

Dr Jolanta Nieszporek
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Chemii, Zakład Chemii
Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

**Wpływ wybranych związków powierzchniowo czynnych na kinetykę
i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+}**

Załącznik 2A. Autoreferat w języku polskim

Osiągnięciem naukowym zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl 13 artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Lublin, 2014

Spis treści

1. Dane personalne	3
2. Stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr. 65, poz. 595 ze zmianami)	4
4A. Tytuł osiągnięcia Naukowego	4
4B. Spis publikacji będących podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego	4
5. Spis pozostałych publikacji	6
5A. Spis pozostałych publikacji przed doktoratem.....	6
5B. Spis pozostałych publikacji po doktoracie	6
6. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	9
6.1 Wstęp	9
6.2. Cele i metodyka prowadzonych badań	10
6.3. Wprowadzenie do tematyki rozprawy habilitacyjnej.....	13
6.3.1. Inhibujący wpływ substancji organicznych na przebieg procesów elektrodowych.....	13
6.3.2. Przyspieszający wpływ substancji organicznych na przebieg procesów elektrodowych....	14
6.3.3. Kinetyka i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} jako jonów metali dwuwartościowych tworzących amalgamaty	15
6.4. Dyskusja uzyskanych wyników	20
6.4.1. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności tetrametylotiomocznika oraz na jego adsorpcję na elektrodzie rtęciowej.....	20
6.4.2. Wpływ vetranalu na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} w 1M $NaClO_4$	24
6.4.3. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności <i>tert</i> -butanolu oraz na jego adsorpcję na elektrodzie rtęciowej	25
6.4.4. Mechanizm i kinetyka elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności kationowego, anionowego i niejonowego surfaktantu	28
6.5. Podsumowanie	33
7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	37
8. Literatura	39

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: Jolanta Nieszporek

Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej
i Analizy Instrumentalnej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Stanowisko: adiunkt

2. Stopnie naukowe

06.1993 magister chemii, Wydział Chemii, UMCS w Lublinie

12.2001 doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii UMCS w Lublinie,
rozprawa doktorska pt. „Wpływ mieszanych warstw adsorpcyjnych na
mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} na rtęci”.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

1.10.1993 – 31.03.2002	Asystent, Wydział Chemii UMCS w Lublinie, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
1.04.2002 – do chwili obecnej	Adiunkt, Wydział Chemii UMCS w Lublinie, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
15.04.1995 – 4.08.1995	urlop macierzyński
11.02.2007 – 30.06.2007	urlop macierzyński

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr. 65, poz. 595 ze zmianami)

4A. Tytuł osiągnięcia Naukowego

Wpływ wybranych związków powierzchniowo czynnych na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+}

4B. Spis publikacji będących podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

	Publikacja	IF w roku wydania
[H1]	J. Nieszporek, D. Gugąła, D. Sieńko, Z. Fekner, J. Saba "The effect of $NaClO_4$ concentration on the two-step electroreduction of Zn^{2+} ions in the presence of tetramethylthiourea" <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 77 (2004) 73	1,445
[H2]	J. Saba, D. Gugąła, J. Nieszporek, D. Sieńko, Z. Fekner, "The effect of tertbutanol adsorption on the two-step electroreduction of Zn^{2+} and its dependence on the $NaClO_4$ concentration" <i>Electrochimica Acta</i> 51 (2006) 6165	2,955
[H3]	J. Nieszporek, D. Gugąła-Fekner, D. Sieńko, J. Saba, K. Nieszporek "Kinetics and mechanism of Zn(II) ion electroreduction in the presence of vetranal" <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 73 (2008) 616	0,784
[H4]	D. Sieńko, D. Gugąła-Fekner, J. Nieszporek, Z. Fekner, J. Saba "Adsorption of tetramethylthiourea in concentrated $NaClO_4$ solutions" <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 74 (2009) 1309	0,856
[H5]	J. Nieszporek "The influence of tetramethylthiourea on a two-step Zn^{2+} ion electroreduction in concentrated $NaClO_4$ solutions" <i>Monatsh. Chem.</i> 141 (2010) 521	1,356
[H6]	J. Nieszporek "The influence of tert-butanol on a two-step Zn^{2+} ion electroreduction in concentrated $NaClO_4$ solutions" <i>Croatica Chem. Acta</i> 84 (2011) 103	0,763

[H7]	J. Nieszporek "Influence of sodium 1-decanesulfonate on the enthalpy of activation of two-step Zn ²⁺ ions electroreduction" <i>J. Electroanal. Chem.</i> 662 (2011) 407	2,905
[H8]	J. Nieszporek "The correct interpretation of tetramethylthiourea electrosorption data in 3M NaClO ₄ " <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 76 (2011) 1879	1,283
[H9]	J. Nieszporek "Accelerating effect of tetramethylthiourea on the kinetics of Zn ²⁺ electroreduction" <i>Electroanalysis</i> 24 (2012) 1584	2,817
[H10]	J. Nieszporek "Adsorption of tertbutanol at the electrode from concentrated NaClO ₄ solutions" <i>Cent. Eur. J. Chem.</i> 11 (2013) 86	1,167 * (2012)
[H11]	J. Nieszporek "The mechanism and kinetics of Zn ²⁺ electroreduction in the presence of octyltrimethylammonium bromide" <i>J. Electroanal. Chem.</i> 706 (2013) 108	2,672 * (2012)
[H12]	J. Nieszporek "The inhibiting or accelerating effect of different surfactants on electroreduction of Zn ²⁺ " <i>S. Afr. J. Chem.</i> 67 (2014) 1	0,76 * (2011)
[H13]	J. Nieszporek, K. Dagci "Influence of N-octanoyl-N-methylglucamine and N-decanoyl-N-methylglucamine on the kinetics and mechanism of Zn ²⁺ ions electroreduction" <i>Electrochim. Acta</i> 125 (2014) 473	3,777 * (2012)

*ostatni dostępny IF

Sumaryczny impact factor jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports: 23.60

5. Spis pozostałych publikacji

5A. Spis pozostałych publikacji przed doktoratem

Publikacje		IF w roku wydania
[A1]	G. Dalmata, J. Nieszporek ”Studies of adsorption process of toluidine isomers and their catalytic activity of electroreduction of Zn(II) ions in 1M NaClO ₄ ” <i>Polish J. Chem.</i> 68 (1994) 2009	0.422 * (1995)
[A2]	K. Sykut, G. Dalmata, J. Nieszporek ”The catalysis of the reduction of Bi(III) ions by methionine” <i>Electroanalysis</i> 7 (1998) 458	1.651
[A3]	J. Saba, K. Sykut, J. Nieszporek, J. Szaran ”Adsorption of iodide ion from aqueous: NaI+NaClO ₄ +butan-1-ol at the mercury-electrolyte interface” <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 64 (1999) 1925	0.717
[A4]	J. Saba, K. Sykut, G. Dalmata, J. Nieszporek ”The influence of thiourea on the two-step electroreduction of Zn(II) ions” <i>Monats. Chem.</i> 130 (1999) 1453	0.678
[A5]	J. Saba G. Dalmata, J. Nieszporek, J. Szaran ”Properties of the mixed polyethyleneglycoles-iodide ions adsorption layers on a mercury electrode” <i>Croatica Chim. Acta</i> 73 (2000) 643	0.701
[A6]	J. Nieszporek, G. Dalmata, D. Sieńko, J. Saba ”The influence of toluidine isomers on the two step electroreduction of Zn(II) ions on a mercury electrode” <i>Polish J. Chem.</i> 74 (2000) 1769	0.575

5B. Spis pozostałych publikacji po doktoracie

Publikacje		IF w roku wydania
[B1]	J. Saba, K. Sykut, J. Nieszporek, D. Gugąła ”Influence of the mixed adsorption layer 1-butanol/thiourea on the two-step electroreduction of zinc(II) ions” <i>Croatica Chim. Acta</i> 74 (2001) 75	0,571

[B2]	D. Sieńko, D. Gugąła, J. Nieszporek, J. Jankowska, J. Saba "Studies of a mixed adsorption layer of butan-1-ol and o-toluidine on mercury electrode" <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 67 (2002) 1579	0,848
[B3]	D. Gugąła, J. Nieszporek, D. Sieńko, Z. Fekner, J. Saba "The adsorption of tert-butanol on a mercury electrode surface: dependence on the concentration of the base electrolyte" <i>Annals of the Polish Chemical Society, Lublin, Poland</i> 2 (2003) 1094	-
[B4]	J. Saba, J. Nieszporek, D. Gugąła, D. Sieńko, J. Szaran "Influence of the mixed adsorption layer of 1-butanol/toluidine isomers on the two step electroreduction of zinc(II) ions" <i>Electroanalysis</i> 15 (2003) 33	1,811
[B5]	D. Gugąła, Z. Fekner, D. Sieńko, J. Nieszporek, J. Saba "Adsorption of 1, 1, 3, 3-tetramethyl-2-thiourea on the mercury electrode: Dependence on the concentration of the base electrolyte" <i>Electrochimica Acta</i> 49 (2004) 2227	2,341
[B6]	J. Nieszporek, D. Gugąła, D. Sieńko, J. Jankowska, J. Saba "Mixed adsorption layers formed at the electrode-solution interface" <i>Pol. J. Chem.</i> 78 (2004) 1087	0,64
[B7]	D. Gugąła, J. Nieszporek, Z. Fekner, D. Sieńko, J. Saba "The effect of NaClO ₄ concentration on the adsorption parameters of tert-butanol on a mercury electrode" <i>Annals of the Polish Chemical Society</i> 3 (2004) 896	-
[B8]	D. Sieńko, D. Gugąła, J. Nieszporek, J. Jankowska, J. Saba "Adsorption of methimazole on the mercury electrode" <i>Electrochim. Acta</i> 51 (2006) 2273	2,955
[B9]	J. Nieszporek, D. Gugąła, D. Sieńko, J. Szaran, J. Saba "The effect of cytosine on the two-step electroreduction of Zn ²⁺ ions in acetic buffers" <i>Electrochimica Acta</i> 51 (2006) 2278	2,955
[B10]	D. Sieńko, J. Nieszporek, K. Nieszporek, D. Gugąła, J. Saba "Adsorption of cytosine on a mercury electrode" <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 71 (2006) 1393	0,881
[B11]	D. Gugąła-Fekner, D. Sieńko, J. Nieszporek, M. Klin, J. Saba "Mixed adsorption layers of 0.1M tert-butanol-tetramethylthiourea at the interface of Hg/aqueous perchlorate solutions" <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 332 (2009) 291	3,019
[B12]	D. Gugąła-Fekner, Z. Fekner, J. Nieszporek, D. Sieńko, J. Saba "Adsorption of tert-butyl alcohol at the Hg/aqueous perchlorate interface in the presence of tetramethylthiourea" <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> 74 (2009) 1517	0,856

[B13]	M. Klin, J. Nieszporek, D. Sieńko, D. Gugąła-Fekner, J. Saba "The adsorption of tetramethylthiourea at the interface electrode/ NaClO_4 in the presence of sodium 1-decanesulfonate" <i>Acta Chim. Slov.</i> 58 (2011) 26	1,328
[B14]	M. Klin, J. Nieszporek, D. Sieńko, D. Gugąła-Fekner, J. Saba "Adsorption of tetramethylthiourea in the presence of cationic detergent at interface electrode/aqueous perchlorate solutions" <i>Croatia Chim. Acta</i> 84 (2011) 475	0,763
[B15]	M. Klin, J. Nieszporek, D. Gugąła-Fekner, D. Sieńko, J. Saba "The effect of tetramethylthiourea on the Zn^{2+} ions electroreduction in the presence of different detergents" <i>Annales UMCS, LXVI, 1, 2 (2011) 117</i>	-
[B16]	J. Nieszporek, D. Sieńko, D. Gugąła-Fekner, M. Klin "Properties of the mixed adsorption layer: neutral detergent-tetramethylthiourea at interface electrode/solution" <i>Turk. J.Chem.</i> 36 (2012) 841	0,888 * (2012)

Sumaryczny impact factor wszystkich publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports zgodnie z rokiem opublikowania lub ostatnim dostępnym IF: 48.20

6. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

6.1 Wstęp

Elektryczna warstwa podwójna ma istotny wpływ na kinetykę procesów elektrodowych i wiąże się ściśle z adsorpcją cząsteczek związków organicznych na granicy faz elektroda/roztwór. Badania tych zjawisk dostarczają ważnych informacji o strukturze międzyfazy, orientacji adsorbujących się nieaktywnych elektrodowo cząsteczek oraz oddziaływań między nimi, a także umożliwiają określenie ich wpływu na szybkość i mechanizm reakcji elektrodowych.

Ze względu na powszechność stosowania metali oraz wzrastającą agresywność środowiska naturalnego spowodowaną zanieczyszczeniem wód i powietrza na szczególną uwagę zasługuje zjawisko korozji. Jest ono przedmiotem intensywnych badań naukowców poszukujących coraz lepszych i bardziej efektywnych metod jej zapobiegania. Jednym ze sposobów jej ograniczenia jest wykorzystanie inhibitorów korozji [1-6]. Większość z nich to związki organiczne zawierające w cząsteczce atomy azotu, tlenu, siarki lub fosforu. Skuteczność tych substancji w sposób znaczący zależy od ich właściwości adsorpcyjnych. Adsorpcja, bowiem zmienia zdolność „opierania” się metalu przed korozją. Jest zwykle związana z oddziaływaniami elektrostatycznymi lub kowalencyjnymi pomiędzy atomami inhibitora i powierzchni metalu. Zaadsorbowane cząsteczki organiczne tworzą na powierzchni warstwę ochronną, która zapobiega lub zmniejsza szybkość roztwarzania metali. Ze względu na wysoką skuteczność, łatwość produkcji i stosunkowo niską cenę atrakcyjnymi inhibitorami korozji stali, miedzi, glinu i żelaza są surfaktanty jonowe i niejonowe [7-11]. Zastosowanie mieszanin tych związków może znacząco poprawić efektywność zapobiegania korozji [8,12-16].

Zaadsorbowane na powierzchni metalu cząsteczki związków organicznych zmieniają strukturę obszaru międzyfazowego oraz wpływają na kinetykę reakcji elektrodowych. Efekt ten odgrywa istotną rolę w procesach elektroosadzania metali, elektronice molekularnej i biomolekularnej oraz w badaniach nad membranami biologicznymi. Poznanie wpływu adsorpcji powierzchniowoczynnych związków organicznych na mechanizm i szybkość heterogenicznych reakcji przeniesienia jonu i elektronu ma potencjalne znaczenie praktyczne. Może być wykorzystane przez eksperymentatorów, którzy zajmują się wyłącznie aspektami praktycznymi i koncentrują na określeniu parametrów optymalizujących warunki procesów technologicznych. Fundamentalnymi są także badania wyjaśniające mechanizmy procesów zachodzących na elektrodach oraz warunki w jakich mają miejsce. Problematyka ta została podjęta w szeregu artykułach, których jestem autorem lub współautorem. Dotyczą one struktury i właściwości warstwy adsorpcyjnej na granicy faz elektroda rtęciowa/wodny roztwór NaClO_4 lub elektroda rtęciowa/bufor octanowy w obecności różnych substancji organicznych. Wykazano, iż adsorpcja badanych związków organicznych ma wpływ na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} [H1-H4,B2-B16]. W trakcie zgłębiania tej tematyki pojawiły się kolejne problemy wymagające wyjaśnienia. Stały się one inspiracją do ich kontynuacji w mojej dalszej, samodzielnej już pracy naukowej. Głównym jej tematem była kinetyka i mechanizm redukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej w NaClO_4 jako

elektrolicie podstawowym w obecności substancji adsorbujących się na powierzchni rtęci. Badałam wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na szybkość reakcji elektrodowej oraz stan warstwy przyelektrodowej. Z kolei badania prowadzone w różnych temperaturach umożliwiły określenie efektów energetycznych towarzyszących elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności substancji organicznych.

6.2. Cele i metodyka prowadzonych badań

Reakcja amalgamowania cynku powstałego z elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności nieaktywnych elektrodowo substancji organicznych jest od dawna przedmiotem moich naukowych zainteresowań. Badania wpływu mieszanych warstw adsorpcyjnych na kinetykę redukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej zaowocowały moją pracą doktorską. Wykazałam w niej wzmożoną dynamikę procesu elektrodowego w obecności *n*-butanolu jako inhibitora i pochodnych toluidyny jako substancji przyspieszających. Dynamizm ten odzwierciedla się w znacznie większym wzroście standardowych stałych szybkości w funkcji stężenia przyspieszającej substancji organicznej w obecności inhibitora w porównaniu do tego, gdy inhibitor nie jest obecny w roztworze. Otrzymany efekt wynika zapewne ze słabszego uwodnienia powierzchni elektrody w obecności cząsteczek dwóch adsorbatów w przeciwieństwie do sytuacji, kiedy w roztworze występuje tylko jedna adsorbująca się substancja. W badanych układach eksperymentalnych wykazałam również dwuetapowy mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} określając go jako prostą wymianę kolejnych elektronów. Moja dalsza praca nad kinetyką i mechanizmem reakcji elektrodowych uświadomiła mi nowe problemy wymagające wyjaśnienia.

- Dyskutowany dotychczas model EE (elektron – elektron) opisujący redukcję jonów Zn^{2+} w $NaClO_4$ oraz w obecności badanych przeze mnie związków organicznych nie uwzględniał efektów związanych z transportem jonu depolaryzatora do powierzchni elektrody oraz możliwości tworzenia amalgamatu. Podjęłam więc, próbę zaadoptowania modeli teoretycznych IA (przeniesienie jonu – adsorpcja), IE (przeniesienie jonu – przeniesienie elektronu) oraz CE (etap chemiczny – przeniesienie elektronu) do określenia mechanizmów procesów elektrodowych, które analizowałam.
- Odpowiedzi wymagało pytanie, jaka jest rola wody obecnej na powierzchni elektrody w adsorpcji badanych związków organicznych oraz jaki jest wpływ wody obecnej w akwakompleksie jonu Zn^{2+} na szybkość amalgamowania cynku. Stąd szereg badań nad redukcją jonów cynku w obecności tetrametylotiomocznika (TMTM) oraz *tert*-butanolu (TB) w funkcji stężenia elektrolitu podstawowego.
- Duża atrakcyjność surfaktantów w procesach technologicznych, głównie w zakresie ochrony przed korozją, zainspirowała mnie do wykorzystania ich w badaniach mających na celu wyjaśnienie jaką odgrywają rolę w kinetyce elektroredukcji jonów Zn^{2+} . Do prowadzonych przeze mnie badań elektrochemicznych wykorzystałam surfaktanty z różnych grup; kationowy: bromek oktylotrimetyloamoniowy (OTMAB); anionowy: sól sodową kwasu 1- dekanosulfonowego (DS) i niejonowe: N-dekano-N-metyloglukamid (DMG) oraz N-oktano-N-metyloglukamid (OMG).
- Interesujące wydało mi się również zbadanie wpływu temperatury na kinetykę procesu elektrodowego. Konsekwencją tego były pracochłonne pomiary prowadzone

metodami: impedancji faradajowskiej, chronowoltamperometrii oraz polarografii stałoprądowej w roztworach Zn^{2+} zawierających różne stężenia surfaktantów pochodzących z każdej z wymienionych grup. Pozwoliły one na wyznaczenie energii aktywacji dyfuzji jonów depolaryzatora oraz standardowej entropii i entalpii aktywacji elektrowytworzenia jonów Zn^{2+} w obecności substancji organicznych.

- Wyjaśnienia wymagała także rola długości łańcucha węglowego w cząsteczce surfaktantu jako czynnika determinującego szybkość elektrodowego rozładowania jonów Zn^{2+} . W tym celu wykonałam szereg pomiarów i obliczeń z udziałem N-dekano-N-metyloglukamidu i N-oktano-N-metyloglukamidu.

W czasie spędzonym przy aparaturze i w trakcie analizowania uzyskanych rezultatów próbowałam odpowiedzieć sobie jeszcze na wiele innych pytań, np. Jaki jest wpływ adsorpcji badanych związków organicznych na kinetykę elektrodowego wydzielania cynku? Czy na powierzchni elektrody ma miejsce reorganizacja zaadsorbowanych cząsteczek związków organicznych? Czy na powierzchni elektrody powstaje kompleks aktywny pomiędzy depolaryzatorem a adsorbentem ułatwiający wymianę elektronów? Jakie jest znaczenie położenia reaktanta w stosunku do powierzchni elektrody w określeniu mechanizmu rozważanej reakcji elektrodowej? Z czego wynika inhibitujące działanie *tert*-butanolu oraz surfaktantów kationowych i niejonowych? Odpowiedzi na wszystkie te pytania starałam się udzielić w artykułach naukowych, które stanowią treść mojej rozprawy habilitacyjnej [H1-H13]. Dotyczą one wpływu adsorpcji TMTM, TB, vetranalu, OTMAB, DS, DMG i OMG na mechanizm i elektrowytworzenie jonów Zn^{2+} w $NaClO_4$ na elektrodzie rtęciowej.

Wykorzystanie podczas badań jonów Zn^{2+} jako depolaryzatora wynika z jego quasi-odwracalnej redukcji na elektrodzie rtęciowej. Daje to możliwość obserwacji zmian kinetyki reakcji zarówno w kierunku jej inhibicji jak i przyspieszenia. Dodatkową zaletą jest fakt, że powstały w wyniku redukcji cynk łatwo tworzy amalgamat z rtęcią. Ponadto jony Zn^{2+} w obecności różnych adsorbentów organicznych na ogół nie ulegają indukowanej adsorpcji [17,18]. Pozwala to na uniknięcie zbyt skomplikowanych układów eksperymentalnych. Atrakcyjność jonów Zn^{2+} jako depolaryzatora wiąże się również z faktem, że wyznaczone parametry kinetyczne jego elektrowytworzenia w wybranych układach pozwalają na pośrednie badanie struktury warstwy adsorpcyjnej na elektrodzie rtęciowej. Na ogół w zakresie znacznie ujemnych potencjałów obejmujących redukcję jonów Zn^{2+} adsorpcja badanych substancji organicznych jest słaba, a wyznaczone parametry określające adsorpcję mogą być obciążone znacznym błędem. Metoda badania kinetyki elektrodowej jest natomiast bardzo dokładna, może być więc pośrednim sposobem poznania stanu warstwy przyelektrodowej w zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} .

Wybór $NaClO_4$ jako elektrolitu podstawowego podyktowany był faktem, że jony ClO_4^- na ogół nie tworzą kompleksów z jonami metali. Mają też dużą zdolność do niszczenia struktury wody, a przede wszystkim adsorbują się w niewielkim stopniu na rtęci. Pozwala to na pominięcie konkurencyjnej adsorpcji jonów ClO_4^- z cząsteczkami lub jonami substancji organicznych wpływających na kinetykę reakcji elektrodowej. Niemniej istotna jest również dostępność w literaturze wartości parametrów warstwy podwójnej utworzonej na granicy elektroda rtęciowa/wodny roztwór $NaClO_4$. Wartości tych parametrów są bowiem, niezbędne

do obliczenia rzeczywistych stałych szybkości elektrodredukcji jonów Zn^{2+} uwzględniających wpływ warstwy podwójnej.

Powszechnie obserwowany strach przed stosowaniem rtęci w badaniach naukowych wydaje się nie być w pełni uzasadniony. Kalvoda [19], Barek [20] i Vaškelis [21] przekonują w swoich artykułach o atrakcyjności elektrod rtęciowych oraz o braku ich szkodliwości na organizm ludzki w warunkach prawidłowego postępowania z rtęcią. Zastosowanie w moich badaniach rtęci jako materiału elektrodowego wiąże się z bardzo dobrą odtwarzalnością pomiarów, która wynika z jednorodności i czystości powierzchni granicznej rtęć/badany roztwór. Elektrody te pozwalają na wyjaśnienie procesów zachodzących w obszarze elektrycznej warstwy podwójnej w oparciu o znane zależności teoretyczne. Otrzymane wyniki można odnieść do innych materiałów elektrodowych, szczególnie tych z bloku d, które mają podobną strukturę elektronową do rtęci.

Przy wyborze substancji organicznych kierowałam się następującymi kryteriami:

- brakiem aktywności elektrodowej,
- odmiennością wpływu na szybkość elektrodredukcji jonów Zn^{2+} na rtęci. Właściwości inhibujące wykazują: *tert*-butanol, N-dekano-N-metyloglukamid, N-oktano-N-metyloglukamid oraz bromek oktylotrimetyloamoniowy natomiast właściwości przyspieszające: tetrametylotiomocznik, vetranal oraz sól sodowa kwasu 1-dekanosulfonowego,
- różną wielkością cząsteczki. Związki niskocząsteczkowe: TMTM, TB i vetranal oraz surfaktanty jako związki o długich łańcuchach węglowych: DMG, OMG, OTMAB i DS,
- różną formą występowania w roztworze. Jako cząsteczki obojętne: TMTM, TB, vetranal, DMG i OMG; jako kationy: OTMAB oraz jako aniony: DS,
- różnymi właściwościami adsorpcyjnymi na powierzchni elektrody rtęciowej. Chemisorpcję wykazują TMTM i vetranal natomiast TB i surfaktanty ulegają adsorpcji fizycznej.

Wszystkie pomiary prowadzone były w termostatowanych naczynkach przy użyciu analizatora μ Autolab Fra2 firmy Eco Chemie, w trójelektrodowym układzie: kąpiąca elektroda rtęciowa (elektroda pracująca), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym NaCl (elektroda odniesienia) i spirala platynowa (elektroda pomocnicza). Elektroda rtęciowa z kontrolowaną powierzchnią kropli (CGMDE) została wykonana przez MTM w Krakowie i używana była jako kąpiąca (DME) lub wisząca (HMDE).

Wyznaczanie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej prowadzone było techniką pomiaru impedancji *ac* przy pięciu częstotliwościach w zakresie od 200Hz do 2000Hz. Pojemności równowagowe otrzymane były przez ekstrapolację do częstotliwości zerowej. Przez scałkowanie pojemności różniczkowej od potencjału zerowego ładunku i napięcia powierzchniowego przy tym potencjale możliwe było wyznaczenie parametrów adsorpcyjnych. Z kolei wartości potencjału zerowego ładunku E_z otrzymane były przy użyciu elektrody strumieniowej, natomiast do wyznaczenia wartości napięcia

powierzchniowego γ_z wykorzystana była metoda największego ciśnienia wewnątrz kropli rtęci.

Wartości współczynników dyfuzji konieczne do obliczenia parametrów kinetycznych elektoredukcji jonów Zn^{2+} w badanych roztworach wyznaczone były zgodnie z równaniem Ilkovića dla prądu granicznego kontrolowanego dyfuzją [22]. Wartości odwracalnych potencjałów półfali $E'_{1/2}$ uzyskane były natomiast z krzywych chronowoltamperometrycznych CV. Wykorzystanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej pozwoliło na zdjęcie widm impedancyjnych przy 36 częstotliwościach w zakresie od 15 do 100 000 Hz w obszarze potencjałów zmienianych co 10 mV. Znajomość wyznaczonych wielkości umożliwiła obliczenie stałych szybkości procesu elektrodowego w funkcji potencjału elektrody.

6.3. Wprowadzenie do tematyki rozprawy habilitacyjnej

6.3.1. Inhibujący wpływ substancji organicznych na przebieg procesów elektrodowych

Wpływ substancji powierzchniowo aktywnych na kinetykę reakcji elektrodowych wzbudza szerokie zainteresowanie naukowców. Już na początku dwudziestego wieku dyskutowano zmianę nad napięcia redukcji wodoru w obecności adsorbujących się substancji organicznych [23-25]. Później, wraz z rozwojem technik polarograficznych wykazano zmniejszenie szybkości procesów elektrodowych przez adsorbujące się substancje organiczne [26-36]. Najprostszym wyjaśnieniem tego wpływu jest efekt blokowania powierzchni elektrody adsorbującymi się cząsteczkami związku organicznego. Zmniejsza się wówczas dostęp do powierzchni elektrody a reakcja elektrodowa wymaga dodatkowej energii na pokonanie powstałej przeszkody. Weber, Kuta i inni [37, 38] zaproponowali teoretyczny opis zależności standardowej stałej szybkości reakcji elektrodowej k_s od stopnia pokrycia powierzchni elektrody. Autorzy sądzili, że liniowa zależność stałej szybkości w funkcji stopnia pokrycia $k_{s,\theta} = f(\theta)$ występuje tylko w przypadku, gdy cząsteczki adsorbatu są równomiernie rozmieszczone na powierzchni elektrody. Pogląd ten został obalony przez zespoły Diatkiny i Baikerikara [39, 40], którzy uzyskali również prostoliniową zależność badając elektoredukcję depolaryzatorów w obecności kamfory. Z pomiarów pojemności różniczkowej wynika, iż przy adsorpcji kamfory tworzy się dwuwymiarowa warstwa skondensowana w następstwie silnego przyciągania między cząsteczkami adsorbatu. Dlatego przypuszczenie Webera i Kutę o równomiernym rozmieszczeniu cząsteczek na powierzchni elektrody nie jest poprawne. Odchylenia od liniowości $k_{s,\theta} = f(\theta)$ były przedmiotem dyskusji innych elektrochemików [41, 42]. Wykazano, że inhibujący wpływ związków organicznych na szybkość reakcji elektrodowej nie jest spowodowany wyłącznie efektem blokowania powierzchni elektrody. Oczywiście jest, że adsorpcja nieaktywnych elektrodowo związków organicznych pociąga za sobą zmianę ładunku na powierzchni elektrody, a w następstwie tego zmianę potencjału zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza OHP [43, 45]. Wielkość tego potencjału przy danej wartości stopnia pokrycia jest sumą wielkości potencjału zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza przy zerowym stopniu pokrycia Φ_2^0 i adsorpcyjnego skoku potencjału $\Delta\Phi_2^\theta$. Sens fizyczny $\Delta\Phi_2^\theta$ jest szeroko dyskutowany w literaturze [46-48]. Z

rozważań Erszlera wynika, że $\Delta\Phi_2^\theta$ nie zależy od promienia kompleksu aktywnego. Sathyanarayana [46] w oparciu o model elektrostatyczny zaproponował sposób obliczenia $\Delta\Phi_2^\theta$ słuszny tylko dla niskich wartości θ . Odchylenia obserwowanych efektów inhibitowania od prostego modelu „blokowania” nie mogą być uwarunkowane wyłącznie zmianą potencjału Φ_2 spowodowaną adsorpcją substancji organicznej. Należy więc, dodatkowo uwzględnić efekty inhibitowania spowodowane zmianą struktury warstwy powierzchniowej w obecności tych substancji [49, 50], mechanizm reakcji elektrodowej w obszarze wysokich pokryć powierzchni elektrody cząsteczkami adsorbentu [42, 52] oraz skład roztworu w warunkach inhibitowania procesu elektrodowego [53, 54]. Zagadnienia te były dyskutowane również w kolejnych latach przez Guidellego i wsp. [55-57], Niki i Takizawę [58], Sluytersów [59], Romanowskiego i wsp. [60], Baarsa i wsp. [61], Danilowa i wsp. [6263] oraz w publikacjach, których jestem autorem lub współautorem [H2, H6, H11-H13, A6, B1, B4].

6.3.2. Przyspieszający wpływ substancji organicznych na przebieg procesów elektrodowych

W literaturze zagadnienie przyspieszającego wpływu substancji organicznych na procesy elektrodowe opisano znacznie później niż inhibicję. Dopiero prace Heyrowsky'ego [64] Levy'ego [65], Blackledge'go [66], Randlesa [67] i Sluytersów [68, 69] dotyczące przyspieszającego wpływu jonów halogenkowych na redukcję jonów metali stały się inspiracją do rozpoczęcia badań z zastosowaniem związków organicznych. W latach siedemdziesiątych XX wieku pojawiły się pierwsze publikacje na ten temat. Weiss [70] wykazał, że urotropina obniża granicę wykrywalności jonów Cd^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} w roztworach NH_4SCN i NH_4ClO_4 . Związane jest to prawdopodobnie z adsorpcją powstałych kompleksów na powierzchni elektrody rtęciowej. Kim i Li [71] stwierdzili, że obecność błękitu metylowego i błękitu tymolowego powoduje wzrost wysokości piku redukcji jonów Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , In^{3+} i Tl^+ w różnych elektrolitach podstawowych. Jako jedni z pierwszych Issa ze współpracownikami [72] podjęli badania nad wpływem wybranych surfaktantów na redukcję jonów wanadu w roztworze H_3PO_4 . Kolejni elektrochemicy [73] wykazując przyspieszenie redukcji jonów europu przez 1,10-fenantrolinę i kwas chinaldynowy w roztworach ClO_4^- , Cl^- i NO_3^- tłumaczą je tworzeniem kompleksu europu w warstwie adsorpcyjnej. Kamaruzzaaman i Fawcett [74] wykazali wzrost szybkości elektroredukcji Cr^{3+} w NaClO_4 spowodowany obecnością jonów tolueno-p-sulfonowych.

Dopiero w 1978 roku Sykut ze współpracownikami opisali kryteria jakie musi spełniać układ depolaryzator/elektrolit podstawowy/substancja organiczna aby możliwe było przyspieszenie procesu elektrodowego [75]. Istotną rolę w procesie przyspieszania odgrywa zdolność substancji organicznej zawierającej atomy siarki lub azotu, które dysponują wolnymi parami elektronowymi do tworzenia słabych kompleksów z jonami depolaryzatora oraz fakt labilnego związania substancji organicznej z powierzchnią elektrody w zakresie potencjału redukcji jonów tego depolaryzatora. Kolejne prace Dalmaty [76-79] pozwoliły na określenie mechanizmu katalitycznego działania substancji organicznych na redukcję jonów Zn^{2+} . Mechanizm ten obejmuje następujące po sobie etapy częściowej dehydratacji jonów

Zn^{2+} połączonej z tworzeniem kompleksów aktywnych: depolaryzator – substancja katalizująca, przeniesienie kolejnych elektronów i utworzenie amalgamatu cynku.

Zagadnieniem katalitycznego działania jonów chlorkowych na redukcję jonów Zn^{2+} zajmował się zespół Sluyters'a, wykazując również przyspieszający wpływ tiomocznika na elektroredukcję jonów Cd^{2+} [80, 81]. Wykazano, że redukcja jonów Cd^{2+} w obecności tiomocznika odbywa się w trzech etapach – dwóch etapach wymiany kolejnych elektronów poprzedzonych etapem chemicznym. Otrzymane przez ten zespół wyniki badań sugerowały, że powstający kompleks aktywny zwiększa szybkość wszystkich trzech etapów elektroredukcji. Ponieważ uznano to za mało prawdopodobne, ostatecznie zaproponowano mechanizm, w którym jony Cd^{2+} ulegają koadsorpcji z tiomocznikiem.

Zjawisko katalizy reakcji elektrodowych przez różne substancje organiczne w różnych elektrolitach podstawowych jest przedmiotem również moich zainteresowań. Próby wyjaśnienia tego zagadnienia w odniesieniu do jonów depolaryzatorów dwuwartościowych i trójwartościowych zawarte zostały w artykułach, których jestem autorem lub współautorem [H3,H5,H7,H9,H12,A2,A4] oraz w pracach innych elektrochemików [82-93]. Obserwowany katalityczny wpływ substancji powierzchniowo aktywnych na kinetykę procesów elektrodowych wiąże się na ogół z tworzeniem na powierzchni elektrody kompleksu między depolaryzатorem i substancją przyspieszającą ułatwiającego wymianę elektronów. Wykazano, że tworzenie tego kompleksu może odbywać się w różnych miejscach warstwy adsorpcyjnej. Na przykład metionina katalizująca elektroredukcję jonów Bi^{3+} tworzy kompleks aktywny z depolaryzатorem wewnątrz warstwy adsorpcyjnej [90] podobnie jak tiomocznik i jego pochodne z jonami Zn^{2+} . Ikeda [82] wykazał, prostoliniową zależność standardowej stałej szybkości redukcji Zn^{2+} w obecności tiomocznika i jego pochodnych w funkcji odwrotności przenikalności elektrycznej warstwy adsorpcyjnej. W przypadku katalizowania przez te substancje organiczne redukcji jonów Eu^{3+} nie stwierdzono takiej zależności. Dowodzi to, że kompleks aktywny z pochodnymi tiomocznika powstaje na zewnątrz warstwy adsorpcyjnej [82].

Cytowany materiał literaturowy wnosi znaczny postęp w stan wiedzy dotyczącej przyspieszającego wpływu związków organicznych powierzchniowo aktywnych na kinetykę procesów elektrodowych. Niemniej jednak jest to problem, który nie został w pełni poznany i wyjaśniony. Z tego względu atrakcyjne wydają się dalsze badania tego zjawiska.

6.3.3. Kinetyka i mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} jako jonów metali dwuwartościowych tworzących amalgamaty

Elektroredukcja jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej była badana w roztworach wodnych [94-106], niewodnych [107-111] i mieszanych [112-116]. Dla elektrochemików jest ona wygodnym procesem służącym do poznania mechanizmów tworzenia amalgamatów w obecności substancji organicznych nieaktywnych elektrodowo ze względu na quasi-odwracalność tej reakcji i fakt, że ma ona miejsce w obszarze potencjałów znacznie bardziej ujemnych od potencjału ładunku zerowego PZC. W związku z tym możliwe jest wyznaczenie parametrów kinetycznych przy braku specyficznej adsorpcji tych związków w szerokim zakresie potencjałów. Początkowo uważano, że mechanizm rozładowania jonów Zn^{2+} na rtęci

jest realizowany w jednym etapie jako równoczesne przeniesienie dwóch elektronów [97, 100, 115, 116]. Opisywany był on przez jedną stałą szybkości i jeden katodowy współczynnik przejścia α zgodnie z zachowaniem Butlera-Volmera. Jednak z punktu widzenia mechaniki kwantowej równoczesne przeniesienie obu elektronów przez granicę faz elektroda/roztwór jest mało prawdopodobne. W latach sześćdziesiątych dwudziestego wieku Hush i Blackledge [94, 95] wykazali, że w procesie elektrodowym $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ następuje wymiana pojedynczych elektronów w dwóch następujących po sobie etapach, przy czym reakcja $\text{Zn}^{2+} + e \rightarrow \text{Zn}^+$ jest etapem znacznie wolniejszym. Obu etapom odpowiadają niezależne od siebie bariery energii aktywacji. Wyznaczona w roztworach wodnych stosunkowo mała szybkość elektrodredukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej i wartość współczynnika przeniesienia różna od 0,5 wskazały na niesymetryczność tych barier. To z kolei dało podstawę do przypuszczenia, że badany proces elektrodowy ma znacznie bardziej skomplikowany charakter. Złożoność mechanizmu redukcji Zn^{2+} potwierdzona została późniejszymi badaniami [99, 117-123]. Wykazano nieliniową zależność logarytmu stałej szybkości w funkcji stosowanego potencjału elektrody co świadczy o braku zgodności z zależnością Butlera-Volmera. Wytlumaczeniem nieliniowości funkcji $\log k_f = f(E)$ w przypadku elektrodredukcji jonów Zn^{2+} w NaClO_4 jako elektrolicie podstawowym zajął się zespół z Utrecht University [99, 101]. Zakładając, że dwa elektrony przenoszone są w kolejnych etapach określonych stałymi szybkości k_1 i k_2 oraz współczynnikami przejścia α_1 i α_2 podano zależność stałych szybkości k_f od potencjału elektrody:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_1} e^{\frac{\alpha_1 F(E-E^0)}{RT}} + \frac{1}{k_2} e^{\frac{(1+\alpha_2)F(E-E^0)}{RT}} \quad (1)$$

gdzie E^0 - potencjał formalny, a F i R to odpowiednio stała Faradaya i stała gazowa.

O ile pierwszy etap z łatwością zdefiniowano jako przeniesienie elektronu (ponieważ $\alpha_1 \approx 0,5$), o tyle w przypadku drugiego etapu uzyskana wartość $\alpha_2 = 0,82$ okazała się zbyt wysoka aby można było ją uznać za poprawną. Zaproponowano, więc bardziej złożony mechanizm redukcji Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej łącząc potencjałowo niezależne nieelektrochemiczne etapy (np. częściowa dehydratacja reagenta) z potencjałowo zależnymi etapami przeniesienia elektronu.

Ponieważ występowanie warstwy podwójnej prowadzi do zmiany stężenia reagenta i zmiany potencjału w płaszczyźnie reakcji Φ^r (tzw. efekt Frumkina) należy uwzględnić ten wpływ korygując parametry kinetyczne. Często położenie środka jonu depolaryzatora nieulegającego specyficznej adsorpcji utożsamiane jest z położeniem zewnętrznej warstwy Helmholtza [99, 101]. Jej potencjał może być wówczas wyznaczony przez odjęcie od potencjału elektrody E potencjału warstwy dyfuzyjnej Φ_2 [124]:

$$\Phi^r = \Phi^{OHP} = E - \Phi_2 \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma^m + \sigma^i}{11.73c^{1/2}} \right) \quad (3)$$

gdzie c - stężenie elektrolitu podstawowego w głębi roztworu, σ^m - gęstość ładunku na powierzchni elektrody, σ^i - ładunek wnoszony przez adsorbujące się jony ClO_4^- .

Obliczenia te oparte są na hipotezie równomiernego rozmieszczenia płaszczyzn największego zbliżenia wszystkich jonów obecnych w roztworze. Jednak już w 1964 roku Aramata i inni [33] wykazali, że silniej solwatowany kation Zn^{2+} nie może zbliżyć się do elektrody tak bardzo jak mniej solwatowany kation elektrolitu podstawowego Na^+ . Wówczas płaszczyzna reakcji jest bardziej odległa od elektrody niż zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza, a konsekwencją tego jest mniej ujemny potencjał płaszczyzny reakcji niż potencjał na OHP. Andreu i inni [99] wykazali, że płaszczyzna reakcji jonów Zn^{2+} znajduje się o 0,28 nm dalej od elektrody niż OHP co odpowiada średnicy jednej cząsteczki wody $d_{\text{H}_2\text{O}}$. Potencjał tej płaszczyzny jest opisany równaniem:

$$\Phi^r = \Phi^{\text{OHP}+0,28\text{nm}} = E + \frac{4RT}{F} \tanh^{-1} \left(\tanh \left| \frac{F\Phi_2}{4RT} e^{\kappa d_{\text{H}_2\text{O}}} \right| \right) \quad (4)$$

gdzie κ jest parametrem związanym z grubością warstwy podwójnej. Wówczas rzeczywista stała szybkości procesu elektrodowego k_f^t uwzględniająca wpływ warstwy podwójnej ma postać:

$$k_f(\Phi^r) = k_f^t(\Phi^r) \exp \left[- \left(E - \Phi^r \right) \frac{nF}{RT} \right] \quad (5)$$

gdzie k_f to pozorna stała szybkości, a n - ładunek reaktanta.

Ten znaczący postęp w zakresie wiedzy dotyczącej mechanizmu elektroredukcji jonów Zn^{2+} na rtęci nie uwzględnia jednak możliwości przemieszczania się naładowanych reagentów przez warstwę podwójną. Fawcett [125, 126] badając reakcje tworzenia amalgamatów zaproponował mechanizm obejmujący przeniesienie elektronu (E), przeniesienie jonu (I), adsorpcję (A) oraz etap chemiczny (C) np. częściową utratę wody przez depolaryzator. W ramach tych mechanizmów dyskutował różne kombinacje analizując modele EE, IA, IE oraz CE.

Rzeczywistą stałą szybkości procesu elektrodowego, którego dwuetapowość potwierdzona jest nieliniowym charakterem zmian krzywych Tafela można wyrazić następująco:

$$\frac{1}{k_f^t} = \frac{1}{k_1^t} A_1 + \frac{1}{k_2^t} A_2 \quad (6)$$

gdzie k_1^t - rzeczywista stała szybkości pierwszego etapu elektroredukcji, k_2^t - rzeczywista stała szybkości drugiego etapu elektroredukcji, A_1 i A_2 - potencjałowo zależne współczynniki, których definicja zależy od przyjętego mechanizmu. Równanie (6) jest uogólnieniem równania (1).

Najprostszym z rozważanych modeli jest mechanizm zakładający, iż podczas elektroredukcji Zn^{2+} przeniesienie ładunku zachodzi w dwóch etapach przeniesienia

kolejnych elektronów. Szybkość procesu determinowana jest oczywiście najwolniejszym z etapów. Analizując wpływ efektów warstwy podwójnej oraz położenie płaszczyzny reakcji względem powierzchni elektrody Fawcett zaproponował następującą definicję współczynników A_1 i A_2 dla modelu EE [125]:

$$A_1 = \exp\left\{\frac{\alpha_{a1}F(E - E_f^0)}{RT}\right\} \quad \text{oraz} \quad A_2 = \exp\left[\frac{(1 + \lambda_c(z_A - 1) + \alpha_{a2})F(E - E_f^0)}{RT}\right] \quad (7)$$

gdzie E_f^0 jest potencjałem formalnym elektrodukcji Zn^{2+} oraz

$$\alpha_{a1} = \alpha_1 + \lambda_c(z_A - \alpha_1) \quad (8)$$

$$\alpha_{a2} = \alpha_2(1 - \lambda_c) \quad (9)$$

α_{a1} i α_{a2} są pozornymi współczynnikami przeniesienia, z_A jest ładunkiem jonu (w przypadku Zn^{2+} $z_A = 2$), F to stała Faradaya, a α_1 , α_2 to rzeczywiste współczynniki przeniesienia. Na szczególną uwagę zasługują parametry λ_r . Mianowicie, λ_r ($r = a, b$ lub c) są bezwymiarowymi współczynnikami określającymi pozycję reaktantu w warstwie podwójnej: 'a' oznacza położenie najbliższej elektrody natomiast 'c' dotyczy położenia w warstwie dyfuzyjnej, zbliżonej do OHP [126]:

$$\phi^r = \phi^d + \lambda_r \phi^{md} \quad (10)$$

gdzie $\phi^{md} = \phi^m - \phi^d$ jest uśrednionym spadkiem potencjału warstwy wewnętrznej, ϕ^m oznacza wewnętrzny potencjał elektrody, ϕ^d jest średnim potencjałem w położeniu OHP, a ϕ^r jest średnim potencjałem płaszczyzny reakcji. Maksymalną wartością λ_r jest 1, ponieważ ϕ^r nie może być wyższe od potencjału wewnętrznego elektrody.

Patrząc na równania (6)-(9) można stwierdzić, że analiza krzywych Tafela umożliwia określenie położenia reagenta podczas etapów przeniesienia elektronów λ_c .

Obok mechanizmu EE Fawcett [125-127] sugeruje trzy kolejne, bardziej zaawansowane mechanizmy: IE, IA, oraz CE. Opierają się one na następujących założeniach:

- mechanizm IE zakłada, że reagujący jon przemieszcza się z OHP do warstwy wewnętrznej w etapie przeniesienia jonu (etap I), a następnie zachodzi przeniesienie elektronu (etap II),
- mechanizm IA zakłada, że w pierwszym etapie jon przemieszcza się z warstwy wewnętrznej do powierzchni elektrody, a następnie zachodzi proces adsorpcji (etap II). Adsorpcja może być połączona z częściowym przeniesieniem ładunku,
- mechanizm CE zakłada redukcję dwuwartościowego jonu w dwóch etapach: chemicznym (etap I) zachodzącym w warstwie podwójnej w pobliżu OHP, a następnie przeniesieniu elektronu (etap II).

W przypadku mechanizmów IE oraz IA współczynniki A_1 i A_2 zdefiniowane są następująco [125,126]:

$$A_1 = \exp\left\{\frac{\alpha_{a1}F(E - E_f^0)}{RT}\right\}, \quad A_2 = \exp\left\{\frac{(z_A\lambda_b + \alpha_{a2})F(E - E_f^0)}{RT}\right\} \quad (11)$$

Zakładając, iż proces elektroredukcji przebiega według mechanizmu IA, pozorne współczynniki przeniesienia α_{a1} i α_{a2} można obliczyć z następujących zależności [125]:

$$\alpha_{a1} = z_A(1 - \alpha_1)\lambda_c + z_A\alpha_1\lambda_b \quad (12)$$

$$\alpha_{a2} = \alpha_2 z_A(\lambda_a - \lambda_b) + \alpha_2 p(1 - \lambda_a) \quad (13)$$

gdzie p oznacza częściowe przeniesienie ładunku z elektrody do kationu podczas etapu adsorpcji ($0 \leq p \leq 2$).

Równania (12) i (13) definiują pozorne współczynniki przeniesienia α_{a1} i α_{a2} dla przypadku mechanizmu IA. Równanie (12) umożliwiające obliczenie α_{a1} jest poprawne również w przypadku mechanizmu IE. Wynika to z faktu, iż pierwszy etap przeniesienia jonu jest wspólny dla obu mechanizmów IA oraz IE. Pozorny współczynnik przeniesienia dla etapu przeniesienia elektronu α_{a2} wyraża drobna modyfikacja równania (9):

$$\alpha_{a2} = \alpha_2(1 - \lambda_b) \quad (14)$$

Zastąpienie λ_c przez współczynnik λ_b wynika z faktu, iż drugi etap elektroredukcji opisywany mechanizmem IE związany jest z przeniesieniem centrum ładunku z pozycji b do pozycji a .

Rozważając mechanizm CE Fawcett [127] definiuje A_1 i A_2 następująco:

$$A_1 = \exp\left\{\frac{z_A\lambda_c F(E - E_f^0)}{RT}\right\}, \quad A_2 = \exp\left\{\frac{(z_A\lambda_c + \alpha_{a2})F(E - E_f^0)}{RT}\right\} \quad (15)$$

Powyżej przedstawione wyniki uzyskane przez Fawcetta i Sluytersów stały się inspiracją dla Peciny i Schmicklera [102] do podjęcia badań kwantowo-mechanicznych procesu amalgamowania cynku z roztworów wodnych. Badacze ci skupili się na etapie przeniesienia jonu. Z kolei symulacje przeprowadzone metodą dynamiki molekularnej pozwoliły im stwierdzić, że szybkość przeniesienia jonu jest determinowana szybkością wyparcia wody z powierzchni metalu oraz częściową dehydratacją przenoszonego jonu. Reakcja elektrodowa wiąże się z obecnością pośredniego, mniej uwodnionego jonu Zn^+ , który może dotrzeć do powierzchni elektrody znacznie bliżej niż jon Zn^{2+} .

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy mechanizm elektroredukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej w roztworach wodnych może być rozpatrywany jako szereg następujących po sobie etapów przeniesienia kolejnych elektronów obejmujący również częściową dehydratację oraz transport reaktanta przez warstwę podwójną. W obliczu zróżnicowanego wpływu związków organicznych na szybkość reakcji elektrodowych zagadnienie to jest nadal tematem otwartym zachęcającym do podjęcia kolejnych badań.

6.4. Dyskusja uzyskanych wyników

Badania, które rozpoczęłam po obronie pracy doktorskiej stanowiły szerszy projekt dotyczący wpływu przeciwnie działających na kinetykę redukcji jonów Zn^{2+} w $NaClO_4$ substancji: tetrametylotiomocznika jako katalizatora oraz *tert*-butanolu jako inhibitora tej reakcji. Związki te zostały wybrane ze względu na ich odmienny wpływ na szybkość amalgamowania cynku, odmienny rodzaj adsorpcji na rtęci, ale także na zbliżoną budowę (cząsteczki obu związków zawierają cztery grupy metylowe). Ponadto z uwagi na przestrzenną strukturę tych cząsteczek można spodziewać się, że ich orientacja w stanie zaadsorbowanym w niewielkim stopniu zależy od potencjału elektrody i od stężenia w głębi roztworu. W ramach przeprowadzonych badań podjęłam próbę określenia wpływu stężenia elektrolitu podstawowego na elektrodę redukcję jonów Zn^{2+} w obecności TMTM oraz TB, a także na właściwości adsorpcyjne obu substancji organicznych na elektrodzie rtęciowej. Efekty tych prac zostały zebrane w ośmiu artykułach [H1, H2, H4-H6, H8-H10] stanowiących część publikacji z cyklu habilitacyjnego. Wcześniejsze badania w ramach pracy zespołowej wykazały [B5, B7], że wzrost stężenia elektrolitu w zakresie od 0,1M do 1M powoduje zwiększenie adsorpcji TMTM i TB. Adsorpcja tych związków na elektrodzie rtęciowej jest więc ściśle związana z aktywnością wody. Cząsteczki substancji organicznej konkurują z wodą i jonami ClO_4^- w zdobyciu pozycji na powierzchni rtęci.

6.4.1. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę i mechanizm elektrodę redukcji jonów Zn^{2+} w obecności tetrametylotiomocznika oraz na jego adsorpcję na elektrodzie rtęciowej

Prace [H4] i [H8] dotyczą adsorpcji TMTM na rtęci w stężonych roztworach $NaClO_4$ i są kontynuacją moich wcześniejszych badań odnoszących się do roztworów rozcieńczonych [B5]. W oparciu o pomiary wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej oraz potencjałów ładunku zerowego i napięcia powierzchniowego przy tych potencjałach rozważane było zachowanie TMTM na rtęci w roztworach 2M, 3M i 4M $NaClO_4$. Wartości pojemności różniczkowej przy potencjałach E_z w roztworach zawierających TMTM są niższe od tych uzyskanych dla roztworu podstawowego. Ze wzrostem stężenia TMTM i stężenia $NaClO_4$ obszar potencjałów, w którym występuje obniżona pojemność różniczkowa staje się coraz węższy. W kierunku bardziej ujemnych potencjałów przesuwa się równocześnie położenie pików desorpcji.

Obserwowane przesunięcie E_z , ze wzrostem stężenia TMTM, w kierunku bardziej ujemnych wartości dowodzi, że adsorpcja cząsteczki tego związku na rtęci odbywa się poprzez atomy siarki. Przesunięcie wartości E_z w kierunku potencjałów bardziej ujemnych z równoczesnym spadkiem wartości γ_z występuje również w obecności coraz większych ilości $NaClO_4$. Świadczy to o adsorpcji jonów ClO_4^- . Dzięki znajomości wartości E_z i γ_z możliwe było scałkowanie krzywych pojemności różniczkowej, a później wyznaczenie względnych nadmiarów powierzchniowych Γ' tetrametylotiomocznika w badanych układach. Otrzymane zależności Γ' w funkcji ładunku powierzchniowego elektrody σ i stężenia TMTM okazały się nieznacznie niższe w 2M $NaClO_4$ w porównaniu z tymi uzyskanymi w 3M i 4M $NaClO_4$.

Z kolei wzrost stężenia TMTM powoduje, że Γ' w coraz mniejszym stopniu zależy od ładunku elektrody. Ponadto obserwowana jest silniejsza zależność Γ' od stężenia TMTM w zakresie $\sigma < 0$ niż w zakresie $\sigma > 0$. Wynika to prawdopodobnie z większego odpychającego oddziaływania między już zaadsorbowanymi cząsteczkami TMTM. Ekstrapolacja krzywych zależności $1/\Gamma'$ względem $1/c_{\text{TMTM}}$ dla różnych ładunków elektrody do wartości $1/c_{\text{TMTM}}=0$ umożliwiła wyznaczenie granicznego nadmiaru powierzchniowego, co pozwoliło obliczyć powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę tetrametylotiomocznika. Podobnie jak w roztworach rozcieńczonych maleje ona ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego, co potwierdza wpływ jonów ClO_4^- na stan warstwy przyelektrodowej.

Aby wyznaczyć parametr oddziaływań A oraz swobodną energię adsorpcji ΔG^0 przeprowadzono regresję liniową zmodyfikowanej izotermi Flory-Hugginsa. Otrzymane wartości ΔG^0 rosną w niewielkim stopniu ze zwiększeniem wartości ładunku powierzchniowego, ale są znacznie większe niż te w 1M NaClO_4 [B5]. Z kolei wartości parametru A , wskazują na wpływ ładunku elektrody na odpychające oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami TMTM. Przy niskich ładunkach elektrody ($\sigma < 0$) oddziaływania te są bardzo słabe i praktycznie nie zależą od stężenia NaClO_4 . Kiedy ładunek elektrody wzrasta ($\sigma > 0$) wartości parametru A są coraz bardziej ujemne co jest najwyraźniej widoczne w 4M NaClO_4 . Obecność jonów nadchloranowych na powierzchni elektrody szczególnie w zakresie dodatnich ładunków ma istotny wpływ na odpychające oddziaływania międzycząsteczkowe zaadsorbowanego TMTM. W pracy [H8] podjęta została próba opisu adsorpcji TMTM w stężonych roztworach przy zastosowaniu kolejnych modyfikacji izotermi Flory-Hugginsa. Polegały one na przekształceniu części entalpowej izotermi związanej z efektami oddziaływań międzycząsteczkowych. W tym celu wykorzystano model aktywności Flory-Hugginsa oraz model Non-Random Two Liquid [128]. Wyniki badań potwierdziły moje wcześniejsze wnioski dotyczące wpływu ładunku elektrody na oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami TMTM. Potwierdzono również zmianę orientacji tych cząsteczek na powierzchni elektrody w obszarze E_z .

Cennych informacji o strukturze warstwy podwójnej dostarcza także spadek potencjału w warstwie wewnętrznej Φ^{m-2} , wyznaczony przy stałym ładunku elektrody [H4]. Zgodnie z elektrostatycznym modelem Parsonsa [129] potencjał Φ^{m-2} może być opisany sumą dwóch składników zależnych od powierzchniowej gęstości ładunku:

$$\Phi^{m-2} = \frac{4\pi x_1}{\epsilon_i} \sigma + \frac{4\pi \mu_{\text{TMTM}}}{\epsilon_i} \Gamma' \quad (16)$$

gdzie μ_{TMTM} to moment dipolowy izolowanej cząsteczki TMTM, ϵ_i - przenikalność elektryczna warstwy wewnętrznej a x_1 -grubość warstwy wewnętrznej.

$$\Phi^{m-2} = E - E_z - \Phi^{2-s} \quad (17)$$

gdzie: E - potencjał elektrody, E_z - potencjał zerowego ładunku dla roztworu elektrolitu podstawowego nie zawierającego TMTM, Φ^{2-s} - spadek potencjału w warstwie dyfuzyjnej obliczony w oparciu o teorię Gouy-Chapmana.

Nieliniowość zależności $\Phi^{m-2} = f(\Gamma')$ w zakresie ujemnych wartości ładunku powierzchniowego może wynikać ze zmiany orientacji cząsteczek TMTM oraz efektu częściowego przeniesienia ładunku między cząsteczkami TMTM a elektrodą rtęciową.

Przedstawione w artykule [H4] wyniki dowodzą, że stężenie elektrolitu podstawowego jest jednym z istotnych czynników wpływających na adsorpcję TMTM na elektrodzie rtęciowej. Adsorpcja z kolei odgrywa ważną rolę w kinetyce elektroredukcji jonów Zn^{2+} . Określając szybkość badanego procesu elektrodowego oraz jego mechanizm należy uwzględnić z jednej strony katalityczne działanie TMTM, a z drugiej właśnie wpływ stężenia elektrolitu podstawowego. Zagadnienia te zostały podjęte w kolejnych moich publikacjach [H1, H5, H9].

W zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} wartości względnych nadmiarów powierzchniowych TMTM w nieznacznym stopniu zależą od potencjału elektrody i ze zmianą tego potencjału zmieniają się liniowo [H1, H5]. Prawidłowość ta dotyczy wszystkich badanych układów przy stałym stężeniu $NaClO_4$. Z kolei wpływ elektrolitu podstawowego na zmiany $\Gamma' = f(E)$ jest podobny w całym zakresie stosowanych stężeń $0.1M \leq c_{NaClO_4} \leq 4M$. W obecności niewielkich ilości TMTM wartości Γ' praktycznie nie zależą od stężenia $NaClO_4$. Dla wyższych stężeń TMTM ($c_{TMTM} > 1 \cdot 10^{-3}M$) wartości względnych nadmiarów powierzchniowych TMTM rosną ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego. Efekt ten świadczy o łatwiejszej adsorpcji TMTM w warunkach mniejszego uwodnienia warstwy przyelektrodowej spowodowanego większym stężeniem jonów ClO_4^- . To z kolei pociąga za sobą coraz korzystniejszy wpływ TMTM na kinetykę elektroredukcji jonów Zn^{2+} ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego.

Miarą katalitycznego działania substancji organicznej na badany proces elektrodowy jest wzrost wartości jego stałych szybkości. Wartości rzeczywistych stałych szybkości elektroredukcji jonów Zn^{2+} zostały wyznaczone w oparciu o równanie (5). Do obliczenia k_f^t konieczna była znajomość wartości potencjału płaszczyzny reakcji Φ^r . Został on wyznaczony w oparciu o analizę parametrów warstwy podwójnej [H4, B5] przy założeniu, że reakcja elektrodowa zachodzi w obszarze oddalonym od OHP o wartość odpowiadającą średnicy cząsteczki wody - równanie (4) [99]. Przedstawione w publikacjach [H1, H5] zależności $\ln k_f^t$ w funkcji potencjału płaszczyzny reakcji pozwalają potwierdzić przyspieszający wpływ TMTM na elektroredukcję jonów Zn^{2+} w roztworach $NaClO_4$. Wartości k_f^t rosną ze wzrostem stężenia TMTM osiągając największe wartości w 4M $NaClO_4$. Katalityczny wpływ TMTM może być lepiej opisany funkcją $k_f^t = f(\Gamma')$ przy danej wartości Φ^r . W rozcieńczonych roztworach $NaClO_4$ ($c_{NaClO_4} \leq 1M$) wyznaczone zależności są prostoliniowe i wskazują na tworzenie kompleksu aktywnego między jonami Zn^{2+} i cząsteczkami TMTM [H1]. Jak już zostało wykazane [H4, B5] cząsteczki TMTM adsorbują się na rtęci atomami siarki stanowiąc tym samym pewnego rodzaju mostek ułatwiający wymianę elektronów pomiędzy depolaryzatorem i elektrodą. Powstanie takiego kompleksu aktywnego w bardziej stężonych roztworach $NaClO_4$ nie zostało udowodnione [H5]. Analizując zależności $\ln k_f^t = f(\Phi^r)$ można zauważyć, że katalityczne działanie TMTM jest

silniejsze w zakresie najbardziej ujemnych potencjałów. Nieliniowość $\ln k_f^t = f(\Phi^r)$ wskazuje na etapowy charakter mechanizmu elektrodredukcji jonów Zn^{2+} we wszystkich badanych roztworach o różnych stężeniach NaClO_4 i TMTM. Przy założeniu, że ten dwuetapowy mechanizm realizowany jest poprzez wymianę kolejnych elektronów (EE) zostały wyznaczone wartości rzeczywistych standardowych stałych szybkości. Charakteryzują one szybkość etapów przeniesienia pierwszego (k_{s1}^t) i drugiego (k_{s2}^t) elektronu. Wzrost stężenia NaClO_4 w nieobecności TMTM skutkujący zwiększeniem wartości stałych szybkości obu etapów procesu elektrodowego związany jest zapewne z coraz mniejszą hydratacją warstwy przyelektrodowej i słabszym uwodnieniem akwakompleksu jonu Zn^{2+} . Podobny efekt widoczny jest także w obecności TMTM. Analiza tych zależności pozwala zauważyć ich ścisłą korelację z dyskutowanymi już zmianami $\Gamma' = f(E)$ w funkcji stężenia elektrolitu podstawowego. Staje się więc oczywiste, że zwiększenie stężenia jonów ClO_4^- optymalizuje stan warstwy przyelektrodowej dla bardziej efektywnego przyspieszenia elektrodredukcji jonów Zn^{2+} przez cząsteczki TMTM.

Analizując zmiany wartości k_{s1}^t i k_{s2}^t w funkcji stężenia NaClO_4 i TMTM warto zauważyć, że zdolność katalizowania reakcji elektrodowej przez TMTM jest różna w roztworach rozcieńczonych $0,1\text{M} \leq c_{\text{NaClO}_4} \leq 1\text{M}$ i w roztworach o wyższych stężeniach $2\text{M} \leq c_{\text{NaClO}_4} \leq 4\text{M}$. W rozcieńczonych roztworach NaClO_4 w obecności TMTM obserwowana jest większa efektywność przyspieszania drugiego etapu w porównaniu do efektywności przyspieszania etapu pierwszego. Rośnie ona ze wzrostem stężenia NaClO_4 . Wynika to prawdopodobnie z faktu, że redukcja jonu Zn^{2+} związana z wymianą pierwszego elektronu dotyczy nadal częściowo uwodnionego kompleksu aktywnego tworzonego przez jony Zn^{2+} . Redukcja Zn^+ związana z wymianą drugiego elektronu odnosi się do kompleksu aktywnego uwodnionego w sposób szczątkowy lub całkowicie zdehydratowanego. Otrzymana w $0,1\text{M}$ NaClO_4 najniższa wartość k_{s2}^t dotycząca elektrodredukcji Zn^+ zarówno bez jak i w obecności TMTM może wynikać z bardziej stabilnej struktury wody zarówno w głębi roztworu jak i na powierzchni elektrody spowodowanej niskim stężeniem jonów ClO_4^- . Odmianą tendencję zaobserwowano w efektywności katalizowania kolejnych etapów reakcji elektrodowej przez TMTM w bardziej stężonych roztworach NaClO_4 . W przypadku pierwszego etapu efektywność katalityczna TMTM maleje ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego. Ma to zapewne związek z różną ilością cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej akwajonu Zn^{2+} czego potwierdzeniem może być fakt, że wartości względnych nadmiarów powierzchniowych TMTM rosną ze wzrostem stężenia NaClO_4 . Dlatego stan warstwy przyelektrodowej odgrywa mniej istotną rolę w mechanizmie przyspieszania reakcji elektrodowej przez TMTM w porównaniu ze składem akwajonu Zn^{2+} . W przypadku drugiego etapu depolaryzacji jonów cynku ze wzrostem stężenia NaClO_4 skuteczność TMTM jako katalizatora nieznacznie wzrasta.

Moim zdaniem zawarte w publikacjach [H1, H5, H8] rozważania mają znaczący wkład w stan wiedzy na temat wpływu aktywności wody na strukturę granicy faz rtęć/TMTM, H_2O , ClO_4^- oraz na skład kompleksów aktywnych $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$, TMTM ułatwiających proces elektrodowy. Jednak dyskusja ta skoncentrowana była głównie na wpływie stężenia

elektrolitu podstawowego na elektrodę redukcję jonów Zn^{2+} w obecności TMTM przy założeniu mechanizmu EE. Jest on oparty na dwustopniowej reakcji przeniesienia kolejnych elektronów i nie uwzględnia efektów związanych z transportem jonów do powierzchni elektrody oraz możliwości tworzenia amalgamatu cynku. Z tego powodu kolejny z cyklu habilitacyjnego artykuł [H9] podejmuje próbę określenia mechanizmu opisującego badany proces elektrodowy przyspieszany przez TMTM w stężonych roztworach $NaClO_4$. W tym celu zastosowano modele zaproponowane przez Fawcetta [125, 126]. Na podstawie zależności Tafela możliwe jest wyznaczenie potencjałowo niezależnych członów stałych szybkości, pozornych współczynników przeniesienia oraz bezwymiarowych ułamków potencjałowych świadczących o położeniu reaktanta w warstwie podwójnej. Analiza tych parametrów pozwoliła na wskazanie, że pierwszy etap elektrodę redukcji jonów Zn^{2+} w obecności TMTM wiąże się prawdopodobnie z przeniesieniem jonu depolaryzatora z warstwy dyfuzyjnej do wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Najwyższe wartości ułamka potencjałowego λ_c uzyskane w 4M $NaClO_4$ mogą wynikać z najmniejszego uwodnienia jonów Zn^{2+} w najbardziej stężonych roztworach chloranu VII sodu. W konsekwencji tego wzrost stężenia elektrolitu podstawowego powoduje, że akwajon cynku znajduje się coraz bliżej OHP. Ponieważ szybkość tego etapu w małym stopniu zależy od potencjału elektrody można wnioskować, że przemieszczeniu reagenta towarzyszy reakcja chemiczna. Jest ona zapewne związana z częściową utratą ligandów, np. cząsteczek wody przez akwajon Zn^{2+} . Brak jest jednak dowodów na to, by podczas tego etapu następowała choćby częściowa wymiana ładunku. Szybkość pierwszego etapu jest wyraźnie mniejsza i dlatego determinuje szybkość całego procesu elektrodęowego.

Określenie natury drugiego etapu okazało się bardzo trudne. Niemniej jednak na podstawie otrzymanych wyników możliwe było wskazanie dwóch alternatywnych procesów: wymiany ładunku albo adsorpcji. Podczas etapu adsorpcji depolaryzator przemieszcza się z położenia w wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza, w której jest częściowo hydratowany do powierzchni rtęci. Tutaj nadal częściowo solwatowany przez cząsteczki wody jest także częściowo solwatowany przez atomy rtęci. Podczas tego etapu następuje częściowe przeniesienie ładunku.

W rozstrzygnięciu problemu, który z mechanizmów IE czy IA jest bardziej słuszny w przypadku elektrodę redukcji jonów Zn^{2+} w obecności TMTM być może byłoby pomocne określenie temperaturowych zależności krzywych Tafela. Zagadnienie to będzie przedmiotem moich badań w przyszłości.

6.4.2. Wpływ vetranal na kinetykę i mechanizm elektrodę redukcji jonów Zn^{2+} w 1M $NaClO_4$

Wykazano, że vetranal podobnie jak TMTM adsorbuje się na rtęci i działa katalizująco na elektrodę redukcję jonów Zn^{2+} w 1M $NaClO_4$ [H3, B8]. Związek ten podobnie do TMTM zawiera w swojej cząsteczce atom siarki, który potencjalnie może przyczynić się do ułatwienia wymiany elektronów między depolaryzatorem i elektrodą. Jednak w odróżnieniu od TMTM ma strukturę cykliczną. Z tego powodu interesujące było poznanie różnic we

wpływie na kinetykę i mechanizm elektoredukcji jonów Zn^{2+} między tymi dwoma substancjami organicznymi.

Przy wszystkich stosowanych stężeniach vetranal w wyznaczonych w oparciu o krzywe pojemności różniczkowej wartości względnych nadmiarów powierzchniowych zmieniają się liniowo ze zmianą potencjału elektrody. Niemniej jednak w zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} wpływ potencjału elektrody jest niewielki. Ponadto otrzymane wartości Γ' dla vetranal są około dwukrotnie niższe w porównaniu do odpowiednich wartości uzyskanych dla tetrametylotiomocznika [H1]. Jest to prawdopodobnie efekt silniejszych oddziaływań odpychających między cząsteczkami vetranal w porównaniu z oddziaływaniami między cząsteczkami TMTM.

Przyspieszające działanie vetranal na kinetykę depolaryzacji jonów cynku przejawia się w zmniejszeniu różnic pomiędzy potencjałami pików katodowego i anodowego na woltamperogramach CV. Także wzrost rzeczywistych wartości stałych szybkości k_f^t , wyznaczonych przy określonym potencjale płaszczyzny reakcji, potwierdza katalityczny wpływ vetranal. Za ułatwienie reakcji elektrodowej odpowiedzialny jest kompleks aktywny Zn^{2+} - vetranal powstający na powierzchni rtęci, którego obecność potwierdzona została liniową zależnością $k_f^t = f(\Gamma')$. Charakter zmian $\ln k_f^t = f(\Phi^r)$ wskazuje na etapowość elektoredukcji jonów Zn^{2+} . Zależności te pozwoliły na wyznaczenie wartości standardowych stałych szybkości charakteryzujących pierwszy (k_{s1}^t) i drugi (k_{s2}^t) etap procesu elektrodowego w badanych układach. Ich wartości świadczą o tym, że redukcja jonów Zn^{2+} w 1M $NaClO_4$ kontrolowana jest szybkością przeniesienia pierwszego elektronu. Można również wnioskować, że vetranal ma większy katalityczny wpływ na szybkość pierwszego etapu w porównaniu do etapu drugiego. Jest to odmienne zachowanie od obserwowanego w roztworach zawierających TMTM, w których wartości k_{s2}^t rosły w większym stopniu niż wartości k_{s1}^t . Można sądzić, że przyczyną tego efektu jest obecność dwóch grup $-CH_3$ przy każdym atomie azotu w cząsteczce tetrametylotiomocznika, odpowiedzialnego za utworzenie kompleksu aktywnego Zn^{2+} -TMTM. Grupy te mogą w pewnym sensie ekranować atomy azotu obniżając ich zdolność do tworzenia mostka pomiędzy elektrodą i jonami depolaryzatora.

6.4.3. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę i mechanizm elektoredukcji jonów Zn^{2+} w obecności tert-butanolu oraz na jego adsorpcję na elektrodzie rtęciowej

Zarówno stężenie chloranu VII sodu jak i obecność TB mają istotny wpływ na tworzenie wiązań wodorowych w roztworach wodnych. Analizując adsorpcję takiego związku powierzchniowo czynnego należy ją traktować jako proces konkurencyjny pomiędzy adsorbentem i rozpuszczalnikiem. Aby możliwe było przemieszczenie cząsteczki adsorbentu do powierzchni elektrody konieczne jest by określona liczba cząsteczek rozpuszczalnika była z niej usunięta. Wyniki badań zebrane w pracy [B3] dotyczące adsorpcji TB na elektrodzie rtęciowej w roztworach 0,1; 0,5 i 1M $NaClO_4$ wskazują na najsilniejszą adsorpcję w roztworach o najwyższym z badanych stężeń elektrolitu podstawowego. Z kolei w pracy [H4]

zostało wykazane, że zastosowanie stężonych roztworów NaClO_4 wyraźnie zmienia parametry określające specyficzną adsorpcję TMTM na elektrodzie rtęciowej. Interesującym zagadnieniem było wyznaczenie takich zależności również w przypadku adsorbującego się fizycznie TB. Przedstawione w publikacji [H10] wyniki pokazują, iż adsorpcja TB także w stężonych roztworach elektrolitu podstawowego (2M, 3M i 4M NaClO_4) wzrasta ze wzrostem jego stężenia. Potencjałowy zakres obniżonej pojemności różniczkowej TB, w odniesieniu do pojemności różniczkowej NaClO_4 , rozszerza się wraz ze wzrostem stężenia TB i stężenia elektrolitu podstawowego. W tym samym kierunku maleją wartości pojemności różniczkowej dla TB. Przesunięcie wartości potencjału zerowego ładunku E_z w kierunku potencjałów mniej ujemnych wskazuje na adsorpcję cząsteczek TB skierowanych grupami metylowymi w stronę powierzchni rtęci. Hydrofilowa grupa hydroksylowa skierowana jest natomiast w stronę roztworu. Przesunięcie to jest największe w 4M NaClO_4 co również dowodzi największej adsorpcji TB w najbardziej stężonych roztworach elektrolitu podstawowego. Także w 4M NaClO_4 wystąpił największy spadek wartości napięcia powierzchniowego γ_z . Wyznaczone w oparciu o izotermę adsorpcji Gibbsa wartości względnych nadmiarów powierzchniowych Γ' rosną ze wzrostem stężenia TB i NaClO_4 . Równocześnie obserwowane na krzywych $\Gamma' = f(E)$ maksima przesuwają się w kierunku coraz bardziej ujemnych potencjałów. Świadczy to o występowaniu optymalnego składu $\text{H}_2\text{O}:\text{ClO}_4^-$ w warstwie powierzchniowej, która sprzyja największej adsorpcji TB. Sam fakt wystąpienia opisanych maksimów wskazuje na konkurencyjne oddziaływanie elektrostatyczne między cząsteczkami TB, jonami ClO_4^- i dipolami wody. Jednak największą przeszkodą w procesie adsorpcji tertbutanolu na rtęci są cząsteczki wody. Wydaje się więc bardzo korzystnym zwiększenie stężenia jonów nadchloranowych posiadających dużą zdolność do niszczenia struktury wody. Adsorpcja staje się wówczas łatwiejsza. W najbardziej stężonych roztworach elektrolitu podstawowego otrzymane zostały maksymalne wartości nadmiarów powierzchniowych tertbutanolu Γ_s wyznaczone przy maksymalnym pokryciu powierzchni elektrody. Omówiony wzrost adsorpcji TB na rtęci spowodowany zwiększeniem stężenia NaClO_4 jest połączony ze zmniejszeniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu. Świadczy o tym otrzymana wartość drugiego współczynnika wirialnego B .

Niekwestionowana rola elektrolitu podstawowego w procesie adsorpcji TB [H10, B3] jak również adsorpcji TMTU wiąże się nie tylko z obniżeniem stopnia hydratacji powierzchni elektrody. Wpływa on również na stopień uwodnienia akwajonów Zn^{2+} , a tym samym na kinetykę ich elektroredukcji w obecności badanej substancji organicznej. Zjawisku elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności TB zostały poświęcone kolejne artykuły [H2, H6]. Prezentowane w nich rezultaty ujawniają spowolnienie depolaryzacji jonów Zn^{2+} na rtęci w obecności TB. Ten inhibujący wpływ rośnie ze wzrostem stężenia stosowanego elektrolitu podstawowego NaClO_4 : $0,1\text{M} < 0,5\text{M} < 1\text{M} < 2\text{M} < 3\text{M} < 4\text{M}$. W takiej samej kolejności rosną na ogół różnice między wartościami potencjałów piku anodowego i katodowego ΔE na voltamperogramach CV osiągając maksimum w 4M NaClO_4 i przy najwyższym stężeniu TB. Wyznaczone z krzywych chronowoltamperometrycznych, przy wszystkich stosowanych stężeniach NaClO_4 , wartości odwracalnych potencjałów półfali $E'_{1/2}$ zmieniają się

nieznacznie w obecności badanego alkoholu. Może to wynikać ze słabej adsorpcji TB w zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} .

Wpływ adsorpcji TB na kinetykę analizowanego procesu elektrodowego uwzględniony został w rzeczywistych stałych szybkości. Ich wartości wyznaczone w funkcji potencjału płaszczyzny reakcji potwierdzają inhibitowanie redukcji jonów Zn^{2+} przez TB. Wpływ ten jest najwyraźniej widoczny przy mniej ujemnych potencjałach i rośnie ze wzrostem stężenia alkoholu i stężenia $NaClO_4$. W roztworach 2M, 3M i 4M $NaClO_4$ oraz największych ze stosowanych stężeń TB obserwowane są liniowe zmiany k_f^t w funkcji potencjału płaszczyzny reakcji. Zachowanie takie jest prawdopodobnie spowodowane nieodwracalnością procesu elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności znacznej ilości *tert*-butanolu. Nie można wówczas określić standardowych stałych szybkości kolejnych etapów elektroredukcji jonów Zn^{2+} . Nieliniowość $\ln k_f^t = f(\Phi^r)$ w pozostałych badanych układach świadczy o etapowym charakterze reakcji elektrodowej. Pozwala to na wyznaczenie rzeczywistych standardowych stałych szybkości pierwszego i drugiego etapu. Sytuacja taka ma miejsce w całym zakresie badanych stężeń TB w rozcieńczonych roztworach $NaClO_4$ ($0,1M \leq c_{NaClO_4} \leq 1M$) oraz dla niższych stężeń TB w stężonych roztworach $NaClO_4$ ($2M \leq c_{NaClO_4} \leq 4M$). W obu artykułach [H2, H6] założono, iż następujące po sobie etapy związane są z wymianą elektronów.

Dla czytelnego scharakteryzowania wpływu TB na kinetykę poszczególnych etapów procesu elektrodowego w roztworach o różnych stężeniach elektrolitu podstawowego wartości k_s^t , k_{s1}^t i k_{s2}^t przedstawione zostały w funkcji stężenia TB. Analiza rzeczywistych standardowych stałych szybkości k_s^t redukcji Zn^{2+} w funkcji stężeń TB i $NaClO_4$ po raz kolejny dowodzi, że inhibitujące działanie TB rośnie ze wzrostem jego stężenia oraz stężenia elektrolitu podstawowego osiągając największy efekt w 4M $NaClO_4$. We wszystkich stosowanych roztworach elektrolitu podstawowego obserwowany jest hamujący wpływ TB na etap przeniesienia pierwszego elektronu. Dodatkowo warty podkreślenia jest fakt, że w przypadku stężonych roztworów $NaClO_4$ ($2M \leq c_{NaClO_4} \leq 4M$) zależności $k_{s1}^t = f(\Gamma_{TB}^t)$ są równoległe. Sugeruje to, że przy $c_{NaClO_4} \geq 2M$ elektrolit podstawowy nie wpływa na mechanizm pierwszego etapu związanego z wymianą pierwszego elektronu. Zaskakujące wydają się wnioski uzyskane w stężonych roztworach $NaClO_4$ wynikające z analizy krzywych $k_{s2}^t = f(\Gamma_{TB}^t)$. Okazało się bowiem, że początkowy wzrost stężenia TB wpływa katalizująco na drugi etap reakcji elektrodowej co objawia się wzrostem wartości k_{s2}^t w porównaniu do odpowiednich wartości w roztworach bez dodatku alkoholu. Wyjaśnienie obserwowanego zjawiska tkwi w zmianie struktury akwajonu Zn^+ , który jest mniej uwodniony w stosunku do akwajonu Zn^{2+} lub zupełnie zdehydratowany na skutek wzrostu stężenia jonów ClO_4^- . W takiej postaci jest mu znacznie łatwiej „dotrzeć” do powierzchni elektrody. Dalsze zwiększanie stężenia TB powoduje, że przy optymalnych wartościach TB (dla poszczególnych stężeń $NaClO_4$) następuje obniżenie wartości stałych szybkości przeniesienia drugiego elektronu, mamy więc do czynienia z inhibicją tego etapu.

W stężonych roztworach NaClO_4 inhibitowanie II etapu przez TB jest najmniejsze przy najniższym ze stosowanych stężeń elektrolitu podstawowego i rośnie ze wzrostem jego stężenia. Efekt ten można uzasadnić stanem warstwy przyelektrodowej. Z jednej strony rosnąca liczba jonów ClO_4^- powoduje zmniejszenie ilości cząsteczek zaadsorbowanej na rてci wody umożliwiając tym samym łatwiejszą adsorpcję TB, z drugiej zaś wzrost stężenia TB prowadzi do zwiększenia liczby zaadsorbowanych cząsteczek alkoholu, a tym samym większego blokowania dostępu do powierzchni elektrody.

W przedstawionej analizie kinetyki reakcji elektrodukcji Zn^{2+} w obecności TB w roztworach NaClO_4 przyjęty został mechanizm, w którym natura i liczba etapów jest taka sama w roztworze z dodatkiem i bez dodatku inhibitora. Na podstawie zebranego materiału doświadczalnego oraz uzyskanych wyników obliczeń trudno jest określić, który z mechanizmów EE, IE czy CE w sposób optymalny opisuje w badanych układach depolaryzację Zn^{2+} . Wydaje się jednak poprawnym postulowanie obecności etapu chemicznego poprzedzającego przeniesienie pierwszego elektronu. Można spodziewać się, że przeprowadzona w przyszłości analiza parametrów uzyskanych z zależności Tafela takich jak np. ułamki potencjałowe λ_a , λ_b i λ_c dla elektrodukcji Zn^{2+} w obecności TB pozwoli na sprecyzowanie wniosków.

Badania wpływu elektrolitu podstawowego na kinetykę elektrodukcji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rてciowej w obecności TMTM czy TB wskazują na niekwestionowaną rolę NaClO_4 . Ze względu na swoją zdolność do niszczenia struktury wody ułatwia on adsorpcję substancji organicznej na powierzchni elektrody. W warunkach jej słabego uwodnienia dochodzi do bardziej efektywnego przyspieszania reakcji elektrodowej przez TMTM oraz lepszej wydajności inhibitowania tej reakcji przez TB. Ten odmienny wpływ obu związków organicznych o małych rozmiarach cząsteczek na szybkość redukcji jonów cynku na rてci stał się inspiracją do dalszych moich eksperymentów. Interesujące wydało mi się podjęcie problemu elektrodukcji jonów Zn^{2+} w obecności związków wielkocząsteczkowych. W ten sposób powstał kolejny cykl publikacji obejmujący wpływ stężenia surfaktantów z różnych grup na analizowany przeze mnie proces elektrodowy.

6.4.4. Mechanizm i kinetyka elektrodukcji jonów Zn^{2+} w obecności kationowego, anionowego i niejonowego surfaktantu.

Publikacje [H7, H11-H13] dotyczą badań wpływu surfaktantów na mechanizm i kinetykę elektrodukcji jonów Zn^{2+} w 1M NaClO_4 na elektrodzie rてciowej w funkcji temperatury. Do badań wybrane zostały cztery surfaktanty z różnych grup: anionowy (sól sodowa kwasu 1-dekanosulfonowego, DS), kationowy (bromek oktylotrimetyloamoniowy, OTMAB) oraz niejonowe (N-oktylo-N-metyloglukamid, OMG i N-dekano-N-metyloglukamid, DMG). Stosowane stężenia tych surfaktantów znajdowały się poniżej ich krytycznego stężenia micelizacji.

Jakościową ocenę warstwy przyelektrodowej w obecności rozważanych surfaktantów można uzyskać porównując ich krzywe pojemności różniczkowej z krzywą pojemności różniczkowej wyznaczoną dla elektrolitu podstawowego. Okazało się, że każdy ze stosowanych surfaktantów obniża pojemność różniczkową w stosunku do pojemności

różniczkowej NaClO_4 [H12]. Efekt ten zależy od rodzaju surfaktantu i nasila się ze wzrostem jego stężenia. Największy spadek pojemności różniczkowej występuje w przypadku DS, a najmniejszy w obecności OTMAB. Równocześnie w przypadku surfaktantu anionowego potencjałowy obszar obniżonej pojemności różniczkowej jest najwęższy, a dla surfaktantu kationowego najszerszy. Ponadto nie są wyraźnie zaznaczone piki adsorpcji, natomiast piki desorpcji pojawiają się na wszystkich krzywych pojemności różniczkowej. Odmienny charakter zmian krzywych $C = f(E)$ w badanych układach wskazuje na różnice w wielkości adsorpcji poszczególnych surfaktantów. Późniejsze badania dotyczące adsorpcji surfaktantów na elektrodzie rtęciowej, których wyniki przygotowywane są obecnie do publikacji wskazują na fizyczną adsorpcję DS, OTMAB i DMG na elektrodzie rtęciowej.

Zmiany wartości pojemności różniczkowej ze wzrostem stężenia badanych surfaktantów, w zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} pozostają w prostych relacjach ze zmianami wysokości i położenia odpowiednich pików w voltamperometrii fali prostokątnej SWV. Zastosowanie coraz większych stężeń surfaktantu anionowego powoduje wzrost wysokości pików SWV przy stałej wartości ich potencjałów [H12]. Tendencja taka pozwala na jakościową ocenę kinetyki elektroredukcji jonów Zn^{2+} jako procesu przyspieszanego przez DS. Katalityczny wpływ surfaktantu anionowego potwierdzony jest również obniżeniem wartości oporności aktywacyjnej (wyznaczonej metodą impedancji faradajowskiej) związanej z reakcją elektrodową. Za efekt przyspieszania elektroredukcji Zn^{2+} na rtęci przez DS odpowiada kompleks aktywny tworzący się na powierzchni elektrody pomiędzy jonami Zn^{2+} i anionem surfaktantu. Ułatwia on przeniesienie elektronu między rtęcią i depolaryzatorem. Choć katalityczny wpływ DS ma miejsce, nie jest on jednak bardzo znaczący. Z jednej strony efekt ten może być wypadkową powstawania kompleksu aktywnego, z drugiej zaś adsorpcji dużego anionu.

Bardziej spektakularny jest proces spowalniania elektroredukcji jonów Zn^{2+} przez surfaktanty kationowy i niejonowy. Skuteczniejszym jednak inhibitorem jest OTMAB. Odzwierciedleniem tych prawidłowości jest zmniejszenie wysokości pików SWV ze wzrostem stężenia surfaktantu w stosunku do wysokości piku dla roztworu nie zawierającego OTMAB czy DMG oraz zwiększenie wartości oporności aktywacyjnej w roztworach surfaktantów w porównaniu do oporności wyznaczonej dla elektroredukcji Zn^{2+} w elektrolicie podstawowym. Przyczyną hamowania reakcji elektrodowej przez surfaktant niejonowy jest zapewne blokowanie powierzchni elektrody adsorbującymi się cząsteczkami DMG, co przy wysokich stężeniach prowadzi do wzrostu nadpotencjału. Silniejszy efekt występuje w obecności surfaktantu kationowego przy jego niższych stężeniach, ale jest on dodatkowo zwiększony odpychającymi oddziaływaniami elektrostatycznymi między kationami OTMAB i jonami Zn^{2+} . Z kolei obecność znacznych ilości surfaktantu kationowego skutkuje wzrostem wysokości pików SWV i zmniejszeniem wartości oporności aktywacyjnej. Świadczy to o rozszczelnieniu warstwy adsorpcyjnej. Powodem takiego zachowania są wzajemne odpychające oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanymi atomami azotu w cząsteczce surfaktantu, skierowanymi hydrofilowym końcem w stronę roztworu.

Zawarte w publikacji [H12] jakościowe wnioski dotyczące temperatury 298K zostały potwierdzone i opisane ilościowo w szerszym zakresie temperatur w artykułach [H7, H11,

H13]. W obecności każdego z analizowanych surfaktantów wyznaczone zostały stałe szybkości elektrodredukcji jonów Zn^{2+} w 1M $NaClO_4$ w funkcji potencjału elektrody. Na ogół w każdym ze stosowanych układów dla danej temperatury występują zmiany nachylenia tych zależności w funkcji potencjału elektrody i stężenia surfaktantu. Wskazuje to na etapowość badanego procesu elektrodowego. Wspomniany już przyspieszający wpływ soli sodowej kwasu 1-dekanosulfonowego [H12] jest potwierdzony również zmniejszeniem różnicy pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego (ΔE) na woltamperogramach CV ze wzrostem stężenia tego surfaktantu [H7]. Jednak największe zmiany ΔE widoczne są w najniższej z badanych temperatur 288K. Stopniowy wzrost temperatury powoduje, że efekt przyspieszania traci na swojej dynamice. W oparciu o rzeczywiste stałe szybkości (uwzględniające wpływ warstwy podwójnej) i znajomość potencjałów formalnych zostały obliczone wartości rzeczywistych standardowych stałych szybkości kolejnych etapów procesu elektrodredukcji jonów Zn^{2+} . Są one miarą zdolności katalitycznych surfaktantu anionowego. Wzrost temperatury i wzrost stężenia DS powoduje zwiększenie wartości stałych szybkości obu etapów procesu elektrodowego we wszystkich badanych układach. Silniejszy przyspieszający wpływ surfaktantu obserwowany jest dla etapu wymiany pierwszego elektronu, który jest etapem wolniejszym i determinuje szybkość całego procesu. Wyznaczone w szerokim zakresie potencjałów krzywe pojemności różniczkowej DS wskazują, że w obszarze potencjałów elektrodredukcji jonów cynku nie zależą one w widoczny sposób od temperatury. Oznacza to, że aktywność katalityczna obu etapów nie zależy od adsorpcji surfaktantu anionowego. Można stąd wnioskować, że zmniejszenie aktywności katalitycznej pierwszego etapu spowodowanej wzrostem temperatury wynika z większego uwodnienia jonów Zn^{2+} w porównaniu do jonów Zn^+ .

Dotychczas zakładany mechanizm procesu elektrodowego opierał się na założeniu, że następującym po sobie etapom rozładowania Zn^{2+} na rtęci odpowiada przeniesienie kolejnych elektronów. Jednak takie podejście nie uwzględnia skutków związanych z transportem jonów depolaryzatora do powierzchni elektrody oraz z tworzeniem amalgamatu. Rozwiązaniem może być zastosowanie innych modeli: IE oraz IA pozwalające lepiej zrozumieć naturę depolaryzacji jonów Zn^{2+} w obecności badanych substancji organicznych.

Rozważania prowadzone w ramach tych modeli opierały się na analizie wartości pozornych współczynników przeniesienia, potencjałowo niezależnych części stałych szybkości kolejnych etapów oraz ułamków potencjałowych λ_a , λ_b i λ_c . Nie dały one jednak jednoznacznej odpowiedzi, według którego z mechanizmów zachodzi elektrodredukcja jonów Zn^{2+} w roztworach zawierających DS. Został jednak wykluczony mechanizm IA przebiegający z częściową wymianą ładunku podczas etapu adsorpcji. Wartości parametru λ_a wskazują, bowiem na zbyt dużą odległość reaktanta od powierzchni elektrody by w etapie adsorpcji mogło dojść do choćby częściowego przeniesienia ładunku. Wynika to zapewne z dużych rozmiarów kompleksu aktywnego Zn^{2+} -DS.

Przeprowadzone badania wpływu temperatury na wartości stałych szybkości reakcji elektrodowej w roztworach surfaktantu anionowego pozwoliły na wyznaczenie ogólnej entalpii aktywacji oraz entalpii aktywacji przeniesienia pierwszego i drugiego elektronu. Wzrost stężenia DS powoduje obniżenie wartości ogólnej entalpii aktywacji oraz entalpii

aktywacji pierwszego etapu i świadczy o spadku bariery aktywacyjnej przeniesienia pierwszego elektronu. Stanowi to potwierdzenie katalitycznej aktywności soli sodowej kwasu 1-dekanosulfonowego. W przypadku drugiego etapu wzrost stężenia DS powoduje wzrost entalpii aktywacji. Może to świadczyć o decydującym wpływie entropii na proces przeniesienia drugiego elektronu. Za efekt przyspieszania elektroredukcji jonów Zn^{2+} niewątpliwie odpowiedzialne jest tworzenie kompleksu aktywnego między depolaryzatorem i surfaktantem, ale również orientacja cząsteczki surfaktantu na rtęci. DS zaadsorbowany w formie anionu na powierzchni elektrody ustawia się prawdopodobnie pionowo względnie ukośnie, kierując się końcem węglowodorowym w stronę rtęci a grupą $-SO_3^-$ do roztworu. Tym samym wprowadza w warstwie podwójnej dodatkowo ujemny ładunek co sprzyja możliwości łatwiejszego zbliżenia dodatnio naładowanym akwajonom cynku do powierzchni elektrody.

Ilościowym kryterium inhibitowania redukcji jonów Zn^{2+} przez kationy oktylotrimetyloamoniowe jest spadek wartości stałych szybkości procesu elektrodowego. Temperaturowa analiza parametrów kinetycznych rozważanej reakcji oraz jej mechanizm w obecności OTMAB została zawarta w publikacji [H11]. Zależności rzeczywistych stałych szybkości w funkcji potencjału elektrody badane były w pięciu temperaturach w zakresie od 288K do 308K oraz czternastu stężeniach surfaktantu kationowego. Zastosowanie tak dużej liczby stężeń OTMAB podyktowane było oczekiwaniem uzyskania wiarygodnych informacji o mechanizmie depolaryzacji jonów cynku w badanych układach. Jest to istotne szczególnie ze względu na występowanie w danej temperaturze krytycznego stężenia OTMAB (nazywanego w tej pracy krytycznym stężeniem CC), przy którym następuje zmiana mechanizmu elektroredukcji. Przejawia się to np. drastyczną zmianą kształtu zależności Tafela oraz gwałtownymi zmianami wartości etapowych stałych szybkości (k_{s1}^t i k_{s2}^t), wartości pozornych współczynników przeniesienia pierwszego i drugiego etapu (α_{a1} i α_{a2}) oraz odległości reaktanta od powierzchni elektrody (λ_a , λ_b i λ_c). Istnienie stężenia CC potwierdzają również raptowne zmiany wartości potencjałów formalnych (E_f^0).

W każdej z analizowanych temperatur zarówno k_{s1}^t jak i k_{s2}^t maleją ze wzrostem stężenia OTMAB, a po osiągnięciu CC nieznacznie zwiększają się lub są niezależne od dalszego zwiększania ilości surfaktantu. Ze wzrostem temperatury minimum wartości k_{s1}^t i k_{s2}^t osiągane jest przy coraz wyższych stężeniach OTMAB. Wyraźne obniżenie szybkości zarówno pierwszego jak i drugiego etapu spowodowane jest coraz większą liczbą kationów surfaktantu w warstwie podwójnej i wynikającym z tego utrudnieniem dostępu akwajonom Zn^{2+} do powierzchni elektrody. Niewielki wzrost k_{s1}^t i k_{s2}^t po przekroczeniu CC można wytłumaczyć rozszczelnieniem warstwy adsorpcyjnej surfaktantu wykazany już wcześniej na podstawie zmian wysokości pików na voltamperogramach SWV [H12]. Porównanie wartości k_{s1}^t i k_{s2}^t pokazuje, że w obszarze stężeń niższych od CC etapem wolniejszym jest pierwszy etap. Zakładając zatem mechanizm EE wymiana pierwszego elektronu determinuje szybkość całego procesu. W obszarze stężeń powyżej CC obserwowany jest zupełnie

odmienny efekt tzn. ogólną szybkość elektoredukcji określa przeniesienie drugiego elektronu.

Słuszność zastosowania modelu EE do opisu elektoredukcji jonów cynku w roztworach surfaktantu kationowego jest w pewnym stopniu dyskusyjna. Jeśli pierwszy etap miałby być oparty jedynie na wymianie elektronu to nachylenie zależności Tafela w zakresie ujemnych potencjałów powinno zmieniać się wyraźnie z wartościami λ_c . Tymczasem uzyskane wartości α_{a1} i λ_c zmieniają się nieznacznie. Zadowolające efekty przyniosło zastosowanie modeli IE, IA oraz CE. Okazało się, że poniżej krytycznego stężenia OTMAB (CC) pierwszy etap procesu elektrodowego polega na przeniesieniu jonu depolaryzatora. Zmiany wartości λ_a , λ_b i λ_c wskazują na zmniejszenie odległości centrum ładunku od powierzchni elektrody co jest charakterystyczne dla etapu przeniesienia jonu. Drugi etap może być opisany jako przeniesienie elektronu albo alternatywnie proces adsorpcji, któremu nie towarzyszy przeniesienie ładunku. Oznacza to wówczas, że całkowity ładunek jonu musi być zneutralizowany podczas pierwszego etapu procesu elektrodowego. W zakresie stężeń OTMAB większych od CC otrzymane wartości ułamka potencjałowego λ_c przekraczają wartość 1. Są to niewątpliwie błędne wartości i wykluczają możliwość zaadoptowania modelu IA czy IE w tym zakresie stężeń. W takiej sytuacji pomocne okazuje się zastosowanie mechanizmu CE. Występowanie reakcji chemicznej w warstwie wewnętrznej, a następnie wymiana elektronu zostały udowodnione zmianami nachylenia krzywych Tafela w funkcji ułamka potencjałowego λ_c . Reakcja chemiczna polega zapewne na stopniowej dehydratacji akwajonu Zn^{2+} .

Za zmianą mechanizmu elektoredukcji Zn^{2+} w roztworach, w których OTMAB osiąga stężenie CC przemawiają gwałtowne zmiany energii aktywacji dyfuzji jonów depolaryzatora, standardowej entropii i entalpii aktywacji reakcji elektrodowej.

Inhibujący wpływ N-dekano-N-metyloglukamidu na omawiany proces elektrodowy jest mniejszy w porównaniu do opisanego wyżej działania bromku oktylotrimetyloamoniowego. Korelacja taka została już wykazana we wcześniejszych rozważaniach [H12].

Wielkość spowalniającego działania DMG opisana została w ostatniej, z cyklu habilitacyjnego, publikacji [H13]. Zawarte w niej rozważania odnoszą się także do N-oktano-N-metyloglukamidu (OMG). Badania tych dwóch niejonowych surfaktantów różniących się w budowie cząsteczki dwoma grupami $-CH_2-$ pozwoliły na wykazanie wpływu długości łańcucha węglowego na kinetykę i mechanizm depolaryzacji jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej.

Różnice między potencjałami pików anodowego i katodowego na woltamperogramach CV spowodowane wzrostem stężenia surfaktantu zwiększają się, świadcząc o hamującym działaniu obu tych związków organicznych na szybkość badanego procesu elektrodowego. Jednak daje się zauważyć, że DMG jest skuteczniejszym inhibitorem w porównaniu z OMG. Podobne wnioski wynikają z analizy wpływu stężenia surfaktantów niejonowych na wartości oporności aktywacyjnej R_a uzyskanych z widm impedancji faradajowskiej.

Zmiany zależności $\ln k_f = f(E - E_f^0)$ w obecności danego surfaktantu świadczą również o ich zdolności opóźniania badanej reakcji elektrodowej. Nieliniowy charakter tych zmian przemawia zaś za dwuetapowością mechanizmu elektroredukcji jonów Zn^{2+} w roztworach zawierających zarówno OMG jak i DMG. Obecność każdego z surfaktantów skutkuje spadkiem wartości etapowych stałych szybkości, lecz pierwszy etap jest wolniejszy i określa szybkość całego procesu. Należy jednak podkreślić, że wartości tych stałych dla DMG są mniejsze od odpowiadających im wartości w roztworach OMG. Dłuższe cząsteczki DMG adsorbując się na rtęci skuteczniej blokują jej powierzchnię utrudniając dostęp akwajonom depolaryzatora w porównaniu do OMG o krótszych łańcuchach. Podobnie jak w przypadku OTMAB, również w układach surfaktantów niejonowych wyznaczone w oparciu o krzywe Tafela parametry, umożliwiły dyskusję nad wyborem modelu najlepiej opisującego reakcję amalgamowania cynku. W tym celu rozważane były cztery mechanizmy: EE, CE, IE oraz IA.

Uzyskane dla roztworów OMG oraz DMG, w ramach modelu EE, wartości parametru $\lambda_c \approx 0$ przemawiają za bliskim sąsiedztwem reagenta z OHP (a więc w znacznej odległości od powierzchni rtęci). Zważywszy na fakt, że podczas wymiany elektronu centrum ładunku powinno znajdować się tuż przy powierzchni elektrody ($\lambda_c \approx 1$) jasnym staje się, że proces elektrodowy zachodzący zgodnie z mechanizmem EE jest mało prawdopodobny.

Ten sam parametr λ_c dyskutowany w przypadku modelu CE przyjmuje nieco inne wartości lecz nadal bliskie 0. Centrum ładunku znajduje się więc w warstwie podwójnej blisko OHP. Z tego powodu zarówno w roztworach OMG jak i DMG możliwe jest zajście reakcji chemicznej poprzedzonej wymianą ładunku. Polega ona prawdopodobnie na częściowej utracie wody ze sfery hydratacyjnej jonów Zn^{2+} .

Analiza ułamków potencjałowych λ_c w funkcji stężenia surfaktantów niejonowych w obrębie modeli IA oraz IE pokazuje, że również przy założeniu takich mechanizmów reagent rozpoczyna pierwszy etap elektroredukcji w sąsiedztwie OHP. Wpływ DMG, a także OMG na pozostałe parametry wyznaczone w oparciu o krzywe Tafela pozwala stwierdzić, że niemal w całym zakresie badanych stężeń i temperatur pierwszy etap polega na przeniesieniu jonów depolaryzatora, natomiast drugi etap wiąże się z wymianą elektronów lub alternatywnie z adsorpcją, której nie towarzyszy choćby częściowa wymiana ładunku. Przy najwyższych stosowanych stężeniach surfaktantów, kiedy stosowność modeli IE oraz IA zawodzi można przyjąć, że w ich obecności elektroredukcja jonów Zn^{2+} zachodzi zgodnie z mechanizmem CE. Podobnie jak w przypadku surfaktantu kationowego istnieje pewne graniczne stężenie, przy którym następuje zmiana mechanizmu analizowanego procesu elektrodowego.

6.5. Podsumowanie

1. Brak możliwości wyznaczenia parametrów elektrody opisujących maksimum adsorpcji tetrametylotiomocznika i vetranalalu oraz wzrost wartości Γ' ze wzrostem ładunku elektrody wskazują na chemisorpcję tych związków na rtęci w roztworze $NaClO_4$. Z kolei możliwość uzyskania takich parametrów dla roztworów

zawierających *tert*-butanol czy surfaktanty świadczy o fizycznym charakterze ich adsorpcji.

- Zmniejszenie wartości potencjałów zerowego ładunku z równoczesnym spadkiem napięcia powierzchniowego przy tych potencjałach w roztworach NaClO₄ o różnych stężeniach dowodzi adsorpcji jonów ClO₄⁻ na elektrodzie rtęciowej. Jednak wielkość tych zmian pokazuje, że zachodzi ona w niewielkim stopniu, a w zakresie bardzo ujemnych potencjałów redukcji jonów Zn²⁺ może być zaniedbana.
- Adsorpcja dipolowej cząsteczki tetrametylotiomocznika odbywa się poprzez atom siarki skierowany do powierzchni rtęci. Świadczy o tym obniżenie wartości E_z ze wzrostem stężenia TMTM. Wzrost stężenia *tert*-butanolu powoduje, że wartości E_z stają się mniej ujemne, a to wskazuje na adsorpcję cząsteczek alkoholu grupami metylowymi skierowanymi w stronę powierzchni elektrody.
- Wykazany został korzystny wpływ jonów ClO₄⁻ na adsorpcję badanych związków organicznych. Jest on związany z niszczeniem struktury wody utrudniającej ten proces. Ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego rosną wartości względnych nadmiarów powierzchniowych tetrametylotiomocznika i *tert*-butanolu.
- Obecność jonów ClO₄⁻ na powierzchni elektrody, szczególnie w zakresie dodatnich jej ładunków, ma istotny wpływ na odpychające oddziaływania międzycząsteczkowe zaadsorbowanego TMTM. Najsilniejsze oddziaływania odpychające stwierdzono w roztworze 4M NaClO₄.
- Otrzymane wartości drugiego współczynnika wirialnego świadczą o tym, że wzrost stężenia NaClO₄ powoduje osłabienie oddziaływań odpychających pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami TB. Można to wytłumaczyć efektem ekranowania cząsteczek TB przez jony ClO₄⁻.
- W oparciu o wyniki pomiarów chronowoltamperometrycznych, impedancji faradajowskiej oraz o uzyskane wartości parametrów kinetycznych wykazany został katalityczny wpływ vetranal, tetrametylotiomocznika i soli sodowej kwasu 1-dekanosulfonowego. Inhibujący wpływ, na elektroredukcję jonów Zn²⁺ w roztworze NaClO₄ na elektrodzie rtęciowej mają natomiast *tert*-butanol, N-oktano-N-metyloglukamid, N-dekano-N-metyloglukamid i bromek oktylotrimetyloamoniowy.
- Zdolności katalityczne TMTM oraz inhibitujące TB w procesie elektroredukcji jonów Zn²⁺ rosną ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego.
- Za przyspieszający wpływ TMTM, vetranal czy DS odpowiada powstawanie na powierzchni elektrody pomiędzy jonami depolaryzatora a substancją organiczną kompleksu aktywnego. Ułatwia on wymianę elektronów pomiędzy jonami Zn²⁺ a rtęcią podczas procesu depolaryzacji.
- Przyczyną inhibitowania elektroredukcji jonów Zn²⁺ przez TB, OMG i DMG jest blokowanie powierzchni elektrody adsorbującymi się cząsteczkami substancji organicznej. W przypadku OTMAB te inhibitujące zdolności są dodatkowo

zwiększone odpychającymi oddziaływaniami elektrostatycznymi pomiędzy zaadsorbowanymi na rてci kationami oktylotrimetyloamoniowymi a jonami Zn^{2+} .

11. Nieliniowe zmiany zależności Tafela w większości badanych układów wskazują na etapowy charakter badanego procesu elektrodowego.
12. W obecności wszystkich analizowanych substancji organicznych pierwszy etap reakcji elektrodowej jest etapem wolniejszym i determinuje szybkość całego procesu.
13. Porównanie wpływu substancji przyspieszających na pierwszy etap elektroredukcji jonów cynku wskazuje na silniejsze właściwości katalizujące vetranalu i DS w porównaniu do TMTM. W przypadku rozcieńczonych roztworów $NaClO_4$ zawierających TMTM wrażliwszy na katalizę jest drugi etap depolaryzacji jonów cynku.
14. Dla obu etapów badanego procesu elektrodowego katalityczne działanie DS rośnie ze wzrostem temperatury.
15. Inhibujące działanie TB na pierwszy etap procesu depolaryzacji Zn^{2+} obserwowany jest we wszystkich badanych roztworach elektrolitu podstawowego. Z kolei w stężonych roztworach $NaClO_4$ początkowy wzrost stężenia TB wpływa katalizująco na drugi etap elektroredukcji jonów Zn^{2+} . Wynika to ze zmiany struktury akwajonu Zn^+ , który jest mniej uwodniony w stosunku do akwajonu Zn^{2+} lub zupełnie zdehydratowany na skutek wzrostu stężenia jonów ClO_4^- .
16. Zdolności inhibujące surfaktantów rosną wraz z obniżeniem temperatury w kolejności $OMG < DMG < OTMAB$.
17. Wzrost stężenia OTMAB powoduje początkowo obniżenie szybkości elektroredukcji jonów Zn^{2+} obu etapów, która wynika z blokowania przez kationy surfaktantu dostępu do powierzchni elektrody dla jonów depolaryzatora. Dalszy wzrost stężenia OTMAB prowadzi do wzrostu odpychających oddziaływań między kationami oktylotrimetyloamoniowymi, a tym samym do rozszczelnienia warstwy adsorpcyjnej surfaktantu. W konsekwencji pojawia się niewielki wzrost wartości stałych szybkości pierwszego i drugiego etapu.
18. Szybkość obu etapów elektroredukcji jonów Zn^{2+} jest spowalniana przez każdy z badanych surfaktantów niejonowych. W porównaniu z OMG silniej działającym inhibitorem jest DMG. Dłuższe cząsteczki DMG adsorbując się na rてci skuteczniej blokują dostęp do jej powierzchni akwajonom Zn^{2+} .
19. Proces elektroredukcji jonów Zn^{2+} w obecności badanych substancji organicznych może być opisany różnymi modelami:
 - W obecności TMTM pierwszy etap polega na przemieszczeniu depolaryzatora z warstwy dyfuzyjnej do wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Przeniesieniu temu towarzyszy reakcja chemiczna polegająca na częściowej utracie cząsteczek wody przez akwajon Zn^{2+} . Drugi etap wiąże się albo z wymianą ładunku, albo adsorpcją reagenta. Podczas etapu adsorpcji depolaryzator przemieszcza się z położenia w wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza gdzie jest częściowo hydratowany do

powierzchni elektrody gdzie jest solwatowany przez atomy rtęci. Towarzyszy temu częściowe przeniesienie ładunku między elektrodą a depolaryzatorem.

- W obecności TB wymianę elektronów poprzedza etap chemiczny.
- W obecności DS nie udało się jednoznacznie określić natury kolejnych etapów procesu elektrodowego. Jednak do jego opisu wykluczony został mechanizm IA przebiegający z częściową wymianą ładunku podczas etapu adsorpcji.
- W obecności surfaktantów kationowego i niejonowych występuje krytyczne stężenie CC, przy którym następuje zmiana mechanizmu reakcji elektrodowej.
- W roztworach zawierających OTMAB, poniżej stężenia CC, pierwszy etap elektroredukcji jonów Zn^{2+} polega na przemieszczeniu jonu depolaryzatora, drugi zaś etap może być opisany przeniesieniem elektronu lub adsorpcją, której towarzyszy wymiana ładunku. W roztworach zawierających większe ilości surfaktantu (powyżej CC) dobrze opisującym modelem jest CE. Reakcja chemiczna polegająca na stopniowej dehydratacji akwajonu Zn^{2+} , która występuje w warstwie wewnętrznej poprzedza wymianę ładunku związaną z przeniesieniem elektronu.
- W całym zakresie stosowanych stężeń OMG i DMG pierwszy etap elektroredukcji jonów Zn^{2+} polega na przeniesieniu jonów depolaryzatora z położenia bliskiego OHP do powierzchni elektrody. Drugi etap wiąże się z wymianą elektronów lub adsorpcją bez wymiany ładunku. Przy najwyższych stosowanych stężeniach OMG i DMG zastosowanie modelu IA oraz IE zawodzi. Wówczas można przyjąć za poprawny mechanizm CE.

7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Od 1993 roku, gdy zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, zajęłam się analizowaniem wpływu izomerów toluidyny na elektrowędręję jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej [A1, A6]. Wykazałam przyspieszające działanie izomerów *meta*- i *para*- oraz inhibitujące *orto*-toluidyny. Brałam również udział w badaniach nad katalizą redukcji jonów Bi^{3+} spowodowaną obecnością metioniny [A2]. W dalszej części mojej pracy naukowej podjęłam problem konkurencyjnej adsorpcji na elektrodzie rtęciowej w układzie inhibitor-substancja przyspieszająca i jej wpływu na kinetykę elektrowędręję jonów Zn^{2+} [A3, A5, B6]. Wyniki badań prowadzone w roztworach zawierających równocześnie *n*-butanol (jako inhibitor) oraz substancję katalizującą (tiomocznik lub wybrany izomer toluidyny) pozwoliły na określenie parametrów kinetycznych i mechanizmu depolaryzacji Zn^{2+} oraz śledzenie ich zmian w funkcji stężenia powierzchniowego adsorbatów [B1, B2, B4]. Tiomocznik oraz izomery toluidyny adsorbują się specyficznie na powierzchni rtęci dzięki możliwości częściowego przeniesienia ładunku pomiędzy atomem siarki tiomocznika lub pierścieniem aromatycznym toluidyny a rtęcią. Sprzyjają temu ruchliwe elektrony π występujące w stosowanych związkach. Jednocześnie substancje te posiadają grupy aminowe, które mogą tworzyć wiązania koordynacyjne z kationami metali i w efekcie spełnione są warunki do tworzenia na powierzchni elektrody kompleksów aktywnych. Z kolei *n*-butanol stanowiący parę z wybraną substancją przyspieszającą, ulegając fizycznej adsorpcji na rtęci, inhibituje proces redukcji Zn^{2+} na zasadzie blokowania powierzchni elektrody. Odmienne mechanizmy przyspieszania reakcji elektrowędręję w obecności izomerów toluidyny i tiomocznika upodabnia się po wprowadzeniu *n*-butanolu. Wynika to z wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami koadsorbatów oraz ze słabszego uwodnienia powierzchni rtęci. Rezultaty tych badań stanowiły treść mojej pracy doktorskiej, którą obroniłam w 2001 r. Studia nad mieszanymi warstwami adsorpcyjnymi kontynuowałam nadal w pracy zespołowej. W ramach tego zagadnienia opisane zostały układy woda – ClO_4^- – tetrametylotiomocznik – *tert*-butanol [B11, B12] w funkcji stężenia elektrolitu podstawowego. Silniejsza adsorpcja tetrametylotiomocznika w porównaniu z adsorpcją *tert*-butanolu jest przyczyną dominującej roli tetrametylotiomocznika w kształtowaniu równowag adsorpcyjnych w warstwach mieszanych TMTM – TB – $NaClO_4$. Wykazany został również znaczący wpływ jonów ClO_4^- na adsorpcję badanych substancji organicznych na elektrodzie rtęciowej. Brak danych literaturowych dotyczących adsorpcji opisanych w publikacjach [B11] i [B12] substancji organicznych występujących indywidualnie w roztworach $NaClO_4$ o różnych stężeniach był inspiracją do kolejnych eksperymentów [B5, B7]. Otrzymany opis właściwości adsorpcyjnych TMTM oraz TB w zastosowanych układach stał się tłem w dyskusji na temat mieszanych warstw adsorpcyjnych.

Odrębny projekt realizowany w zespole Pani Profesor Jadwigi Saby, który miałam przyjemność i możliwość współtworzyć, związany był z poznaniem wpływu wybranego surfaktantu na adsorpcję TMTM w roztworze $NaClO_4$ na elektrodzie rtęciowej oraz określeniem roli konkurencyjnej adsorpcji w układzie: woda – ClO_4^- – surfaktant – tetrametylotiomocznik na kinetykę redukcji jonów Zn^{2+} [B13-B16]. Okazało się, że adsorpcja TMTM dominuje w warstwie mieszanej nad adsorpcją surfaktantu w szerokim zakresie potencjałów elektrody. Konsekwencją tego jest stopniowe usuwanie inhibitującego działania

surfaktantu kationowego i niejonowego na reakcję elektrodową ze wzrostem stężenia TMTM. Zostało również wykazane, że w obszarze potencjałów redukcji Zn^{2+} adsorpcja TMTM jest silniejsza w obecności surfaktantu kationowego w porównaniu do surfaktantu niejonowego.

W omówionych powyżej artykułach analizowany proces adsorpcji związków organicznych na rtęci czy też ich wpływ na proces depolaryzacji jonów cynku prowadzony był w roztworach $NaClO_4$. Kolejne publikacje [B9, B10] dotyczą zachowania cytozyny (jednego ze składników kwasów nukleinowych) na powierzchni elektrody rtęciowej oraz jej roli w kinetyce redukcji Zn^{2+} . Wolne pary elektronowe obecne przy atomach azotu nadają cytozynie charakter zasadowy. Dlatego w celu uniknięcia zmiany pH roztworu ze wzrostem stężenia cytozyny w badanych układach stosowany był bufor octanowy o pH=4 i pH=5. Uzyskane rezultaty wskazują na silniejsze działanie inhibitujące cytozyny w buforze o pH=5 w porównaniu z buforem o pH=4. Słabsza adsorpcja cząsteczek CH_3COOH w roztworze o wyższym pH powoduje łatwiejszy dostęp cząsteczek cytozyny do powierzchni elektrody, a tym samym silniejszy wpływ na kinetykę procesu elektrodowego.

8. Literatura

- [1] A. Popova, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2144
- [2] I. B. Obot, Z. M. Gasem, S. A. Umoren, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 510
- [3] G. Ji, S. K. Shukla, E. E. Ebenso, R. Prakash, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10878
- [4] M. Behpour, N. Mohammadi, E. Alian, *J. Iron Steel Res. Int.* 21 (2014) 121
- [5] S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276
- [6] R. Solmaz, *Corros. Sci.* 81 (2014) 75
- [7] R. Fuchs-Godec, M. G. Pavlović, M. V. Tomić, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 274
- [8] R. Fuchs-Godec, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4974
- [9] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94
- [10] X. Li, S. Deng, G. Mu, H. Fu, F. Yang, *Corros. Sci.* 50 (2008) 420
- [11] A. S. Algaber, E. M. El-Nemma, M. M. Saleh, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 26
- [12] A. S. El-Tabei, M. A. Hegazy, *J. Surfact. Deterg.* 16 (2013) 757
- [13] M. A. Hegazy, A. M. Badawi, S. S. Abd El Rehim, W. M. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110
- [14] D. Asefi, M. Arami, N. M. Mahmoodi, *ECS Transactions* 33 (2011) 1
- [15] D. Asefi, N.M. Mahmoodi, M. Arami, *Colloids Surf. A.* 355 (2010) 183
- [16] Z. Huang, T. Gu, *Colloids Surf.* 28 (1987) 159
- [17] G. Dalmata, *Monatsh. Chem.* 126 (1995) 1195
- [18] G. Dalmata, *Croat. Chim. Acta* 69 (1996) 85
- [19] R. Kalvoda, *Chem. Anal. (Warsaw)* 52 (2007) 869
- [20] J. Barek, *Port. Electrochim. Acta* 31 (2013) 291
- [21] A. Vaškelis, *Chemija* 16 (2005) 58
- [22] D. S. Turnham, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 19
- [23] S. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.* 21 (1925) 36
- [24] P. Herasymenko, I. Slendyk, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 6 (1934) 204
- [25] Z. A. Jofa, B. Kabanov, E. Kuchinsky, F. Chistyakov, *Acta Physicochim. URSS* 10 (1939) 317
- [26] J. Heyrovsky, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 212
- [27] A. N. Frumkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 85 (1952) 373
- [28] J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 673
- [29] A. G. Stromberg, M. S. Guterman, *Zh. Fiz. Khim.* 27 (1953) 993
- [30] R. Tamamushi, T. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 28 (1955) 673
- [31] I. M. Kolthoff, W. Stricks, N. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4739
- [32] V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 107 (1956) 432
- [33] A. Aramata, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 880
- [34] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience*, New York, 1965
- [35] S. Sathyanarayana, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 119
- [36] K. Niki, N. Hackerman, *J. Electroanal. Chem.* 32 (1971) 257
- [37] J. Weber, J. Koutecky, J. Koryta, *Z. Elektrochemie* 63 (1959) 583
- [38] J. Kuta, I. Smoler, *Z. Elektrochemie* 64 (1960) 285
- [39] S. Ł. Diatkina, B. B. Damaskin, N. W. Fedorowicz, E. W. Stenina, B. A. Justypowa, *Elektrochimija* 9 (1973) 1283
- [40] K. G. Baikerikar, S. Sathyanarayana, *J. Electroanal. Chem.* 24 (1970) 333
- [41] B. N. Afanasiew, B. B. Damaskin, *Elektrochimija* 11 (1975) 1556
- [42] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 61 (1975) 11
- [43] R. Parsons, *Adv. Electrochem. Eng.* 1 (1961) 1
- [44] A. A. Andriew, B. N. Afanasiew, *Elektrochimija* 9 (1973) 1313
- [45] B. N. Afanasiew, Ł. A. Ternowskoj, *Elektrochimija* 8 (1972) 1710

- [46] S. Sathyanarayana, *J. Electroanal. Chem.* 50 (1974) 195
- [47] A. G. Stromberg, Ł. S. Zagajnowa, *Z. Fiz. Chemii* 31 (1957) 1042
- [48] B. Erszler, *Elektrochimija* 9 (1973) 1595
- [49] R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* 21 (1969) 35
- [50] G. I. Awiłowa, B. N. Afanasiew, Ł. W. Reznik, *Elektrochimija* 11 (1975) 1054
- [51] W. R. Fawcett, M. D. Mackey, *J. Electroanal. Chem.* 27 (1970) 219
- [52] J. Lipkowski, E. Kosińska, M. Gołędzinowski, J. Nieniewska, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 59 (1975) 344
- [53] M. A. Łoszkariw, I. P. Kudina, W. I. Woropinow, G. W. Czernega, *Wopr. Chemii i Chim. Technol.* 37 (1975) 3
- [54] J. Kuta, J. Weber, J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1960) 2376
- [55] R. Guidelli, M. L. Foresti, M. R. Moncelli, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 171
- [56] G. Pezzatini, M. L. Foresti, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 139
- [57] G. Pezzatini, M. R. Moncelli, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.* 265 (1989) 215
- [58] K. Niki, Y. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 574
- [59] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 983
- [60] S. Romanowski, K. Maksymiuk, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 385 (1995) 95
- [61] A. Baars, K. Aoki, Y. Numata, *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997) 133
- [62] F. Danilow, V. Obraztsov, A. Kapitonov, *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 69
- [63] D. Trzciński, W. Kośnik, J. Stroka, A. Temeriusz, *Pol. J. Chem.* 78 (2004) 1149
- [64] J. Heyrowsky, *Disc. Faraday Soc.* 1 (1974) 212
- [65] R. De Levie, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1850
- [66] J. Blackledge, N. S. Hush, *J. Electroanal. Chem.* 5 (1963) 435
- [67] J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 951
- [68] P. Teppema, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 16 (1968) 165
- [69] M. Sluyters-Rehbach, J. S. M. C. Breukel, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 19 (1968) 85
- [70] D. Weiss, *Chem. Zvesti* 16 (1962) 302
- [71] N. S. Kim, J. B. Li, P. Hwahak 10 (1972) 5
- [72] I. M. Issa, M. Tharwatt, Y. A. Elewady, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1075
- [73] L. N. Popowa, T. J. Chałturina, Z. P. Maklakowa, *Ž. Obszcz. Chim.* 43 (1972) 1223
- [74] A. Kamaruzzaman, W. R. Fawcett, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3165
- [75] K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba, *J. Electroanal. Chem.* 90 (1978) 299
- [76] G. Dalmata, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1307
- [77] G. Dalmata, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 67
- [78] G. Dalmata, *Gazz. Chim. Italiana* 127 (1997) 419
- [79] G. Dalmata, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 63 (1998) 749
- [80] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 171 (1984) 139
- [81] R. M. Souto, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 33
- [82] O. Ikeda, K. Watanabe, Y. Taniguchi, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 3363
- [83] K. Sykut, J. Saba, B. Marczewska, G. Dalmata, *J. Electroanal. Chem.* 178 (1984) 295
- [84] B. Marczewska, *Croatica Chem. Acta* 69 (1996) 111
- [85] B. Marczewska, *Gazzetta Chim. Italiana* 126 (1996) 259
- [86] B. Marczewska, *Electroanalysis* 10 (1998) 50
- [87] B. Marczewska, *Ads. Sci. and Techn.* 19 (2001) 435
- [88] A. Nosal-Wiercińska, *J. Electroanal. Chem.* 654 (2011) 66
- [89] A. Nosal-Wiercińska, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 298
- [90] A. Nosal-Wiercińska, *Electrochim. Acta* 92 (2013) 397

- [91] P. M. Skitał, P. Sanecki, in: *Developments in Electrochemistry* (J. H. Chun ed.) Quantitative Separation of an Adsorption Effect in Form of Defined Current Probabilistic Responses for Catalyzed/Inhibited Electrode Processes, in: Tech, Rijeka, Croatia 2012, pp. 29-54.
- [92] A. Nosal-Wiercińska, *Centr. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 1
- [93] J. Nemeč, T. Loučka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990) 1666
- [94] N. S. Hush, J. Blackledge, *J. Electroanal. Chem.* 5 (1963) 420
- [95] J. Blackledge and N. S. Hush, *J. Electroanal. Chem.* 5 (1963) 435
- [96] F. Van der Pol, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 177
- [97] H. L. Jindal, K. Matsuda, R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.* 90 (1978) 185
- [98] K. Matsuda, R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 831
- [99] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A. G. Remijnse, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 101
- [100] S. W. Go, J. J. O'Dea, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 255 (1988) 21
- [101] M. Perez, A. Baars, S. J. M. Zevenhuizen, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 87
- [102] O. Pecina, W. Schmickler, *Chem. Phys.* 252 (2000) 349
- [103] G. Lopez-Perez, R. Andreu, D. Gonzales-Arjona, M. Molero, J. J. Calvente, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 9156
- [104] G. Lopez-Perez, R. Andreu, D. Gonzales-Arjona, J. J. Calvente, M. Molero, *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 247
- [105] P. Sanecki, P. Skitał, K. Kaczmarski, *Electroanalysis* 18 (2006) 595
- [106] I. S. El-Hallag, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 374
- [107] J. Stroka, K. Maksymiuk, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 167 (1984) 211
- [108] W. R. Fawcett, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 279 (1990) 243
- [109] A. Lasia, M. Bouderbala, *J. Electroanal. Chem.* 288 (1990) 153
- [110] M. Manzini, A. Lasia, *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1691
- [111] A. G. Anastopoulos, G. N. Nikolaidis, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 309
- [112] B. Behr, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 71
- [113] J. Taraszewska, J. Śledzik, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 287
- [114] J. Stroka, W. Górski, H. Schneider, *J. Electroanal. Chem.* 288 (1990) 143
- [115] S. Vavricka, J. Kuta, L. Pospisil, *J. Electroanal. Chem.* 133 (1982) 299
- [116] S. Kang, K. Matsuda, R. Tamamushi, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982) 1433
- [117] C. P. M. Bongenaar, A. G. Remijnse, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 139
- [118] J. Struijs, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 171 (1984) 177
- [119] M. Saakes, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 259 (1989) 265
- [120] R. Andreu, M. Sluyers-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 101
- [121] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1279
- [122] W. R. Fawcett, J. S. Jaworski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1971
- [123] W. R. Fawcett, S. Yee, *J. Electroanal. Chem.* 306 (1991) 271
- [124] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980.
- [125] W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.* 302 (1991) 13
- [126] W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 13
- [127] W. R. Fawcett, C. A. Foss Jr., *J. Electroanal. Chem.* 250 (1988) 225.
- [128] H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE Journal* 14 (1968) 135
- [129] R. Parsons, *Proc. Roy. Soc.* A261 (1961) 79

J. Mienowski
27.05.2014