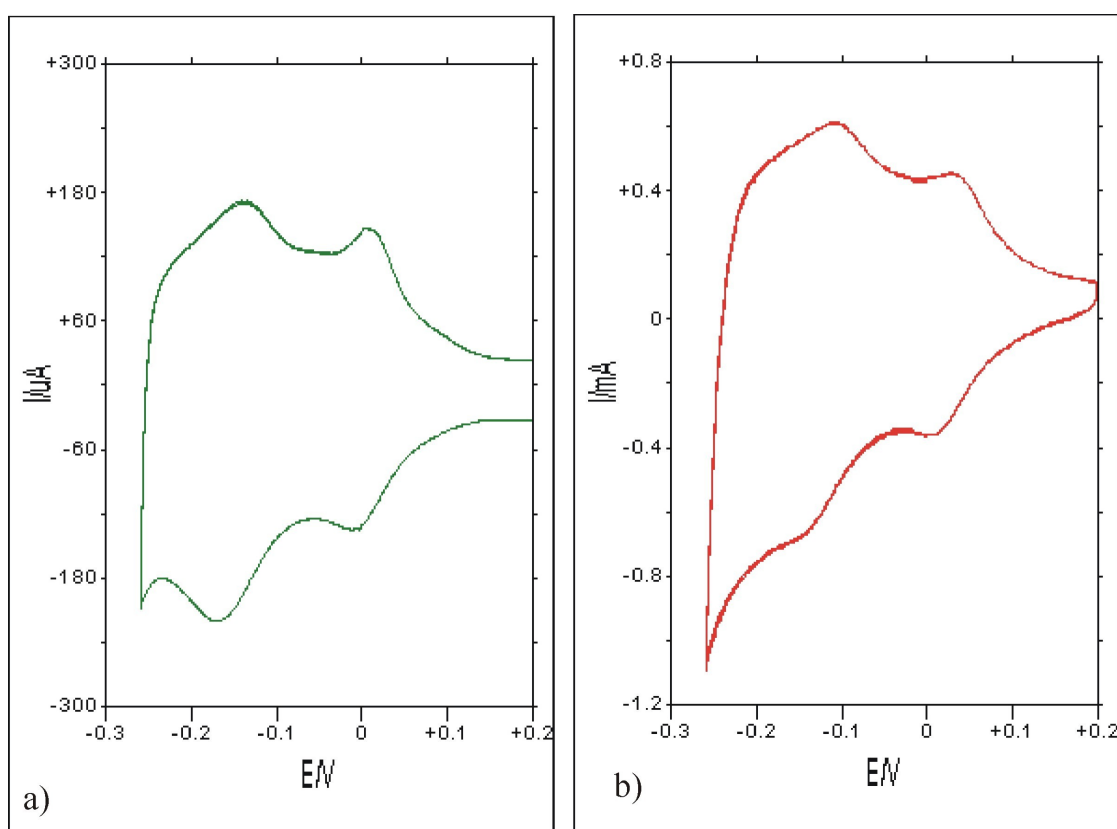
Na świeżo osadzonej platynie może wydzielać się wodór, co może powodować, że Pt będzie osadzać się wg reakcji (39), przy jednym potencjale.

Całkując woltamperogramy elektroosadzania metalu można oszacować ilość osadzonej platyny. Ponieważ w obliczeniach nie ma możliwości uwzględnienia ładunku związanego z wydzielaniem wodoru, dlatego obliczona ilość osadzonej platyny może być obarczona błędem.

Jako podstawę obliczeń ilości osadzonej platyny dla obydwu elektrod przyjęto czteroelektronowy proces redukcji i przyjęto 100% wydajność. Obliczenia wykonano dla 25 cykli elektroosadzania. Wynika z nich, że na węglu szklanym osadzono 22  $\mu g$  Pt tj.



0,32 mg/cm<sup>2</sup>, na polianilinie 0,25 mg Pt tj. 3,5 mg/cm<sup>2</sup>, w przeliczeniu na powierzchnię geometryczną.

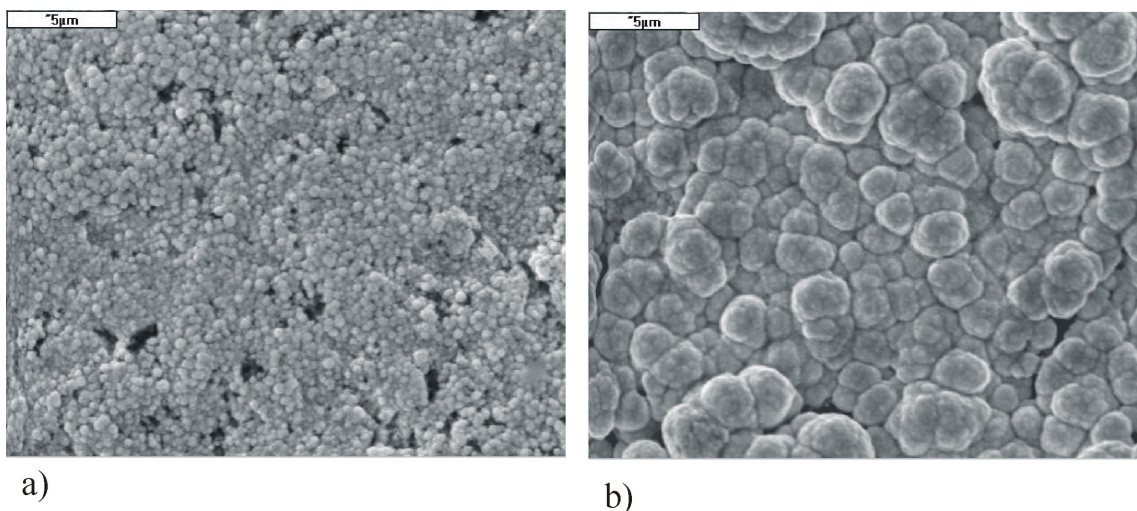


Rys. 29. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dla elektrod a) GCE/Pt, b) GCE/PANI/Pt, szybkość polaryzacji 100mV/s

Na podstawie woltamperogramów podpotencjałowego wydzielania wodoru zarejestrowanych dla danej elektrody metalicznej w wodnych roztworach elektrolitów można wyznaczyć powierzchnię elektrody. Na rys. 29 przedstawiono woltamperogramy podpotencjałowego wydzielania wodoru w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dla elektrod z platyną osadzoną na podłożu z węgla szklanego i na polianilinie.

Po scałkowaniu woltamperogramów otrzymujemy całkowity ładunek związany nie tylko z procesem redukcji i utleniania zaadsorbowanego wodoru, ale również z wydzielaniem wodoru, dyfuzją i ładowaniem warstwy podwójnej. Ładunek niezwiązany z utlenianiem i redukcją zaadsorbowanego wodoru można oszacować graficznie i odjąć od ładunku całkowitego. Ładunek związany z adsorpcją monowarstwy wodoru na elektrodzie z litej polikrystalicznej platyny wynosi 210 μg/cm<sup>2</sup> [144]. Wykorzystując tę wartość można obliczyć rzeczywistą aktywną powierzchnię elektrod. Na podstawie woltamperogramów przedstawionych na rys. 24 obliczona powierzchnia elektrody GCE/Pt wynosi około 2,6 cm<sup>2</sup> a dla elektrody GCE/PANI/Pt 6,9 cm<sup>2</sup>.

Rys. 30 przedstawia powierzchnię elektrod platynowych osadzonych na podłożu węglowym i polimerowym. Zdjęcia powierzchni uzyskano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Wielkość krystalitów na podłożu z węgla szklistego wynosi około 1  $\mu\text{m}$ . Na podłożu z polianiliną narastają drobniejsze krystality Pt, równomiernie pokrywając całą powierzchnię.

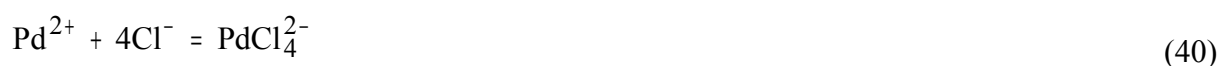


Rys.30. Zdjęcia SEM powierzchni z platyną osadzoną a) na węglu szklistym i b) na polianilinie (pow x5000), Pt elektroosadzoną z 0,01 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

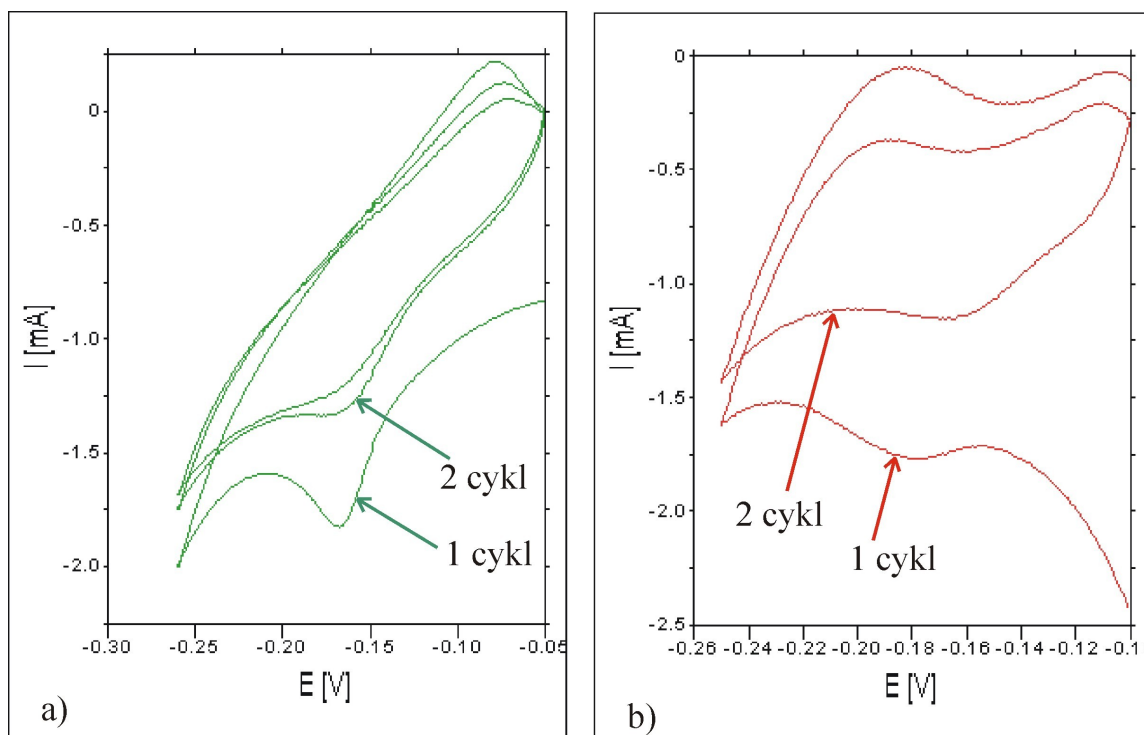
### 9.2.2. Elektroosadzanie palladu

Elektroosadzanie palladu prowadzi się najczęściej z roztworów chlorku palladu, z kwasu tetrachloropalladowego i soli azotanowo-amonowych, gdzie podstawowym elektrolitem są chlorki sodu, amonu [162].

Przyjmuje się, że proces wydzielania palladu jest dwuelektronowy i można go przedstawić jako utworzenie kompleksu chlorkowego i jego redukcję, co można zapisać przy pomocy równań:



Na rys. 31 przedstawiono woltamperogramy elektroosadzania Pd na węglu szklistym i na polianilinie.



Rys 31. Woltamperogramy elektroposadzania Pd z 0,01 M roztworu PdCl<sub>2</sub> w 0,5 M HCl (3 cykle) a) na GCE, b) na polianilinie (2 cykle), szybkość polaryzacji 20 mV/s

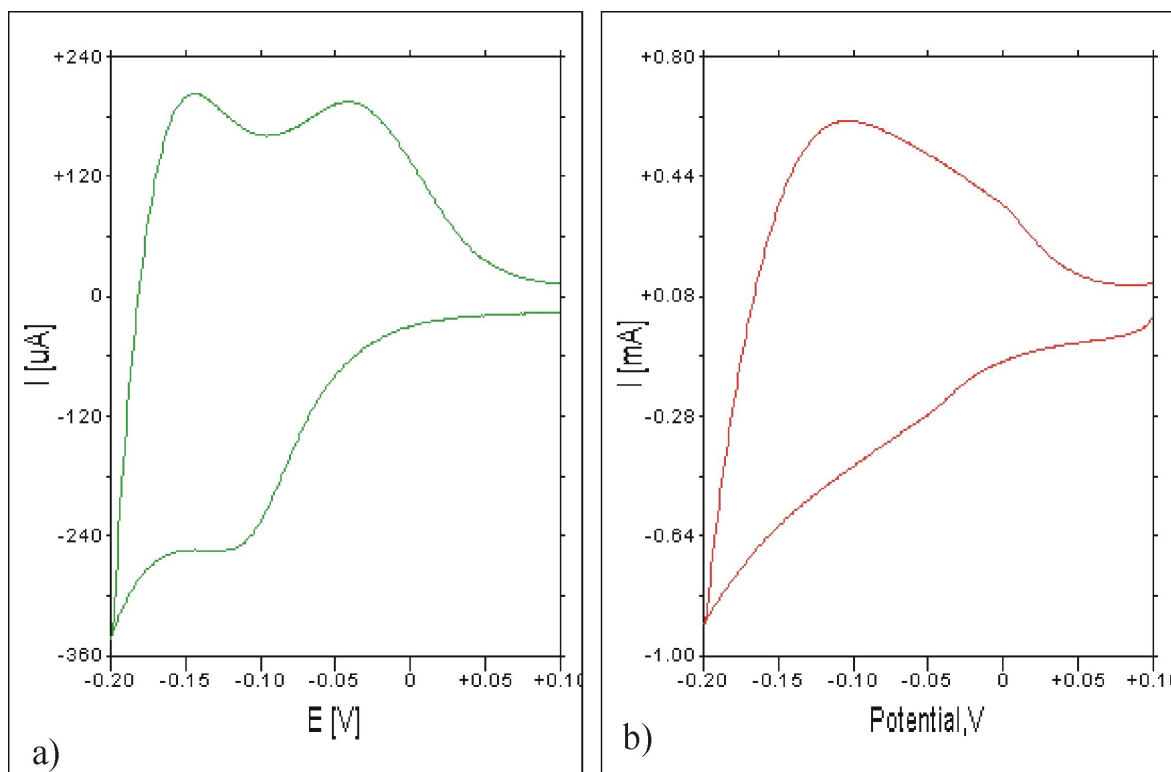
Na elektrodzie grafitowej i na polianilinie pallad nanoszono z roztworu 0,01 M PdCl<sub>2</sub> w 0,5 M HCl. Dla elektrody grafitowej początkowo stosowano zakres potencjałów od -50 do -260 mV (wzgl. Ag/AgCl) i szybkość polaryzacji 20 mV/s. Ze względu na intensywne wydzielanie wodoru podczas osadzania Pd na GCE, zakres ograniczono do -250 lub -220 mV (wzgl. Ag/AgCl). W czasie osadzania palladu na polianilinie nie następuje tak gwałtowne wydzielanie wodoru jak w przypadku osadzania na podłożu węglowym. Dlatego pallad na polianilinie osadzano w zakresie od -100 mV do -250 mV, z szybkością polaryzacji 20 mV/s.

Dla elektrody polimerowej otrzymywano elektrodę z dobrze zdyspergowanym metalem. W przypadku elektrody węglowej, mimo wcześniejszego zmatowienia powierzchni elektrody na papierze ściernym, otrzymywano bardzo nietrwałe powłoki. Na węglu szklistym elektroosadzanie można było prowadzić do 3 cykli. W przypadku polianiliny przeprowadzono do 10 cykli.

Po scałkowaniu woltamogramów dla osadzania palladu obliczono, że na węglu szklistym wydzielilo się 13 µg (3 cykle) tj. 0,18 mg/cm<sup>2</sup>, a w przypadku elektrody z polianiliną 49 µg tj. 0,7 mg/cm<sup>2</sup> (10 cykli). Przy obliczeniach przyjęto 100% wydajność procesu osadzania metalu [166].

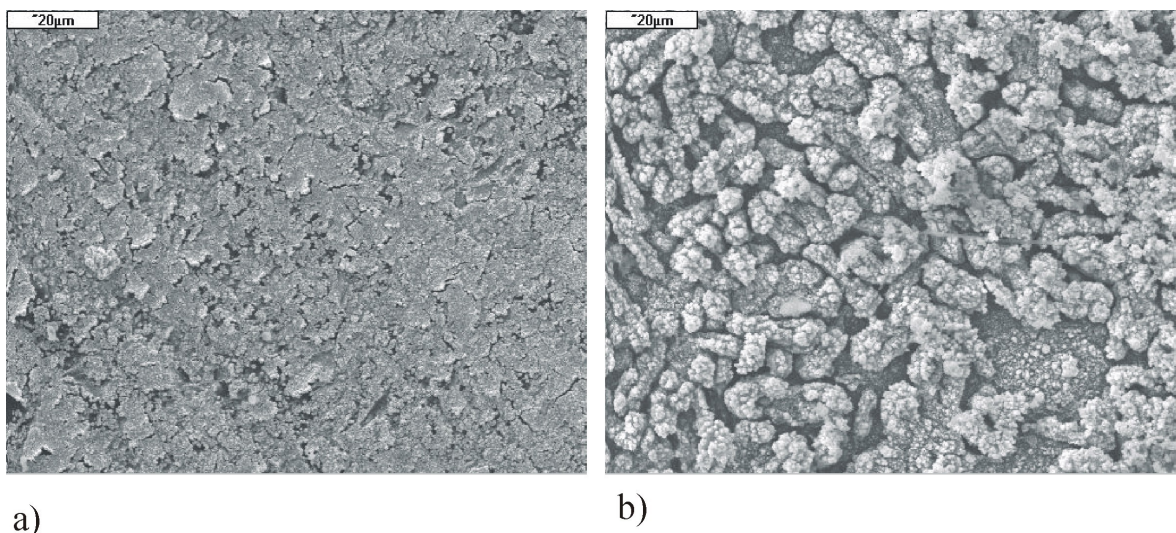
Na rysunku 32 przedstawiono przykładowe woltamogramy zarejestrowane w 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dla elektrod z palladem osadzonym na węglu szklistym i na polianilinie. Kształt

woltamperogramu świadczy o zachodzeniu procesu adsorpcji i rozpuszczaniu wodoru w Pd, w związku z tym nie można wykorzystać powyższych woltamperogramów do obliczeń powierzchni [156,157]. Powierzchnię najczęściej szacuje się na podstawie ładunku związanego z redukcją tlenku palladu [161].



Rys.32. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M  $H_2SO_4$  dla elektrod a) GCE/Pd i b) GCE/PANI/Pd, szybkość polaryzacji 50 mV/s

Na rysunku 33 przedstawiono zdjęcia powierzchni otrzymanych elektrod palladowych, uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Fotografia 33a przedstawia powłokę palladu na węglu szklistym. Na podstawie zdjęcia można zauważyć, że pallad osadzony bezpośrednio na węglu szklistym ma małą przyczepność do podłoża. Znacznie lepszą przyczepność oraz rozwinięcie powierzchni palladu uzyskano na polianilinie (rys.33b).



Rys.33. Zdjęcia powierzchni elektrod z palladem osadzonym na a) węglu szklistym i b) na polianilinie (pow x 2000). Pd elektroosadzany z 0,01 M roztworu  $\text{PdCl}_2$  w 0,5 M HCl.

### 9.2.3. Elektroosadzanie rodu

Osadzanie rodu prowadzi się najczęściej z kąpeli siarczanowych lub chlorkowych. Stwierdzono, że niewielkie ilości jonów chlorkowych wpływają korzystnie na anodowe przesunięcie piku redukcji [164-166]. Wydajność elektroosadzania rodu jest ograniczona przez wydzielający się wodór, dlatego stosowanie bardzo kwaśnych kąpeli prowadzi do zmniejszenia wydajności osadzania rodu [168].

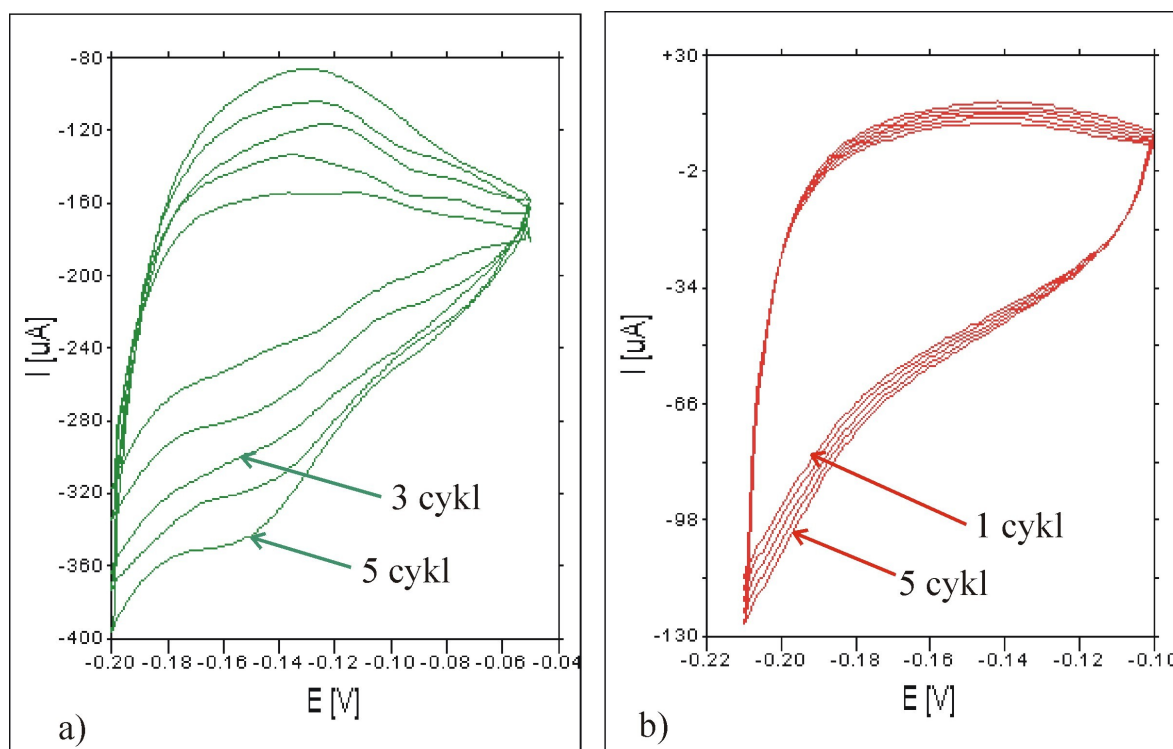
Jako przykłady kąpeli do osadzania rodu o znaczeniu przemysłowym można wymienić: roztwór soli  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz kąpiel chlorkową o  $\text{pH}=2-4$ , zawierającą 0,01 M  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ , 1 M NaCl, zakwaszaną HCl [162].

Przeprowadzone badania wstępne wykazały, że rod trudno się osadza jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi. Poniżej przedstawiono wyniki osadzania rodu w środowisku kwasu siarkowego oraz w roztworach o różnym stężeniu kwasu solnego.

#### Osadzanie Rh z 0,01 M $\text{RhCl}_3$ w 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

Rod osadzano z roztworu 0,01 M  $\text{RhCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otrzymując go z 40 % hydratu  $\text{RhCl}_3$ . Osadzanie rodu na węglu szklistym prowadzono w zakresie potencjałów od -50 do -200 mV, na polianilinie od -100 do -210 mV (wzgl. Ag/AgCl). Zastosowano szybkość polaryzacji 5 mV/s.

Na rysunku 34 porównano woltamperogramy osadzania rodu na elektrodzie grafitowej i na polianilinie.



Rys.34. Woltamperogramy cykliczne dla procesu elektroosadzania Rh z 0,01 M  $RhCl_3$  w 0,5 M  $H_2SO_4$  a) na węglu szklistym b) na polianilinie, szybkość polaryzacji 5 mV/s

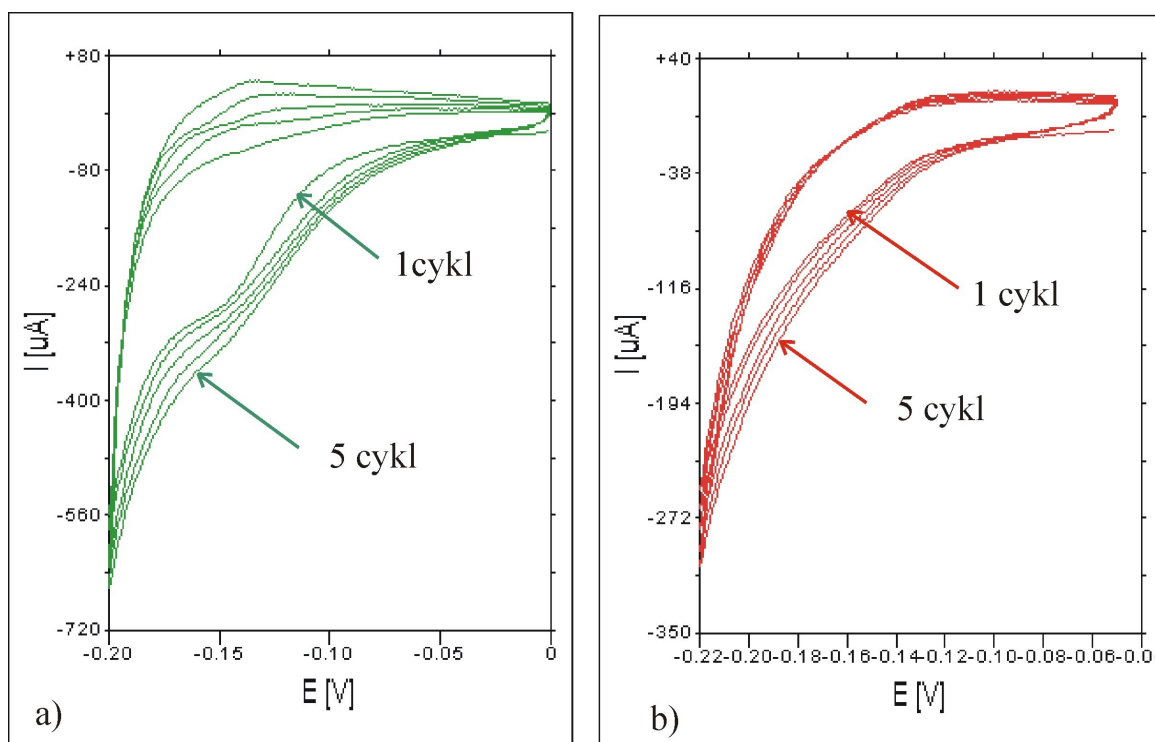
Wydajność osadzania rodu na polianilinie była bardzo niewielka. Jak widać na rysunku 34b, pik wydzielania rodu na PANI praktycznie się nie wykształca. Prawdopodobnie przysłania go pik związany z wydzielaniem wodoru. Wzrost prądu katodowego kolejnych cykli wskazują, że zarówno dla elektrody GCE jak i dla GCE/PANI proces wydzielania Rh zachodzi.

Całkując woltamperogramy osadzania Rh na GCE i GCE/PANI obliczono, że po wykonaniu 70 cykli, bezpośrednio na węglu szklistym osadzono 160  $\mu g$  Rh tj. 2,2  $mg/cm^2$  a na polianilinie tylko 18,5  $\mu g$  tj. 0,26  $mg/cm^2$ . Obliczona ilość metalu dla elektrody z polianiliną jest zawyżona ze względu na wydzielający się wodór.

Wydajność osadzania rodu z kąpeli siarczanowej, zwłaszcza dla polianiliny była zbyt niska, dlatego rod osadzano również z kąpeli chlorkowych o różnym stężeniu kwasu solnego.

#### Osadzanie Rh z 0,01 M $RhCl_3$ w 0,1 M NaCl i 0,5 M HCl

Rys. 35 przedstawia woltamperogramy osadzania rodu z roztworu 0,01 M  $RhCl_3$  w 0,1 M NaCl i 0,5 M HCl.



Rys. 35. Voltamperogramy cykliczne dla procesu elektroosadzania Rh z 0,01 M  $\text{RhCl}_3$  w 0,1 M NaCl i 0,5 M HCl (5 cykli) a) na węglu szklistym b) na polianilinie, szybkość polaryzacji 20 mV/s

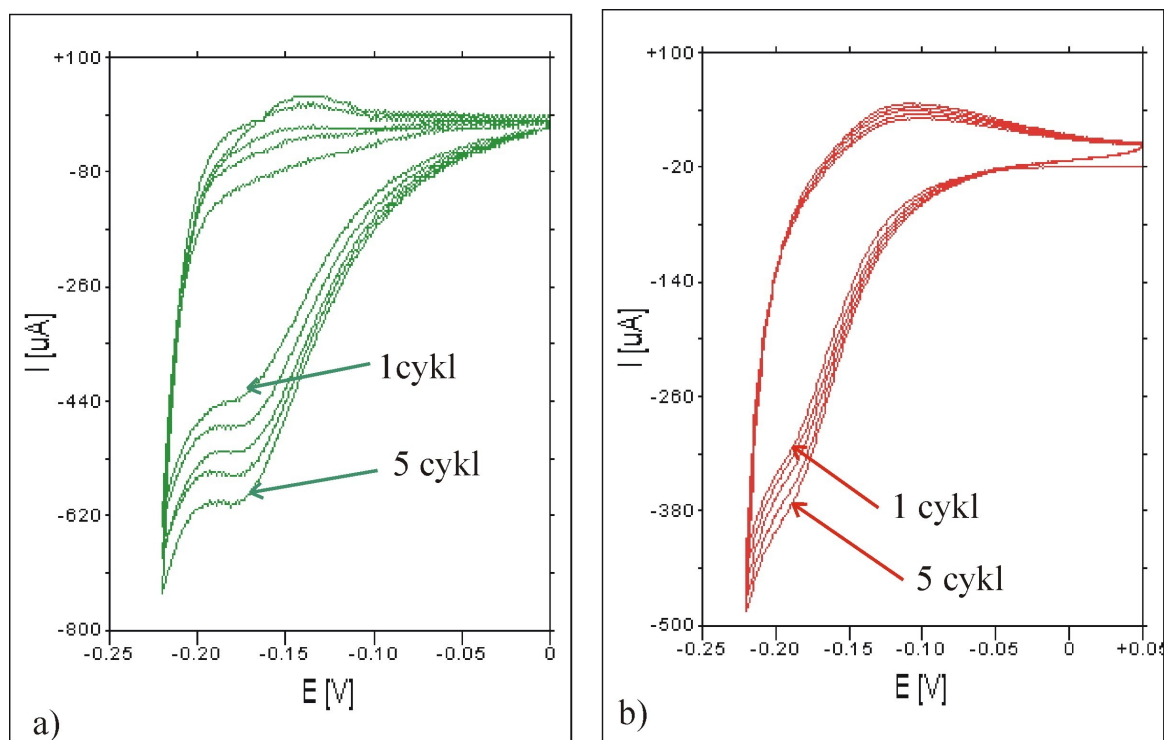
Osadzanie Rh na podłożu z węgla szklanego prowadzono w zakresie potencjałów od 0 do -200 mV, dla polianiliny od -40 do -220 mV (wzgl. Ag/AgCl). Proces prowadzono z szybkością polaryzacji 20 mV/s.

Widoczny na rys. 35a pik katodowy i słabo wykształcony na rys. 35b, są związane z wydzielaniem metalicznego rodu. Narastanie prądu katodowego w kolejnych cyklach, w tym zakresie potencjałów, wskazuje na wydzielanie metalu zarówno na podłożu z węgla szklanego jak i na polianilinie. Jednak wydajność procesu elektroosadzania na polianilinie jest mniejsza, o czym świadczą mniejsze prądy katodowe pików związanych z redukcją rodu. Natomiast w obu przypadkach osadzania Rh, na węglu szklanym i polianilinie następuje znaczne wydzielanie wodoru, które może wpłynąć na pogorszenie jakości powłoki osadzonej na polianilinie.

Na podstawie zarejestrowanych voltamperogramów można w sposób przybliżony obliczyć ilość wydzielonego rodu. Po scałkowaniu voltamperogramów elektroosadzania obliczono, że na podłożu z węgla szklanego wydzielono się 6,4 µg tj. 91 µg/cm<sup>2</sup> (10 cykli) a na elektrodzie z podłożem polimerowym 8,5 µg tj. 121 µg/cm<sup>2</sup> (30 cykli). Również w tym przypadku wydajność osadzania Rh na polianilinie jest mniejsza niż na węglu szklanym.

### Osadzanie Rh z 0,01 M względem $RhCl_3$ i 0,1 M w stosunku do NaCl i HCl

Kolejny roztwór, z którego osadzano rod, był 0,01 M względem  $RhCl_3$  i 0,1 M w stosunku do NaCl i HCl. Na rysunku 36 przedstawiono woltamperogramy elektroosadzania rodu na podłożu węgla szklanego i na polianilinie z tego roztworu.



Rys. 36. Woltamperogramy cykliczne elektroosadzania rodu z 0,01 M  $RhCl_3$ , 0,1M NaCl i 0,1 M HCl, (5 cykli), szybkość polaryzacji 20 mV/s

Dla osadzania rodu na węglu szklanym i na polianilinie wybrano zakres od 0 do -220 mV i szybkość polaryzacji 20 mV/s. W wybranym zakresie potencjałów podczas wydzielania rodu na polianilinie powstaje wyraźny pik redukcji rodu.

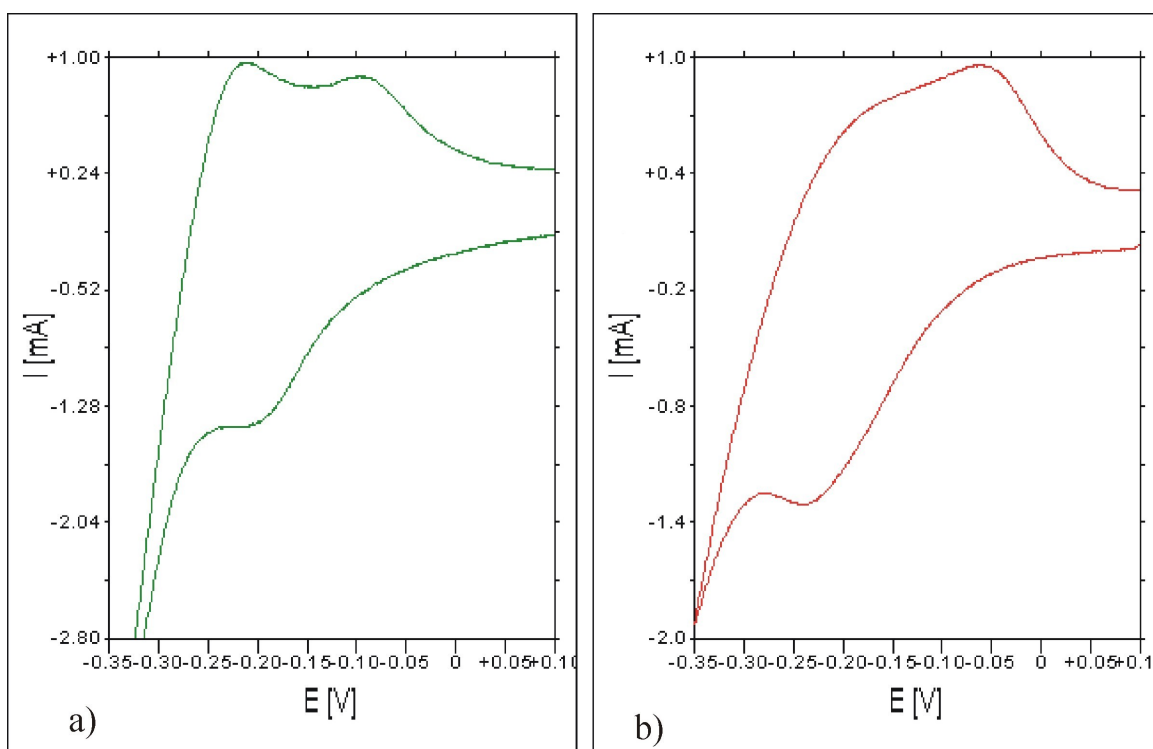
Całkując woltamperogramy elektroosadzania rodu wyznaczono ilości osadzonego metalu. Na elektrodzie z węgla szklanego wydzielono 18  $\mu\text{g}$  Rh tj. 0,26  $\text{mg}/\text{cm}^2$  (15 cykli), na warstwie polianiliny 22  $\mu\text{g}$  tj 0,32 $\text{mg}/\text{cm}^2$  (30 cykli).

Na rysunku 37 porównano woltamperogramy podpotencjałowego wydzielania wodoru dla elektrod z rodem osadzonym z 0,01 M  $RhCl_3$  0,1 M względem NaCl i 0,1 M HCl. Woltamperogramy zarejestrowano dla elektrod GCE/Rh i GCE/PANI/Rh w 0,5 M  $H_2SO_4$ , z szybkością polaryzacji 50 mV/s.

Wartość ładunku związanego z monowarstwą zaadsorbowanego wodoru na powierzchni 1  $\text{cm}^2$  Rh, dla płaszczyzny (111), wynosi 256  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [170]. Można, więc w przybliżeniu, obliczyć powierzchnię elektroaktywną elektrody. Na podstawie całki woltamperogramu podpotencjałowego osadzania wodoru oraz po odjęciu ładunku, który nie



jest związany z redukcją i utlenianiem wodoru, można oszacować wielkość aktywnej powierzchni uzyskanych elektrod rodowych.



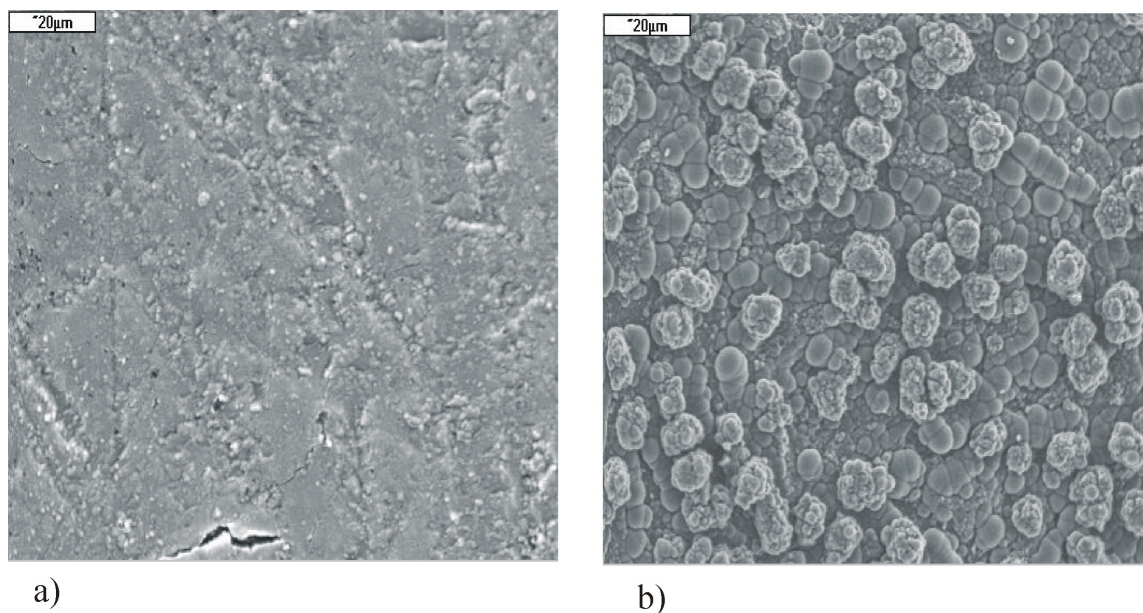
Rys. 37. Woltamperogramy cykliczne dla elektrod a) GCE/Rh i b) GCE/PANI/Rh w 0,5 M  $H_2SO_4$ , szybkość polaryzacji 100 mV/s Rh osadzony z 0,1 M  $RhCl_3$  w 0,1 M roztworu względem NaCl i HCl

Na tej podstawie obliczono, że powierzchnia dla elektrody GCE/Rh wynosi  $2,4 \text{ cm}^2$  a dla GCE/PANI/Rh  $2,7 \text{ cm}^2$ .

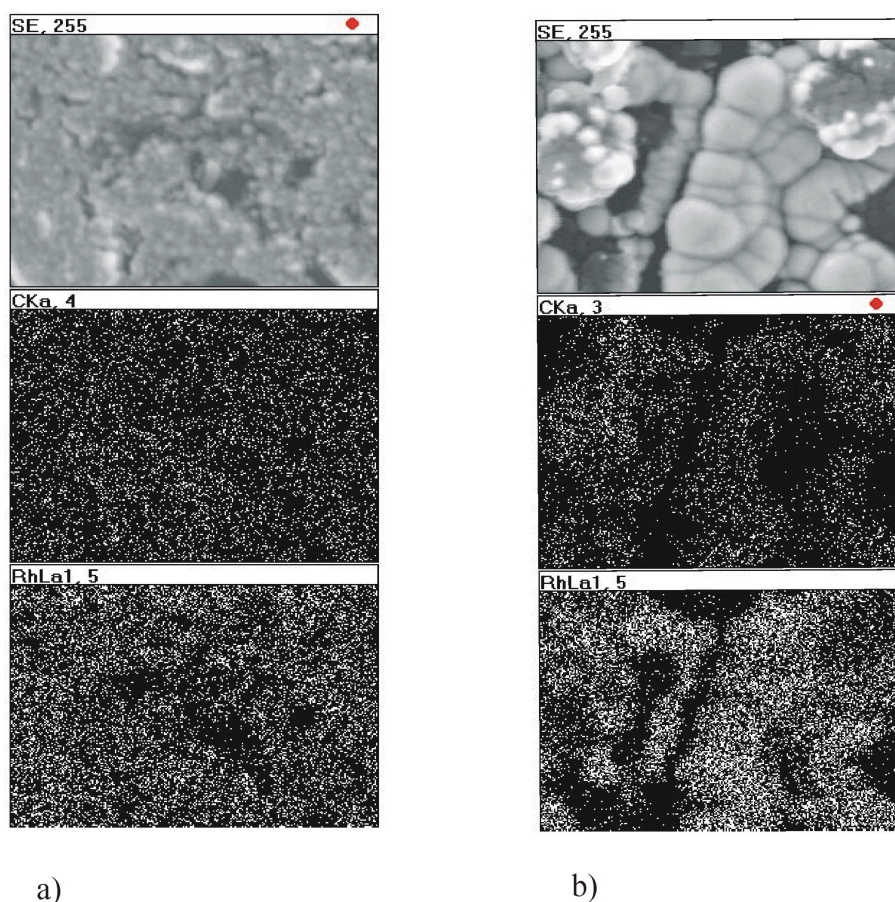
Gwałtowne wydzielanie wodoru na świeżo osadzanych krystalitach rodu sprzyja redukcji i pogorszeniu właściwości przewodzących polianiliny. Zmniejszenie kwasowości roztworu do osadzania rodu pozwoliło na osadzenie rodu na polianilinie z porównywalną wydajnością jak na węglu szklistym. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że najlepszą wydajność osadzania Rh, bez znacznego pogorszenia właściwości przewodzących polianiliny uzyskano z roztworu 0,01 M  $RhCl_3$  0,1 M względem NaCl i HCl.

Na rysunku 38 przedstawiono zdjęcia powierzchni elektrod z osadzonym Rh na węglu szklistym i na polianilinie uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Rod osadzono z 0,1 M  $RhCl_3$  w 0,1 M roztworu względem NaCl i HCl. Na zdjęciu 38a, rod pokrywa równomierną warstwę podłoże z węgla szklistego. Widoczne pęknięcie powłoki potwierdza gorszą przyczepność metalu do podłoża węglowego.

Rod osadzony na polianilinie (rys.38b) osadza się na niciach polianiliny równomiernie, tworząc kryształki o rozmiarach 7  $\mu\text{m}$ .



Rys.38. Obraz SEM powierzchni elektrod z rodem osadzonym na a) węglu szklistym i b) na polianilinie (pow x 1000). Rh elektroosadzany z 0,01 M roztworu  $\text{RhCl}_3$  w 0,1 M  $\text{NaCl}$  i 0,1 M  $\text{HCl}$ .



Rys. 39. Rozkład powierzchniowy węgla i rodru dla elektrod a) GCE/Rh (pow. x 5000) i b) GCE/PANI/Rh (pow. x 5000). Powłoki rodowe otrzymano z 0,01 M roztworu  $\text{RhCl}_3$  w 0,1 M  $\text{NaCl}$  i 0,1 M  $\text{HCl}$

Rys. 39 przedstawia rozkład powierzchniowy pierwiastków na otrzymanych powłokach. Na podstawie zdjęć i analizy można stwierdzić, że dla elektrody GCE/PANI/Rh uzyskano mniej równomierne pokrycie metalem. Na rys.39 b dla elektrody GCE/PANI/Rh widoczne są kryształki o rozmiarze 2,5 do 5  $\mu\text{m}$ .

#### 9.2.4. Elektroosadzanie rutenu

##### Osadzanie rutenu z 0,01 M $\text{RuCl}_3$ w 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

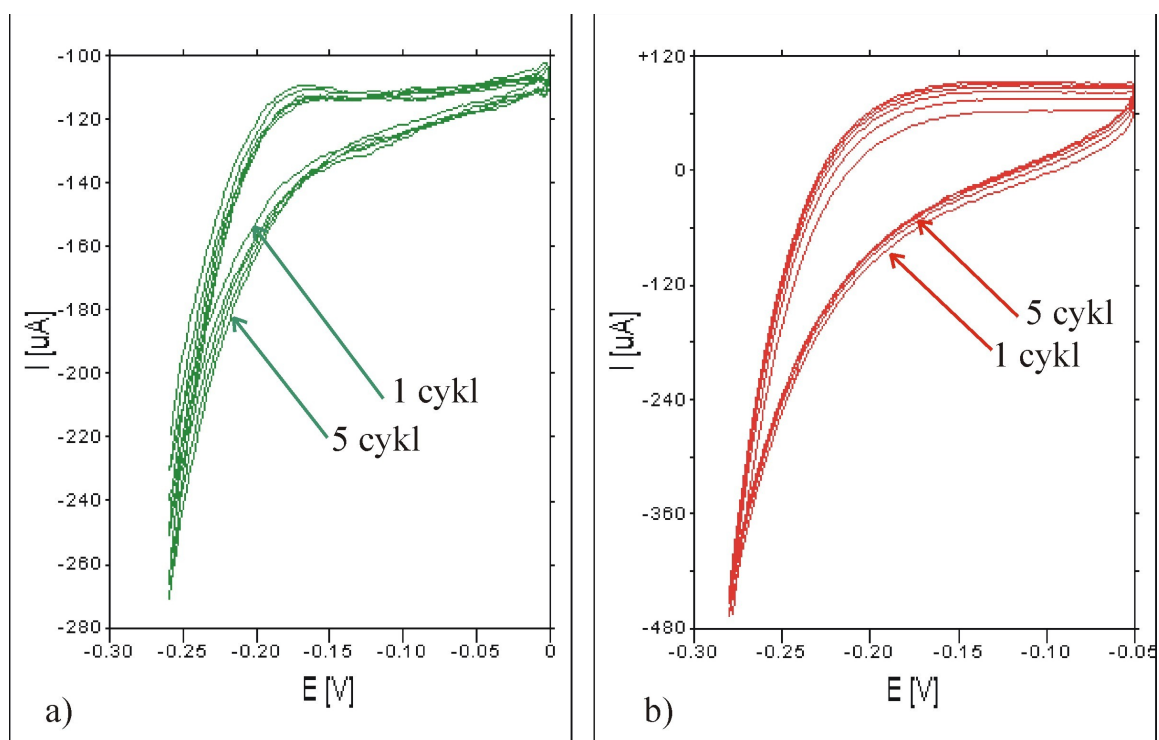
Przygotowując elektrody rutenowe jako materiały anodowe w ogniwach paliwowych stosowano roztwory soli rutenu o stężeniu od 0,001 do 0,01 M w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [15,17] lub 0,1 M  $\text{HClO}_4$  [167].

Osadzanie rutenu na elektrodzie z węgla szklanego i na polianiline prowadzono z 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  roztworu w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rys. 40 przedstawia woltamperogramy osadzania rodu. Elektroosadzanie na podłożu z węgla szklanego prowadzono w zakresie potencjałów od 0 do -260 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 5 mV/s. W miarę nakładania kolejnych warstw szybkość zwiększano do 20 mV/s.

Na polianiline proces elektroosadzania prowadzono w zakresie potencjałów od -50 do -270 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 20 mV/s. Na obydwu przedstawionych woltamperogramach fala związana z redukcją rutenu jest słabo wykształcona. Efekt ten jest spowodowany przesłonięciem fali redukcji rodu przez pik związany z wydzielaniem wodoru. Próby zwiększenia zakresu potencjałów powodowały gwałtowny wzrost wydzielania wodoru i redukcję polianiliny.

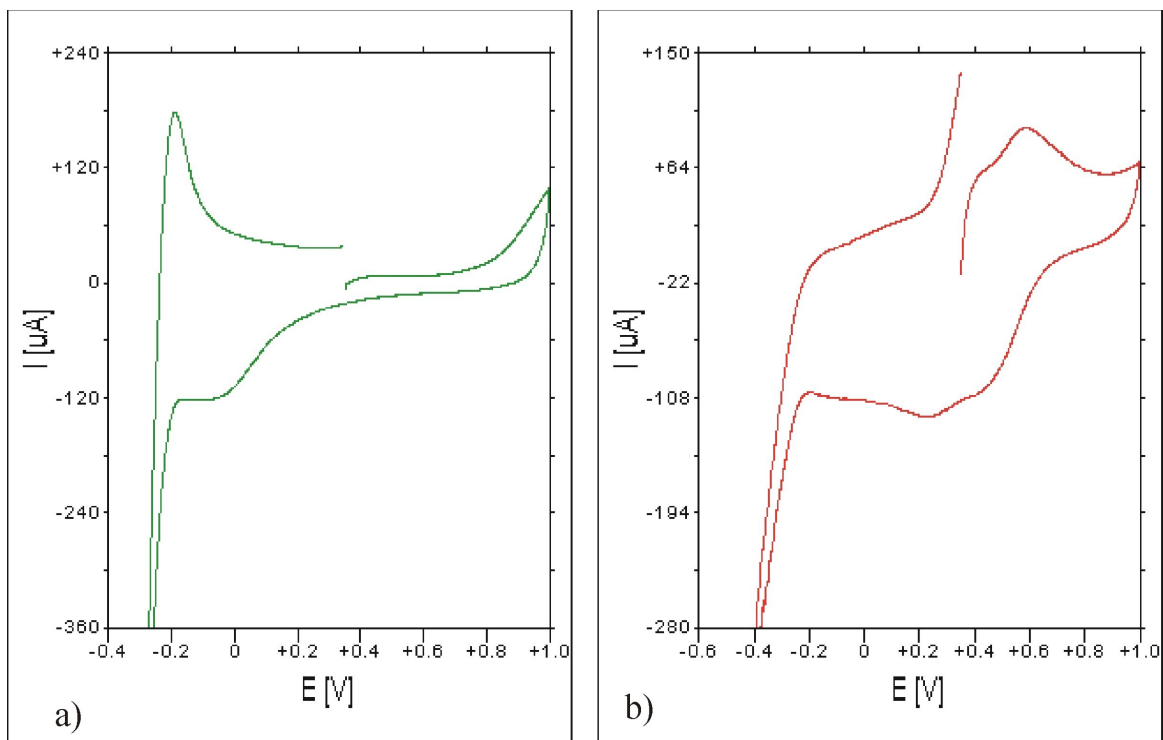
Podczas elektroosadzania rutenu z roztworów kwaśnych, podobne jak w przypadku wydzielania rodu, pojawia się zmniejszenie wydajności procesu przez wydzielanie wodoru na świeżo osadzającym się rutenie.

Po scałkowaniu krzywych woltamperometrycznych dla procesu osadzania Ru oszacowano ilości wydzielonego Ru. Z uzyskanej całki otrzymano całkowity ładunek związany nie tylko z redukcją rodu, ale również z wydzielaniem wodoru. Dla obydwu elektrod zarejestrowano po 70 cykli elektroosadzania Ru. Obliczono, że na podłożu z węgla szklanego osadzono 152  $\mu\text{g}$  tj. 2,17  $\text{mg}/\text{cm}^2$  a na polianiline 37,5  $\mu\text{g}$  tj. 0,53  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Wydajność osadzania rutenu z roztworu 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest mniejsza na polianiline niż na węglu szklanym.



Rys. 40. Woltamperogramy cyklicznego elektroosadzania Ru z roztworu 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 cykli ) a) na węglu szklistym z szybkością polaryzacji 5 mV/s, b) na polianilinie, z szybkością polaryzacji 20 mV/s

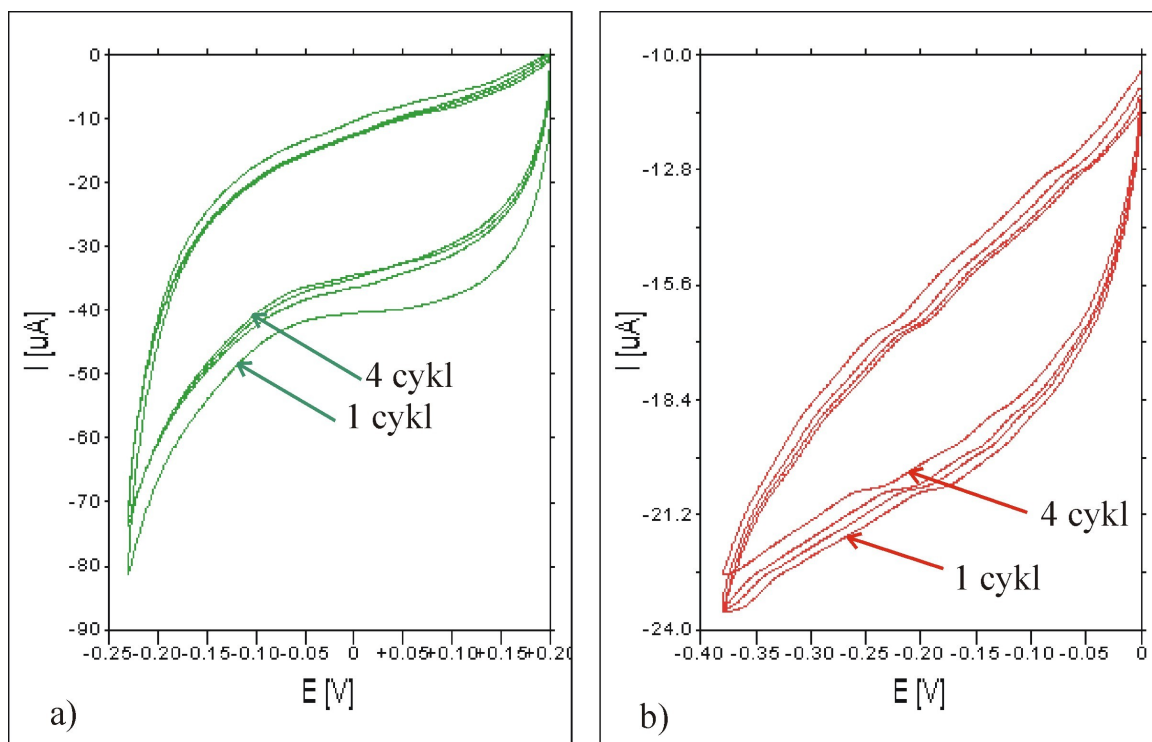
Na rys. 41 porównano woltamperogramy dla obu elektrod wykonane w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Woltamperogram 41a przedstawia dobrze wykształcony obszar podpotencjałowego wydzielania wodoru dla elektrody GCE/Ru. Rys. 41b przedstawia woltamperogram zarejestrowany dla elektrody GCE/PANI/Ru. W zakresie potencjałów od 0,6 V do -0,2 V (wzgl. Ag/AgCl) zachodzi redukcja polianiliny. W obszarze od 0,2 do -0,2 V powinno następować podpotencjałowe wydzielanie wodoru na rodzie. Odcinek krzywej redukcji związany z redukcją zaadsorbowanego wodoru jest przesłonięty przez falę związaną z redukcją polianiliny. Sądząc po krzywej utleniania adsorpcja wodoru jest minimalna, co wskazuje, że ilość osadzonego rodu jest niewielka. Kształt woltamperogramu jest zaburzony przez procesy redukcji i utleniania odsłoniętej polianiliny.



Rys. 41. Woltamperogramy zarejestrowane w 0,5 M  $H_2SO_4$  dla elektrod a) GCE/Ru, b) GCE/PANI/Ru, szybkość polaryzacji 100 mV/s

#### Osadzanie rutenu z 0,01 M $RuCl_3$ w 0,1 M $HClO_4$

Przeprowadzono również próbę elektroosadzania z 0,01 M  $RuCl_3$  w 0,1 M  $HClO_4$ . Proces wydzielania rutenu na węglu szklistym prowadzono w zakresie potencjałów od 200 do -220 mV i od 0 do -360 mV dla elektrody z polianiliną. Proces prowadzono z szybkością polaryzacji 20 mV/s, dla obu elektrod zarejestrowano 70 cykli. Na rysunku 42 porównano woltamperogramy zarejestrowane dla 4 cykli elektroosadzania Ru.



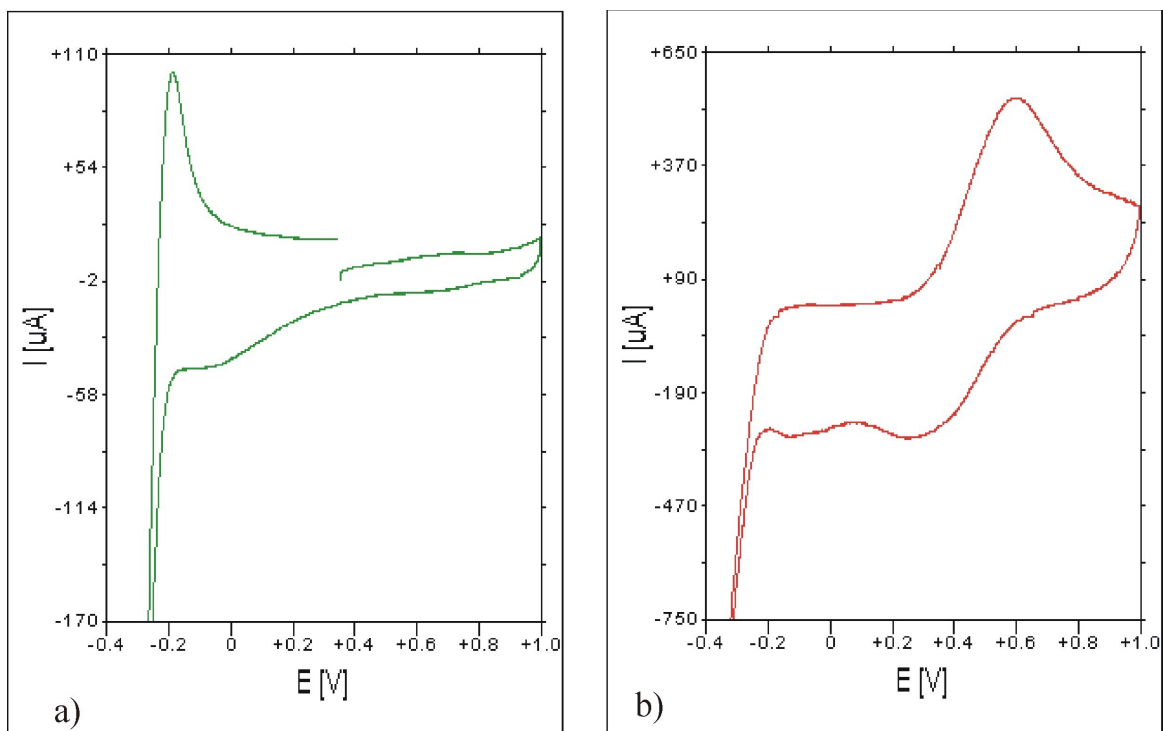
Rys. 42. Voltamperogramy elektroosadzania Ru z 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  w 0,1 M  $\text{HClO}_4$  (4 cykle) a) GCE, b) na polianiline, szybkość polaryzacji 20 mV/s

Na podstawie zarejestrowanych voltamperogramów, bez uwzględnienia poprawki na wydzielania wodoru, oszacowano ilość wydzielonego Ru z roztworu Ru w 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Obliczono, że na węglu szklistym wydzielilo się około 2 mg/cm<sup>2</sup> a na polianiline 0,3 mg/cm<sup>2</sup>, tak więc wydajność osadzania rutenu na polianiline jest mniejsza.

Na rysunku 43 porównano voltamperogramy uzyskane w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dla elektrod otrzymanych z roztworu z 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Prąd katodowy dla wydzielania wodoru jest około pięciokrotnie większy dla elektrody GCE/PANI/Ru niż dla GCE/Ru, mimo to dla elektrody z polianiliną w ogóle nie obserwuje się fali związanej z utlenianiem  $\text{H}_2$ . Wydzielający się wodór może być zużywany na redukcję polianiliny.

Powierzchnia voltamperogramu podpotencjałowego wydzielania wodoru dla elektrody GCE/Ru z Ru osadzonym z kwasu chlorowego(VII) (rys. 43a) jest mniejsza niż gdy Ru osadzano z kwasu siarkowego(VI) (rys. 41a), co wskazuje mniejszą wydajność osadzania rutenu na węglu szklistym z kwasu nadchlorowego.

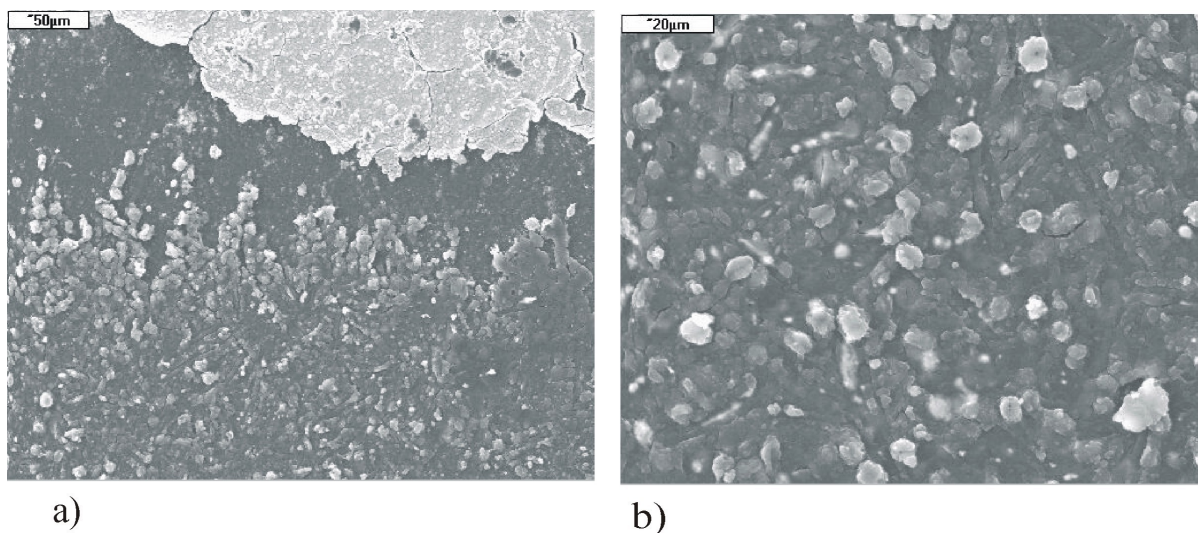
Rys. 43 b przedstawia voltamperogram zarejestrowany dla elektrody GCE/PANI/Ru. Kształt voltamogramu wskazuje, że polianilina ulega procesowi utleniania i redukcji w większym stopniu, niż gdy ruten osadzano z kwasu siarkowego, co może wskazywać na mniejsze pokrycie polimeru metalem.



Rys. 43. Woltamperogramy cykliczne dla elektrod a) GCE/Ru i b) GCE/PANI/Ru w 0,5 M  $H_2SO_4$ , szybkość polaryzacji 50 mV/s

Na podstawie przeprowadzonych badań, ze względu na lepszą wydajność, jako środowisko osadzania rutenu wybrano kwas siarkowy(VI).

Na rysunku 44 przedstawiono zdjęcia powierzchni elektrod rutenowych otrzymywanej na podłożu z węgla szklanego (rys.44a) i na polianilinie (rys.44b). Zdjęcia wykonano dla elektrod z ruteniem osadzonym z 0,01 M  $RuCl_3$  w 0,5 M  $H_2SO_4$ .

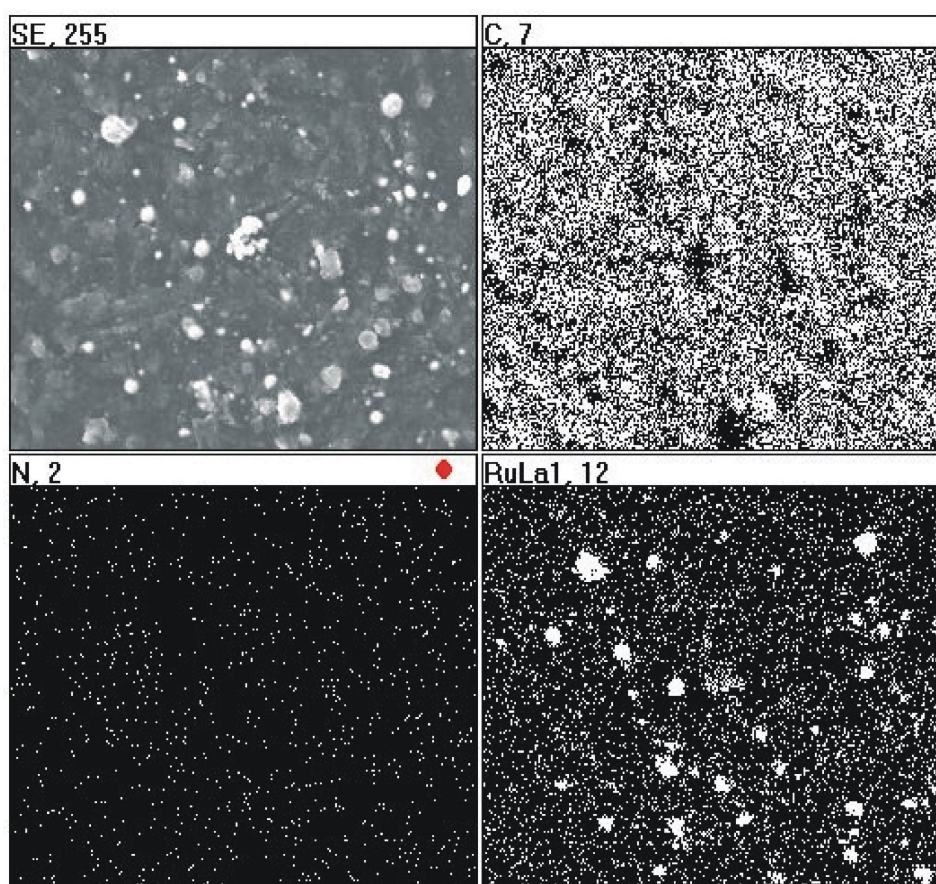


Rys.44. Obraz powierzchni elektrod z rodem osadzonym na a) węglu szklanym i b) na polianilinie (pow. x 2000), Ru elektroosadzany z 0,01 M roztworu  $RuCl_3$  w 0,5 M  $H_2SO_4$

Powłoka rutenu osadzona na węglu szklanym jest nierównomierna i występują obszary o różnym stopniu zwartości. Jest nietrwała i podatna na pękanie. Osadzanie rutenu nie jest

równomierne. Widoczna jest zarówno powierzchnia metaliczna, błyszcząca, jak również pojedyncze kryształy do około 10 nm. Na polianilinie rozłożenie kryształitów rutenu jest bardziej równomierne. Widoczne są kryształity rutenu wielkości około 6 nm. Można również zauważyć odsłoniętą powierzchnię polianiliny, co potwierdza małą ilość naniesionego metalu.

Na rys. 45 przedstawiono rozkład powierzchniowy Ru na powłoce polianiliny. Z rozkładu powierzchniowego można zauważyć, że znaczna powierzchnia polianiliny nie jest pokryta rutenem. Silny sygnał od węgla potwierdza, że na powierzchni polimeru istnieją pojedyncze kryształy o rozmiarach około 5 nm.



Rys. 45. Obraz SEM SE, 255) i rozkład powierzchniowy pierwiastków C (C, 7), N 9, 2), Ru (RuLa1,12). Dla elektrody GCE/PANI/Ru (pow x 5000). Powłokę rutenu otrzymano z 0,01 M roztworu  $\text{RuCl}_3$  w 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 9.3. Analiza spektrofotometryczna polianiliny

W celu określenia zawartości poszczególnych form w otrzymanej elektrochemicznie polianilinie oraz w celu określenia zmian powstających w strukturze polimeru po osadzeniu metali w środowisku kwaśnym wykonano badania spektrofotometryczne w podczerwieni i w zakresie światła widzialnego.

W celu wykonania analizy IR i UV-Vis powłok polianiliny i polianiliny z osadzonymi metalami, przeprowadzono elektropolimeryzację na wypolerowanej blaszce platynowej



o powierzchni 1 cm<sup>2</sup>. Analogicznie do powłok otrzymywanych na węglu szklistym na osadzonej polianiline nanoszono metale. Otrzymane powłoki zdejmowano mechanicznie i poddawano badaniom.

Do badań spektrofotometrycznych w podczerwieni zastosowano spektrofotometr Perkin Elmer. Widma IR wykonywano dla pastylek z KBr zawierających rozartą polianilinę.

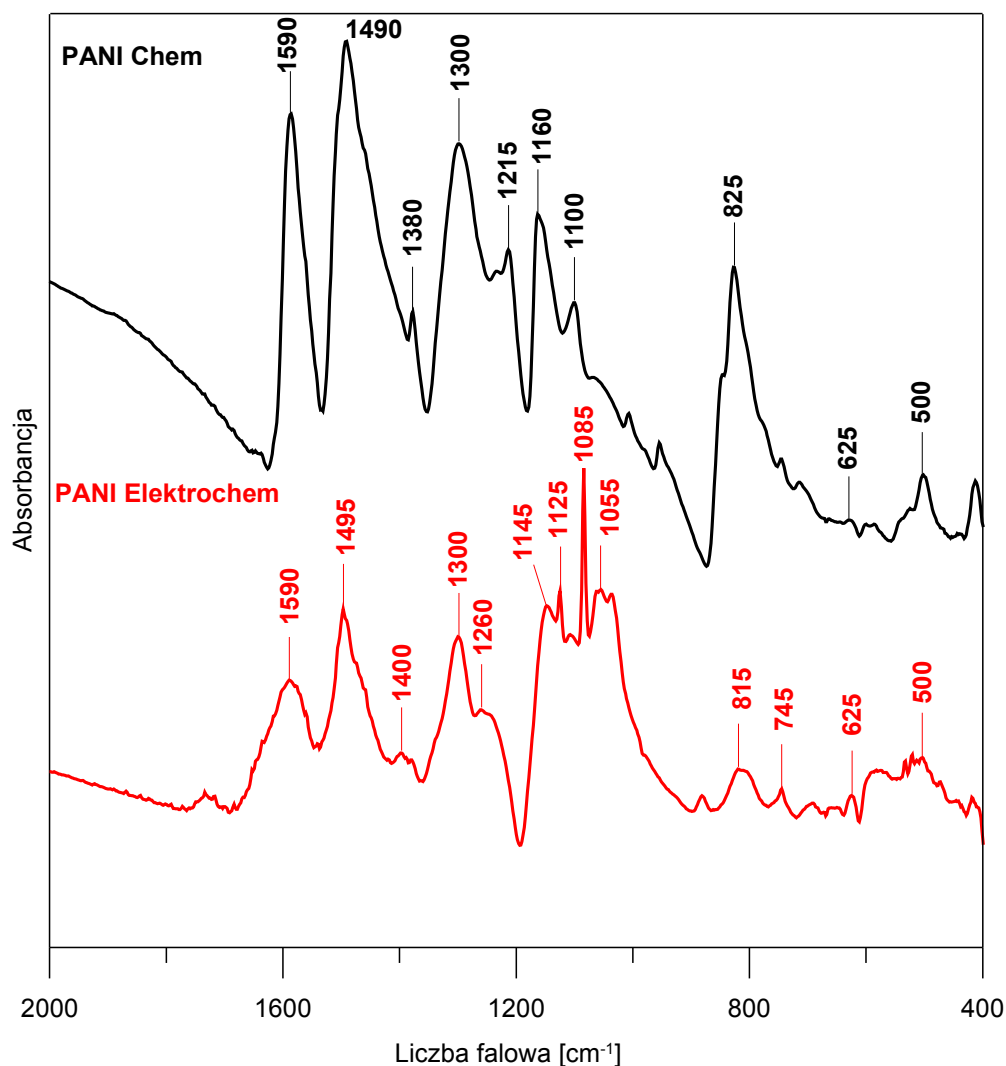
W pomiarach spektrofotometrycznych w zakresie widzialnym i nadfiolecie zastosowano spektrofotometr HP 845xUV-Vis System (Hewlett-Packard). Widma UV-Vis wykonywano dla roztworu polianiliny w DMF wykorzystując frakcję rozpuszczalną w tym rozpuszczalniku.

### 9.3.1. Badania spektrofotometryczne IR

Na rys. 46 porównano widma IR dla polianiliny otrzymanej chemicznie i elektrochemicznie. W przypadku obu próbek otrzymywanych różnymi metodami pojawiają się te same charakterystyczne pasma.

Wyraźny pik przy 1140 cm<sup>-1</sup> powstający w widmie IR polianiliny otrzymywanej chemicznie w kwasie solnym związany jest z dotowaniem sprotonowanych form polianiliny przez aniony chlorkowe [81]. Występowanie pasma przy 1160 cm<sup>-1</sup> jest charakterystyczne dla przewodzących form polianiliny i związane jest ze stopniem delokalizacji elektronów w polianiline [83].

W strukturze polianiliny otrzymywanej chemicznie przeważa forma emeraldyny, o czym świadczy większa intensywność piku związanego z oddziaływaniami w pierścieniu chinoidowym przy 1590 cm<sup>-1</sup>.

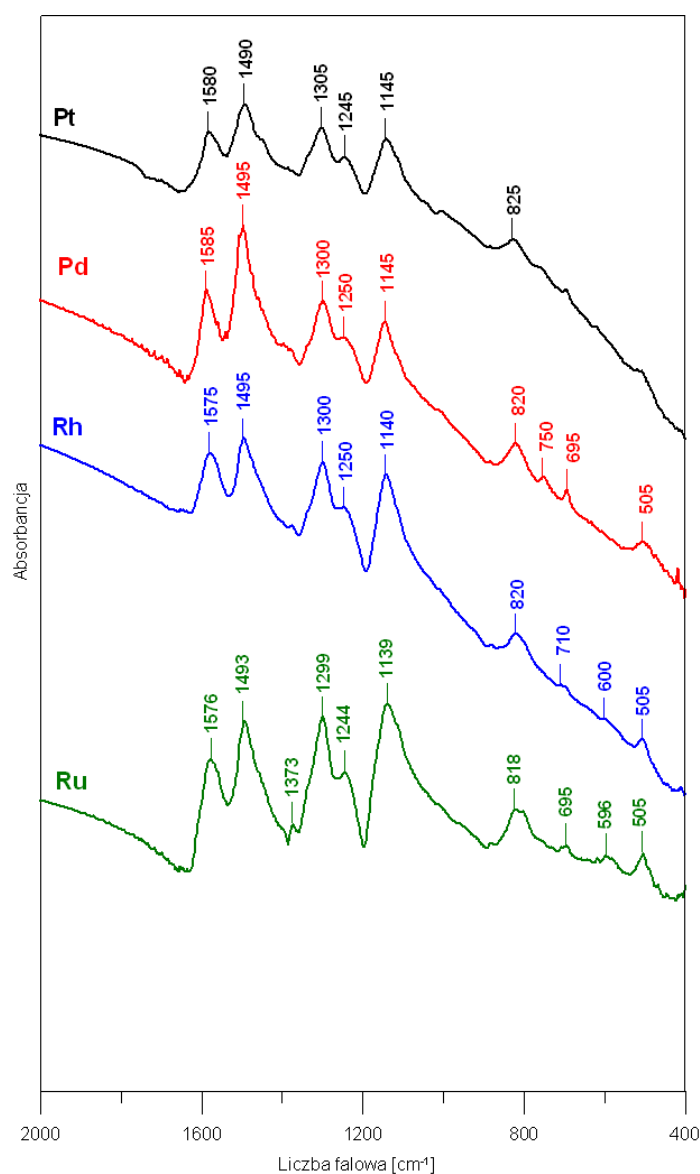


Rys. 46. Widma IR dla polianiliny otrzymywanej chemicznej i elektrochemicznej

Istotna różnica pomiędzy polianiliną otrzymywaną chemicznie i elektrochemicznie występuje w obszarze 1110-1140  $\text{cm}^{-1}$ . Obecność, w tym zakresie, rozszczepionych pików związane jest z obecnością jonów  $\text{BF}_4^-$  wbudowujących się w polimer podczas polimeryzacji [77-78].

### Widmo IR polianiliny po osadzaniu metalu

Na rys. 47 porównano widma IR polianiliny przed i po nanoszeniu metali: Pt, Pd, Rh, Ru z kwaśnych roztworów ich soli. Po osadzeniu metali piki w zakresie 1145 do 1050  $\text{cm}^{-1}$  łączą się w jeden przy około 1145  $\text{cm}^{-1}$ . Fakt ten jest związany z wyprowadzeniem anionu  $\text{BF}_4^-$  ze struktury polimeru [77-78]. W czasie osadzania metalu następuje redukcja polianiliny i wbudowane aniony są usuwane z sieci polimeru.



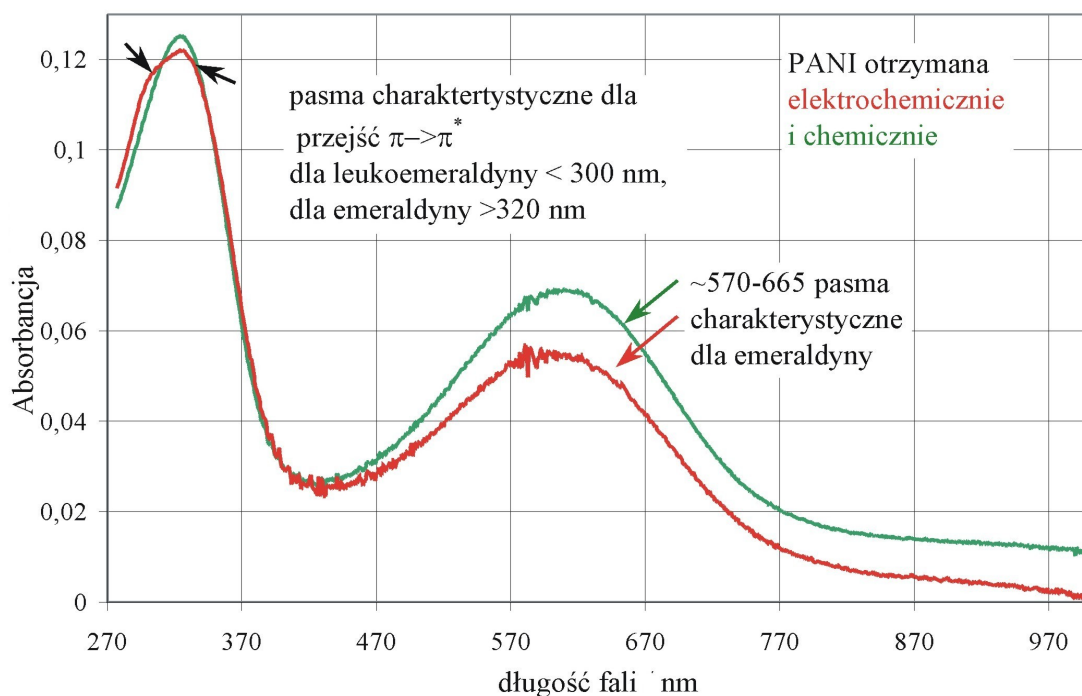
Rys.47. Widmo IR polianiliny elektrochemicznej po elektroosadzaniu metali

Podobny efekt w widmach IR obserwuje się dla wszystkich badanych próbek. Osadzanie metali z kwaśnego środowiska powoduje częściową redukcję polianiliny.

### 9.3.2. Badania spektrofotometryczne UV-Vis

Na rysunku 48 porównano widmo UV-Vis polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i chemicznie powstaje pasmo, przy około 300 nm związane z przejściem typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Dla emeraldyny daje absorpcję przy 325 nm i dla leukoemeraldyny poniżej 300 nm. W obszarze 570-665 nm pojawia się pasmo związane z oddziaływaniami donorowo-akceptorowymi fragmentów chinoidowych z anionami wbudowanymi w sieć polimeru, pod warunkiem, że stężenie form chinoidowych jest wystarczająco duże. Tak, więc pasmo to jest związane

z obecnością emeraldyny i anionów, np. chlorkowych dla polianiliny otrzymywanej chemicznie lub fluoroboranowymi  $\text{BF}_4^-$  dla elektrochemicznej. Jego obecność wskazuje na istnienie utlenionej formy polianiliny.



Rys.48. Widma UV-Vis dla polianiliny otrzymywanej chemicznie i elektrochemicznie

Na podstawie przeprowadzonej analizy UV-Vis można wnioskować, że zarówno polianilina otrzymana chemicznie jak i elektrochemicznie zawiera obydwie formy polianiliny: leukoemeraldynę i emeraldynę. Dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie przy długości fali 300 nm obserwuje się nakładanie się dwóch fal. Maksimum jednej z nich jest przesunięte poniżej 300 nm, co sugeruje, że w polianilinie otrzymywanej elektrochemicznie jest więcej leukoemeraldyny.

### Widmo UV-Vis dla PANI/Pt

Na rys. 49 przedstawiono widmo UV-Vis dla polianiliny po osadzeniu platyny i porównano z czystą polianiliną otrzymaną elektrochemicznie.

Pasmo przy długości fali 325 nm, dla polianiliny po osadzeniu Pt, jest przesunięte znacznie w stronę niższych wartości, co świadczy o większym udziale leukoemeraldyny. Intensywność pików przy około 570 nm nie zmienia się znacząco w stosunku do polianiliny przed osadzeniem metalu, czyli w polianilinie występuje znaczna ilość pierścieni chinoidowych. Podczas osadzenia platyny nie nastąpiła gwałtowna redukcja polimeru, co

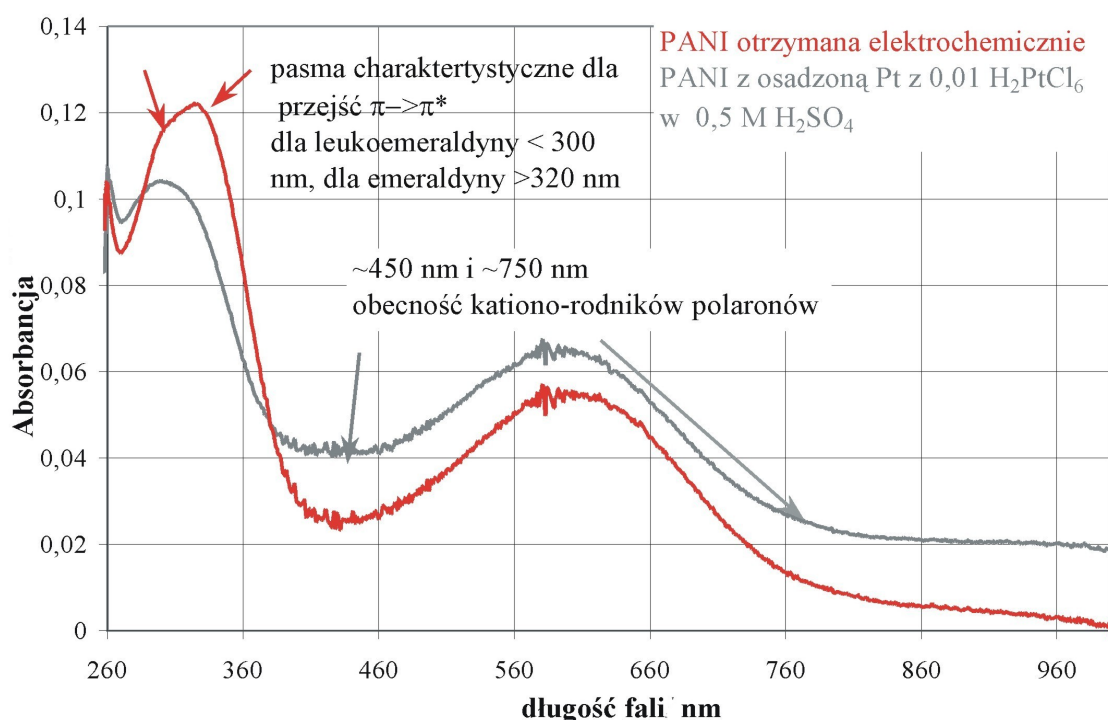
może być spowodowane obecnością w roztworze utleniającego anionu heksachloroplatynianowego (IV)  $\text{PtCl}_6^{2-}$ .

W strukturze polianiliny, po osadzeniu metalu następują również inne, korzystne zmiany.

Porównując widma przedstawione na rys. 49, można zauważyć, że w obszarze 435 i 775 nm następuje podniesienie wykresu widma dla polianiliny po osadzeniu platyny w stosunku do wykresu widma dla czystej polianiliny. Te niewielkie zmiany mogą być związane z obecnością kationorodników, (zlokalizowanych polaronów). Występowanie tych form wskazuje na poprawę właściwości elektroprzewodzących polimeru.

O wzroście przewodnictwa polimeru po osadzeniu platyny, świadczy również wznoszenie wykresu widma w obszarze powyżej 815 nm. Powstanie w tym obszarze szerokiego pasma wiąże jest z wymianą elektronów między zlokalizowanymi obszarami o wysokim przewodnictwie [5,83].

Uzyskane widmo wskazuje na poprawę właściwości elektroprzewodzących polianiliny po osadzeniu platyny, chociaż polianilina w procesie osadzania platyny ulega redukcji. Dla emeraldyny charakterystyczne jest wznoszenie widma powyżej 900 nm. Badania nad "wtórnym domieszkowaniem" [89,96-97] wykazały, że taki charakter widma jest charakterystyczny dla warstw PANI o wysokim przewodnictwie.



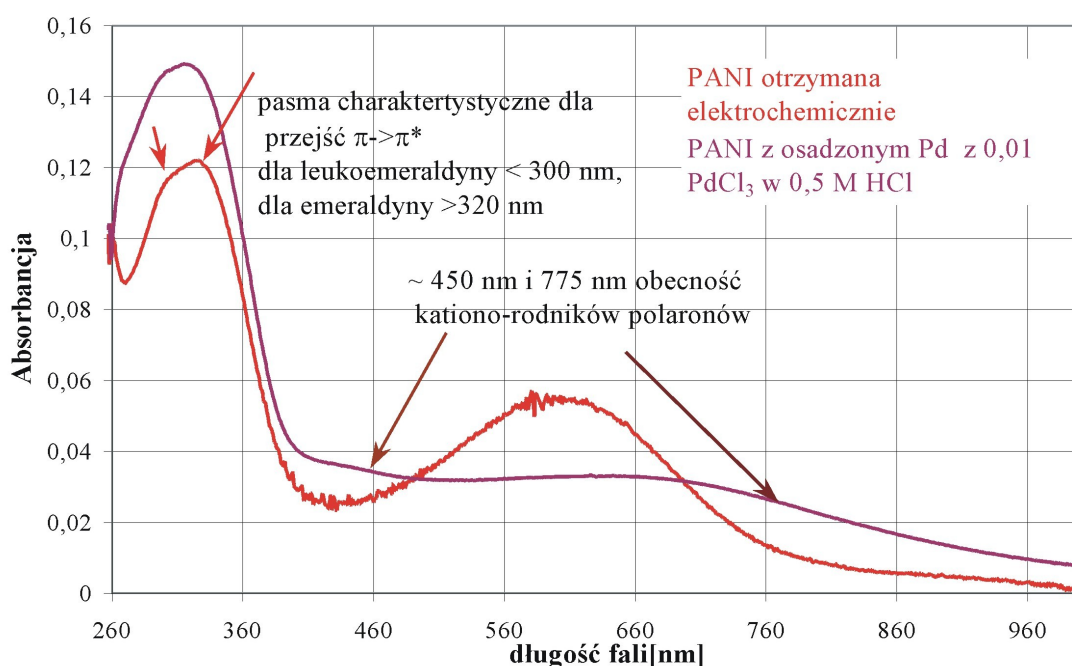
Rys. 49. Widma UV-Vis dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i po osadzeniu platyny

### Widmo UV-Vis dla PANI/Pd

Na rys. 50 porównano widmo UV-Vis dla polianiliny otrzymanej elektrochemicznie i po osadzeniu palladu. Jak można zauważyć po osadzeniu Pd znacznie zmniejszyło się natężenie pasma w zakresie od 570-665 nm, związanego z oddziaływaniami pierścieni chinoidowych z anionami wbudowanymi w polimer. Efekt ten wskazuje na mniejszy udział w strukturze polimeru emeraldyny. Znaczne przesunięcie pasma, poniżej 300 nm potwierdza zwiększenie ilości zredukowanej formy polianiliny- leukoemeraldyny.

Zmiany widma dla polianiliny po osadzeniu palladu, obserwowane przy długościach fali 435 i 665 nm, związane są z obecnością polaronów, co wskazuje na wzrost przewodnictwa polianiliny.

Osadzenie palladu na polianilinie spowodowało poprawę właściwości przewodzących polianiliny.



Rys. 50. Widma UV-Vis dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i po osadzeniu palladu

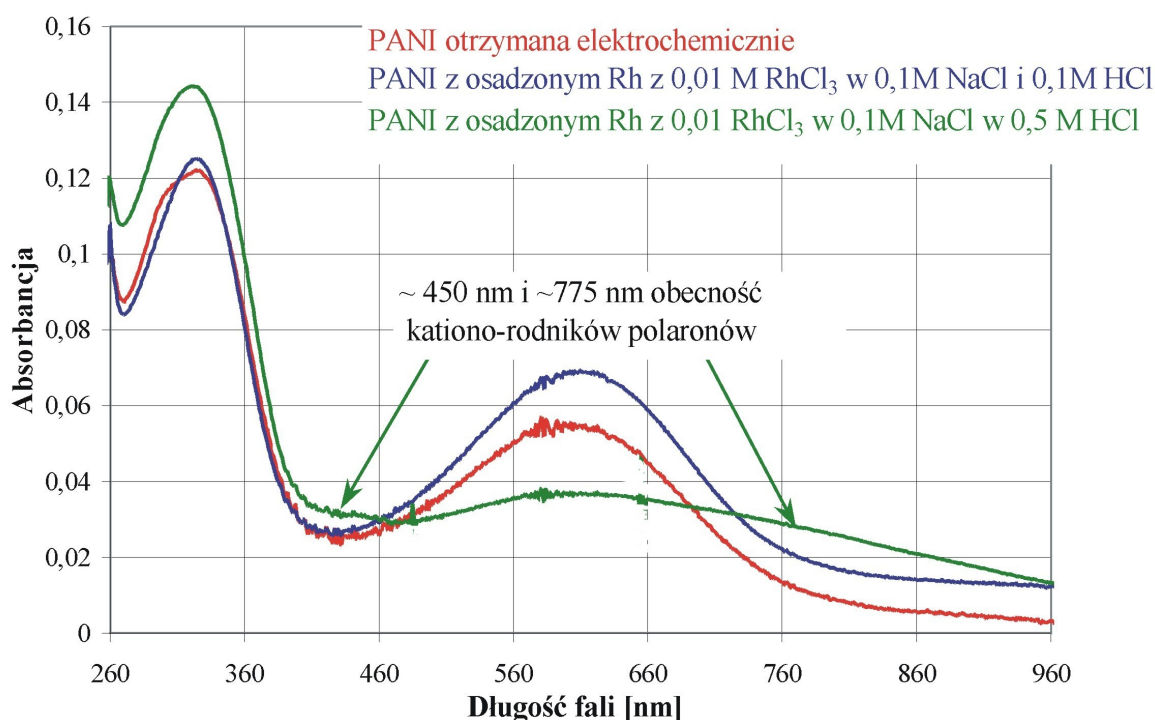
### Widmo UV-Vis dla PANI/Rh

Osadzanie rodu na polianilinie zachodziło z mniejszą wydajnością niż w przypadku platyny, czy palladu, co może być związane z pogorszeniem przewodzących właściwości polianiliny.

Na rys. 51 porównano widma dla polianiliny otrzymanej na drodze elektrochemicznej z polianiliną po osadzeniu rodu z 0,01 M  $\text{RhCl}_3$  i 0,1 M względem NaCl w roztworze kwasu HCl o różnych stężeniach (0,1 M i 0,5 M).

Z porównania tego wynika, że wydzielanie rodu z 0,5 M kwasu HCl spowodowało zmniejszenie ilości utlenionej formy polianiliny - emeraldyny w polimerze, czyli jego redukcję. Powstają również obszary świadczące o obecności polaronów, przy 435 i 775 nm, co może wskazywać na poprawę właściwości elektroprzewodzących polianiliny.

W przypadku osadzania rodu z 0,1 M kwasu solnego, po naniesieniu rodu nie obserwuje się znacznych zmian w strukturze polianiliny. Nieznacznie wzrasta pasmo przy długości fali około 800 nm, co wskazuje na obecność w polianilinie, obszarów o wysokim przewodnictwie.



Rys. 51. Widmo UV-Vis dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i po osadzeniu rodu

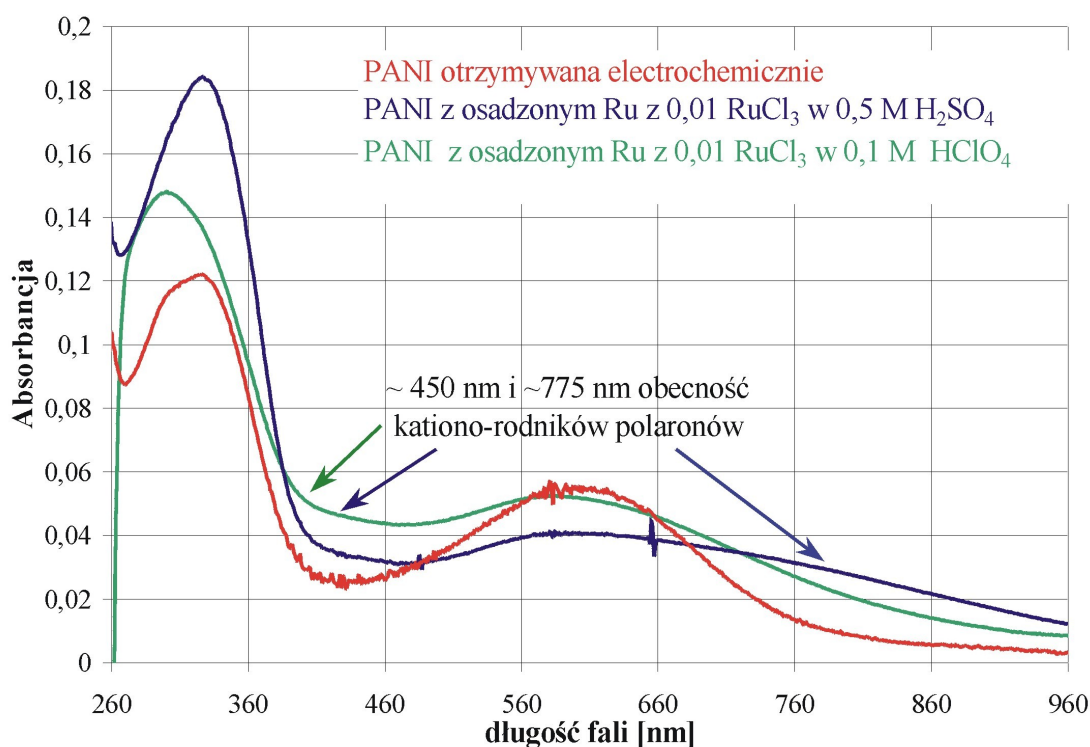
### Widmo UV-Vis dla PANI/Ru

Na rys. 52 porównano widmo polianiliny po naniesieniu rodu z roztworu 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  w 0,1 M  $\text{HClO}_4$  oraz 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Osadzanie z kwasu nadchlorowego zachodziło z mniejszą wydajnością, a otrzymana elektroda wykazywała mniejszą sprawność w procesach redukcji.

Osadzanie rutenu na polianilinie z obydwu kwasów prowadzi do redukcji polianiliny, o czym świadczy przesunięcie pasma związanego z przejściami elektronowymi typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  poniżej 300 nm, czyli w obszar charakterystyczny dla leukoemeraldyny.

Podniesienie widma dla polianiliny z osadzonym rutenem, powstające w zakresie 400 do 460 nm i przy 775 nm, świadczy o obecności polaronów w polimerze. Elektroda z polianiliną z Ru osadzonym z kwasu siarkowego powinna mieć lepsze właściwości przewodzące, gdyż również powyżej 815 nm następuje większe podniesienie pasma. Powstanie w tym obszarze szerokiej fali związane jest z wymianą elektronów między zlokalizowanymi obszarami o wysokim przewodnictwie.

Osadzanie rodu z roztworu kwasu siarkowego spowodowało redukcję polianiliny, o czym świadczy obniżenie pasma związanego z oddziaływaniem grup chinoidowych z anionami przy 570-665 nm.. Nieznaczne podniesienie widma przy długości fali około 800 nm powinno wskazywać na wzrost przewodnictwa. Tymczasem elektrody rutynowe osadzone na polianilinie wykazywały małą sprawność. Defekty strukturalne mogą jednak powodować lokalizację polaronów, czyli w konsekwencji odizolowanie od siebie obszarów wysokiego przewodnictwa. Defekty te mogą być wywoływane przez różne czynniki zarówno w czasie syntezy chemicznej [101] jak i elektrochemicznej [102] polianiliny.



Rys. 52. Widmo UV-Vis dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i po osadzeniu rutenu z 0,01 M RuCl<sub>3</sub> z 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub 0,1 M HClO<sub>4</sub>.



Analiza widm UV-Vis pozwala wyjaśnić lepszą jakość elektrod z rutenem osadzonym z 0,5 M roztworu kwasu siarkowego.

## 9.4. Podsumowanie

### Polianilina jako podłoże do osadzania metali wysokotopliwych

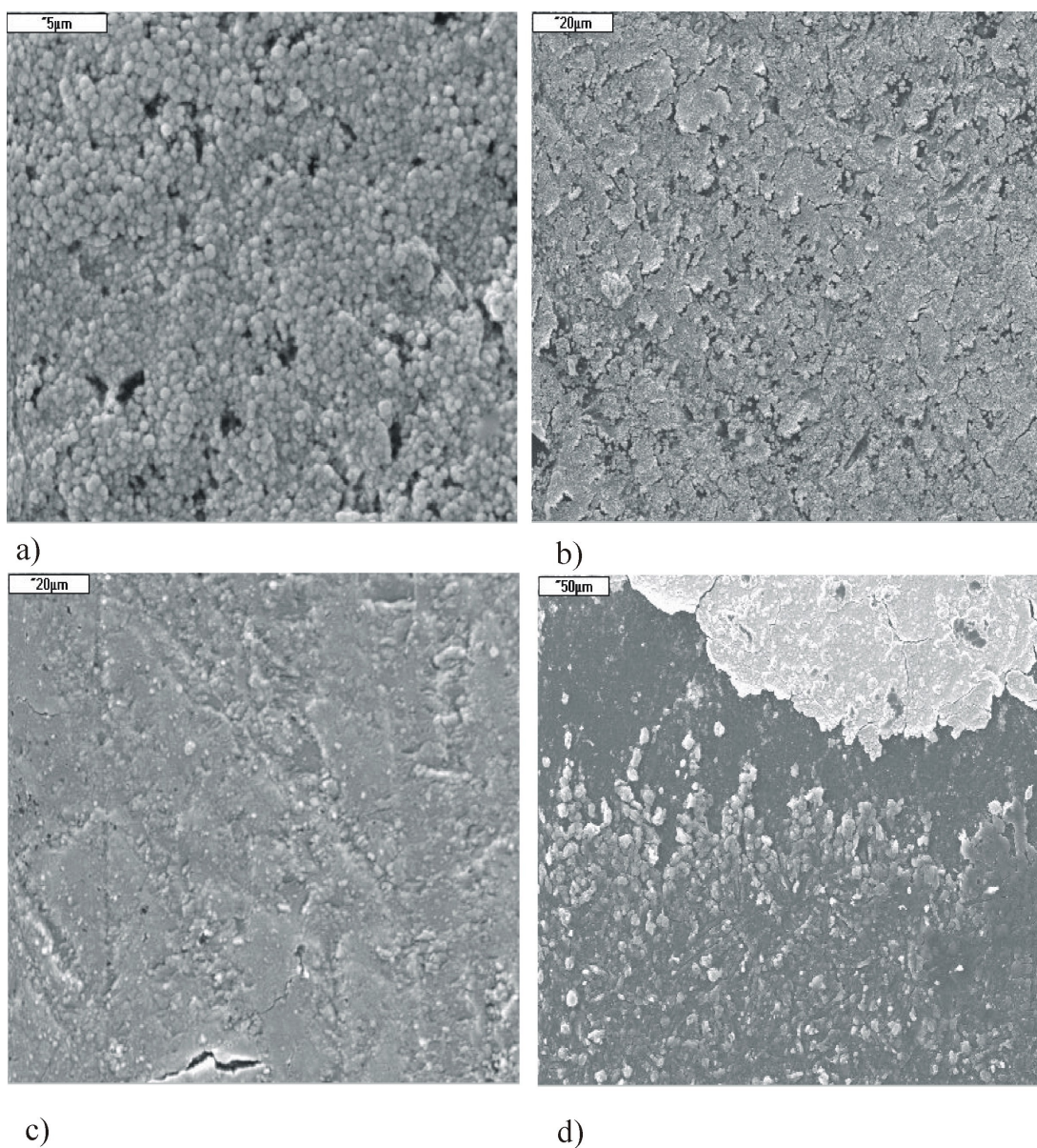
Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań wskazują, że proces elektropolimeryzacji polianiliny w środowisku niewodnym ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pozwala na otrzymanie warstwy polianiliny o grubości około 10-15  $\mu\text{m}$ , zwartej, trwale związanej z podłożem węgla szklanego. W czasie elektropolimeryzacji uzyskuje się polianilinę przewodzącą, co zostało potwierdzone przez elektrochemiczne osadzanie na niej metali oraz przez przeprowadzone badania spektrofotometryczne IR i UV-Vis. W stanie przewodzącym polianilina stanowi warstwę pośrednią o dobrym kontakcie omowym z podłożem, jak również z osadzonym metalem. Zmierzone przewodnictwo warstwy polianiliny na elektrodzie wynosi około  $10^{-2}$  S i nie stanowi bariery dla transportu elektronów.

Powierzchnia otrzymanej elektrochemicznie polianiliny jest rozwinięta. W wielu miejscach tworzą się narosty korzystne przy osadzaniu metalu (rys. 27).

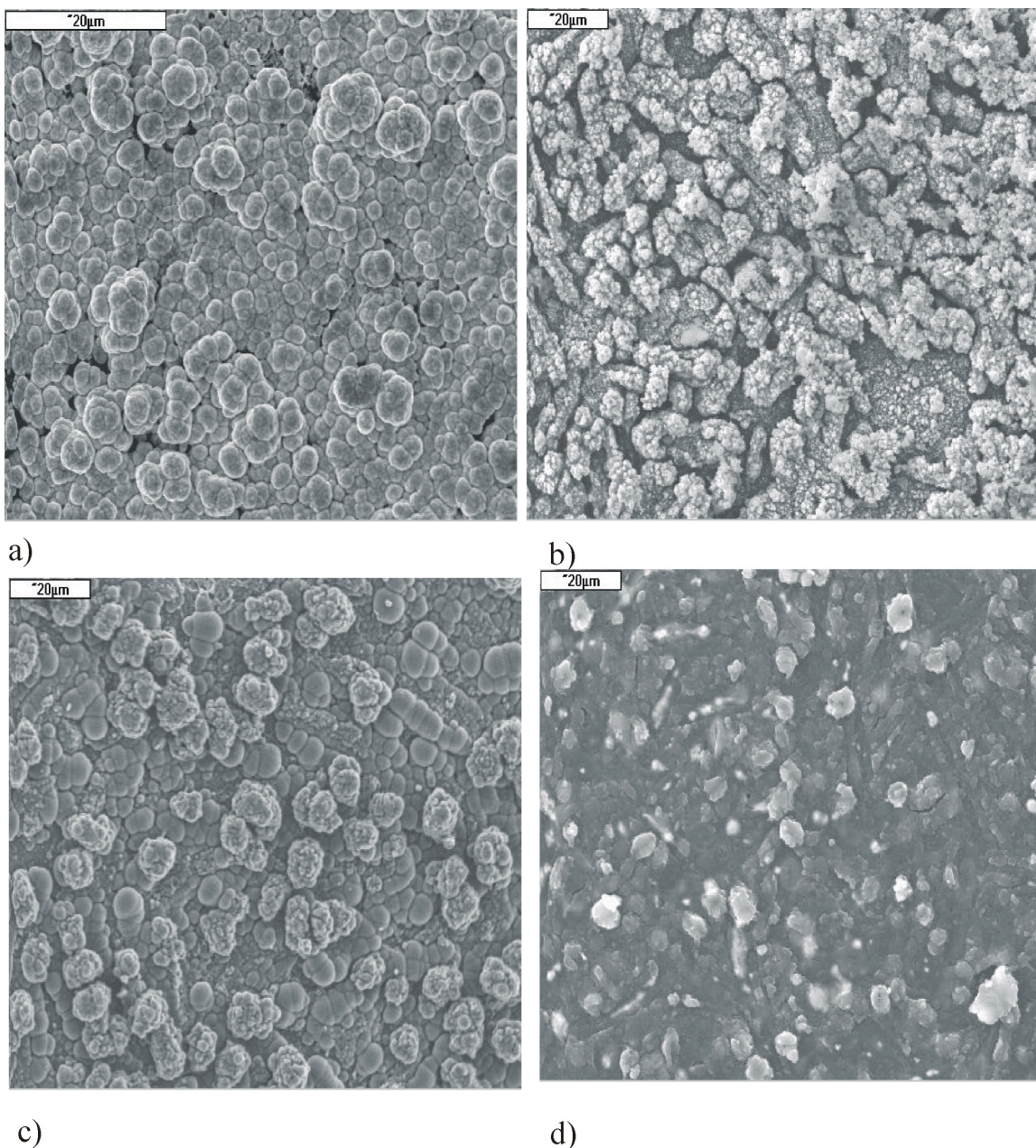
### Osadzanie metali Pt, Pd, Rh, Ru na elektrodach z węgla szklanego i na polianilinie

Przeprowadzone badania osadzania powłok na węglu szklanym i na polianilinie wykazały, że poza rutenem na polianilinie uzyskuje się powłoki zwarte dokładnie pokrywające rozwiniętą powierzchnię polianiliny (rys. 54). Podczas badań w zakresie potencjałów od -2,8 do 1,4 V, nie obserwowano zmian ich własności.

Natomiast w przypadku elektrod metalicznych osadzonych na węglu szklanym można było zaobserwować pęknięcia powłoki (rys. 53). W czasie pracy dochodziło często do utraty kontaktu i łuszczenia warstwy metalu. Generalnie można stwierdzić, że na polianilinie tworzą się powłoki bardziej zwarte, o większej powierzchni. "Nierówności" powierzchni polianiliny wymuszają tworzenie się powłok metalicznych posiadających znaczną liczbę krawędzi, naroży, a więc dużą liczbę potencjalnych centrów aktywnych.



Rys. 53. Zdjęcia SEM powłok metalicznych osadzonych na podłożu węglowym a) GCE/Pt (pow. x5000), b) GCE/Pd (pow. x1000), c) GCE/Rh (pow. x1000), d) GCE/Ru ( pow. x350)



Rys. 54. Zdjęcia SEM powłok metalicznych osadzonych na polianilinie a) GCE/PANI/Pt (pow. x5000), b) GCE/PANI/Pd (pow. x1000), c) GCE/PANI/Rh (pow. x1000), d) GCE/Ru ( pow. x350)

### Elektrody platynowe

Ze wszystkich badanych metali osadzanych na podłożu z węgla szklanego i na polianilinie najlepsze wyniki uzyskano w przypadku platyny. Na węglu szklanym platyna tworzyła w miarę zwartą i równomiernie rozłożoną warstwę metalu, natomiast w przypadku osadzania na polianilinie platyna dokładnie pokrywa powierzchnie polimeru. Osadzanie Pt na polianilinie zachodzi przy niższym potencjale, ale z większą wydajnością niż na węglu szklanym. Około 10-krotny wzrost wydajności procesu osadzania wskazuje na pozytywną i istotną rolę polianiliny w procesie osadzania platyny.

Powierzchnia aktywna elektrod platynowych osadzanych na polianilinie często była kilkakrotnie większa od powierzchni otrzymanej po osadzeniu platyny na węglu szklistym. Fakt ten został potwierdzony poprzez badania adsorpcji wodoru.

### Elektrody palladowe

W stosunku do platyny, pallad znacznie gorzej się osadzał, szczególnie na węglu szklistym. Na węglu szklistym można prowadzić osadzanie najwyżej do 3 cykli, co odpowiadało 0,18 mg/cm<sup>2</sup> Pd. W celu osadzenia metalu na węglu szklistym koniecznym było zmatowienie podłoża. Mimo tego zabiegu, uzyskana powłoka była nietrwała, podatna na uszkodzenia mechaniczne i wykazywała małą przyczepność.

Poddanie elektrody GCE/Pd działaniu zbyt niskich potencjałów, poniżej -2,3 V (wzgl. Ag/AgCl) powodowało niszczenie powłoki. Przyczyną małej trwałości tworzących się powłok palladowych na węglu szklistym może być rozpuszczony w palladzie wodór, który wydostając się z palladu w czasie zmiany potencjału, może gromadzić się w szczelinach pomiędzy węglem a metalem.

Znacznie lepszej jakości powłoki palladowe uzyskiwano na polianilinie. Proces osadzania palladu można było prowadzić dłużej. Metaliczna powłoka pokrywała wszelkie nierówności na powierzchni polianiliny. Nie zaobserwowano niszczenia powłoki ze wzrostem prądu katodowego.

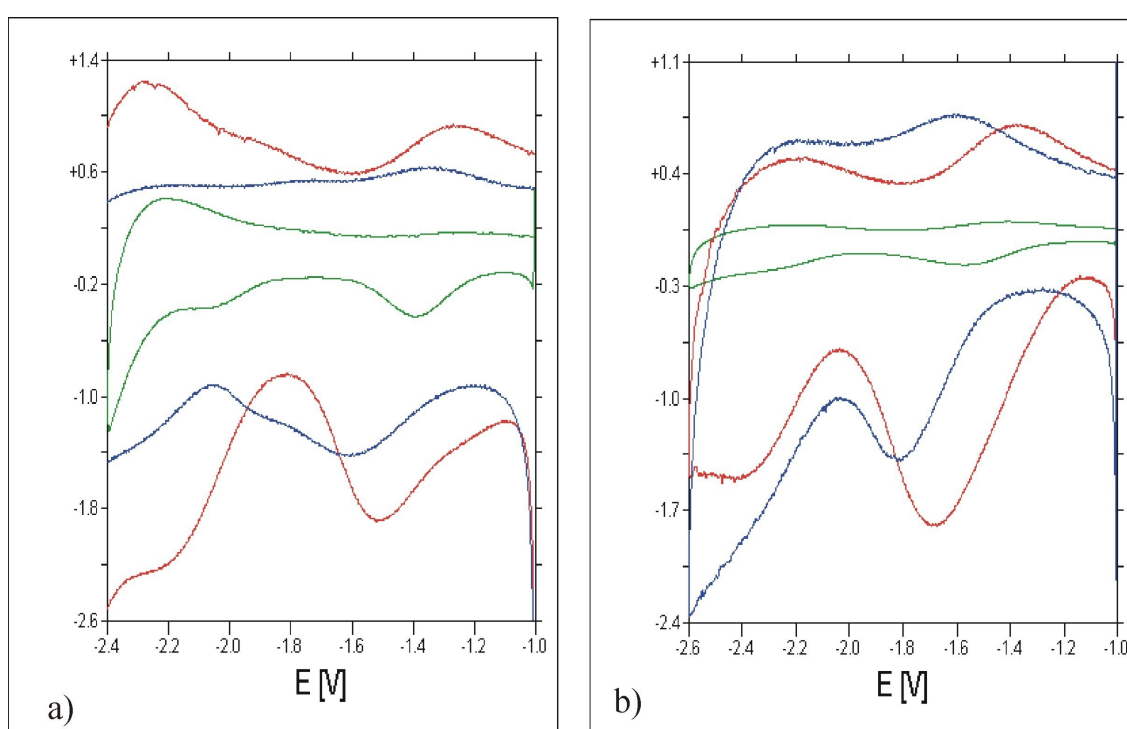
### Elektrody rodowe

Proces osadzania rodu na węglu szklistym przebiegał w zbliżony sposób jak na platynie, przy czym stwierdzono, że w czasie osadzania metalu w znacznym stopniu wydziela się wodór. Uzyskane powłoki na węglu szklistym były w większości przypadków zwarte i równomiernie pokrywały podłoże z węgla szklistego.

W przypadku osadzania rodu na polianilinie występowały trudności w uzyskaniu powłok metalicznych o dobrej jakości. Na polianilinie uzyskiwano kilkakrotnie mniejszą wydajność elektroosadzania, co można było kompensować większą ilością cykli. Wydzielający się wodór pogarszał prawdopodobnie właściwości przewodzące polianiliny, przez jej redukcję, co mogło być powodem małej wydajności procesu. Rod pokrywał całkowicie nierówności powierzchni polianiliny, ale przy wyższych powiększeniach można było znaleźć obszary nie pokryte metalem.

Badania wydzielania wodoru jak również dehalogenacji chlorowcopochodnych nie wskazują na obecność odkrytej powierzchni polianiliny i jej wpływu na proces redukcji. Na wydajność i teksturę wytworzonej powłoki rodu ma wpływ skład roztworu. Najlepsze wyniki osadzania rodu otrzymano z roztworu 0,01 M  $\text{RhCl}_3$  w 0,1 M HCl.

Na rys. 55 porównano krzywe dekonwolucyjne dla elektrod rodowych osadzonych na węglu szklistym i na polianilinie z różnych roztworów. Największą wydajność dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  osiągnięto dla elektrod z rodem osadzonym z 0,1 M HCl, o czym świadczą większe wartości prądów fal katodowych procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$ .



Rys. 55. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 0,02 M roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF dla elektrod rodowych otrzymanych z 0,01 M roztworu  $\text{RhCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w 0,5 M HCl i w 0,1 M HCl a) na podłożu węglowym b) na polianilinie

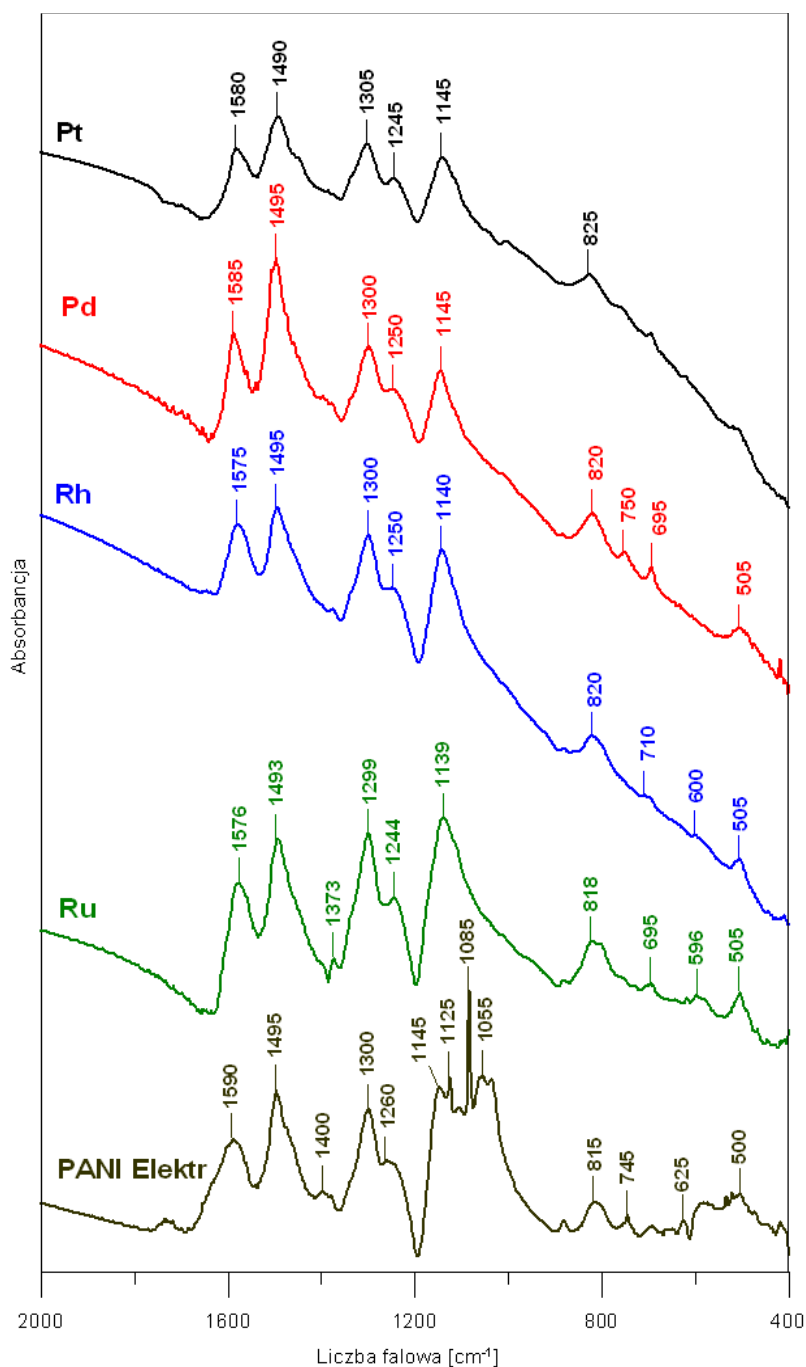
### Elektrody rutenowe

Największe trudności napotkano podczas elektroosadzania rutenu, zwłaszcza na polianilinie. Wydajność procesu była bardzo niewielka, przy czym obserwowano znaczne wydzielanie wodoru. Warstwa tworząca się na węglu szklistym była niejednorodna. W niektórych obszarach tworzyła się bardziej zwarta powłoka, w innych miejscach, na znacznej powierzchni, powstawały drobne, luźne krystality. W przypadku osadzania rutenu na polianilinie uzyskiwano mniejszą wydajność niż na węglu szklistym. W efekcie na polianilinie tworzyły się pojedyncze krystality, których rozmiary dochodziły do 15  $\mu\text{m}$ . Mała wydajność

procesu powodowała, że znaczna powierzchnia polianiliny była niepokryta i na woltamperogramach, w wyniku zmian polaryzacji, obserwowano proces utleniania i redukcji polianiliny.

### Badania spektrofotometryczne

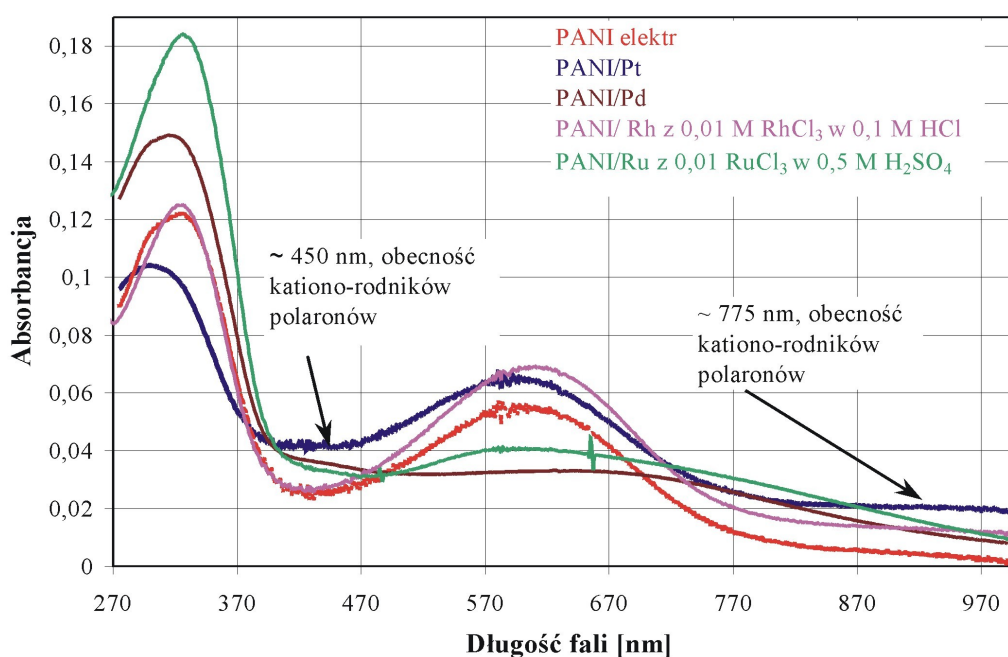
Osadzanie metali na polianiline powoduje zmiany jej widmach IR i UV-Vis. Na rys. 56 porównano widma IR zarejestrowane dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie, z polianiliną po osadzeniu metali.



Rys. 56. Widma IR dla polianiliny otrzymywanej elektrochemicznie i po osadzeniu metali

Przeprowadzone badania spektrofotometryczne IR polianiliny po osadzeniu metali wskazują, że podczas elektroosadzania metalu zmienia się kształt piku w pobliżu  $1140\text{ cm}^{-1}$ . Ten rozszczepiony pik związany jest z obecnością anionów  $\text{BF}_4^-$  wbudowanych z elektrolitu podstawowego, w czasie elektropolimeryzacji, zobojętniających ładunek dodatni sprotonowanej polianiliny. Po osadzeniu metalu pik ten zanika, co świadczy o wyprowadzaniu anionów z powodu częściowej redukcji polimeru.

Widma UV-Vis ilustrujące zmiany zachodzące w polianilinie po osadzeniu metali przedstawiono na rys. 57.



Rys. 57. Porównanie widm UV-Vis otrzymanych dal polianiliny po osadzeniu na jej powierzchni metali Pt, Pd, Rh i Ru.

Jak można zauważyć, w stosunku do polianiliny przed osadzaniem metali, następuje przesunięcie pasm przy długości fali 300 nm w stronę niższych wartości, co świadczy o redukcji polianiliny i większym udziale leukoemeraldyny w strukturze polimeru. W zakresie 420-460 nm oraz powyżej 700 nm, powstają pasma wskazujące na wzrost stężenia polaronów, skutkiem, czego może być poprawa właściwości przewodzących polianiliny. Dla elektrod GCE/PANI/Pt i GCE/PANI/Rh następuje wznoszenie widma dla fal powyżej 800 nm, co świadczy o oddziaływaniach pomiędzy obszarami o dobrym przewodnictwie.

Z porównania widm wynika, że najlepsze właściwości przewodzące powinna mieć polianilina po osadzeniu Pt i Pd. Z analizy UV-Vis wynika, że polianilina w przypadku osadzenia Rh czy Ru również powinna mieć dobre właściwości przewodzące. Tak, więc

pogorszenie sprawności elektrod rodowej a zwłaszcza rutenowej, osadzonych na polianiline związane jest raczej z małą ilością osadzonego metalu, co może być spowodowane powstaniem defektów strukturalnych w polianiline i obniżeniem jej przewodnictwa [83,101-102].

Niewątpliwy wpływ na trudności w osadzaniu tych Rh i Ru ma fakt intensywnego wydzielania wodoru na powstających krystalitach, który szczególnie w przypadku polianiliny blokuje powstawanie nowych zarodków fazy metalicznej.

Z przeprowadzonych badań wynika konieczność przeprowadzenia dalszych prac w celu wyjaśnienia wpływu wodoru na proces osadzania metali jak również określenia zmian w polianiline zachodzących w czasie tego procesu.



## 10. Dehalogenacja chlorowcopochodnych organicznych

Celem prowadzonych badań dehalogenacji wybranych chlorowcopochodnych organicznych jest określenie aktywności elektrod metalicznych (Pt, Pd, Rh, Ru) osadzonych na podłożu węglowym lub na polianiline, jak również określenie stężenia niezbędnego do wykrycia i identyfikacji badanego związku. Jako związki testowe, często występujące jako zanieczyszczenia, wybrano tetrachlorometanu, trichlorometanu, heksachlorobenzenu i tetrachlorobenzenu. W celu prawidłowej interpretacji wyników przeprowadzono badania dehalogenacji tych samych chlorowcopochodnych na węglu szklistym.

### 10.1. Elektrody z węgla szklistego

Proces dehalogenacji chlorowcopochodnych alifatycznych i aromatycznych na różnych materiałach węglowych jest stosunkowo dobrze zbadany [46-54]. Przyjmuje się, że fale powstające na woltamperogramie redukcji są związane z odszczepianiem kolejnych atomów chloru. Rozszerzenie fali może być spowodowane zmianą mechanizmu i nakładaniem się poszczególnych etapów.

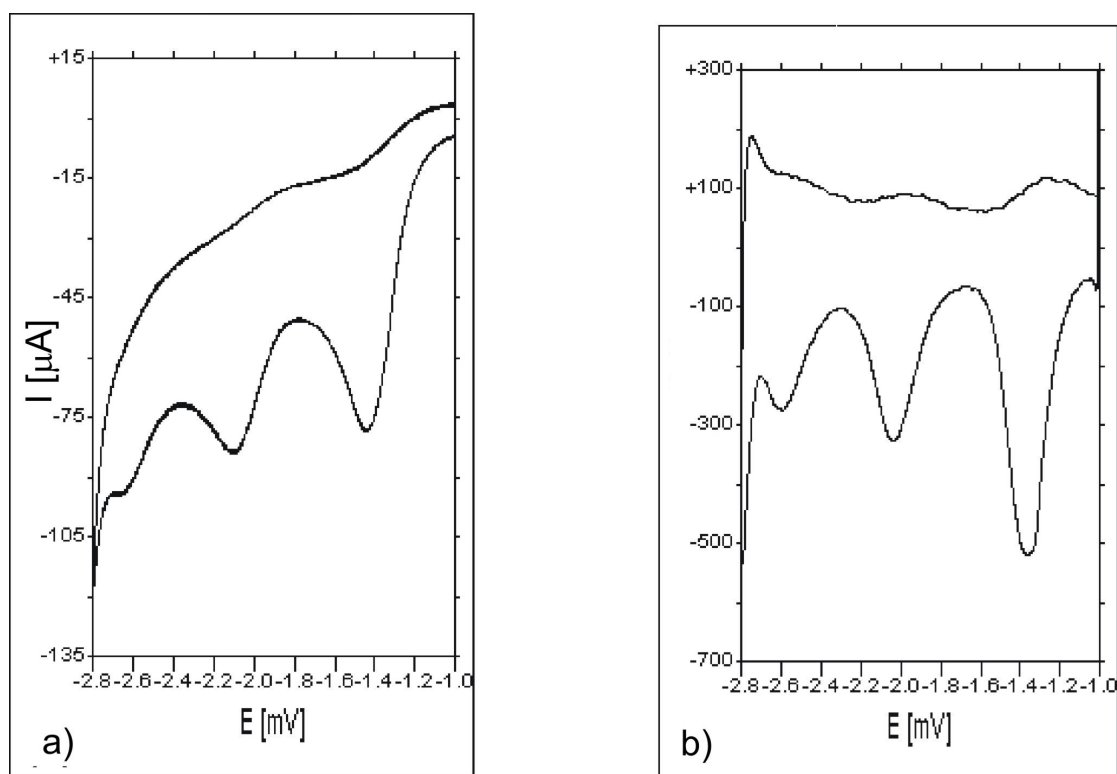
Pomiary woltamperometryczne procesu dehalogenacji prowadzono w roztworach wybranych chlorowcopochodnych organicznych w dimetyloformamidzie (DMF). Jako elektrolit podstawowy zastosowano tetrafluoroboran tetrabutylamonowy.

Dehalogenację tetrachlorometanu na elektrodzie z węgla szklistego prowadzono w roztworach o stężeniu od 0,5 mM do 4 mM. Pomiar wykonywano w zakresie potencjałów od -1000 do -2800 mV (wzgl. Ag/AgCl), stosując szybkość polaryzacji 100 mV/s.

Na rys.58 a przedstawiono woltamperogram dla dehalogenacji tetrachlorometanu w 4 mM roztworze w DMF. Na woltamperogramie w tym zakresie potencjałów, powstają trzy nieodwracalne fale katodowe, które zgodnie z danymi literaturowymi związane są z eliminacją kolejnych atomów chloru z cząsteczki tetrachlorometanu [49].

Dwukrotnie większe pole powierzchni pierwszego piksu dehalogenacji może być związane z dwoma równocześnie zachodzącymi i procesami dehalogenacji [52].

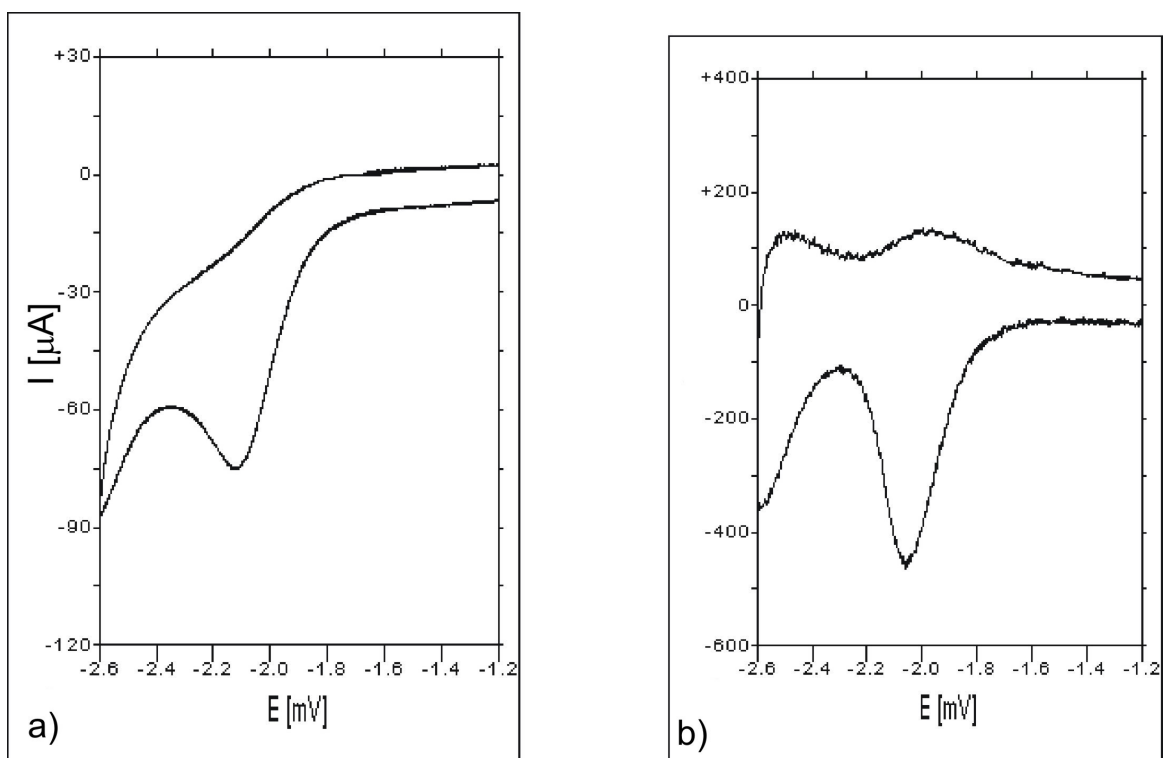
Na rysunku 58b przedstawiono tzw. krzywą dekonwolucji. Zastosowanie tej metody pozwala na dokładne rozdzielanie fal związanych z poszczególnymi etapami reakcji i odczytanie potencjałów fal katodowych.



Rys. 58. a) Woltamperogram i b) krzywa dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji prowadzonego w 4 mM  $\text{CCl}_4$  w DMF, na elektrodzie z węgla szklistego (GCE), szybkość polaryzacji 100 mV/s

Dehalogenację trichlorometanu prowadzono w zakresie stężeń od 0,05 do 4 mM, przy potencjałach od -1000 do -2600 mV, z szybkością polaryzacji 100 mV/s. Na rys. 59 przedstawiono woltamperogram i krzywą dekonwolucji dehalogenacji chloroformu na węglu szklistym. Proces zarejestrowano w 4 mM roztworze trichlorometanu.

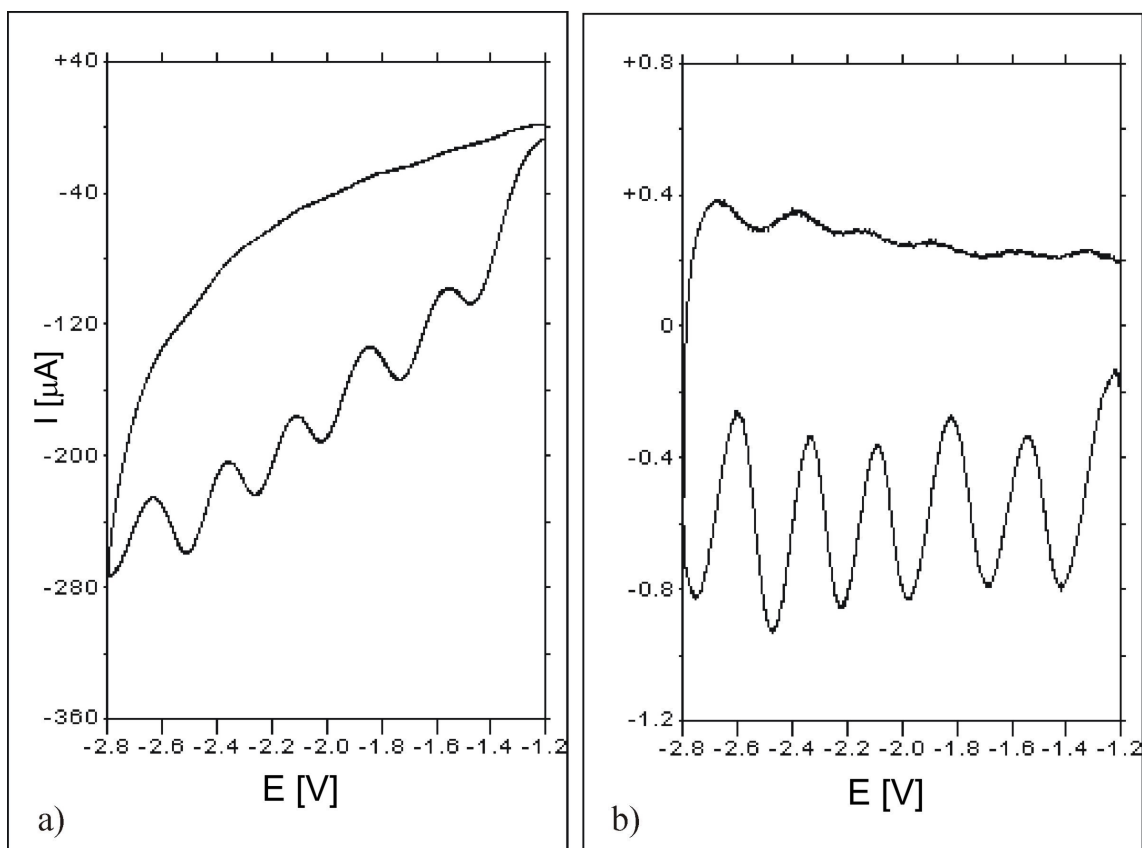
Na woltamogramie widoczne są tylko dwa piki redukcyjne, które odpowiadają usunięciu kolejnych atomów chloru z cząsteczki trichlorometanu. W przypadku dehalogenacji trichlorometanu podobnie jak dla tetrachlorometanu pole powierzchni pierwszego piku dehalogenacji jest dwukrotnie większe. Również w tym przypadku dwa pierwsze etapy mogą się nakładać.



Rys. 59. a) Woltamperogram i b) krzywa dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GCE), w 4 mM  $\text{CHCl}_3$  w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s

Na elektrodzie z węgla szklanego przeprowadzono również dehalogenację heksachlorobenzenu. Proces dehalogenacji prowadzono dla stężeń od 0,05 do 4 mM w zakresie potencjałów od -1000 do -2800 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 100 mV/s.

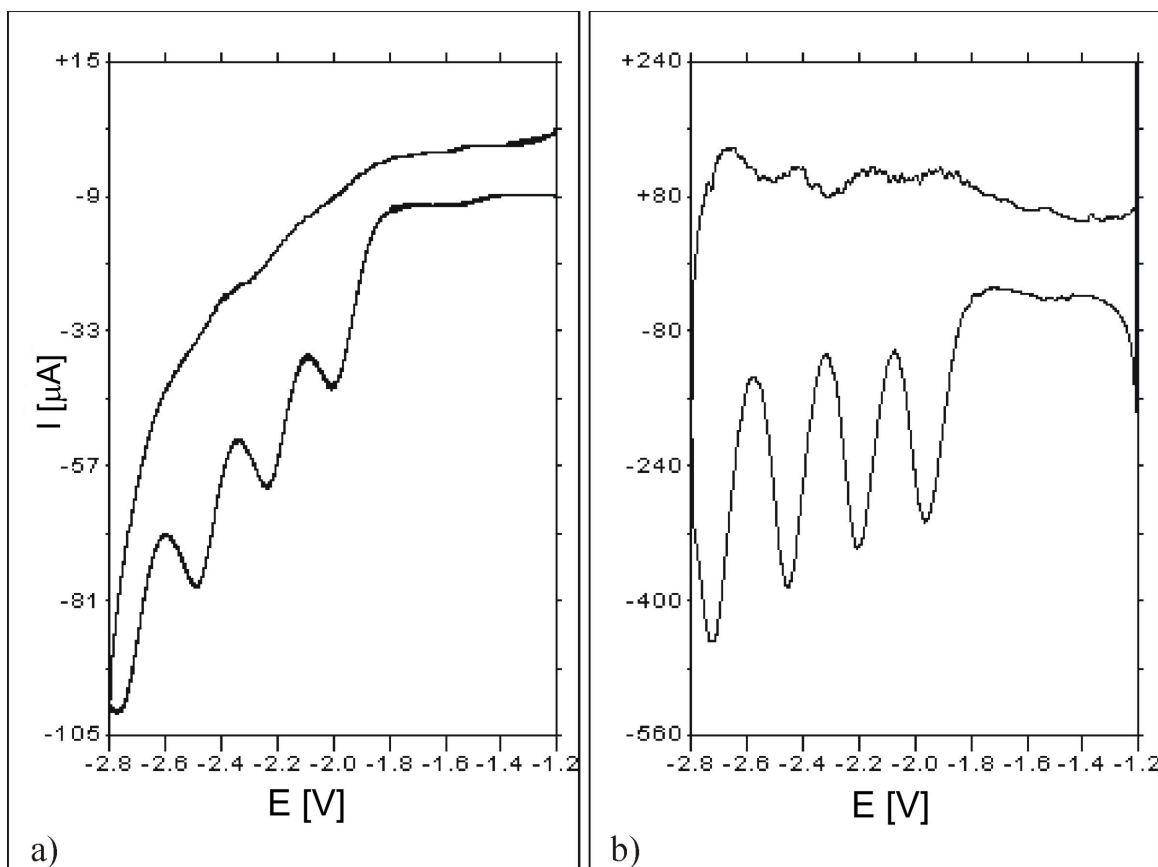
Na rys. 60 przedstawiono woltamperogram zarejestrowany dla dehalogenacji prowadzonej w 4 mM roztworze heksachlorobenzenu w DMF. Zgodnie z oczekiwaniami woltamperogram przedstawia sześć nieodwracalnych fal katodowych związanych z eliminacją kolejnych atomów chloru. Zastosowanie metody dekonwolucji pozwala uzyskać wyraźne rozdzielanie poszczególnych fal katodowych.



Rys.60. a) Woltamperogram i b) krzywa dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GCE), w 4mM  $C_6Cl_6$  w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100\text{mV/s}$

Dehalogenację tetrachlorobenzenu prowadzono w roztworach w zakresie stężeń od 0,05 mM do 4 mM w DMF w zakresie potencjałów od -1200 do -2800 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 100 mV/s.

Rysunek 61 przedstawia woltamperogram zarejestrowany w roztworze o stężeniu 4 mM tetrachlorobenzenu. Podczas woltamperometrycznej rejestracji tego procesu, na wykresie powstają cztery nieodwracalne fale katodowe, lepiej wyeksponowane po wykonaniu dekonwolucji wykresu.

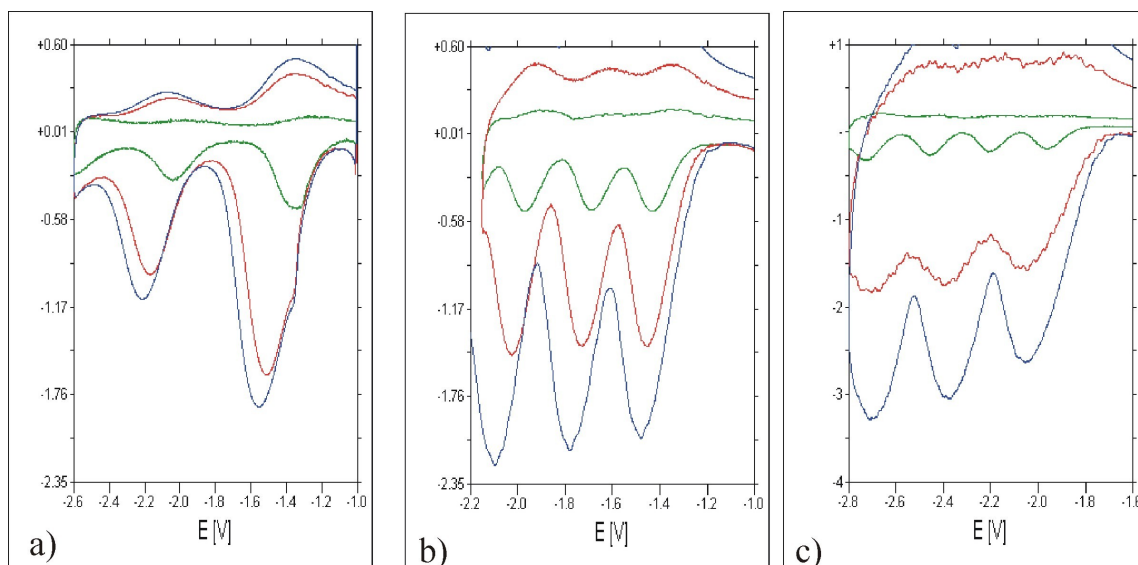


Rys. 61. a) Voltamperogram i b) krzywa dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji prowadzonej na elektrodzie z węgla szklanego (GCE), w 4mM C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100\text{mV/s}$

Przeprowadzone na elektrodzie z węgla szklanego badania dehalogenacji CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> i C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, w funkcji stężenia chlorowcopochodnej wykazały, że w zakresie niskich stężeń od 0,5 mM do 4 mM potencjały poszczególnych fal przypadają przy tych samych wartościach. Natomiast powyżej 0,01 M następuje przesuwanie kolejnych fal w stronę potencjałów katodowych.

Na rys. 62 porównano krzywe dekonwolucji zarejestrowane dla procesów dehalogenacji prowadzonych przy stężeniach od 0,01 do 0,016 M. Wraz ze wzrostem stężenia chlorowcopochodnej fale katodowe rozszerzają się i następuje przesunięcie maksimum piku kierunku katodowym. Wielkość przesunięcia pierwszej i drugiej fali waha się od 100 do 200 mV.

Uzyskane wyniki wskazują, że proces dehalogenacji zachodzi dość wolno. Stosunkowo szybka zmiana potencjału elektrody (100 mV/s) powoduje, że poszczególne etapy procesu nie ulegają rozdzielaniu. Zanim zakończy się pierwszy etap następuje na tyle duża zmiana potencjału, że rozpoczyna się drugi proces. Stąd obserwuje się, że ze wzrostem stężenia chlorowcopochodnej, na voltamperogramie powstają rozszerzone piki katodowe i tym samym maksimum piku przypada przy niższych potencjałach katodowych.



Rys. 62. Krzywe dekonwolucji uzyskanych dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GCE) w roztworach chlorowcopochodnych w DMF a) w 4 mM, 0,012 M i 0,016 M  $\text{CCl}_4$ , b) w 8 mM, 0,014 M, 0,018 M  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , c) w 4 mM, 0,01 M, 0,015 M  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ , (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s)

Wartości potencjałów poszczególnych pików dehalogenacji  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  i  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ , odczytano na podstawie krzywych dekonwolucji i zestawiono w tabeli 4. W nawiasach podano wartości dla stężenia 0,014 M.

Tabela 4

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GCE), dla wybranych chlorowcopochodnych ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  i  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ ), przy stężeniu 4 mM i (0,014 M)

Testowany związek	Potencjały fal katodowych [mV]					
	I	II	III	IV	V	VI
$\text{CCl}_4$	-1360 (-1550)	-2050 (-2210)	-2600			
$\text{CHCl}_3$	-	-2060	-2600			
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	-1400 (-1500)	-1690 (-1800)	-1980	-2230	-2460	-2740
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	-	-	-1980 (-2100)	-2230 (-2440)	-2460	-2740

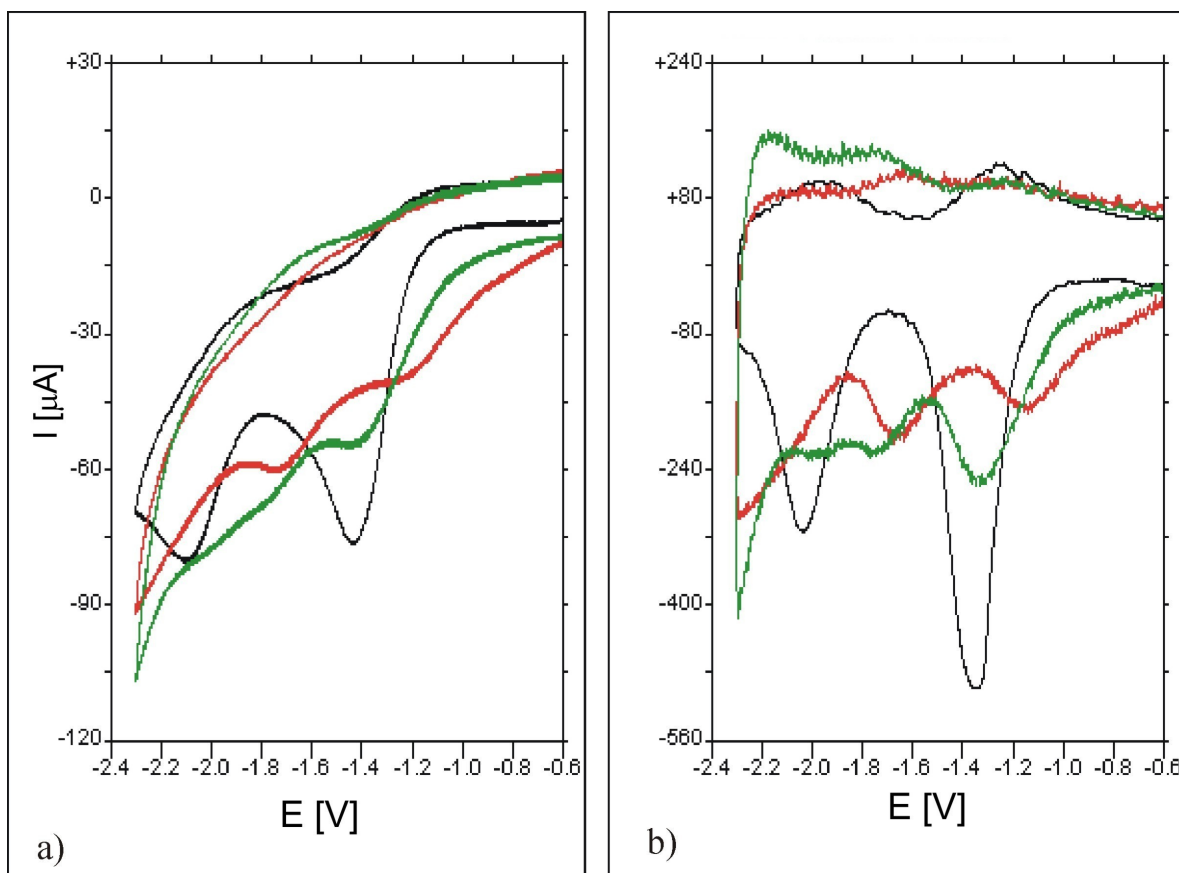
## 10.2. Dehalogenacja na elektrodach metalicznych Pt, Pd, Rh, Ru

### 10.2.1. Dehalogenacja $\text{CCl}_4$ i $\text{CHCl}_3$

#### Elektroda platynowa

Elektrody platynowe z metalem osadzonym na węglu szklistym GCE/Pt i na polianiline GCE/PANI/Pt testowano w procesie dehalogenacji tetrachlorometanu, w zakresie stężeń od 0,5 mM do 0,02 M. Badania woltamperometryczne wykonywano w zakresie potencjałów od 600 do -2600 mV (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 100 mV/s. Ponieważ potencjały fal katodowych dla stężeń w zakresie od 0,5 do 4 mM przypadają, przy tych samych wartościach, jako przykład dehalogenacji wybrano proces prowadzony w roztworze o stężeniu 3,5 mM.

Na rys. 63 porównano woltamperogramy i krzywe dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji w 3,5 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  na elektrodach platynowych osadzonych na węglu szklistym (GCE/Pt) lub na polianiline (GCE/PANI/Pt) oraz na węglu szklistym (GCE), w zakresie potencjałów od 600 do -2300 mV.



Rys. 63. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 3,5 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF prowadzonego przy użyciu elektrod GCE, GCE/PANI/Pt i GCE/Pt, pomiar wykonany w zakresie od 600 do -2300 mV, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s

Woltamperogramy uzyskane dla elektrod platynowych różnią się od woltamperogramu dla elektrody GCE. Fale katodowe rejestrowane dla elektrod platynowych są bardziej płaskie i rozmyte. Różnice w kształcie woltamperogramów występują również dla elektrod GCE/Pt i GCE/PANI/Pt. Dla obydwu elektrod obserwuje się powstanie dwóch szerokich fal. Dla elektrody GCE/PANI/Pt maksimum pierwszej szerokiej fali przypada przy potencjale -1,15 V, drugiej przy około -1,69 V. Dla GCE/Pt maksimum pierwszej fali przypada przy potencjale -1,34 V, drugiej przy -1,78 V. Różnice te należy wiązać z różną elektroaktywnością powierzchni platyny na powyższych elektrodach, głównie ze zróżnicowaną teksturą powierzchni platyny. Na elektrodach metalicznych dodatkowo ujawnia się niekorzystny efekt rozkładu rozpuszczalnika DMF zwłaszcza dla elektrody z platyną osadzoną na węglu szklanym.

Obserwowane przesuwanie potencjałów fal katodowych w stronę wyższych wartości, gdy proces dehalogenacji prowadzony jest na elektrodach GCE/PANI/Pt lub GCE/Pt, świadczy na obniżeniu energii aktywacji dla tego procesu. Efekt ten może być związany z wytworzeniem różnych płaszczyzn krystalizacji w zależności od zastosowanego podłoża.

Na podstawie krzywych dekonwolucji odczytano wartości potencjałów fal katodowych dla procesu dehalogenacji tetrachlorometanu prowadzonego na poszczególnych elektrodach. Wartości zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Potencjały pików fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  prowadzonego w zakresie stężeń od 0,5 mM do 4m M na elektrodach GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt

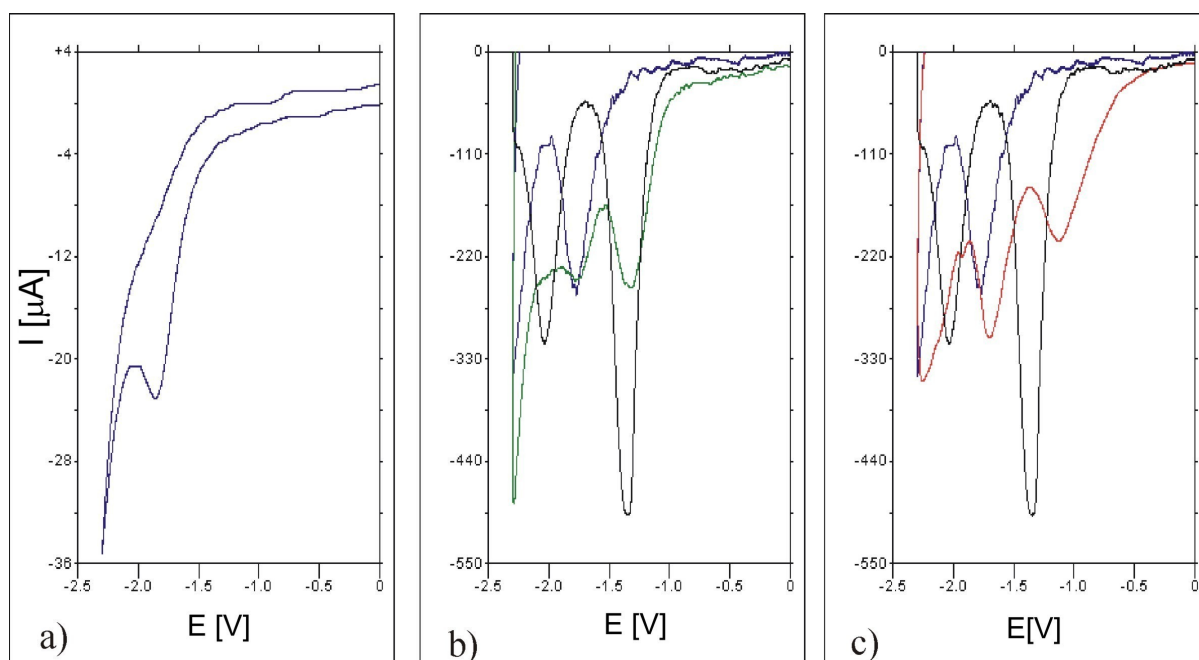
Nazwa elektrody	Potencjał I fali [mV]	Potencjał II fali [mV]	Potencjał III fali [mV]
GCE	-1360	-2050	-2600
GCE/Pt	-1340	-1780	-2450
GCE/PANI/Pt	-1150	-1690	-2290

Prowadząc dehalogenację tetrachlorometanu w 4 mM roztworze w DMF na elektrodzie z litej Pt uzyskano znacznie gorsze wyniki. Na rys. 64 porównano krzywe dekonwolucji woltamperogramów zarejestrowanych dla elektrod z platyną osadzoną na podłożu z polianiliny i węgla szklanego oraz dla litej platyny. Dla elektrody z litej Pt, powstaje tylko jedna szeroka fala przy potencjale około -1750 mV.

Dekonwolucja woltamperogramu potwierdza, że na elektrodzie z litej platyny, w tym zakresie potencjałów zachodzą dwa etapy dehalogenacji, jednak wyraźnie przesunięte w stronę katodową w stosunku do elektrod GCE/Pt i GCE/PANI/Pt. Druga fala katodowa dla



elektrody Pt jest słabo widoczna, co jest związane z nakładaniem się drugiego etapu dehalogenacji z rozkładem rozpuszczalnika. Osadzenie platyny na polianilinie lub węgla szklistym, poprawia znacznie aktywność i selektywność elektrody, w stosunku do elektrody z litej platyny.



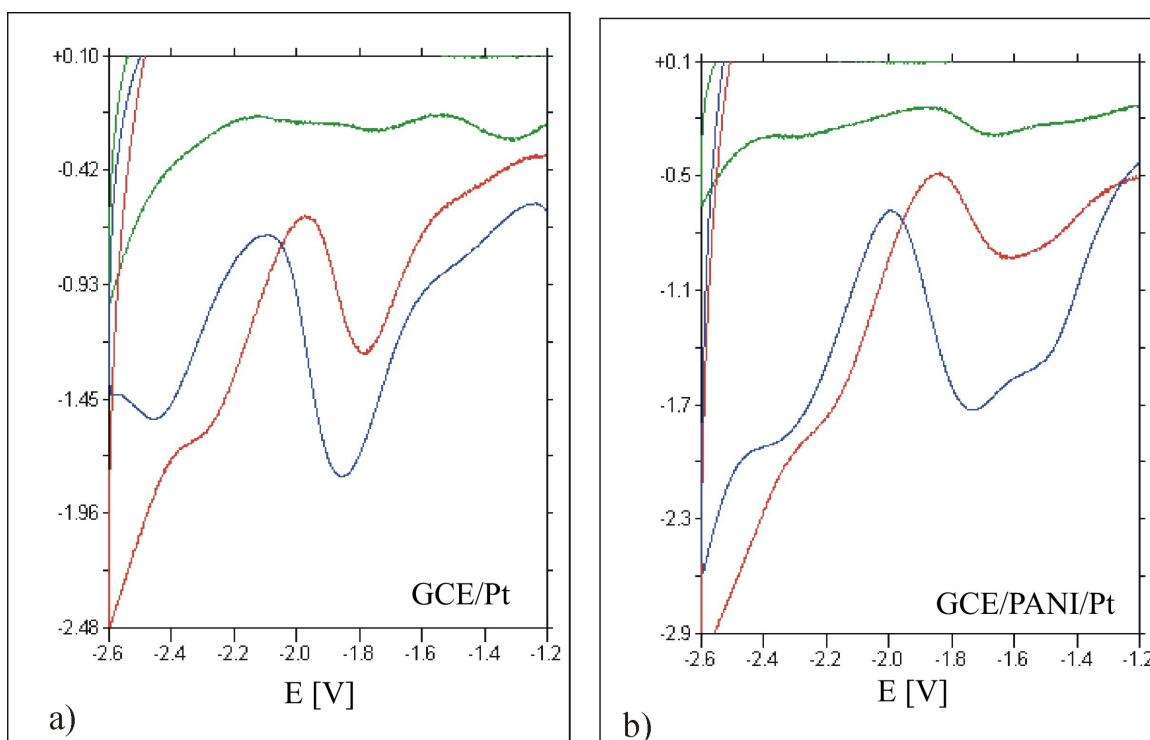
Rys. 64. Voltamperogram i krzywe dekonwolucji zarejestrowane w 4 mM roztworu  $\text{CCl}_4$  w DMF (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s) a) voltamperogram dla Pt-litej b) krzywe dekonwolucji dla Pt litej i GCE/Pt i GCE c) krzywe dekonwolucji dla Pt litej i GCE/PANI/Pt i GCE

Badania dehalogenacji tetrachlorometanu były prowadzone w zakresie stężeń od 0,5 mM do 4 mM. Na rys. 65 porównano voltamperogramy dehalogenacji tetrachlorometanu zarejestrowane na elektrodach platynowych dla stężeń wyższych od 0,003 M do 0,02 M, przy potencjałach od -1000 do -2600 mV i z szybkością polaryzacji 100 mV/s. Jak można zauważyć, powyżej stężeń 0,01 M kształt voltamperogramu dehalogenacji tetrachlorometanu zmienia się. Przy wyższych stężeniach  $\text{CCl}_4$  następuje znaczne poszerzenie fal katodowych w wyniku nakładania się kolejnych etapów odszczepiania chloru. Uzyskane wyniki wskazują, że zmiana potencjału jest na tyle szybka a stężenie chlorowcopochodnej na tyle duże, że zanim zakończy się pierwszy etap dehalogenacji, utworzone produkty natychmiast ulegają dalszemu procesowi dehalogenacji.

Dla elektrody GCE/Pt pierwszy etap dehalogenacji prawie całkowicie zanika, widoczne są fale druga i trzecia (rys. 65a). Przy niższych stężeniach trzecia fala katodowa, na elektrodzie GCE/Pt, nakłada się z rozkładem rozpuszczalnika, stąd trudności w odczycie potencjału tej fali. Dla elektrody GCE/PANI/Pt przy stężeniach powyżej 0,01 M pierwszy i drugi etap

dehalogenacji nakładają się, ale niezależnie od stężenia chlorowcopochodnej można je rozróżnić (rys. 65b).

Jak można zauważyć na rys. 65 w przypadku obydwu elektrod platynowych, przy stężeniu 0,02 M obserwuje się zmniejszenie natężenia prądu katodowego trzeciej fali. Efekt ten jest prawdopodobnie związany z większą adsorpcją produktu dehalogenacji i blokowaniem elektrod przy wyższych stężeniach chlorowcopochodnej.

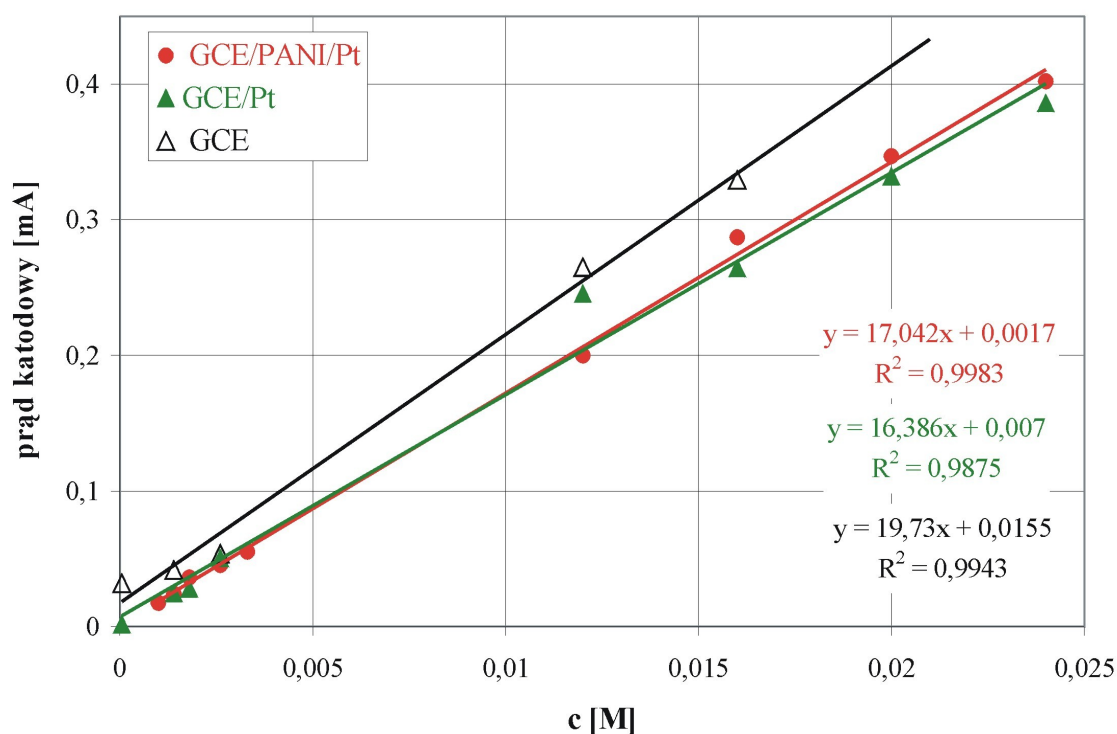


Rys. 65. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  w DMF prowadzonego na elektrodach a) GCE/Pt i b) GCE/PANI/Pt w roztworach o stężeniu: 0,003, 0,01 i 0,02 M, (szybkość polaryzacji  $v=100 \text{ mV/s}$ )

Wydajność procesu dehalogenacji powinna być proporcjonalna do powierzchni piku. Ponieważ wilkość pików w zależności od rodzaju elektrody i stężenia tetrachlorometanu ulega zmianie, trudno ją dokładnie określić. Dla porównania wydajności dehalogenacji prowadzonej na poszczególnych elektrodach w zależności od stężenia określono intensywność prądu katodowego. Wartości prądu katodowego odczytano dla drugiej fali katodowej ponieważ bez względu na stężenie chlorowcopochodnej, na wszystkich woltamperogramach jest najlepiej wykształcona.

Wartość prądu katodowego korygowano uwzględniając prąd niezwiązany z procesem elektrodowym. Od każdego z woltamperogramów dehalogenacji odejmowano tło, czyli woltamogram zarejestrowany w roztworze DMF bez depolaryzatora.

Na rys. 66 przedstawiono zależności prądu pików drugiej fali katodowej od stężenia  $\text{CCl}_4$  dla elektrod GCE, GCE/Pt i GCE/PANI/Pt.



Rys. 66. Zależność prądu drugiego pików fali katodowej od stężenia tetrachlorometanu. Proces dehalogenacji prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt w zakresie stężeń od  $5 \times 10^{-4}$  M do 0,020 M

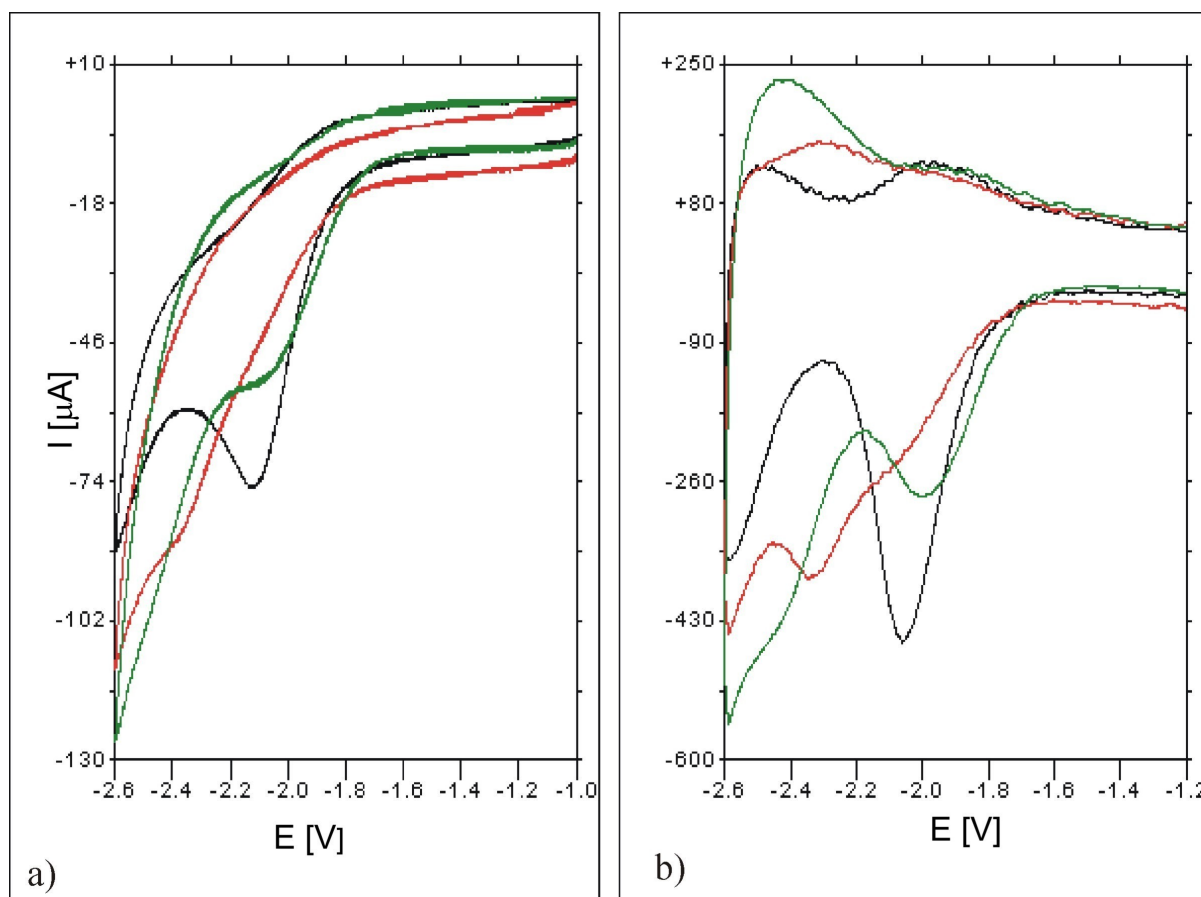
Z wykresu wynika, że wydajności procesu uzyskane na poszczególnych elektrodach są bardzo zbliżone. Nieco większe wartości prądu katodowego, a więc lepszą wydajność, uzyskano dla elektrody z węgla szklanego, zwłaszcza przy stężeniach powyżej 0,01 M

Uzyskana prostoliniowa zależność może posłużyć jako krzywa kalibracji dla oznaczenia stężenia  $\text{CCl}_4$  w roztworze.

### Elektroda platynowa - dehalogenacja chloroformu

Najlepsze wyniki dehalogenacji chloroformu otrzymano dla elektrod modyfikowanych platyną.

Dehalogenację chloroformu prowadzono w zakresie stężeń od 0,5 mM do 4 mM, zakresie potencjałów od -1000 do -2600 mV, przy szybkości polaryzacji 100 mV/s. Na rys. 67 porównano voltamperogramy i krzywe dekonwolucji zarejestrowane dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie elektrodach platynowych w roztworze o stężeniu 2 mM  $\text{CHCl}_3$ .

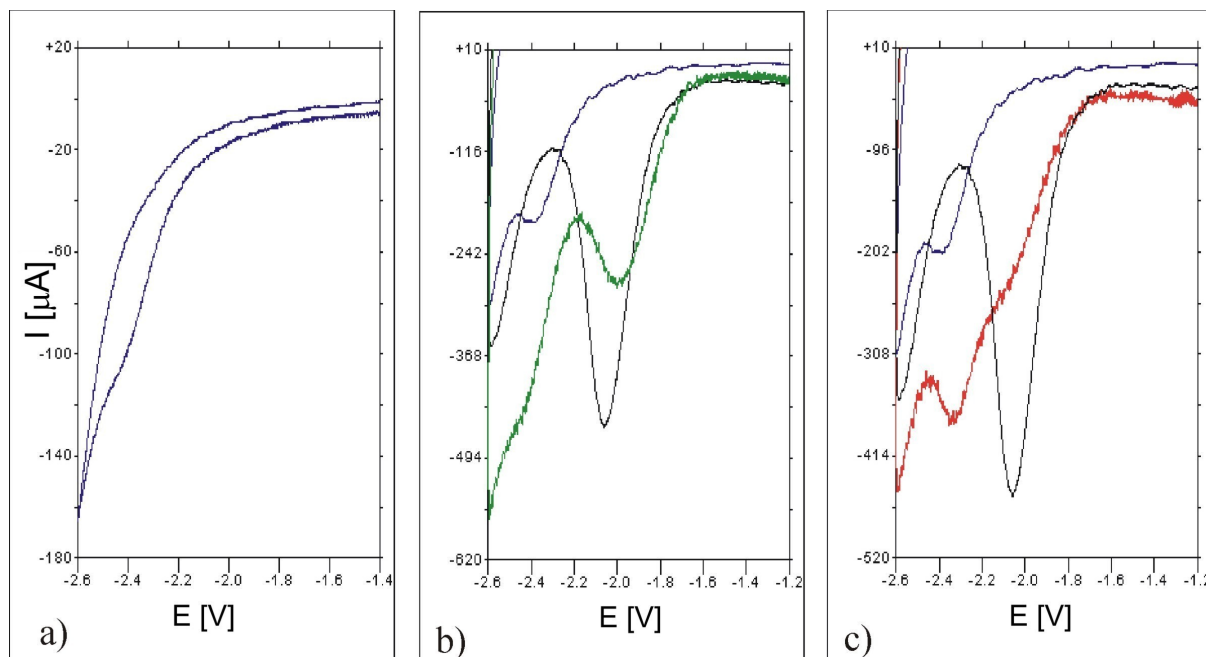


Rys. 67. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji trichlorometanu prowadzonego na elektrodach: GCE, GCE/Pt i GCE/PANI/Pt, w 2 mM roztworze  $\text{CHCl}_3$  w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV

W przypadku dehalogenacji trichlorometanu w badanym zakresie potencjałów na woltamperogramie można się spodziewać dwóch fal katodowych. Tymczasem zarówno dla elektrody z Pt osadzoną na węglu szklistym jak i na polianilinie powstaje tylko jedna szeroka fala. Po wykonaniu krzywych dekonwolucji okazało się, że fala ta jest złożeniem dwóch etapów. Początek pierwszej fali katodowej dla obydwu elektrod platynowych przypada przy potencjale  $-1700$  mV. Pierwsza fala dla elektrody GCE/PANI/Pt jest wyraźnie przesunięta w stronę katodową, druga w stronę anodową w stosunku do elektrody z Pt na węglu szklistym. W przypadku elektrody GCE/PANI/Pt podobnie jak w przypadku dehalogenacji tetrachloobenzenu następuje nakładanie dwóch pierwszych etapów dehalogenacji.

Na rys. 68 porównano krzywe w procesie dehalogenacji trichlorometanu na elektrodzie z litego metalu w roztworze o stężeniu 2 mM w DMF i porównano z procesem przebiegającym na elektrodach GCE/Pt i GCE/PANI/Pt. Porównując krzywe dekonwolucji dla poszczególnych elektrod można zauważyć, że na elektrodzie GCE/Pt powstaje wyraźny pik katodowy przy potencjale  $-2,0$  V, natomiast na elektrodzie GCE/PANI/Pt rozmyta fala. W przypadku elektrody z litej platyny wyraźna fala katodowa powstaje dopiero przy potencjale  $-2,4$  V.

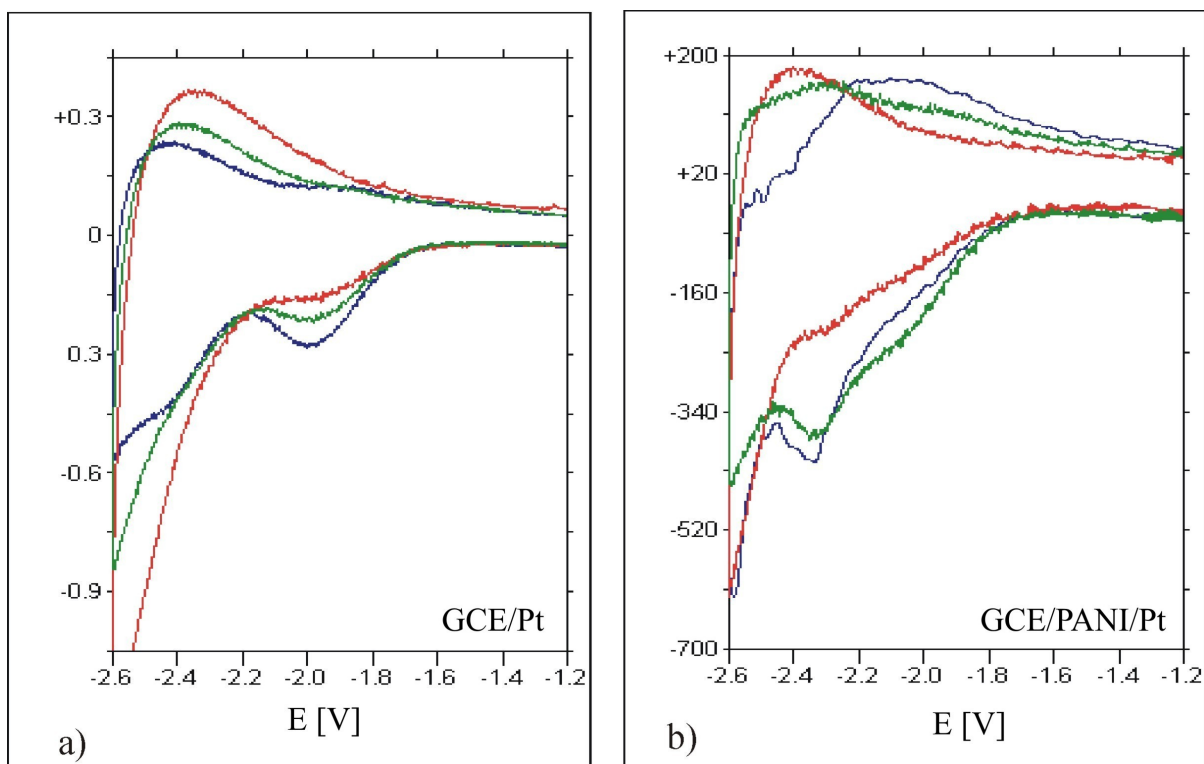
Proces dehalogenacji rozpoczyna się jednak wcześniej, o czym świadczy rozszerzenie fali katodowej. Opisane różnice mogą wynikać z różnej tekstury powierzchni elektrod platynowych, są więc wynikiem obecności różnych centrów aktywnych, na których zachodzą poszczególne etapy dehalogenacji. Tak, więc nanosząc platynę na podłożu z węgla szklanego lub polianiliny można uzyskać rozwinięcie powierzchni i wytworzenie się takich płaszczyzn krystalizacyjnych lub centrów aktywnych, na których proces dehalogenacji będzie zachodził z niższą energią aktywacji a tym samym z większą wydajnością niż na litej platynie.



Rys. 68. Woltamperogram i krzywe dekonwolucji zarejestrowane w 2 mM roztworu  $\text{CHCl}_3$  w DMF a) woltamperogram dla Pt-litej b) porównanie krzywych dekonwolucyjnych dla Pt litej, GCE, i GCE/Pt c) porównanie krzywych dekonwolucyjnych dla Pt litej, GCE i GCE/PANI/Pt, (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s)

Na rys. 69 porównano krzywe dekonwolucji dla elektrod GCE/PANI/Pt i GCE/Pt dla różnych stężeń chloroformu 1,4 mM, 2,6 mM, 3,9 mM. Jak widać na rysunku, w badanym zakresie stężeń, potencjały fal katodowych nie ulegają zmianie, natomiast wraz ze wzrostem stężenia wzrasta powierzchnia pierwszej fali katodowej.

W przypadku elektrody GCE/Pt poniżej potencjału -2,4 V obserwuje się zmniejszanie natężenia prądów katodowych, co świadczy o obniżeniu wydajności procesu. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany wzrostem stężenia produktów i blokowaniem elektrody.



Rys. 69. Krzywe dekonwolucji procesu dehalogenacji  $\text{CHCl}_3$  prowadzonego przy użyciu elektrod a) GCE/Pt i b) GCE/PANI/Pt w roztworach o stężeniach tetrachlorometanu 1,4 mM, 2,6 mM i 3,9 mM w DMF, szybkość polaryzacji 50 mV/s.

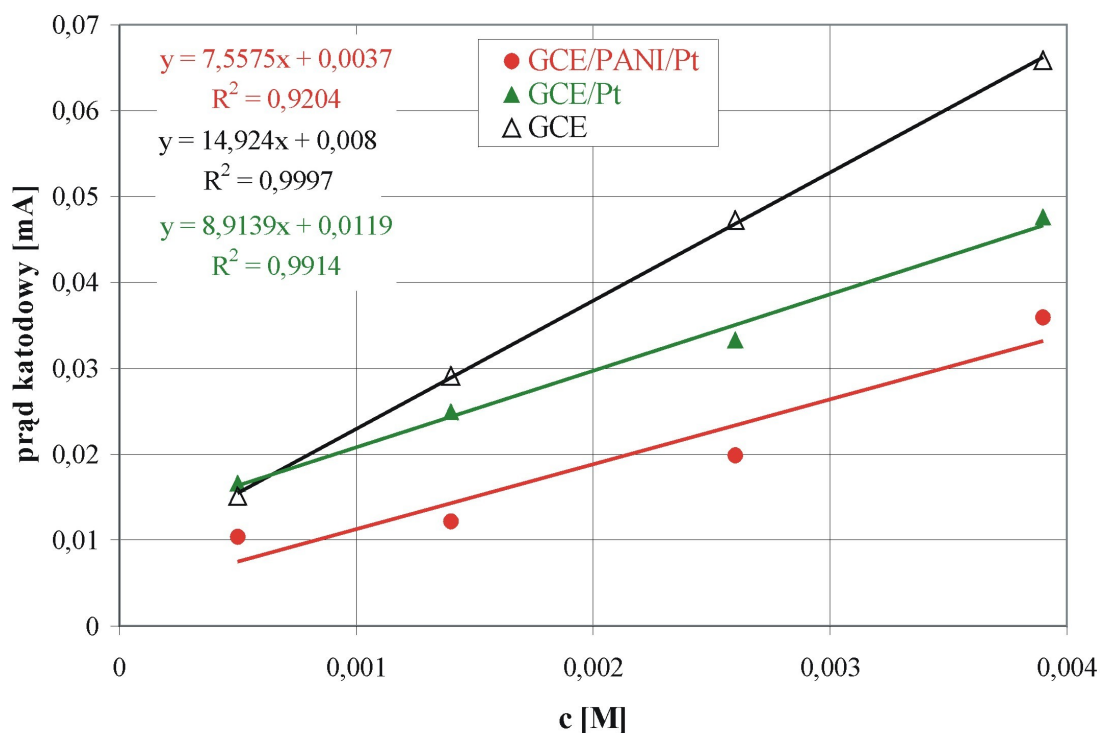
Na podstawie krzywych dekonwolucji odczytano wartości potencjałów fal katodowych i porównano z potencjałami uzyskanymi dla elektrody węglowej. W tabeli 6 zestawiono wartości poszczególnych potencjałów.

Tabela 6

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $\text{CHCl}_3$  prowadzonego w zakresie stężeń od 0,05 mM do 4 mM na elektrodach: GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt

Nazwa elektrody	Potencjał I fali [mV]	Potencjał II fali [mV]
GCE	-2060	-2600
GCE/Pt	-1990	-2440
GCE/PANI/Pt	-2040	-2330

Na podstawie woltamperogramów dehalogenacji  $\text{CHCl}_3$  zarejestrowanych w roztworach w zakresie stężeń 0,5 do 4 mM, dla poszczególnych elektrod, odczytano wartości prądów pików katodowych, przy potencjale około -2,0 V. Po uwzględnieniu wartości tła wykreślono zależność prądów katodowych od stężenia. Wykresy uzyskane dla poszczególnych elektrod przedstawiono na rysunku 70.



Rys. 70. Zależność prądów katodowych od stężenia dla drugiej fali katodowej procesu dehalogenacji trichlorometanu prowadzonego przy użyciu elektrod: GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt

Jak widać na rys. 70, w przypadku elektrody GCE/PANI/Pt, rozmycie piku będące wynikiem złożonego procesu dehalogenacji uniemożliwia uzyskanie poprawnej zależności prądu katodowego od stężenia  $\text{CHCl}_3$ , a tym samym wykorzystaniem jej do celów analitycznych.

### Elektroda palladowa - dehalogenacja tetrachlorometanu

Elektrody palladowe (GCE/Pd, GCE/PANI/Pd) testowano w procesie dehalogenacji tetrachlorometanu w zakresie stężeń od 0,5 do 5 mM. Woltamperogramy rejestrowano w zakresie potencjałów od -0,8 V do -2,4 V, przy szybkości polaryzacji 100 mV/s.

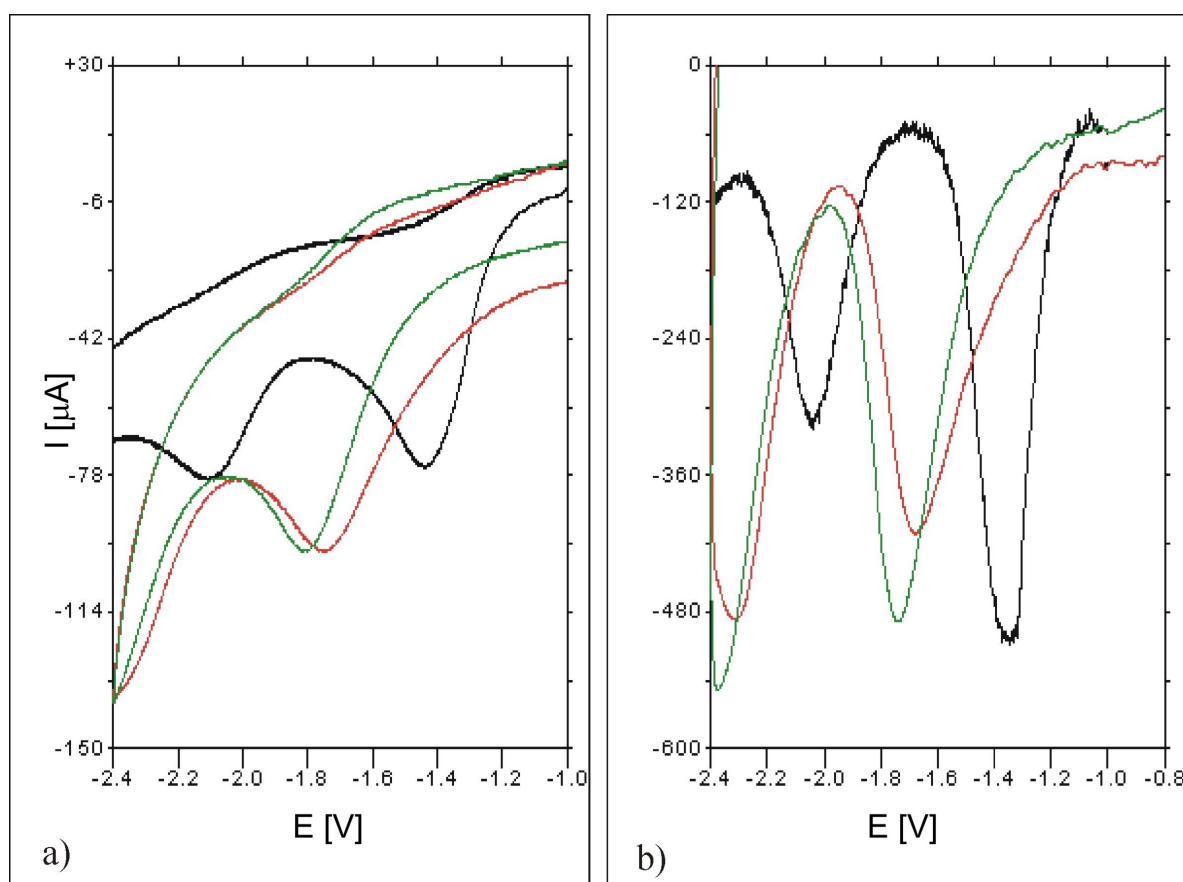
Do badania elektrod palladowych osadzonych na podłożu węglowym wybrano wąski przedział potencjałów z powodu małej trwałości i ich odporności na niskie potencjały. Zakres taki nie pozwolił na wykształcenie się wszystkich fal katodowych.

Aby poprawić przyczepność palladu do podłoża z węgla szklanego konieczne było zmatowienie powierzchni elektrody z węgla szklanego. Zabieg ten nie zapewniał otrzymanej powłoki odporności na uszkodzenia mechaniczne, a stosowanie zbyt niskich potencjałów powodowało jej pękanie. Zastosowanie polianiliny poprawia znacznie przyczepność

osadzanego metalu, dlatego dla elektrod palladowych z polianiliną można było prowadzić dehalogencję w zakresie niższych potencjałów.

Na rys. 71 porównano woltamperogramy i krzywe dekonwolucji procesu dehalogencji tetrachlorometanu w roztworze o stężeniu 5 mM w dimetyloformamidzie. Jak widać na rysunku uzyskano jedną szeroką falę obejmującą odszczepienie pierwszego i drugiego atomu chloru.

Rozszerzony kształt pierwszej fali katodowej dla obu elektrod palladowych i brak pików w zakresie potencjałów -1 do -1,4 V wskazuje, że pik przy potencjale około -1,7 V powstaje w wyniku odszczepienia pierwszego i drugiego atomu chloru, jest, więc złożeniem dwóch etapów. Zastosowanie metody dekonwolucji nie umożliwia jednak rozdzielenia tego pików.



Rys. 71. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogencji prowadzonego w 5 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF na elektrodach GCE, GCE/Pd i GCE/PANI/Pd. (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s)

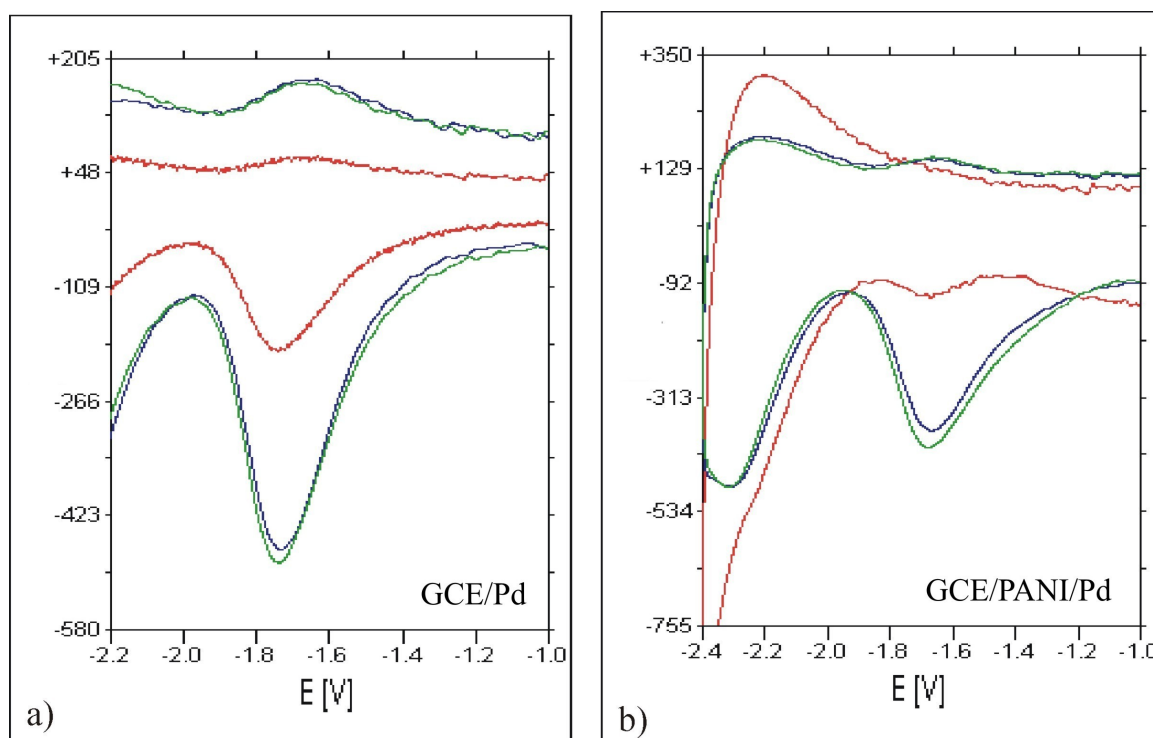
Dla elektrody palladowej osadzonej na polianilinie proces dehalogencji rozpoczyna się przy wyższym potencjale niż na GCE/Pd. Pierwsza fala katodowa dla elektrody GCE/PANI/Pd występuje przy potencjale -1690 mV, dla elektrody GCE/Pd przy -1720 mV. Można, więc mówić o obniżeniu energii aktywacji dla procesu dehalogencji tetrachlorometanu, gdy jest on prowadzony na elektrodzie palladowej osadzonej na polianilinie. Efekt ten jest związany z



wytworzeniem centrów katalitycznych o wyższej aktywności.

Dla elektrody GCE/PANI/Pd wartość potencjału dla drugiego pików katodowego, wynosi -2,3 V. Jest, więc przesunięty w stosunku do trzeciego pików rejestrowanego dla elektrody GCE o 0,3 V w stronę anodową.

Na rys. 72 zestawiono krzywe dekonwolucji dla dehalogenacji prowadzonej na elektrodzie GCE/Pd i GCE/PANI/Pd w roztworze  $\text{CCl}_4$  1,6 mM, 4,5 mM i 5,1 mM. Można zauważyć, że wzrost stężenia tetrachlorometanu w badanym zakresie stężeń, dla obydwu elektrod palladowych nie powoduje znaczących zmian potencjałów pików katodowych.



Rys. 72. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  w DMF prowadzonego na elektrodach a) GCE/Pd i b) GCE/PANI/Pd w roztworach o stężeniu: 1,6 mM, 4,5 mM, 5,1 mM, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s

Ze wzrostem stężenia następuje znaczne rozszerzenie pierwszej fali katodowej, co potwierdza, że na elektrodach GCE/Pd i GCE/PANI/Pd następuje nakładanie się dwóch pierwszych etapów procesu, a więc odszczepienie pierwszego i drugiego atomu chloru z cząsteczki  $\text{CCl}_4$ .

Dla elektrody GCE/PANI/Pd można odczytać wartość potencjału dla drugiego pików katodowego, przy -2,3 V, jest on przesunięty w stosunku do trzeciego pików rejestrowanego dla elektrody GCE o 0,3 V w stronę anodową.

Jak widać na rys. 72 b, gdy proces dehalogenacji jest prowadzony przy stężeniu  $\text{CCl}_4$  poniżej 1,5 mM ostatnia fala, związana z odszczepianiem trzeciego atomu chloru, jest przesłonięta przez falę związaną z rozkładem rozpuszczalnika. Przy wyższych stężeniach  $\text{CCl}_4$  trzecia fala staje się lepiej widoczna.

Potencjały poszczególnych etapów dehalogenacji, odczytane na podstawie krzywych dekonwolucji zestawiono w tabeli 7 i porównano z potencjałami dla elektrody GCE.

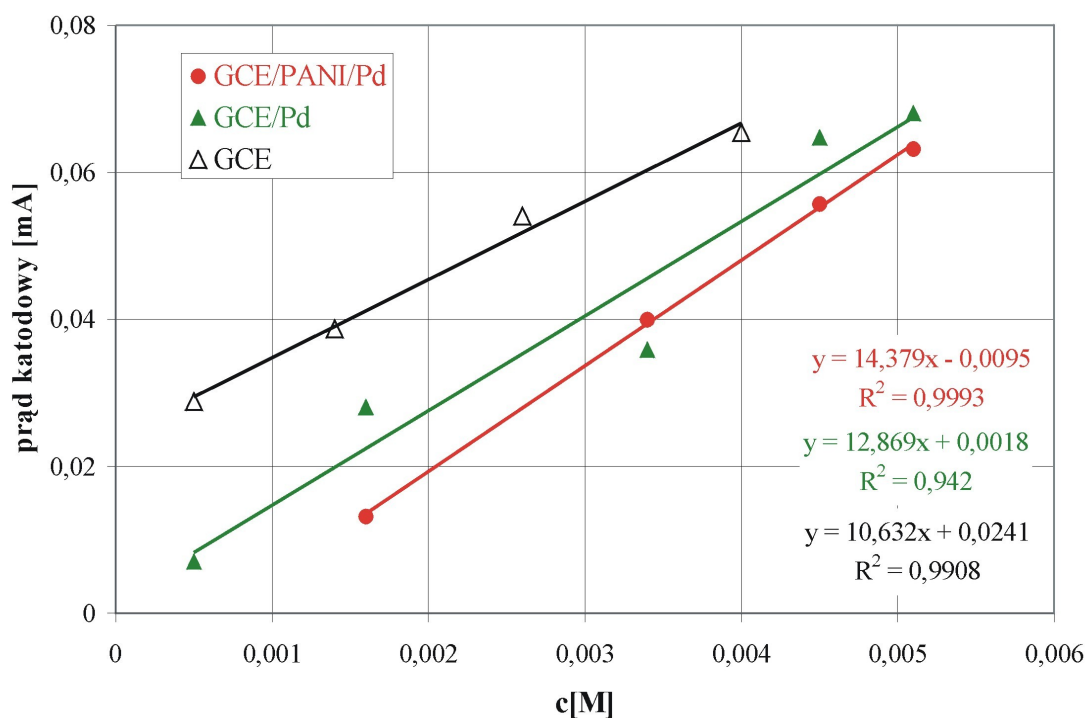
Tabela 7

Potencjały pików fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  prowadzonego w zakresie stężeń od 0,5 mM do 5 mM na elektrodach GCE, GCE/Pd, GCE/PANI/Pd

nazwa elektrody	potencjał I fali [mV]	potencjał II fali [mV]	potencjał III fali [mV]
GCE	-1360	-2050	-2600
GCE/Pd	-	-1720 (początek fali -1250 mV)	zakres niewystarczający dla właściwego odczytania potencjału
GCE/PANI/Pd	-	-1690 (początek fali -1150 mV)	-2300

Na rys. 73 przedstawiono zależności prądów katodowych pików pierwszej fali od stężenia tetrachlorometanu w DMF dla elektrod palladowych i grafitowej. Dla elektrody GCE odczytano potencjały drugiej fali katodowej dla kolejnych stężeń tetrachlorometanu. Po uwzględnieniu tła wykreślono zależność prądu katodowego od stężenia  $\text{CCl}_4$ .

Liniowy charakter wykresów dla elektrody GCE i GCE/PANI/Pd świadczy o braku blokowania elektrody przez produkty redukcji. Dla elektrody GCE/Pd następuje znaczny rozrzut punktów pomiarowych związany z małą stabilnością (trwałością) elektrody palladowej osadzonej bezpośrednio na podłożu węglowym.



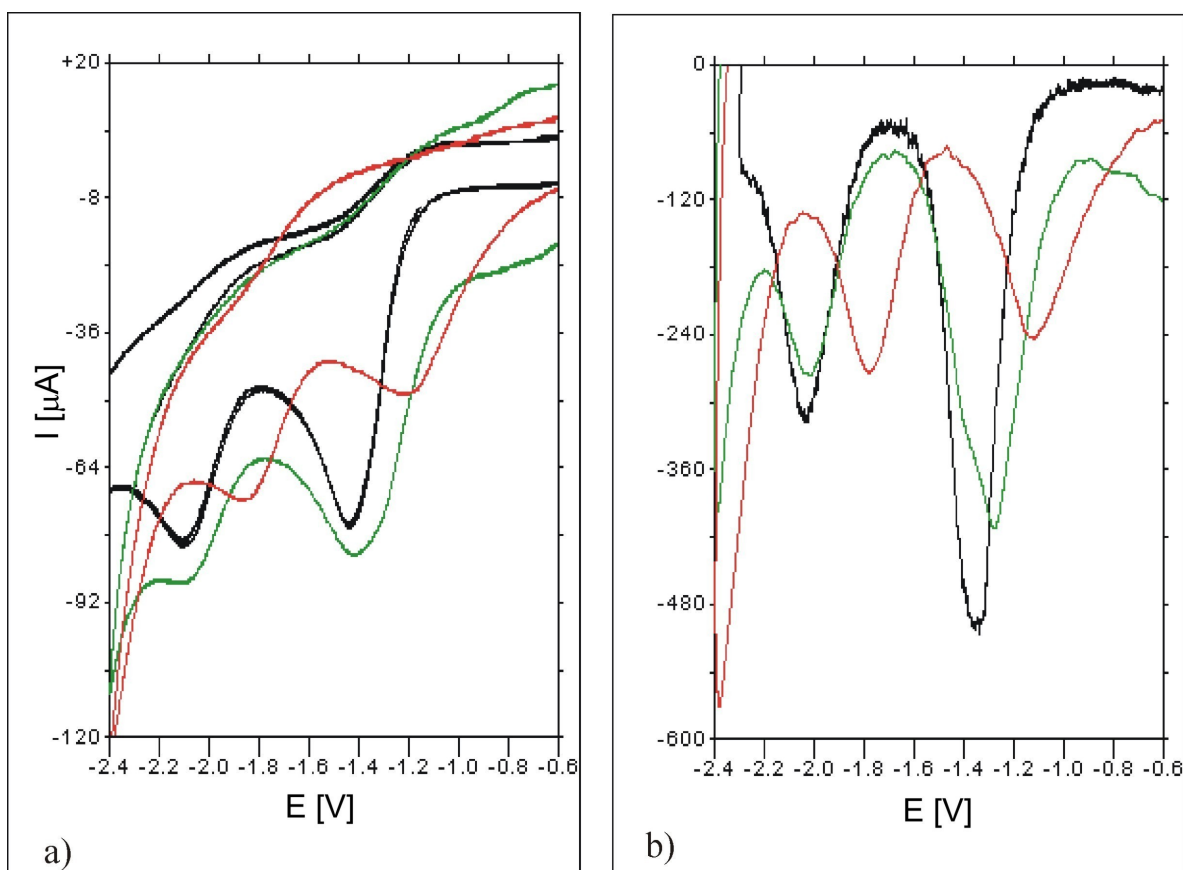
Rys. 73. Zależność prądu drugiego piksu fali katodowej od stężenia tetrachlorometanu. Proces dehalogenacji prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Pd, GCE/PANI/Pd w zakresie stężeń od 0,05 mM do 5 mM

### Elektroda rodowa- dehalogenacja tetrachlorometanu

Proces dehalogenacji tetrachlorometanu prowadzono na elektrodach rodowych otrzymanych przez osadzanie Rh na węglu szklistym lub na polianiline z roztworu 0,01 M  $\text{RhCl}_3$ , 0,1 M NaCl, 0,1 M HCl.

Badania dehalogenacji tetrachlorometanu prowadzono w zakresie stężeń od 2,5 mM do 0,025 M, w zakresie potencjałów od -1 V do -2,6 V (wzgl. Ag/AgCl), z szybkością polaryzacji 100 mV/s.

Na rys. 74 porównano voltamperogramy i krzywe dekonwolucji uzyskane dla elektrod GCE/Rh i GCE/PANI/Rh w 4,5 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF. Na voltamperogramach w tym zakresie potencjałów dla obu elektrod powstają dwie wyraźnie rozdzielone fale katodowe. Pierwsza fala katodowa dla elektrody GCE/Rh przypada przy -1270 mV, dla elektrody GCE/PANI/Rh przy potencjale -1130 mV. Następuje, więc wyraźne anodowe przesunięcie potencjałów, które świadczy o zmniejszeniu energii aktywacji dla procesu dehalogenacji tetrachlorometanu, gdy proces prowadzony jest na elektrodzie GCE/PANI/Rh. Poniżej potencjału -2,1 V może następować nakładanie fal związanych z dehalogenacją i redukcją rozpuszczalnika.



Rys. 74. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwulcji procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  elektrod GCE, GCE/Rh i GCE/PANI/Rh w 4,5 mM roztworze w DMF, (szybkość polaryzacji (100 mV/s)

Na rysunku 75 zestawiono krzywe dekonwulcji woltamperogramów zarejestrowanych przy stężeniu tetrachlorometanu: 0,012 M, 0,016 M i 0,024 M. Dla elektrody GCE/Rh w zakresie potencjałów od -1 do -2,6 V, przy stężeniu powyżej 0,01 M zanika pierwsza fala katodowa i powstaje jedna szeroka fala przy potencjale -1,52 V i druga przy około -2,3 V.

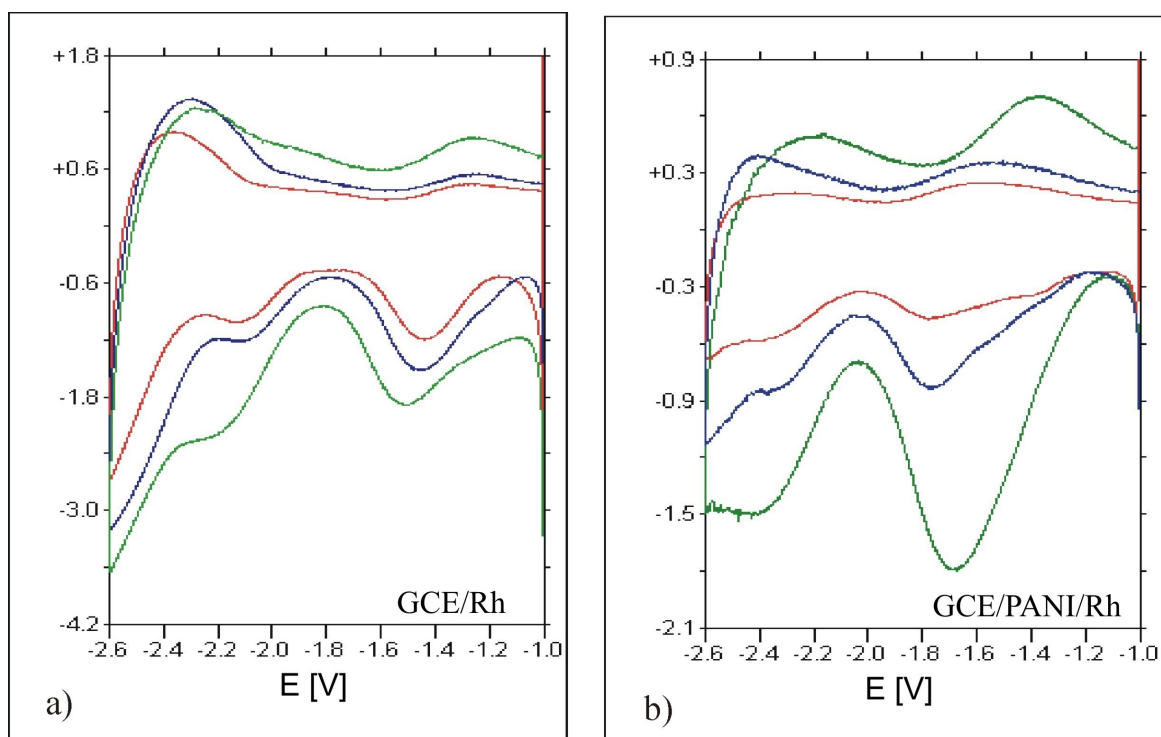
Dla elektrody GCE/PANI/Rh, w miarę wzrostu stężenia tetrachlorometanu, następuje nakładanie się dwóch pierwszych etapów dehalogenacji, w wyniku czego, w zakresie potencjałów od -1,3 do -1,9 V powstaje jedna szeroka fala przy około -1,7 V.

Podobny efekt był obserwowany w przypadku dehalogenacji tetrachlorometanu na elektrodzie GCE/PANI/Pt. Kształt krzywych woltamperometrycznych uzyskanych dla elektrod rodowych w zakresie stężeń od 2,5 do 0,02 M jest zbliżony do woltamperogramów zarejestrowanych dla dehalogenacji tetrachlorometanu na elektrodach platynowych. Należy, się spodziewać, że mechanizm dehalogenacji w przypadku rodu i platyny będzie podobny.

Dla elektrod z rodem rozkład dimetyloformamidu następuje przy wyższym potencjale niż dla elektrody platynowej. Trzecia fala katodowa dla elektrody GCE/PANI/Rh i druga dla GCE/Rh nakładają się z falą związaną z rozkładem rozpuszczalnika.

W zakresie stężeń od 0,01 M do 0,024 następuje nieznaczne przesunięcie potencjału i redukcją rozpuszczalnika.

W zakresie stężeń od 0,01 M do 0,024 następuje nieznaczne przesunięcie potencjału minimum fal katodowych.



Rys. 75. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  w DMF prowadzonego przy użyciu elektrod a) GCE/PANI/Rh i b) GCE/Rh, w roztworach o stężeniu 0,012 M, 0,016 M i 0,024 M, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s

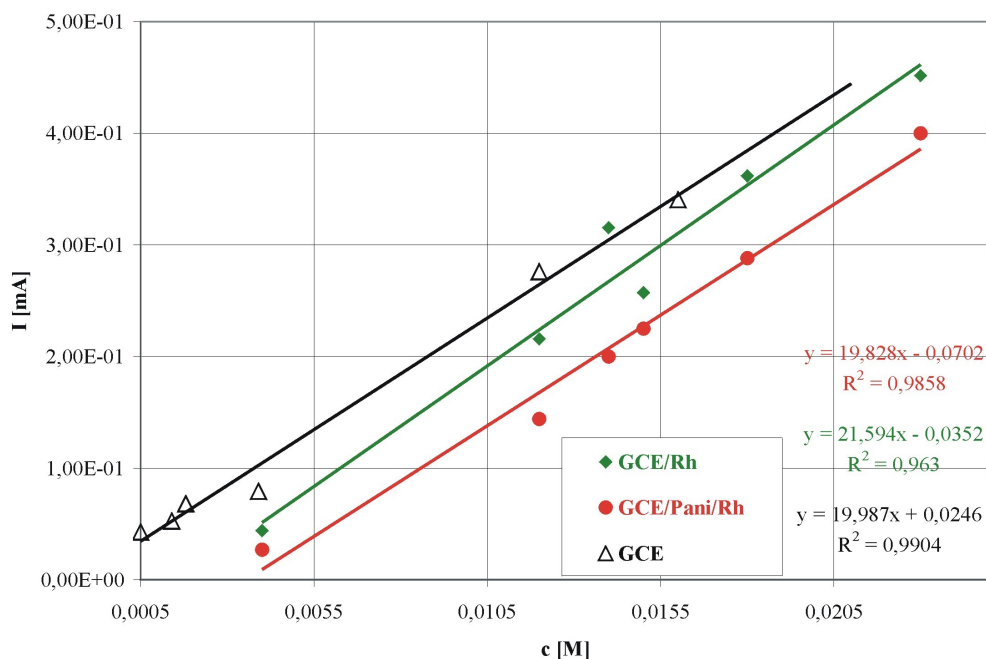
Na podstawie krzywych dekonwolucji zarejestrowanych dla elektrod GCE/PANI/Rh i GCE/Rh, w zakresie stężeń  $\text{CCl}_4$  od 2,5 mM do 0,025 M, odczytano potencjały fal katodowych. W zakresie stężeń od 0,01 M do 0,025 następuje nieznaczne przesunięcie potencjału minimum fal katodowych. Wartości odczytanych potencjałów zestawiono w tabeli 8. W nawiasie podano potencjały dla pików fal przy stężeniu 0,025 M

Tabela 8

Potencjały pików fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  dla stężeń 0,5 do 4,5 mM oraz dla stężeń od 0,012 do 0,024 M (wartość w nawiasie), uzyskanych na elektrodach GCE, GCE/Rh, GCE/PANI/Rh

Nazwa elektrody	Potencjał I fali	Potencjał II fali	Potencjał III fali
GCE	-1360 (-1550)	-2050 (-2210)	-2600
GCE/Rh	-1300 (-1520)	-2120 (-2300)	?
GCE/PANI/Rh	-1130 (powyżej 0,16 M zanika)	-1700	-2370

Na rysunku 76 przedstawiono wykresy zależności prądu katodowego dla drugiej fali katodowej, skorygowaną o wartość tła, od stężenia tetrachlorometanu dla elektrod rodowych i dla elektrody z węgla szklanego.



Rys. 76. Zależność prądu drugiego piksu fali katodowej od stężenia tetrachlorometanu. Proces dehalogenacji prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Rh, GCE/PANI/Rh w zakresie stężeń od 0,01 M do 0,025 M

Nakładanie się poszczególnych etapów dehalogenacji uniemożliwia właściwe porównanie prądów katodowych i wydajności procesu dehalogenacji prowadzonej na poszczególnych elektrodach.

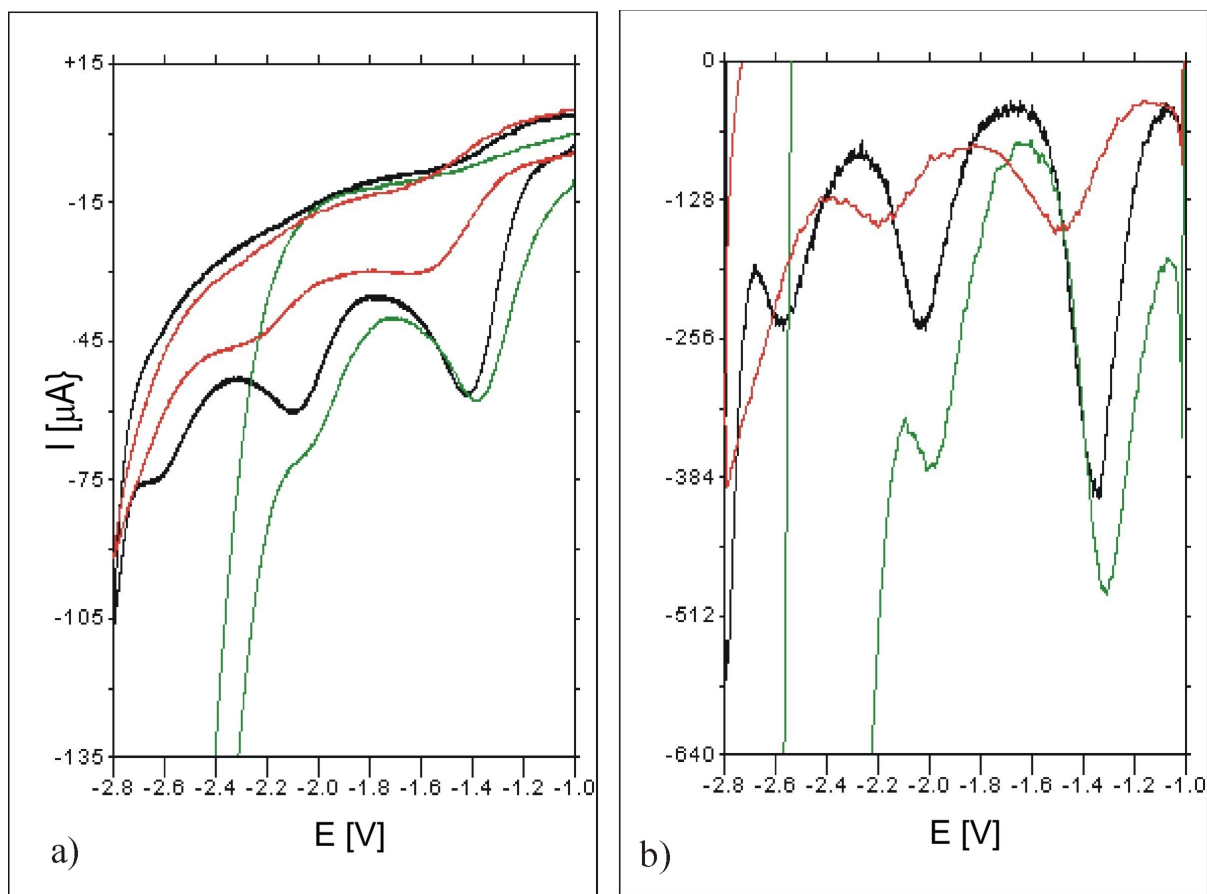
Liniowy charakter wykresów dla elektrody GCE i GCE/PANI/Rh świadczy o braku blokowania elektrody przez produkty redukcji. Dla elektrody GCE/Rh następuje znaczny rozrzut punktów pomiarowych związany z małą stabilnością (trwałością) elektrody rodowej osadzonej bezpośrednio na podłożu węglowym. Mniejsze prądy katodowe odczytane dla elektrody z Rh osadzoną na polianiline świadczą o mniejszej aktywnej powierzchni elektrody GCE/PANI/Rh, a więc o mniejszej ilości metalu osadzonego na polianiline.

### Elektroda rutenowa - dehalogenacja tetrachlorometanu

Proces dehalogenacji tetrachlorometanu prowadzono na elektrodach rutenowych otrzymanych przez osadzanie rutenu na węglu szklistym lub na polianiline z roztworu roztworu 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Badania prowadzono w zakresie stężeń od 0,5 mM do 8 mM  $\text{CCl}_4$ , w zakresie potencjałów od -1 do -2,6 V (wzgl. Ag/AgCl), przy szybkości polaryzacji 100 mV/s.

Na rys. 77 porównano voltamperogramy dla procesu dehalogenacji prowadzonego w roztworze  $\text{CCl}_4$  o stężeniu 2,6 mM, na elektrodach GCE, GCE/Ru i GCE/PANI/Ru.



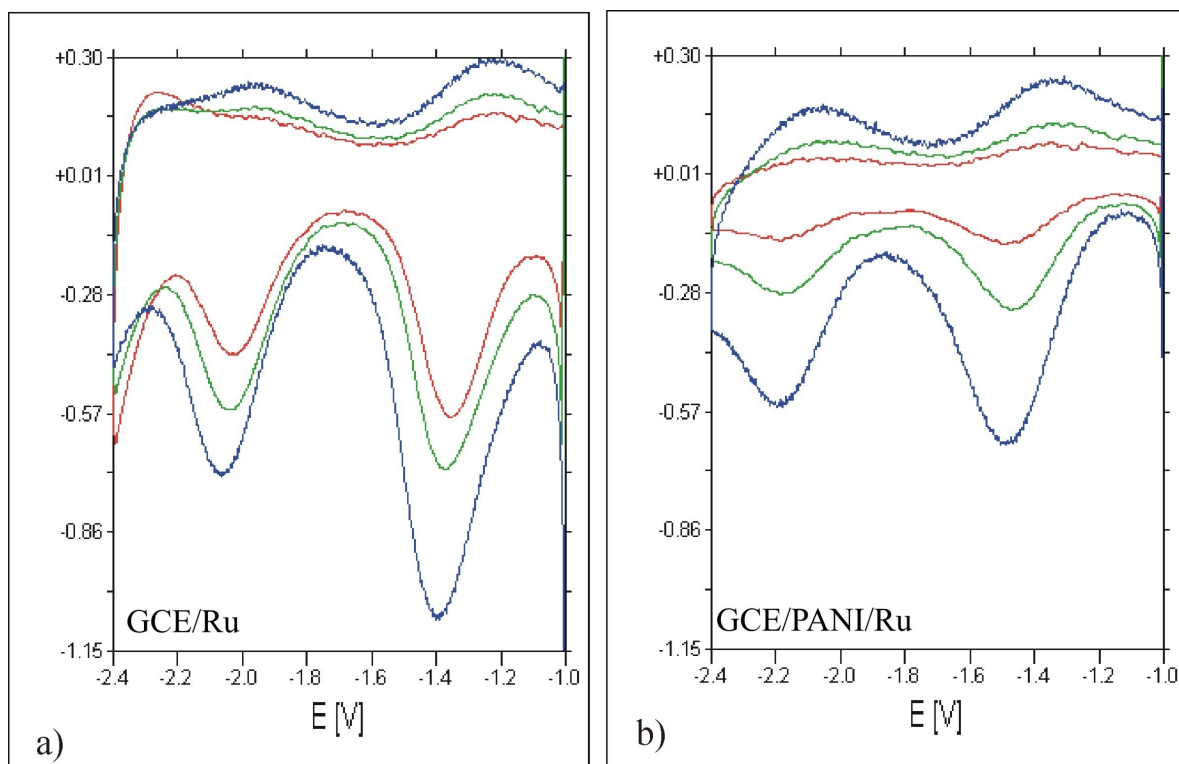
Rys. 77. Porównanie a) voltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji zarejestrowanych dla procesu dehalogenacji w 2,6 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF na elektrodach GCE, GCE/Ru i GCE/PANI/Ru, (szybkość polaryzacji 100 mV/s)

Jak widać na rys. 77, w przypadku elektrody GCE/Ru, przy potencjale około -1,8 V, następuje gwałtowny wzrost prądu katodowego świadczący o rozkładzie rozpuszczalnika. Natomiast w przypadku elektrody GCE/PANI/Ru dimetyloformamid rozkłada się przy niższym potencjale, około -2,4 V. Ta duża różnica pomiędzy elektrodami rutenowymi może wynikać z różnej ilości centrów aktywnych odpowiedzialnych za rozkład elektrolitu lub z dużej różnicy w ilości osadzonego rutenu na węglu szklistym i na polianilinie. Z tego samego powodu wydajność uzyskana dla elektrody GCE/PANI/Ru jest znacznie mniejsza niż dla elektrody GCE/Ru.

Mimo małej ilości osadzonego Ru na polianilinie, maksima pików dla obu elektrod rutenowych, są dobrze wykształcone i odpowiadają falom katodowym tworzącym się na voltamperogramie podczas dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  na GCE. W porównaniu z elektrodą z węgla szklistego na elektrodzie GCE/Ru obserwuje się bardzo nieznaczne przesunięcie fal katodowych (por. potencjałów w tabela 9) w stronę anodową. Natomiast dla rutenu osadzonego na polianilinie maksimum pików przesunięte jest względem pików uzyskanych na

węgla szklistym w stronę potencjałów katodowych. Tak, więc w przypadku rutenu osadzonego na podłożu z węgla szklistego lub polianilinie, efekt katalityczny jest niewielki.

Na rys. 78 porównano krzywe dekonwolucji uzyskane dla elektrody GCE/Ru i GCE/PANI/Ru w roztworach o stężeniu 2,8 mM, 6 mM i 8 mM. Wzrost stężenia, w badanym zakresie, nie wpływa znacząco na zmianę kształtu, czy przesuwanie potencjałów poszczególnych pików. Można przyjąć, że potencjały, w granicach błędów, przypadają przy podobnych wartościach.



Rys. 78. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  w DMF powadzonego przy użyciu elektrod a) GCE/Ru i b) GCE/PANI/Ru w roztworach o stężeniu 2,8 mM, 6 mM i 8 mM, szybkość polaryzacji  $v=100 \text{ mV/s}$

Wartości potencjałów fal katodowych odczytane na podstawie krzywych dekonwolucji zestawiono w tabeli 5. Poniżej stężenia 2,5 mM elektrody z rutenem nie wykazywały aktywności. Odczytane wartości potencjałów porównano z potencjałami fal katodowych dla elektrody z węgla szklistego.



Tabela 9

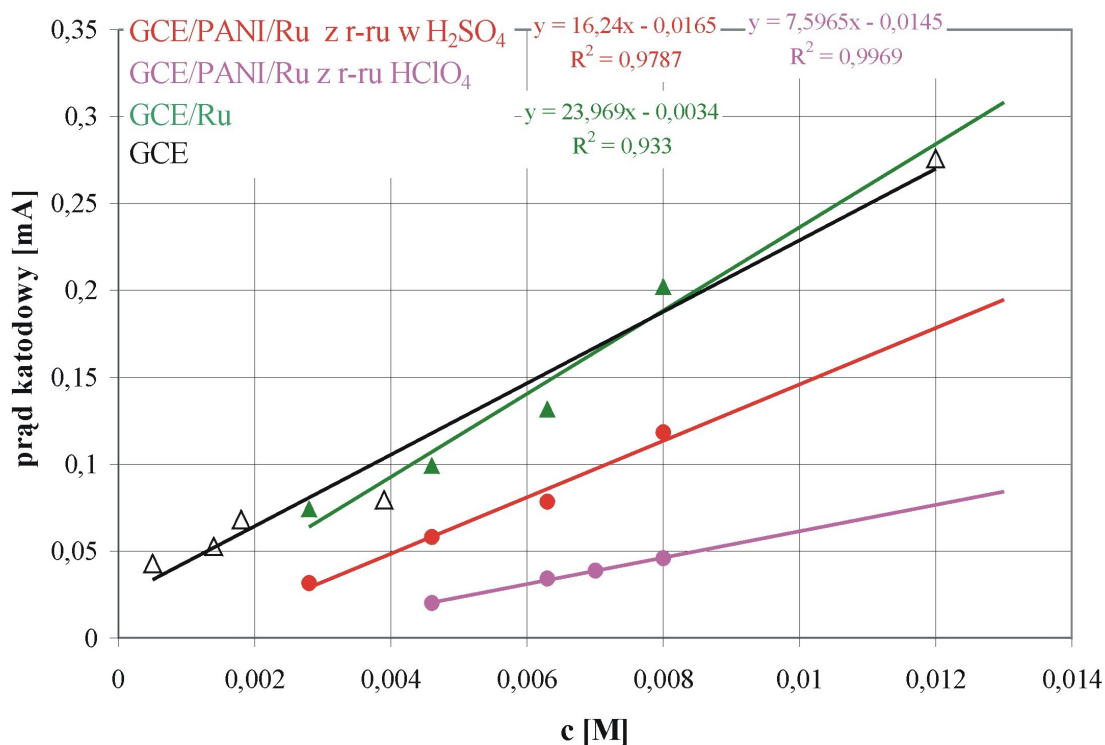
Zestawienie potencjałów fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  prowadzonego w zakresie stężeń od 2,8 mM do 8 mM na elektrodach GCE, GCE/Ru, GCE/PANI/Ru

Nazwa elektrody	Potencjał I fali	Potencjał II fali	Potencjał III fali
GCE	od -1440	-2100	-2650
GCE/Ru	-1370	-2060	?
GCE/PA NI/Ru	-1490	-2200	?

Rys. 79 przedstawia wykresy zależności prądu katodowego pierwszego piksu od stężenia dla elektrod z rutenem i dla elektrody z węgla szklonego. Na podstawie zarejestrowanych woltamperogramów odczytano wartości prądów pierwszych fal katodowych przy kolejnych stężeniach odejmując wartość tła.

Mniejszy kąt nachylenia zależności uzyskanej dla elektrody GCE/PANI/Ru i niższą wydajność należy wiązać z małą ilością osadzonego rutenu na polianiline. Najlepszą wydajność uzyskano dla elektrody GCE i GCE/Ru. W przypadku elektrody GCE/Ru otrzymano większy rozrzut punktów pomiarowych, co wskazuje na mniejszą stabilność elektrody. Efekt ten może być spowodowany nierównomiernym pokryciem podłoża węglowego rutenem.

W przypadku osadzania rutenu na polianiline z 0,01 M  $\text{RuCl}_3$  w 0,1 M  $\text{HClO}_4$  uzyskano znacznie gorsze pokrycie polianiliny metalem, stąd niższa wydajność procesu dehalogenacji.



Rys. 79. Zależność prądu pierwszego piku fali katodowej od stężenia tetrachlorometanu. Proces dehalogenacji prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Ru, GCE/PANI/Ru w zakresie stężeń od  $5 \cdot 10^{-4}$  M do  $8 \cdot 10^{-3}$  M

### 10.2.2. Badania chromatograficzne

Zgodność ilości pików na voltamperogramie, obrazującym proces dehalogenacji z ilością atomów chloru w cząsteczce, pozwala sądzić, że w zakresie potencjałów, przy których wykształca się pik zachodzi proces odrywania atomu chloru. Na taki przebieg procesu wskazywały stosunkowo dobrze wykształcone i wąskie piki, jakie uzyskano w przypadku przebiegu dehalogenacji na elektrodzie węglowej (rys. 58). Jednak znacznie większa powierzchnia pierwszego piku w stosunku do następnych sugeruje, że mechanizm dehalogenacji może być bardziej złożony. Rozmyte piki, jakie powstają na voltamperogramach, gdy dehalogenacja jest prowadzona na elektrodach metalicznych wskazują, że przy poszczególnych potencjałach mogą zachodzić następcze reakcje odrywania kolejnych atomów chloru.

W celu potwierdzenia powyższej hipotezy przeprowadzono analizę chromatograficzną produktów elektrolizy przy uzyskanych potencjałach.

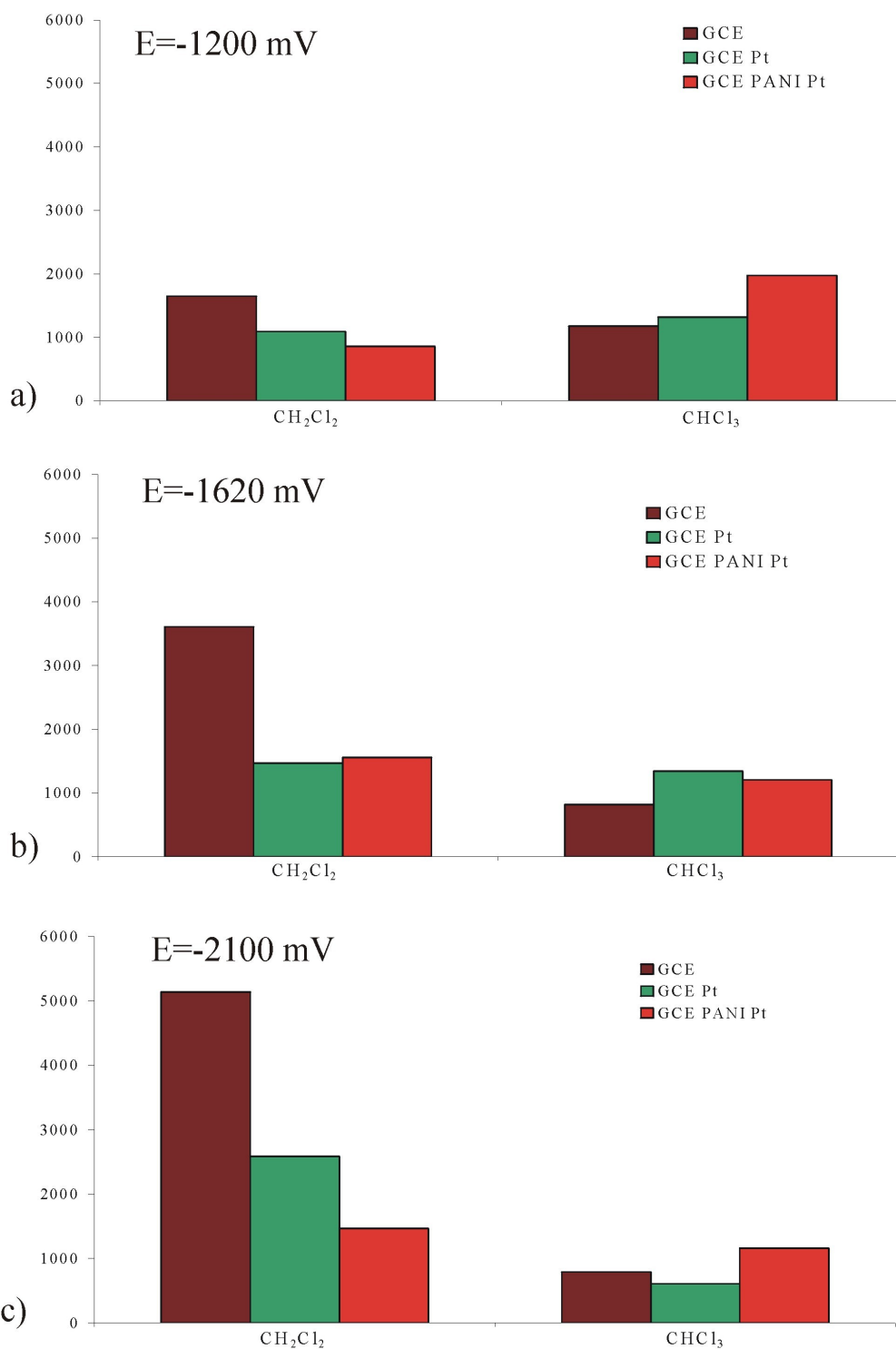
W celu określenia składu produktów dehalogenacji przebiegającej przy poszczególnych potencjałach przeprowadzono analizę chromatograficzną elektrolitu, pobieranego bezpośrednio spod elektrody w czasie elektrolizy.

Identyfikacją produktów dehalogenacji przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett Packard 5890 II, wyposażonego w kolumnę Stabilwax (RESTEK Corp.) dł. 30 m,  $\phi$  0,53 mm oraz detektor FID. Identyfikację produktów dokonano na podstawie uzyskanych czasów retencji wzorców (tetrachlorometan, trichlorometan i dichlorometan w DMF).

Badania wykonano dla elektrod: GCE i platynowych osadzonych na podłożu z węgla szklanego oraz na polianilinie. Na podstawie woltamperogramów odczytano wartości dwóch pierwszych fal katodowych i przy tych potencjałach prowadzono elektrolizę przez okres 15 minut dla każdej próbki. Elektrolizę prowadzono w roztworze o stężeniu początkowym tetrachlorometanu 8 mM w DMF przy potencjałach: -1,2 , -1,62 i -2,1 V dla elektrod GCE/Pt, GCE/PANI/Pt i GCE. W czasie elektrolizy za pomocą kapilary zbierano próbkę bezpośrednio spod elektrody pracującej.

Na rys. 80 przedstawiono zestawienie względnych ilości  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , przy różnym potencjale prowadzenia elektrolizy, dla poszczególnych elektrod. Badania woltamperometryczne wskazują, że przy potencjale -1200 mV na elektrodzie GCE i GCE/Pt proces dopiero się rozpoczyna. Maksimum pierwszej fali katodowej dla elektrod GCE i GCE/Pt przypadają odpowiednio przy -1,36 V i -1,34 V (rys. 63). Natomiast dla elektrody GCE/PANI/Pt proces dehalogenacji rozpoczyna się przy potencjale wyższym (-1,2 V) i jak potwierdziły badania chromatograficzne, ilość powstającego  $\text{CHCl}_3$  przy potencjale (I fali katodowej) jest największa w przypadku elektrody GCE/PANI/Pt.

Przy potencjale -1,2 V, oprócz chloroformu powstaje również znaczna ilość drugiego produktu dehalogenacji  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dla elektrody GCE/PANI/Pt stosunek  $\text{CHCl}_3$  do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wynosi 2,3:1, dla GCE/Pt 1,2:1, dla GCE 1:1,4. Na elektrodzie węglowej zachodzi szybki proces odszczepiania kolejnego atomu chloru. Stąd na woltamperogramie dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  na GCE i GCE/Pt powstająca pierwsza fala jest prawie dwukrotnie większa od następnych.



Rys. 80. Porównanie ilości produktów dehalogenacji CCl<sub>4</sub> (CHCl<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), powstających podczas elektrolizy 8 mM roztworu CCl<sub>4</sub> w DMF, przy wybranych potencjałach: a) -1200 mV, b) -1620 mV, c) -2100 mV. Proces prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Pt i GCE/PANI/Pt

Przy kolejnym potencjale -1620 mV powinien tworzyć się głównie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i faktycznie jego ilość jest największa. Ponieważ elektrolizę prowadzono przy stałym potencjale, również musi nastąpić odszczepienie pierwszego atomu chloru i powstanie chloroformu, który ulega dalszej przemianie w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Uzyskane wyniki analizy chromatograficznej potwierdzają interpretację krzywych woltamperometrycznych. Na elektrodach metalicznych odszczepianie kolejnych atomów chloru zachodzi prawie równocześnie, stąd pojawienie się na woltamperogramach rozmytych pików. Proces dwuetapowej dehalogenacji zachodzi również na elektrodzie z węgla szklanego, zwłaszcza w zakresie potencjału pierwszego pików.

Dobra selektywność dla pierwszego etapu dehalogenacji uzyskana na elektrodzie z polianiliną, jest prawdopodobnie związana z ułatwionym protonowaniem powstających podczas dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  rodników.

### 10.2.3. Dehalogenacja heksachlorobenzenu i tetrachlorobenzenu

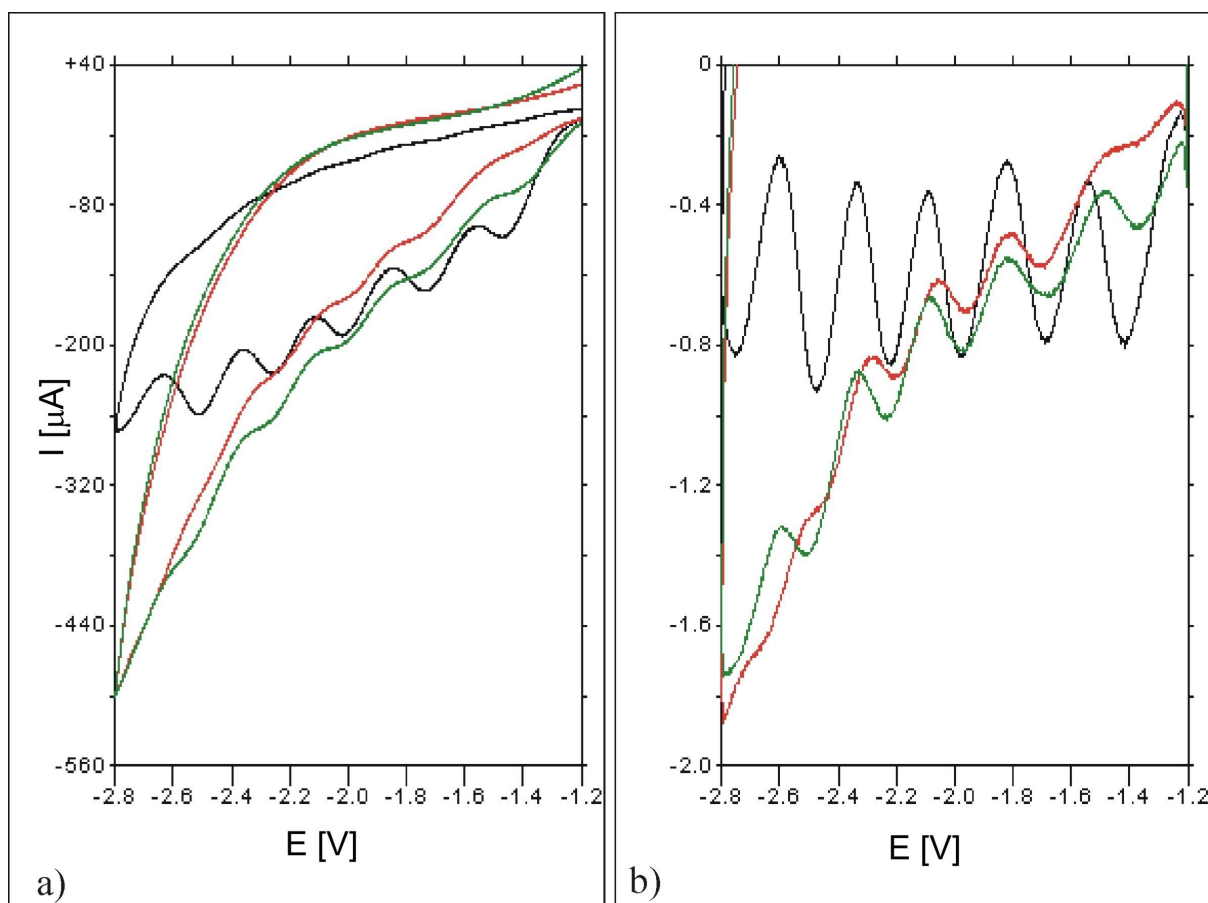
#### Elektroda platynowa

Elektrody z Pt osadzoną na węglu szklanym i na polianiline testowano w procesie dehalogenacji heksachlorobenzenu w roztworach o stężeniu od 0,5 mM do 8 mM. Proces prowadzono w zakresie potencjałów od -1000 do -2800 mV (wzgl. Ag/AgCl), przy szybkości polaryzacji 100 mV/s.

Na rys. 81 porównano woltamperogramy i krzywe dekonwolucyjne otrzymane dla procesu redukcji heksachlorobenzenu w roztworze o stężeniu 4 mM.

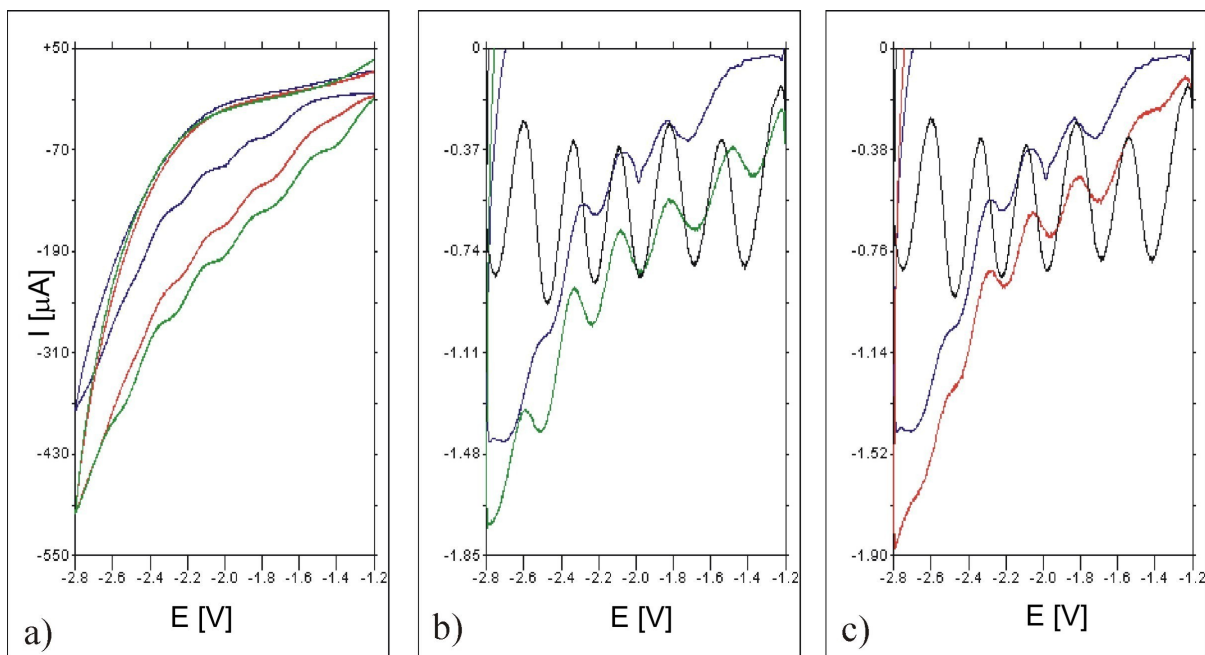
Na woltamperogramach dla każdej z elektrod powstaje sześć fal katodowych związanych z odrywaniem kolejnych atomów chloru. Dla elektrody GCE/PANI/Pt pierwsza fala jest rozmyta i słabo wykształcona. Wartości potencjałów poszczególnych fal uzyskane na badanych elektrodach są bardzo zbliżone. Jak widać na rys. 73 powstające piki fal katodowych są znacznie słabiej wykształcone w porównaniu z woltamperogramem uzyskanym na węglu szklanym. Taki charakter krzywej woltamperometrycznej wskazuje, że procesy odszczepiania poszczególnych atomów chloru zachodzą równocześnie a stosunek poszczególnych produktów zmienia się w sposób ciągły ze zmianą potencjału elektrody.

Z porównania woltamperogramów uzyskanych dla elektrod platynowych i GCE wynika, że poniżej potencjału -2,0 V następuje gwałtowny wzrost prądu katodowego dla elektrod platynowych, co wskazuje na równoczesny rozkład rozpuszczalnika. Dlatego kształt ostatnich dwóch fal katodowych może być przesłonięty falami związanymi z rozkładem dimetyloformamidu.



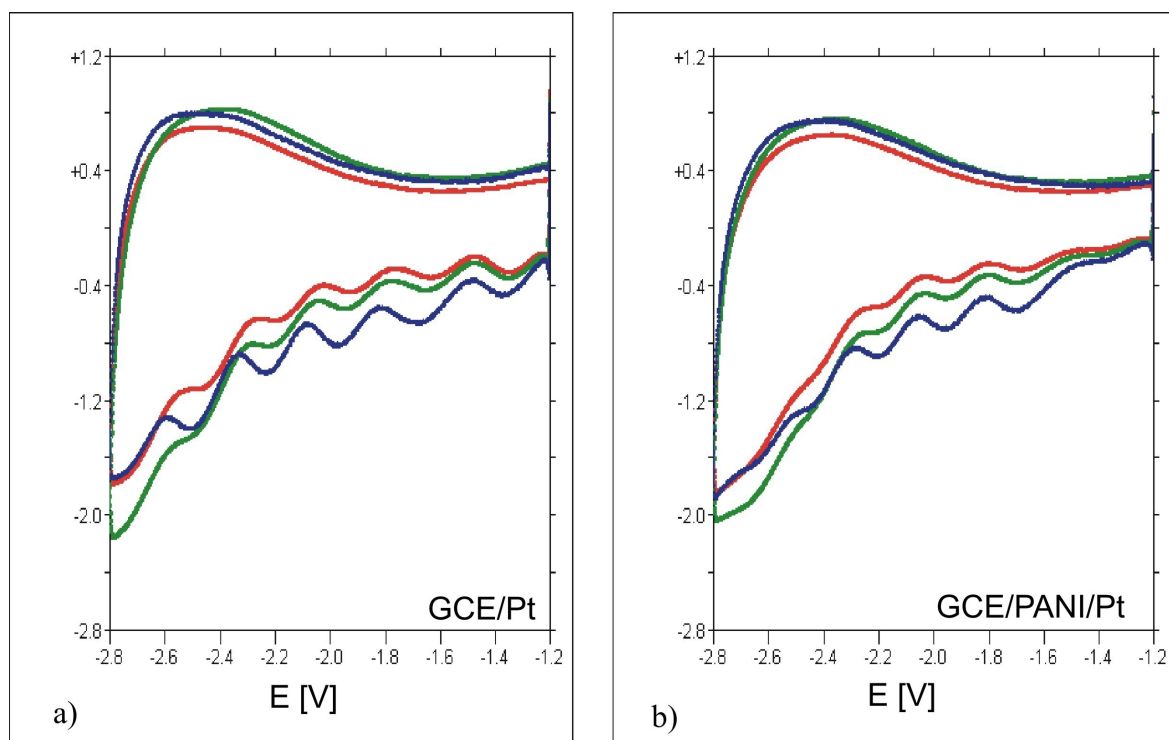
Rys. 81. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucyjnych dla procesu dehalogenacji prowadzonego w 4 mM roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w DMF na elektrodach GCE, GCE/Pt i GCE/PANI/Pt, (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s).

Na rys. 82 porównano krzywe dekonwolucji dla elektrod GCE/Pt, GCE/PANI/Pt i dla elektrody z litej platyny. Podobnie jak w procesie dehalogenacji tetrachlorometanu szybkość pierwszego etapu jest mała, dlatego dla elektrody z litej platyny pierwsza powstająca fala jest rozmyta i prawdopodobnie związana z dwoma nakładającymi się etapami dehalogenacji. Tak więc otrzymanie rozwiniętej powierzchni platyny poprzez osadzenie na podłożu z węgla szklanego lub polianilinie powoduje tworzenie się aktywnych centrów, na których proces dehalogenacji będzie przebiegać przy niższej energii aktywacji.



Rys. 82. a) Woltamperogramy oraz b i c) krzywe dekonwolucyjne zarejestrowane w 4,2 mM roztworze  $C_6Cl_6$  w DMF przy użyciu elektrod GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt i z litą platyną (szybkość polaryzacji 100mV/s)

Rysunek 83 przedstawia porównanie krzywych dekonwolucyjnych dla elektrod platynowych: GCE/Pt i GCE/PANI/Pt w roztworach o stężeniu heksachlorobenzenu: 2,8 mM, 6 mM i 8 mM. Wzrost stężenia heksachlorobenzenu, powyżej 3 mM, powoduje, że poniżej potencjału -2,2 V następuje zmniejszenie prądów katodowych fal związanych z odrywaniem 5 i 6 atomu chloru. Efekt ten świadczy o adsorpcji produktów dehalogenacji na powierzchni elektrod i zmniejszeniu szybkości reakcji dehalogenacji. Ze wzrostem stężenia heksachlorobenzenu piki stają się bardziej rozmyte, a ich minima przesuwają się w kierunku niższych potencjałów, co wskazuje, że proces dehalogenacji zachodzi wolno i będzie zależny od szybkości zmiany polaryzacji.



Rys. 83. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  w DMF prowadzonego na elektrodach a) GCE/Pt i b) GCE/PANI/Pt w roztworach o stężeniu: 1,4 mM, 3 mM i 4,5 mM, (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s)

W oparciu o krzywe dekonwolucji odczytano potencjały odpowiadające minimom pików fal katodowych. Wartości potencjałów ujęto w tabeli 10.

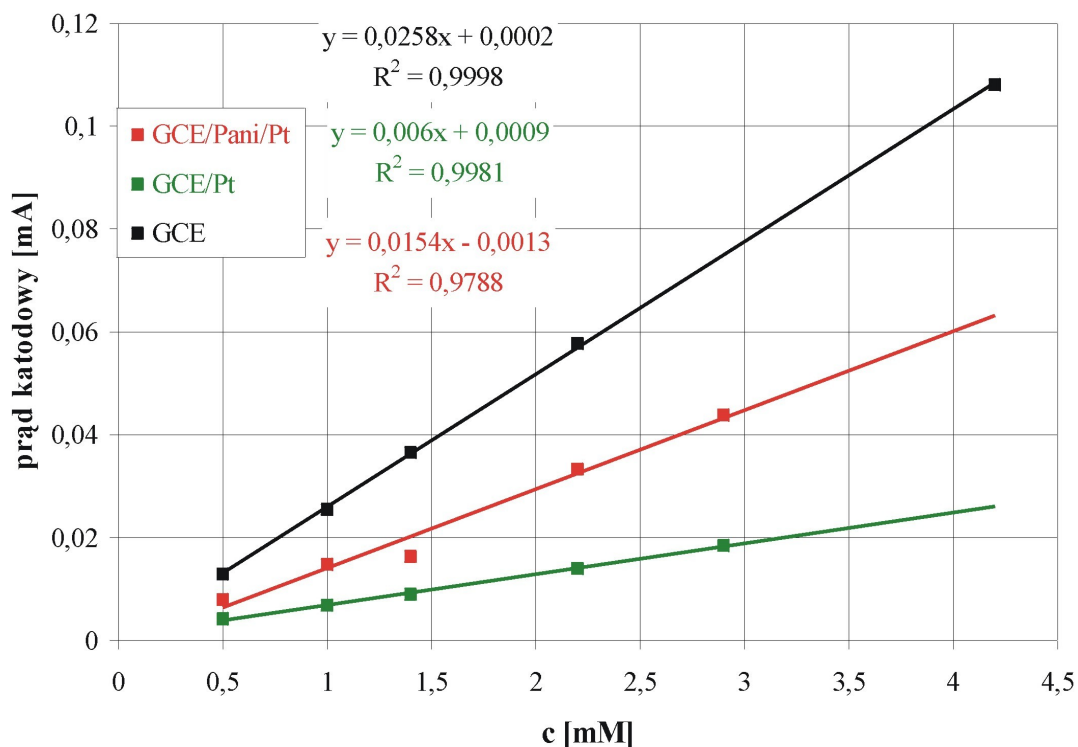
Tabela 10

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  prowadzonego w zakresie stężeń od 0,05 do 8 mM przy zastosowaniu elektrod GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt

elektroda	Potencjały fal katodowych [mV]					
	I	II	III	IV	V	VI
GCE	-1400	-1690	-1980	-2230	-2460	-2740
GCE/PANI/Pt	-1350	-1700	-1960	-2190	-2440	-2650
GCE/Pt	-1350	-1700	-1980	-2220	-2500	-2790

Na rysunku 84 przedstawiono wykresy zależności piku prądu katodowego odpowiadające drugiej fali katodowej od stężenia heksachlorobenzenu dla elektrod platynowych i GCE. Wartości prądów katodowych skorygowano o wartość tła.





Rys. 84. Zależność prądu drugiej piku fali katodowej od stężenia heksachlorobenzenu. Proces dehalogenacji prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt w zakresie stężeń od 0,5 mM do 8 mM

Dla wszystkich trzech elektrod uzyskano liniową zależność prądu katodowego od stężenia heksachlorobenzenu. Jak widać wydajność reakcji dehalogenacji  $C_6Cl_6$  różni się w zależności od stosowanej elektrody.

### Elektroda palladowa- dehalogenacja heksachlorobenzenu

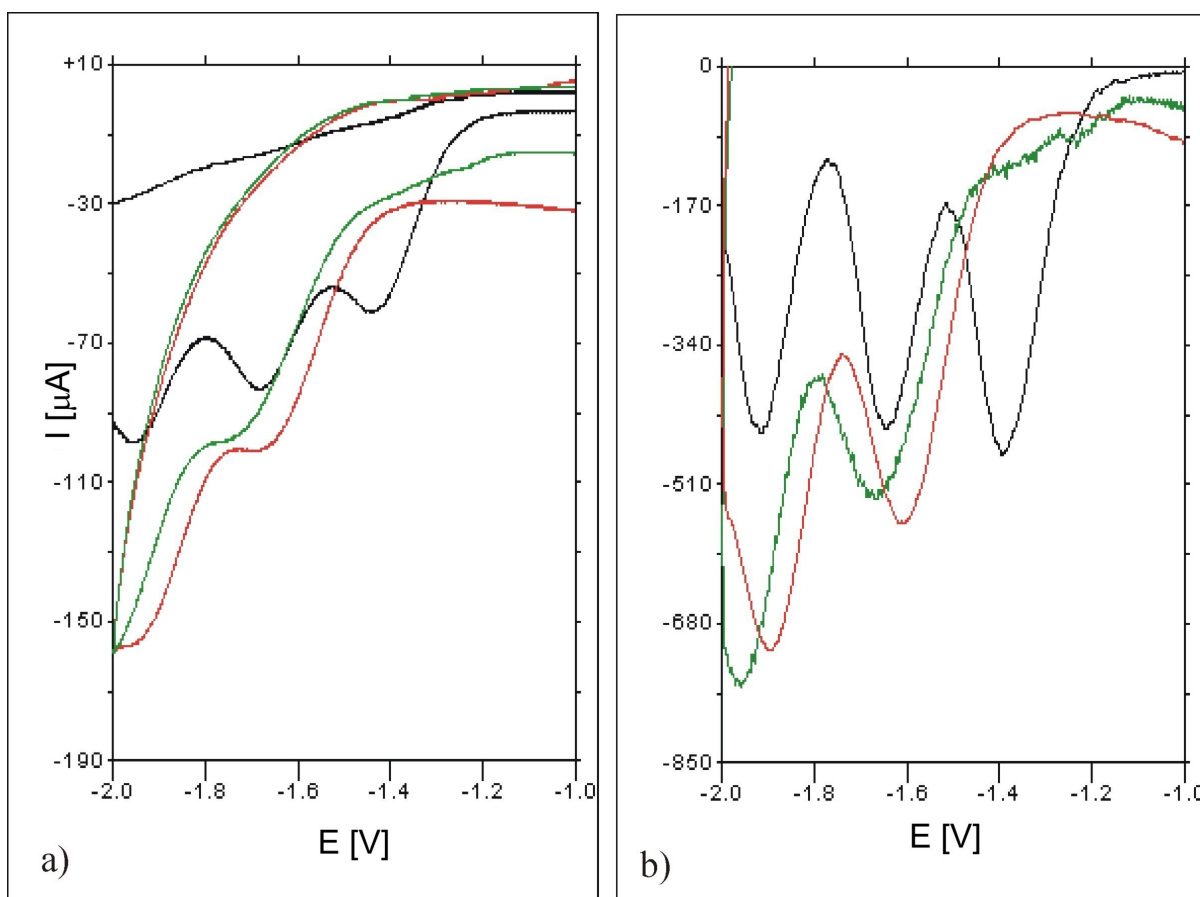
Dehalogenację heksachlorobenzenu prowadzono na elektrodach palladowych w zakresie stężeń od 0,5 mM do 4 mM. Ze względu na nietrwałość powłoki palladowej na podłożu węglowym dla testowania elektrody GCE/Pd wybrano zakres potencjałów od -1 V do -2 V.

Na rys. 85 porównano voltamperogramy i krzywe dekonwolucji dehalogenacji tetrachlorometanu prowadzonej na elektrodach palladowych w 3 mM roztworze heksachlorobenzenu w DMF, w zakresie potencjałów od -1 do -2 V, przy szybkości polaryzacji 100 mV/s.

Porównując uzyskane krzywe, można zauważyć, że pierwsza fala katodowa jest rozmyta i maksimum piku powstaje dopiero przy potencjale -1,67 V dla elektrody GCE/Pd i -1,6 V dla elektrody GCE/PANI/Pd. Tak znaczna różnica w stosunku do elektrody z węgla

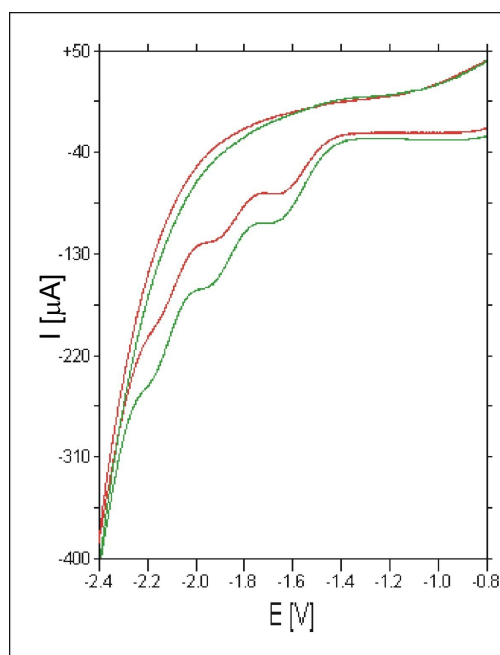
szklistego świadczy o nakładaniu się dwóch pierwszych etapów dehalogenacji heksachlorobenzenu. Podobny efekt dla elektrod palladowych był obserwowany w procesie dehalogenacji tetrachlorometanu.

Jak już wspomniano potencjał pierwszej fali katodowej dla elektrody GCE/PANI/Pd jest przesunięty w stronę anodową w stosunku do elektrody GCE/Pd. Efekt ten świadczy o większej elektroaktywności palladu osadzonego na polianilinie, co jest wynikiem znacznego rozwinięcia powierzchni w stosunku do palladu osadzonego na węglu oraz wyeksponowania aktywnych płaszczyzn krystalizacyjnych na podłożu z polianiliny.



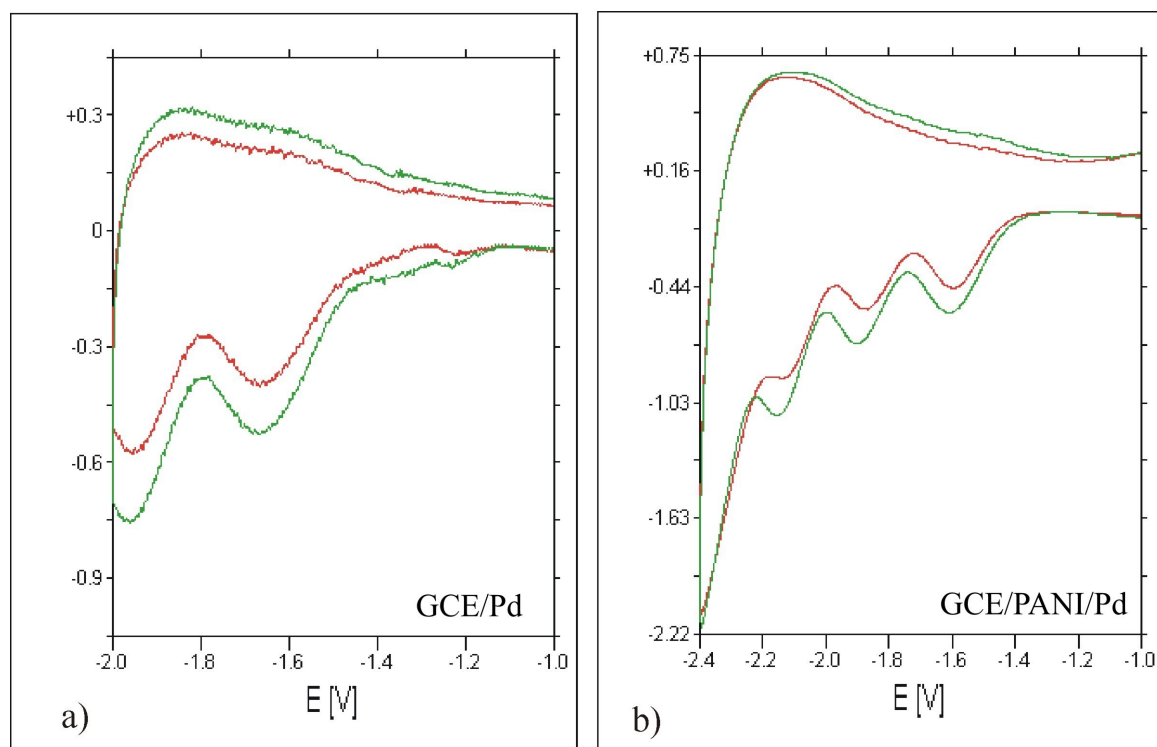
Rys. 85. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 3 mM roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w DMF prowadzonego na elektrodach GCE, GCE/Pd i GCE/PANI/Pd, (szybkość polaryzacji  $v=100 \text{ mV/s}$ ).

Na rys. 86 przedstawiono woltamperogramy dehalogenacji  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w 3 i 4 mM roztworze zarejestrowane dla elektrody GCE/PANI/Pt w szerszym zakresie potencjałów: od -1 V do -2,4 V. Jak można zauważyć powstają kolejne dobrze wykształcone piki katodowe, jednak poniżej potencjału -2,3 V następuje gwałtowny wzrost prądu katodowego wskazujący na rozkład rozpuszczalnika, co uniemożliwia dalszą dehalogenację heksachlorobenzenu.



Rys. 86. Woltamperogramy dehalogenacji prowadzonej na elektrodzie GCE/PANI/Pd w 2,3 mM i 2,9 mM roztworze  $C_6Cl_6$  w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100\text{mV/s}$

Na rys. 87 porównano krzywe dekonwolucji dla elektrod GCE/Pd i GCE/PANI/Pd dla dwóch stężeń heksachlorobenzenu: 2,3 mM i 2,9 mM. Jak można zauważyć maksima pików katodowych przypadają przy podobnych potencjałach.



Rys. 87. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  w DMF na elektrodach a) GCE/Pt i b) GCE/PANI/Pt w roztworach o stężeniu 2,3 mM i 2,9 mM, (szybkość polaryzacji  $v=100\text{ mV/s}$ )

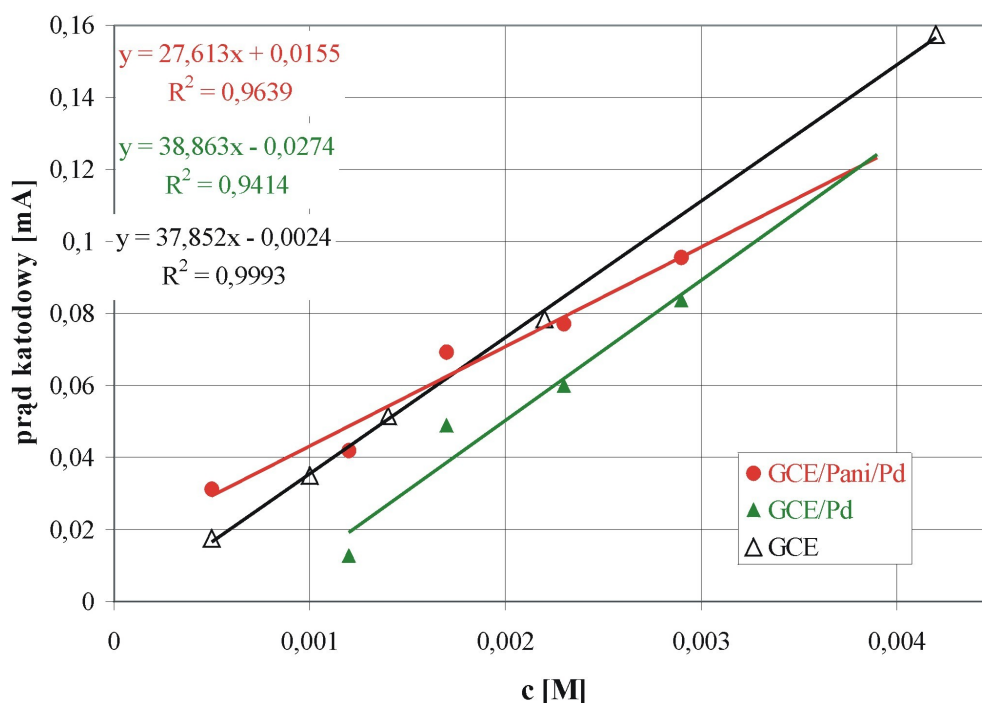
W tabeli 11 zestawiono potencjały odpowiadające wartościom pików fal katodowych uzyskane dla elektrod GCE, GCE/Pd, GCE/PANI/Pd.

Tabela 11

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji heksachlorobenzenu w zakresie stężeń od 0,5 mM do 4 mM prowadzonego na elektrodach GCE, GCE/Pd, GCE/PANI/Pd

Nazwa elektrody	Potencjał fal katodowych [V]					
	I fala	II fala	III fala	IV fala	V fala	VI fala
GCE	-1400	-1690	-1980	-2230	-2460	-2740
GCE/PANI/Pd	-	-1600	-1900	2120	-	-
GCE/Pd	-	-1670	-1960	-	-	-

Na rysunku 88 przedstawiono zależności prądu katodowego odpowiadającego pierwszej fali katodowej dehalogenacji, od stężenia heksachlorobenzenu dla elektrod palladowych i węglowej. Z woltamperogramów zarejestrowanych w roztworach o stężeniach od 0,5 mM do 4 mM odczytano potencjały dla pierwszych fal katodowych dla elektrod palladowych oraz dla drugiej fali katodowej dla elektrody GCE. Od odczytanych wartości odjęto tło i sporządzono wykresy.



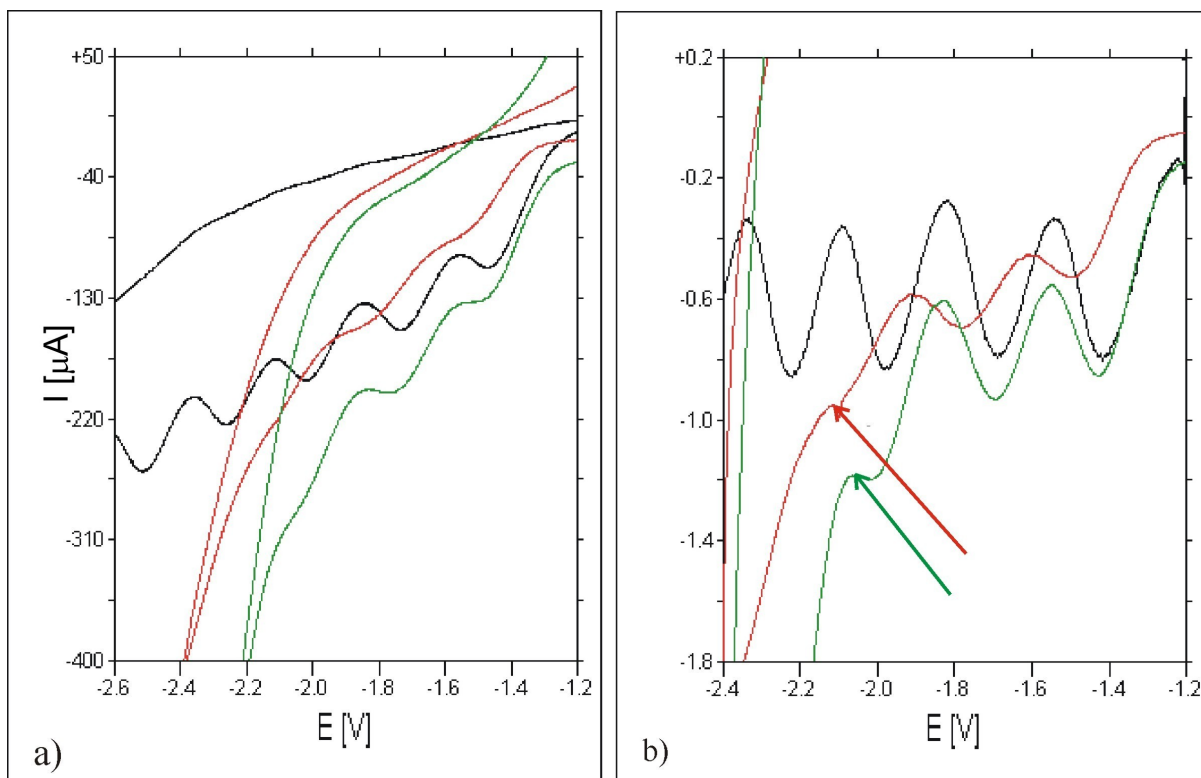
Rys. 88. Zależność prądu pierwszego pików fali katodowej (dla elektrod GCE/Pd, GCE/PANI/Pd) i drugiego (dla GCE), od stężenia heksachlorobenzenu. Proces dehalogenacji prowadzono w zakresie stężeń od 0,5 mM do 2,9 mM.

Jak widać na rysunku 80 w przypadku elektrod palladowych uzyskano znaczny rozrzut punktów.

### Elektroda rodowa - dehalogenacja heksachlorobenzenu

Elektrody rodowe: GCE/Rh i GCE/PANI/Rh testowano w procesie dehalogenacji heksachlorobenzenu w zakresie stężeń od 1 mM do 0,015 M, przy potencjałach od -1 V do -2,2 V lub do -2,4 V, z szybkością polaryzacji 50 lub 100 mV. W procesie dehalogenacji heksachlorobenzenu prowadzono na elektrodach z rodem osadzonym z roztworu 0,01 M  $\text{RhCl}_3$ , 0,1 M względem NaCl w 0,1 M roztworze HCl.

Na rys. 89 porównano woltamperogramy i krzywe dekonwolucji zarejestrowane w 5 mM roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w zakresie potencjałów -1 V do -2,4 V dla elektrod GCE, GCE/Rh, GCE/PANI/Rh. Można zauważyć, że na woltamperogramach zarejestrowanych dla elektrod rodowych powstają trzy fale katodowe. Przy potencjale -2,1 mV dla elektrody GCE/Rh i przy potencjale około -2,2 V dla elektrody GCE/PANI/Rh następuje gwałtowny wzrost prądu katodowego, co świadczy o rozkładzie rozpuszczalnika.

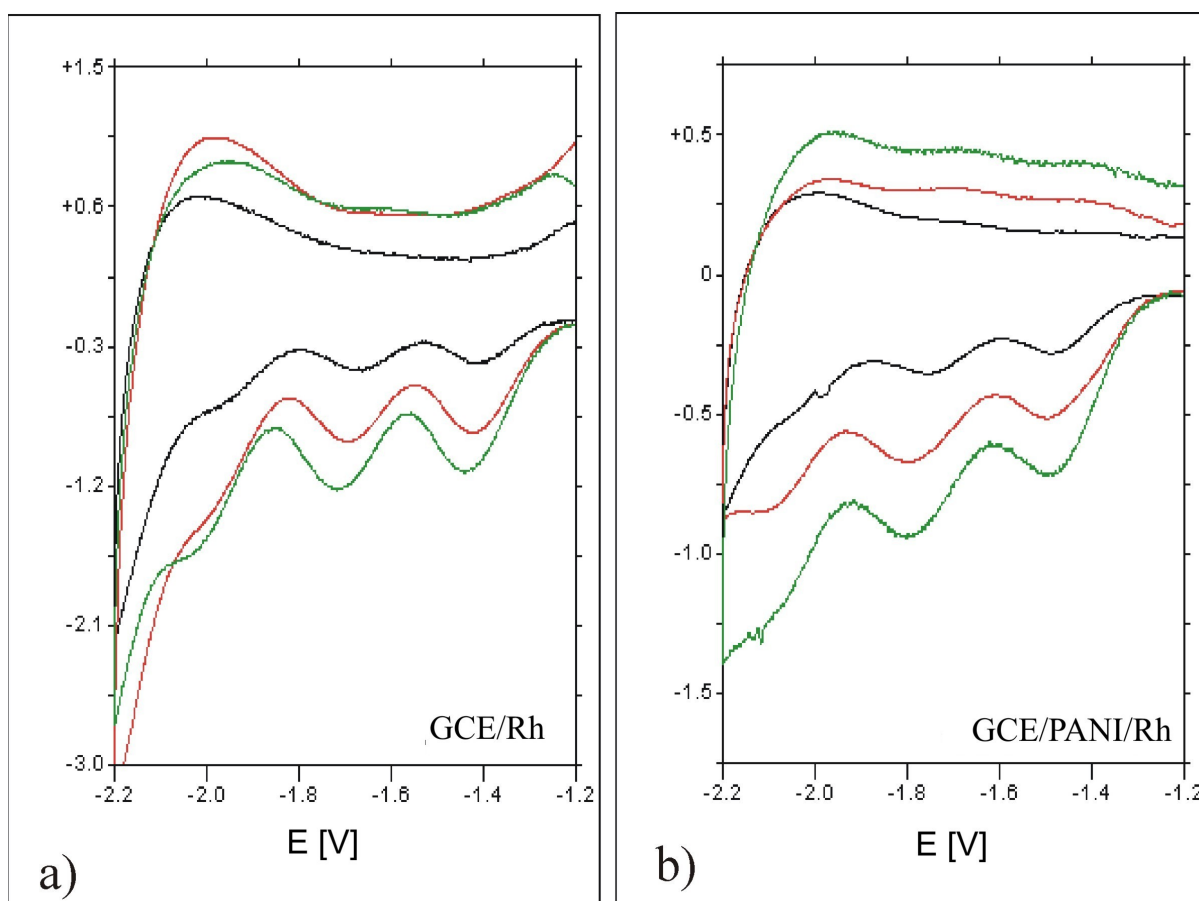


Rys. 89. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w 5 mM roztworze w DMF prowadzonego na elektrodach GCE, GCE/Rh, GCE/PANI/Rh, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s (strzałkami zaznaczono wyraźny rozkład rozpuszczalnika)

Dla elektrody GCE/Rh obydwie fale katodowe są przesunięte w stronę anodową w stosunku do elektrody GCE, natomiast na elektrodzie GCE/PANI/Rh przypadają przy bardziej katodowych potencjałach. Efektu tego nie obserwowano w przypadku dehalogenacji  $\text{CCl}_4$ , natomiast wystąpił on na elektrodzie GCE/PANI/Ru.

Obserwowane dla elektrody GCE/PANI/Rh przesuwanie potencjałów fal katodowych w stronę niższych wartości, może być związane z silnym oddziaływaniem powierzchni elektrody z produktami dehalogenacji heksachlorobenzenu i z nakładaniem się pierwszych etapów dehalogenacji, stąd powstanie szerokich, rozmytych fal.

Na rysunku 90 porównano voltamperogramy zarejestrowane dla elektrod GCE/Rh i GCE/PANI/Rh przy stężeniach heksachlorobenzenu 1 mM, 2,2 mM i 8 mM. Potencjały w granicach błędu przypadają przy tych samych potencjałach.



Rys. 90. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  prowadzonego przy użyciu elektrod a) GCE/Rh i b) GCE/PANI/Rh w roztworach o stężeniu 2 mM, 5 mM i 8 mM w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s

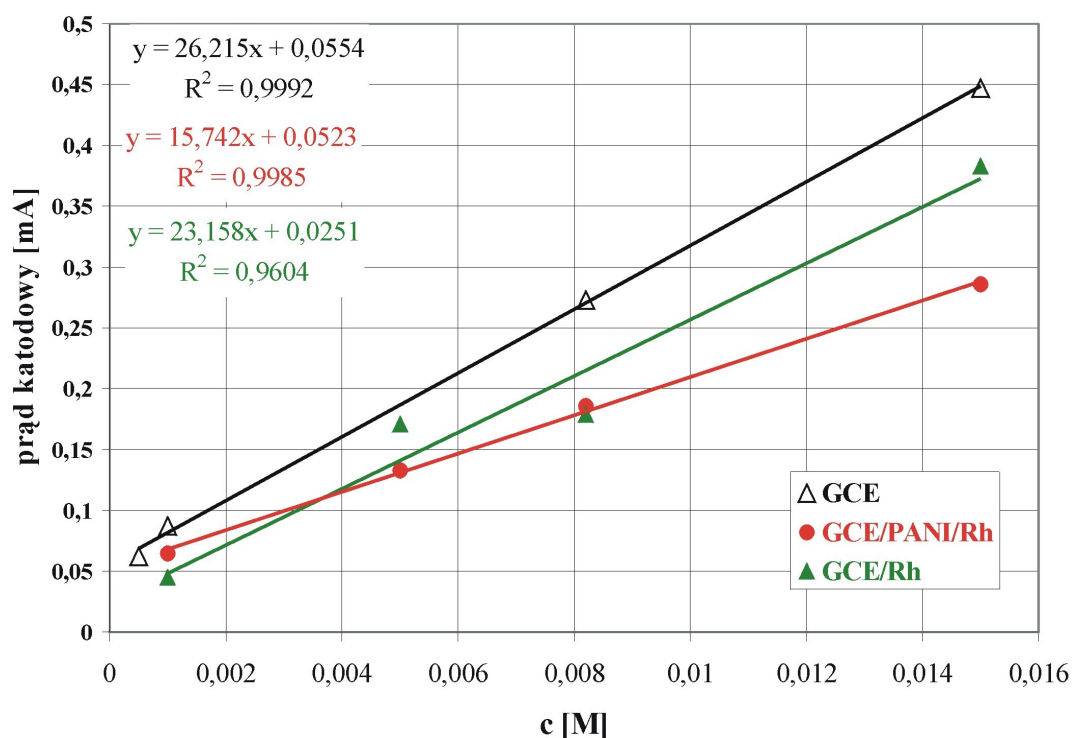
Na podstawie krzywych dekonwolucji odczytano wartości potencjałów fal katodowych w zakresie stężeń od 1 mM do 0,015 M. Wyniki dla elektrod rodowych i z węgla szklanego zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  prowadzonego w zakresie stężeń od 1mM do 0,015 M przy zastosowaniu elektrod GCE, GCE/Rh, GCE/PANI/Rh

Nazwa elektrody	Potencjał fal katodowych [mV]		
	I fala	II fala	III fala
GCE	-1400	-1690	-1980
GCE/Pani/Rh	-1480	-1780	-2080
GCE/Rh	-1430	-1700	-1980

Na rys. 91 przedstawiono wykresy zależności prądów katodowych odpowiadające pikom dla drugiej fali katodowej od stężenia heksachlorobenzenu. Wartości prądów odczytano na podstawie woltamperogramów i skorygowano o wartość tła.



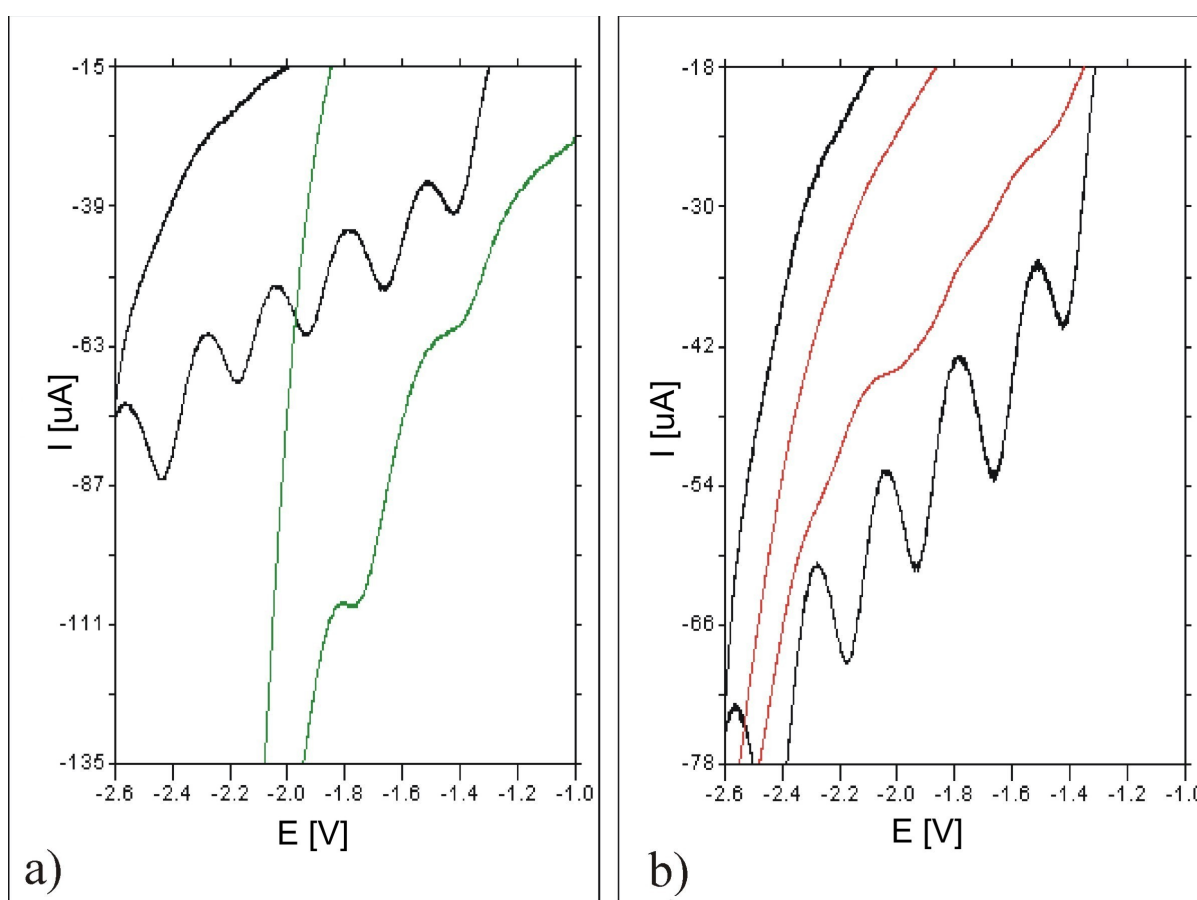
Rys. 91. Zależność prądu pierwszego pików fali katodowej (dla elektrod GCE/Rh, GCE/PANI/Rh) i drugiego (dla GCE), od stężenia heksachlorobenzenu. Proces dehalogenacji prowadzono w zakresie stężeń od 1 mM do 0,015 mM

Na podstawie przebiegu zależności prądu od stężenia można stwierdzić, że w przypadku elektrody GCE/Rh otrzymano największy rozrzut punktów pomiarowych, co może być związane z mniejszą stabilnością tej elektrody w porównaniu z GCE lub GCE/PANI/Rh.

## Elektroda rutenowa- dehalogenacja heksachlorobenzenu

W badaniach stosowano elektrodę rutenową otrzymaną poprzez osadzanie metalu z 0,01M  $\text{RuCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dehalogenację heksachlorobenzenu prowadzono w zakresie stężeń od 0,5 mM do 9 mM przy potencjałach od -1 V do -2,2 V, z szybkością polaryzacji od 100 do 50 mV/s.

Na rys. 92 porównano woltamperogramy i krzywe dekonwolucji zarejestrowane w 1 mM roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w zakresie potencjałów od -1 V do -2,6 V dla elektrody GCE, GCE/PANI/Ru i w zakresie -1 V do -2,4 V dla elektrody GCE/Ru.



Rys. 92. Porównanie woltamperogramów dla procesu dehalogenacji w 1 mM roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  w DMF prowadzonego na elektrodach a) GCE, GCE/Ru i b) GCE i GCE/PANI/Ru, (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV/s).

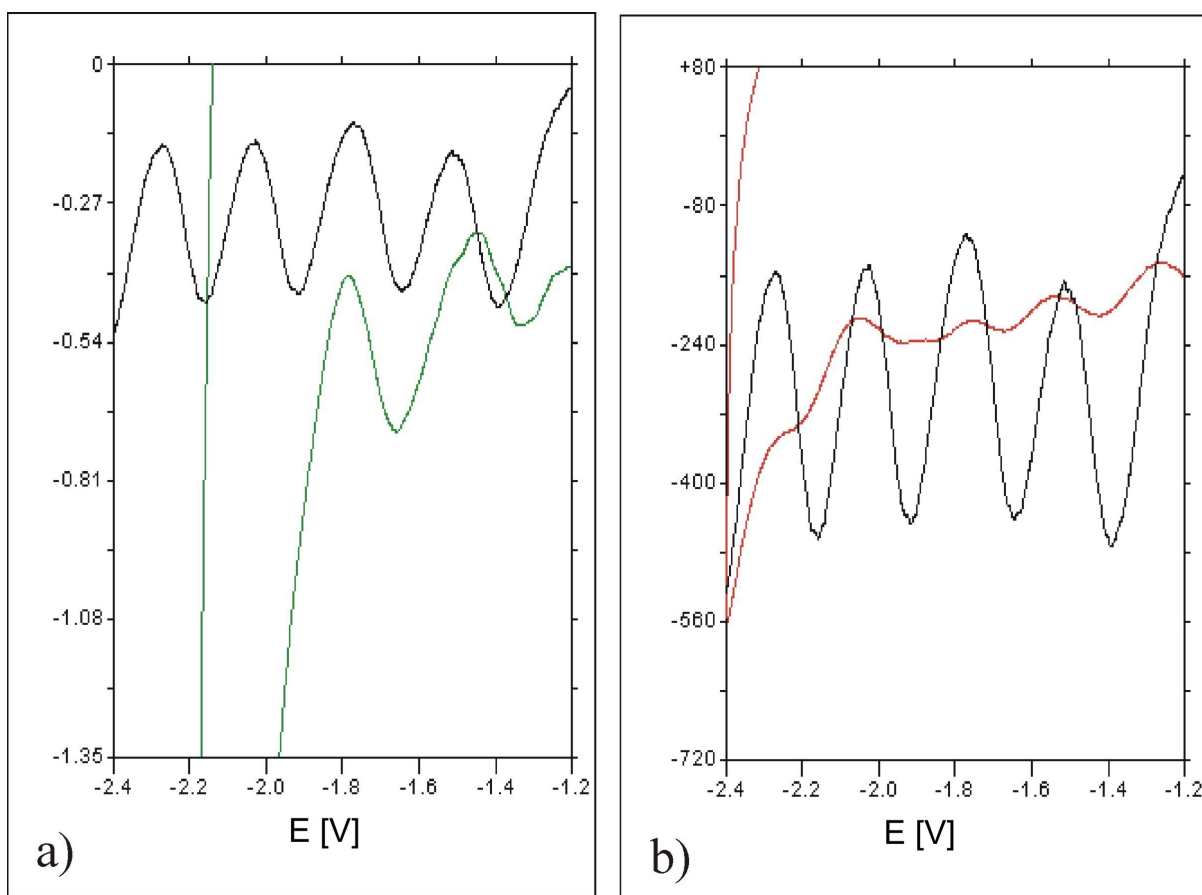
Na rys. 93 porównano krzywe dekonwolucyjne dla procesu dehalogenacji prowadzonego w roztworze o stężeniu 3 mM, w zakresie potencjałów od -1,000 do -2,2 V.

Na woltamperogramach uzyskanych dla elektrody GCE/Ru widoczne są tylko dwa piki, ponieważ poniżej potencjału -1,8 V następuje szybki rozkład dimetyloformamidu. Proces dehalogenacji prowadzony na elektrodzie GCE/Ru przebiega z większą wydajnością



i szybkością niż na węglu szklistym, zwłaszcza w początkowym etapie. W efekcie maksimum piku, w porównaniu z procesem biegnącym na węglu szklistym, jest przesunięte w kierunku potencjałów anodowych o 100 mV. Ruten wykazuje, więc znaczną aktywność w procesie dehalogenacji.

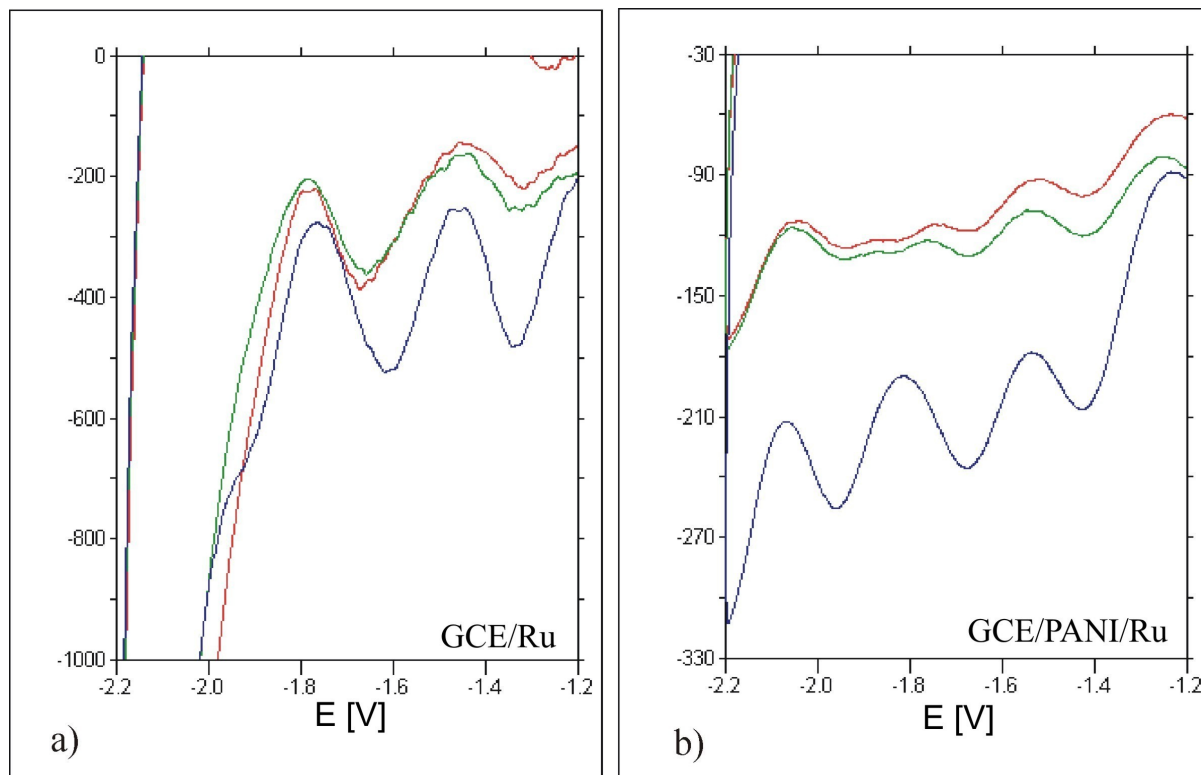
Jak wspomniano wcześniej ruten na polianiline osadzał się w bardzo małych ilościach, w postaci pojedynczych, luźno rozłożonych krystalitów. Jak widać na rysunkach 92 i 93, wydajność procesu dehalogenacji prowadzonej na elektrodzie GCE/PANI/Ru jest niewielka, a powstające na voltamperogramach piki są rozmyte i słabo wykształcone.



Rys. 93. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodach a) GCE/Ru i b) GCE/PANI/Ru w 2 mM roztworze  $C_6Cl_6$  w DMF, (szybkość polaryzacji  $v=100$  mV)

Elektroaktywna powierzchnia rodu na elektrodzie GCE/PANI/Ru jest znacznie mniejsza niż na elektrodzie GCE/Ru. Wartości prądów fal katodowych na voltamperogramie dehalogenacji prowadzonej na elektrodzie GCE/PANI/Ru są dużo mniejsze niż dla elektrody GCE/Ru, co potwierdza małą ilość osadzonego rutenu. Ruten osadzony w postaci małych krystalitów, co można zaobserwować na zdjęciu SEM (rys. 44 i 45), powoduje znaczne odsłonięcie powierzchni polianiliny i umożliwia adsorpcję cząsteczek depolaryzatora lub produktów jego redukcji, stąd powstanie słabo wykształconych nakładających się na siebie fal katodowych.

Rys. 94 przedstawia krzywe dekonwolucji dla elektrod rutenowych w roztworach o stężeniu  $C_6Cl_6$  1 mM, 2 mM i 3 mM w DMF. Potencjały fal katodowych, w tym zakresie stężeń, przypadają przy tych samych wartościach.



Rys. 94. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  w DMF prowadzonej na elektrodach A) GCE/Ru i B) GCE/PANI/Ru w roztworze o stężeniu 1 mM, 2 mM i 3 mM, (szybkość polaryzacji  $v=50$  mV/s)

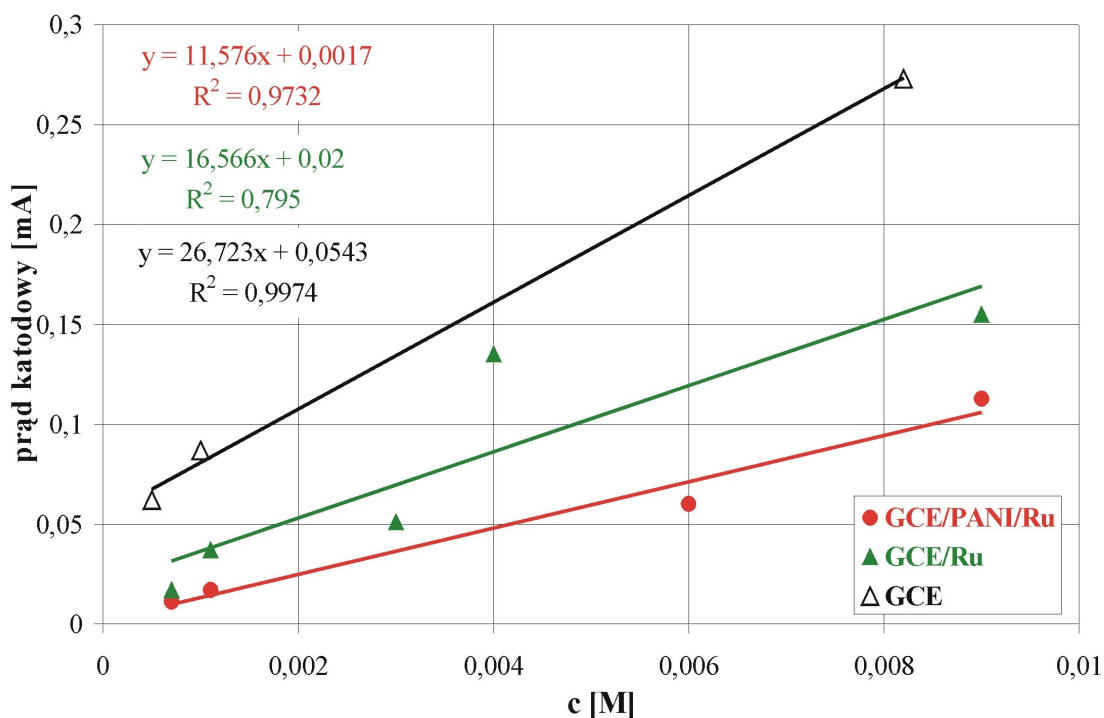
Z krzywych dekonwolucji zarejestrowanych dla heksachlorobenzenu, w zakresie stężeń od 0,5 mM do 9 mM, odczytano potencjały fal katodowych. Wartości zestawiono w tabeli 13 i porównano z potencjałami dehalogenacji heksachlorobenzenu dla elektrody węglowej.

Tabela 13

Potencjały fal katodowych dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  prowadzonego w zakresie stężeń od 0,5 mM do 9 mM przy zastosowaniu elektrod GCE, GCE/Ru, GCE/PANI/Ru

Nazwa elektrody	Potencjał fal katodowych [mV]					
	I fala	II fala	III fala	IV fala	V fala	VI fala
GCE/Pani/Ru	-1430	-1670	-1950	-2200	-	-
GCE/Ru	-1340	-1600	-1910	-	-	-
GCE	-1430	-1690	-1980	-2225	-2470	-2760

Na podstawie woltamperogramów zarejestrowanych na elektrodach rutenowych podczas dehalogenacji w roztworach heksachlorobenzenu o stężeniu od 0,5 do 9 mM odczytano prądy katodowe dla pików drugiej fali katodowej. Po odjęciu tła wykreślono zależność prądu katodowego od stężenia heksachlorobenzenu. Otrzymane zależności przedstawia rys. 95.



Rys. 95. Zależność prądów katodowych od stężenia dla drugiej fali katodowej procesu dehalogenacji heksachlorobenzenu prowadzonego przy użyciu elektrod: GCE, GCE/Ru, GCE/PANI/Ru

Jak widać w przypadku elektrod metalicznych uzyskano znaczny rozrzut punktów pomiarowych, co związane jest z faktem niecałkowitego pokrycia podłoża węglowego lub polimerowego rutenem.

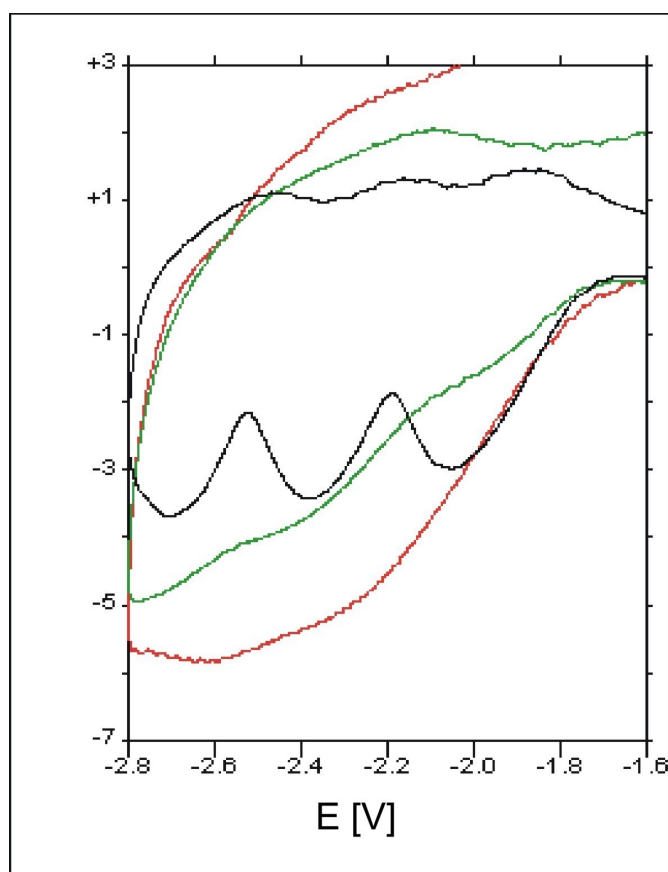
### Elektroda platynowa - dehalogenacja tetrachlorobenzenu

Na elektrodach platynowych prowadzono dehalogenację tetrachlorobenzenu w zakresie stężeń od 7 mM do 0,05 M, w przy potencjałach od -1000 do -2800 mV, z szybkością przemiatania 100 mV/s.

Na rysunku 96 porównano krzywe dekonwolucji zarejestrowane w roztworze C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> o stężeniu 0,014 M w DMF, na elektrodach platynowych i na węglu szklistym. Jak widać na wykresach krzywych dekonwolucji, dla elektrod platynowych nie powstają wyraźnie wykształcone piki, wskazujące na odszczepianie poszczególnych atomów chloru.

Powierzchnia wykresu zarejestrowanego dla elektrody GCE/PANI/Pt jest wprawdzie większa niż dla elektrody węglowej, jednak efekt ten jest związany z nakładaniem się na proces dehalogenacji efektu związanego z rozkładem dimetyloformamidu.

Przy stężeniach poniżej 0,01 M na woltamperogramach dehalogenacji prowadzonej na elektrodach platynowych nie rejestrowano żadnych fal. Przy stężeniu 0,014 M, dla elektrody GCE powstają trzy szerokie fale katodowe, co jest wynikiem nakładania się kolejnych etapów dehalogenacji. Stąd przesuwanie potencjałów pików. Efekt ten był dyskutowany w rozdziale 10.1.



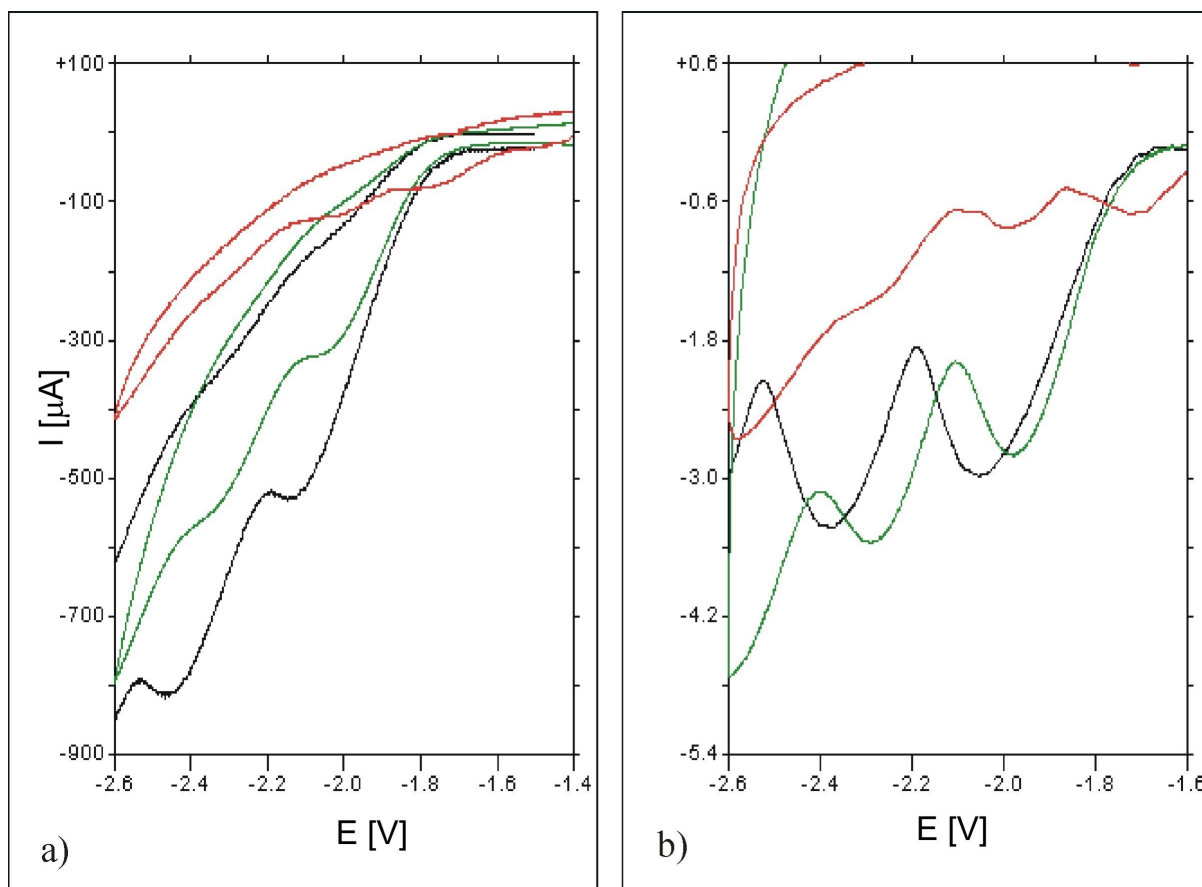
Rys. 96. Porównanie krzywych dekonwolucji C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> w roztworze o stężeniu 0,014 M dla elektrody GCE, GCE/PANI/Pt i GCE/Pt

### Elektroda rodowa

Elektrody modyfikowane rodem GCE/Rh i GCE/PANI/Rh testowano w procesie dehalogenacji tetrachlorobenzenu w zakresie stężeń od 0,5 mM do 0,02 M, przy potencjałach od -1000 do -2600 mV, z szybkością polaryzacji 100 lub 50 mV/s. Zastosowano elektrody z rodem, który osadzano z 0,01 M roztworu RhCl<sub>3</sub>, 0,1 M względem NaCl w 0,1 M roztworze HCl.

Rys. 97 przedstawia woltamperogramy zarejestrowane dla procesu dehalogenacji C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> prowadzonego w roztworze o stężeniu 0,02 M w DMF na elektrodach GCE,

GCE/Rh i GCE/PANI/Rh. Na woltamperogramie dla elektrody GCE/Rh powstają dwie fale katodowe, przy czym druga fala katodowa jest zniekształcona przez efekt związany z rozkładem rozpuszczalnika. Dla elektrody GCE/PANI/Rh, na krzywej dekonwolucji (rys. 89b) widoczne są trzy fale katodowe. Można również zauważyć, że przy potencjale około -2,2 V rozpoczyna się rozkład rozpuszczalnika, dlatego przy mniejszych stężeniach tetrachlorobenzenu trzecia fala nie jest rejestrowana, ponieważ jest przysłonięta przez efekt związany z rozkładem dimetyloformamidu.



Rys. 97. Porównanie a) woltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji zarejestrowanych w 0,02 M roztworze tetrachlorobenzenu na elektrodach GCE, GCE/Rh i GCE/PANI/Rh, (szybkość polaryzacji 100mV/s)

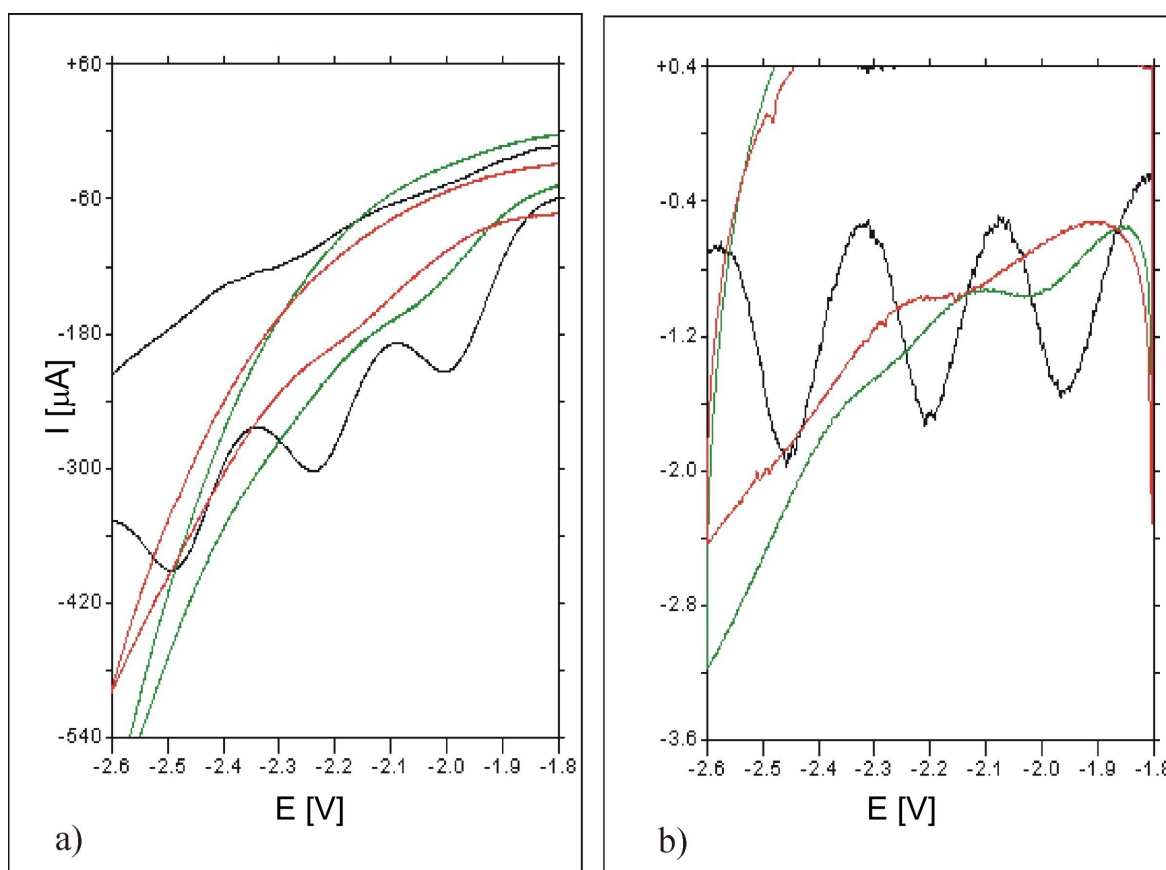
Mimo znacznie niższych prądów uzyskanych dla elektrody GCE/PANI/Rh, co świadczy o mniejszej ilości osadzonego rodu w porównaniu z elektrodą GCE/Rh, obserwuje się przesunięcie anodowe pików fal katodowych w stosunku do elektrody GCE i GCE/Rh. Efekt ten świadczy o większej elektroaktywności rodu osadzonego na polianilinie.

Nakładanie się efektu rozkładu rozpuszczalnika na proces dehalogenacji nie pozwala na jednoznaczne określenie wielkości prądów katodowych fal oraz potencjałów dla poszczególnych etapów dehalogenacji.

## Elektroda z rutenowa

W procesie dehalogenacji tetrachlorobenzenu zastosowano elektrody z rutenem osadzonym z 0,01M roztworu  $\text{RuCl}_3$  w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dehalogenację  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$  prowadzono w zakresie stężeń od 0,5 mM do 6 mM w roztworze DMF, w zakresie potencjałów od -1,8 V do -2,6 V, przy szybkości polaryzacji 100 mV.

Na rysunku 98 porównano voltamperogramy i krzywe dekonwolucyjne dla dehalogenacji 3 mM roztworu  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$  w DMF, na elektrodach GCE, GCE/Ru i GCE/PANI/Ru. Na voltamperogramie powstają dwie słabo wykształcone fale katodowe. Można również zauważyć gwałtowny wzrost prądu katodowego przy potencjałach około -2,2 V dla elektrody GCE/Ru i -2,3 V dla elektrody GCE/PANI/Ru, związany z rozkładem rozpuszczalnika.



Rys. 98. Porównanie a) voltamperogramów i b) krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodach GCE, GCE/Ru i GCE/PANI/Ru w 5 mM roztworze  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$  w DMF, szybkość polaryzacji  $v=100$  mV

Mała ilość osadzonego metalu nie pozwala na uzyskanie dobrze wykształconych pików katodowych. Nierównomierne pokrycie polianiliny rutenem będzie sprzyjało adsorpcji produktów dehalogenacji stąd fale uzyskane dla elektrody GCE/PANI/Rh są szerokie

i przesunięte w stronę katodową w stosunku do elektrody GCE i GCE/Ru. Dodatkowo rozkład rozpuszczalnika utrudnia zarejestrowanie lepszych woltamperogramów.

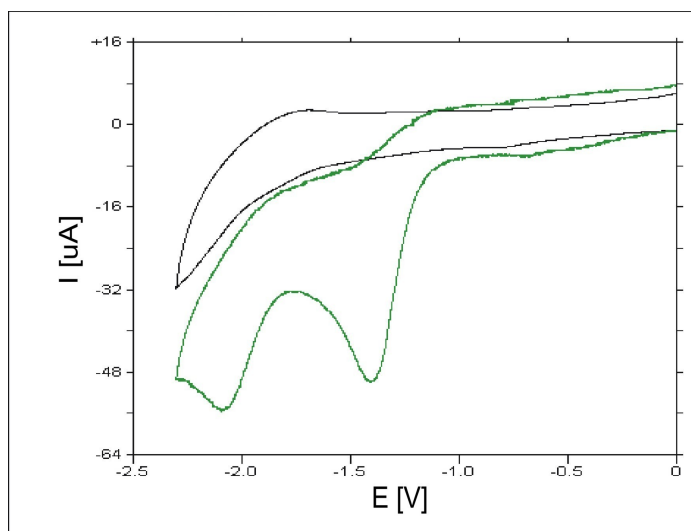
### 10.3. Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki badań dehalogenacji na elektrodach metalicznych wskazują na większą złożoność procesu niż na elektrodach węglowych, wynikającą z katalitycznego działania metali. Na proces dehalogenacji może nakładać się proces rozkładu rozpuszczalnika, w którym podobnie jak w procesie redukcji chlorowcopochodnej ujawnia się efekt katalityczny.

#### Rozkład rozpuszczalnika

Na rys. 99 przedstawiono przykładowe woltamperogramy i krzywe dekonwolucji otrzymane na elektrodzie GCE w roztworze DMF z elektrolitem podstawowym, w nieobecności chlorowcopochodnej oraz po jej dodaniu.

Jak widać krzywa woltamperometryczna zarejestrowana na elektrodzie węglowej w rozpuszczalniku bez chlorowcopochodnej zawiera się w zakresie prądów od  $-2,6 \mu\text{A}$  do  $-4,7 \mu\text{A}$ . Rozkład DMF rozpoczyna się przy potencjale  $-2,0 \text{ V}$  i jak widać w niewielkim stopniu wpływa na kształt woltamperogramu procesu dehalogenacji.

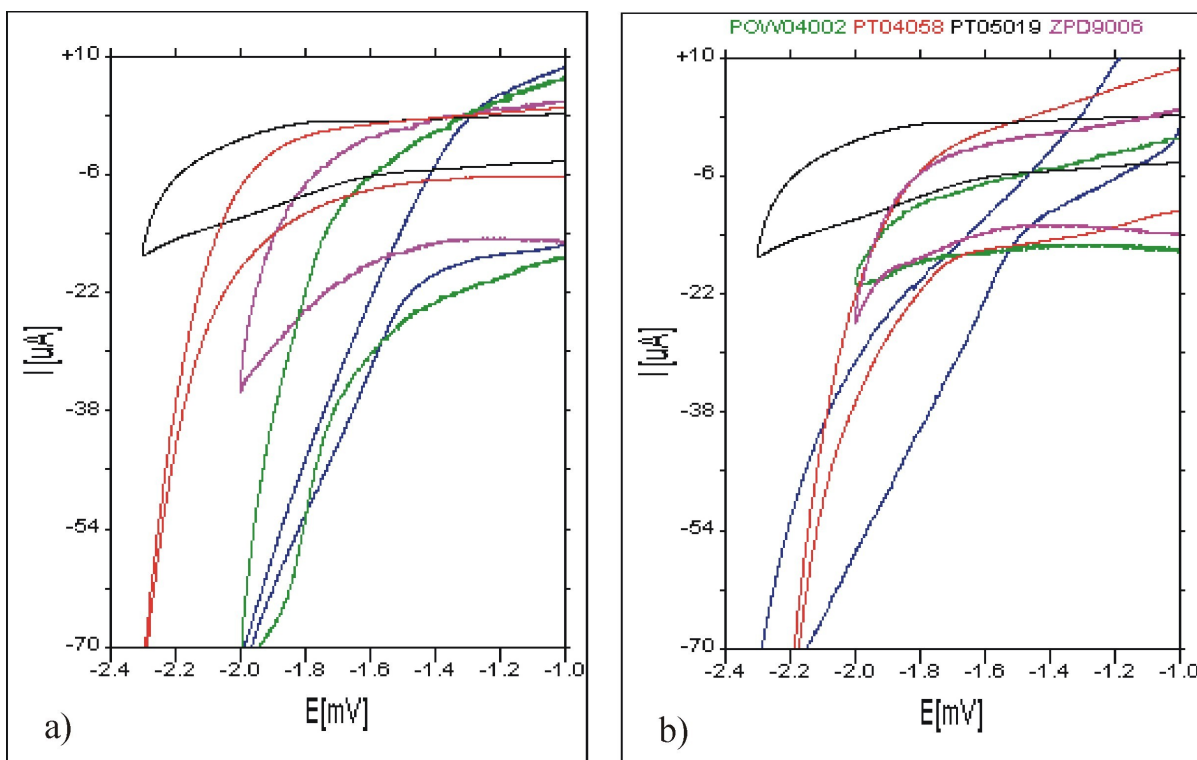


Rys. 99. Porównanie woltamperogramów zarejestrowanych dla elektrody GCE w DME z elektrolitem podstawowym oraz w roztworze zawierającym  $2 \text{ mM CCl}_4$

Na rys. 100 zestawiono woltamperogramy zarejestrowane w rozpuszczalniku z elektrolitem podstawowym dla elektrod metalicznych osadzonych na węglu szklanym oraz

dla elektrody GCE. Gwałtowny wzrost prądu katodowego obserwowany w dimetyloformamidzie, bez obecności chlorowcopochodnej, świadczy o rozkładzie rozpuszczalnika. Jak widać na rys. 100, w zależności od rodzaju metalu, proces rozkładu rozpoczyna się przy różnych potencjałach i przebiega z różną intensywnością. Na elektrodzie rodowej rozkład rozpuszczalnika rozpoczyna się przy potencjale -1,47 V, dla rutenowej przy -1,6 V, dla palladowej -1,65 V, dla platynowej przy -1,9 V.

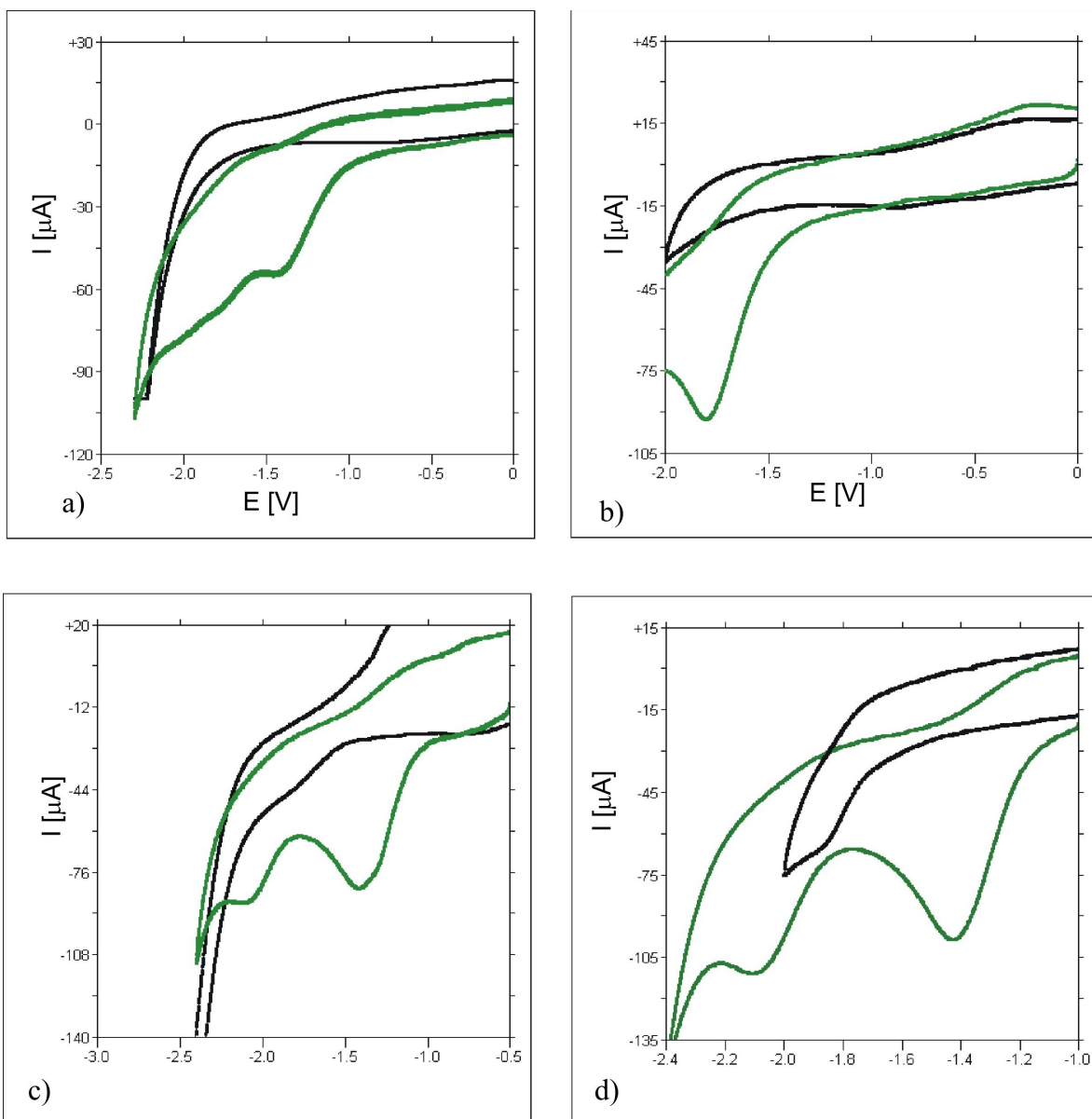
Gdy metal jest osadzony na polianiline potencjał rozkładu jest przesunięty w stronę anodową o około 20 do 50 mV.



Rys. 100. Porównanie woltamperogramów zarejestrowanych w DMF z elektrolitem podstawowym, dla elektrod: a) GCE oraz GCE/Pt, GCE/Pd, GCE/Rh, GCE/Ru i dla elektrod b) GCE oraz GCE/PANI/Pt, GCE/PANI/Pd, GCE/PANI/Rh, GCE/PANI/Ru

Na rys. 101 zestawiono woltamperogramy zarejestrowane w DMF w obecności chlorowcopochodnej i bez jej dodatku, dla poszczególnych elektrod metalicznych osadzonych na węglu szklanym. Dla przykładu wybrano woltamperogramy, gdy proces dehalogenacji był prowadzony w 4 mM roztworze  $\text{CCl}_4$  w DMF.





Rys. 101. Woltamperogramy zarejestrowane w DMF (kolor czarny) i w 4 mM  $\text{CCl}_4$  (kolor zielony), dla elektrod z metalem osadzonym na węglu szklistym, a) GCE/Pt, b) GCE/Pd, c) GCE/Rh, d) GCE/Ru, szybkość polaryzacji 100mV/s.

Jak widać na rys. 101 rozkład DMF ma wpływ na kształt krzywej dehalogenacji, zwłaszcza dla elektrod Rh i Ru.

W zależności od rodzaju elektrody, rozkład rozpuszczalnika rozpoczyna się przy różnych potencjałach. Fakt ten wskazuje, że elektrody różnią się zarówno ilością jak również rodzajem centrów aktywnych odpowiedzialnych za proces elektrokatalityczny. Uzyskane wyniki badań wykazały, że po dodaniu chlorowcopochodnej efekt rozkładu rozpuszczalnika jest mniejszy dla elektrod metalicznych osadzonych na polianiline.

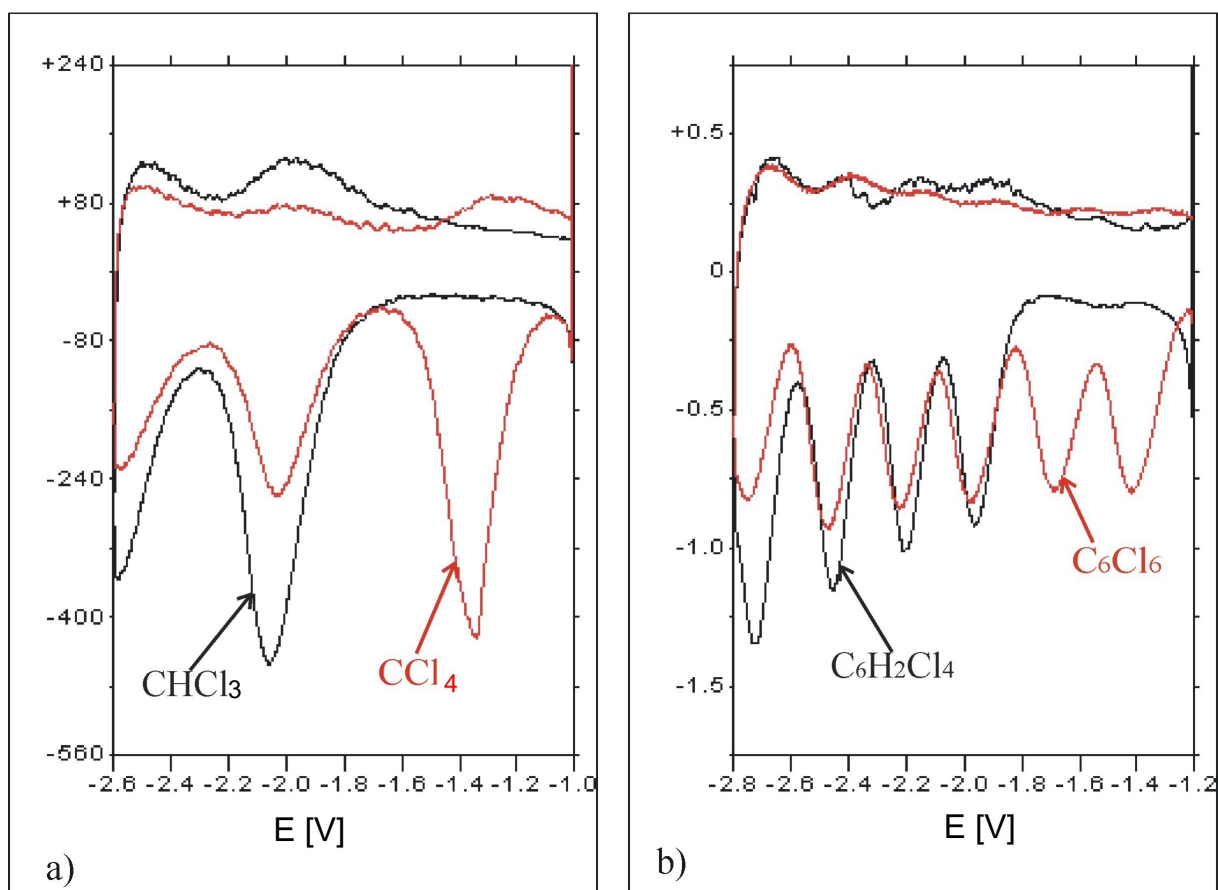
### Proces dehalogenacji na węglu szklistym

Uzyskane woltamperogramy i krzywe dekonwolucji ilustrujące przebieg dehalogenacji  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  i  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$  na elektrodzie z węgla szklanego można uznać za modelowe.

Na rys. 102 przedstawiono przykładowe woltamperogramy procesu dehalogenacji  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  i  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ , uzyskane na elektrodzie GCE. Jak widać proces dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  rozpoczyna się przy potencjale  $-1,1$  V. W miarę wzrostu potencjału katodowego wzrasta prąd katodowy świadczący o zachodzeniu procesu odszczepiania pierwszego atomu chloru. Przy potencjale  $-1,35$  V pik osiąga maksimum. Przy dalszym wzroście potencjału wykształca się kolejny pik związany z odszczepieniem drugiego atomu chloru (rys. 102a).

Jak widać na rys.102b liczba pików, związana z dehalogenacją heksachlorobenzenu i tetrachlorobenzenu, odpowiada kolejno odszczepianym atomom chloru. W przypadku dehalogenacji tetrachlorometanu na woltamperogramie powstają trzy piki a dla trichlorometanu dwa. Poniżej potencjału  $-2,8$  V nie prowadzono badań ze względu na rozkład rozpuszczalnika. Analizując kształt woltamperogramów chloropochodnych metanu, można zauważyć, że powierzchnia pierwszej fali katodowej, w przypadku obu związków, jest większa od następnych fal. Efekt ten wskazuje na nachodzenie na siebie dwóch pierwszych etapów dehalogenacji. Badania chromatograficzne potwierdzają tę hipotezę. Po elektrolizie tetrachlorometanu prowadzonej na elektrodach GCE przy potencjale pierwszej fali katodowej, w produktach rozkładu znajdował się zarówno trichloro- jak również dichlorometan.

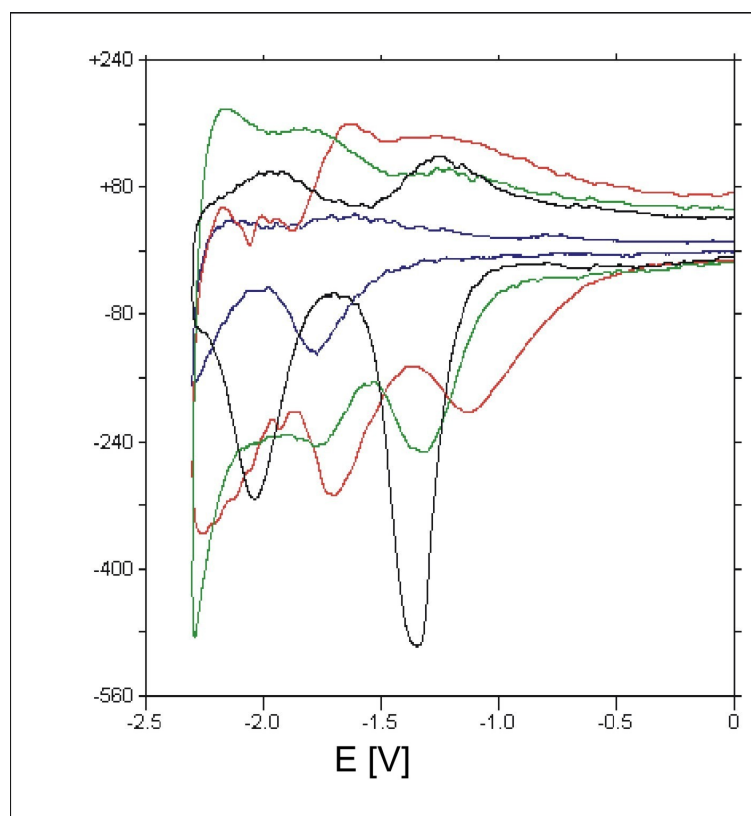
Jak widać na rys. 102 a i b woltamperogramy dla  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$  pokrywają się z woltamperogramami dla  $\text{CCl}_4$  i  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , co w pełni potwierdza fakt, że przy określonych potencjałach następuje odszczepianie atomu chloru z określonych chlorowcopochodnych. Brak efektu dehalogenacji  $\text{CHCl}_3$  do potencjału  $-1,6$  V wskazuje, że dopiero przy bardziej ujemnych potencjałach następuje redukcja cząsteczki i odszczepianie atomu chloru. Potencjał ten odpowiada potencjałowi odszczepienia atomu chloru z rodnika  $\text{CHCl}_2^\bullet$  w procesie dehalogenacji tetrachlorometanu.



Rys. 102. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodzie z węgla szklanego (GCE), w 4 mM roztworach  $C_6Cl_6$  i  $C_6H_2Cl_4$  w DMF, szybkość polaryzacji 100 mV/s

### Efekt katalityczny na elektrodach platynowych o różnej teksturze powierzchni

Na elektrodach metalicznych proces dehalogenacji przebiega odmiennie. Na rys. 103 przedstawiono przykładowe woltamperogramy dehalogenacji prowadzonej na elektrodach: GCE, z litej Pt, z platyną osadzoną na podłożu z węgla szklanego i na polianilinie. Jak widać powierzchnie pików katodowych dla poszczególnych elektrod platynowych różnią się znacznie, co związane jest z rozwinięciem elektroaktywnej powierzchni, która wpływa na wydajność reakcji.



Rys. 103. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodach:

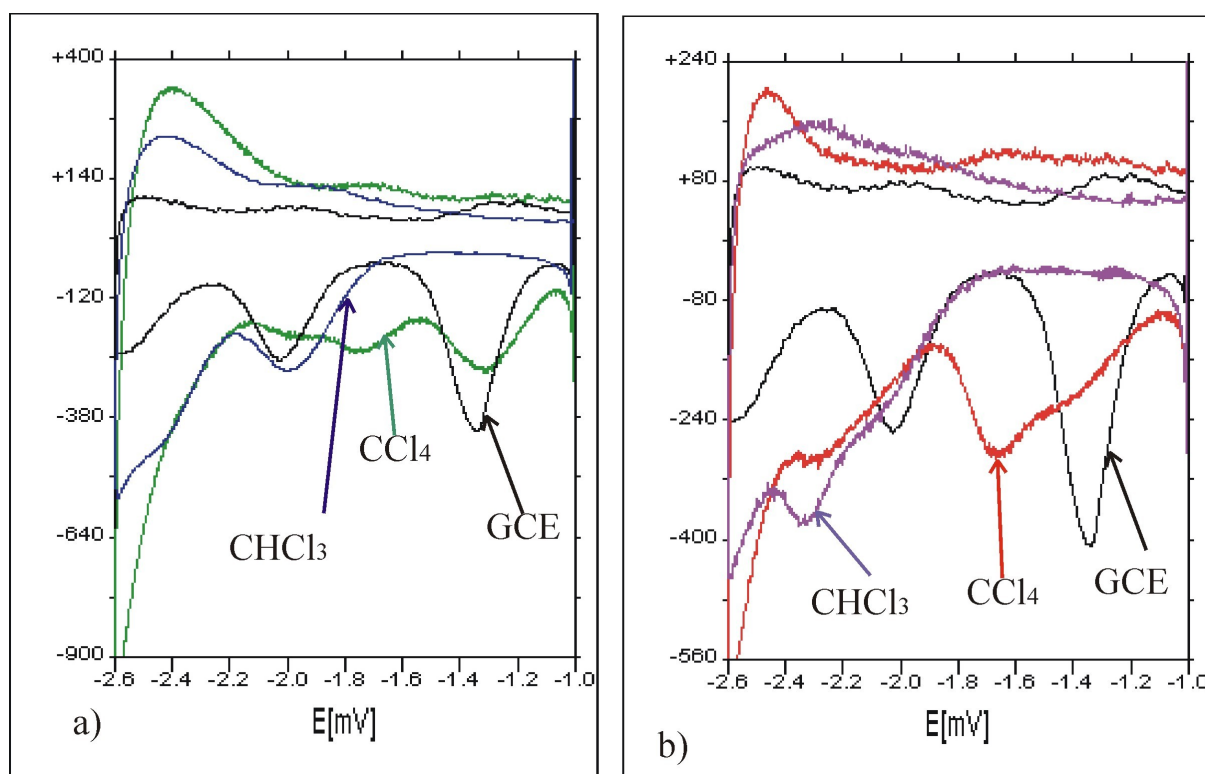
GCE, Pt litej, GCE/Pt, GCE/PANI/Pt w 4 mM roztworach  $\text{CCl}_4$  w DMF, szybkość polaryzacji 100 mV/s

Różnice obserwuje się również w przebiegu procesu dehalogenacji. Proces dehalogenacji na elektrodzie GCE/PANI/Pt rozpoczyna się znacznie wcześniej niż na elektrodzie GCE, bo już przy potencjale -0,5 V, natomiast na elektrodzie GCE przy -1,0 V. Minimum pierwszej fali katodowej jest przesunięte w stronę anodową o 190 mV. Na Pt osadzonej na węglu szklistym proces również rozpoczyna się wcześniej, jednak różnica położenia maksimum pików wynosi tylko 50 mV. Natomiast na elektrodzie z litej platyny proces rozpoczyna się przy potencjale -1,3 V, ale maksimum tego piku powstaje dopiero przy -1,77 V. Praktycznie przy tym samym potencjale przypada maksimum drugiego piku gdy dehalogenacja jest prowadzona na elektrodzie GCE/Pt i GCE/PANI/Pt. Znacznie gorzej wykształcone piki i rozmycie fal katodowych, w przypadku elektrod platynowych, świadczą o równoczesnym odrywaniu kolejnych atomów chloru.

Procesy dehalogenacji na elektrodach platynowych przebiegają, zatem odmiennie, niż na elektrodzie z węgla szklistego, co wynika z faktu, że w przypadku elektrod platynowych mamy do czynienia z silniejszym efektem elektrokatalitycznym. Różnice w przebiegu voltamperogramów dla poszczególnych elektrod platynowych oraz potencjału maksimum piku wskazują, że powierzchnie powyższych elektrod posiadają różną ilość centrów

o zróżnicowanej aktywności. W czasie osadzania platyny następuje wykształcenie się polikryształitów, których powierzchnie mają różne wskaźniki. Będzie, więc występować różna ilość krawędzi, naroży, które stanowią potencjalne centra aktywne. Szczególnie widać to w przypadku platyny osadzonej na polianilinie, która posiada największą powierzchnię o bardzo zróżnicowanej teksturze. (rys. 54)

Rys. 104 przedstawia porównanie wykresów dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$  dla elektrod platynowych osadzonych na podłożu GCE lub PANI w zakresie potencjałów od -1000 do -2600 mV.



Rys. 104. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji prowadzonego na elektrodach a) GCE/Pt w 2 mM roztworach  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$ , oraz b) GCE/PANI/Pt 2 mM roztworach  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CHCl}_3$  w DMF.

Woltamperogramy uzyskane dla elektrod platynowych porównano z woltamperogramem otrzymanym w 4 mM  $\text{CCl}_4$  na elektrodzie węglowej (szybkość polaryzacji 100 mV/s)

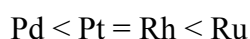
Jak widać na rysunku 104 a proces dehalogenacji  $\text{CHCl}_3$  na elektrodzie GCE/Pt, przebiega podobnie jak na elektrodach z węgla szklanego. Proces rozkładu  $\text{CHCl}_3$  rozpoczyna się przy potencjale -1,75 V i wykształca się pik przy potencjale -2,1 V. Drugi pik jest przesłaniany przez rozkład dimetyloformamidu. Natomiast odszczepienie pierwszego i drugiego atomu chloru z  $\text{CCl}_4$  następuje przy znacznie niższym potencjale.

Na elektrodzie GCE/PANI/Pt proces jest bardziej złożony. Dehalogenacja  $\text{CHCl}_3$  rozpoczyna się przy potencjale  $-1,7 \text{ V}$  i prawdopodobnie następuje niemal jednoczesne odszczepienie dwóch atomów chloru.

Badania chromatograficzne roztworu, po elektrolizie  $\text{CCl}_4$ , prowadzonej przy potencjale związanym z pierwszym etapem dehalogenacji wykazały obecność obydwu produktów rozkładu tetrachlorometanu:  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Wynik ten potwierdza nakładanie się dwóch pierwszych etapów dehalogenacji  $\text{CCl}_4$  oraz wskazuje, że pierwszy etap dehalogenacji jest dość powolny.

### Zależność procesu dehalogenacji od rodzaju elektrody metalicznej

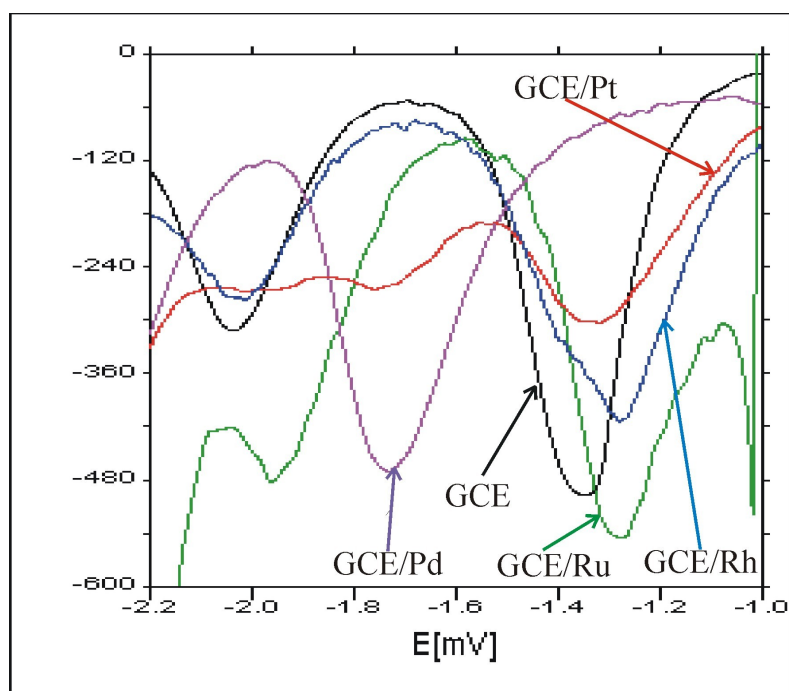
Przebieg dehalogenacji różni się w zależności od zastosowanych metali. Wybrane metale należą do grupy metali wysokotopliwych 4d i 5d, wykazujących dużą aktywność katalityczną. Posiadają wysoką zdolność polaryzacyjną, wynikającą z dużego ładunku jądra, słabiej ekranowanego przez powłoki elektronowe oraz znaczną liczbę elektronów d. Biorąc pod uwagę wielkość promieni metalicznych, zdolność polaryzacyjną, czy energię wiązań elektronów w zrębach jonowych, która to wielkość była dyskutowana w pracach [171], metale te powinny mieć bardzo podobne właściwości katalityczne. Uwzględniając powyższe parametry i energię wiązań metalicznych można przypuszczać, że ich aktywność powyższych metali powinna rosnąć od Pd do Ru



Uzyskane wyniki badań dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych wskazują, że aktywność testowanych elektrod metalicznych układa się podobnie. Na rys. 98 porównano fragmenty krzywych dekonwolucji uzyskanych na podstawie woltamperogramów dehalogenacji tetrachlorometanu na poszczególnych elektrodach, gdy proces był prowadzony na elektrodach metalicznych.

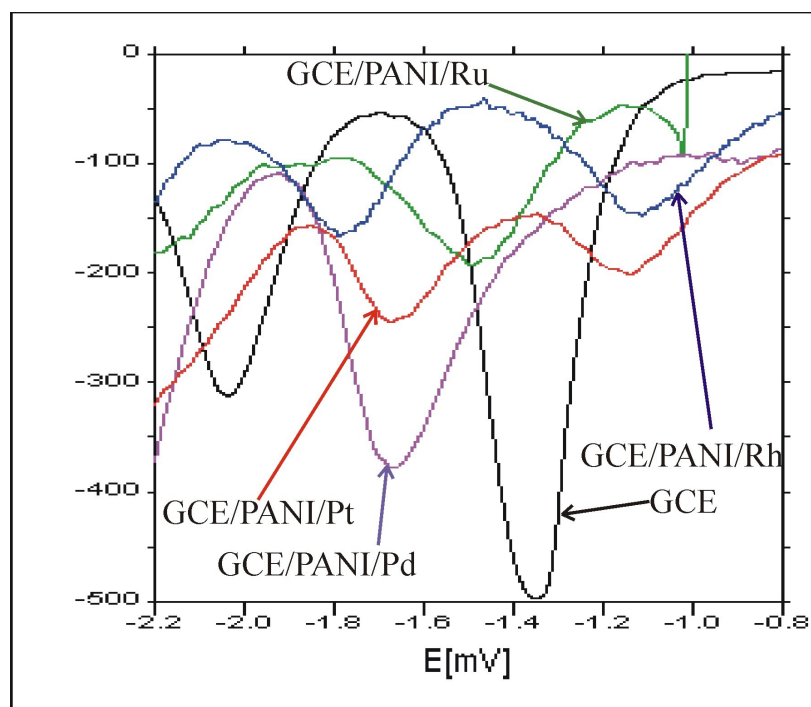
Jak widać na rysunku 105 proces dehalogenacji przebiegający na elektrodach metalicznych osadzanych na węglu szklistym przebiega podobnie, chociaż rozpoczyna się przy różnych potencjałach. Również minima pików są przesunięte względem siebie.

Odmienne przebiegi procesu i najmniejszą aktywność obserwuje się dla elektrody palladowej.



Rys. 105. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 4 mM CCl<sub>4</sub>, gdy proces prowadzono na elektrodach a) GCE, GCE/Pt, GCE/Pd, GCE/Rh, GCE/Ru

Proces dehalogenacji prowadzony na elektrodzie GCE/Pd rozpoczyna się przy potencjale -1,2 V. W pobliżu potencjału -1,3 V powinno następować oderwanie pierwszego atomu chloru natomiast na elektrodzie palladowej wydajność przy tym potencjale jest jeszcze niewielka. Maksimum pierwszego rozszerzonego piku przypada przy potencjale -1,7 V. Potencjał ten dla elektrody GCE/Pt odpowiada eliminacji drugiego atomu chloru na elektrodzie, co wskazuje, że na elektrodzie palladowej proces dehalogenacji przebiega przy wyższych potencjałach i następuje równoczesne oderwanie pierwszego i drugiego atomu chloru. Biorąc pod uwagę powierzchnię pików związanych z odrywaniem pierwszego i drugiego atomu chloru proces na elektrodzie GCE/Pd przebiega z dobrą wydajnością.



Rys. 106. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 4 mM  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , gdy proces prowadzono na elektrodach b) GCE, GCE/PANI/Pt, GCE/PANI/Pd, GCE/PANI/Rh, GCE/PANI/Ru

Analizując wartości prądu w początkowym okresie procesu dehalogenacji (rys. 105) oraz potencjały i prądy przy pierwszej fali katodowej można stwierdzić, że aktywność poszczególnych elektrod wzrasta od platyny do rutenu, a więc zgodnie z właściwościami powyższych metali.

Podobne wyniki uzyskano dla elektrod metalicznych osadzonych na polianilinie, które zestawiono na rysunku 106. Dzięki znacznemu rozwinięciu i uzyskaniu bardziej aktywnej powierzchni metali przez ich osadzenie na polianilinie, proces dehalogenacji rozpoczyna się przy wyższych potencjałach, przy czym najbardziej aktywna jest Pt a nieco mniej Rh. W związku z trudnościami otrzymania zwartej warstwy właściwej rutenu na polianilinie, trudno na podstawie uzyskanych wyników określić aktywność elektrody rutenowej.

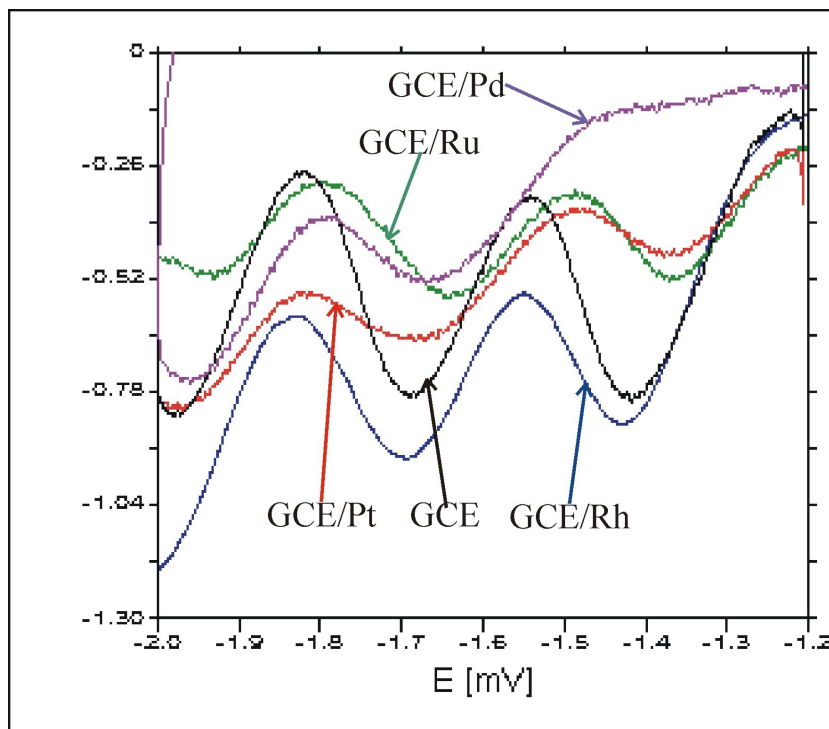
Przebieg procesu dehalogenacji na elektrodzie GCE/PANI/Pd jest podobny jak dla GCE/Pd. Pierwszy pik dehalogenacji dla elektrody GCE/PANI/Pd obejmuje dwa pierwsze etapy procesu.

Efekt elektrokatalityczny elektrod metalicznych jest również widoczny w przypadku dehalogenacji  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ .

Na rysunku 107 porównano krzywe dekonwolucji zarejestrowane dla poszczególnych elektrod w roztworze  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  o tym samym stężeniu 4 mM.



Elektroda GCE/Pd zachowuje się podobnie jak podczas dehalogenacji tetrachlorometanu. Proces rozpoczyna się przy potencjale -1,3 V. Przy tym potencjale dla innych badanych elektrod, na woltamperogramie pojawia się pierwsza fala katodowa, natomiast dla palladu proces dehalogenacji zachodzi z bardzo małą wydajnością.



Rys. 107. Porównanie krzywych dekonwolucji dla procesu dehalogenacji w 4 mM  $C_6Cl_6$ , gdy proces prowadzono na elektrodach GCE, GCE/Pt, GCE/Pd, GCE/Rh, GCE/Ru

Na elektrodach platynowej i rodowej proces rozpoczyna się przy potencjałach wyższych niż na pozostałych elektrodach, przy czym elektroda GCE/Pt wykazuje większą aktywność niż GCE/Ru, w odszczepianiu kolejnych atomów chloru. Rod wykazuje dużą aktywność, ale proces przebiega przy podobnych potencjałach jak na węglu szklistym.

Słabo wykształcony pierwszy pik dla procesu dehalogenacji  $C_6Cl_6$  prowadzonej na Pd i Pt oraz przesuwanie potencjałów fal katodowych dla elektrod metalicznych osadzonych na polianilinie, wskazuje na różną aktywność i różną ilość centrów aktywnych na poszczególnych elektrodach metalicznych. Aktywność tych centrów zależy od rodzaju metalu, ale również od metody osadzania metalu i rozwinięcia powierzchni otrzymywanych na podłożu z węgla szklistego lub polianiliny.

Proces dehalogenacji przebiegający na metalach jest poprzedzony adsorpcją chlorowcopochodnych na określonych centrach aktywnych, a proces przeniesienia ładunku będzie zależny od aktywności tych centrów. Na poszczególnych centrach prowadzony proces

będzie przebiegał z różną energią aktywacji, a więc szybkość procesu może się zmieniać w zależności od potencjału elektrody, stanu jej powierzchni i rodzaju metalu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie elektrod metalicznych w procesach dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych ( $\text{CCl}_4$  i  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ) jest korzystne. Proces oderwania pierwszego atomu chloru z tych związków, w większości przypadków rozpoczyna się przy niższych potencjałach a maksimum piku katodowego przesunięte jest w stronę anodową.

Elektrody metaliczne osadzone na polianiline mają bardziej rozwiniętą powierzchnię aktywną, a więc większą liczbę centrów aktywnych, co powoduje uzyskanie większej wydajności procesu.

### Możliwość analizy chlorowcopochodnych organicznych

Stosując metodę woltamperometrii cyklicznej do badania procesu dehalogenacji chlorowcopochodnych organicznych uzyskuje się woltamperogramy o charakterystycznych pikach. Pojawienie się określonej sekwencji pików przy danych potencjałach pozwala na łatwą identyfikację chlorowcopochodnych, zwłaszcza posiadających większą liczbę atomów chloru. Mogą jednak wystąpić trudności w przypadku równoczesnej analizy kilku związków zwłaszcza, gdy ich stężenia są różne. W takim przypadku będzie dochodziło do pokrywania się poszczególnych fal i przesuwania maksimum pików, co utrudnia ich identyfikację.

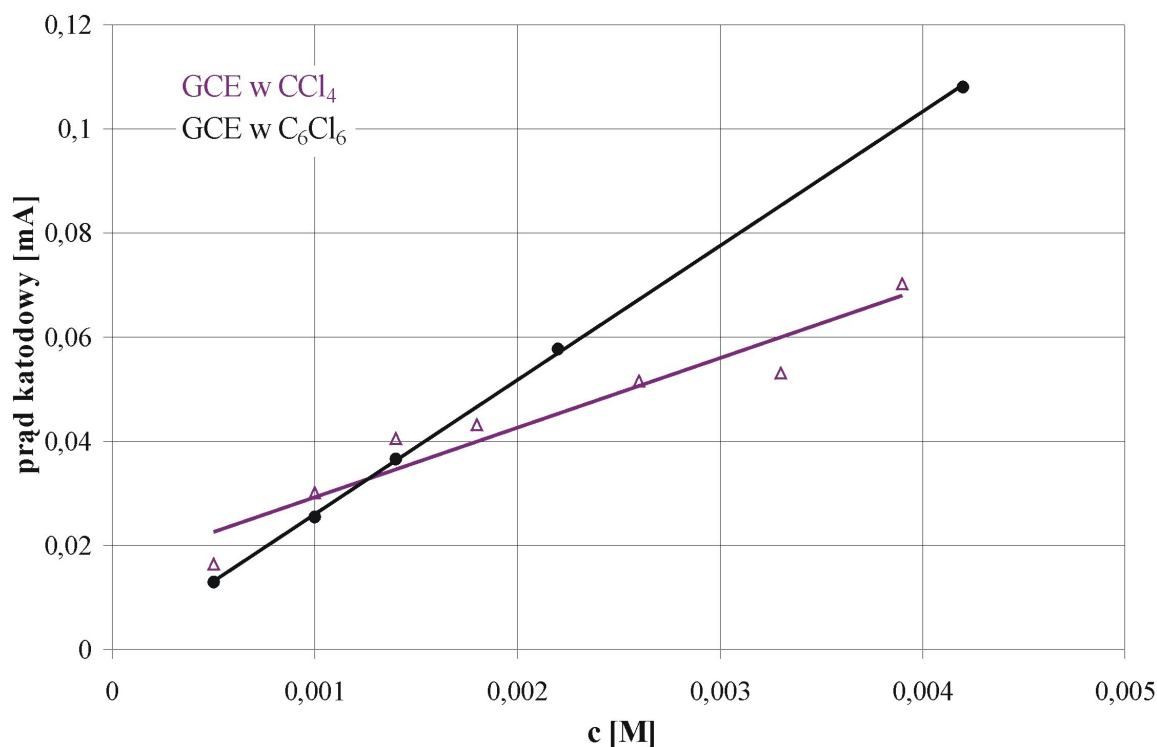
Analizując uzyskane wyniki badań dehalogenacji chlorowcopochodnych w aspekcie analitycznym, należy stwierdzić, że elektroda GCE wykazuje pełną przydatność analityczną.

Stosowany w elektrodach węglowych węgiel szklisty o wysokiej jakości posiada zbliżone parametry, co pozwala na uzyskiwanie porównywalnych wyników. Efekt katalityczny obserwowany na elektrodach metalicznych zależy od rodzaju metalu i tekstury powierzchni w poważnym stopniu ogranicza możliwość porównania wyników na elektrodach metalicznych otrzymanych na różnym podłożu.

Parametrem charakteryzującym proces dehalogenacji na elektrodzie GCE jest potencjał maksimum piku, który jest charakterystyczny dla danego związku i w niewielkim zakresie zmienia się w zależności od stężenia. Zarówno w przypadku chlorowcopochodnych metanu jak i benzenu poszczególne piki katodowe związane z odrywaniem poszczególnych atomów chloru są dobrze wykształcone, co szczególnie widać na krzywych dekonwolucji. Powierzchnia piku świadczy o wydajności procesu i jest proporcjonalna do stężenia. Przy

wyższych stężeniach mogą występować trudności oszacowania wielkości pików, gdy następuje nakładanie się poszczególnych etapów procesu dehalogenacji (przykrywanie się fal).

Wartość prądu przy maksimum pików jest liniową funkcją stężenia, co ilustruje rys. 108. Może więc pełnić rolę krzywej kalibracyjnej dla danej elektrody.



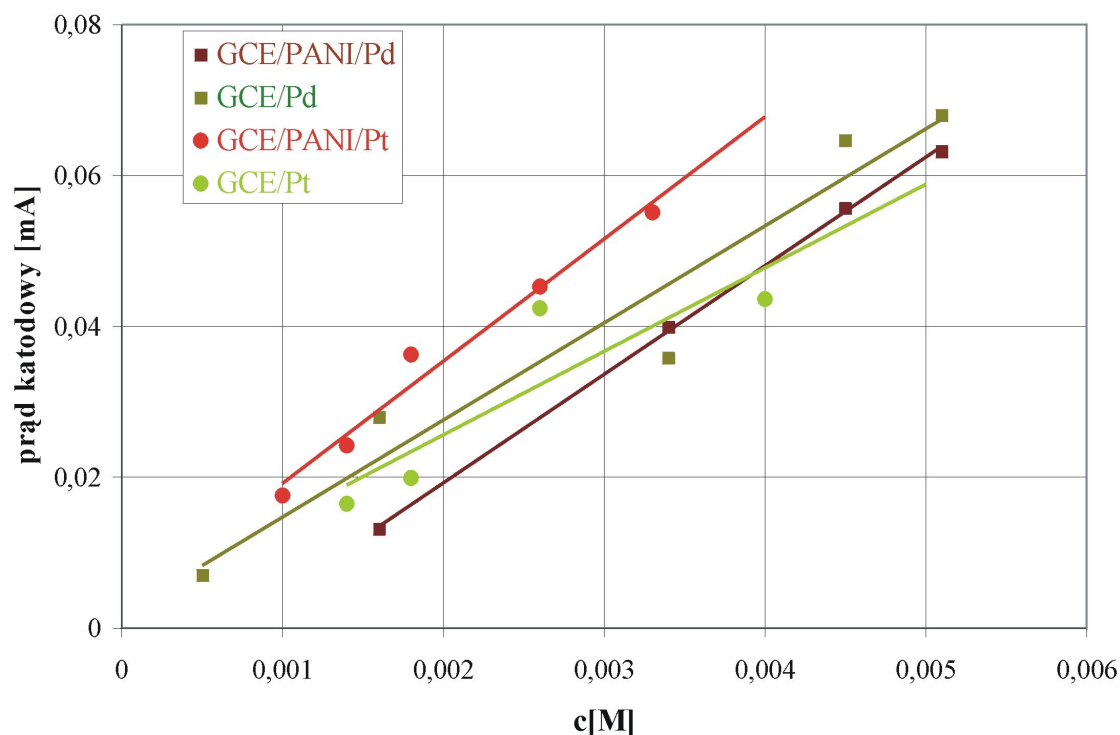
Rys. 108. Zależność prądów pików katodowych od stężenia dla pierwszej fali katodowej procesu dehalogenacji tetrachlorometanu i heksachlorobenzenu prowadzonego na elektrodach GCE

Woltamperometria cykliczna może oddać duże usługi we wstępnych badaniach analitycznych, gdzie na podstawie woltamperogramu można wyciągnąć wnioski o rodzaju i stężeniu dominującego związku. Może być przydatna do kontroli stężenia jednego lub kilku znanych związków w procesie dehalogenacji. Czułość powyższej metody nie jest zbyt wysoka. Z przeprowadzonych badań wynika, że najniższe stężenia, przy których uzyskano dobrze wykształcone woltamperogramy wynosi około 0,5 mM.

Wykorzystanie elektrod metalicznych dla celów analitycznych również jest możliwe. Badania chromatograficzne składu elektrolitu, po elektrolizie prowadzonej na elektrodach platynowych, potwierdziły, że przy potencjałach odpowiadających rozmytej fali uzyskuje się dwa różne produkty dehalogenacji. Potencjały maksimum pików przypadają przy różnych wartościach w zależności od rodzaju metalu czy historii przygotowywania elektrod metalicznych.

Uzyskane fale na woltamperogramach rejestrowanych na elektrodach metalicznych są trudniejsze do interpretacji, niż na elektrodach GCE i na ich podstawie trudno jest identyfikować chlorowcopochodne z ich mieszaniny. Natomiast mogą być wykorzystane do badania stężenia danego rodzaju związku w przypadku dobrze wykształconego piku.

Na rys. 109 przedstawiono przykładowe krzywe kalibracyjne uzyskane dla elektrod GCE/PANI/Pt i GCE/PANI/Pd. Elektrody metaliczne osadzone na polianilinie wykazują stabilną pracę przez dłuższy okres czasu, mniej ulegają zatrutowaniu, wykazują lepszą wytrzymałość w odróżnieniu od elektrod Pt i Pd na węglu szklanym.



Rys. 109. Zależność prądów katodowych od stężenia dla drugiej fali katodowej procesu dehalogenacji tetrachlorometanu, prowadzonego na elektrodach platynowych i palladowych osadzonych na węglu szklanym i na polianilinie

## 11. Podpotencjałowe wydzielanie wodoru na platynie

W rozdziale 7 szczegółowo omówiono metody woltamperometryczną i chronokulometryczną, wykorzystywane do badania procesów elektrodowych. Stosując powyższe metody można badać złożone procesy elektrodowe związane nie tylko z reakcją elektrodową, ale również specyficzną adsorpcją prowadzącą do chemisorpcji.

Jak już wspomniano, w ostatnich latach w literaturze pojawiło się szereg prac poświęconych procesom podpotencjałowego wydzielania wodoru na metalach szlachetnych [137-162].

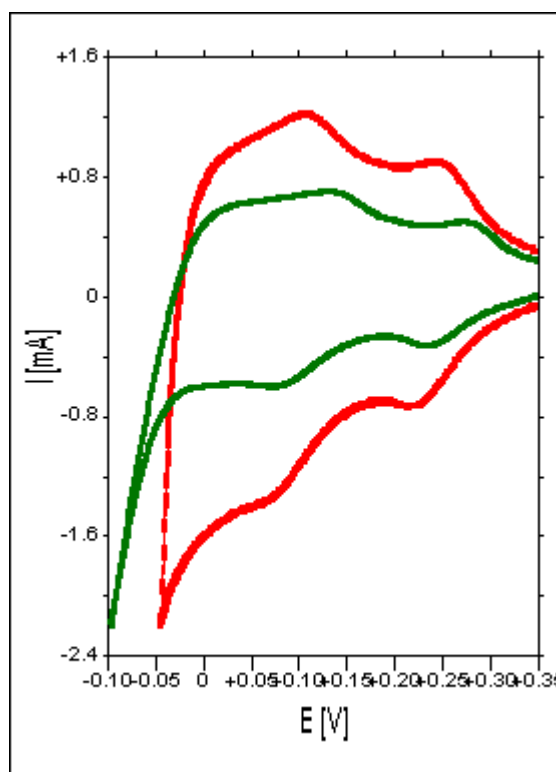
W niniejszej pracy zaproponowano metodykę badań, która przy pomocy pomiarów chronokulometrycznych pozwala na badanie procesu adsorpcji w pobliżu dowolnych potencjałów równowagowych. Metodę tę testowano w badaniach podpotencjałowego wydzielania wodoru na platynie

### 11.1. Metodyka i pomiary woltamperometryczne

W celu wykonania charakterystyki elektrody platynowej, przed pomiarami chronokulometrycznymi, wykonano badania woltamperometryczne. Pomiary wykonywano w roztworach 0,5 M  $H_2SO_4$  i 0,5 M  $HClO_4$ , z szybkością polaryzacji 50 mV/s.

Elektrody przygotowano nakładając platynę na podłoże z węgla szklanego lub polianilinę przez wykonanie 50 segmentów woltamperometrycznych zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 2.4.1. Z całkowania woltamperogramów osadzania metalu oszacowano, że na podłożu z węgla szklanego osadzono 140  $\mu g$  Pt, na polianilinie 150  $\mu g$  Pt a więc porównywalne ilości.

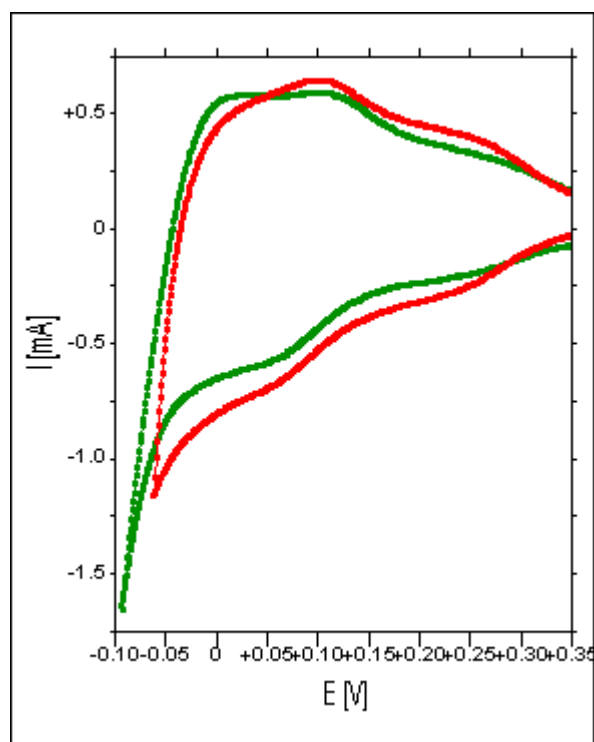
Na rys. 110 przedstawiono przykładowe woltamperogramy zarejestrowane dla świeżo sporządzonych elektrod w 0,5 M  $H_2SO_4$ , z szybkością polaryzacji 50 mV/s. Pomiar wykonywano w zakresie podpotencjałowego wydzielania wodoru, od 400 mV do 0 mV, względem odwracalnej elektrody wodorowej (RHE). Analogiczny kształt woltamperogramów otrzymali również inni autorzy [124-125]. Różnice wielkości woltamperogramów związane są z różnym stopniem rozwinięcia powierzchni platyny na węglu i na polianilinie.



Rys. 110. Woltamperogramy zarejestrowane dla elektrod **GCE/Pt-1** i **GCE/PANI/Pt-1** w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , szybkość polaryzacji 50 mV/s

Całkując powierzchnie uzyskanych krzywych woltamperometrycznych oraz przyjmując, że ładunek związany z adsorpcją monowarstwy wodoru na platynie polikrystalicznej wynosi  $210 \mu\text{C}$  [123], można w przybliżeniu oszacować wielkość powierzchni elektrod. Na podstawie różnicy ładunku obliczonego z całkowania krzywej woltamperometrycznej i ładunku, niezwiązanego z redukcją zaadsorbowanego wodoru, (oszacowanego graficznie), obliczono powierzchnię elektrod. Na węglu szklistym wynosi  $10,15 \text{ cm}^2$ , na polianiline 16  $\text{cm}^2$ , przy czym, powierzchnia geometryczna wynosi  $0,066 \text{ cm}^2$ .

Na rys. 111 przedstawiono przykładowe pomiary przeprowadzone dla tych samych elektrod GCE/Pt i GCE/PANI/Pt w 0,5 M  $\text{HClO}_4$  stosując szybkość polaryzacji 50 mV/s. Jak widać kształt otrzymanych woltamperogramów jest bardzo zbliżony do uzyskanego w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Rys. 111. Woltamperogramy zarejestrowane dla elektrod GCE/Pt-2 (9,3 cm<sup>2</sup>) i GCE/PANI/Pt-3 w 0,5 M HClO<sub>4</sub>, szybkość polaryzacji 50 mV/s.

Na podstawie woltamperogramów oszacowano, że dla elektrody GCE/Pt wynosi 9,3 cm<sup>2</sup>, dla GCE/PANI/Pt 10,5 cm<sup>2</sup>.

Przeprowadzając szereg kolejnych pomiarów chronokulometrycznych na elektrodach platynowych stwierdzono zmniejszenie rozmiarów i zmianę kształtu woltamperogramów. Efekt ten może być związany z rekonstrukcją powierzchni lub blokowaniem elektrody przez zanieczyszczenia. Znaczną zmianę rozmiaru powierzchni elektrod obserwowano po pierwszym pomiarze. Stwierdzono, że platyna osadzana bezpośrednio na węglu szklistym poddana wielokrotnemu użyciu, po pewnym czasie, traci przyczepność i ulega zniszczeniu, czego nie zaobserwowano dla elektrod z platyną osadzoną na polianilinie.

Przed każdą serią pomiarową elektrody oczyszczano elektrochemicznie poddając je kolejnym cyklom utleniania i redukcji. W przypadku platyny osadzonej na polianilinie dla przywrócenia jej dobrej aktywności wystarczało wykonanie mniejszej ilości cykli, niż w przypadku platyny osadzonej bezpośrednio na węglu szklistym.

## 11.2. Zmodyfikowana metodyka badań chronokulometrycznych

Pomiar chronokulometryczny, który omówiono w rozdziale 7.2., pozwala na określenie ładunku związanego z przebiegiem procesu elektrodowego zachodzącego w określonym przedziale potencjałów. Ładunek ten można rozdzielić na związany z procesem adsorpcji i procesem determinowanym dyfuzją z roztworu.

Jeżeli na elektrodzie zachodzą procesy adsorpcyjne wybór potencjału początkowego powinien przypadać przy potencjałach, gdy na elektrodzie adsorpcja jest bliska zeru. Na osiągnięcie takiego stanu na ogół nie pozwalają możliwości aparaturowe.

Prowadząc pomiar chronokulometryczny zwłaszcza w zakresie dużych przedziałów (skoków) potencjału powstaje również problem, czy założony czas pomiaru jest wystarczający do zakończenia procesu adsorpcji (do ustalenia się stanu równowagi adsorpcyjnej).

Problem ten występuje również w metodzie woltamperometrycznej i jest związany z wyborem szybkości polaryzacji.

W celu określenia wielkości adsorpcji wodoru (stopnia pokrycia) na elektrodzie platynowej zaproponowano modyfikację metodyki pomiaru polegającą na pomiarze ładunku związanego z adsorpcją wodoru w pobliżu różnych stanów równowagi.

Dla osiągnięcia stanu równowagi elektrody, przez naczynko elektrolityczne przepuszczano mieszkankę gazową o ściśle określonej prężności wodoru, co automatycznie wpływało na ustalenie się określonego potencjału elektrody. W ten sposób można było osiągnąć, określony stan równowagi pomiędzy elektrodą o określonym stopniu pokrycia zaadsorbowanym wodorem a elektrolitem nasyconym wodorem.

Powyższa modyfikacja pozwala na przeprowadzenie pomiaru chronokulometrycznego w dowolnym zakresie zmiany potencjału od ustalonego potencjału równowagowego oraz na określenie ładunku związanego z reakcją determinowaną dyfuzją z roztworu, a więc w tym przypadku z ewentualnym procesem wydzielania wodoru.

Badania podpotencjałowego wydzielania wodoru przeprowadzono na elektrodach platynowych, polikrystalicznych, z metalem osadzonym na węglu szklistym i na polianilinie. Pomiary chronokulometryczne prowadzono w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub w 0,5 M HClO<sub>4</sub>. Potencjały równowagowe elektrody uzyskiwano obmywając elektrodę mieszkanką gazową argono-wodorową. Określoną prężność wodoru uzyskiwano przepuszczając przez elektrolizer oczyszczony argon (Ar 5,0 BOC). Regulując natężenie prądu płynącego przez elektrolizer otrzymywano mieszkankę gazową o różnym stosunku argonu do wodoru, aż do prężności



$1.013 \cdot 10^5$  Pa  $H_2$ . Ustalając ilość wytwarzanego wodoru i utrzymując stałe natężenie przepływu mieszanki gazowej doprowadzano do ustalenia się odpowiedniego potencjału równowagowego na elektrodzie.

Proces rozpoczynano od mieszanki gazowej o minimalnej zawartości wodoru, aby potencjał elektrody wynosił około 420 mV (wzgl. RHE). Powyższy potencjał leży w pobliżu potencjałów zerowego ładunku a więc w obszarze minimalnej adsorpcji wodoru. Wartość tego potencjału została ustalona na podstawie pomiaru woltamperometrycznego. Na woltamperogramie obszar minimalnej adsorpcji wodoru przypada w przewężeniu woltamperogramu (patrz rys. 18).

Zmieniając zawartości wodoru w mieszance gazowej wymuszano ustalenie się kolejnych stanów równowagi. Stały skład mieszanki oraz potencjał elektrody osiągnęto po około 30 minutach. Skład mieszanki zmieniano w taki sposób, aby kolejne potencjały różniły się o około 20 mV. Po ustaleniu się stałego potencjału elektrody wykonywano pomiar chronokulometryczny zmieniając potencjał o 20 mV (zakres sąsiednich stanów równowagi). Pomiary chronokulometryczne prowadzono dla czasów od 60 do 20 000 ms.

### **11.2.1. Dobór czasu pomiaru chronokulometrycznego - analiza krzywych Ansona**

Jak wspomniano w rozdziale 7.2., z pomiaru zmiany ładunku w czasie, w danym zakresie potencjałów, po przekształceniu wykresu chronokulometrycznego, otrzymuje się zależność ładunku od pierwiastka z czasu tzw. krzywe Ansona. Na rys. 23b przedstawiono przykładowy wykres Ansona uzyskany na elektrodzie z litej platyny.

Uzyskany wykres złożony jest z dwóch części. Przyjmuje się, że początkowy krzywoliniowy przebieg związany jest z procesami rozładowania i adsorpcji cząstek znajdujących się w pobliżu elektrody cząstek adsorbowanych na elektrodzie. Druga prostoliniowa część związana jest z procesem związanym z rozładowaniem cząstek dopływających do elektrody z roztworu.

Wówczas linie proste na wykresie Ansona opisane są równaniem (30). Równanie to jest słuszne tylko w przypadku, gdy w roztworze, w warunkach początkowych, nie ma postaci utlenionej, a proces kontrolowany jest przez dyfuzję.

W przedstawionym układzie pomiarowym, przy elektrodzie jest obecna zarówno forma utleniona jak również zredukowana. W związku z tym zmieniają się warunki początkowe i

brzegowe dla rozwiązania II prawa Ficka:

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (42)$$

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (43)$$

Warunki początkowe i brzegowe:

$$c_O(x,0) = c_O^0 \quad c_R(x,0) = 0 \quad (44)$$

$c_O, c_R$  - stężenie formy utlenionej O i zredukowanej R, [mol/dm<sup>3</sup>]

$D_O, D_R$  - współczynniki dyfuzji dla formy utlenionej i zredukowanej,

$x$  - współrzędna długości [m], odległość od powierzchni elektrody

Warunkami brzegowymi będą:

$$D_O \left[ \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (45)$$

i równanie Nernsta w postaci:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} \quad (46)$$

W procesie elektrodowym miarą szybkości reakcji jest prąd. Dla reakcji elektrodowej można wówczas napisać:

$$I = nFA[k_f c_O(0,t) - k_b c_R(0,t)] = D_O \left( \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (47)$$

gdzie:  $k_f$  i  $k_b$  to stałe szybkości reakcji elektrodowych (utleniania i redukcji) wyrażone równaniami:

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n_a f (E - E_f^0)} \quad (48)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) n_a f (E - E_f^0)} \quad (49)$$

$$f = F/RT$$

wyrażenie  $(E - E_f^0)$  jest nadpotencjałem.

$k^0$  to stała szybkości związana z prądem wymiany,

$n_a$  to liczba wymienionych elektronów w etapie determinującym szybkość procesu elektrodowego.

$\alpha$  - ogólny współczynnik przeniesienia procesu elektrodowego

Po rozwiązaniu równań (42), (43) otrzymuje się wyrażenie na prąd:

$$I(t) = nFA(k_f c_O^* - k_b c_R^*) \exp(H^2 t) \operatorname{erfc} \left( Ht^{1/2} \right) \quad (50)$$

H jest dane równaniem:

$$H = \frac{k_f}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_O}} \quad (51)$$

Całkując równanie (50), otrzymamy zależność między ładunkiem i czasem:

$$Q(t) = \frac{nFA(k_f c_O^* - k_b c_R^*)}{H^2} \left[ \exp(H^2 t) \operatorname{erfc} \left( Ht^{1/2} \right) + \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} - 1 \right] \quad (52)$$

gdzie  $H\sqrt{t} > 5$ , czyli dla większych czasów otrzymamy wyrażenie:

$$Q(t) = nFA(k_f c_O^* - k_b c_R^*) \left( \frac{2t^{1/2}}{H\pi^{1/2}} - \frac{1}{H^2} \right) \quad (53)$$

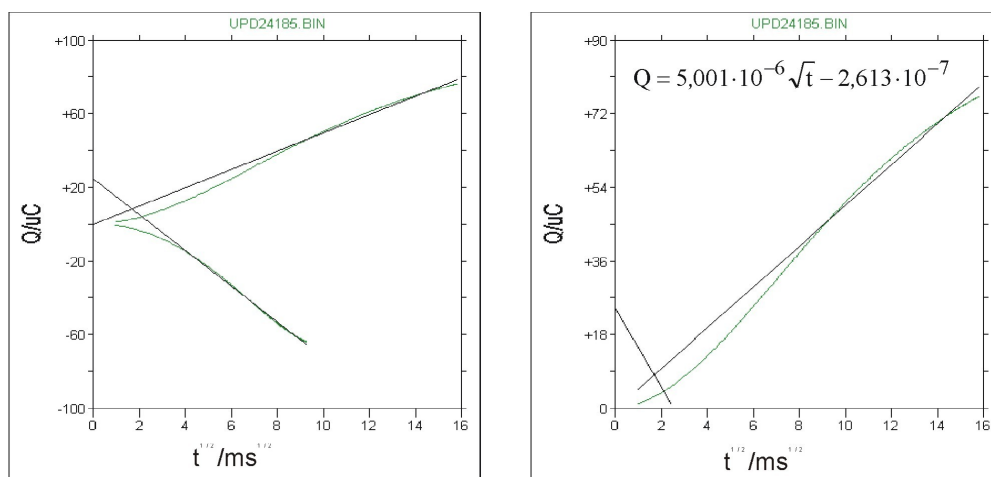
Po uwzględnieniu ładunku związanego z adsorpcją i ładowaniem warstwy podwójnej otrzymujemy wyrażenie opisujące prostoliniowy odcinek wykresu Ansona:

$$Q(t) = \frac{2nFA(k_f c_O^* - k_b c_R^*) t^{1/2}}{H\pi^{1/2}} + Q_{pwe} + nFA\Gamma_o \quad (53)$$

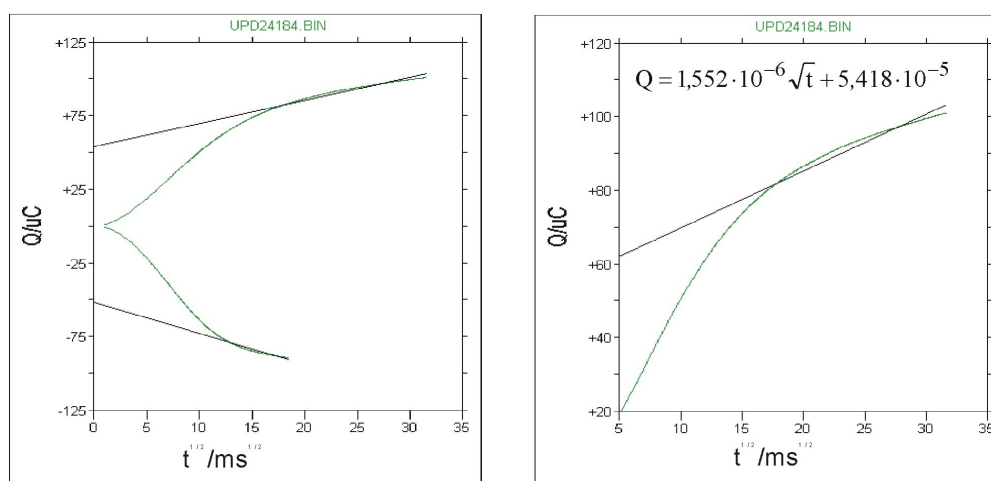
Prawidłowy pomiar wymaga pomiaru takiego doboru czasu, który pozwoli na uzyskanie prostoliniowego odcinka krzywej Ansona  $Q = f(\sqrt{t})$ . W ten sposób zostaje wykreślona prosta, której przecięcie z osią rzędnych określa wielkość ładunku związanego z procesem adsorpcji i ładowaniem warstwy podwójnej (53).

Na rys. 112 przedstawiono przykładowe wykresy Ansona uzyskane dla elektrody GCE/Pt przy potencjale od 160 do 140 mV (wzgl. RHE), wykonując pomiar w czasie 250, 1000, 5000 ms.

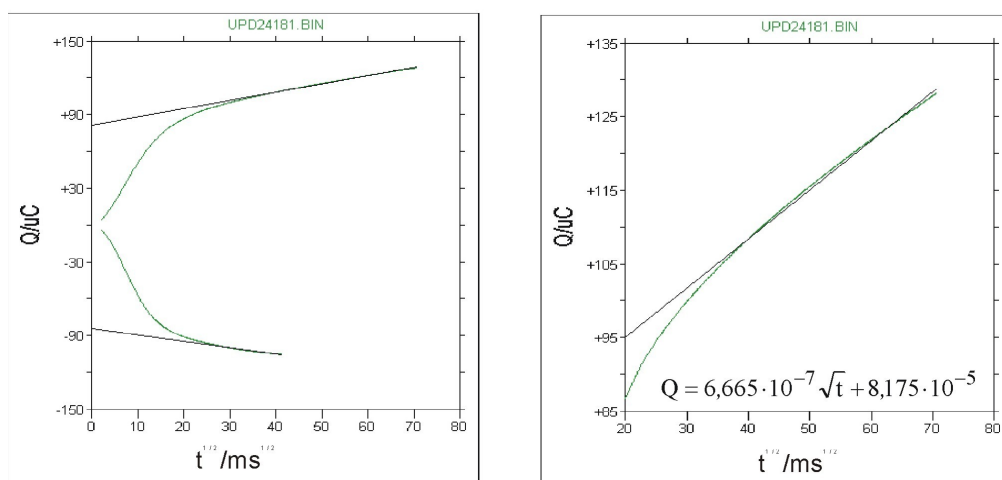
Jak widać na rys. 112a wykonując pomiar w czasie 250 ms otrzymano wykresy krzywoliniowe o złożonym charakterze, na których można wyróżnić dwa punkty przegięcia. W początkowym czasie pomiaru do około 25 ms (rys.112a) proces przebiega wolno, następnie ulega przyśpieszeniu.



a) 250 ms



b) 1000 ms



c) 5000 ms

Rys. 112. Wykresów Ansona uzyskanych na podstawie krzywych chronokulometrycznych zarejestrowanych w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dla elektrody GCE/Pt w zakresie potencjałów 160 do 140 mV (wzgl. RHE) w czasie pomiaru a) 250ms b) 1000 ms oraz c) 5000 ms

W miarę wzrostu czasu pomiaru część krzywej przybiera kształt zbliżony do paraboli (rys. 112b,c). Wykonując pomiar w czasie większym od 10, krótszy odcinek krzywej staje się praktycznie linią prostą. Przy krótszych czasach pomiaru proste wykreślone przez program komputerowy, przecinają łuk, mimo dużych współczynników korelacji. Dla prostej na rys. 112a współczynnik korelacji wynosi 0,9947, dla prostej na rys. 112b 0,9798. Na rys. 112c przy czasie 5000 s uzyskano prostoliniowy odcinek ze współczynnikiem korelacji 0,9984. Zatem proste kreślone przez program komputerowy, niewłaściwie interpretowane, mogą powodować znaczny błąd w obliczeniu ładunku związanego z adsorpcją. Prawidłowy wykres z dobrze wykształconą liniową zależnością otrzymano w zakresie skoku potencjału o 20 mV, otrzymano w czasie pomiaru 5000s. Pomiar prowadzono dla takich czasów, przy których ładunek związany z procesem redukcji zaadsorbowanej substancji i ładowaniem warstwy podwójnej, wyznaczony na podstawie krzywych Ansona, osiąga maksymalną wartość.

Przeprowadzone badania wykazały, że kinetyka procesów elektrodowych jest różna przy różnych potencjałach równowagowych. W związku z tym przy poszczególnych potencjałach równowagowych dobierano optymalny czas dla pomiaru chronokulometrycznego. Jeżeli adsorpcja była niewielka dla otrzymania prostoliniowego odcinka wykresu Ansona wystarczały krótsze czasy. W zakresach potencjałów gdzie adsorpcja była większa proces prowadzono w czasie od 10 do 20 s.

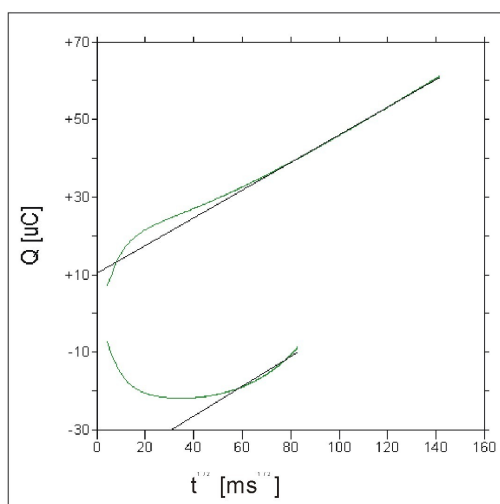
Na rysunku 113 przedstawiono wykresy Ansona uzyskane na elektrodach GCE/Pt przy różnych potencjałach równowagowych w czasie pomiaru 20000 ms.

Na wykresie 113a wykres Ansona uzyskano przy zmianie potencjału od 265 do 245 mV (wzgl. RHE), a więc w zakresie potencjałów, w którym powinno następować ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej i adsorpcja jonów wodorowych jest minimalna. Uzyskany kształt wykresu wskazuje, że na jego podstawie nie można wykonywać obliczeń ładunku. Na kolejnych rysunkach 113b,c,d przedstawiono przykładowe krzywe Ansona przy innych potencjałach. Jak widać z obniżaniem potencjału równowagowego zwiększa się wielkość adsorpcji (odcięta na osi y) jak również zmienia się kąt nachylenia prostych. Największa adsorpcja i największy kąt nachylenia prostej występuje przy potencjale 20 mV (wzgl.RHE).

Na rys. 113c przedstawiono krzywe Ansona zarejestrowane w zakresie potencjałów od 45 o 25mV (wzgl. RHE), a więc w pobliżu potencjału wydzielania wodoru (gdy prężność wodoru jest bliska  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). Krzywa Ansona ma poprawny kształt. Można odczytać, że ładunek związany z redukcją zaadsorbowanych cząstek i ładowaniem warstwy podwójnej jest większy niż we wcześniejszych zakresach i wynosi około 102  $\mu$ C. Znaczny wzrost kąta nachylenia krzywej wskazuje na wzrost szybkości reakcji rozładowania jonów wodorowych,

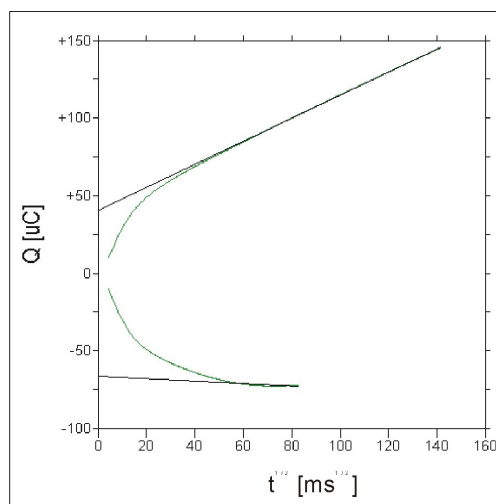
a więc na szybkość procesu wydzielania wodoru (ładunek związany z procesem determinowanym dyfuzją  $80 \mu\text{C}$ ).

Z kolei na rys 113d przedstawiono wykres uzyskany w zakresie potencjałów od 5 do -15 mV (wzgl. RHE), czyli przy potencjale odpowiadającym przekroczeniu prężności wodoru  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Duży kąt nachylenia prostej świadczy o silnym wydzielaniu wodoru. Jak widać, górna krzywa wznosi się gwałtownie, co świadczy o zaburzeniu procesu elektrodowego przez wydzielający się wodór.



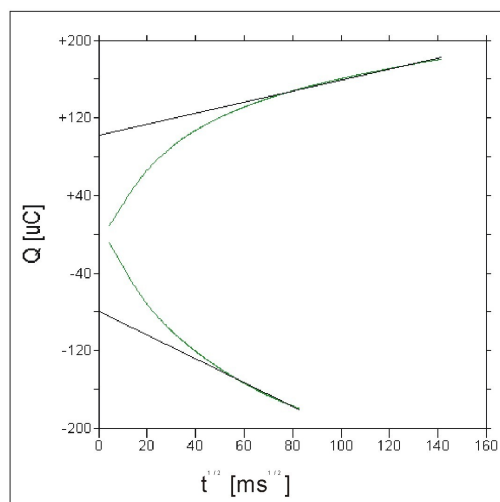
$$Q = 3,569 \cdot 10^{-7} \sqrt{t} + 1,043 \cdot 10^{-5}$$

a) od 265 do 245 mV (wzgl. RHE)



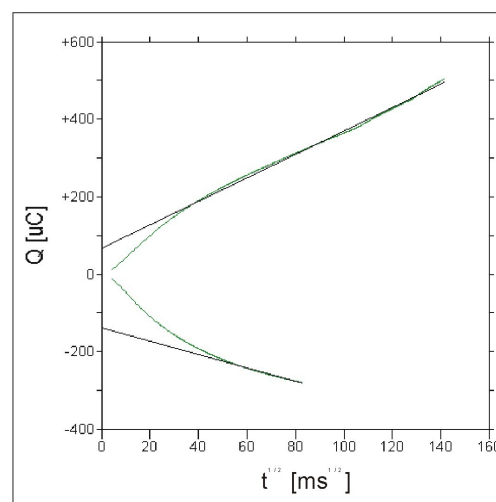
$$Q = +7,398 \cdot 10^{-7} \sqrt{t} + 4,095 \cdot 10^{-5}$$

b) od 125 do 105 mV (wzgl. RHE)



$$Q = 5,653 \cdot 10^{-7} \sqrt{t} + 1,027 \cdot 10^{-4}$$

c) od 45 do 25 mV (wzgl. RHE)



$$Q = 3,017 \cdot 10^{-6} \sqrt{t} + 6,812 \cdot 10^{-5}$$

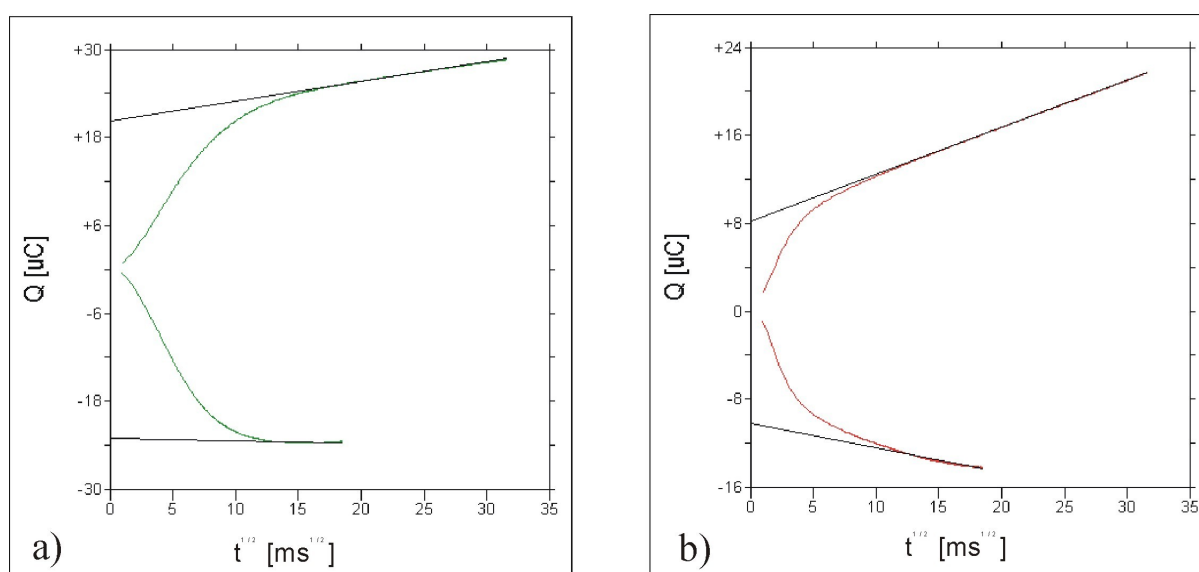
d) od 5 do -15 mV (wzgl. RHE)

Rys. 113. Wykresy Ansona zarejestrowane w  $0,5 \text{ M HClO}_4$  dla elektrody GCE/Pt-5 w czasie 20000ms

w podanych zakresach potencjałów a) od 265 do 245 mV, b) 125 do 105 mV,

c) od 45 do 25 mV i d) od 5 do -15 mV (wzgl. RHE)

Przedstawione na rys. 113 przykłady krzywych Ansona wskazują, że poza początkowym zakresem od 420 do 300 mV i końcowym powyżej potencjału wydzielania wodoru, krzywe mają poprawny charakter i mogą posłużyć do określenia ładunku związanego z adsorpcją i innymi procesami elektrodowymi. W zakresie ładowania podwójnej warstwy elektrycznej właściwe jest zastosowanie krótszych czasów pomiarowych. Na rysunku 114 przedstawiono wykresy Ansona uzyskane dla elektrody GCE/Pt w zakresie potencjałów od 360 do 340 mV oraz od 410 do 390 mV dla GCE/PANI/Pt przy czasie pomiaru 1000 mV. Analogiczny kształt krzywych uzyskano na elektrodach Pt osadzonych na polianilinie.

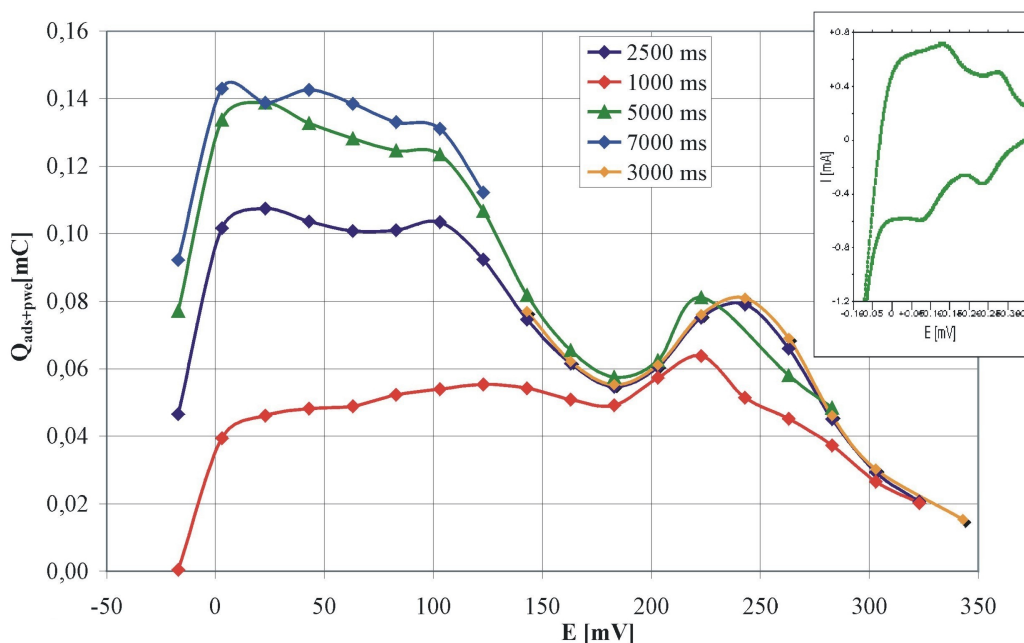


$$Q = 2,703 \cdot 10^{-7} \sqrt{t} + 2,021 \cdot 10^{-5}$$

$$Q = 4,288 \cdot 10^{-7} \sqrt{t} + 8,163 \cdot 10^{-6}$$

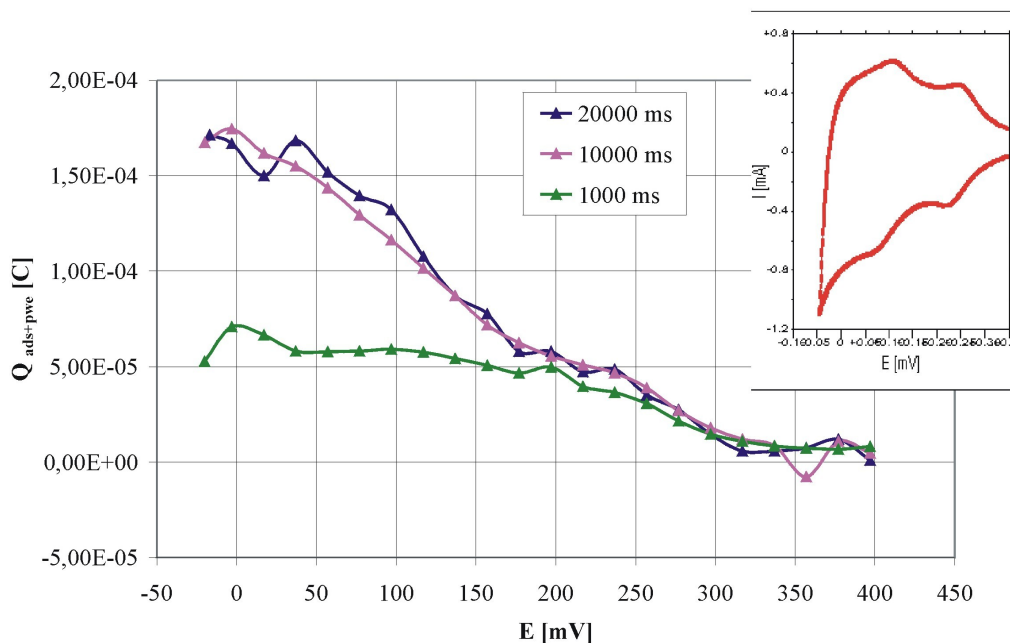
Rys. 114. Wykresy Ansona zarejestrowane w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w czasie 1000 ms dla elektrody A) GCE/Pt-1 w zakresach potencjałów od 360 do 340 mV i B) GCE/PANI/Pt-4 w zakresie od 410 do 390 mV (wzgl. RHE)

W celu ilustracji błędu określenia ładunku związanego z adsorpcją, który wynika z nieprawidłowo wybranego czasu pomiaru chronokulometrycznego, na rys. 115 przedstawiono wyniki obliczeń ładunku związanego z adsorpcją i ładowaniem warstwy podwójnej na elektrodzie GCE/Pt w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przy różnych potencjałach równowagowych, w zakresie zmiany potencjału o 20 mV, przy różnych czasach rejestracji krzywej chronokulometrycznej. Z przedstawionego porównania wynika, że pomiary w czasie 1 s dają wynik zdecydowanie za niski, zwłaszcza przy potencjale poniżej 200 mV (wzgl. RHE). W przypadku, gdy ładunek związany z adsorpcją jest niewielki ( $Q_{ads+pwe} \sim 0,8 \mu C$ ), a więc do potencjału około 150 mV (wzgl. RHE) rozbieżności wynikające z zastosowania różnych czasów pomiaru (od 3,5 s do 7 s) są niewielkie. W miarę obniżania potencjału różnice są znaczne.



Rys. 115. Zależność ładunku związanego z procesem utlenianie zaadsorbowanego wodoru i podwójną warstwą elektryczną wyznaczony przy różnych czasach pomiaru od potencjału końcowego pomiaru. Pomiar prowadzony na elektrodzie GCE/Pt-1 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na rys. 116 przedstawiono zależności Q<sub>ads+pwe</sub> od potencjału, dla elektrody GCE/PANI/Pt-4 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jak widać uzyskano podobne wyniki.



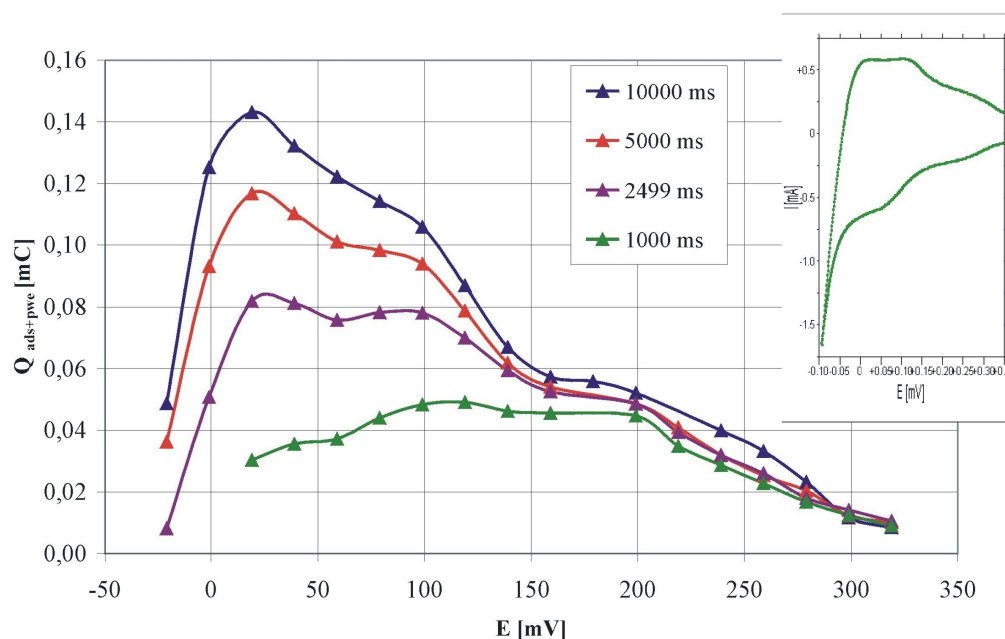
Rys. 116. Zależność ładunku związanego z procesem utlenianie zaadsorbowanego wodoru i podwójną warstwą elektryczną wyznaczony przy różnych czasach pomiaru od potencjału końcowego pomiaru. Pomiar prowadzony na elektrodzie GCE/PANI/Pt-4 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że w zakresie potencjałów, od 420 do 320 mV, związanym z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej, ładunek

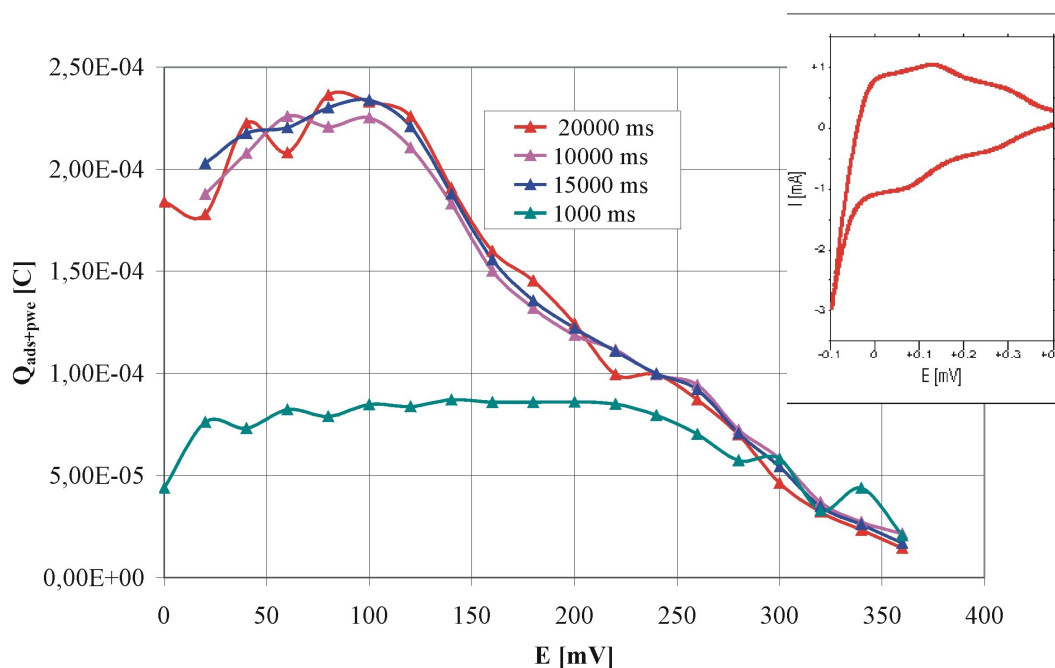


$Q_{\text{ads+pwe}}$  ma stałą wartość. Stąd punkty uzyskane z poszczególnych serii pomiarowych nakładają się na siebie niezależnie od czasu wykonywania pomiaru. Dla uzyskania prawidłowych krzywych chronokulometrycznych, w tym zakresie potencjałów, właściwy czas pomiaru wynosił od 250 do 1000 ms. Dla niższych potencjałów, czas pomiaru krzywych powinien wynosić 7 do 20 s.

Podobne wyniki uzyskano dla elektrody dla GCE/Pt i GCE/PANI/Pt w 0,5 M HClO<sub>4</sub> (rys. 117 i 118).



Rys. 117. Zależność ładunku związanego z procesem utlenianie zaadsorbowanego wodoru i podwójną warstwą elektryczną wyznaczony przy różnych czasach pomiaru od potencjału końcowego pomiaru. Pomiar prowadzony na elektrodzie GCE/Pt -2 w 0,5 M HClO<sub>4</sub>



Rys. 118. Zależność ładunku związanego z procesem utleniania zaadsorbowanego wodoru i podwójną warstwą elektryczną wyznaczony przy różnych czasach pomiaru od potencjału końcowego pomiaru. Pomiar prowadzony na elektrodzie GCE/PANI/Pt -1 w 0,5 M HClO<sub>4</sub>

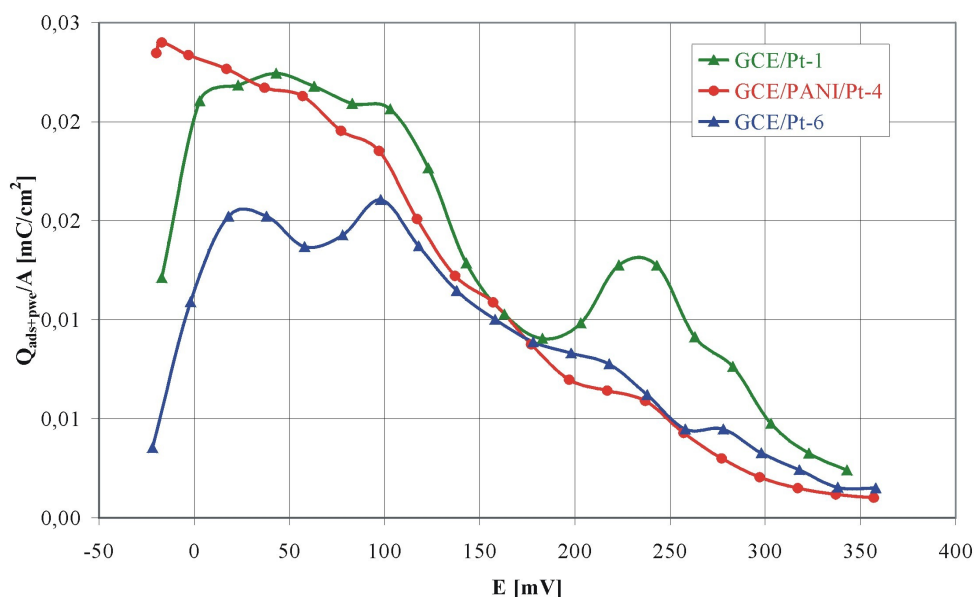
Również dla pomiaru wykonanego w kwasie nadchlorowym wyróżnia się charakterystyczne zakresy potencjałów. Zarówno na woltamperogramie jak również, na wykresach zależności ładunku od potencjału, zanika drugi obszar związany z adsorpcją anionów, co jest charakterystyczne dla pomiarów wykonywanych w kwasie chlorowym(VII).

### 11.2.2. Zależność adsorpcji wodoru od tekstury powierzchni elektrody Pt

Na rys. 119 przedstawiono wyniki badań wielkości ładunku związanego z adsorpcją i ładowaniem warstwy podwójnej dla trzech elektrod różniących się wielkością powierzchni aktywnej. Wykres przedstawia zależność ładunku od potencjału równowagowego, w zakresie zmian potencjałów o 20 mV dla dwóch elektrod GCE/Pt i GCE/PANI/Pt, o różnych powierzchniach, w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Czasy pomiaru w zależności od zakresu potencjałów i wielkości powierzchni elektrod wynosiły 10 do 20 sekund.

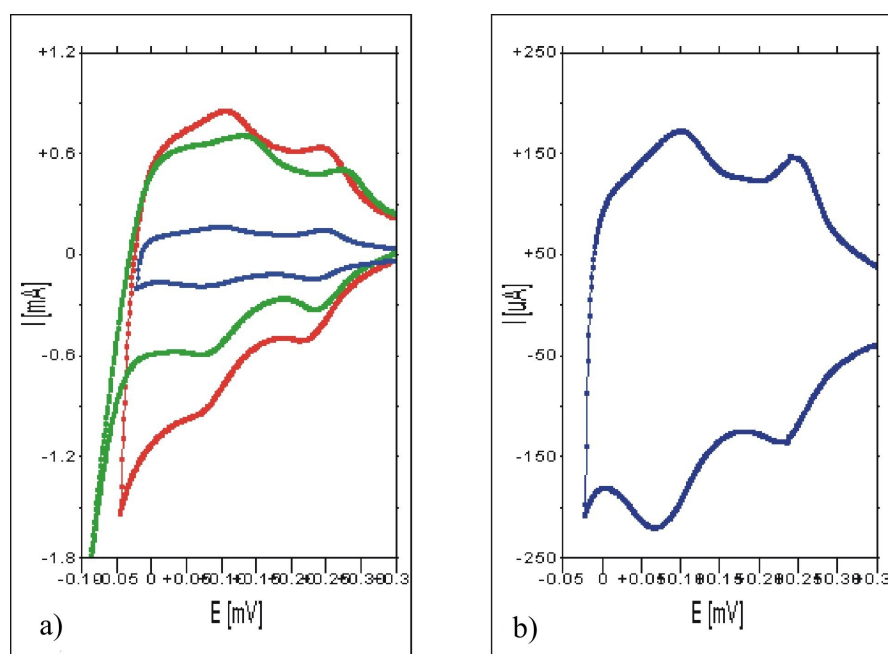
Powierzchnia elektrod została obliczona na podstawie pomiarów chronokulometrycznych i wynosiła odpowiednio dla elektrody GCE/PANI/Pt-4 (7,1 cm<sup>2</sup>), dla GCE/Pt -1 (6,4 cm<sup>2</sup>), dla drugiej elektrody GCE/Pt -6 (3 cm<sup>2</sup>).

W celu porównania wyników badań elektrod o różnych powierzchniach, wielkość ładunku, związaną z adsorpcją, podzielono przez wyznaczoną, elektroaktywną powierzchnię tych elektrod.



Rys. 119. Zależność ładunku związanego z “adsorpcją” wodoru przy zmianie potencjału o 20 mV od potencjału równowagowego elektrod GCE/Pt-1 i GCE/Pt-6 (pole pow. wyznaczone z pomiaru CC 6,4 cm<sup>2</sup> i 3 cm<sup>2</sup>) i GCE/PANI/Pt-4 (pole pow. 7,1cm<sup>2</sup>)

Na rysunku 120 porównano voltamperogramy zarejestrowane dla powyższych trzech elektrod w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jak widać, mimo różnic powierzchni testowanych elektrod, ich voltamperogramy są dobrze wykształcone, również dla elektrody GCE/Pt o mniejszej powierzchni 3 cm<sup>2</sup> (rys.122b).



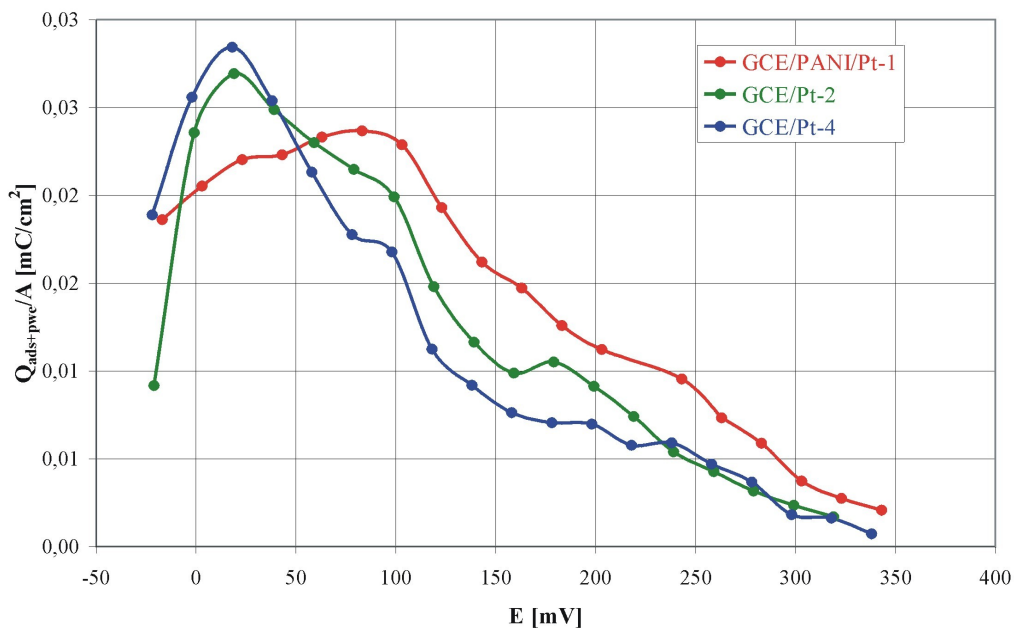
Rys. 120. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na elektrodach a) GCE/Pt-2 i GCE/Pt-6 (pole pow. 6,4 cm<sup>2</sup> i 3 cm<sup>2</sup>) i GCE/PANI/Pt-4 (pole pow. 7,1cm<sup>2</sup>) oraz b) dla elektrody GCE/Pt (pole pow. 3 cm<sup>2</sup>), szybkość polaryzacji 50 mV/s

Na rys.119, na uzyskanych wykresach można wyróżnić charakterystyczne zakresy. W zakresie potencjałów od 420 do 350 mV obserwuje się mały wzrost ładunku Q, który praktycznie nie zmienia się ze zmianą potencjału. W tym zakresie pomiaru występowały trudności w uzyskaniu poprawnych wykresów Ansona i wiarygodnych wartości ładunku. Dla elektrody o najmniejszej powierzchni, rejestrowano pomiar w czasie 250 lub 1000 ms. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono pojemność elektryczną warstwy podwójnej, która powinna wynosić około 25  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Obliczane wartości są większe od literaturowych, zwłaszcza dla świeżych elektrod, co może świadczyć o zachodzeniu w tym obszarze również innych procesów.

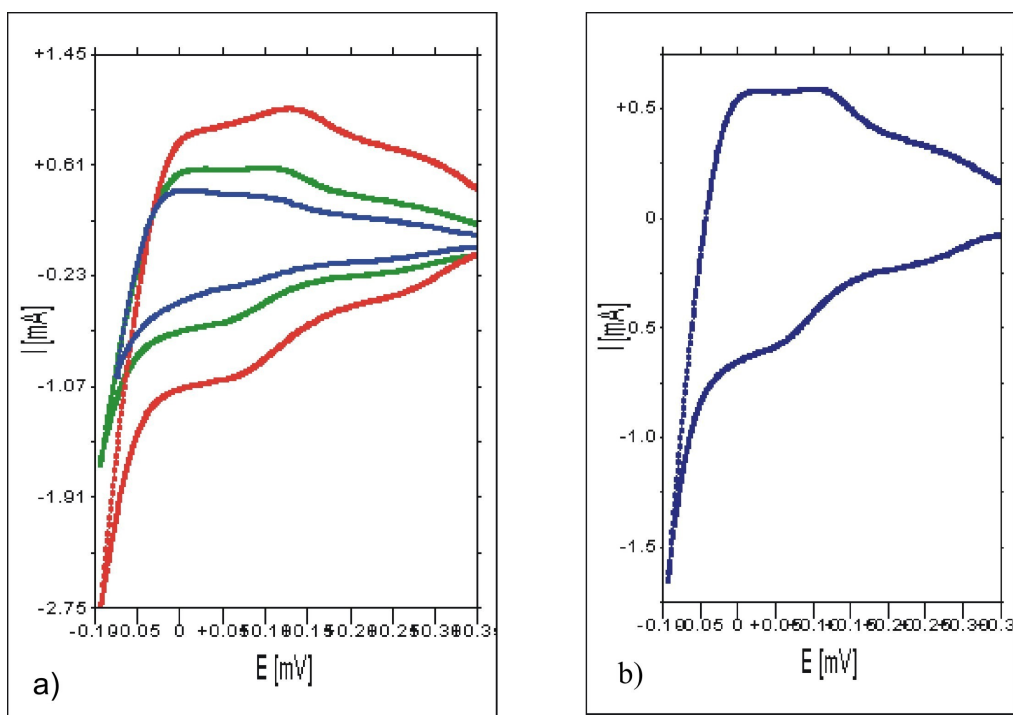
W zakresie potencjałów od 350 do 200 mV na dla elektrody GCE/Pt (6,4  $\text{cm}^2$ ) uzyskano odmienny przebieg wykresu. Wzrost ładunku adsorpcyjnego dla elektrody GCE/Pt (6,4  $\text{cm}^2$ ) w stosunku do pozostałych elektrod, był powtarzalny również przy innych czasach pomiaru (rys.115).

Różny kształt krzywych uzyskanych na poszczególnych elektrodach, w zakresie potencjałów od 150 do 0 mV (wzgl.RHE), jest zgodny z kształtem woltamperogramów przedstawionych na rys. 120 a i b. Istniejące różnice wskazują, że powierzchnie elektrod są zróżnicowane i występuje na nich różna ilość płaszczyzn, o różnych wskaźnikach krystalograficznych. Jak widać na platynie osadzonej na polianiline zostało wykształconych znacznie więcej krystalitów o takich płaszczyznach, na których występuje większa adsorpcja wodoru.

Podobne wyniki uzyskano dla elektrod platynowych w 0,5 M HClO<sub>4</sub>. Na rys. 121 przedstawiono zależność ładunku związanego z adsorpcją i ładowaniem warstwy podwójnej dla elektrod GCE./Pt o powierzchni 5,3  $\text{cm}^2$  i 4,2  $\text{cm}^2$  oraz GCE/PANI/Pt o powierzchni 9,9  $\text{cm}^2$ , od potencjału równowagowego, dla skoków potencjału o 20 mV. Jak widać, mimo różnic w wielkości powierzchni elektrod, uzyskane krzywe mają zbliżony charakter i są zgodne z kształtem krzywej redukcji woltamperogramów przedstawionych na rysunku (rys.122). Wyższe wartości adsorpcji przy potencjałach 250 mV są zgodne z pikami widocznymi na woltamperogramach.



Rys. 121. Zależność ładunku związanego z “adsorpcją” wodoru przy zmianie potencjału o 20 mV od potencjału równowagowego elektrod GCE/Pt-2 i GCE/Pt-3 (pole pow.wyznaczone z pomiaru CC 5,3 cm<sup>2</sup> i 4,2 cm<sup>2</sup>) i GCE/PANI/Pt-1 (pole pow. 9,9cm<sup>2</sup>)

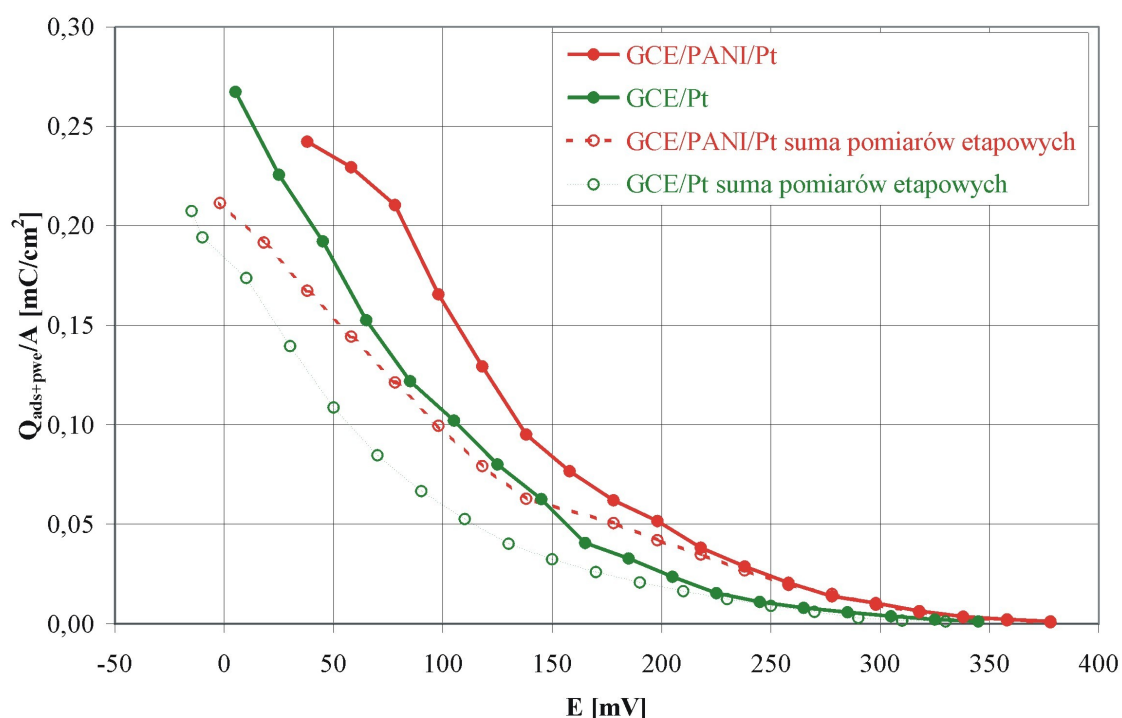


Rys. 122. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w 0,5 M HCl<sub>4</sub> na elektrodach GCE/Pt-2 i GCE/Pt-3 (pole pow.wyznaczone z pomiaru CC 5,3 cm<sup>2</sup> i 4,2 cm<sup>2</sup>) i GCE/PANI/Pt-1 (pole pow. 9,9cm<sup>2</sup>)

### 11.2.3. Izoterma adsorpcji

Jak już wspomniano pomiary chronokulometryczne wykonywano rozpoczynając od potencjału równowagowego 420 mV (wzgl Ag/AgCl). Wartości ładunku mierzone przy skoku o 20 mV. Kolejno ustalane potencjały równowagi, osiągane przez zwiększenie prędości wodoru, były od siebie oddalone również o 20 mV.

Sumując wielkości ładunku związanego z adsorpcją, w pomiarach etapowych, otrzymuje się izotermę adsorpcji. Na rys. 123 przedstawiono otrzymane w ten sposób izotermy dla elektrod GCE/Pt-1 i GCE/PANI/Pt-4 (linia przerywana). Uzyskane krzywe adsorpcji mają podobny charakter jak izotermy otrzymywane przez innych autorów [160].

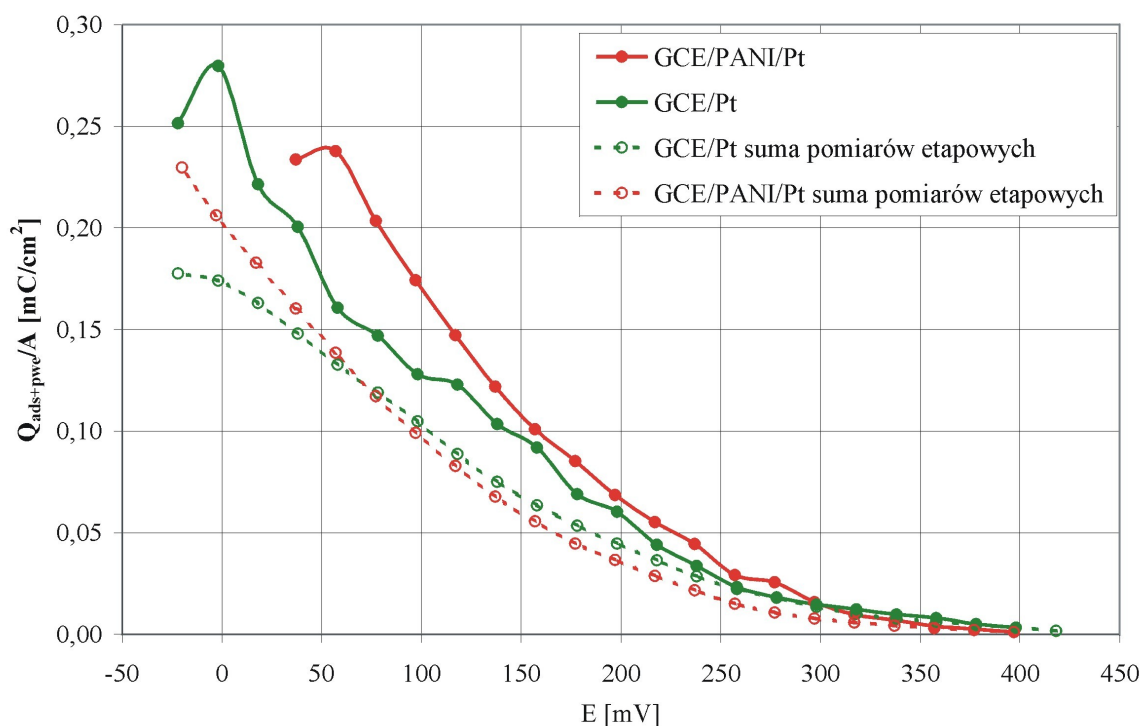


Rys. 123. Zestawienie sumaryczny ładunek związany z utlenieniem zaadsorbowanego wodoru ( wraz z podwójną warstwą elektryczną), wyznaczany dla elektrod GCE/Pt-1 i GCE/PANI/Pt-4 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jako suma pomiarów cząstkowych (linia przerywana) i z pomiarów od równowagowego 420 mV do bardziej katodowego, co 20 mV (linia ciągła).

W celu weryfikacji uzyskanych wyników przeprowadzono pomiary wykonując skoki od potencjału 420 mV do potencjału, którego wartość w kolejnych skokach była większa o 20 mV. Uzyskane wartości ładunku związanego z adsorpcją i ładowniem warstwy podwójnej dla elektrod GCE/Pt i GCE/PANI/Pt, przedstawiono na rys. 123 (krzywe ciągłe).

Jak widać w pomiarach ładunku dla dużych skoków od 420 mV, uzyskano nieznacznie wyższe wartości adsorpcji. Ta niewielka różnica wartości ładunku przy poszczególnych

potencjałach może być związana z faktem, że przy dużych skokach potencjałów, powracano do potencjału wyjściowego a więc następowała całkowita desorpcja wodoru a wraz z nią desorpcja zanieczyszczeń, które przy małych zmianach potencjału nie zostają zdesorbowane. Analogiczne różnice otrzymano w przypadku adsorpcji wodoru z 0,5 M HClO<sub>4</sub> na elektrodach GCE/Pt-2 i GCE/PANI/Pt-1. Występujące różnice można więc wiązać ze zmianą aktywnej powierzchni platyny. Zależność ładunku od potencjału dla wymienionych elektrod w kwasie HClO<sub>4</sub> przedstawia rysunek 124.



Rys. 124. Ładunek związany z utlenieniem zaadsorbowanego wodoru (wraz z podwójną warstwą elektryczną) przypadający na jednostkę powierzchni aktywnej elektrody, wyznaczony dla elektrod GCE/Pt-2 i GCE/PANI/Pt w 0,5 M HClO<sub>4</sub>, z pomiarów od równowagowego 420 mV do bardziej katodowego, co 20 mV.

### 1.3.4. Wyznaczenie powierzchni elektroaktywnej elektrod

Pomiary chronokulometryczne pozwalają na dokładne określenie elektroaktywnej powierzchni elektrod.

Na podstawie maksymalnej wartości ładunku uzyskanej w przy skokowych zmianach potencjału, obliczono powierzchnię elektrod. W obliczenia uwzględniono ładunek związany z ładowaniem elektrycznej warstwy podwójnej.

Wartości ładunku w obszarze nie związanym z procesem elektrodowym podzielone przez zmianę potencjału DE dają wartość pojemności elektrycznej warstwy podwójnej. Maksymalną wartość ładunku uzyskano wykonując skok potencjału o 460 mV. Znając pojemność pwe (C<sub>pwe</sub>) można obliczyć wartość ładunku związaną z ładowaniem elektrycznej

warstwy podwójnej w końcowym punkcie pomiaru. Z różnicy maksymalnego ładunku i ładunku związanego z ładowaniem warstwy podwójnej można obliczyć wielkość powierzchni.

W tabeli 12 i 13 zestawiono wartości ładunku i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej oraz obliczone pole powierzchni elektrod. Powierzchnię elektrod wyznaczono na podstawie pomiaru woltamperometrycznego i chronokulometrycznego. Pomiarzy prowadzono w roztworach 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HClO<sub>4</sub>.

Tabela 12

Wartość pojemności  $C_{pwe}$  i powierzchni i wyznaczona w kolejnych seriach pomiarów chronokulometrycznych (CC) i woltamperometrycznych (CV) oraz wyznaczona na jego podstawie powierzchnia dla elektrod GCE/Pt

Rodzaj elektrody	Rodzaj kwasu	$C_{pwe}$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ] z pomiaru CC	$C_{pwe}$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ] z pomiaru CV	Pole powierz. z obliczeń CC [ $\text{cm}^2$ ]	Pole powierz. z obliczeń CV [ $\text{cm}^2$ ]
GCE/Pt-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,14	39	6,4	10,2
GCE/Pt-2	HClO <sub>4</sub>	56	41	5,3	9,3
GCE/Pt-3	HClO <sub>4</sub>	64	60	4,4	6,3
GCE/Pt-4	HClO <sub>4</sub>	36	56	4,2	5,45
GCE/Pt-5	HClO <sub>4</sub>	58	70	3,3	4,0

Tabela 13

Wartość pojemności  $C_{pwe}$  i powierzchni i wyznaczona w kolejnych seriach pomiarów chronokulometrycznych (CC) i woltamperometrycznych (CV) oraz wyznaczona na jego podstawie powierzchnia dla elektrod GCE/Pt

Rodzaj elektrody	Rodzaj kwasu	$C_{pwe}$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ] z pomiaru CC	$C_{pwe}$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ] z pomiaru CV	Pole powierz. z obliczeń CC [ $\text{cm}^2$ ]	Pole powierz. z obliczeń CV [ $\text{cm}^2$ ]
GCE/PANI/Pt-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	104,4	81	9,9	16
GCE/PANI/Pt-2	HClO <sub>4</sub>	70	72	7,4	14,7
GCE/PANI/Pt-3	HClO <sub>4</sub>	69	84	7,6	10,5
GCE/PANI/Pt-4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	84	7,15	10,1

Jak widać otrzymane wielkości powierzchni, obliczone w oparciu o pomiary woltamperometryczne i chronokulometryczne różnią się znacznie. Związane jest to z dokładnością pomiaru. W przypadku pomiarów woltamperometrycznych otrzymuje się tylko szacunkową wielkość powierzchni, ponieważ trudne jest rozdzielenie ładunku związanego z procesem redukcji zaadsorbowanego wodoru od ładunku wynikającego z przebiegu innych procesów na elektrodzie.



Uzyskane wartości ładunku związanego z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej dla badanych elektrod są wyższe od literaturowych. Większa wartość otrzymanej pojemności dla elektrod platynowych może być związana z dodatkowym procesem przebiegającym w zakresie potencjałów związanym z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Dla elektrod świeżo przygotowanych, a zwłaszcza dla elektrody z Pt osadzoną na polianiline, obliczona pojemność jest znacznie wyższa.

Testując elektrody w kolejnych seriach pomiarowych zaobserwowano zmiany wielkości rejestrowanych woltamperogramów. Zwłaszcza dla elektrody GCE/Pt powierzchnia woltamperogramu ulegała zmniejszeniu oraz pogorszeniu ulegał obraz podpotencjałowego wydzielania wodoru. Znacznie szybciej pogarszają się właściwości elektrody GCE/Pt, aż do całkowitego uszkodzenia powłoki. Zastosowanie jako podłoża dla osadzania metali polianiliny, przedłuża, więc sprawność elektrody.

### 11.2.5. Modelowanie procesu w oparciu o krzywe Ansona

Wykazano, że na podstawie określonego kształtu uzyskanej krzywej chronokulometrycznej można uzyskać wiele informacji o procesie elektrodowym.

Dla właściwej interpretacji procesów elektrodowych należy rozważyć kilka przypadków.

Pierwszy przypadek zachodzi, kiedy reakcji elektrodowej ulega substancja dopływająca z roztworu. Procesowi towarzyszy więc dyfuzja liniowa i ustala się stan równowagi zgodny z prawem Nernsta. Otrzymuje się wówczas wyrażenie wyprowadzone powyżej:

$$Q(t) = \frac{nFA(k_f c_R^* - k_b c_O^*)}{H^2} \left[ \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}) + \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} - 1 \right] \quad (52)$$

gdzie:  $H\sqrt{t} > 5$ , czyli dla większych czasów:

$$Q(t) = nFA \left( k_f c_O^* - k_b c_R^* \right) \left( \frac{2t^{1/2}}{H\pi^{1/2}} - \frac{1}{H^2} \right) \quad (53)$$

Gdy na elektrodzie zachodzi rozładowanie depolaryzatora zaadsorbowanego z roztworu a pomiar wykonywany jest w małych przedziałach potencjałów, można założyć, że przyrost adsorpcji jest wprost proporcjonalny do stężenia w roztworze.

$$\Gamma_i = \Gamma_s \beta_i c_i = b_i c_i \quad \text{gdzie: } b_i = \beta_i c_i \quad (54)$$

gdzie:  $b_i = \beta_i c_i$

$\beta$ - stała równowagi adsorpcji,

$$\beta_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \quad (55)$$

gdzie:  $\Delta G_i^0$  to standardowa elektrochemiczna entalpia swobodna adsorpcji, [J/mol]

Uwzględniając I i II prawo Ficka (25, 26) oraz warunki początkowych i brzegowych

$$\Gamma_i(t) = b_i c_i(0, t) \quad (56)$$

$$c_i(x, 0) = c_i^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_i(x, t) = c_i^* \quad (57)$$

wielkość zaadsorbowanej substancji wynosi:

$$\Gamma_i(t) = \int_0^t D_i \left[ \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (58)$$

Rozwiązaniem jest

$$\frac{\Gamma_i(t)}{\Gamma_i} = 1 - \exp\left(-\frac{D_i t}{b_i^2}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{(D_i t)^{1/2}}{b_i}\right] \quad (59)$$

Można również rozpatrywać przypadek gdy na elektrodzie zachodzi proces związany z rozładowaniem substancji już zaadsorbowanej na elektrodzie, przez analogię do rozładowania kondensatora. Ładunek można wówczas opisać wzorem:

$$Q(t) = Q_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right) \quad (60)$$

gdzie  $C = \frac{Q_{\max}}{\Delta E}$  pojemność warstwy związana z maksymalnym ładunkiem,

Odwrotność oporu jest proporcjonalna do stałej szybkości procesu elektrodowego. Dla ilustracji rozważanych przypadków poniżej podano zamodelowane wykresy.

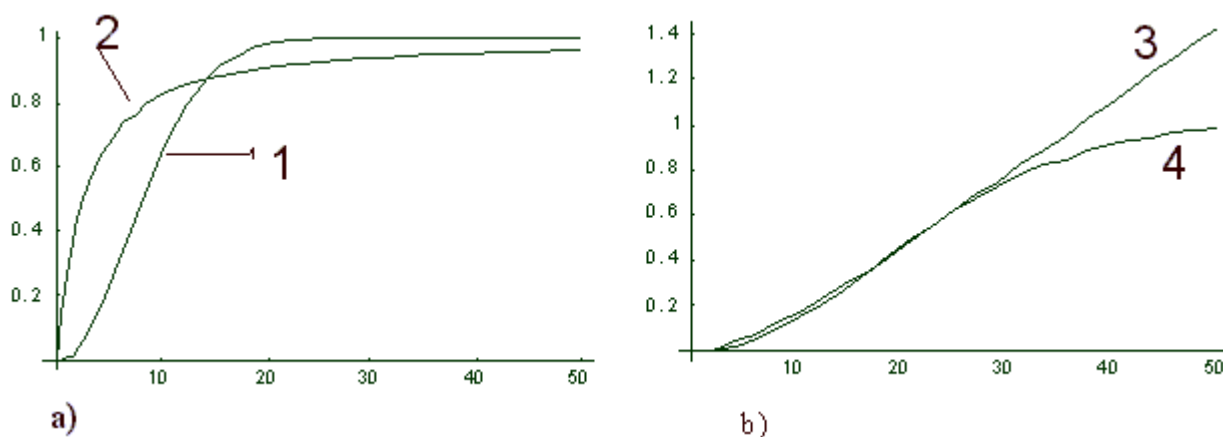
Na rys. 125a przedstawiono dwa przypadki procesów elektrodowych. Pierwsza z powyższych funkcji (1) przedstawia rozładowanie substancji już zaadsorbowanej (i pozostającej po rozładowaniu) na elektrodzie, natomiast druga (2) to przykład adsorpcji produktu i rozładowania substancji dopływającej z roztworu. Wykres dla pierwszej funkcji opisany jest równaniem:

$$y = 1 - \exp(-0,1x^2) \quad (61)$$

dla drugiej

$$y = 1 - \exp(0,09x^2) \times \operatorname{erfc}(0,3x) \quad (62)$$

gdzie x oznacza pierwiastek z czasu.



Rys. 125. Wykresy zależności  $Q=f(\sqrt{t})$  dla przypadku, gdy: a) 1- rozładowaniu ulega substancja już zaadsorbowana na elektrodzie, 2-zachodzi rozładowanie depolaryzatora dopływającego przez dyfuzję i na elektrodzie ustala się stan równowagi, b)3- gdy nie zachodzi adsorpcja substratu ani produktu oraz 4 - gdy zachodzi tylko rozładowanie kondensatora.

Charakterystyczne dla drugiej funkcji jest to, że nie wykazuje ona punktu przegięcia, a potem bardzo powoli dochodzi do stałej wartości (w obu przypadkach jest to wartość 1).

Wykres 125 b przedstawia dwa kolejne przypadki. Funkcja oznaczona na rysunku 125b numerem 3 związana jest z ładunkiem dla procesu elektrodowego substancji dopływającej do elektrody, której produkt rozładowania również odpływa od elektrody do roztworu. Wykres ten opisany jest wzorem:

$$y = 0,3 \times \exp(0,1x)^2 \times \operatorname{erfc}(0,1x) + 0,2x/\sqrt{\pi} - 1 \quad (63)$$

Wykres 4 przedstawia modelowanie przypadku, gdy następuje rozładowanie substancji już zaadsorbowanej i pozostającej po rozładowaniu a elektrodzie. Przypadkowi temu odpowiada wykres 4, a opisuje go równanie:

$$y = 1 - \exp(-0,0015x^2) \quad (64)$$

Z powyższych wykresów widać wyraźnie pewne cechy charakterystyczne dla wszystkich trzech przypadków. Tylko w przypadku adsorpcji produktu rozładowania nie obserwuje się wzrostu pierwszej pochodnej, a wręcz przeciwnie, ciągły jej spadek. W pozostałych przypadkach funkcja względem czasu w jej początkowym przebiegu jest zbliżona do liniowej, a wówczas na wykresie zależności od pierwiastka z czasu jej przebieg na początku będzie przypominał parabolę. Z rysunku 125b wynika, że jeżeli te dwa procesy zostaną zarejestrowane przy zbyt krótkich czasach nie będzie można ich rozróżnić.

Rozpatrując kolejne przypadki i kreśląc wykresy zależności ładunku od czasu oraz ładunku od pierwiastka udało się wymodelować przebieg procesu elektrodowego. Dla trzech wybranych przedziałów potencjałów: od 220 do 200 mV, od 195 do 175 mV, od 120 do

100 mV (wzgl. RHE). Wszystkie potencjały leżą w obszarze adsorpcji wodoru. W pozostałych przypadkach proces jest bardziej złożony.

Wszystkie symulowane przypadki dotyczą redukcji substancji już zaadsorbowanej na elektrodzie. Dla modelowania procesu biegnącego w tym zakresie potencjałów zaproponowano równanie przedstawione poniżej  $Q=f(t)$ , które uwzględnia dwa procesy rozładowania substancji zaadsorbowanej na elektrodzie.

$$Q = Q_{01}(1 - \exp(-t \cdot a_1)) + Q_{02}(1 - \exp(-t \cdot a_2)) \quad (63)$$

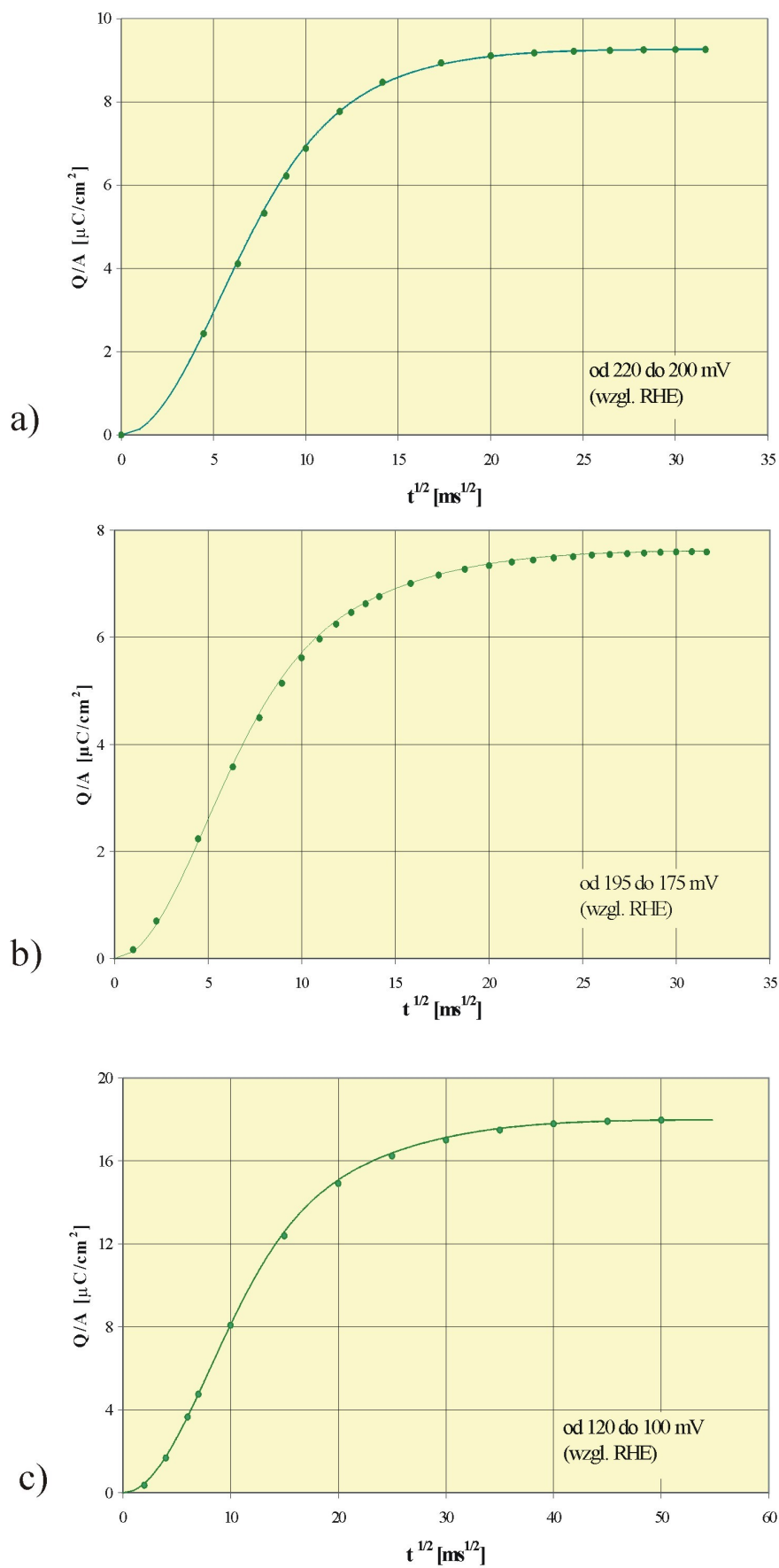
Na rysunku 126 przedstawiono przebieg zamodelowanych procesów w zależności  $Q=f(\sqrt{t})$ . Po odjęciu od ładunku całkowitego, wyznaczonego na podstawie badań chronokulometrycznych, ładunku związanego z rozładowaniem depolaryzatora dopływającego do elektrody na drodze dyfuzji, otrzymano dobrą zgodność wyników eksperymentu (punkty) i modelowania (linia ciągła).

W tabeli 14 podano obliczone stałe oraz ładunek związany z obydwoma procesami.

Tabela 14

Zestawienie ładunków obliczonych i stałych procesu biegnących dla równoległych procesów

Zakres potencjałów [mV]	$Q_{01}$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$1/R$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ]	$Q_{02}$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$1/R$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ]
220 do 200	6,176	0,6509	3,08	0,469
195 do 175	5,079	0,09	2,539	0,459
120 do 100	6,00	0,00718	12,00	0,01438



Rys. 126. Modelowanie procesu elektrodowego w zakresach zmian potencjału a) od 220 do 200 mV, b) od 195 do 175 mV, c) od 120 do 100 mV (wzgl. RHE)

Z modelowania wynika, że na elektrodzie zachodzą równoległe dwa różne procesy rozładowania zaadsorbowanej substancji. Przedstawione modelowanie dotyczy procesów biegnących na dwóch różnych elektrodach, w różnych kwasach. Proces opisany w zakresie potencjałów od 220 do 200 mV i od 120 do 100 mV, dotyczy elektrody GCE/Pt w 0,5 M HClO<sub>4</sub>, natomiast w zakresie 195 do 175 mV elektrody GCE/PANI/Pt w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Można zauważyć, że w dwóch pierwszych zakresach potencjałów, stałe szybkości dla drugiego procesu są bardzo zbliżone. Tak więc obliczona stała szybkości dotyczy tego samego procesu.

### 11.3. Podsumowanie

Zaproponowana modyfikacja metodyki pomiaru chronokulometrycznego, polegająca na ustaleniu dowolnego stanu równowagi adsorpcyjnej, a tym samym potencjału równowagowego elektrody pozwala określać wielkość adsorpcji przy poszczególnych stopniach pokrycia.

Metoda elektrochemiczna jest, zatem konkurencyjną metodą znacznie prostszą od pomiarów z adsorpcji z fazy gazowej, dla przeprowadzenia, których konieczne jest uzyskanie stałej prężności wodoru. Dla szerokiego zakresu adsorpcji prężności te są bardzo niskie, co wymaga dodatkowej, trudnej metodyki oznaczenia. Dlatego istnieje niewielka liczba badań adsorpcji wodoru w stanach równowagi, natomiast jest wiele prac, które wykazały tworzenie się określonych struktur adsorpcyjnych już przy niskich prężnościach wodoru.

Uzyskane wyniki w pełni wykazały, że proponowana modyfikacja metodyki badań pozwala na pomiar faktycznej adsorpcji. Wykazano, że wielkość adsorpcji jest uzależniona od rozwinięcia i tekstury powierzchni Pt. Powyższe badania przeprowadzone na powierzchniach monokrystalicznych pozwoliłyby na określenie struktur adsorpcyjnych tworzących się na powierzchniach o określonych wskaźnikach krystalograficznych, jak również zakresu potencjału (zakresu prężności par), przy których te struktury się tworzą i istnieją.

Metoda elektrochemiczna pozwala, zatem na ustalenie warunków i wytworzenie się określonych struktur adsorpcyjnych, które mogą być analizowane metodami spektroskopowymi.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wykreślenie izotermy adsorpcji pozwoliły na wykreślenie izotermy adsorpcji, która jest bardziej wiarygodna niż otrzymana metodą voltamperometryczną [160], czy tradycyjną metodą chronokulometryczną (bez ustalania stanów równowagi).

Wykazano, że w zakresie podpotencjałowego wydzielania wodoru, oprócz procesu adsorpcji zachodzi w nieznacznym stopniu proces wydzielania wodoru. W literaturze występują rozbieżności, co do możliwości zachodzenia powyższego procesu.

## Wnioski

Uzyskane wyniki badań w niniejszej pracy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Stosując elektropolimeryzację aniliny z roztworu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  można kontrolować wzrost warstwy polianiliny. Otrzymana warstwa jest zwarta i posiada dobry kontakt mechaniczny i omowy na węglowym podłożu elektrody. Powierzchnia otrzymanego polimeru jest dobrze rozwinięta. W wielu miejscach występują liczne narosty dodatkowo poprawiające rozwinięcie powierzchni, co jest szczególnie korzystne przy elektrochemicznym osadzaniu metalu.
2. Osadzane warstwy metali (Pt, Pd, Rh, Ru) na polianilinie, poza rutenem, tworzą zwartą, drobnokrystaliczną powłokę o dobrym kontakcie omowym. W wyniku długotrwałej pracy wykazują dużą trwałość również w zakresie niskich potencjałów. Posiadają zdecydowanie większą odporność i bardziej rozwiniętą powierzchnię elektroaktywną w porównaniu do powłok metalicznych otrzymywanych na węglu szklistym.
3. W przypadku osadzania rutenu i rodu ( w mniejszym stopniu w przypadku rodu) dochodzi do konkurencyjnego procesu wydzielania wodoru, co niekorzystnie wpływa na własności polianiliny. Proces elektroosadzania był szczególnie utrudniony w przypadku rutenu, co prowadziło do osadzenia niewielkich ilości metalu na warstwie polianiliny.
4. Elektrody z metali wysokotopliwych wykazują znaczny efekt elektrokatalityczny. Proces dehalogenacji zachodzi na różnych centrach aktywnych, z różną energią aktywacji. Dla elektrody węglowej można wyróżnić zakresy potencjałów związanych z odszczepieniem kolejnych atomów chloru z chlorowcopochodnych metanu i benzenu. W przypadku elektrod metalicznych proces jest bardziej złożony i uzależniony od typu oraz ilości centrów aktywnych, których znacznie więcej powstaje na powierzchni metalu osadzonego na polianilinie.
5. Aktywność badanych elektrod metalicznych w procesach dehalogenacji można uszeregować według wzrastającej aktywności  $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ru}$ . Elektrody rutenowe osadzone na węglu wykazywały dobrą aktywność, natomiast osadzone na polianilinie znacznie gorszą. Trudności związane z osadzaniem tego metalu na polianilinie nie pozwoliły na otrzymanie elektrody odpowiednio sprawnej w procesach dehalogenacji i potwierdzenie dobrych właściwości katalitycznych elektrody rutenowej.



Biorąc pod uwagę trwałość elektrody i ich dużą aktywność w procesie dehalogenacji, najlepsze wyniki uzyskano na elektrodzie platynowej osadzonej na polianilinie.

6. Stosowanie elektrod metalicznych umożliwia prowadzenie procesu dehalogenacji przy wyższych potencjałach, co jest korzystne ze względów ekonomicznych (obniżenie nakładów energetycznych). Zastosowanie w procesie dehalogenacji bardziej anodowych potencjałów wyklucza niekorzystny wpływ rozkładu rozpuszczalnika oraz niebezpieczeństwo zniszczenia samej elektrody zachodzące przy niskich potencjałach.
7. Stwierdzono, że wartości prądu katodowego maksimum pików jest liniową funkcją stężenia, a więc pozwala wykorzystać pomiary woltamperometryczne do ilościowego oznaczenia chlorowcopochodnych w zakresie stężeń od 0,05 mM do 0,02 M.
8. Zaproponowana modyfikacja metodyki pomiarów chronokulometrycznych pozwala na określenie wielkości adsorpcji w pobliżu określonego stanu równowagi adsorpcyjnej. Stan równowagi można kontrolować poprzez ustalenie się równowagowego potencjału elektrody.
9. Wykonanie pomiaru wielkości adsorpcji w dowolnym zakresie zmiany prężności wodoru, (potencjału elektrody) umożliwia określenie różnych form struktur adsorpcyjnych. Zatem można, prowadzić badania zarówno dla małego stopnia pokrycia, jak również podczas tworzenia się uporządkowanych struktur na powierzchniach monokryształów.
10. Wykazano, że w zależności od stopnia rozwinięcia powierzchni i jej tekstury (udziału kryształitów z eksponowanymi powierzchniami o różnych wskaźnikach), zmienia się wielkość adsorpcji, co wskazuje na istnienie różnych struktur adsorpcyjnych w zależności od rodzaju kryształitów.
11. Na podstawie modelowania procesu elektrodowego UPD wodoru w wybranych zakresach potencjałów stwierdzono, że w zakresie potencjałów od 200 do 100 mV (wzgl. RHE) na elektrodzie przebiegają dwa równoległe procesy związane z rozładowaniem substancji zaadsorbowanej na elektrodzie.

## LITERATURA

1. C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCh, Weinheim, New York 1998.
2. A. Kiszka, *Elektrochemia II. Elektrodyka*, WNT, Warszawa 2001.
3. J. Przyłuski, Z. Połtarzewski, *Wiadomości Chemiczne*, 50, 5-6 (1996) 437.
4. A. Cisak, L. Werblan, *Wysokoenergetyczne niewodne ogniwa galwaniczne*, PWN, Warszawa 1986.
5. M. Łapkowski, *Polimery. Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, 31 (1989) 45.
6. M. Łapkowski, E.M. Genies, *Polimery. Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, 34 (1989) 1987.
7. A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta*, 38 (1991) 815.
8. R. Noufi, A.J. Nozik, J. White, L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2261.
9. D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022.
10. S.C. Gau, J. Miliken, A. Proń, A.G. MacDiarmid, A. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 663.
11. M.J. Kletter, T. Woerner, A. Proń, A.G. MacDiarmid, A. Heeger, Y.W. Park, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 426.
12. A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2581.
13. A. Malinauskas, *Synth. Met.*, 107, (1999), 75.
14. H. Laborde, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994), p. 219.
15. H. Laborde, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994), p. 1019.
16. E.K.W. Lai, P.D. Beattie, S. Holdcroft, *Synthetic Metals*, 84 (1997) 87.
17. E.C. Venancio, W.T. Napporn, A.J. Motheo. *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1495.
18. A. Lima, C. Coutanceau, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 379.
19. T. Napporn, H. Laborde, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 404 (1996) 153.
20. T. Napporn, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 408 (1996) 141.
21. M.J. Croissant, T. Napporn, J.M. Laguer, C. Lamy. *J. Electrochim. Acta*, 43 (1998) 2447.
22. S. Holdcroft, B.L. Funt, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 89.
23. F.T. Vork, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 135.
24. C.C. Chen, C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 350 (1993) 161.
25. A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 255 (1988) 53.
26. A. Leone, W. Marino, B.R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 438.
27. P. Ocon- Esteban, J.M. Leger, C. Lamy, E. Genies, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 462.
28. C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 333 (1992) 235.

29. S.W. Huang, K.G. Neoh, C.W. Shih, D.S. Lim, E.T. Kang, H.S. Han, K.I. Tan, *Synth. Met.*, 96 (1998) 117.
30. J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, W. Palczewska, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 8 (1998) 295.
31. R. Dziembaj, A. Małecka, Z. Piwowarska, A. Bielański, *J. Mol., Catal. A*, (1996) 423
32. M.C. Pham, S. Bouallala, L.A. Le, V.M. Dang, P.C. Lacaze, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 439.
33. M. Hasik, J. Poźniczek, Z. Piwowarska, R. Dziembaj, A. Bielański, A. Proń, *J. Mol., Catal.*, 89 (1994) 329.
34. K. Pielichowski, M. Hasik, *Synth. Met.*, 89 (1997) 199.
35. G. Kowalski, J. Pielichowski, M. Jasieniak, *Appl. Catal. A - Gen.* 247 (2003) 295
36. G. Kowalski, J. Pielichowski, *Synlett*, 12 (2002) 2107
37. R. Dziembaj, A. Małecka, Z. Piwowarska, A. Bielański, *J. Mol., Catal. A*, (1996) 1381.
38. S.J. Dong, L. Cheng, X.M. Zhang, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 563.
39. S.J. Dong, W. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, 354 (1993) 87.
40. C. Coutanceau, A. Rakotondrainibe, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 386 (1995) 173.
41. C. Coutanceau, A. Elhourch, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2739.
43. A. Galal, *J. Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 7.
44. J. Laska, J. Włodarczyk, W. Zaborska, *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, 6 (1999) 549.
45. Y.F. Yang, S.L. Mu, *J. Electroanal. Chem.*, 432 (1997) 71.
46. A. Coq, J. Cognion, F. Figueras, D. Tournigant, *J. Catal.*, 141 (1993) 21.
47. S. Tomioka, T. Mori, W. Ueda, Y. Morikawa, T. Ikawa, *Chem Lett.*, (1991) 1825.
48. W. Ueda, S. Tomioka, Y. Morikawa, M. Sudo, T. Ikawa, *Chem Lett.*, (1990) 879.
49. E. Delli, S. Kouloumtzoglou, G. Kyriacou, C. Lamrou, *Chem. Commun.*, (1998) 1693.
50. A. Kotsinaris, G. Kyriacou, Ch. Lamrou, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 613.
51. A. Schizodimou, G. Kyriacou, Ch. Lamrou, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 26.
52. A. Tsyganok, K. Otsuka, I. Yamanaka, V. Plekhanov, S. Kulikov, *Chem. Lett.*, (1996) 261.
53. M.S. Mubarak, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, 435 (1997) 47.
54. S. Kulikov, V. Plekhanov, A. Tsyganok, C. Schlimm, E. Heitz, *Electrochim. Acta*, 41, 4 (1996) 527.

55. K. Yamada, K. Teshima, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *J. Electroanal. Chem.*, 394 (1995) 71.
56. T. Ohasaka, Y. Ohnuki, M. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 339.
57. J. Yue, Z.H. Hang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. McDiarmid, *Chem. Soc.*, 113 (1991) 2665.
58. A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3 (1987).
59. E.M. Genies, M. Łapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
60. M. Wolszczak, J. Kroh, *Phys. Chem.*, 48,1 (1996) 114.
61. T. Kobayashi, H. Youeyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 281.
62. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 18 (1987) 285.
63. Y. Cao, A. Andreatta, A. Heeger, P. Smith, *Polymer.*, 30 (1989) 2305.
64. Y. Cao, P. Smith, A. Heeger, *Synth. Met.*, 4 (1992) 91.
65. J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. McDiarmid, *Macromolecules*, 24 (1991) 779.
66. M. Wan, J. Huang, Y. Shen, *Synth. Met.*, 101 (1999) 708.
67. J. C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, 13 (1986) 193.
68. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995) 85.
69. A.A. Karyakin, I.A. Maltsev, L.V. Lukachova, *J. Electroanal. Chem.*, 402 (1996), 217.
70. K.G. Conroy, C.B. Breslin, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 721.
71. L. Duić, S. Grigić, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2795.
72. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synthetic Met.*, 69 (1995) 85.
73. P.A. Kilmartin, G.A. Wright, *Electrochim. Acta*, 41, 10 (1996) 1677.
74. H. Varela, R.M. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2 (2000) 665.
75. M. Wolszczak, J. Kroh, M.Y. Abdel-Hamid, *Radiat. Phys. Chem.*, 45, 1 (1995) 71.
76. S. Mu, J. Kan, J. Lu, L. Zhuang, *J. Electroanal. Chem.*, 446 (1998) 107.  
E. Naudin, P. Goueree, D. Belanger, *J. Electroanal. Chem.*, 459 (1998) 1.
77. P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick, *Synth. Met.*, 84 (1997) 691.
78. A.G. MacDiarmid, *Science and Applications of Conducting Polymers*, 117, IOP Publishing Ltd, 1991.
79. J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth. Met.*, 24 (1988) 231.
80. S. Stafstoröm, B. Sjögren, *Synth. Met.*, 16 (1986) 31.
81. W.R. Salaneck, B. Liedberg, O. Inganäs, R. Erlandsson, I. Lundström, A.. MacDiarmid, M. Halpern, N.L.D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 191.

82. A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.*, 482 (2000) 11.
83. E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
86. D.E. Stillwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 427.
87. Y.H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 26 (1988) 49.
88. R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41 (1990) 5202.
89. J.M. Leng, R.P. McCall, K.R. Cromack, Y. Sun, S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48 (1993) 15719.
90. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, Y. Cao, A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 2664.
91. J. Stejskal, P. Kratochvil, N. Radhakrishnan, *Synth. Met.*, 61 (1993) 225.
92. I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, A. Proń, P. Rannou, *Macromolecules*, 30 (1997) 7091.
93. O.P. Dimitriev, N.V. Lavrik, *Synth. Met.*, 90 (1997) 1.
94. R. Kessel, G. Hansen, J.W. Schultze, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 92 (1988) 710.
95. E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J. Chem.*, 12 (1988) 181.
96. K. Lee, A.J. Heeger, Y. Cao, *Synth. Met.*, 72 (1995) 25.
97. S. Stafstrom, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1464.
98. F. Genoud, J. Kruszka, M. Nechtschein, C. Santier, S. Davied, Y. Nicolau, *Synth. Met.*, 41 (1991) 2887.
99. Y. Min, Y. Xia, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995) 159.
100. W. Zheng, Y. Min, A.G. MacDiarmid, M. Angelopoulos, Y.H. Liao, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 84 (1997) 63.
101. A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 363.
102. S. Stafstrom, B. Sjogren, J.L. Bredas, *Synth. Met.*, 29 (1989) 219.
103. I. Kulszewicz-Bajer, *Macromolecules*, 28 (1995) 610.
104. S.M. Long, K.R. Brenneeman, A. Saprigin, R.S. Kohlman, A.J. Epstein, M. Angelopoulos, S.L. Buchwalter, A. Rossi, W. Zheng, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 84 (1997) 809.
105. H. Okamoto, T. Kotaka, *Polymer*, 39 (1998) 4349.
106. Yu.A. Kucherenko, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, *Elektrochimija*, 29 (1993) 1147.
107. J. Laska, *J. Molecul. Struct.*, 701 (2004) 13.
108. J.S. Kang, H.J. Lee, J. Namgoong, B. Jung, H. Lee, *Polymer*, 40 (1999) 2209.

109. M. Łapkowski, E. Vieil, *Synth. Metals.*, 109 (2000) 199.
110. G.M. Morales, M.C. Miras, C. Barbero, *Synth. Met.*, 101 (1999) 686.
111. Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia Polimerów*, tom I, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1997.
112. J. Pielichowski, A. Puszyński, *Chemia Polimerów, Wydawnictwo Naukowo Techniczne TEZA, Kraków 2004*
113. P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, *Synth. Met.*, 76 (1996) 157.
114. H.S.O. Han, P.K.H. Ho, K.L. Tan, B.T.G. Han, *Synth. Met.*, 35 (1990) 333.
115. E.M. Genies, A.A. Syed, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.
116. Y. Cao, A. Andreatta, A. Heeger, P. Smith, *Polymer.*, 30 (1989) 2305.
117. B. Wang, X. Tang, F. Wang, *Synth. Met.*, 13 (1986) 329.
118. A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1985) 111.
119. E.M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
120. W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82 (1986) 2385.
121. A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2254.
122. N. Mermilliod, J. Tanguy, M. Hoclet, A.A. Sayed, *Synth. Met.*, 18 (1987) 359.
123. G. Ybarra, C. Moína, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 3 (2000) 330.
124. A.A. Pud, *Synth. Met.*, 66 (1994) 1.
125. J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synth. Met.*, 101 (1999) 752.
126. S. J. Choi, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2) (2002) 26.
127. R. Cordova, M.A. del Valle, A. Arratia, H. Gomez, R. Schrebler, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 75.
128. E.M. Genies, M. Łapkowski, J.M. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 97.
129. T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 273.
130. T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 306.
131. S. Wawzonek, J.H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 420.
132. A.J. Fry, M.A. Mitnick, R.G. Reed, *J. Org Chem.*, 35 (1970) 1232.
133. H. Campbell, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1659.
134. S.O. Farwell, F.A. Beland, R.D. Geer, *J. Electroanal. Chem.*, 61 (1975) 303.
135. N. Georgolios, G. Kyriacou, G. Ritzoulis, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 207.
136. P. Janderka, P. Brož, *Collect. Czech. Commun.*, 60 (1995) 917.

137. G. Jerkiewicz, *Progress in Surface Science*, 57 (1998)137.
138. A. Zolfaghari, G. Jerkiwicz, *J. Elektroanal. Chem.*, 467 (1999) 177.
139. B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4075.
140. B.E.Convay, B.V. Tilak, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3571.
141. Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 499 (2001) 61.
142. E. Herrero, J. Monstany, J. M. Feliu, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*,534 (2002) 79.
143. J. Monstany, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 558 (2003) 19.
144. M.C. Tavares, S.A.S. Machado, L.H. Mazo, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 4359.
145. M.E. Martins, C.F. Zimola, A.J.Avia, *J. Electroanal. Chem.*, 445 (1998) 135.
146. E. Lamy-Pitara, J. Barber, *Applied Catalysis A, General*, 149 (1997) 49.
147. N.M. Marković, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, 45, (2000) 4101.
148. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 211.
149. S.G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.
150. B.E. Conway, B.V. Titlak, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3571.
151. J. Sobkowski, M. Jurkiewicz-Herbich, *Wiadomości Chemiczne*, 58 (2004) 5.
152. L. Blum, D.A. Huckaby, N. Marzari, R. Car, *J. Electroanal. Chem.*, 537 (2002) 7.
153. L. Blum, M. Marzari, R. Car, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19670.
154. S. Morin, H. Dumont, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 412 (1996) 39.
155. L.M. Rice, E.K. Krauskopf, A. Więckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 413.
156. A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 211.
157. P,A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grden, J. Czapla, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 190.
158. P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
159. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1985.
160. A.W. Bott, W.R. Heineman, *Current Separations*, 20 (2004) 121.
161. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York, (1980).
162. C.R.K. Rao, D.C. Trivedi, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 613.
163. A. Kowal, K. Doblhofer, S. Krause. G. Weinberg, *J. Applied Electrochem.*, 17 (1987) 1246.
164. D. Plechter, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 137.
165. D. Plechter, R.I. Urbina, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 145.
166. T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 909.

167. C.H. Lee, S.E. Bae, C.W. Lee, D.H. Jung C.S. Kim, D.R. Shin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001),175.
168. A. Stokłosa, B. Laskowska, *Archives of Metallurgy and Materials*, 50, 3 (2005) 783.