



AGNIESZKA TYMOSIAK-ZIELIŃSKA

A-21-7

A-21-6

K-g-175

K-c-123

**ELEKTROCHEMIA KLATRATOWYCH  
HYDRATÓW WODOROTLENKU  
TETRAMETYLOAMONIOWEGO**



Praca doktorska wykonana  
w Zakładzie Procesów Elektrodoowych  
Instytutu Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk  
w Warszawie

**Promotor**

**prof. dr hab. Zofia Dunin-Borkowska**

83-41 122

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.336/1999**



00000000275033

Warszawa 1999





Z 336/99

**Pani prof. dr hab. Zofii Dunin-Borkowskiej  
serdecznie dziękuję za opiekę naukową i  
wprowadzenie w ciekawą tematykę badawczą.**

Panu dr hab. Marcinowi Opałło dziękuję za  
cenne uwagi i wskazówki dotyczące  
niniejszej pracy.

Wszystkim Pracownikom  
Zakładu Procesów Elektrodynamicznych  
dziękuję za życzliwość i wsparcie  
podczas wykonywania pracy.

Mojemu Mężowi, Markowi dziękuję za cenną  
pomoc informatyczną, wsparcie duchowe i  
wrozumiałość.



**Niniejsza praca była częściowo finansowana przez:**

**Grant 2 P303 015 04**

**Grant KBN Nr 3T09A00912**

## Spis treści

<b>I Wstęp</b> .....	1
<b>II Część literaturowa</b> .....	1
1. Związki klatratowe - ich natura i występowanie.....	3
2. Klatratowe hydraty elektrolitów - charakterystyka fizykochemiczna.....	5
3. Elektrochemia w hydratách kwasów tworzących struktury klatratowe.....	9
3.1. Przewodnictwo elektryczne.....	11
3.1.1. Spektroskopia impedancyjna.....	11
3.1.2. Badania NMR.....	15
3.2. Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda   elektrolit.....	19
3.2.1. Opis idealnie polaryzowalnej granicy faz metal   elektrolit.....	19
3.2.2. Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda   elektrolit klatratowy.....	22
4. Klatratowe hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego.....	24
4.1. Właściwości fizykochemiczne układu wodorotlenek tetrametyloamoniowy – woda.....	24
4.2. Badania NMR.....	30
4.3. Pułapkowanie elektronu.....	31
4.4. Badania elektrochemiczne.....	31
<b>III Część eksperymentalna</b> .....	32
1. Metody stosowane w badaniach.....	32
1.1 Woltamperometria cykliczna.....	32
1.2. Spektroskopia impedancyjna.....	32
1.3. Elektrody odniesienia.....	34
2. Aparatura i odczynniki.....	35
3. Wyniki i dyskusja.....	37



3.1. Badanie właściwości elektrycznych klatratowych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego i soli tetraalkilomoniowych w funkcji temperatury przy potencjale obwodu otwartego.....	37
3.1.1. Pomiar potencjału obwodu otwartego.....	37
3.1.2. Spektroskopia impedancyjna w układzie dwuelektrodowym.....	39
3.1.3. Przewodnictwo elektryczne.....	48
3.1.4. Właściwości elektryczne granicy faz polikrystaliczna elektroda złota   elektrolit.....	64
3.2. Badanie właściwości elektrochemicznych wodnych roztworów wodorotlenku tetrametyloamoniowego w funkcji stężenia w stałej temperaturze w układzie trójelektrodowym na polikrystalicznej elektrodzie złotej.....	71
3.2.1. Woltamperometria cykliczna w stałej temperaturze.....	71
3.2.2. Woltamperometria cykliczna układu $Au_{poly}   (CH_3)_4NOH \cdot 10H_2O$ w funkcji temperatury.....	71
3.2.3. Spektroskopia impedancyjna w układzie trójelektrodowym.....	77
3.2.4. Woltametria zmiennoprądowa.....	82
3.2.5. Zależność ładunku od potencjału.....	84
<b>IV Streszczenie.....</b>	<b>88</b>
<b>V Literatura.....</b>	<b>89</b>

# I Wstęp

W latach osiemdziesiątych ukazały się prace dotyczące badań elektrochemicznych w hydracie kwasu nadchlorowego ( $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ) poniżej jego temperatury topnienia [1, 2 i odnośniki tam zawarte]. Hydrat ten w stanie stałym tworzy strukturę klatratową. Podobne eksperymenty prowadzono z innymi klatratowymi hydratami kwasów:  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  [3]. Okazało się, że klatratowe hydraty kwasów wykazują dobre przewodnictwo jonowe w stanie stałym, w szerokim zakresie temperatur, co wiązano z ich szczególną strukturą. Zaproponowano specjalną nazwę dla doświadczeń elektrochemicznych prowadzonych w temperaturach poniżej temperatury topnienia elektrolitu, FREECE (ang. Frozen Electrolyte ElectroChemistry), a elektrolity nazwano zamrożonymi (frozen electrolytes) [1].

Zalety badań prowadzonych techniką FREECE są następujące:

- Przedmiotem badań są związki stechiometryczne, co zapewnia jednorodność składu w fazie ciekłej i stałej.
- Znana struktura elektrolitu w stanie stałym.
- Szeroki zakres dostępnych temperatur, obejmujący stały i ciekły elektrolit.
- Powiązanie właściwości elektrochemicznych ze strukturą elektrolitu.
- Określenie wpływu stanu skupienia na właściwości elektrochemiczne układu.

Teknikę FREECE wykorzystano do badań klatratowych hydratów kwasów. Celowe jest rozszerzenie badań o inne grupy związków, takie jak klatratowe hydraty zasad i soli, które mogą być dobrymi przewodnikami w stanie stałym. W ten sposób utworzy się nowa grupa stałych przewodników jonowych, jakimi będą klatratowe hydraty elektrolitów.

W układzie wodorotlenek tetrametyloamoniowy - woda występuje szereg stechiometrycznych hydratów,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gdzie  $n = 2, 4, 5, 7.5$  i  $10$ , które mają różne temperatury topnienia i różne struktury w stanie stałym [4]. Wśród soli występuje liczna grupa halogenków tetraalkiloamoniowych, których hydraty w stanie stałym tworzą struktury klatratowe [5].

Badanie właściwości elektrochemicznych hydratów stechiometrycznych o strukturze klatratowej jest ważne z punktu widzenia wykorzystania ich jako środowiska reakcji elektrodowych jak i zastosowań praktycznych.

Zainteresowanie elektrolitami stałymi wiąże się głównie z poszukiwaniem nowych materiałów do urządzeń, w których nie można stosować elektrolitów ciekłych. Dotyczy to na



przykład niektórych czujników elektrochemicznych [6], ogniw redoks [7] lub przetworników energii [8].

Celem pracy było wyznaczenie temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego wybranych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego, zbadanie właściwości granicy faz elektroda złota | wodorotlenek tetrametyloamoniowy w zależności od temperatury i stężenia oraz powiązanie właściwości elektrochemicznych badanych hydratów z ich strukturą.

## II Część literaturowa

### 1. Związki klatratowe - ich natura i występowanie

Klatraty są asocjantami cząsteczek A i B, w których jeden ze składników (A) tworzy szkielet stosunkowo trwały, lecz mało zwarty. Luki (klatki) tego szkieletu są wypełnione składnikiem (B), który jest tu faktycznie uwięziony. Bardziej dokładnie można powiedzieć, że szkielet utworzony ze składnika A formuje się dookoła zainkludowanych cząsteczek składnika B, bowiem tego rodzaju charakterystyczna struktura nie pozostaje w nieobecności cząsteczek uwięzionych. Struktura klatratu nie jest trwała, gdy pewna minimalna liczba luk w jej strukturze nie jest obsadzona [9].

Pierwsze klatraty zostały odkryte przez Powella [10] w 1948 roku. Były to niestechiometryczne połączenia trzech cząsteczek hydrochinonu z jedną cząsteczką alkoholu metylowego lub acetonitrylu. Obecnie znane są połączenia hydrochinonu z takimi cząsteczkami jak cyjanowodór, siarkowodór, dwutlenek węgla, kwas mrówkowy, acetylen, a także z atomami gazów szlachetnych: argon, krypton, ksenon [9].

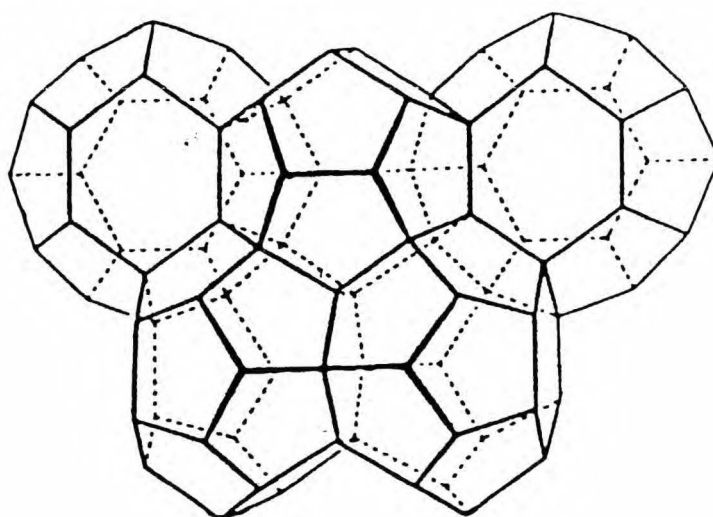
Również niektóre hydraty są klatratami. W przyrodzie można spotkać hydraty gazów, które powstają pod wysokim ciśnieniem, a ich temperatury topnienia są z reguły bliskie 0°C [10]. Hydrat metanu ( $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ) i hydraty amoniaku ( $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) występują na Uranie i Neptunie. Lodowa pokrywa Marsa, składająca się głównie ze stałego dwutlenku węgla zawiera jego hydrat ( $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Na Ziemi hydrat powietrza,  $(\text{N}_2, \text{O}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  znajduje się w antarktycznej pokrywie lodowej, hydraty metanu, etanu, dwutlenku węgla i siarkowodoru istnieją w osadach oceanicznych na dużej głębokości, a obecność hydratów węglowodorów z szeregu homologicznego alkanów, metanu, etanu i propanu stwierdzono w rurociągu syberyjskim.

W hydratach klatratowych cząsteczki wody tworzą układ trójwymiarowy zamykający atomy lub cząsteczki substancji rozpuszczonej. Każda cząsteczka wody w fazie skondensowanej tworzy cztery wiązania wodorowe (dwa donorowe i dwa akceptorowe), wynikiem czego jest tetragonalne uporządkowanie sąsiednich cząsteczek wody. Również każda cząsteczka wody znajduje się w węźle sieci a jej wiązania  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$  stanowią krawędzie przestrzennego układu wielościanów.

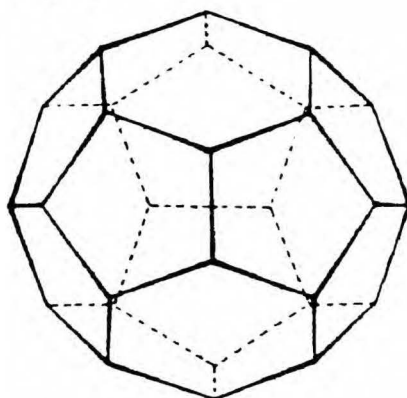
W klatratowych hydratach gazów, cząsteczki gazu są zatrzymywane w sieci cząsteczek wody powiązanych mostkami wodorowymi w strukturę mniej zwartą od struktury lodu. Możemy tu wyróżnić dwa podstawowe typy struktur [11]. Struktura typu I (**Rys.1**) zawiera 46



cząsteczek wody w komórce elementarnej i zbudowana jest z dwóch dwunastościanów i sześciu czternastościanów. Tego typu strukturę tworzą hydraty argonu, kryptonu, ksenonu, metanu, etanu, chlorometanu, chloru, dwutlenku węgla. Cząsteczki o średnicy 5.1 Å lub mniejszej mieszczą się w dwunastościanach (np. CO<sub>2</sub>) a cząsteczki o średnicy 5.8 Å lub mniejszej wypełniają czternastościany (np. etan). Struktura typu II zawiera 136 cząsteczek wody w komórce elementarnej, która zbudowana jest z 16 dziesięścianów i 8 szesnastościanów (**Rys. 2**). Tego typu strukturę tworzą hydraty propanu, chloroetanu, acetonu i tetrahydrofuranu. Szesnastościany wypełniają cząsteczki o średnicy równej lub mniejszej niż 6.7 Å (np. propan), a dziesięściany są puste.



**Rys. 1.** Sieć krystaliczna wody w strukturze typu I (w narożach wielościanów znajdują się atomy tlenu). Składa się z dwóch rodzajów brył: większych czternastościanów ( $5^{12}6^2$ ) i mniejszych dwunastościanów ( $5^{12}$ ) [11].



**Rys. 2.** Szesnastościan utworzony z 28 cząsteczek wody w strukturze klatratowej typu II [11].

Ponadto, cząsteczki o większych średnicach niż opisane wyżej tworzą struktury typu III, IV, V i VI [12, 13].

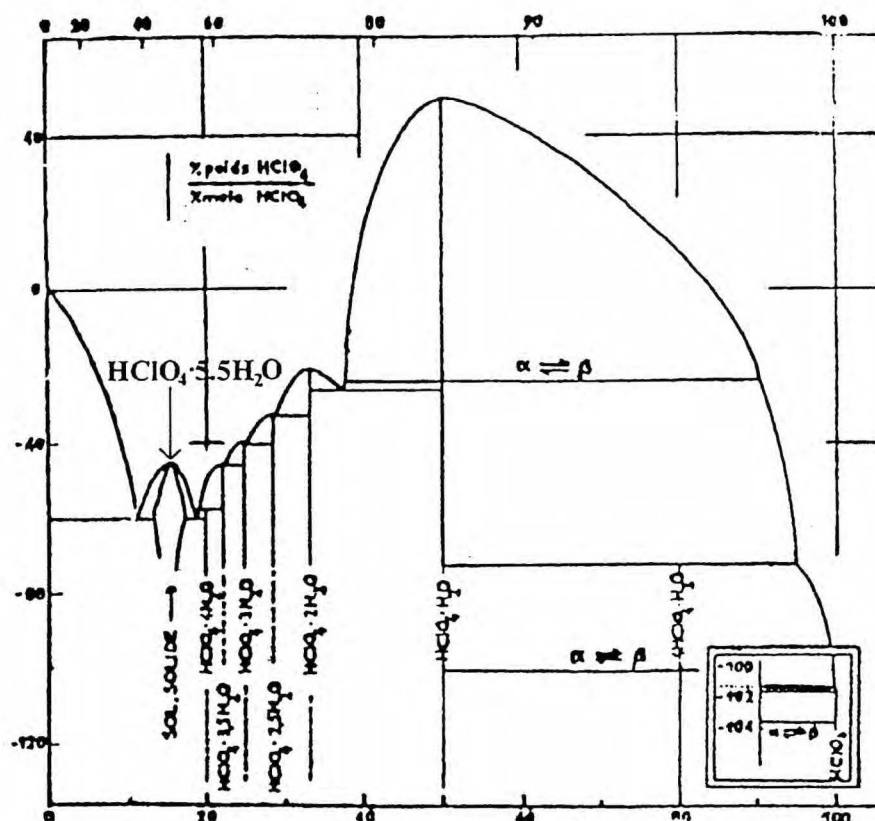
## 2. Klatratowe hydraty elektrolitów, charakterystyka fizykochemiczna.

Substancje tworzące hydraty klatratowe można uszeregować w kolejności wzrastającego oddziaływania ze szkieletem wodnym. Na początku są atomy gazów szlachetnych (Ar, Xe), cząsteczki takie jak Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> i fluorowcopochodne alkilu, takie związki jak N<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> tworzące słabe wiązania wodorowe ze szkieletem, a wreszcie związki jonowe, których jony wchodzi w skład szkieletu wodnego.

Wśród związków jonowych możemy wyróżnić klatratowe hydraty kwasów zasad i soli o wzorze ogólnym **KA·nH<sub>2</sub>O**, gdzie K jest kationem (K = H<sup>+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> i inne), A jest anionem (A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i inne) i n oznacza ilość cząsteczek wody (4 ≤ n ≤ 32). Hydraty elektrolitów tworzą różne struktury.

### a) Klatratowe hydraty kwasów

Hydrat kwasu nadchlorowego o stechiometrycznym składzie HClO<sub>4</sub>·5.5H<sub>2</sub>O jest hydratami o największej liczbie cząsteczek wody, co ilustruje diagram fazowy układu HClO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O (Rys. 3). Hydrat ten tworzy w stanie stałym strukturę klatratową typu I [14] (Rys. 1), na którą składa się sieć „gospodarza” utworzona przez połączone wiązaniami wodorowymi cząsteczki wody i cząsteczki „gościa”, aniony nadchloranowe, które zajmują wszystkie większe i połowę mniejszych klatek w strukturze gospodarza. Protony znajdują się w sieci utworzonej przez cząsteczki wody i są zdelokalizowane [14]. Strukturę typu I tworzą również w fazie stałej hydraty kwasu heksafluorofosforowego (HPF<sub>6</sub>·7.67H<sub>2</sub>O) i tetrafluoroborowego (HBF<sub>4</sub>·5.75H<sub>2</sub>O), przy czym aniony BF<sub>4</sub><sup>-</sup> zajmują wszystkie klatki a aniony PF<sub>6</sub><sup>-</sup> tylko większe. [14]. Opisane powyżej hydraty tworzą trwałe połączenia aż do temperatury topnienia danego indywiduum.



Rys. 3. Diagram fazowy układu  $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$  [15].

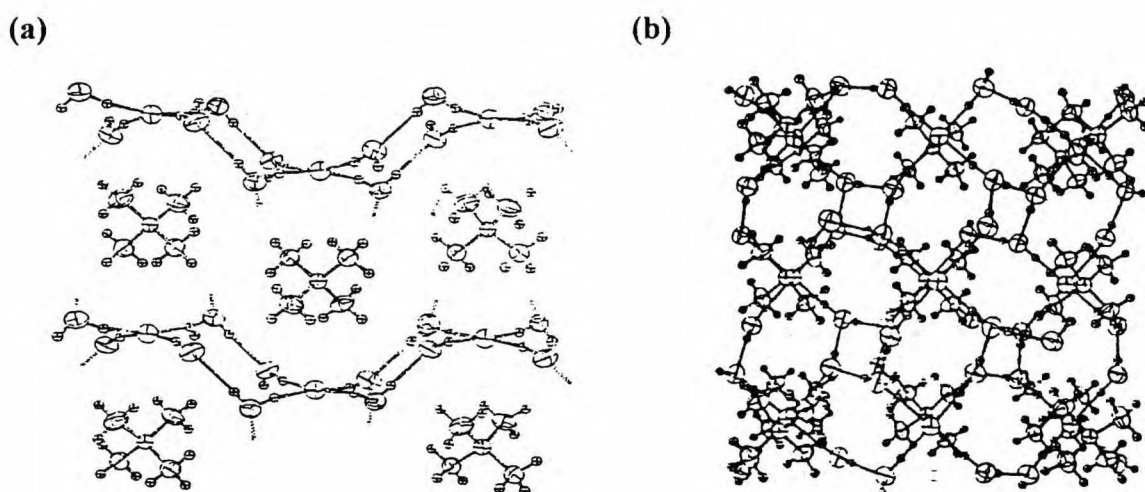
### b) Klatratowe hydraty wodorotlenków

Wiele wodorotlenków występujących w postaci uwodnionej tworzy hydraty stechiometryczne o znanej strukturze. Są wśród nich wodorotlenki metali alkalicznych np.  $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [16] i hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego o wzorze ogólnym  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TMAOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [4]. Szczególnie interesujące są te ostatnie, ponieważ tworzą struktury klatratowe (szerszej będą omówione w rozdz. 4).

### c) Klatratowe hydraty soli

W niniejszej pracy wykorzystano hydraty soli tetraalkiloamoniowych, których wzór ogólny ma następującą postać:  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NX} \cdot k\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 4$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $4 \leq k \leq 32$ ). Tworzą one struktury klatratowe. Z punktu widzenia stechiometrii hydraty halogenków tetraalkiloamoniowych mogą być podzielone na dwie grupy: w pierwszej grupie, liczba cząsteczek wody przypadająca na kation tetraalkiloamoniowy jest mniejsza lub równa 10 i liczba atomów węgla w grupie alkilowej wynosi od 1 do 3, w drugiej grupie liczba cząsteczek wody wynosi około 30, a liczba atomów węgla 4. Wszystkie wymienione wyżej elektrolity

tworzą stechiometryczne hydraty klatratowe [5, 17-23] i mają struktury otwarte. Składają się z anionowej sieci „gospodarza” utworzonej przez powiązane wiązaniami wodorowymi cząsteczki wody i aniony (np. fluorki) i luk wypełnionych kationami tetraalkiloamoniowymi. Wzrost liczby cząsteczek wody w hydracie jest następstwem rosnącego rozmiaru kationu. Struktury tych związków są inne niż struktury hydratów kwasów czy hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego (są to struktury zamknięte). **Rys. 4** przedstawia otwartą strukturę hydratu fluorku tetrametyloamoniowego -  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [17].



**Rys. 4.** Otwarta struktura fluorku tetrametyloamoniowego (a) projekcja wzdłuż osi x, widoczne są kationy tetrametyloamoniowe i fragment sieci utworzonej przez powiązane wiązaniami wodorowymi cząsteczki wody i aniony fluorkowe, (b) projekcja wzdłuż osi z, kationy położone są w podłużnych lukach gospodarza [17].

Klatratowe hydraty wodorotlenków i soli tatraalkiloamoniowych mają wyższe temperatury topnienia niż klatratowe hydraty kwasów, co w niektórych przypadkach umożliwia prowadzenie badań elektrochemicznych nawet w temperaturze pokojowej, w stałym elektrolicie. (**Tabela 1**).

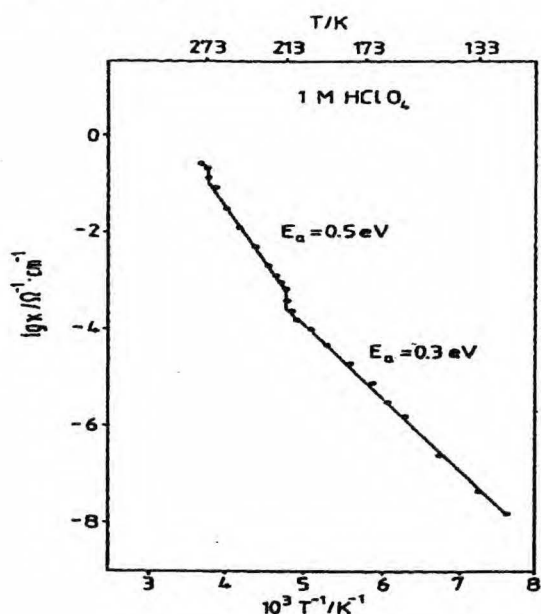
**Tabela 1.** Temperatury topnienia wybranych stechiometrycznych klatratowych hydratów elektrolitów.

Elektrolit	t.t. / K	Elektrolit	t.t. / K
$\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$	200	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (TBACl30)	288
$\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	228	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (TMAOH7.5)	289
$\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$	250	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TEAF5)	298
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TMAOH10)	253	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (TBAF32)	300
$\text{H}_2\text{O}$	273	$(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (TMAF4)	319
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (TBABr32)	285	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TMAOH5)	341



### 3. Elektrochemia w hydratatach kwasów tworzących struktury klatratowe

Stimming i Schmickler [24] pokazali, że procesy elektrochemiczne mogą być badane w szerokim zakresie temperatur, w ciekłym i zamrożonym elektrolicie. Przeprowadzili wówczas pomiary przewodnictwa w kwasie nadchlorowym o stężeniu  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  od temperatury 130 K do temperatury pokojowej [24] (Rys. 5). Na wykresie widoczne są dwa skoki przewodnictwa w temperaturze 273 K i 213 K. Obydwie temperatury są charakterystycznymi punktami diagramu fazowego układu  $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$  (Rys. 3). Pierwszy odpowiada punktowi krzepnięcia wody, a drugi punktowi eutektycznemu  $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ . Pomiędzy tymi punktami mamy do czynienia z lodem i ciekłym elektrolitem. Nieciągłości na wykresie Arrheniusa wskazują na to, że równowaga ustala się w czasie pomiaru.



Rys. 5. Wykres typu Arrheniusa przewodnictwa dla  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{HClO}_4$  [24].

Pomiędzy obydwojema charakterystycznymi temperaturami jednocześnie są obok siebie lód i ciekły elektrolit, przy czym udział lodu wzrasta aż do osiągnięcia temperatury krzepnięcia eutektyku. W obszarze tym energia aktywacji przewodnictwa jest wysoka i wynosi 0.5 eV. Poniżej punktu eutektycznego energia aktywacji zmniejsza się i wynosi 0.3 eV. Wykres przewodnictwa odzwierciedla zmiany składu i struktury roztworu. Dużym utrudnieniem jest niejednorodność fazy stałej, następne prace dotyczą hydratów stechiometrycznych. Stimming i Schmickler badali także układ  $\text{Pt} | \text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  metodą woltamperometrii cyklicznej w szerokim zakresie temperatur obejmującym stan ciekły i stały elektrolitu [24], oraz kinetykę reakcji wydzielania wodoru w zakresie temperatur 176 - 195 K w tym samym układzie [25].

Dla tego typu badań została zaproponowana specjalna nazwa - **FREECE** (ang. **FR**ozen **E**lectrolyte **E**lectro**Ch**Emistry) [1].

Elektrolity, które można stosować w technice FREECE powinny odznaczać się następującymi właściwościami:

- stechiometryczny skład,
- jednorodność w stanie ciekłym i stałym,
- dobre przewodnictwo elektryczne w obydwu stanach skupienia.

Większość prac elektrochemicznych dotyczy hydratu kwasu nadchlorowego  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [1, 2, 25-28]. Inne hydraty kwasów takie jak  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  również charakteryzują się dobrym przewodnictwem w stanie stałym i mogą być stosowane do badań FREECE [3]. Opisane elektrolity są bardzo stężonymi roztworami, np. hydratowi  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  odpowiada stężenie  $7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

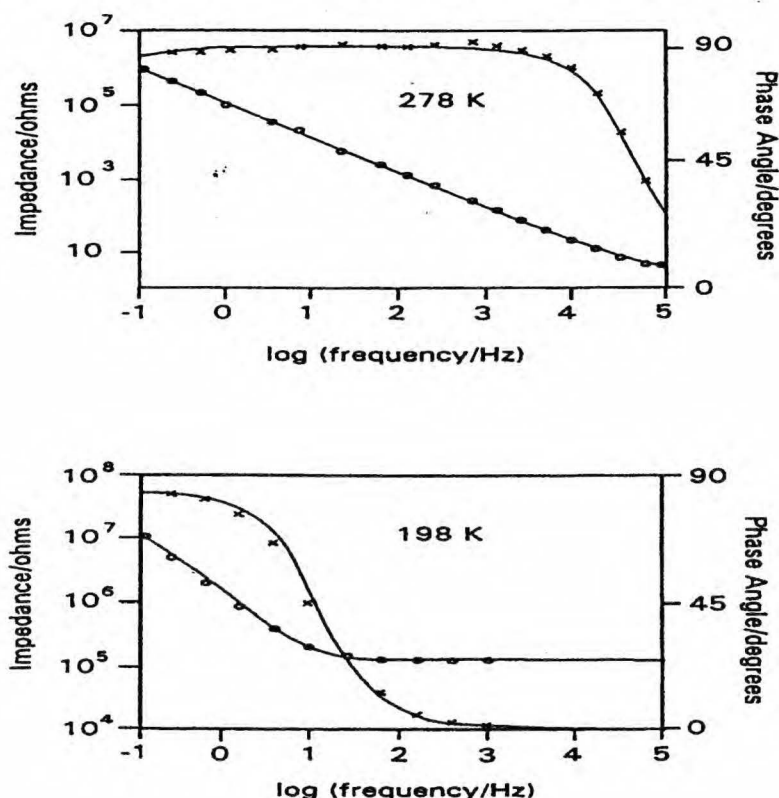
Technika FREECE różni się od tradycyjnych badań elektrochemicznych prowadzonych w rozcieńczonych roztworach wodnych w kilku punktach:

1. Opis termodynamiczny elektrolitu traktuje substancję rozpuszczoną jako zaburzenie rozpuszczalnika, co nie jest słuszne w roztworach stężonych.
2. W rozcieńczonych roztworach występuje gradient stężenia jonów na granicy faz elektroda | elektrolit spowodowany znaczną gęstością powierzchniową ładunku na elektrodzie. Dla rozcieńczonego roztworu kwasu nadchlorowego ( $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) zgodnie z teorią Gouy-Chapmana, powierzchniowe stężenie anionów wynosi około  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , podczas gdy gęstość ładunku wynosi  $0.1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , przy potencjale ok.  $0.3 \text{ V}$  powyżej potencjału zerowego ładunku. Tak duże stężenie jonów może mieć ogromny wpływ na właściwości międzyfazowe roztworu. Z tego punktu widzenia stężone elektrolity, gdzie nie ma gradientu stężenia, są układami prostszymi.
3. Stechiometryczny związek ma określoną temperaturę topnienia z jedną fazą w stanie ciekłym i jedną w stanie stałym, z wyjątkiem punktu przemiany fazowej. Pozwala to na badanie wpływu stanu skupienia elektrolitu na właściwości elektrochemiczne układu.
4. Elektrolity stechiometryczne mają znaną strukturę, która może być wyznaczona na przykład metodami rentgenograficznymi. Można więc badać wpływ struktury elektrolitu na jego właściwości elektrochemiczne.
5. Istnieje możliwość pracy w ciekłym i zamrożonym elektrolicie w szerokim zakresie temperatur na ogół niedostępnym w rozcieńczonych roztworach elektrolitów.

### 3.1. Przewodnictwo elektryczne

#### 3.1.1. Pomiary impedancyjne

Pomiary impedancyjne wykonano dla układów:  $\text{Au}|\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}|\text{Au}$  i  $\text{Au}|\text{DClO}_4\cdot 5.5\text{D}_2\text{O}|\text{Au}$  w zakresie temperatur 10 - 300 K [27, 29, 30]. Badania takie prowadzone były także dla hydratów kwasu terafluoroborowego i heksafluorofosforowego [3]. Przykładowo na Rys. 6 pokazane są widma impedancyjne dla układu  $\text{Au}|\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}|\text{Au}$ , uzyskane w ciekłym i stałym stanie elektrolitu.



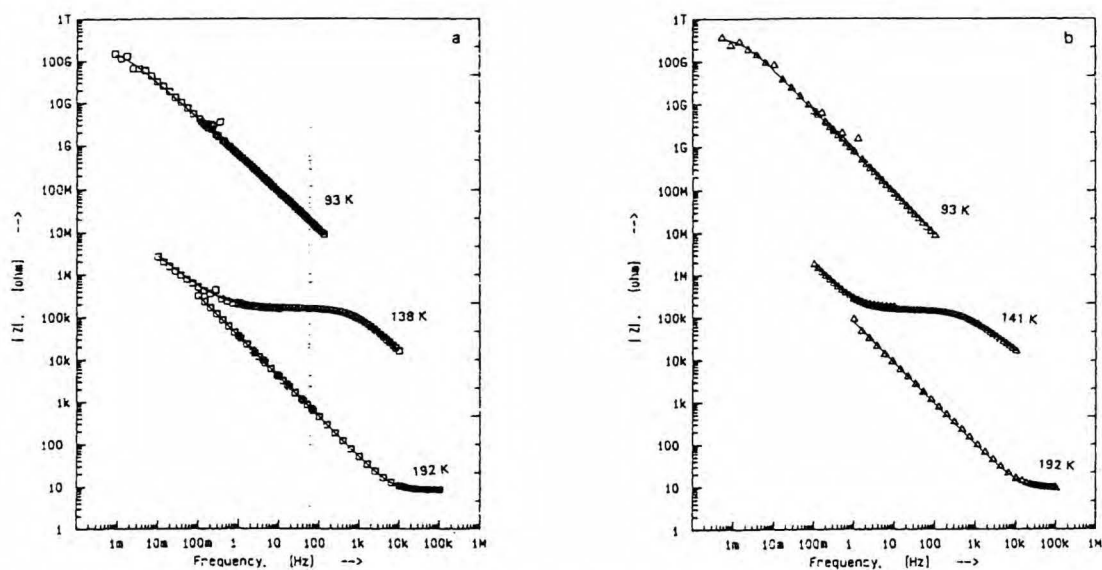
Rys. 6. Widma impedancyjne we współrzędnych Bode'go dla układu  $\text{Au}|\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}|\text{Au}$  otrzymane dla ciekłego i zamrożonego elektrolitu,  $T = 278$  K (ciecz),  $T = 198$  K (ciało stałe) [29].

Dane impedancyjne można przedstawić na wykresach Bode'go, które składają się z logarytmu impedancji ( $\log|Z|$ , gdzie  $|Z| = \log(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ ) i kąta fazowego  $\varphi$  ( $\varphi = \text{atan}(-Z''/Z')$ ) w funkcji logarytmu częstotliwości. We współrzędnych Bode'go opór reprezentuje pozioma linia na wykresie impedancji w zakresie wyższych częstotliwości podczas gdy

kąt fazowy dąży do zera, natomiast pojemności odpowiada linia prosta o współczynniku nachylenia równym -1 i kąt fazowy zmierzający do  $90^\circ$ .

Wpływ temperatury i stanu skupienia elektrolitu na widmo impedancyjne układu  $\text{Au}|\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}|\text{Au}$  ilustruje Rys. 6. Kształt obydwu widm jest bardzo podobny, co oznacza, że zarówno w przypadku ciekłego jak i stałego elektrolitu granicę faz elektroda|elektrolit opisuje ten sam obwód zastępczy. Główny efekt, który się obserwuje, to przesunięcie całego widma w kierunku niższych częstotliwości wraz z obniżeniem temperatury.

Na Rys. 7a i 7b pokazane są wykresy Bode'go dla protonowego i deuterowanego hydratu kwasu nadchlorowego w niskich temperaturach. Z danych impedancyjnych można uzyskać następujące informacje: (i) z niskoczęstotliwościowej części widma pojemność warstwy podwójnej na granicy faz elektroda|elektrolit; (ii) z obszaru średnich częstotliwości opór omowy elektrolitu; (iii) pojemność geometryczną układu przy wysokich częstotliwościach. Wszystkie trzy wielkości mogą być obserwowane w pośrednich temperaturach. Ponieważ widmo impedancyjne przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości i wyższych impedancji wraz z obniżeniem temperatury, nie we wszystkich temperaturach możemy obserwować wszystkie trzy wymienione wielkości.

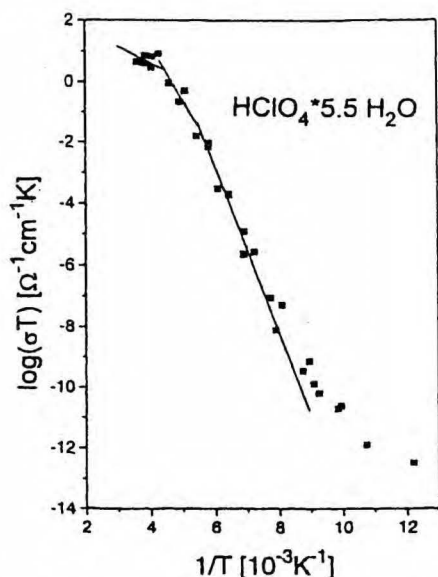


Rys. 7. Widma impedancji układu  $\text{Au}|\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}|\text{Au}$  (a) i  $\text{Au}|\text{DClO}_4\cdot 5.5\text{D}_2\text{O}|\text{Au}$  (b) w kilku temperaturach [30].

Przy najwyższych temperaturach widoczna jest pojemność warstwy podwójnej przy najniższych częstotliwościach i opór omowy elektrolitu przy wyższych częstotliwościach. Natomiast w najniższych temperaturach obserwuje się opór omowy elektrolitu przy niższych

częstotliwościach i geometryczną pojemność układu przy wyższych. Opór omowy elektrolitu i pojemność geometryczna są ściśle związane ze stałą naczyńka. Wielkość ta jest niezbędna do wyznaczenia wartości przewodnictwa elektrolitu. Na podstawie wyżej wymienionych danych wyznaczono zależność temperaturową przewodnictwa elektrycznego, stałej dielektrycznej oraz pojemności warstwy podwójnej dla hydratu kwasu nadchlorowego, oraz zbadano efekt izotopowy. W niższych temperaturach  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$  charakteryzuje się nieznacznie wyższą impedancją w całym zakresie częstotliwości (Rys. 7).

Przewodnictwo elektryczne badane było w zakresie temperatur 10 - 300 K (Rys. 8).



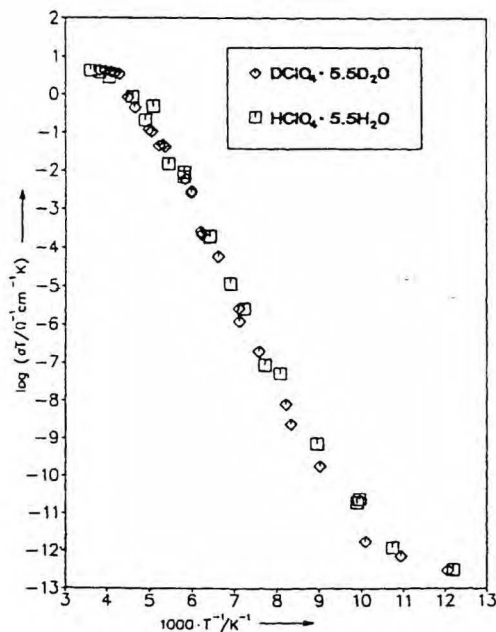
Rys. 8. Wykres Arrheniusa przewodnictwa  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ . [26]

Na Rys. 8 pokazany jest wykres typu Arrheniusa przewodnictwa  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , który można opisać kilkoma liniami prostymi o różnych nachyleniach, odpowiadających energii aktywacji w danym zakresie temperatur. Pomiędzy 300 K ( $T^{-1} = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) i 120 K ( $T^{-1} = 8.33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) nachylenie zmienia się we wszystkich punktach przemian fazowych: w temperaturze topnienia  $T = 228 \text{ K}$  ( $T^{-1} = 4.39 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) i w temperaturze przemiany fazowej  $T = 163 \text{ K}$  ( $T^{-1} = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). W związku z tym zostały wyznaczone trzy wartości energii aktywacji: 0.05 eV dla fazy ciekłej, 0.35 eV dla zakresu pomiędzy 228 i 163 K i 0.54 eV dla zakresu 163 - 120 K. Poniżej 120 K obserwuje się odchylenie od prostoliniowego przebiegu. Poniżej 80 K nie można uzyskać danych przewodnictwa, gdyż opór omowy układu jest wyższy niż  $10^{11} \Omega$ .

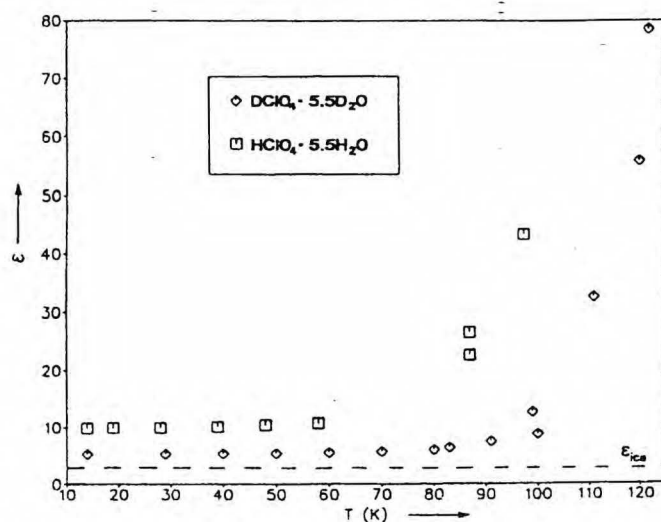
Efekt izotopowy przewodnictwa pokazany jest na Rys. 9. Wykres Arrheniusa jest bardzo podobny dla obydwu izotopów. W temperaturze poniżej 120 K można zobaczyć niewielki efekt izotopowy, przy czym przewodnictwo deuterowanego hydratu jest niższe [30].



Efekt izotopowy jest dobrze widoczny na zależności stałej dielektrycznej od temperatury (Rys. 10).



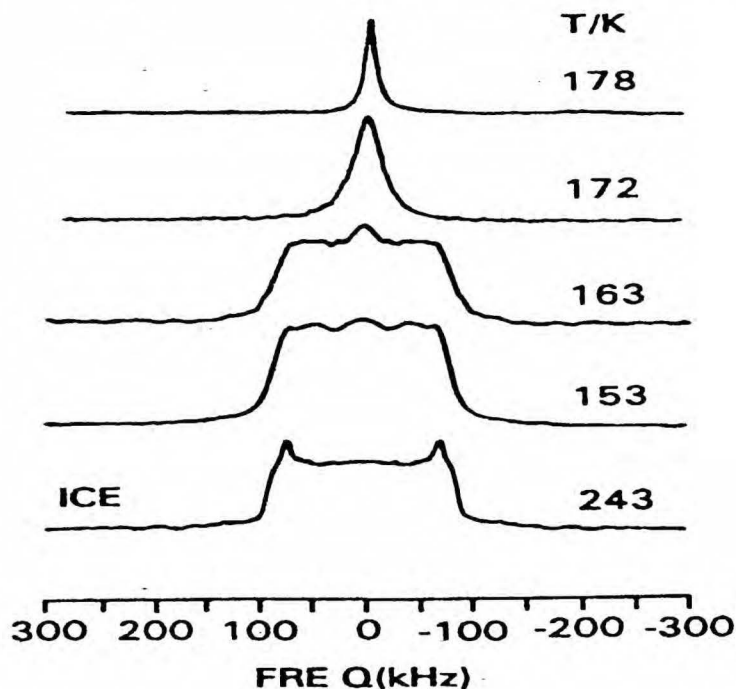
**Rys. 9.** Arrheniusowska zależność przewodnictwa dla  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ . Pomiary dla obydwu hydratów przeprowadzone były w tym samym naczynku [30].



**Rys. 10.** Zależność statycznej stałej dielektrycznej od temperatury dla  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ , linią przerywaną zaznaczono stałą dielektryczną lodu [30].

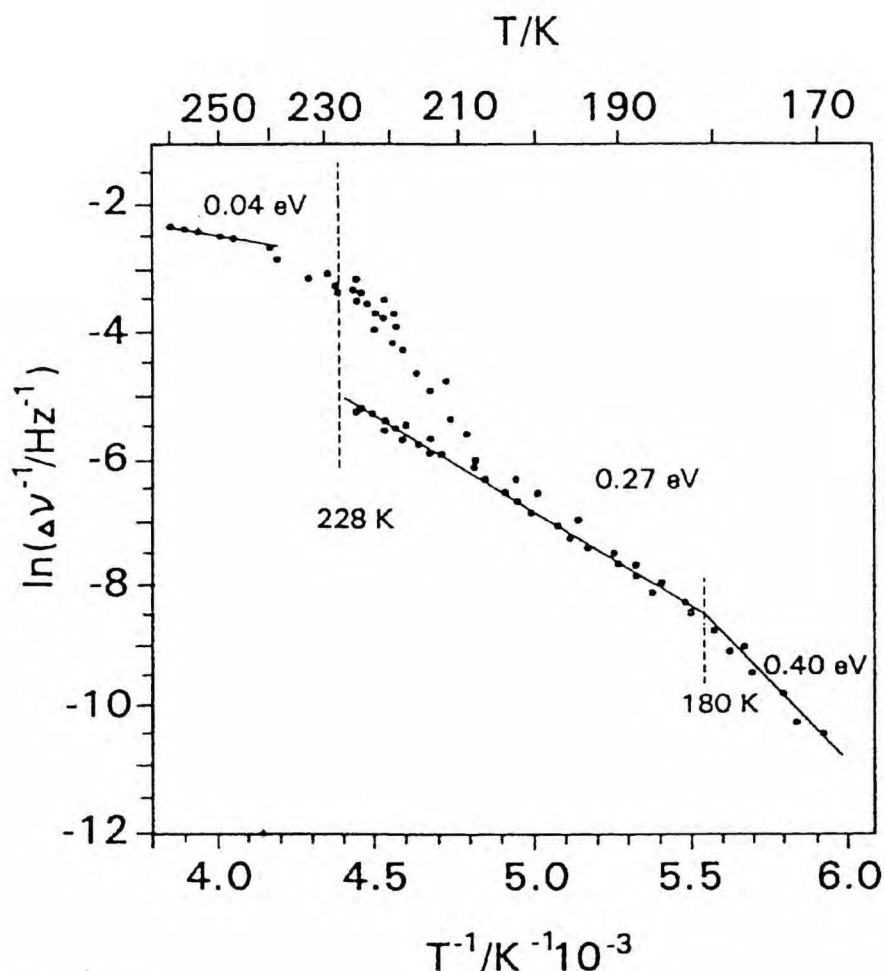
### 3.1.2. Badania NMR

Badania wykorzystujące technikę magnetycznego rezonansu (NMR) prowadzone były w szerokim zakresie temperatur (160 - 270 K) w deuterowanym hydracie kwasu nadchlorowego,  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$  [31]. Na Rys. 11 pokazane są widma NMR tego układu w stanie stałym, w kilku temperaturach. Ich kształt wskazuje na wysoką ruchliwość deuteronu.



Rys. 11. Widma NMR stałego hydratu kwasu nadchlorowego w kilku temperaturach. Pokazane jest także widmo  $\text{D}_2\text{O}$  przy 243 K [31].

Poniżej temperatury 180 K obserwuje się stopniowe rozmycie piku, które nasila się wraz z obniżeniem temperatury. Jednak nawet w temperaturze 150 K sygnał znacznie się różni od sygnału uzyskanego dla czystego lodu  $\text{D}_2\text{O}$ , którego widmo jest charakterystyczne dla układu z nieruchliwym deuteronom. Na podstawie widm NMR można stwierdzić, że deuterony w  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$  są ruchliwe z częstotliwością ok. 1 kHz. Na Rys. 12 pokazana jest zależność typu Arrheniusa, logarytm odwrotności szerokości połówkowej pasma NMR w funkcji odwrotności temperatury.



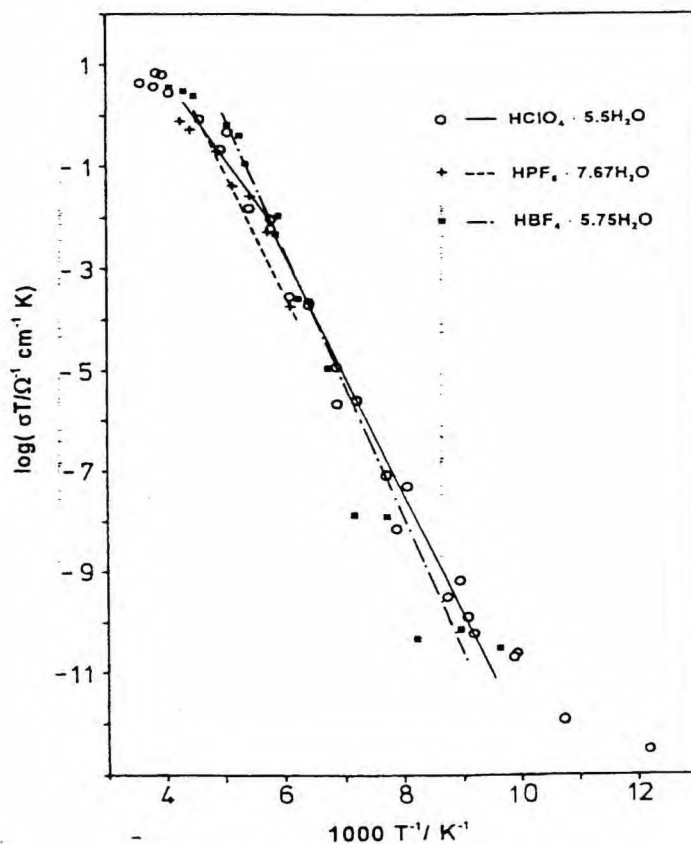
**Rys. 12.** Wykres Arrheniusa: logarytm odwrotności szerokości połówkowej pasma NMR dla  $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$  w funkcji odwrotności temperatury [31].

Poniziej temperatury topnienia elektrolitu, czyli poniziej 228 K nachylenie linii uzyskanej z pomiarów NMR i pomiarów przewodnictwa (**Rys. 8**) są podobne i odpowiadają energii aktywacji ok. 0.3 eV. Widoczne są punkty w zakresie temperatur 208 - 228 K nie układające się na linii prostej. W tym przedziale temperatur obserwuje się efekt przechłodzenia. Widmo NMR jest złożone i składa się z dwóch fragmentów: jedna charakterystyczna jest dla fazy niskotemperaturowej (na wykresie linia prosta) i druga charakterystyczna dla fazy przechłodzonej. Przy 180 K widoczna jest zmiana nachylenia (temperatura ta odpowiada odwracalnemu przejściu fazowemu wyższego rzędu [14, 32]) i zwiększa się energia aktywacji do 0.4 eV. Wartości energii aktywacji dla danej fazy otrzymane na podstawie badań NMR są bardzo zbliżone do odpowiednich wartości energii aktywacji przewodnictwa.

Na podstawie badań NMR przeprowadzonych w zamrożonym hydracie kwasu nadchlorowego wiadomo, że ruchliwe są protony, które są zdelokalizowane w sieci

gospodarza i są one odpowiedzialne za przewodnictwo. Nie stwierdzono przewodnictwa poprzez przestrzenie międzyziarnowe, co oznacza że mierzone przewodnictwo pochodzi tylko od ziaren elektrolitu, ułatwia to znacznie opis teoretyczny ( $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  łatwo tworzy monokryształy). Opis przewodnictwa protonowego opiera się na kwantowej teorii procesu przeniesienia elektronu pomiędzy donorem i akceptorem. Proces aktywacji przeniesienia protonu w stałym elektrolicie związany jest z reorganizacją najbliższego otoczenia, lokalne oscylacje powodują sprzężenie pomiędzy donorem i akceptorem protonu. Zakrzywienie na wykresie Arrheniusa w obszarze najniższych temperatur (**Rys. 9**) związane jest z kwantowym zjawiskiem tunelowania protonu. Ponadto w niskich temperaturach uwidacznia się efekt izotopowy. Efekt ten jest związany z prawdopodobieństwem tunelowania deuteronu, które związane jest w tym przypadku z podwojoną masą.

Dobre przewodnictwo elektryczne wykazują także dwa inne stechiometryczne hydraty o strukturze klatratowej:  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  (**Rys. 13**) [3]. Rezultaty wskazują na niemalże identyczne zachowanie obydwu związków, które jest podobne do opisywanego wcześniej  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ .



**Rys. 13.** Wykres Arrheniusa przewodnictwa  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  [3].

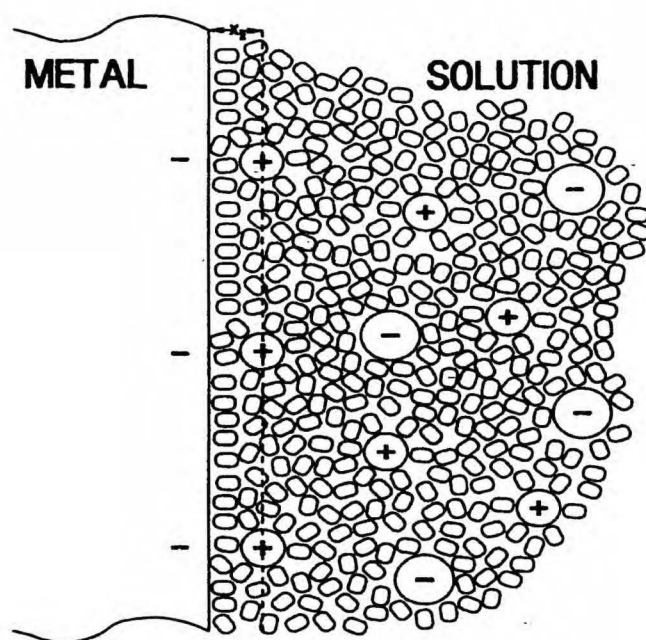
Na wykresie można wyróżnić trzy zakresy temperatur. Pierwszy przy najwyższych temperaturach (powyżej 180 K) - energia aktywacji wynosi 0.35 eV, następny to obszar w granicach 180 - 140 K, gdzie energia aktywacji wynosi 0.7 eV, poniżej 140 K obserwuje się mniejszą zależność przewodnictwa od temperatury. Podobieństwo uzyskanych rezultatów dla trzech hydratów kwasów sugeruje, że przewodnictwo determinuje struktura sieci wody w klatratach. Rodzaj anionu nie ma większego znaczenia, co wynika z faktu, że aniony słabo oddziałują z cząsteczkami wody.



## 3.2. Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda | elektrolit

### 3.2.1. Opis idealnie polaryzowalnej granicy faz metal | elektrolit

Klasyczny opis idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda | elektrolit jest oparty na pracach Grahame'a [33]. Zgodnie z tym modelem podwójna warstwa elektryczna na granicy elektroda | roztwór elektrolitu składa się z warstwy wewnętrznej, która w nieobecności jonów specyficznie adsorbujących się zawiera tylko cząsteczki rozpuszczalnika, i z warstwy rozmytej, w której oprócz cząsteczek rozpuszczalnika występują jony elektrolitu równoważące ładunek elektrody. (Rys. 14).



Rys. 14 Schemat granicy faz metal / roztwór dla ujemnie naładowanej powierzchni metalu [34].

Warstwa wewnętrzna rozciąga się od powierzchni metalu do tzw. zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza, której odległość  $x_2$  od powierzchni elektrody wyznacza położenie solwatowanych jonów przeciwnego znaku niż ładunek elektrody. W opisie tym nie jest uwzględniony udział metalu. Znaczenie warstwy rozmytej wyjaśnia teoria Gouy-Chapmana [35].

Całkowity spadek potencjału na granicy metal / roztwór,  $\Delta\Phi^{m-s}$ , związany jest z udziałem warstwy wewnętrznej i rozmytej:

$$\Delta\Phi^{m-s} = \Delta\Phi_i + \Delta\Phi_{GC}$$

rózniczkując to równanie względem ładunku zgromadzonego na granicy faz, otrzymujemy:

$$\frac{d\Delta\Phi}{d\sigma} = \frac{d\Delta\Phi_i}{d\sigma} + \frac{d\Delta\Phi_{GC}}{d\sigma}$$

lub

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{GC}}$$

gdzie  $C_{dl}$  jest eksperymentalnie wyznaczoną pojemnością granicy faz elektroda / roztwór,  $C_i$  jest pojemnością warstwy wewnętrznej, która jest niezależna od stężenia elektrolitu i  $C_{GC}$ , pojemność warstwy rozmytej obliczana na podstawie teorii Gouy-Chapmana.

Większość danych eksperymentalnych potwierdza hipotezę, że w przypadku nieobecności jonów specyficznie adsorbujących się na powierzchni elektrody, właściwości warstwy wewnętrznej nie zależą od stężenia elektrolitu, zależą natomiast od właściwości metalu i rozpuszczalnika:

$$\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_s}$$

gdzie  $C_m$  i  $C_s$  oznaczają udział metalu i rozpuszczalnika w pojemności warstwy wewnętrznej.

Udział metalu w pojemności warstwy wewnętrznej opisuje kilka modeli. Jednym z nich jest „jellium model” [36-37], który rozważa gaz elektronowy metalu oddziałujący z jednorodnym tłem ładunku od strony roztworu. Opis ten wykazuje wpływ objętościowej gęstości elektronowej metalu na właściwości granicy faz z elektrolitem, ale pomija specyficzne właściwości rozpuszczalnika jak protyczość lub aprotyczość, od których zależy kształt krzywych pojemnościowych [38-42].

Zaproponowano połączenie modelu „jellium” metalu z modelem nieprzenikliwych kulek (ang. hard spheres) reprezentującym cząsteczki rozpuszczalnika i jony [37]. Modele „jellium - hard spheres” pozwalają obliczyć maksimum pojemności dla krzywych  $C_i = f(\sigma)$ , a także powiązać wartości  $C_i$  przy potencjale zerowego ładunku z właściwościami metali typu sp w roztworach elektrolitu zawierających takie rozpuszczalniki jak woda, dimetylosulfotlenek, acetonitryl [37].

Guidelli [43, 44] zaproponował opis granicy faz metal sp | woda oparty na mechanice statystycznej, który umożliwia obliczanie pojemności warstwy wewnętrznej oraz jej zależności temperaturowej.

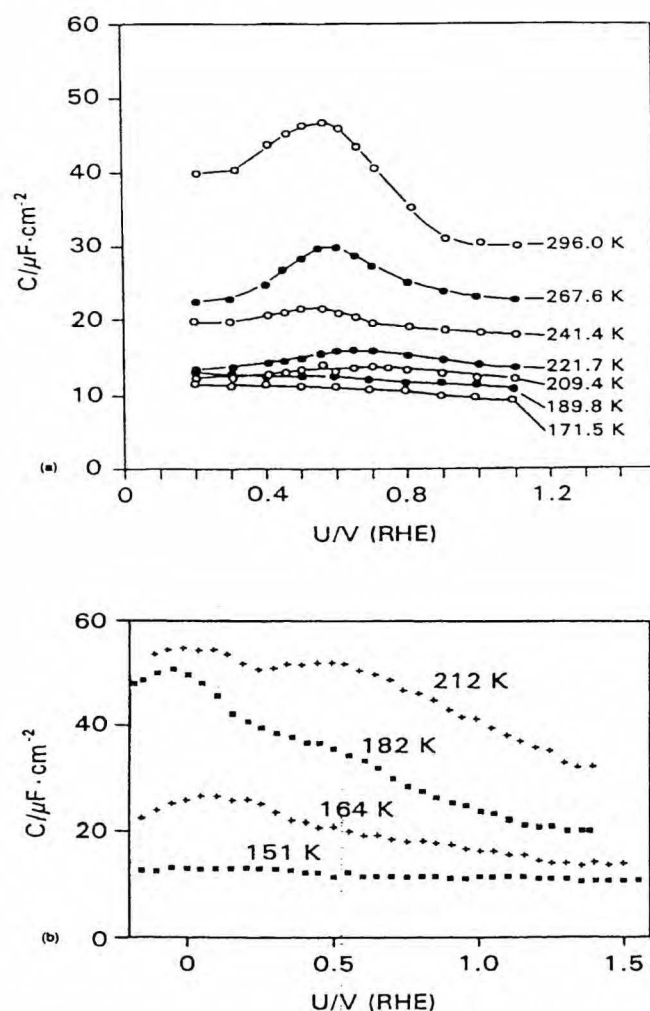
Amokrane i Badialli [38,45] uważają, że na pojemność warstwy wewnętrznej mają wpływ zarówno właściwości metalu jak i rozpuszczalnika. Udział metalu jest opisany jako zmiana grubości równoważnego płasko-równoległego kondensatora pod wpływem zmiany ładunku. Udział rozpuszczalnika wiąże się z orientacją dipoli cząsteczek rozpuszczalnika w efektywnym średnim polu w warstwie podwójnej opisanym za pomocą modelu Langevina.

Najnowsze teorie opisujące model warstwy podwójnej na granicy faz elektroda|elektrolit uwzględniają z kolei wpływ elektrolitu na wartość pojemności warstwy podwójnej [46, 47]

Powierzchniowe metody optyczne stosowane ex situ np. w wysokiej próżni (UHV) i in situ w naczynku elektrochemicznym [48 - 51] pozwalają badać granicę faz metal|roztwór na poziomie molekularnym. Z badań tych wynika, że cząsteczki wody na granicy faz są silnie ustrukturuwane. Jeżeli mamy do czynienia z roztworem, w którym są jony nie adsorbujące się specyficznie na powierzchni elektrody, np. fluorki, wówczas na granicy faz obecne są solwatowane jony, tworzące inną strukturę niż czysta woda. Badania granicy faz elektroda|elektrolit klatratowy mogą wnieść cenne informacje o budowie elektrycznej warstwy podwójnej. Elektrolity klatratowe są to związki o znanej strukturze wewnętrznej, która może być podstawą do opisu struktury elektrolitu przy powierzchni elektrody.

### 3.2.2 Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda | elektrolit klatratowy

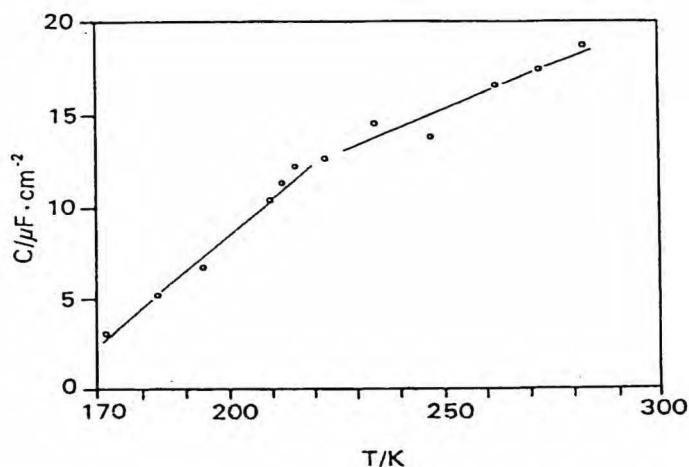
Na rys. 15 pokazana jest zależność pojemności warstwy podwójnej od potencjału na monokrystalicznej (a) i polikrystalicznej (b) elektrodzie złotej w hydracie kwasu nadchlorowego  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [53, 54].



**Rys. 15.** Zależność pojemności od potencjału w kilku temperaturach dla (a) Au {210} [53] i (b) polikrystaliczne złoto w  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [54].

Obserwuje się przesunięcie całej krzywej w kierunku dodatnich potencjałów wraz z obniżeniem temperatury. Charakterystyczny pik pojemnościowy widoczny w ciekłym elektrolicie jest obecny także w zamrożonym elektrolicie, jednak jego wysokość maleje gdy temperatura zmniejsza się.

Zależność temperaturowa pojemności warstwy podwójnej dla układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  przy potencjale obwodu otwartego w obecności tlenu jest pokazana na Rys. 16.



Rys. 16. Temperaturowa zależność pojemności warstwy podwójnej,  $C_{dl}$  dla granicy faz  $\text{Au} | \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [26]

Zależność jest liniowa o dodatnim współczynniku  $dC_{dl} / dT$ , w temperaturze topnienia elektrolitu nacylenie zależności zmienia się i jest większe dla fazy stałej [26]. Brak nieciągłości w punkcie topnienia może świadczyć o podobnej strukturze obszaru międzyfazowego w obu fazach.

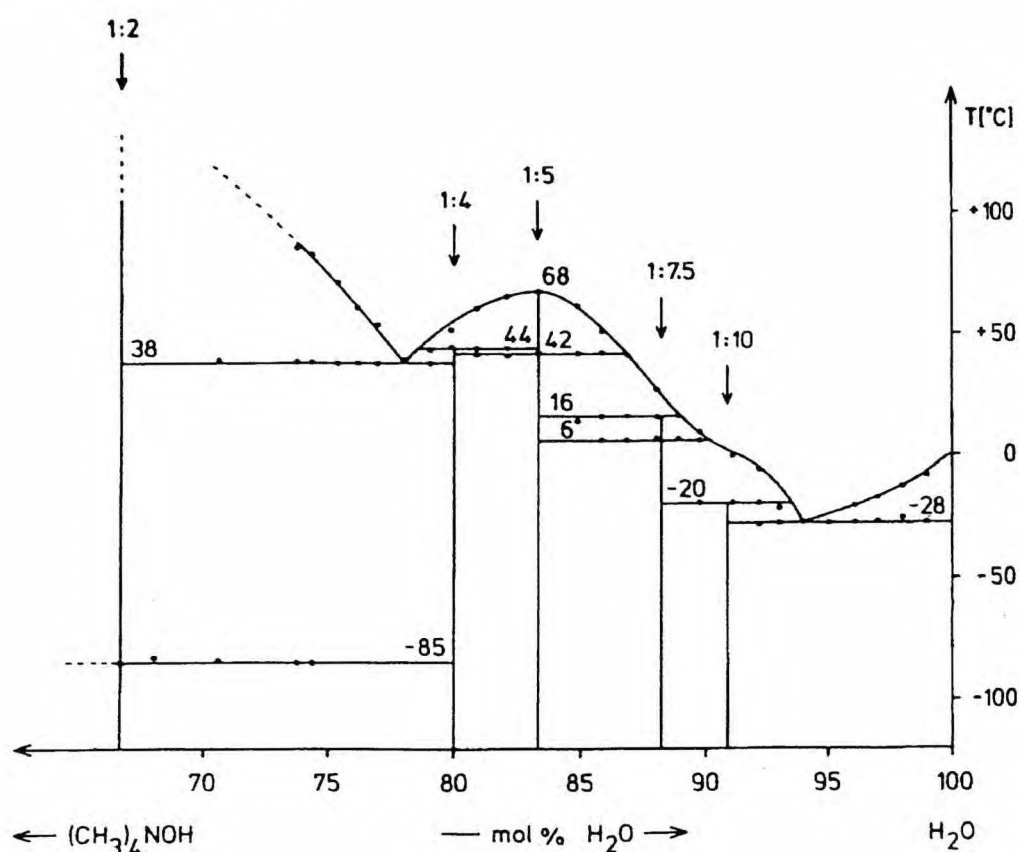
W obszarze międzyfazowym zmianę ładunku elektrody może wyrównywać przemieszczanie się ruchliwych protonów. Natomiast aniony nadchloranowe zajmują większe klatki sieci krystalicznej gospodarza i praktycznie nie są mobilne. Fakt ten może wyjaśniać słabe oddziaływanie anionów  $\text{ClO}_4^-$  (podobnie jak  $\text{BF}_4^-$  jak i  $\text{PF}_6^-$ ) z powierzchnią polikrystalicznych elektrod złotych.



## 4. Klatratowe hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego.

### 4.1. Właściwości fizykochemiczne układu wodorotlenek tetrametyloamoniowy – woda.

Diagram fazowy układu wodorotlenek tetrametyloamoniowy - woda wskazuje na istnienie ośmiu faz krystalicznych hydratów  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , gdzie  $n = 2$  ( $\alpha$  i  $\beta$ ), 4, 5 ( $\alpha$  i  $\beta$ ), 7.5 ( $\alpha$  i  $\beta$ ) i 10. Wszystkie hydraty tworzą struktury klatratowe, w których sieć gospodarza zbudowana jest z połączonych wiązańi wodorowymi cząsteczek wody i anionów wodorotlenowych tworzących luki (klatki). W lukach tego szkieletu znajdują się kationy tetrametyloamoniowe [4, 55].



Rys. 17. Diagram fazowy układu  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} - \text{H}_2\text{O}$  [4].

Hydraty o najniższej zawartości wody, tj.  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (temperatura przemiany fazowej drugiego rzędu,  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , wynosi 188 K i związek rozkłada się przy 378 K) i niekongruentnie topiący się  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (temperatura topnienia wynosi 317 K) są trwałe tylko pod zmniejszonym ciśnieniem. Dlatego też do badań elektrochemicznych

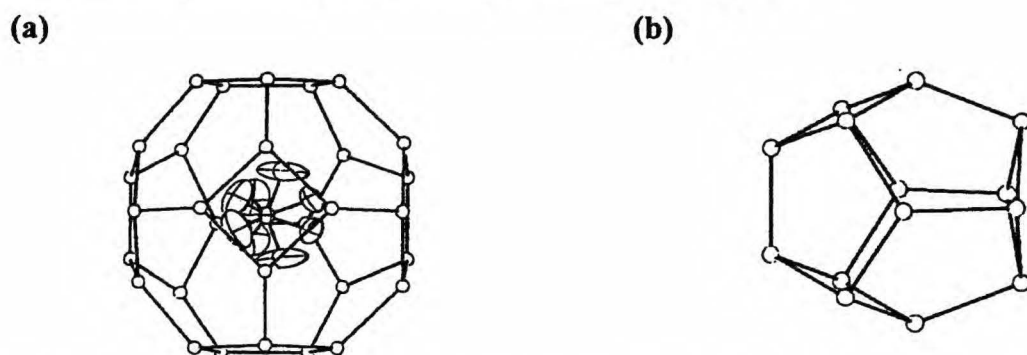
wybrano hydraty o zawartości 5, 7.5 i 10 cząsteczek wody. Ich właściwości fizyczne przedstawione są w Tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizyczne hydratów  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , gdzie  $n = 5, 7.5$  i  $10$ .

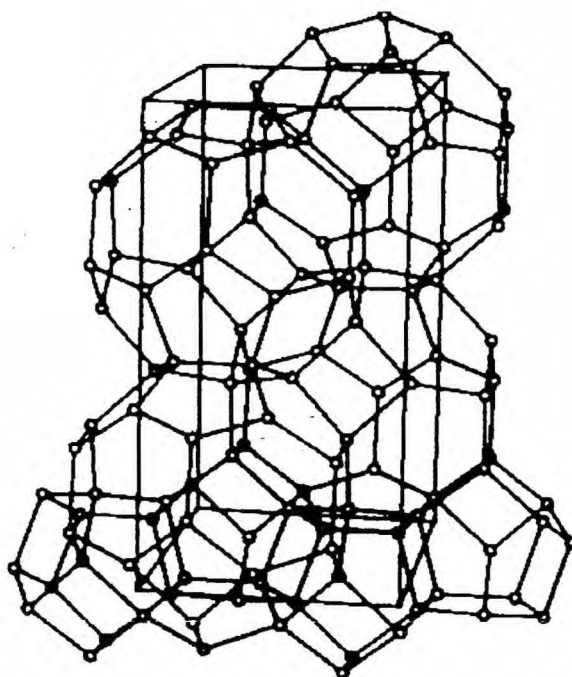
Faza hydratu	10	7.5 ( $\beta$ )	7.5 ( $\alpha$ )	5 ( $\beta$ )	5 ( $\alpha$ )
Układ krystalograficzny	rombowy	tetragonalny	trójskośny	regularny	rombowy
Grupa przestrzenna	$Pnma;4$	$I4/mcm;8$	$P\bar{1};4$	$Im\bar{3}m;2$	$Cmcm$
Temperatura przemiany fazowej ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ )	-	279 K		315 K	
Temperatura topnienia	253 K	289 K		341 K	
Gęstość, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.08	1.08	1.12	1.11	1.12

Hydraty o liczbie cząsteczek wody 10 oraz 7.5 topią się niekongruentnie w 253 K i 289 K odpowiednio. Wodorotlenek  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  ulega przemianie fazowej drugiego rzędu w temperaturze 279 K, w której istniejąca w niższej temperaturze faza  $\alpha$  przechodzi w wysokotemperaturową fazę  $\beta$ . Hydrat pięciowodny topi się kongruentnie w 341 K, a przemiana fazowa drugiego rzędu ma miejsce przy 315 K.

Sieć gospodarza hydratu dziesięciowodnego składa się z dwóch rodzajów klatek: siedemnastościanu zawierającego kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  i pustego dziewięćścianu (Rys. 18 a i b). Przestrzenne ułożenie wielościanów pokazane jest na Rys. 19.



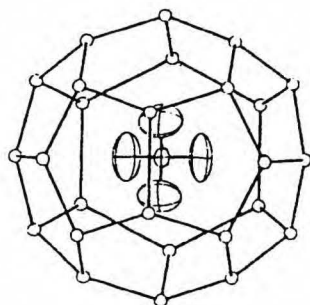
Rys. 18. Siedemnastościan zawierający kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$   $[4^15^{10}6^6]$  (a) i pusty dziewięćścian  $[4^35^6]$  (b) [4].



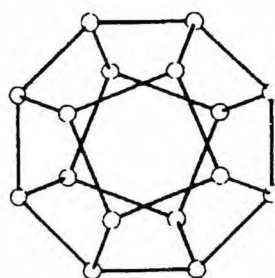
**Rys. 19.** Przestrzenny układ wielościanów sieci gospodarza w  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (projekcja wzdłuż osi z [4]).

Struktura sieci gospodarza formy  $\beta$  hydratu  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  składa się z piętnastościanów zawierających kationy  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  i pustych dziesięścianów (**Rys. 20 a i b**). Układ przestrzenny tych brył pokazany jest na **Rys. 21**.

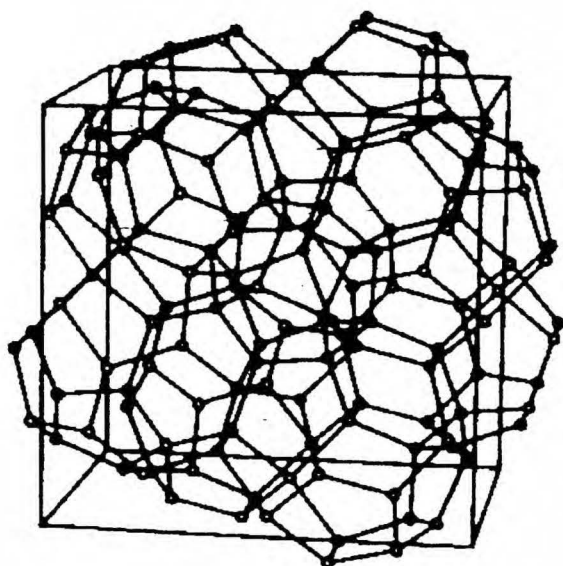
(a)



(b)

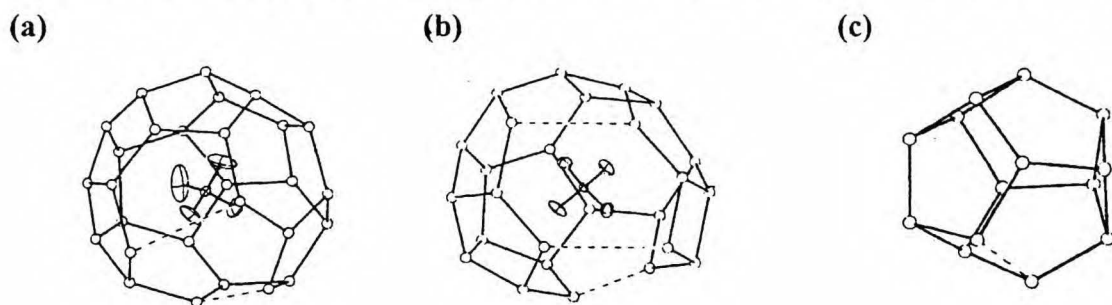


**Rys. 20.** Piętnastościan zawierający kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$   $[5^{12}6^3]$  (a) i pusty dziesięścian  $[4^25^8]$  (b) [4].

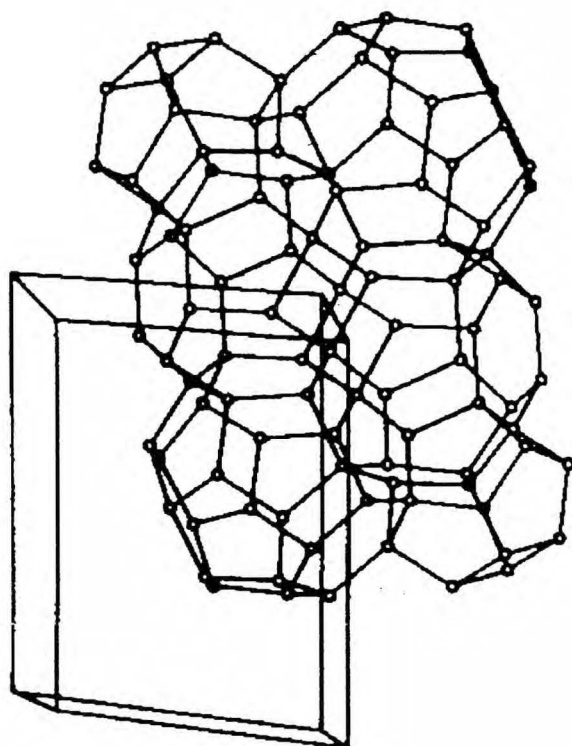


**Rys. 21.** Przestrzenny układ wielościanów sieci gospodarza w  $\beta\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (projekcja wzdłuż osi z) [4].

Forma  $\alpha$  hydratu  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  zawiera dwa rodzaje wielościennej klatek, w których znajdują się kationy  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  : szesnastościan i piętnastościan, oraz puste dziesięściany (**Rys. 22**). Budowę przestrzenną tego układu przedstawia **Rys. 23**.

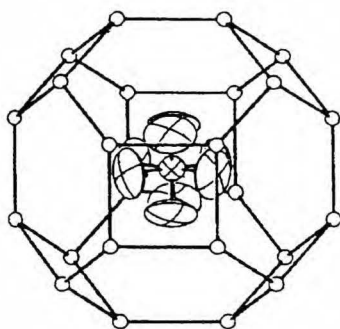


**Rys. 22.** Szesnastościan  $[(4)^15^9(5)^16^4(6)^1]$  (**a**) i piętnastościan zawierający kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$   $[4^25^66(5)^26^3(6)^2]$  (**b**) i pusty dziesięścian  $[4^2(4)^15^5(5)^1]$  [4].

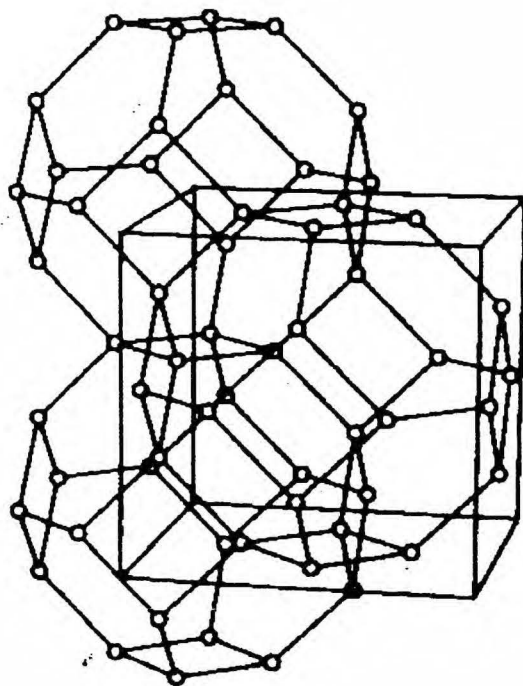


**Rys. 23.** Przestrzenny układ wielościanów sieci gospodarza w  $\alpha\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (projekcja wzdłuż osi x) [4].

Anionowa sieć  $\beta\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (fazy występującej w wyższej temperaturze) jest izostrukuralna (posiada ten sam typ struktury) z kationową siecią  $\text{HPF}_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot 1\text{HF}$  i pochodzi od struktury typu VII hipotetycznego hydratu gazowego, przez statystyczne podstawienie 1/6 cząsteczek wody jonami  $\text{OH}^-$ . Komórka elementarna sieci gospodarza posiada następujący wzór:  $2[4^6 6^8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{OH}^-$ , składa się wyłącznie ze ściętych czternastościanów i każdy zawiera kation tetrametyloamoniowy (**Rys 24**). Ułożenie wielościanów w przestrzeni ilustruje **Rys. 25**.

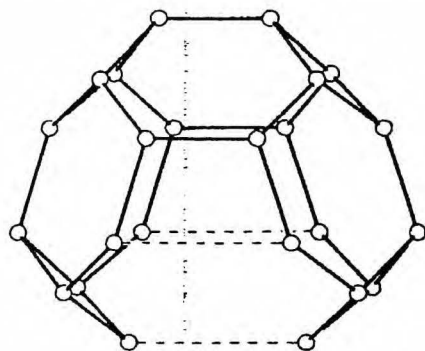


**Rys. 24.** Czternastościan  $[4^6 6^8]$  zawierający kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  [4].



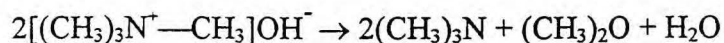
**Rys. 25.** Przestrzenny układ wielościanów sieci gospodarza w  $\beta\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [4].

Struktura sieci gospodarza fazy  $\alpha\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  jest ściśle związana z występującą w wyższych temperaturach formą  $\beta$ . Główna różnica polega na tym, że w przypadku fazy  $\alpha\text{-(CH}_3\text{)}_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  występuje rozszerzenie trzech krawędzi każdego wielościanu (**Rys. 26**).



**Rys. 26.** Czternastościan  $[4^4(4)^2 6^6(6)^2]$  zawierający kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  (nie pokazany na rysunku) [4].

Pięciowodny hydrat wodorotlenku tetrametyloamoniowego jest trwały do temperatury nie przekraczającej  $80^\circ\text{C}$  [56]. Powyżej tej temperatury związek ulega rozkładowi:

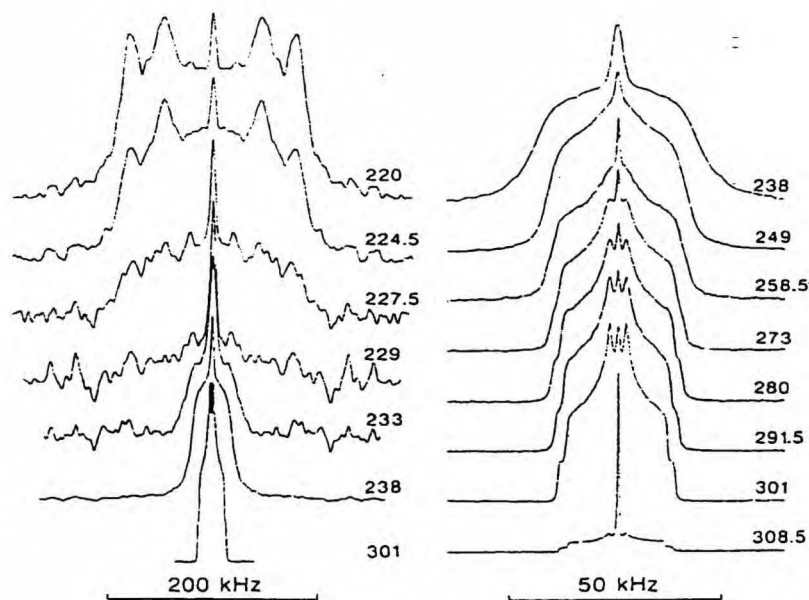




Głównymi produktami rozkładu są trimetyloamina i eter dimetylowy. Stwierdzono także mniejsze ilości metanolu, wyższych alkoholi i polietylenu. Trwałość związku do temperatury 80°C ogranicza dostępny zakres temperatur w fazie ciekłej.

#### 4.2. Badania NMR

Technikę magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) zastosowano do badania ruchliwości cząstek w pięciowodnym hydracie wodorotlenku tetrametyloamoniowego [57]. Polikrystaliczne hydraty:  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (I) i  $(\text{CH}_3)_4\text{NOD}\cdot 5\text{D}_2\text{O}$  (II) badane były przy pomocy  $^1\text{H}$  NMR i  $^2\text{H}$  NMR w szerokim zakresie temperatur (4 - 300 K). Od najniższych temperatur obserwuje się reorientację jonu  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ , a odpowiednie energie aktywacji wynoszą: 0.08 eV dla związku I i 0.09 eV dla związku deuterowanego. W wyższych temperaturach, od ok. 170 K występuje ruch rotacyjny i translacyjny cząsteczek wody i jonów wodorotlenowych, a energia aktywacji tego procesu wynosi 0.12 eV. Na Rys. 27 pokazane są widma NMR deuterowanego hydratu  $(\text{CH}_3)_4\text{NOD}\cdot 5\text{D}_2\text{O}$ .



Rys. 27. Widma  $^2\text{H}$ NMR stałego  $(\text{CH}_3)_4\text{NOD}\cdot 5\text{D}_2\text{O}$  w różnych temperaturach, pasma otrzymane przy 200 kHz odpowiada cząsteczkom  $\text{D}_2\text{O}$  i jonom  $\text{OD}^-$ , przy 50 kHz deuteronom. [57].

Kształty widm NMR, podobnie jak w przypadku deuterowanego hydratu kwasu nadchlorowego,  $\text{DClO}_4\cdot 5\text{D}_2\text{O}$ , wskazuje na dużą ruchliwość deuteronu. Znacznie szybciej

przemieszczają się deuterony niż cząsteczki  $D_2O$  czy jony  $OD^-$ . Ruch deuteronów odbywa się wzdłuż wiązań wodorowych i poprzez reorientację  $D_2O$  i  $OD^-$ . Translacja i rotacja odbywają się jednocześnie, gdyż w ten sposób układ szybko osiąga równowagę. W zakresie temperatur 220 - 240 K obserwuje się znaczne zwężenie sygnału, co w tym przypadku oznacza wzrost częstotliwości ruchu deuteronu do ok.  $2 \times 10^5$  Hz. W najwyższym zakresie temperatur (268 - 310 K) obserwuje się wzrost częstotliwości ruchu w temperaturze  $T = 310$  K częstotliwość ruchu wynosi ok. 17.7 kHz, czyli więcej niż w przypadku zamrożonego kwasu nadchlorowego (ok. 1 kHz). Duża ruchliwość protonu w temperaturze pokojowej i powyżej może być związana z dobrym przewodnictwem hydratu pięciowodnego i sugeruje zaliczenie  $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$  do szybkich przewodników protonowych. Tak więc można sądzić, że podobnie jak w przypadku hydratu  $HClO_4$ , przewodnictwo  $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$  jest związane z ruchem protonów.

### 4.3. Pułapkowanie elektronu

Badania wykonane metodą radiolizy pulsowej [58], wykazują specyficzne zdolności klatratowego hydratu tetrametyloamoniowego,  $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$  do pułapkowania hydratowanego elektronu,  $e_{aq}$ . Czas życia zatrzymanego elektronu w tym związku jest o dwa lub trzy rzędy wielkości dłuższy niż w innych klatratkach, np. w klatratowym hydracie piperazyny.

### 4.4. Badania elektrochemiczne

W elektrochemii stosowany był tylko hydrat pięciowodny wodorotlenku tetrametyloamoniowego,  $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ , jako elektrolit stały w ogniwie niklowym [59, 60]. Zbadano również przewodnictwo tego hydratu. Przewodnictwo i inne właściwości pozostałych hydratów nie są znane.

### III Część eksperymentalna

#### 1. Metody stosowane w badaniach

##### 1.1. Woltamperometria cykliczna

Woltamperometria cykliczna jest to metoda polegająca na przykładaniu do elektrody badanej liniowo zmieniającego się potencjału w czasie, przy czym elektroda polaryzowana jest katodowo i anodowo. W efekcie otrzymuje się woltamogram, tj. krzywą wykreśloną we współrzędnych prąd - potencjał, która dla danego procesu redoks składa się z dwóch sygnałów: redukcji i utleniania.

Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym w wodorotlenku tetrametyloamoniowym w szerokim zakresie stężeń, od 0.0025 do 4 mol dm<sup>-3</sup>, w stałej temperaturze (295 K). Najwyższe stężenie odpowiada hydratowi dziesięciowodnemu, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·10H<sub>2</sub>O. Dla tego hydratu wykonano również serię pomiarów w kilku temperaturach, w stanie ciekłym i stałym elektrolitu.

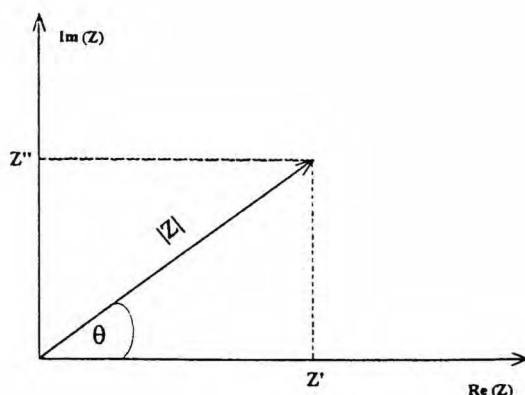
Technika ta była wykorzystano do badania właściwości układu Au<sub>poly</sub> | elektrolit, takich jak: zakres potencjałów tworzenia i redukcji powierzchniowego tlenku złota oraz tzw. obszaru doskonałej polaryzacji elektrody, czyli obszaru warstwy podwójnej, wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrody oraz sprawdzania czystości układu.

##### 1.2. Spektroskopia impedancyjna

Niskosygnałowe pomiary zmiennoprądowe stosuje się w badaniach procesów elektrodowych, granicy faz elektroda | elektrolit i właściwości elektrycznych elektrolitów i innych materiałów [61]. Omawiane pomiary nazywa się impedancyjnymi lub admitancyjnymi, albo ogólnie immitancyjnymi. W pomiarach tych wprowadza się do badanego układu będącego w stanie stacjonarnym lub w równowadze, niskoamplitudowe zaburzenie potencjałowe w postaci fali sinusoidalnej o określonej częstotliwości,  $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ , gdzie  $v \equiv \omega / 2\pi$ . Następnie analizuje się zmiennoprądową odpowiedź układu,  $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$ , gdzie  $\theta$  jest przesunięciem fazowym pomiędzy napięciem i natężeniem ( $\theta = 0$  gdy badany układ wykazuje zachowanie czysto opornościowe). Stosunek zaburzenia potencjałowego do odpowiedzi prądowej nazywamy impedancją:  $Z(\omega) \equiv v(t) / i(t)$ , wielkość lub moduł impedancji określamy jako  $|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega)$  o kącie fazowym  $\theta(\omega)$ . W przypadku gdy zaburzeniem jest prąd,

wówczas rejestrujemy odpowiedź potencjałową i stosunek tych wielkości nazywamy admitancją,  $Y = 1/Z$ .

Impedancja jest wielkością wektorową i zależy od częstotliwości (Rys. 28).



Rys. 28. Podstawowe zależności pomiędzy składową rzeczywistą i urojoną impedancji [57].

Najprościej zapisuje się ją na płaszczyźnie zespolonej w prostokątnym układzie współrzędnych:

$$Z = Z' + jZ''$$

gdzie  $j$  jest jednostką urojoną ( $j = (-1)^{1/2}$ ),  $Z'$  składową rzeczywistą ( $Z' = |Z| \cos(\theta)$ ) a  $Z''$  składową urojoną ( $Z'' = |Z| \sin(\theta)$ ). Tak więc impedancję układu dla każdej częstotliwości opisują trzy liczby: częstotliwość i dwie składowe impedancji. Stosuje się też zapis impedancji we współrzędnych biegunowych (tzw. współrzędnych Bode'go) podając moduł impedancji  $|Z|$  ( $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ ) i kąt fazowy  $\theta$  ( $\theta = \text{atan}(Z''/Z')$ ). Badany układ można opisać tzw. elektrycznym modelem zastępczym, którego parametry mają sens fizyczny.

#### a) Spektroskopia impedancyjna w układzie dwuelektrodowym

Badano impedancję układu Au|elektrolit klatratowy|Au przy potencjale obwodu otwartego, w szerokim zakresie temperatur (od ok. 130 K do temperatur powyżej punktu topnienia elektrolitu), w przedziale częstotliwości 0.1 -  $10^5$  Hz. Układ składał się z dwóch elektrod złotych w postaci równoległych blaszek o powierzchni  $1\text{cm}^2$ , oddalonymi od siebie o 1 mm. Przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełniał elektrolit klatratowy.

Badania prowadzono w następujących klatratowych hydratách elektrolitów: wodorotlenek tetrametyloamoniowy,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TMAOH $_n$ ,  $n = 5, 7.5$  i  $10$ ), oraz dla porównania w solach tetraalkiloamoniowych takich jak: fluorek tetrametyloamniowy,

$(\text{CH}_3)_4\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (TMAF4), fluorek tetraetyloamoniowy  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (TEAF5) oraz halogenki tetrabutylamoniowe  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TBAX<sub>n</sub>; X = F, Cl, Br; n ≈ 30).

W niniejszej pracy metoda spektroskopii impedancyjnej w układzie dwuelektrodowym była wykorzystana do wyznaczania temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego elektrolitu klatratowego, właściwości granicy faz elektroda | elektrolit przy potencjale obwodu otwartego, oraz właściwości elektrycznych samego elektrolitu.

### b) Spektroskopia impedancyjna w układzie trójelektrodowym

Pomiary impedancyjne w zakresie częstotliwości 0.1 - 10<sup>5</sup> Hz przy ustalonym potencjale względem elektrody odniesienia wykonywano w tym samym układzie co woltamperometrię cykliczną. Pomiary te pozwoliły wyjaśnić właściwości granicy faz elektroda | roztwór elektrolitu w zależności od przyłożonego potencjału przy danym stężeniu elektrolitu.

### c) Woltamperometria zmiennoprądowa

Badania prowadzono w tym samym układzie co woltamperię cykliczną w zakresie potencjałów warstwy podwójnej przy stałej częstotliwości: 7 Hz dla rozcieńczonych roztworów wodorotlenku i 13 Hz dla roztworów bardziej stężonych. Wybrane częstotliwości odpowiadały najwyższej czułości pomiaru impedancji na efekty pojemnościowe. Metodą tą otrzymano krzywe pojemnościowe,  $C = f(E)$ .

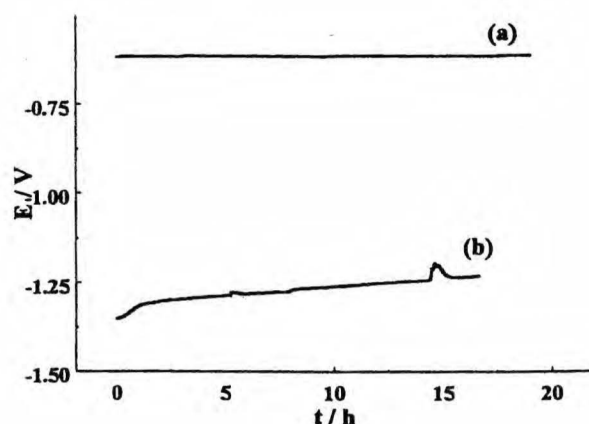
## 1.3. Elektrody odniesienia

Elektrodą odniesienia we wszystkich pomiarach w układzie trójelektrodowym była elektroda siarczanowa o następującym schemacie:  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Potencjał tak przygotowanej elektrody mierzony względem nasyconej elektrody kalomelowej wynosił +0.317 V.

Potencjał obwodu otwartego mierzony był względem elektrody palladowej nasyconej wodorem ( $\text{Pd} | \text{H}_x$ ) [62], której potencjał jest dobrze zdefiniowaną funkcją temperatury [24]. Elektroda palladowa przygotowywana była w roztworze kwasu nadchlorowego o stężeniu 7 mol dm<sup>-3</sup> ( $\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ) w ten sposób, że najpierw przykładany był prąd katodowy,  $I_{\text{red}} = 21.22 \times 10^{-3}$  A w czasie  $t_{\text{red}} = 360$  s (druć palladowy nasycy się wodorem), a następnie przykładano mały prąd anodowy,  $I_{\text{ox}} = 6.83 \times 10^{-3}$  A w czasie  $t_{\text{ox}} = 6$  s aby usunąć wodór z



powierzchni elektrody. [63]. Powierzchnia elektrody wynosiła  $0.322 \text{ cm}^2$ . Trwałość tak przygotowanej elektrody badano w środowiskach o różnej wartości pH. Okazuje się, że elektroda  $\text{Pd} | \text{H}_x$  ma stabilny potencjał w stałej temperaturze w środowisku silnie kwaśnym i silnie zasadowym (Rys. 29), natomiast w roztworach o pH bliskich 7 potencjał elektrody jest zmienny w czasie.



**Rys. 29.** Potencjał elektrody palladowej względem elektrody siarczanowej ( $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) w funkcji czasu w roztworze kwasu nadchlorowego o stężeniu  $7 \text{ mol/dm}^3$  (a) i wodorotlenku tetrametyloamoniowego o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  (b),  $T = 298 \text{ K}$ .

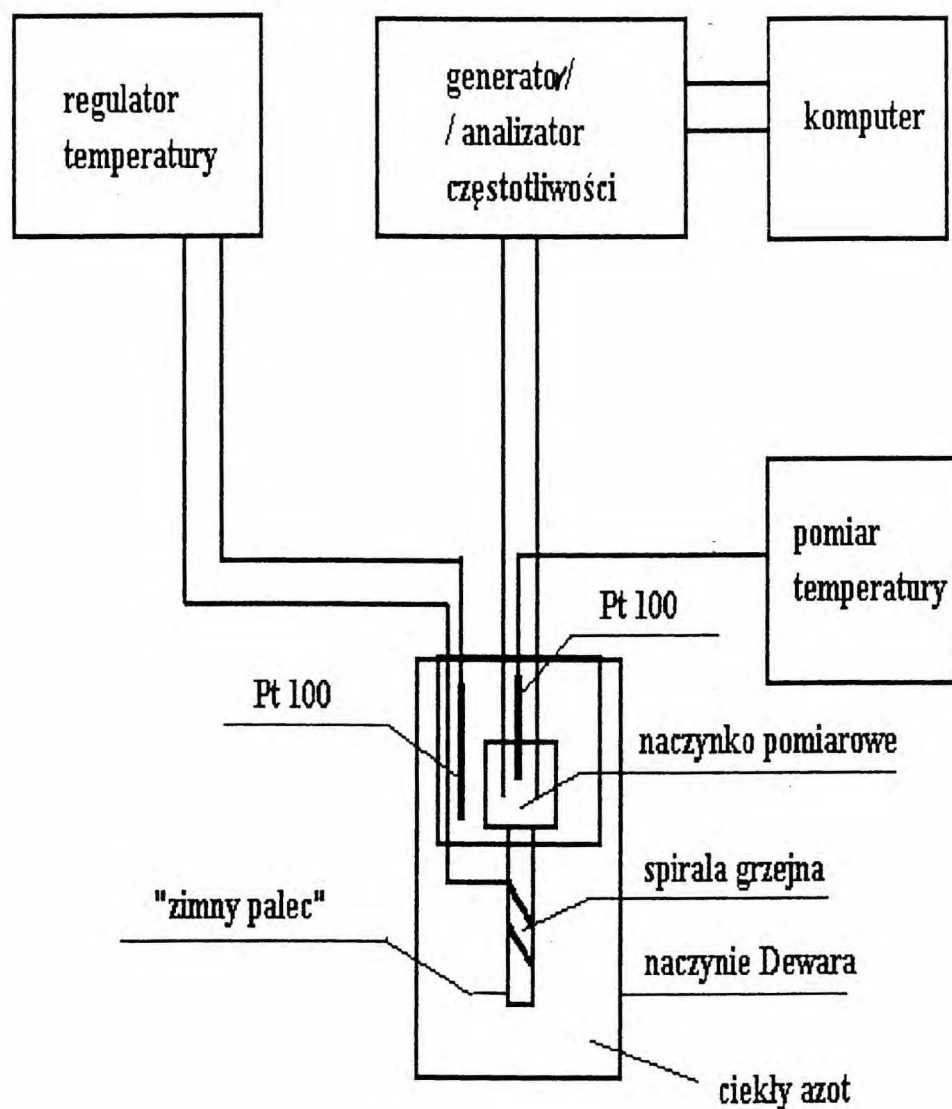
W środowisku silnie alkalicznym, po ustaleniu się równowagi potencjałowej, obserwuje się niewielką zmianę potencjału w czasie (ok.  $2 \text{ mV/godz.}$ ).

## 2. Aparatura i odczynniki

Pomiary impedancyjne w układzie dwuelektrodowym w funkcji temperatury wykonano przy użyciu 1260 Impedance / Gain - Phase Analyzer and 1286 Electrochemical Interface (Solartron Instruments). Parametry eksperymentu i nabór danych sterowane były poprzez software Zplot for Windows. Amplituda sinusoidalnego sygnału wynosiła  $10 \text{ mV}$  dla wyższych temperatur i  $100 \text{ mV}$  dla niższych, częstotliwość  $0.1 - 10^5 \text{ Hz}$ . Pomiary impedancyjne wykonywane były przy potencjale obwodu otwartego. Do analizy danych impedancyjnych wykorzystano program ZView. Schemat układu termostatującego pokazany jest na Rys. 30. Naczynko pomiarowe umieszczone było wewnątrz miedzianego bloku z tzw. „zimnym palcem” zanurzonym bezpośrednio w ciekłym azocie. Ponadto element miedziany zaopatrzony



był w spiralę grzejną, której moc grzewcza regulowana była poprzez kontroler temperatury (Unipan Thermal type 600) poprzez czujnik temperaturowy (Hereus Pt 100). Temperatura badanego elektrolitu mierzona była za pomocą innego czujnika Pt 100 umieszczonego bezpośrednio w naczynku i połączonego z termometrem cyfrowym. Dokładność mierzonej temperatury wynosiła ok 1 K.



**Rys. 31.** Schemat układu do pomiarów impedancji w układzie dwuelektrodowym wraz z aparaturą termostatującą.

Pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej, woltametrii zmiennoprądowej i spektroskopii impedancyjnej w układzie trójelektrodowym zostały wykonane przy użyciu

Autolab system (Echo Chemie B. V.) Elektroda pracująca była polikrystaliczna elektroda złota w postaci drutu o średnicy  $\varnothing = 1\text{ mm}$  (99.995% Johnson-Matthey), elektrodą pomocniczą, blaszka złota o powierzchni  $1\text{ cm}^2$  (99.99% Mennica Państwowa) a elektrodą odniesienia jest elektroda siarczanowa,  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|0.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ . Roztwór przed pomiarem był odtleniany czystym argonem.

Hydrat pięciowodny wodorotlenku tetrmetryloamoniowego (TMAOH5) jest produktem handlowym (Aldrich 99%), natomiast wyższe hydraty, TMAOH7.5 i TMAOH10, otrzymano przez dodanie stechiometrycznej ilości wody destylowanej (Milpore system - demineralizacja i dwukrotna destylacja w destylarce kwarcowej). Rozcieńczone roztwory TMAOH przygotowane zostały poprzez dodanie odpowiedniej ilości wody destylowanej do 40% roztworu tego wodorotlenku (Alfa 99.5%). Fluorki tetrametylo- i tetraetyloamoniowe (TMAF4 i TEAF5) są produktami handlowymi (98% Fluka) i stosowane były do pomiarów impedancyjnych bez dodatkowego oczyszczania. Halogenki tetrabutylamoniowe były przygotowywane przez krystalizację z 0.5 - 2 M wodnego roztworu danej soli w temperaturze pokojowej i oczyszczane przez ponowną krystalizację w tych samych warunkach. Czystość poszczególnych hydratów była sprawdzana poprzez pomiar temperatury topnienia.

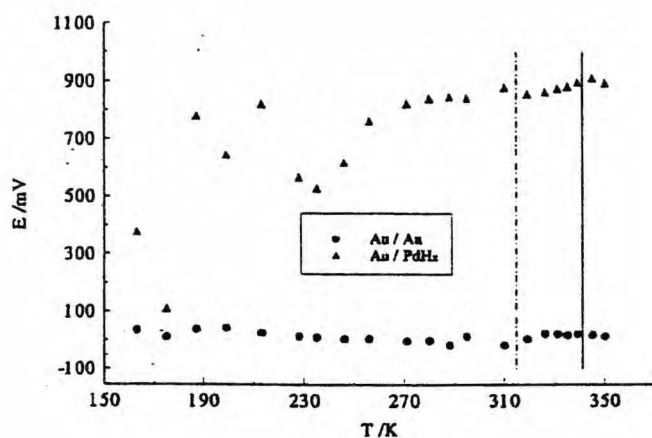
### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Badanie właściwości elektrycznych klatratowych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego i soli tatraalkiloamoniowych w funkcji temperatury przy potencjale obwodu otwartego.

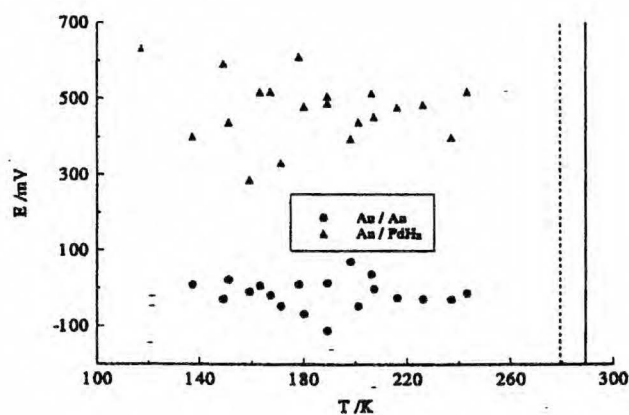
##### 3.1.1. Pomiar potencjału obwodu otwartego

Potencjał obwodu otwartego,  $\text{Au}|\text{elektrolit klatratowy}|\text{Au}$ , był mierzony względem elektrody palladowej nasyconej wodorem ( $\text{Pd}|\text{H}_x$ ) przed i po pomiarze impedancyjnym. Nie obserwowano żadnej znaczącej zmiany potencjału. Zależność mierzonego potencjału od temperatury dla TMAOH5, TMAOH7.5 i TMAOH10 pokazana jest na Rys. 31. Wartości potencjału obwodu otwartego półogniwa  $\text{Au}|\text{elektrolit}$  względem elektrody odniesienia,  $\text{Pd}|\text{H}_x$ , dla TMAOH5, TMAOH7.5 i TMAOH10 w badanym zakresie temperatur wynoszą odpowiednio:  $0.7 \pm 0.2$ ,  $0.5 \pm 0.1$  i  $0.6 \pm 0.1$  V. W odniesieniu do wyników uzyskanych w woltamperometrii cyklicznej, wszystkie wymienione wyżej wartości występują w tzw. obszarze warstwy podwójnej elektrody złotej w środowisku alkalicznym (patrz rozdz. 3.2.1.).

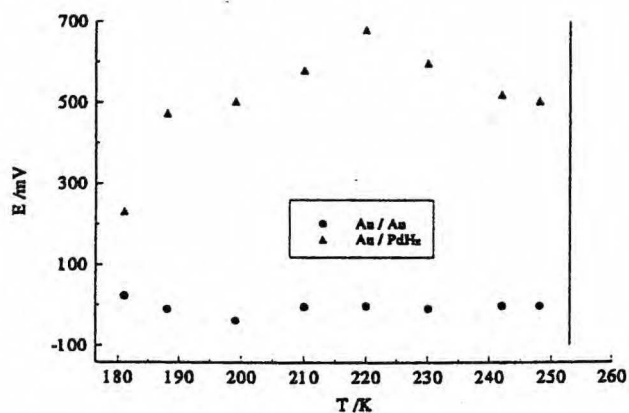
(a)



(b)



(c)



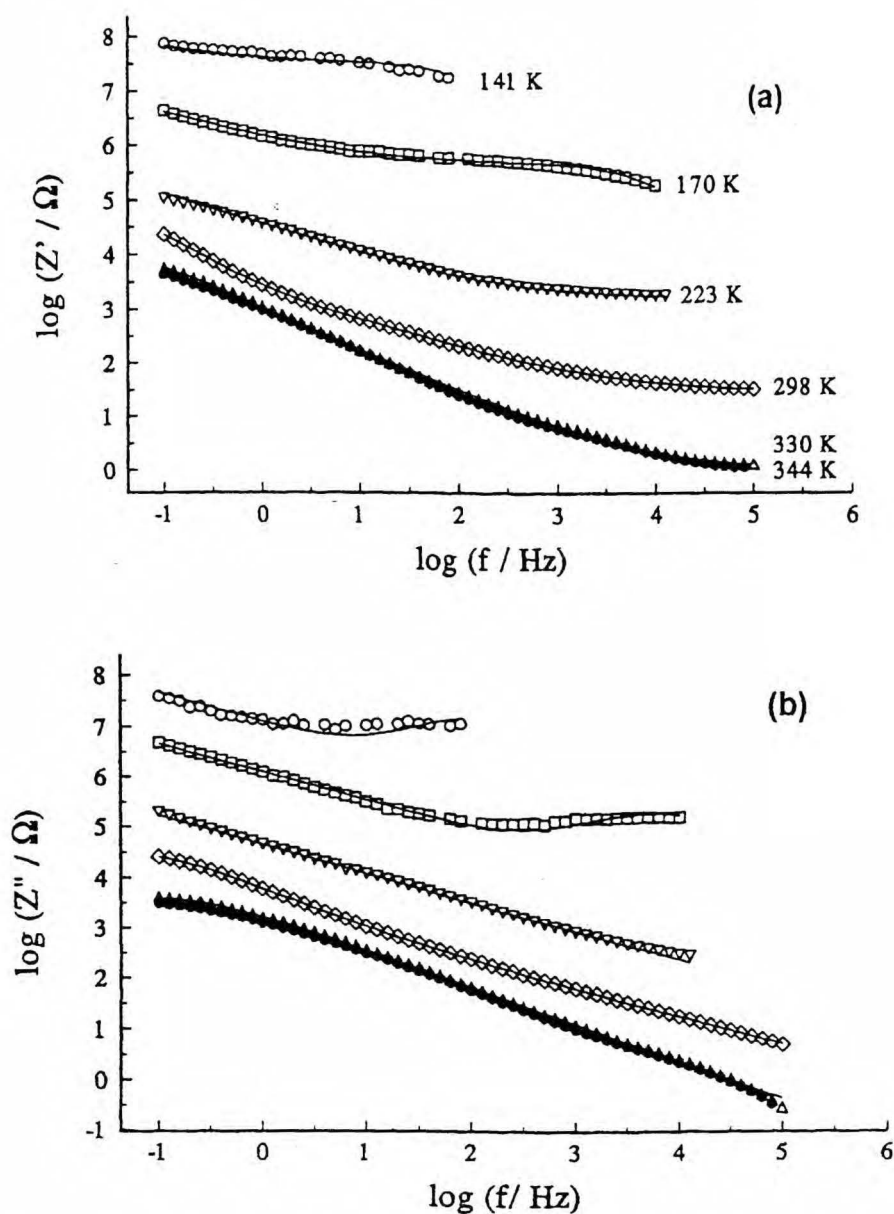
Rys. 31. Zależność potencjału półogniwa  $Au | \text{elektrolit} (\blacktriangle)$  względem elektrody odniesienia,  $Pd | H_x$ , oraz dwóch elektrod złotych ( $\bullet$ ) od temperatury dla TMAOH5 (a), TMAOH7.5 (b) i TMAOH10 (c). Liniami przerywanymi zaznaczono temperatury przemian fazowych  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , ciągłymi temperatury topnienia elektrolitów.

### 3.1.2. Spektroskopia impedancyjna w układzie dwuelektrodowym

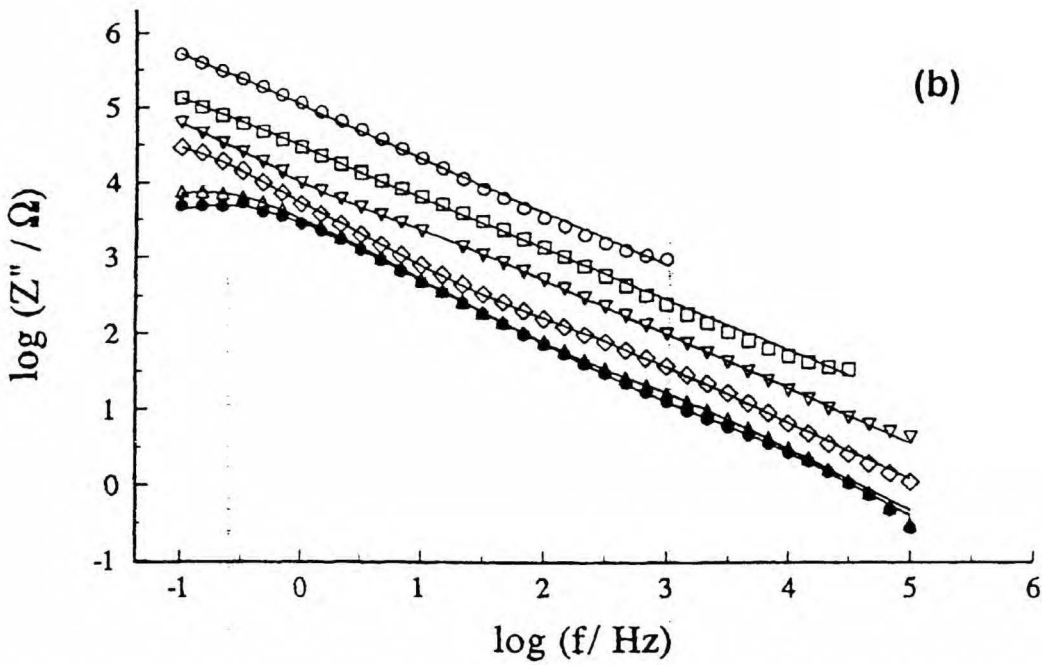
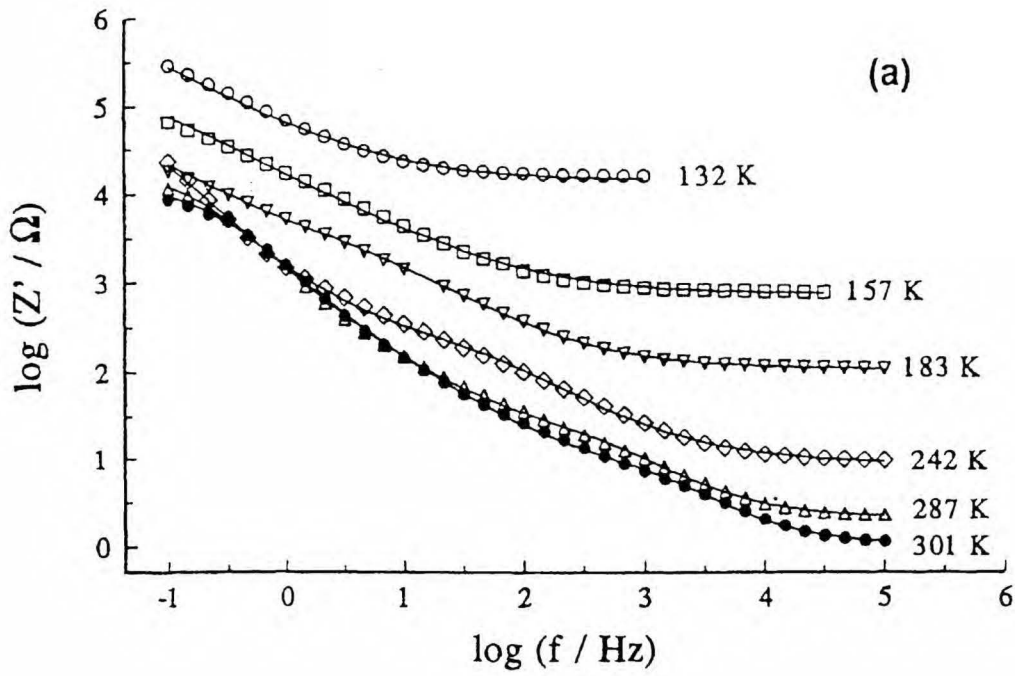
(Wyniki zostały opublikowane w pracach [64 - 70])

a) Impedancja układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot n\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$

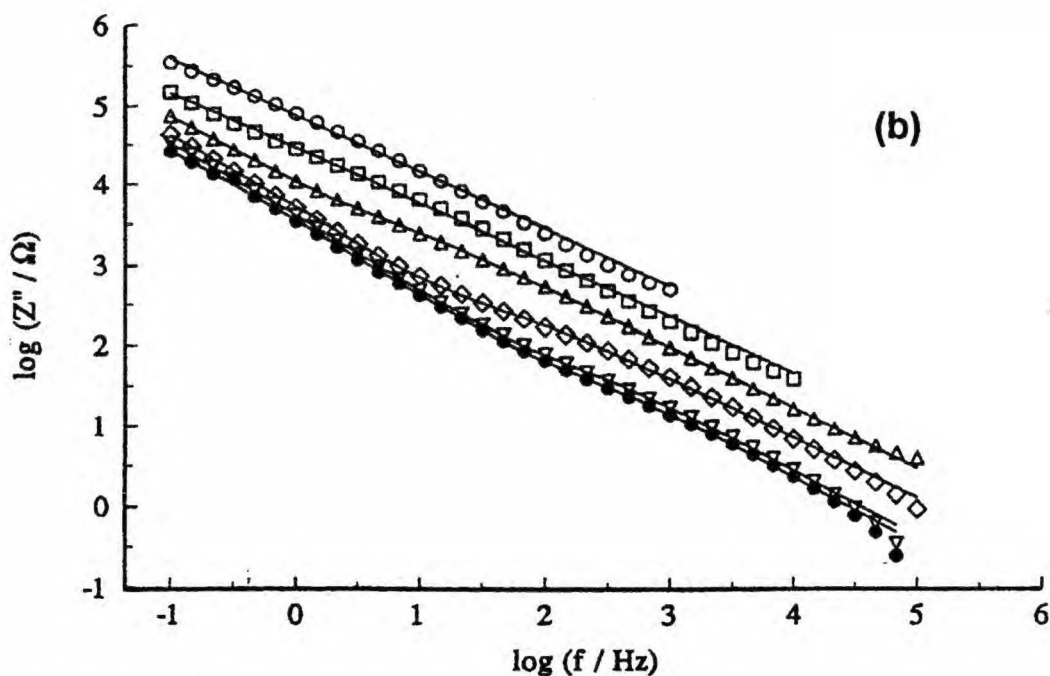
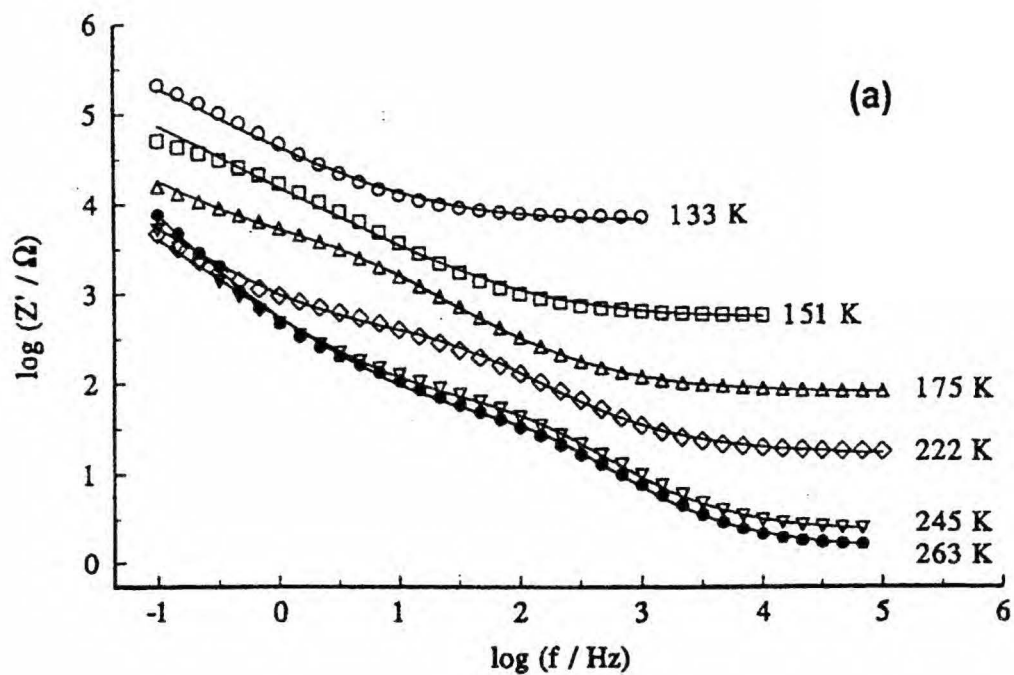
Wykresy impedancyjne dla wszystkich badanych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego w wybranych temperaturach pokazane są we współrzędnych Bode'go (Rys. 32 - 34) oraz Nyquista (Rys. 35 - 37).



Rys. 32. Wykresy Bode'go  $\log Z'$  (a) i  $\log Z''$  (b) względem  $\log f$  dla układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w kilku temperaturach. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].

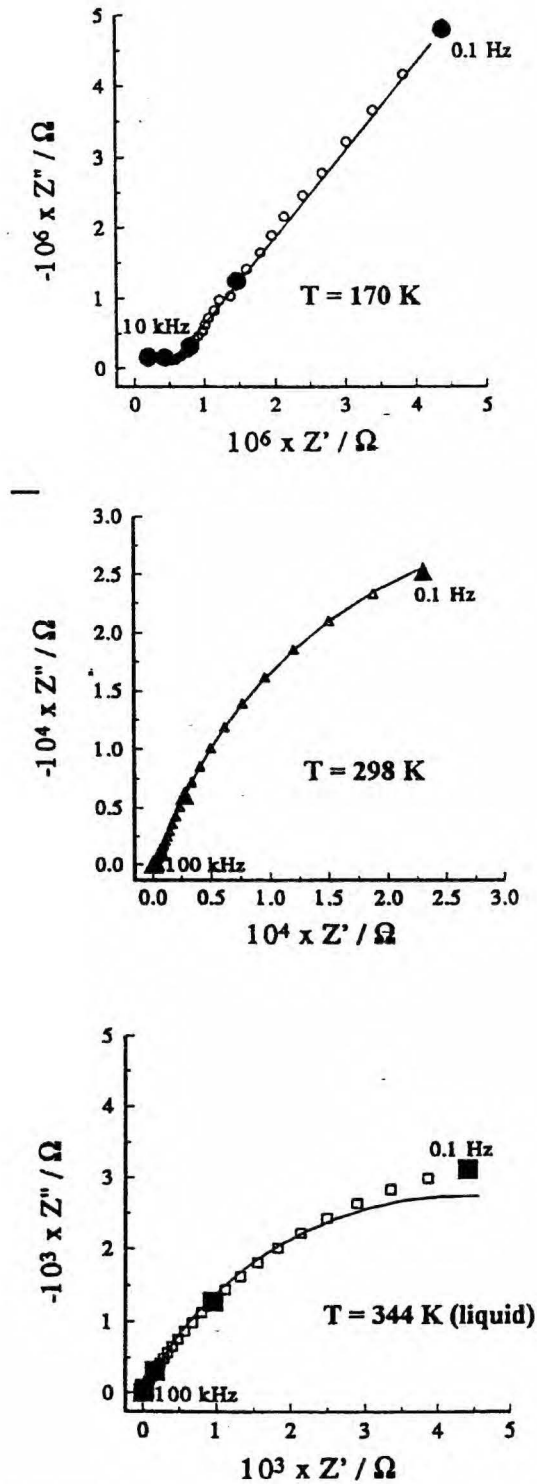


Rys. 33. Wykresy Bode'go  $\log Z'$  (a) i  $\log Z''$  (b) względem  $\log f$  dla układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w kilku temperaturach. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].

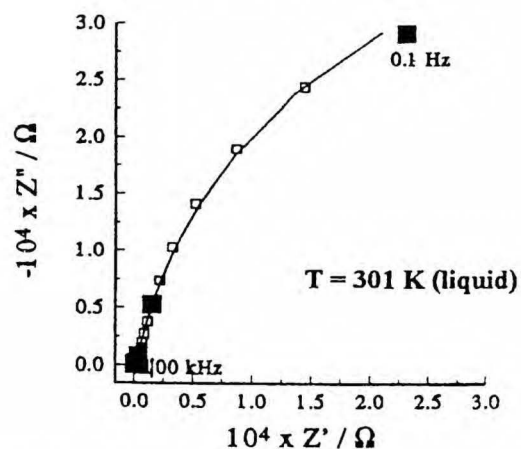
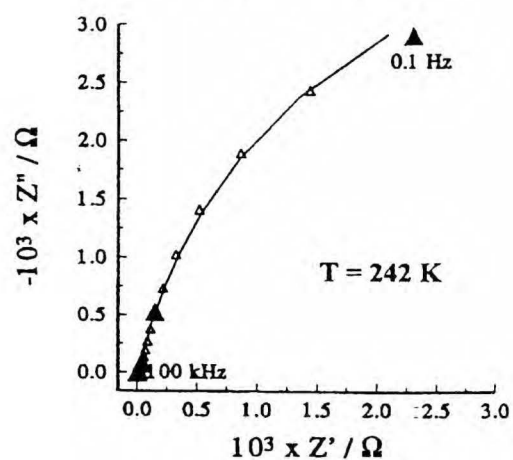
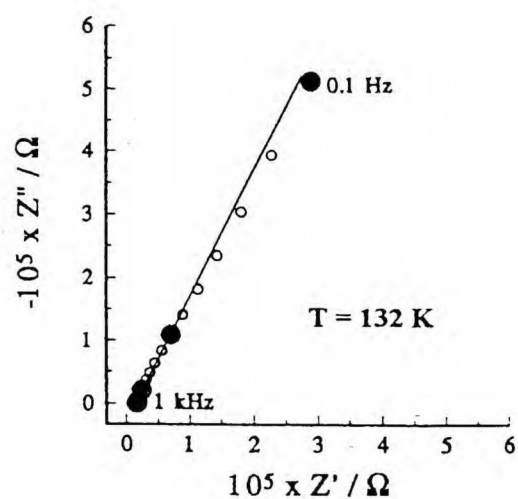


Rys. 34. Wykresy Bode'go  $\log Z'$  (a) i  $\log Z''$  (b) względem  $\log f$  dla układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w kilku temperaturach. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].

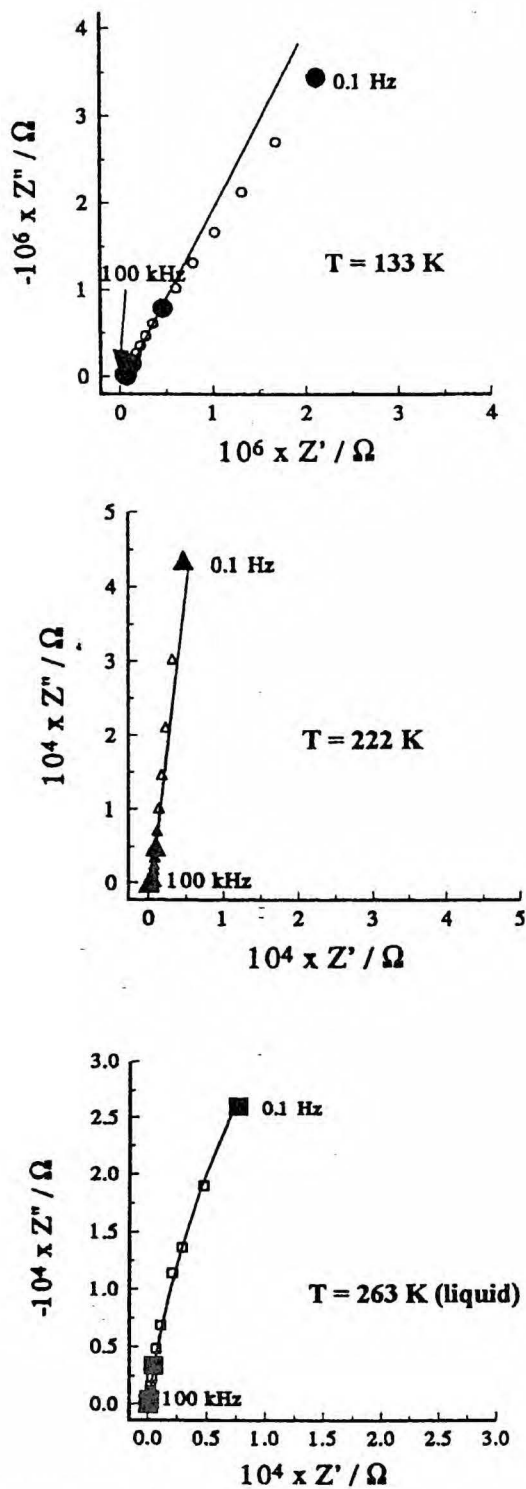




**Rys. 35.** Wykresy impedancyjne w reprezentacji Nyquista ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w wybranych temperaturach: 170 K, 298 K (stały elektrolit) i 344 K (elektrolit ciekły). Większe, pełne symbole oznaczają częstotliwości, pomiędzy którymi różnica wynosi jeden rząd wielkości. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].



**Rys. 36.** Wykresy impedancyjne w reprezentacji Nyquista ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w wybranych temperaturach: 132 K, 242 K (stały elektrolit) i 301 K (elektrolit ciekły). Większe, pełne symbole oznaczają częstotliwości, pomiędzy którymi różnica wynosi jeden rząd wielkości. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].



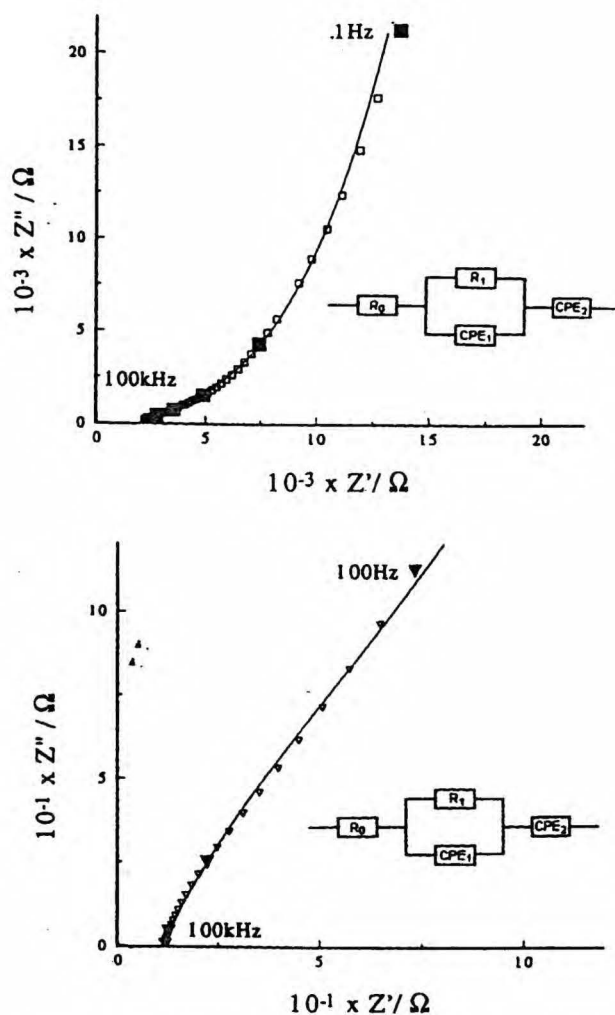
**Rys. 37.** Wykresy impedancyjne w reprezentacji Nyquista ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w wybranych temperaturach: 133 K, 222 K (stały elektrolit) i 263 K (elektrolit ciekły). Większe, pełne symbole oznaczają częstotliwości, pomiędzy którymi różnica wynosi jeden rząd wielkości. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [68].

Kształt widma impedancyjnego zależy od składu elektrolitu i od temperatury. Widma te mają kilka cech wspólnych. Na wykresach logarytmu składowej rzeczywistej impedancji względem logarytmu częstotliwości jest płaski fragment krzywej niezależny od częstotliwości charakteryzujący opór omowy układu. Na wykresach  $\log Z''$  vs.  $\log f$  czysta pojemność układu reprezentowana jest przez prostą linię o nachyleniu -1. Jednak w naszych przypadkach nachylenie nie jest równe -1, co może wskazywać na udział elementu stałofazowego, CPE. Z obniżeniem temperatury całe widma impedancyjne przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości; rośnie opór omowy elektrolitu i charakter widma staje się bardziej pojemnościowy. Należy zwrócić uwagę, że krzywe uzyskane w najwyższych temperaturach, w ciekłym i stałym elektrolicie mają bardzo podobny kształt, co może oznaczać zachowanie struktury ciała stałego w stanie ciekłym. Kształt widm impedancyjnych wskazuje na istnienie co najmniej dwóch stałych czasu dla wszystkich badanych układów.

b) Impedancja układu  $\text{Au} | (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NX} \cdot m\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$

Dla porównania zbadano także hydraty soli tetraalkiloamoniowych, które mają strukturę znacznie różniącą się od struktury hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego.

Impedancja układu  $\text{Au} | \text{zamrożony hydrat halogenku tatraalkiloamoniowego} | \text{Au}$  zależy także od temperatury i składu elektrolitu. Badane były następujące elektrolity: czterowodny fluorek tetrametyloamoniowy,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (TMAF4), pięciowodny fluorek tetrametyloamoniowy,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (TEAF5) oraz halogenki tetrabutylamoniowe:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (TBAF32),  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  (TBACl30) i  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . Przykładowo na Rys. 38 pokazane są widma impedancyjne w reprezentacji Nyquista układu  $\text{Au} | \text{TMAF4} | \text{Au}$  uzyskane w ciekłym i stałym elektrolicie. Kształty krzywych są podobne do tych, uzyskanych dla układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot n\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$ , więc obserwuje się podobne zależności temperaturowe i także udział elementu stałofazowego, CPE. Opisane powyżej właściwości są charakterystyczne dla polikrystalicznego elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwoma stałymi elektrodami.



Rys. 38. Wykresy impedancyjne w reprezentacji Nyquista ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$  w wybranych temperaturach: 309 K (stały elektrolit) i 321 K (elektrolit ciekły). Większe, pełne symbole oznaczają częstotliwości, pomiędzy którymi różnica wynosi jeden rząd wielkości. Krzywe zaznaczone linią ciągłą pochodzą z dopasowywania danych do odpowiedniego układu zastępczego [66].

### c) Obwody zastępcze

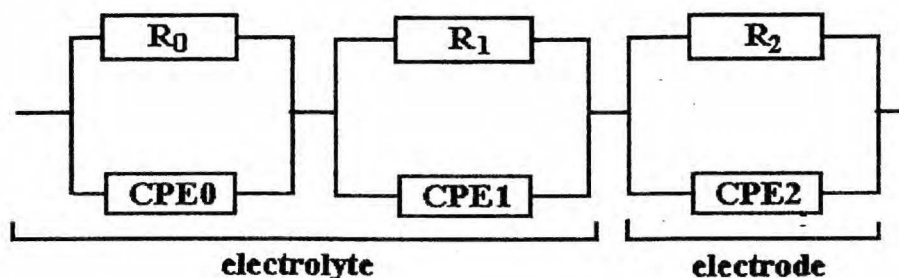
Kształty widm impedancyjnych zarówno w przypadku hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego ( $\text{Au} | \text{TMAOH}_n | \text{Au}$ ) jak i hydratów soli tetraalkiloamoniowych ( $\text{Au} | \text{TAAX}_n | \text{Au}$ ) wskazują na obecność przynajmniej dwóch stałych czasu oraz udział elementu stałofazowego, CPE. Dane eksperymentalne były dopasowywane do obwodu składającego się z trzech par równolegle połączonych elementów stałofazowych (CPE) i oporności  $R$  (Rys.39a) [71]. Obwód taki został zaproponowany przez Bauerle'a [72] dla polikrystalicznego elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwoma stałymi elektrodami.

Opisywany układ zastępczy pozwala wyróżnić udział elektrolitu i elektrody. W modelu tym CPE związane jest z uporządkowanym ruchem nośników ładunów w elektrolicie [73, 74] i z odbiegającym od doskonałości zachowaniem granicy faz elektroda | elektrolit [75]. Całkowita impedancja układu pokazanego na Rys. 39a może być opisana następującym równaniem:

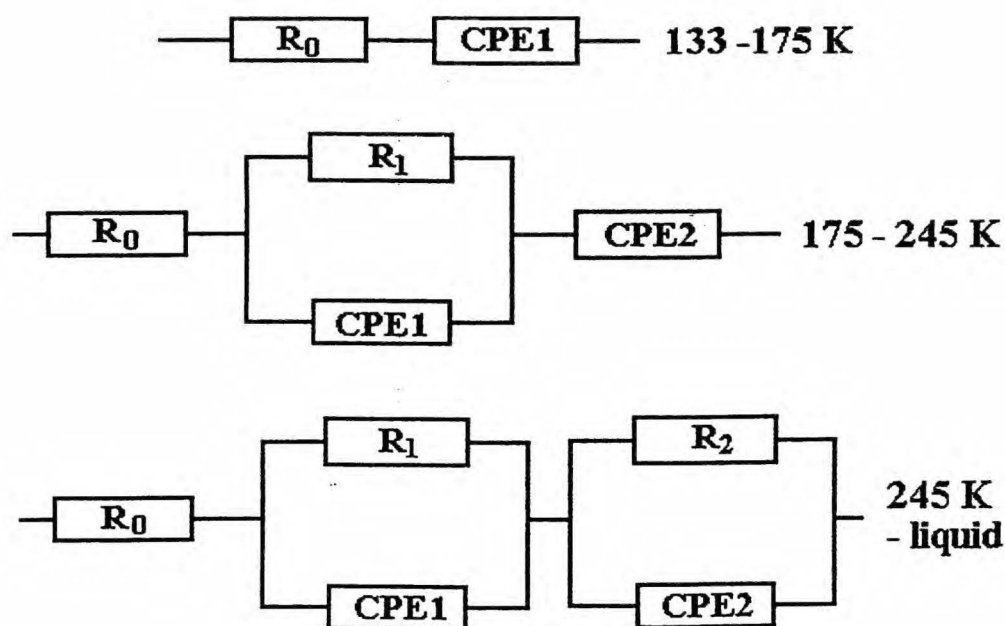
$$Z = \frac{R_0}{1 + (j\omega C_0 R_0)^{\phi_0}} + \frac{R_1}{1 + (j\omega C_1 R_1)^{\phi_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega C_2 R_2)^{\phi_2}}$$

gdzie  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\omega$  jest częstotliwością kołową, następnie  $C_i$  i  $\phi_i$  reprezentują odpowiednio pojemność i będący liczbą ułamkową wykładnik zawarty w wyrażeniu opisującym CPE, natomiast  $R_i$  jest opornością. Subskrypty 0, 1 i 2 odpowiadają ziarnom elektrolitu, przestrzeniom międzyziarnowym i granicy faz elektroda | elektrolit.

a)



b)



Rys. 39. Obwód zastępczy używany do dopasowywania danych eksperymentalnych (a), obwód zastępczy układu Au | (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·7.5H<sub>2</sub>O | Au w różnych temperaturach [68].



Obwody zastępcze opisujące impedancję badanych układów są podobne. Jako przykład podano na Rys. 39b najlepiej dopasowane (odchylenie standardowe mniejsze niż 3%) obwody zastępcze dla układu Au|TMAOH7.5|Au. Parametry obwodów zastępczych układów Au|TMAOH·nH<sub>2</sub>O|Au, gdzie n = 5, 7.5 i 10 zamieszczone są w Tabelach 3 - 5. Widma uzyskane z symulacji przedstawione są na Rys. 32 - 37 jako linie ciągłe.

Liczba elementów występujących w układzie zastępczym zależy od temperatury. Najprostszy obwód składający się z szeregowo połączonych oporu R<sub>0</sub> i CPE<sub>1</sub> opisuje badany układ w najniższej temperaturze. W wyższych temperaturach dochodzą dwa kolejne elementy w obwodzie zastępczym: opór R<sub>1</sub> równoległy do CPE<sub>1</sub> i szeregowo podłączone CPE<sub>2</sub>. W najwyższych temperaturach obejmujących stan stały i ciekły elektrolitu pojawia się opór R<sub>2</sub> równoległy do CPE<sub>2</sub>. Na podstawie powyższych rezultatów można stwierdzić, że liczba stałych czasu rośnie wraz z temperaturą. W najniższych temperaturach duża wartość oporu omowego dominuje w impedancji badanego układu, widmo ma charakter opornościowy, nie można więc wyodrębnić udziału elektrodowego. W wyższych temperaturach występują elementy układu zastępczego odpowiadające granicy faz elektroda|elektrolit. Wartości C<sub>2</sub> są zawarte pomiędzy 2×10<sup>-1</sup> i 6×10<sup>-1</sup> F·m<sup>-2</sup> i wykładnik φ<sub>2</sub> zawiera się w granicach 0.8 - 0.9. Wartości takie uzyskano dla elektrod złotych [76, 77] i platynowych [78] w ciekłych elektrolitach. Opór R<sub>2</sub> należy uwzględnić tylko w najwyższych temperaturach. Najbardziej złożony obwód zastępczy opisujący układ poniżej i powyżej temperatury topnienia elektrolitu, występuje we wszystkich badanych elektrolitach, niezależnie od składu i struktury, zarówno w tych co topią się kongruentnie, jak i w tych co topią się niekongruentnie. Takie zjawisko może być związane z utrzymaniem struktury w ciekłym, stężonym elektrolicie.

### 3.1.3. Przewodnictwo elektryczne

#### 1) Hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego

Przewodnictwo właściwe elektrolitu opisuje następujące wyrażenie:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad \left[ \Omega^{-1} \cdot m^{-1} = Sm \right]$$

gdzie R oznacza opór omowy elektrolitu, l - odległość między elektrodami i S - powierzchnię elektrody.

**Tabela 3.** Parametry najlepiej dopasowanych obwodów do krzywych pokazanych na Rys. 32 i 35 układu Au|(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·5H<sub>2</sub>O|Au. W nawiasach podano błędy poszczególnych elementów ocwodu.

T / K	R <sub>0</sub> / Ω	R <sub>1</sub> / Ω	C <sub>1</sub> / F	φ <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> / Ω	C <sub>2</sub> / F	φ <sub>2</sub>	σ <sup>*)</sup>
163	1.221×10 <sup>6</sup> ±1.44%	-	6.771×10 <sup>-8</sup> ±1.61%	0.6828 ±1.09%	-	-	-	1.24%
199	21710 ±0.64%	-	4.744×10 <sup>-7</sup> ±1.23%	0.6402 ±0.44%	-	-	-	1.75%
246	892.25 ±0.66%	27746 ±3.40%	8.245×10 <sup>-6</sup> ±2.02%	0.5147 ±0.57%	-	1.959×10 <sup>-5</sup> ±1.22%	08421 ±1.14%	1.79%
295	49.153 ±0.37%	530.95 ±1.24%	2.692×10 <sup>-5</sup> ±1.55%	0.7010 ±0.29%	459670 ±1.04%	2.780×10 <sup>-5</sup> ±0.34%	0.7784 ±0.23%	0.88%
310	14.092 ±0.42%	191.17 ±1.50%	3.203×10 <sup>-5</sup> ±2.28%	0.6136 ±0.41%	109260 ±1.41%	3.705×10 <sup>-5</sup> ±0.28%	0.8759 ±0.13%	1.19%
331	2.5606 ±3.02%	22.57 ±3.02%	3.662×10 <sup>-5</sup> ±15.55%	0.7561 ±1.95%	23090 ±2.84%	6.684×10 <sup>-5</sup> ±1.21%	0.8157 ±0.39%	6.39%
345	0.4624 ±3.44%	3.6976 ±14.32%	4.291×10 <sup>-5</sup> ±37.88%	0.9272 ±4.14%	7356.5 ±2.85%	1.232×10 <sup>-4</sup> ±1.68%	0.7517 ±0.52%	15.49%

\*) odchylenie standardowe

**Tabela 4.** Parametry najlepiej dopasowanych obwodów do krzywych pokazanych na Rys. 34 i 36 układu Au|(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·7.5H<sub>2</sub>O|Au. W nawiasach podano błędy poszczególnych elementów ocwodu.

T /K	R <sub>0</sub> /Ω	R <sub>1</sub> /Ω	C <sub>1</sub> /F	φ <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> /Ω	C <sub>2</sub> /F	φ <sub>2</sub>	σ <sup>*)</sup>
132	14584 ±1.38%	-	3.375×10-6 ±1.77%	0.7056 ±1.87%	-	-	-	1.91%
157	745.83 ±1.01%	-	8.826×10-6 ±1.11%	0.6110 ±0.41%	-	-	-	0.84%
183	109.18 ±0.55%	2688.7 ±6.94%	3.408×10-5 ±3.24%	0.6880 ±4.69%	-	2.250×10-5 ±0.47%	0.8097 ±0.66%	2.09%
209	36.709 ±0.73%	834.97 ±7.46%	6.117×10-5 ±4.73%	0.6967 ±4.91%	-	2.697×10-5 ±0.67%	0.8699 ±0.50%	2.49%
242	8.9276 ±1.28%	216.11 ±7.01%	7.057×10-5 ±6.91%	0.7086 ±1.14%	83732 ±4.60%	3.485×10-5 ±1.11%	0.8831 ±0.31%	3.23%
271	4.1215 ±1.29%	73.745 ±8.18%	1.020×10-5 ±9.47%	0.7443 ±1.43%	39099 ±3.00%	4.317×10-5 ±1.14%	0.8794 ±0.49%	3.57%
287	2.1245 ±1.43%	17.731 ±7.60%	4.940×10-5 ±14.87%	0.7936 ±1.95	19035 ±2.78%	5.475×10-5 ±1.18%	0.8536 ±0.36%	4.23%
301	1.0570 ±2.75%	5.3651 ±11.2%	6.112×10-5 ±32.97%	0.8525 ±3.70%	12883 ±2.37%	6.038×10-5 ±1.62%	0.8392 ±0.44%	7.87%

\*) odchylenie standardowe

**Tabela 5.** Parametry najlepiej dopasowanych obwodów do krzywych pokazanych na Rys. 35 i 37 układu  $\text{Au} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O} | \text{Au}$ . W nawiasach podano błędy poszczególnych elementów obwodu.

T / K	$R_0 / \Omega$	$R_1 / \Omega$	$C_1 / \text{F}$	$\varphi_1$	$R_2 / \Omega$	$C_2 / \text{F}$	$\varphi_2$	$\sigma^{*})$
133	6255.6 $\pm 2.05\%$	-	$3.273 \times 10^{-6}$ $\pm 3.97\%$	0.7113 $\pm 1.59\%$	-	-	-	2.53%
151	525.25 $\pm 1.54\%$	-	$8.507 \times 10^{-6}$ $\pm 1.66\%$	0.7012 $\pm 0.57\%$	-	-	-	1.26%
175	79.624 $\pm 0.43\%$	3784.4 $\pm 1.59\%$	$2.165 \times 10^{-5}$ $\pm 1.92\%$	0.7266 $\pm 0.38\%$	-	$1.977 \times 10^{-5}$ $\pm 0.43\%$	0.8766 $\pm 0.48\%$	1.21%
205	86.87 $\pm 0.66\%$	2274.5 $\pm 5.06\%$	$3.306 \times 10^{-5}$ $\pm 3.32\%$	0.6964 $\pm 0.71\%$	-	$2.887 \times 10^{-5}$ $\pm 0.66\%$	0.8910 $\pm 0.66\%$	1.85%
222	16.605 $\pm 1.11\%$	387.77 $\pm 4.74\%$	$5.132 \times 10^{-5}$ $\pm 5.85\%$	0.7194 $\pm 1.00\%$	-	$3.165 \times 10^{-5}$ $\pm 0.87\%$	0.9253 $\pm 0.47\%$	2.34%
245	2.2889 $\pm 1.27\%$	57.763 $\pm 5.21\%$	$8.500 \times 10^{-5}$ $\pm 8.20\%$	0.7783 $\pm 1.10\%$	-	$4.565 \times 10^{-5}$ $\pm 1.20\%$	0.9236 $\pm 0.36\%$	2.86%
263	1.4749 $\pm 1.62$	39.902 $\pm 7.09\%$	$1.099 \times 10^{-4}$ $\pm 9.94\%$	0.7763 $\pm 1.30\%$	190180 $\pm 12.74\%$	$5.369 \times 10^{-5}$ $\pm 1.87\%$	0.9170 $\pm 0.50\%$	5.02%

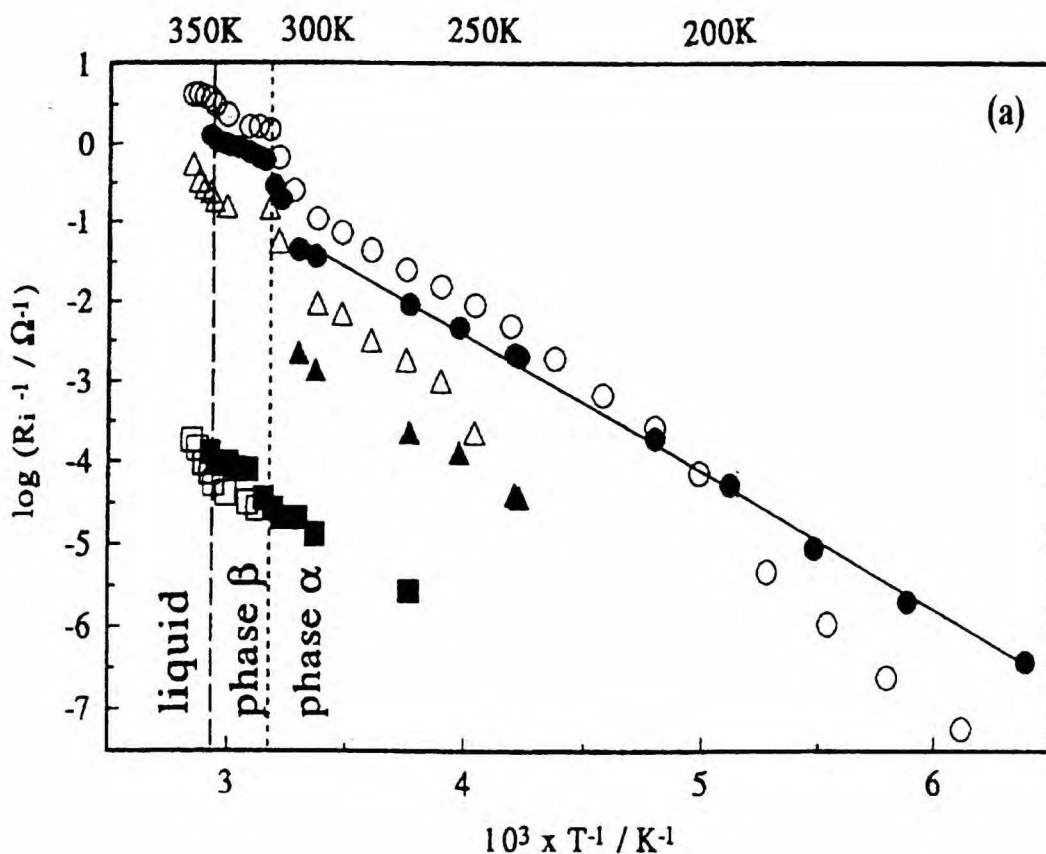
\* ) odchylenie standardowe

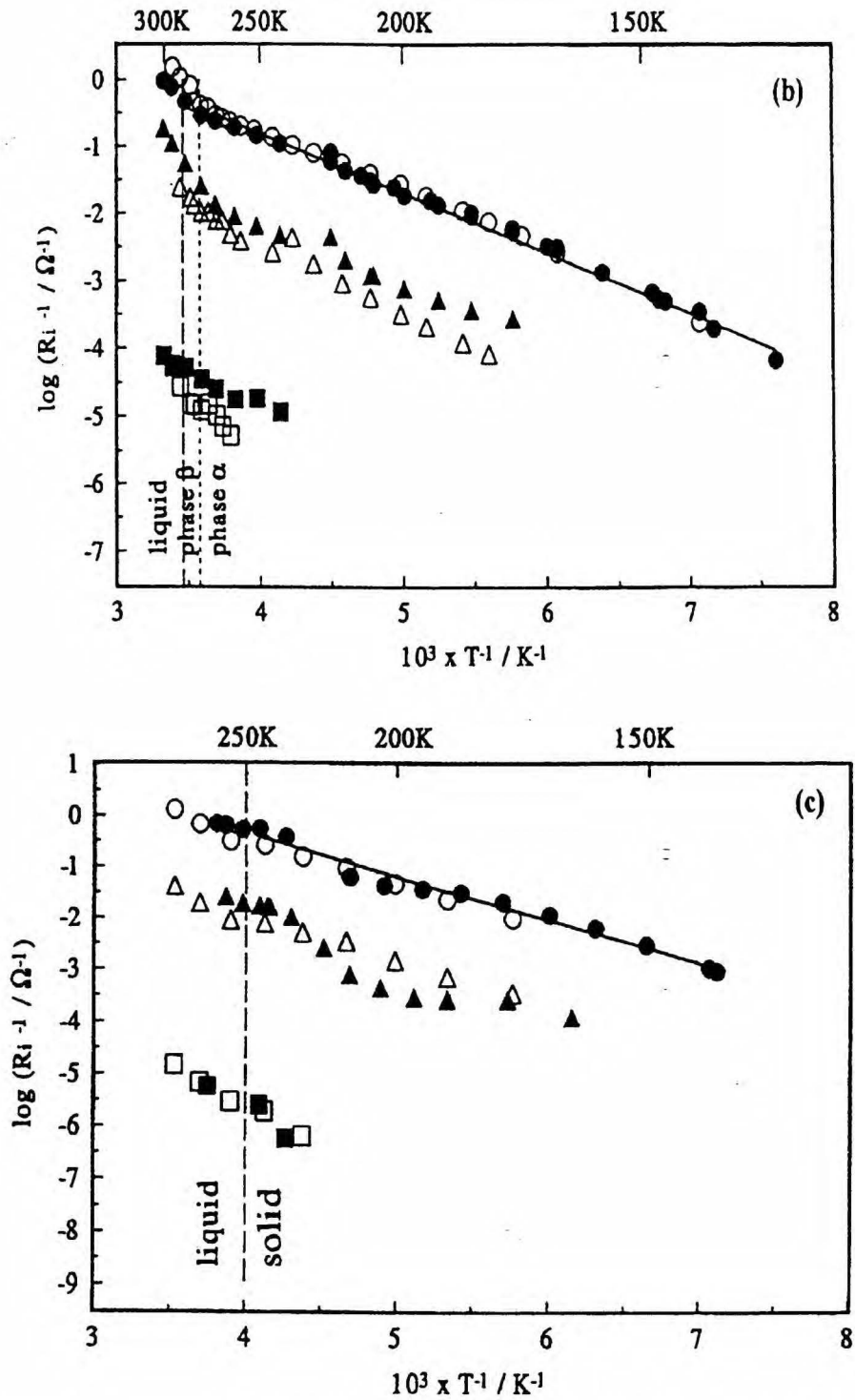
Przewodnictwo właściwe badanych elektrolitów ( $\sigma$ ) wyznaczone było z pomiarów impedancji układu Au|elektrolit|Au opisanych w Rozdz. 3.1.2. Stałą naczynka pomiarowego wyznaczono z pomiaru przewodnictwa wodnego roztworu KCl o stężeniu  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [79]. Wartości  $\sigma$  zależą od rodzaju elektrolitu i temperatury (T). Zależność temperaturową przewodnictwa przedstawiono na **Rys. 40**. Pokazane są wykresy typu Arrheniusa ( $\log R_i^{-1}$  vs.  $T^{-1}$ ) dla trzech hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego: TMAOH5, TMAOH7.5 i TMAOH10. Opór właściwy jest wprost proporcjonalny do odwrotności oporu ( $\sigma \sim R^{-1}$ ), stąd na osiach rzędnych wykresów są odwrotności oporów ( $R_0^{-1}$ ,  $R_1^{-1}$  i  $R_2^{-1}$ ) uzyskanych z dopasowań widm impedancyjnych.

W przypadku każdego badanego elektrolitu można wyróżnić zakres (lub zakresy) temperatur, gdzie zależność  $\sigma$  od T można opisać równaniem Arrheniusa:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/kT)$$

gdzie  $E_a$  oznacza energię aktywacji przewodnictwa, a k stałą Boltzmann.



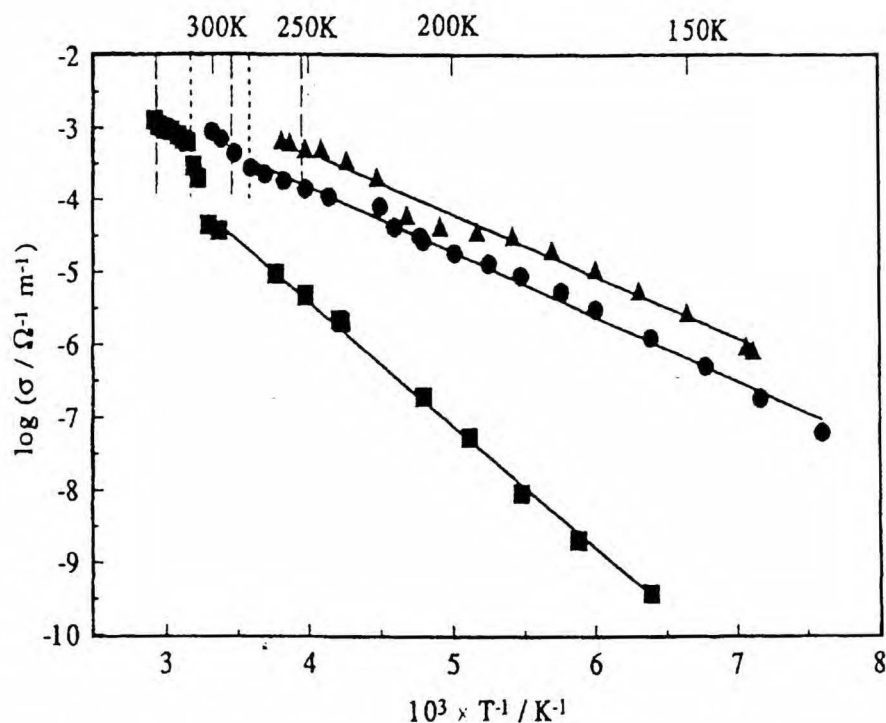


Rys. 40. Zależność logarytmu przewodnictwa odpowiadającego oporom  $R_0$  (●) i (○),  $R_1$  (▲) i (△) i  $R_2$  (■) i (□) od odwrotności temperatury dla układu Au|(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·5H<sub>2</sub>O|Au (a), Au|(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·7.5H<sub>2</sub>O|Au (b), Au|(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·10H<sub>2</sub>O|Au (c). Symbole wypełnione odpowiadają cyklowi pomiarów prowadzonych od temperatur najniższych do najwyższych a otwarte cyklowi odwrotnemu. Liniami przerywanymi zaznaczono temperatury topnienia a kropkowanymi temperatury przemian fazowych  $\alpha \leftrightarrow \beta$  badanych elektrolitów [68].



W niektórych przypadkach obserwuje się histerezę pomiędzy wynikami uzyskanymi podczas pomiarów prowadzonych od najniższej temperatury do najwyższej i wynikami pochodzącymi z pomiarów uzyskanych w odwrotnym cyklu. Najbardziej wyraźna jest histereza dla elementu  $R_1$ . Wartości  $R_1$  uzyskane w tej samej temperaturze mogą się różnić nawet o rząd wielkości. Histereza może być związana z przechłodzeniem cieczy. Wartość  $R_0$  jest zbliżona do wartości odczytanej z wykresu  $\log Z'$  vs.  $\log f$ , gdzie  $Z'$  nie zależy od częstotliwości, lub z ekstrapolacji części rzeczywistej impedancji  $Z'$  do  $Z'' = 0$  na wykresie Nyquista. Dlatego należy uznać, że  $R_0$  odpowiedzialne jest za przewodnictwo poprzez ziarna z całkowitej objętości elektrolitu, a  $R_1$  odpowiada przewodnictwu przez przestrzeń międzyziarnową [80]. Opory  $R_0$  i  $R_1$  występują także w obwodach zastępczych opisujących impedancję ciekłego elektrolitu, gdzie nie ma ziarnistej struktury. Powiązanie  $R_0$  z przewodnictwem ciekłego elektrolitu jest uzasadnione, natomiast znaczenie  $R_1$  nie jest oczywiste, jest możliwe, że mechanizm przewodnictwa w ciele stałym i w cieczy jest podobny. W przypadku hydratów TMAOH na wykresach typu Arrheniusa można wyróżnić zakresy temperatur gdzie obserwuje się liniową zależność dla obydwu odwrotności oporów ( $R_0^{-1}$  i  $R_1^{-1}$ ) od odwrotności temperatury. Dla TMAOH5 zmianę nachylenia obserwuje się przy temperaturze powyżej 300 K, co może być związane z przemianą fazową  $\alpha \leftrightarrow \beta$  zachodzącą w temperaturze 315 K. TMAOH7.5 ulega też przemianie fazowej  $\alpha \leftrightarrow \beta$  w temperaturze 279 K i w pobliżu tej temperatury także widoczna jest zmiana nachylenia zależności przewodnictwa od temperatury. Nachylenie to odpowiada energii aktywacji przewodnictwa. Nie obserwuje się wyraźnej zmiany energii aktywacji przewodnictwa po przekroczeniu temperatury topnienia (dotyczy to wszystkich hydratów TMAOH), co może wskazywać na zachowanie struktury ciała stałego w stanie ciekłym i w związku z tym podobny mechanizm przewodnictwa.

**Rys. 41** daje możliwość porównania przewodnictwa trzech badanych hydratów, dane do tych wykresów pochodzą z pomiarów prowadzonych od najniższej do najwyższej temperatury, aby uniknąć efektu przechłodzenia cieczy.



Rys. 41. Zależność logarytmu przewodnictwa  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (■),  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (●) i  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (▲) od odwrotności temperatury. Linie przerywane odpowiadają temperaturom topnienia elektrolitów a kropkowane temperaturom przemian fazowych [68].

Odpowiednie energie aktywacji zestawione są w Tabeli 6.

Tabela 6. Porównanie energii aktywacji badanych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego [68].

Elektrolit	$E_a / \text{eV}$
$\alpha$ -TMAOH5	$0.30 \pm 0.02$
$\beta$ -TMAOH5	$0.61 \pm 0.03$
$\alpha$ -TMAOH7.5	$0.18 \pm 0.03$
TMAOH10	$0.17 \pm 0.03$

Wartość energii aktywacji dla  $\beta$ -TMAOH7.5 nie może być wyznaczona ze względu na wąski zakres temperatur, w którym faza ta występuje.

W danej temperaturze w stałych hydratách TMAOH przewodnictwo zmienia się w następującej kolejności: TMAOH10 > TMAOH7.5 >> TMAOH5, natomiast wartości energii aktywacji zmieniają się w odwrotnym porządku: TMAOH10 ≤ TMAOH7.5 < TMAOH5. Hydraty o stechiometrii 7.5 i 10 są znacznie lepszymi przewodnikami niż hydrat pięciowodny.

Różnice te mogą być związane z różnym stężeniem nośników ładunków i ich ruchliwością. Z badań wykonanych techniką  $^2\text{H}$  NMR w deuterowanym TMAOH5 wynika, że bardzo ruchliwy jest deuteron z częstotliwością ok. 17.7 kHz ( $T = 310$  K) [57]. Jego ruch odbywa się na zasadzie przeskoku pomiędzy cząsteczkami wody lub cząsteczkami wody i jonami wodorotlenowymi stanowiącymi sieć gospodarza. Nie ma danych NMR dla TMAOH7.5 i TMAOH10, ale można założyć, że mechanizm przewodnictwa jest podobny. Najlepszym przewodnikiem wśród badanej grupy związków jest hydrat o największej zawartości wody, TMAOH10, a więc wodorotlenek o najmniejszym stężeniu, nieco gorsze przewodnictwo wykazuje TMAOH7.5, a najslabiej przewodzi związek o największym stężeniu, TMAOH5. Zależność ta może mieć również związek z ich strukturą. Struktury TMAOH10 i TMAOH7.5 (Rys. 18 - 23) są podobne, natomiast TMAOH5 ma inną budowę (Rys. 24 - 26). W stanie stałym TMAOH7.5 i TMAOH10 zawierają klatki z kationem tetrametyloamoniowym i puste klatki, podczas gdy TMAOH5 posiada wszystkie klatki wypełnione. Z tego powodu oddziaływania kulombowskie pomiędzy uwięzionym kationem i siecią gospodarza są słabsze w przypadku dwóch pierwszych hydratów i mają mniejszy wpływ na ruchliwość nośników ładunków niż w przypadku TMAOH5.

Porównując przewodnictwo elektryczne badanych elektrolitów z innymi stechiometrycznymi hydratami okazuje się, że klatratowe hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego są znacznie lepszymi przewodnikami niż hydraty wodorotlenków metali alkalicznych [81]. Oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami wody i kationami tetrametyloamoniowymi są słabsze, ponieważ dodatni ładunek jest ekranowany przez hydrofobowe grupy metylowe. Dlatego należy się spodziewać znacznie większej ruchliwości nośników ładunków w porównaniu ze stechiometrycznymi hydratami wodorotlenków metali alkalicznych, gdzie oddziaływania kulombowskie są silniejsze. Ponadto hydraty wodorotlenków metali alkalicznych nie tworzą struktur klatratowych, co również może mieć wpływ na przewodnictwo.

$\alpha$ -TMAOH5 wykazuje podobne przewodnictwo jak klatratowe hydraty kwasów, takich jak  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ . Struktura hydratów kwasów jest podobna do struktury TMAOH5, z tą różnicą, że duże aniony reszty kwasowej wypełniają klatki utworzone przez kationową sieć cząsteczek wody i jonów hydroniowych. Inne hydraty TMAOH mają inne struktury,  $\alpha$ -TMAOH7.5 i TMAOH10 są lepszymi przewodnikami niż TMAOH5 i hydraty kwasów. Oznacza to, że istnieje zależność pomiędzy strukturą

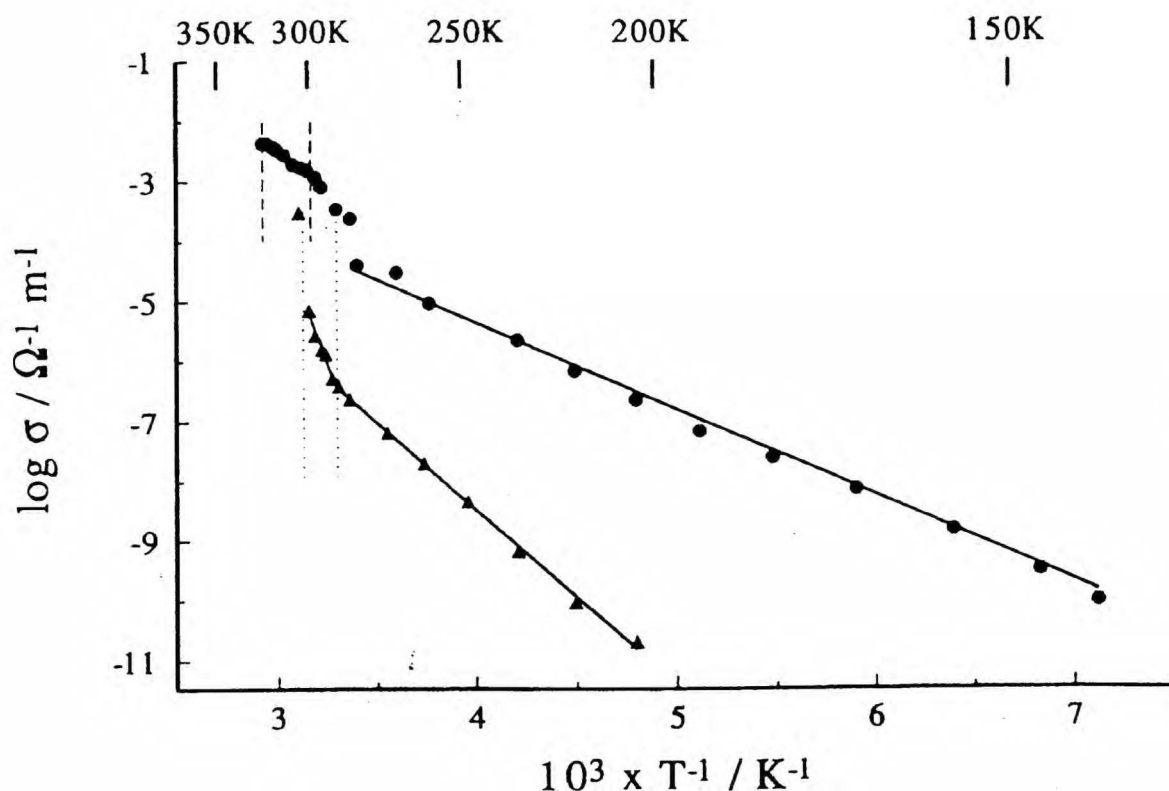
klatratowego hydratu i jego przewodnictwem. Istotną różnicą w temperaturowej zależności przewodnictwa pomiędzy hydratami kwasów i hydratami TMAOH jest wartość energii aktywacji wysokotemperaturowej fazy  $\beta$ -TMAOH5, która jest większa niż dla niskotemperaturowej fazy  $\alpha$ -TMAOH5, podczas gdy w przypadku  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  jest odwrotnie.

Zgodnie z przyjętą klasyfikacją, związaną z energią aktywacji [82] niskotemperaturowe fazy badanych hydratów TMAOH są przewodnikami superjonowymi, natomiast wysokotemperaturowe fazy są normalnymi przewodnikami jonowymi. Ponadto należy podkreślić, że wartości energii aktywacji  $\alpha$ -TMAOH7.5 i TMAOH10 są najniższe wśród wszystkich hydratów klatratowych, a także są typowe dla tak dobrych przewodników protonowych jak  $\beta$ -alumina [83]

#### b) Hydraty soli tatraalkiloamoniowych

Hydraty soli tatraalkiloamoniowych tworzą struktury klatratowe otwarte (Rys. 4), podczas gdy hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego, zamknięte (Rys. 18 - 25). W związku z tym powinny być różnice w wartościach przewodnictwa jak i w wartościach energii aktywacji.

Na Rys. 42 pokazany jest wykres Arrheniusa przewodnictwa dla fluorku tetrametyloamoniowego (TMAF4) i wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAOH5). TMAF4 nie jest tak dobrym przewodnikiem jonowym jak TMAOH5 niezależnie od temperatury. W danej temperaturze różnica w przewodnictwie wynosi około trzy rzędy wielkości. Porównanie temperatur przejść fazowych, wartości przewodnictwa w temperaturze o 10 K mniejszej niż temperatura przemiany fazowej ( $\sigma_{\text{pht-10}}$ ) i energii aktywacji przewodnictwa dla TMAF4 i TMAOH5 znajduje się w Tabeli 7.



Rys. 42. Zależność logarytmu przewodnictwa  $\sigma$  TMAF4 (●) i TMAOH5 (▲) od odwrotności temperatury  $T$ . Liniami kropkowymi i przerywanymi zaznaczone są temperatury przejść fazowych TMAF4 i TMAOH5 [66].

Tabela 7. Porównanie temperatur przejść fazowych,  $T$ , wartości przewodnictwa w temperaturze o 10 K mniejszej niż temperatura przemiany fazowej ( $\sigma_{\text{pht-10}}$ ) i energii aktywacji przewodnictwa dla TMAF4 i TMAOH5 [66].

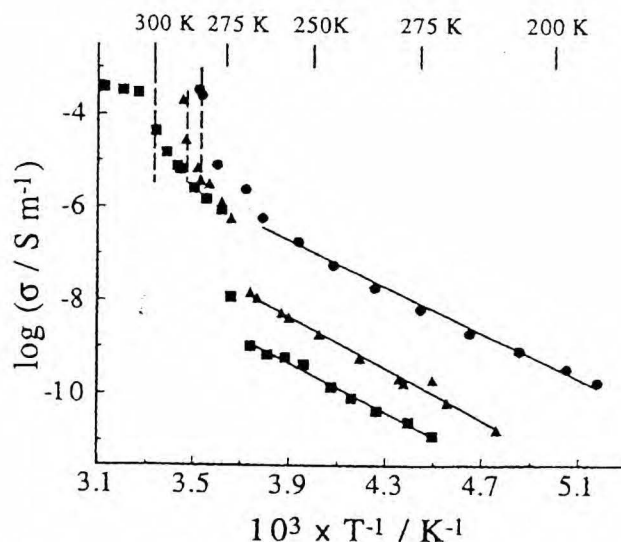
Faza	$T / K$	$\sigma_{\text{pht-10}} / \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	$E_a / \text{eV}$
$\beta$ -TMAF4	319 (liq. $\leftrightarrow$ $\beta$ )	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.93 \pm 0.18$
$\alpha$ -TMAF4	303 ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ )	$6.3 \times 10^{-8}$	$0.48 \pm 0.03$
$\beta$ -TMAOH5	341 (liq. $\leftrightarrow$ $\beta$ )	$1.6 \times 10^{-2}$	$0.61 \pm 0.03$
$\alpha$ -TMAOH5	315 ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ )	$2.0 \times 10^{-5}$	$0.30 \pm 0.01$

Poniżej temperatury topnienia fluorku widoczny jest znaczny spadek przewodnictwa (Rys. 42), natomiast w przypadku wodorotlenku nie obserwuje się tak dużej zmiany przewodnictwa wokół punktu topnienia. W zakresie temperatur odpowiadającej przemianie fazowej  $\beta \leftrightarrow \alpha$  TMAF4 nie ma spadku przewodnictwa w przeciwieństwie do TMAOH5. Dla



danej fazy wartość energii aktywacji jest zawsze większa dla TMAF4 niż dla TMAOH5, dla wysokotemperaturowych faz  $\beta$  wartość ta jest około trzykrotnie większa, a dla faz niskotemperaturowych  $\alpha$  niecałe dwa razy. Na podstawie wartości energii aktywacji [82]  $\beta$ -TMAF4,  $\alpha$ -TMAF4 i  $\beta$ -TMAOH5 można zaliczyć do normalnych przewodników jonowych

Zależność temperaturową przewodnictwa klatratowych hydratów halogenków tetrabutylamoniowych przedstawiona jest na Rys. 43.



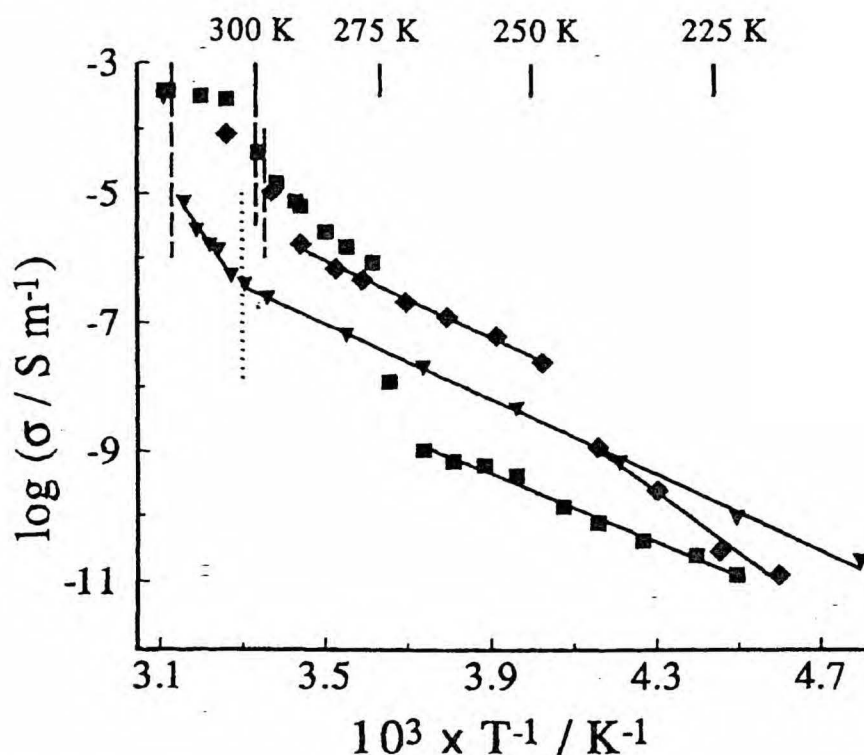
**Rys. 43.** Zależność logarytmu przewodnictwa,  $\sigma$ , hydratów halogenków tetrabutylamoniowych: TBAF32 (■), TBACl30 (▲) i TBABr32 (●) od odwrotności temperatury,  $T$ . Liniami przerywanymi zaznaczono temperatury topnienia elektrolitów [69].

Spadek przewodnictwa występuje w pobliżu temperatury topnienia (270 - 275 K). Drugi spadek przewodnictwa na wykresie  $\sigma$  vs.  $T^{-1}$  może być związany z przemianą fazową drugiego rodzaju, pomimo że nie jest widoczna na diagramie fazowym halogenek tetrabutylamoniowy - woda. W najniższych temperaturach przebieg zależności jest liniowy o podobnych nachyleniach. W temperaturach poniżej punktu topnienia elektrolitu można zaobserwować wpływ anionu na wartości przewodnictwa. Przewodnictwo zmienia się w następującym porządku:  $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , a więc odwrotnie niż w roztworach tych anionów. Drugi spadek przewodnictwa występuje w pobliżu temperatury krzepnięcia wody. Z tego punktu widzenia wydaje się prawdopodobne, że w wyższej temperaturze pewna część elektrolitu, np. przestrzenie międzyziarnowe, pozostaje ciekła. Dodatek mieszaniny  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  i  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  w stosunku 1:1 do hydratu bromku tetrabutylamoniowego [84] powoduje wzrost przewodnictwa jonowego w zakresie temperatur poniżej drugiego spadku przewodnictwa ( $T < 273$  K). Aktywne jony redox gromadzą się w przestrzeniach międzyziarnowych



elektrolitu, stąd lepsze przewodnictwo całego elektrolitu. Dlatego też w zakresie temperatur gdzie występują spadki przewodnictwa (dla czystego elektrolitu) jest duże prawdopodobieństwo, że znaczny udział w przewodnictwie ma przewodnictwo poprzez przestrzenie międzyciastkowe [84 – 86].

W przypadku fluorków o mniejszych kationach (TMAF4 i TEAF5) nie obserwuje się drugiego spadku przewodnictwa (Rys. 44).



Rys. 44. Zależność logarytmu przewodnictwa,  $\sigma$ , hydratów fluorków tetraalkiloamoniowych: TMAF4 (▼), TEAF5 (◆) i TBAF32 (■) od odwrotności temperatury,  $T$ . Liniami przerywanymi i kropkowanymi zaznaczono temperatury topnienia i przejść fazowych elektrolitów [69].

W pobliżu temperatury topnienia zarówno dla TMAF4 jak i dla TEAF5 przewodnictwo znacznie się obniża, a dla TMAF4 także w zakresie temperatur przemiany fazowej  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . Skokową zmianę przewodnictwa obserwuje się dla TEAF5 przy temperaturze około 240 K, dla której nie potrafimy znaleźć uzasadnienia.

Porównanie wartości przewodnictwa i energii aktywacji dla hydratów zawierających kationy tetraalkiloamoniowe znajduje się w Tabeli 8.

**Tabela 8.** Porównanie temperatur topnienia,  $T$ , wartości przewodnictwa w 250 K,  $\sigma_{250\text{ K}}$ , i energii aktywacji przewodnictwa,  $E_a$  hydratów halogenków tetraalkiloamoniowych [64].

Elektrolit	$T / \text{K}$	$\sigma_{250\text{ K}} / \text{S}$	$E_a / \text{eV}$
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	285	$1.8 \times 10^{-6}$	$0.45 \pm 0.03$
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$	288	$1.7 \times 10^{-8}$	$0.55 \pm 0.04$
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	300	$1.0 \times 10^{-9}$	$0.52 \pm 0.04$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	298	$3.1 \times 10^{-8}$	$0.62 \pm 0.10$
$(\text{CH}_3)_4\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	303 <sup>a</sup> , 319 <sup>b</sup>	$6.0 \times 10^{-9}$	$0.48 \pm 0.03$
lód	273	$1.0 \times 10^{-11}$	0.55

<sup>a</sup> przejście fazowe  $\beta \leftrightarrow \alpha$ .

<sup>b</sup> punkt topnienia.

W przypadku hydratów halogenków można zaobserwować wpływ rozmiaru kationu i anionu na wartości przewodnictwa. Wartości energii aktywacji z zakresu 0.45 - 0.62 eV są zbliżone do wartości uzyskanych dla hydratów halogenów nie tworzących struktur klatratowych, takich jak heteropolizwiązki amonowe lub metali alkalicznych [87 - 90] lub  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [91].

Wartości przewodnictwa jak i energii aktywacji dla hydratów halogenków tetraalkiloamoniowych w porównaniu z klatratowymi hydratami kwasów i wodorotlenków wskazują na znacznie mniejszą ilość nośników ładunków i, lub inny mechanizm przewodnictwa. Hydraty  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  i  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  są przewodnikami protonowymi, co można stwierdzić na podstawie badań  $^2\text{H}$  NMR [31, 57], a także zbliżonych wartości energii aktywacji przewodnictwa. Dla hydratów soli tetraalkiloamoniowych nie ma odpowiednich badań NMR. Pomimo, że badane halogenki tworzą struktury otwarte należy wykluczyć udział kationu i anionu w przewodnictwie. Udział kationu tetraalkiloamoniowego jest praktycznie niemożliwy ze względu na duży rozmiar w porównaniu z innymi jonami, natomiast badania rentgenograficzne wykazują, że aniony są unieruchomione w sieci utworzonej przez cząsteczki wody [19]. Stąd można sądzić, że jedynie protony mogą być nośnikami ładunku. Świadczą o tym także zbliżone wartości energii aktywacji przewodnictwa hydratów halogenków i lodu [92]. Różnice w wartościach przewodnictwa i energii aktywacji mogą być spowodowane przez oddziaływanie anionów z mobilnymi protonami.

Znaczne różnice w przewodnictwie wodorotlenków i soli tetraalkiloamoniowych może wyjaśnić równanie Nernsta-Einsteina:

$$\sigma = DCe^2/kT$$

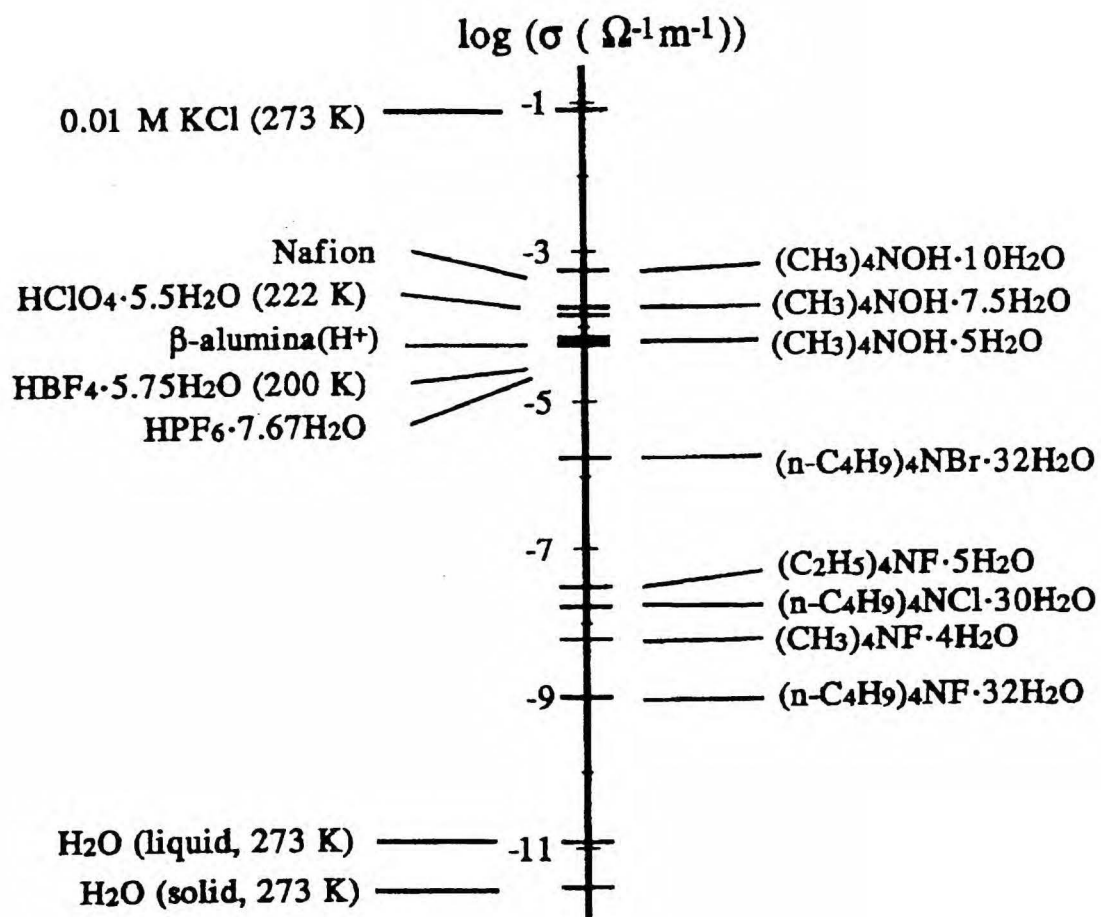
gdzie  $\sigma$  oznacza przewodnictwo w danej temperaturze T, C - stężenie nośników ładunków, a ich ruchliwość jest reprezentowana przez współczynnik dyfuzji D.

Wartość współczynnika dyfuzji D jest zależna od liczby ścieżek przewodzących i związana jest z efektami strukturalnymi. W ten sposób można wyjaśnić różnice w przewodnictwie hydratów  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . W temperaturze 250 K przewodnictwo TMAOH7.5 i TMAOH10 jest o dwa rzędy wielkości wyższe niż TMAOH5. Dwa pierwsze hydraty mają nieco inną strukturę niż TMAOH5 i w związku z tym mogą mieć różne ilości ścieżek przewodzących, natomiast podobne jest stężenie jonów hydroksylowych. Różnica pomiędzy najlepszym badanym przewodnikiem (TMAOH10) i najslabszym (TBAF32) w temperaturze 250 K jest około sześciu rzędów wielkości, na co wpływ może mieć stężenie nośników ładunków (pH - w przypadku wodorotlenków wynosi 14, a dla soli 8 - 9) i efekty strukturalne w postaci różnych gęstości ścieżek przewodzących.

### **Podsumowanie**

Porównanie przewodnictwa elektrycznego klatratowych hydratów zawierających kation tetraalkiloamoniowy z innymi znanymi przewodnikami jonowymi pokazane jest na **Rys. 45**.

Przewodnictwo badanych elektrolitów jest wystarczające do prowadzenia w nich badań elektrochemicznych. Wśród tych elektrolitów TMAOH7.5 i TMAOH10 są najlepszymi przewodnikami, a przewodnictwo ich jest lepsze niż klatratowych hydratów kwasów [22, 24] i porównywalne z dobrze znanymi przewodnikami protonowymi takimi jak  $\beta$ -alumina czy Nafion® [83]. Jest jednak mniejsze niż przewodnictwo rozcieńczonego wodnego roztworu KCl. Najslabiej przewodzący hydrat, TBAF32, jest lepszym przewodnikiem niż lód. Wartości energii aktywacji pozwalają zaliczyć hydraty TMAOH do grupy przewodników superjonowych, a hydraty soli tetraalkiloamoniowych do normalnych przewodników jonowych.



Rys. 45. Porównanie przewodnictwa klatratowych hydratów z innymi przewodnikami jonowymi w temperaturze 250 K [70].

### 3.1.4. Właściwości elektryczne granicy faz polikrystaliczna elektroda złota | elektrolit klatratowy w funkcji temperatury, przy potencjale obwodu otwartego.

Potencjał obwodu otwartego, Au | elektrolit klatratowy | Au, był mierzony względem elektrody palladowej nasyconej wodorem (Pd | H<sub>x</sub>) przed i po pomiarze impedancyjnym. Nie obserwowano żadnej znaczącej zmiany potencjału. Zależność mierzonego potencjału od temperatury dla TMAOH5, TMAOH7.5 i TMAOH10 pokazana jest na Rys. 31. Wartości potencjału obwodu otwartego półogniwa Au | elektrolit względem elektrody odniesienia, Pd | H<sub>x</sub>, dla TMAOH5, TMAOH7.5 i TMAOH10 w badanym zakresie temperatur wynoszą odpowiednio: 0.7±0.2, 0.5±0.1 i 0.6±0.1 V. W odniesieniu do wyników uzyskanych w woltamperometrii cyklicznej, wszystkie wymienione wyżej wartości występują w tzw. obszarze warstwy podwójnej elektrody złotej w środowisku alkalicznym (patrz rozdz. 3.2.1.).

Dla wszystkich badanych układów impedancja granicy faz elektroda | elektrolit może być opisana następującym równaniem:

$$Z_2 = \left[ \frac{1}{R_2} + C_2 (i\omega)^{\varphi_2} \right]^{-1}$$

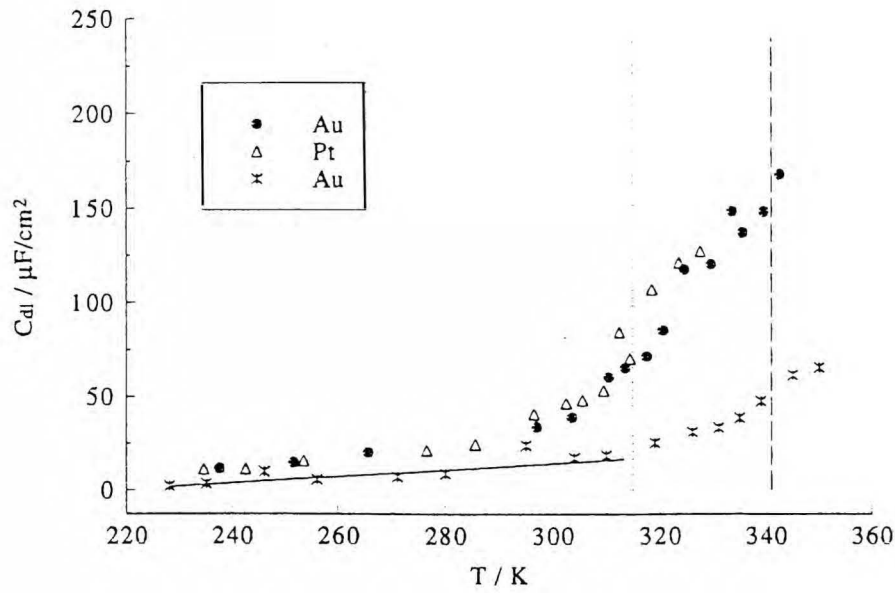
gdzie  $i$  jest jednostką urojoną [ $i = (-1)^{0.5}$ ],  $\omega$ , częstotliwość kołowa ( $\omega = 2\pi f$ ) i  $R_2$  jest oporem przeniesienia ładunku, wielkość charakteryzująca kinetykę prostego procesu faradajowskiego zachodzącego na granicy faz elektroda | elektrolit. Wykładnik  $\varphi_2$  ( $\varphi_2 \leq 1$ ) i współczynnik  $C_2$  są także parametrami granicy faz Au | elektrolit.

$C_2$  sprowadza się do pojemności elektrycznej warstwy podwójnej,  $C_{dl}$ , granicy faz elektroda | elektrolit tylko wtedy, gdy  $\varphi_2$  równe jest jedności. Jednak, gdy  $\varphi_2$  jest nieznacznie mniejsze od 1,  $C_2$  można w przybliżeniu traktować jako  $C_{dl}$  [94].

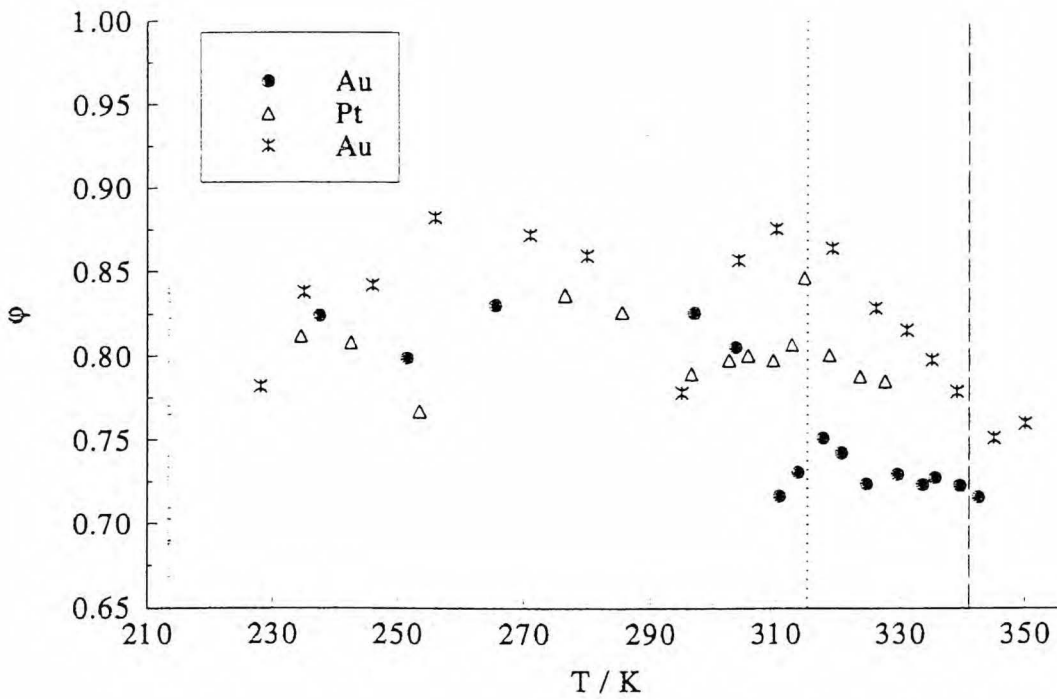
Wartości  $C_2$  i  $\varphi_2$  zależą od składu elektrolitu i temperatury, co ilustrują Rys. 46-49.

Dla wszystkich badanych hydratów  $\varphi_2$  jest w zakresie 0.7 - 0.97. Dla TMAOH7.5 i TMAOH10  $\varphi_2$  zbliża się do jedności (Rys. 47, 48). Dla tych układów można założyć, że  $C_2 \cong C_{dl}$ , co oznacza, że  $C_2$  jest równoważne pojemności elektrycznej warstwy podwójnej. W przypadku TMAOH5 i soli nie można dokonać takiego założenia (Rys. 46, 49). Parametry granicy faz Au | elektrolit badanych układów zebrane są w Tabeli 7.

(a)



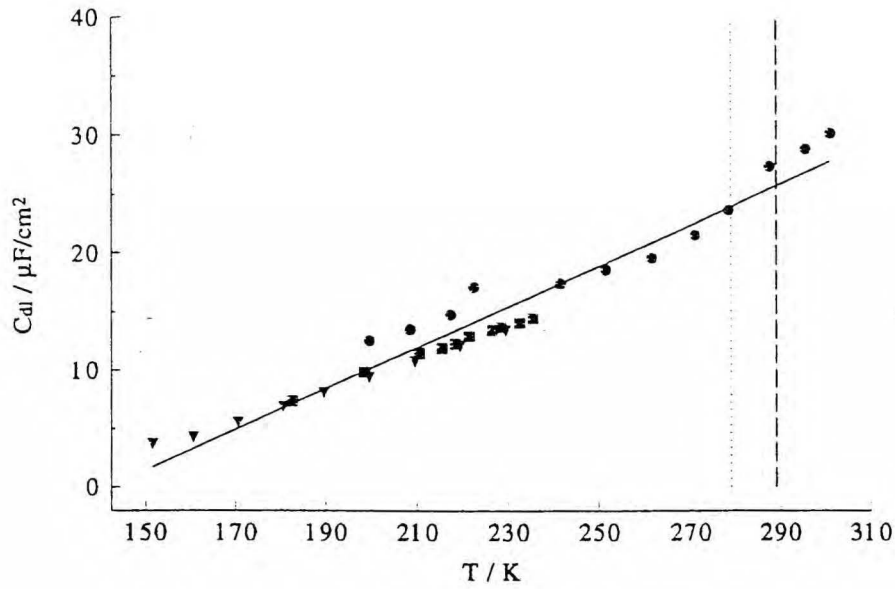
(b)



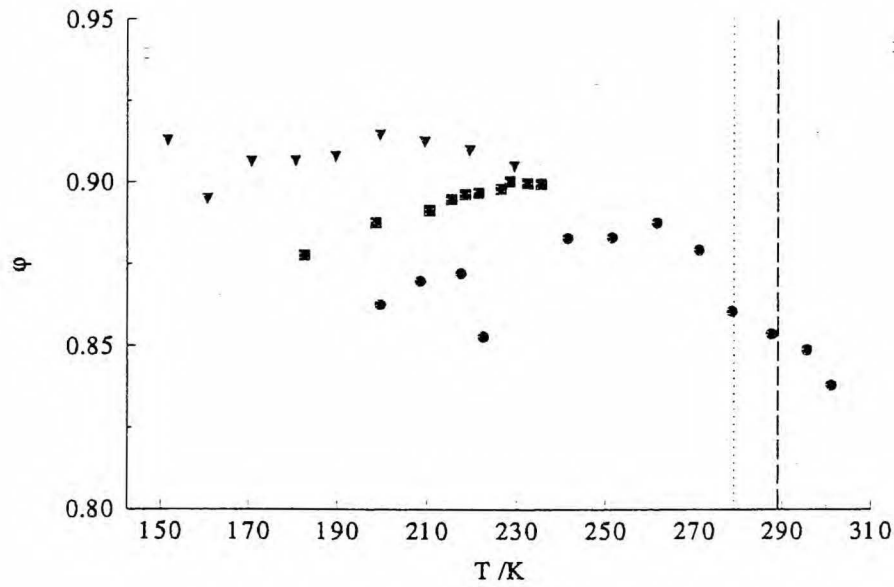
**Rys. 46.** Parametry elementu stałofazowego,  $C_2$  (a) i  $\phi_2$  (b) granicy faz Au | TMAOH5 (•, ×, różne serie pomiarowe) i Pt | TMAOH5 ( $\Delta$ ) w zależności od temperatury. Gruba, przerywana linia oznacza temperaturę topnienia elektrolitu, cieńsza temperaturę przemiany fazowej.



(a)

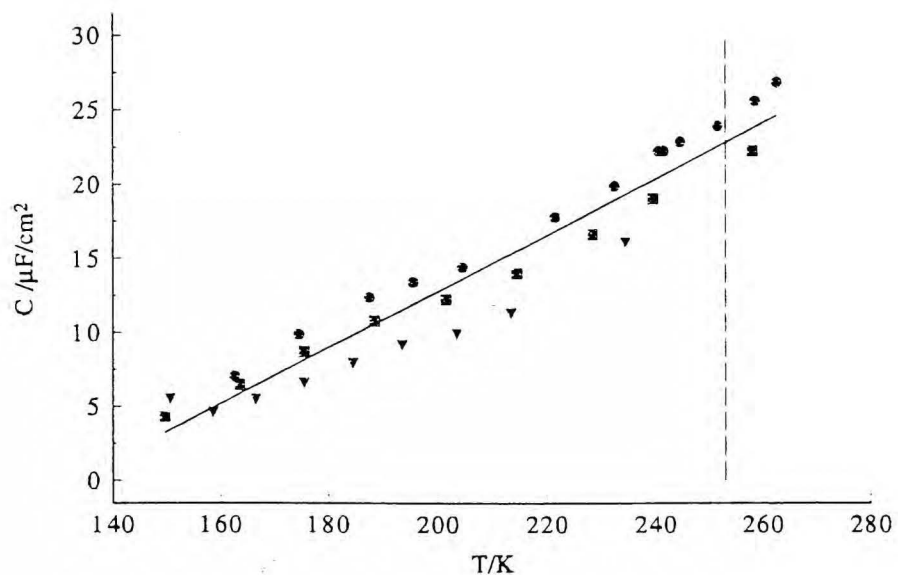


(b)

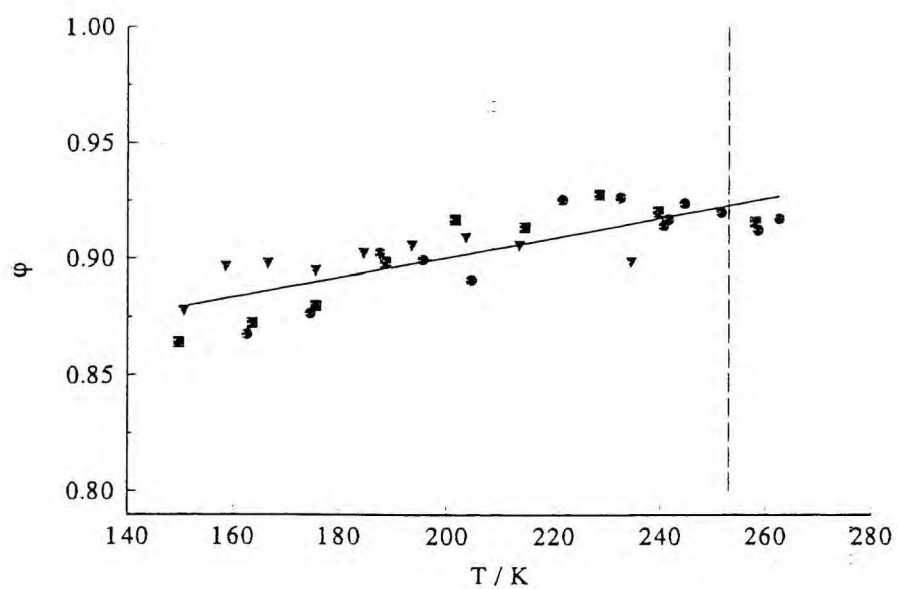


Rys. 47. Parametry elementu stałofazowego,  $C_2$  (a) i  $\varphi_2$  (b) granicy faz Au | TMAOH7.5 (•, ■, ▼, różne serie pomiarowe) w zależności od temperatury. Gruba, przerywana linia oznacza temperaturę topnienia elektrolitu, cieńsza temperaturę przemiany fazowej.

(a)

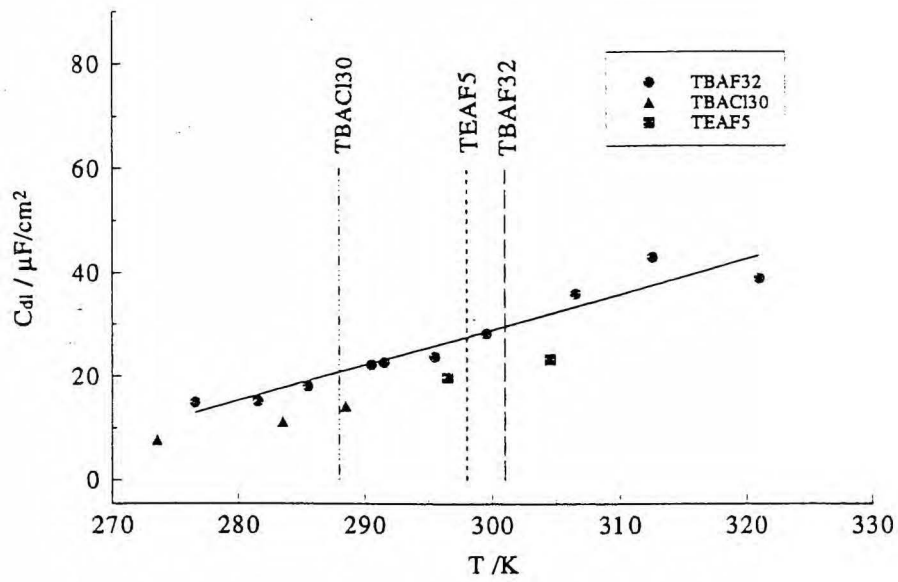


(b)

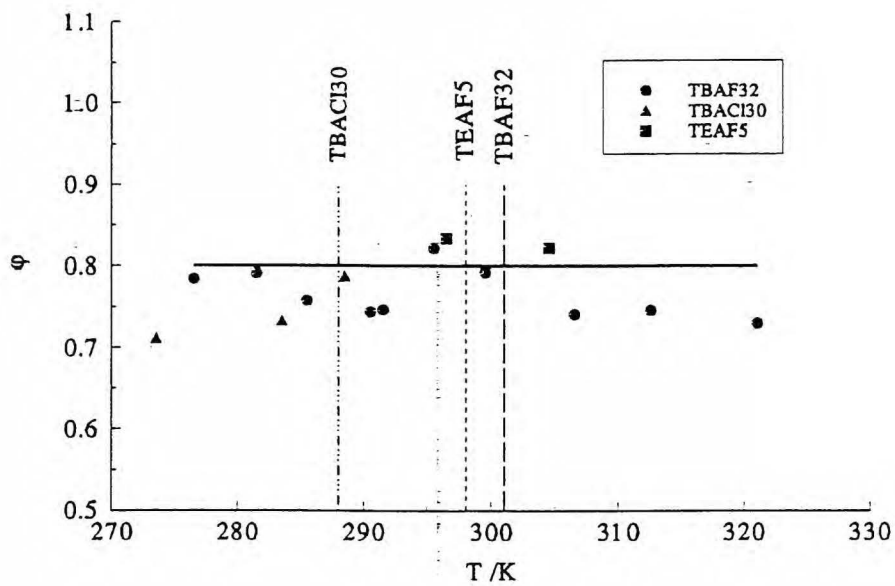


Rys. 48. Parametry elementu stałofazowego,  $C_2$  (a) i  $\phi_2$  (b) granicy faz Au | TMAOH10 ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangledown$ , różne serie pomiarowe) w zależności od temperatury. Gruba, przerywana linia oznacza temperaturę topnienia elektrolitu.

(a)



(b)



Rys. 49. Parametry elementu stałofazowego,  $C_2$  (a) i  $\varphi_2$  (b) granicy faz Au|elektrolit dla TBAF32 (●), TBACl30 (▲) i TEAF5 (■) w zależności od temperatury. Gruba, przerywana linia oznacza temperaturę topnienia elektrolitu.

**Tabela 7.** Parametry granicy faz Au | elektrolit klatratowych hydratów zawierających kation tetraalkiloamoniowy [70].

	T (K)	$\alpha$ -TMAOH5	$\alpha$ -TMAOH7.5	TMAOH10	TBAF32
Układ krystalograficzny		rombowy	trójskośny	ortorombowy	-
$C_2$ ( $F m^{-2} s^{-(1-\varphi_2)}$ )	240	0.03	0.36	0.21	-
$\varphi_2$	240	$\sim 0.8$	$\sim 0.9$	0.92	$\sim 0.8$
$C_2$ ( $F m^{-2} s^{-(1-\varphi_2)}$ )	350	0.20 <sup>a</sup>	0.35	0.40	0.60
$\varphi_2$	350	$\sim 0.8$	$\sim 0.9$	0.97	$\sim 0.8$
$\Delta C_2/\Delta T$ ( $F m^{-2} s^{-(1-\varphi_2)} K^{-1}$ )		$1.7 \times 10^{-3}$ (230 - 310 K)	$1.7 \times 10^{-3}$ (150 - 310 K)	$1.9 \times 10^{-3}$ (150 - 270 K)	$6.8 \times 10^{-3}$ (275 - 320 K)

<sup>a</sup> ekstrapolacja z fazy stałej

Rozbieżności pomiędzy różnymi seriami pomiarowymi obserwuje się dla układu Au | TMAOH5 (Rys. 46), które można powiązać ze zbyt szybkim schładzaniem układu. Przy wolniejszym chłodzeniu (ok. 1 K / min.) otrzymywano powtarzalne rezultaty, co widoczne jest dla hydratów TMAOH7.5 i TMAOH10 (Rys. 47, 48). Ponadto na Rys. 46 pokazane są dane uzyskane dla układu Pt | TMAOH5, które są zbliżone do wyników otrzymanych przy użyciu elektrody złotej. Podobne rezultaty dla obydwu elektrod otrzymano w ciekłych elektrolitach [77 - 78].

### **Podsumowanie**

W stanie ciekłym i stałym klatratowego hydratu zawierającego kation tetrametyloamoniowy, granica faz polikrystaliczna elektroda złota | elektrolit wykazuje charakter elementu stałofazowego, CPE, z parametrami zależnymi od składu elektrolitu, struktury i temperatury. Dla wszystkich badanych układów współczynnik temperaturowy ( $\Delta C_2/\Delta T$ ) jest dodatni, podobnie jak w przypadku kwasu nadchlorowego [2]. Współczynnik ten jest znacznie mniejszy dla hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego niż dla hydratów soli, co może być wynikiem ich odmiennych struktur. Sole tworzą struktury warstwowe, otwarte [19], natomiast wodorotlenki zamknięte, podobne do hydratów gazowych [4]. Parametr  $C_2$  może być rozważany jako przybliżenie pojemności warstwy

podwójnej wówczas gdy wykładnik  $\varphi_2$  jest bliski jedności. Przybliżenie takie jest słuszne w przypadku dwóch hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego: TMAOH7.5 i TMAOH10. W wybranych temperaturach w stanie ciekłym ( $T = 350$  K) i w stanie stałym ( $T = 240$  K) elektrolitu zależy on od struktury, czy jak w przypadku hydratów wodorotlenku od stechiometrycznej liczby cząsteczek wody. Wartość  $C_2$  dla granicy faz Au | ciekły elektrolit jest podobna do wartości  $C_{d1}$  otrzymanych dla innych układów Au | wodny roztwór elektrolitu [77,78, 95 - 98].

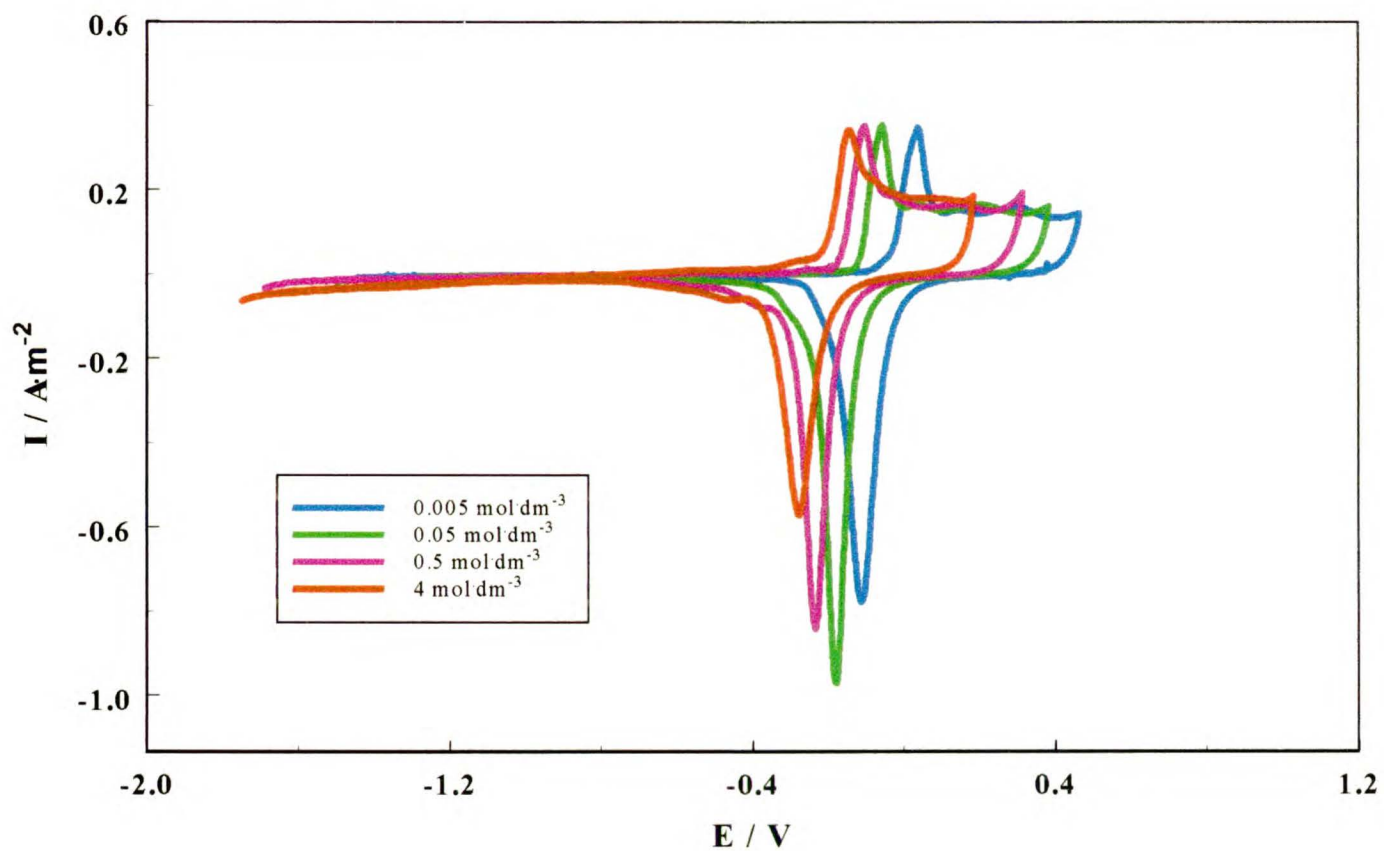
## 3.2. Badanie właściwości elektrochemicznych wodnych roztworów wodorotlenku tetrametyloamoniowego w funkcji stężenia, w układzie trójelektrodowym na polikrystalicznej elektrodzie złotej.

### 3.2.1. Voltamperometria cykliczna w stałej temperaturze

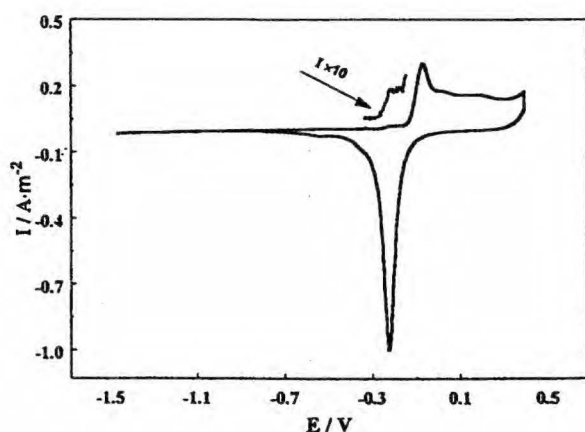
Metodą voltamperometrii cyklicznej wykorzystano do badania właściwości elektrochemicznych układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}^-$  w szerokim zakresie stężeń wodorotlenku, od 0.0025 do 4 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Największe stężenie elektrolitu odpowiada stechiometrycznemu hydratowi  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Dla porównania wyników wykonano pomiary układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | \text{KOH}$  w wybranych stężeniach. Powierzchnię elektrody wyznaczano z pomiarów voltamperometrycznych, zakładając, że ładunek zgromadzony na 1  $\text{cm}^2$  polikrystalicznej elektrody złotej w obszarze tworzenia monowarstwy tlenku złota wynosi 400  $\mu\text{C}$  [98]. Krzywe voltamperometryczne układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}^-$  w wybranych stężeniach pokazane są na **Rys. 50**. Przy najbardziej ujemnych potencjałach jest obszar wydzielania wodoru, zakres potencjałów w którym występuje płaski fragment krzywej odpowiada tzw. obszarowi warstwy podwójnej, wzrost prądu związany jest z tworzeniem monowarstwy tlenku złota na powierzchni elektrody (w cyklu odwrotnym ulega on redukcji) i przy najbardziej dodatnich potencjałach jest obszar tworzenia objętościowego tlenku złota oraz wydzielanie tlenu. Ze wzrostem stężenia cały voltammogram przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Dla największego stężenia część krzywej przy skrajnie ujemnych potencjałach obniża się. Efekt ten związany jest z redukcją tlenu, którego w przypadku tego stężenia nie można całkowicie usunąć. Można przypuszczać, w tym roztworze zachowana jest struktura, taka jak w stałym hydracie  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , która może zatrzymywać tlen.

W obszarze potencjałów tuż przed tworzeniem tlenku złota na powierzchni elektrody, występuje mały sygnał w postaci tzw. „falki” (**Rys. 50, 51**). Podobny voltammogram uzyskujemy w roztworze wodorotlenku potasu (**Rys. 52**) Jest to więc cecha, która wyróżnia voltammogram otrzymany w środowisku alkalicznym od krzywych uzyskanych w środowisku kwaśnym lub obojętnym.

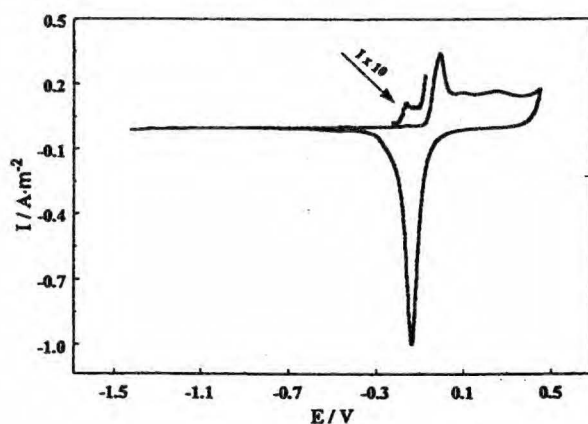




**Rys. 50.** Woltamperometria cykliczna układu  $\text{Au} | x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , gdzie  $x = 0.005, 0.05, 0.5$  i  $4 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $v = 0,02 \text{ v} \cdot \text{s}^{-1}$ .



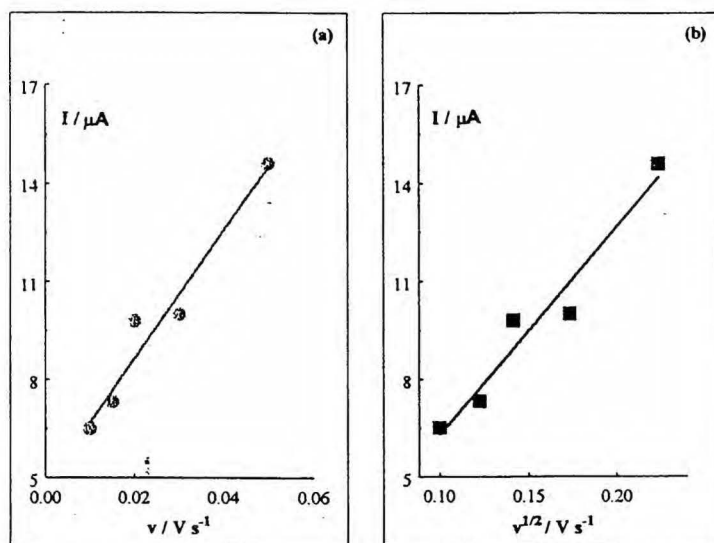
**Rys. 51.** Woltamperometria cykliczna układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | 0.2 \text{ mol dm}^{-3} (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ v s}^{-1}$ . Dodatkowo pokazano dziesięciokrotne powiększenie obszaru „falki”. E vs.  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ .



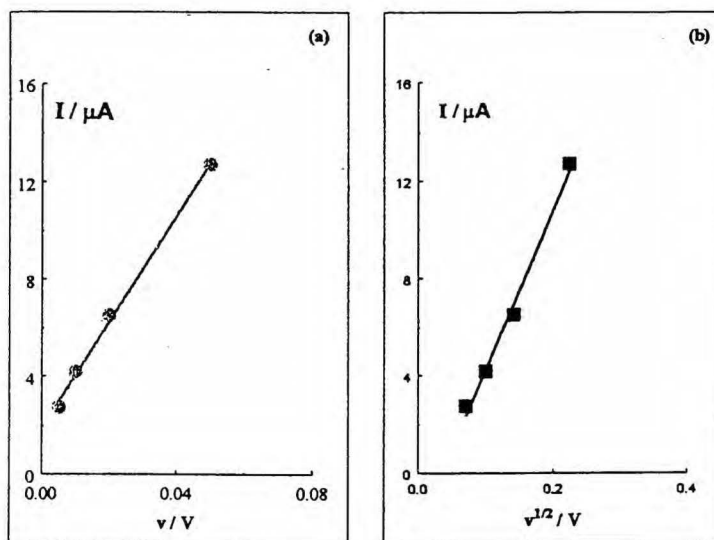
**Rys. 50.** Woltamperometria cykliczna układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ v s}^{-1}$ . Dodatkowo pokazano dziesięciokrotne powiększenie obszaru „falki”. E vs.  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Podobny kształt krzywych woltamperometrycznych na polikrystalicznym złocie obserwował Gonzales i współpracownicy w roztworach wodorotlenku sodu [99], jednak nie analizowali charakterystycznego obszaru w pobliżu powierzchniowego utleniania złota. Zależności natężenia prądu „falki” od szybkości polaryzacji i od pierwiastka szybkości polaryzacji pokazane są na Rys. 53 - 54. W obydwu przypadkach obserwuje się zależności liniowe, jednak w przypadku obydwu wodorotlenków współczynnik korelacji jest bliższy

jedności dla zależności od szybkości polaryzacji i tę zależność należy uważać za prawdziwą. Liniowa zależność prądu od szybkości polaryzacji wskazuje na procesy zachodzące na powierzchni elektrody.



Rys. 53. Natężenie prądu tzw. „falki”,  $I$ , w funkcji szybkości polaryzacji,  $v$  (a) i w funkcji pierwiastka szybkości polaryzacji,  $v^{1/2}$  (b), układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TMAOH}$ .  $\text{Au}_{\text{poly}}$ .

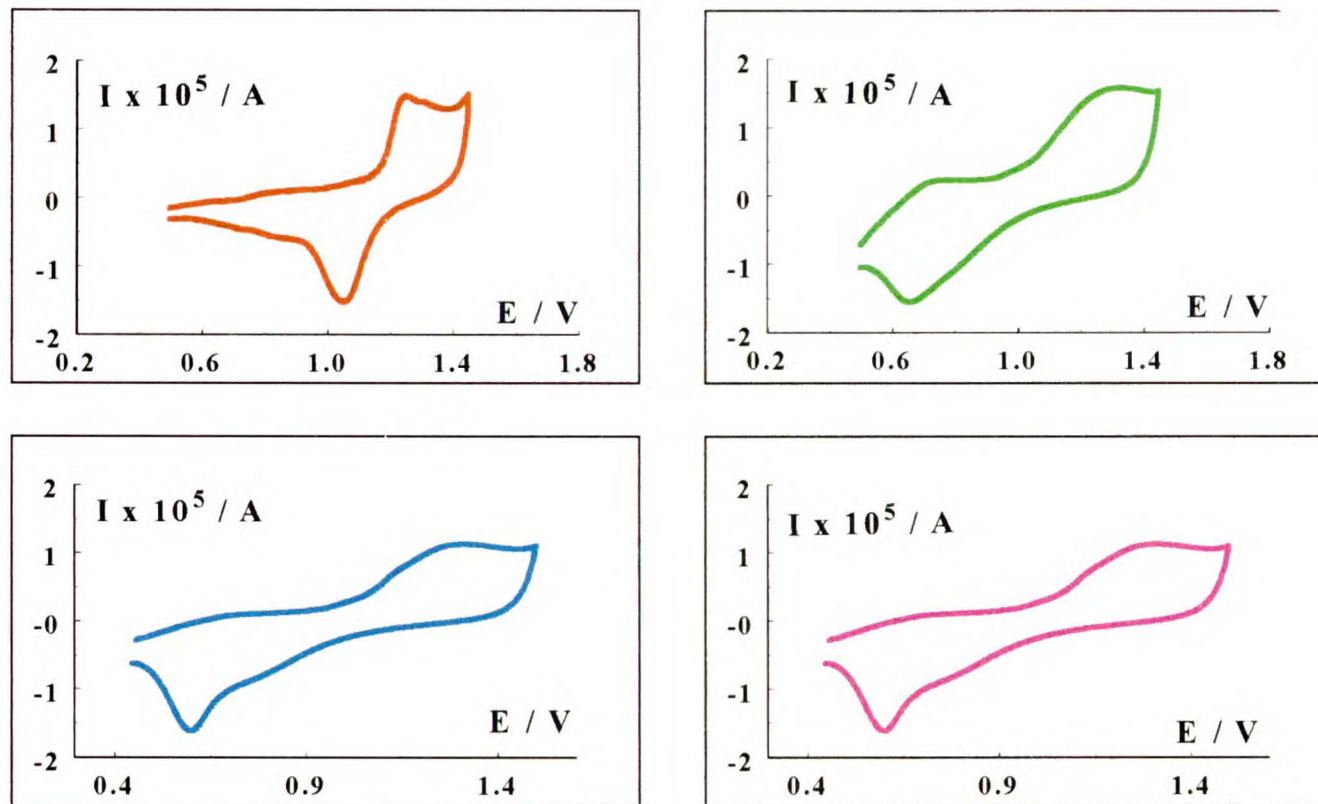


Rys. 54. Natężenie prądu tzw. „falki”,  $I$ , w funkcji szybkości polaryzacji,  $v$  (a) i w funkcji pierwiastka szybkości polaryzacji,  $v^{1/2}$  (b), układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ .

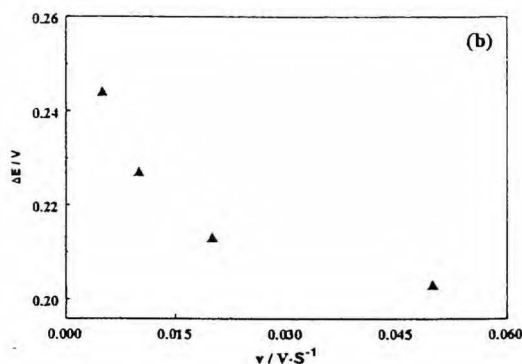
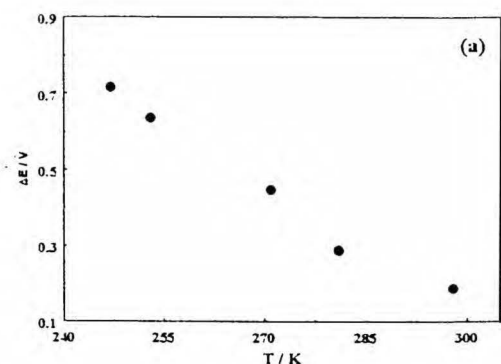
Właściwości granicy faz elektrody złota | elektrolit alkaliczny są opisane w literaturze [98, 100 - 108]. Charakterystyczny sygnał występujący na krzywej woltamperometrycznej (tzw. „falka”) układu  $Au_{poly} | \text{roztwór alkaliczny}$ , obserwowany był również w układzie  $Au_{hkl} | \text{roztwór alkaliczny}$  [101, 106 - 108]. Autorzy prac uważają, że jest to wstępne utlenianie powierzchni elektrody złotej (tzw. prekursor tlenku złota). Wyjaśniają to zjawisko poprzez chemisorpcję anionów  $OH^-$  z częściowym przeniesieniem ładunku [100, 108]. Hipotezę tę potwierdzają bezpośrednio badania optyczne, takie jak pomiary współczynnika odbicia [109] oraz pomiary SERS na polikrystalicznej elektrodzie złotej o wysokim współczynniku szorstkości [110], gdzie obserwuje się sygnały pochodzące od  $AuOH$  przy ok.  $450\text{ cm}^{-1}$  w obszarze tworzenia się prekursora tlenku złota. Przypuszcza się, że katalityczne elektROUTLENIANIE substancji organicznych, np. alkoholi czy aldehydów odbywa się poprzez specyficznie zaadsorbowane aniony hydroksylowe na powierzchni elektrody złotej [103, 108]. Adżić opisał wpływ zaadsorbowanych jonów  $OH^-$  na reakcję redukcji tlenu na monokrystalicznych elektrodach złotych [111].

### 3.2.2. Woltamperometria cykliczna układu $Au_{poly} | (CH_3)_4NOH$ w funkcji temperatury.

Pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej układu  $Au_{poly} | (CH_3)_4NOH \cdot 10H_2O$  zostały wykonane w zakresie temperatur 240 - 300 K, w ciekłym i stałym elektrolicie. Krzywe woltamperometryczne pokazane są na **Rys. 55**. Ze względu na kłopoty z usunięciem resztek tlenu z roztworu, pokazane są fragmenty krzywych, w obszarze których tlen nie ulega reakcjom elektrodowym. Najistotniejszym wnioskiem jest fakt, że w stałym elektrolicie można prowadzić pomiary elektrochemiczne, oraz nie obserwuje się istotnej zmiany po zestaleniu się elektrolitu. Wraz z obniżeniem temperatury obserwuje się zmianę kształtu krzywych, zmniejsza się natężenie prądu pików, oraz zwiększa się ich rozsunięcie potencjałowe. Podobne efekty widoczne są na woltammogramach układu  $Au_{poly} | (CH_3)_4NOH \cdot 10H_2O$  w temperaturze pokojowej podczas zmiany szybkości polaryzacji (**Rys. 56**). Można więc sądzić, że w obu przypadkach obserwowane efekty związane są ze zmianą szybkości transportu.



**Rys. 55.** Woltamperometria cykliczna układu Aupoly |  $(\text{CH}_3)_4\text{NO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  w kilku temperaturach: w cieczy (—) 298 K, (—) 271 K, i w stanie stałym (—) 253 K, (—) 241 K. (E vs. Pd |  $\text{H}_x$ , patrz. **Rys. 31**).

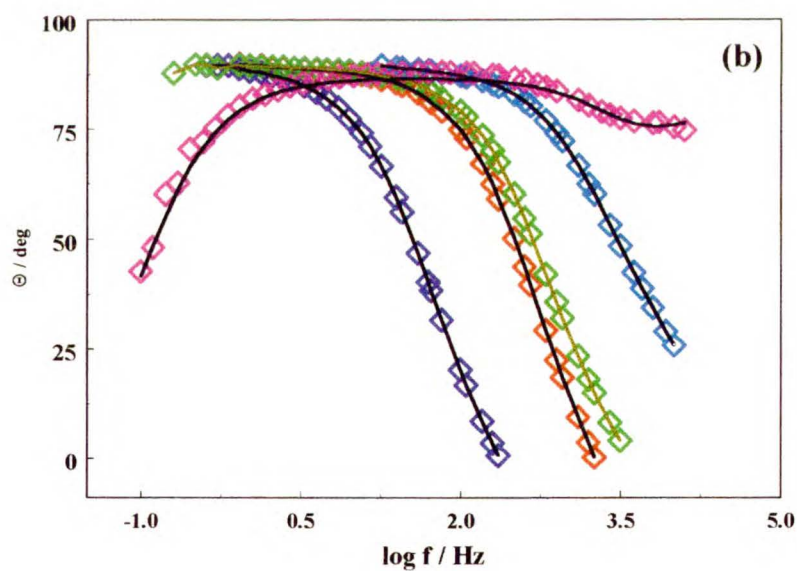
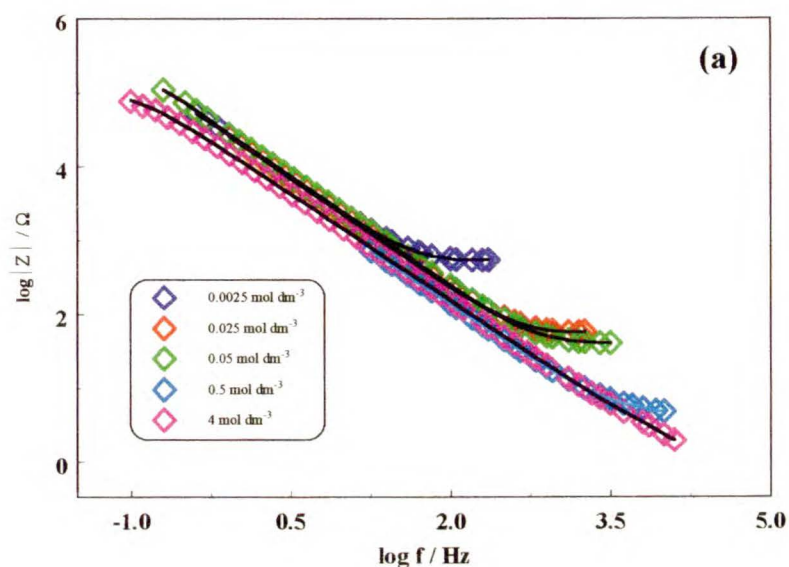


**Rys. 56.** Różnica potencjałów pików katodowego i anodowego w funkcji temperatury układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  przy stałej szybkości polaryzacji,  $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$  **(a)**, różnica potencjałów pików katodowego i anodowego w funkcji szybkości polaryzacji układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  przy stałej temperaturze,  $T = 298 \text{ K}$  **(b)**.

### 3.2.3. Spektroskopia impedancyjna w układzie trójelektrodowym.

Widma impedancyjne układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  dla różnych stężeń wodorotlenku otrzymane przy potencjale z obszaru warstwy podwójnej pokazane są na **Rys. 57**. Ze wzrostem stężenia oporność omowa elektrolitu maleje i całe widmo przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Kąt fazowy osiąga wartość  $90^\circ$ , co jest charakterystyczne dla czystej pojemności. W przypadku największego stężenia widoczne jest obniżenie kąta fazowego w obszarze niskich częstotliwości, co może być związane z procesem faradajowskim. Prawdopodobnie resztki tlenu ulegają redukcji na powierzchni elektrody. Obwód zastępczy układu dla całego zakresu stężeń oprócz najwyższego stężenia odpowiadającego





**Rys. 57.** Wykresy w reprezentacji Bode'go **a)**  $\log |Z|$  i **b)**  $\theta$  względem  $\log f$  układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  w wybranych stężeniach przy potencjale z zakresu warstwy podwójnej ( $-1 \text{ V vs. Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Liniami ciągłymi zaznaczono wykresy pochodzące z symulacji do najlepiej dopasowanych obwodów zastępczych.

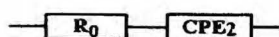
stechiometrycznemu klatratowi w stanie stałym,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , jest bardzo prosty i składa się z dwóch elementów połączonych szeregowo: oporności i elementu stałofazowego, CPE (Rys. 58a). Opór w opisywanym obwodzie zastępczym jest oporem omowym elektrolitu, natomiast CPE opisuje granicę faz elektroda | elektrolit i wyraża się następującym równaniem:

$$Z(\text{CPE}) = \frac{1}{C(i\omega)^\varphi}$$

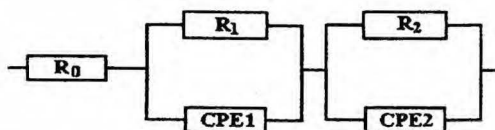
gdzie C jest elementem pojemnościowym, i jest jednostką urojoną ( $i = (-1)^{1/2}$ ),  $\omega$  jest częstotliwością kołową ( $\omega = 2\pi f$ ) i  $\varphi$  jest wykładnikiem ( $0 \leq \varphi \leq 1$ ).

W przypadku najbardziej stężonego roztworu układ zastępczy jest taki sam jak dla fazy stałej (Rys. 58b). Oprócz oporu omowego elektrolitu w obwodzie zastępczym występują dwa podobwoły: elementy z indeksami 1 odpowiadają przewodnictwu elektrycznemu elektrolitu poprzez przestrzeń międzyzarnowe, elementy z indeksami 2 granicę faz elektroda | elektrolit.

(a)



(b)



Rys. 58. Obwody zastępcze układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  przy potencjale z obszaru warstwy podwójnej ( $E = -1 \text{ V E vs. Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) dla wszystkich badanych stężeń (a) dla roztworu o stężeniu  $4 \text{ Mol dm}^{-3}$  (b).

Parametry obwodów zastępczych dla wybranych stężeń przedstawione są w Tabeli 8.

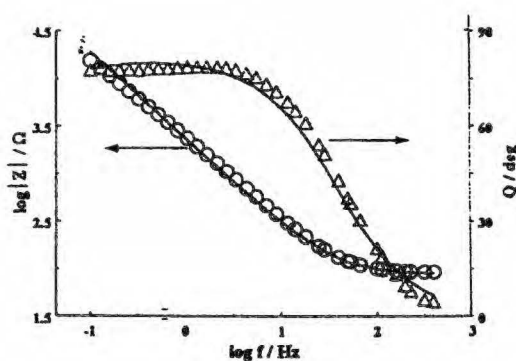
Tabela 8. Parametry najlepiej dopasowanych obwodów zastępczych dla kilku krzywych pokazanych na Rys. 57, błędy poszczególnych elementów podane są w nawiasach,

C [mol dm <sup>-3</sup> ]	0.005	0.5	4
R <sub>0</sub> [Ω]	241.0 (0.21%)	6.12 (0.54%)	0.47 (5.6%)
R <sub>1</sub> [Ω]	-	-	1.81 (8.7%)
C <sub>1</sub> [F]	-	-	6.41×10 <sup>-4</sup> (20.07%)
φ <sub>1</sub>	-	-	0.835 (6.99%)
R <sub>2</sub> [Ω]	-	-	129890 (2.57%)
C <sub>2</sub> [F]	1.74×10 <sup>-6</sup> (0.07%)	1.04×10 <sup>-5</sup> (1.23%)	1.93×10 <sup>-5</sup> (0.67%)
φ <sub>2</sub>	0.994 (0.07%)	0.989% (0.87%)	0.928 (0.13%)
Odchylenie standardowe	0.60%	0.81%	7.01%

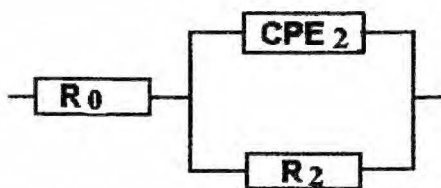
Dla całego zakresu stężeń wartość wykładnika  $\varphi_2$  jest bardzo bliska jedności, co oznacza, że przy potencjale  $E = -1$  V mamy do czynienia z czystą pojemnością

Inny charakter ma widmo impedancyjne układu  $Au_{poly} | (CH_3)_4NOH$  otrzymane przy potencjale „falki” (Rys.59a). W porównaniu z danymi pokazanymi na Rys. 57, kąt fazowy nie osiąga wartości  $90^\circ$ , co może wskazywać na istnienie elementu stałofazowego, CPE. Dla całego zakresu stężeń oprócz najwyższego stężenia dane impedancyjne można opisać obwodem pokazanym na Rys. 59b. W przypadku najbardziej stężonego roztworu układ zastępczy jest taki sam jak dla fazy stałej (Rys. 57b).

(a)



(b)



Rys. 59. Wykresy Bode'go układu  $Au_{poly} | 0.01 \text{ mol dm}^{-3} (CH_3)_4NOH$  otrzymane przy potencjale „falki” ( $-0.085$  V vs.  $Hg | Hg_2SO_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ ). Linia ciągła odpowiada symulacji przeprowadzonej do najlepiej dopasowanego obwodu (a), którego schemat pokazany jest poniżej (b).

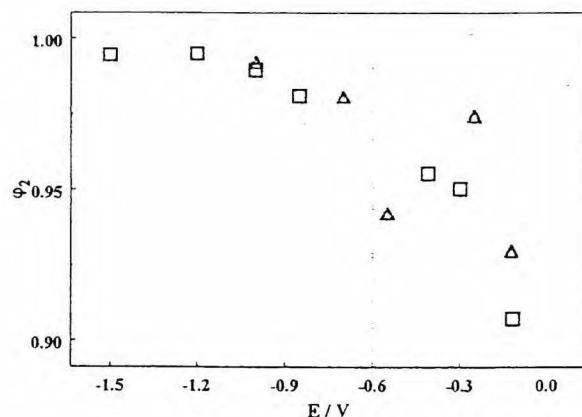
Do widm otrzymanych przy potencjale tworzenia prekursora tlenku złota (z wyjątkiem najbardziej stężonego roztworu) dopasowywany jest trzelementowy obwód Randlesa (Rys. 59b), gdzie  $R_0$  oznacza oporność omową elektrolitu,  $CPE_1$  jest elementem stałofazowym opisujący granicę faz i  $R_1$  jest oporem przeniesienia ładunku. Najlepiej dopasowane parametry tego obwodu zamieszczone są w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Parametry najlepiej dopasowanych obwodów do widm impedancyjnych otrzymanych przy potencjale „falki” dla kilku stężeń. Błędy dla poszczególnych elementów obwodu podane są w nawiasach.

C [mol dm <sup>-3</sup> ]	0.005	0.5	4
R <sub>0</sub> [Ω]	240.0 (0.22%)	6.02 (0.84%)	0.45 (5.8%)
R <sub>1</sub> [Ω]	-	-	1.91 (8.9%)
C <sub>1</sub> [F]	-	-	6.41×10 <sup>-4</sup> (21.04%)
φ <sub>1</sub>	-	-	0.833 (6.69%)
R <sub>2</sub> [Ω]	300620 (8.65%)	160050 (7.8%)	120870 (2.57%)
C <sub>2</sub> [F]	2.01×10 <sup>-5</sup> (0.75%)	3.66×10 <sup>-5</sup> (1.03%)	7.83×10 <sup>-5</sup> (0.87%)
φ <sub>2</sub>	0.904 (0.47%)	0.891% (0.79%)	0.884 (0.18%)
<b>Odchylenie standardowe</b>	2.60%	3.81%	7.91%

Wartości wykładnika φ<sub>2</sub> są mniejsze od jedności, co może wiązać się zmianami zachodzącymi na powierzchni elektrody [112]. Ponieważ obserwujemy równocześnie skończoną wartość oporności R<sub>2</sub> i obecność elementu stałofazowego, a więc może występować chemisorpcja jonów OH<sup>-</sup> z częściowym przeniesieniem ładunku.

Zmianę wykładnika φ<sub>2</sub> od potencjału ilustruje **Rys. 60**.

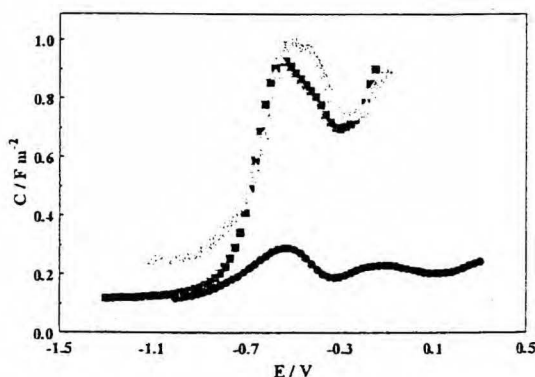


**Rys. 60.** Zależność wykładnika elementu stałofazowego, φ<sub>2</sub>, od potencjału, układu Au<sub>poly</sub> | (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH przy różnych stężeniach elektrolitu: 0.025 mol dm<sup>-3</sup> (Δ) i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> (□). E vs. Hg | Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Od najbardziej ujemnych potencjałów do potencjału wynoszącego około -0.6 V wartości φ<sub>2</sub> są praktycznie równe jedności. Opisywany zakres potencjałów odpowiada doskonałej polaryzacji elektrody, co należy uwzględnić przy analizie wyników pomiarów impedancyjnych.

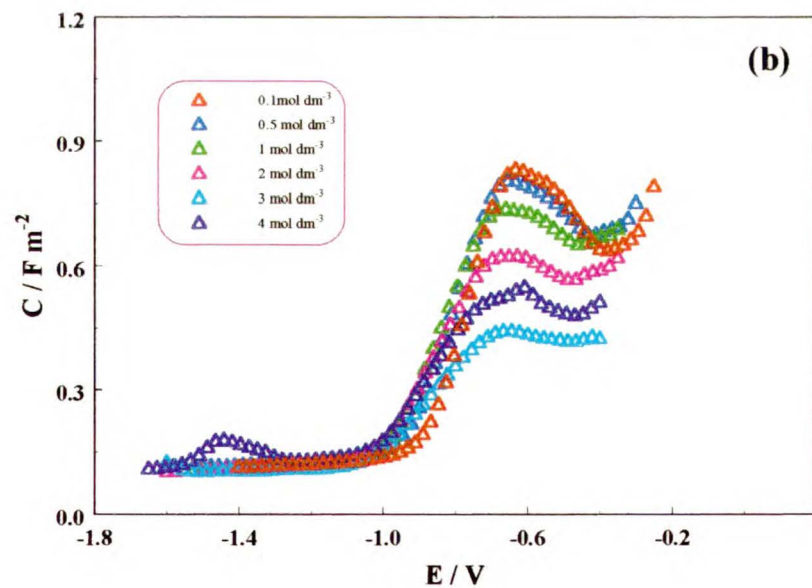
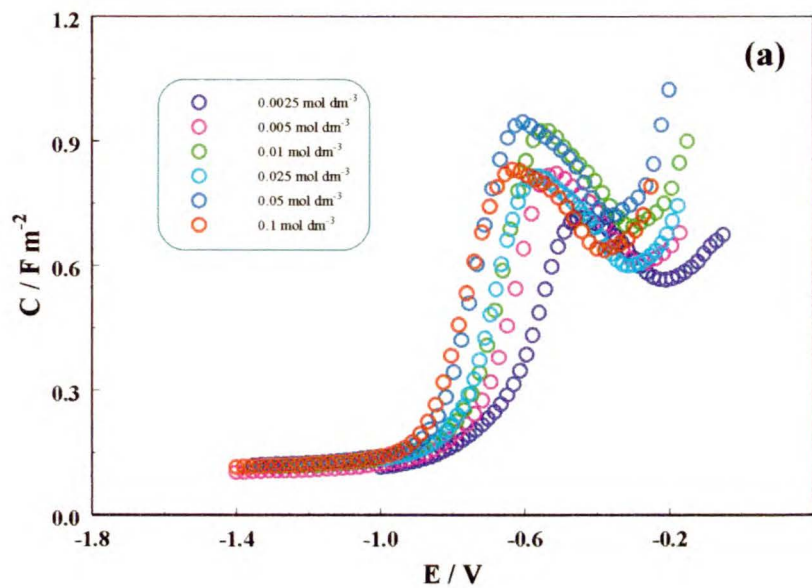
### 3.2.4. Woltamperometria zmiennoprądowa

Krzywe otrzymane metodą woltamperometrii zmiennoprądowej układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  w całym zakresie stężeń pokazane są na **Rys. 61a i b**. Na wszystkich krzywych występuje minimum wartości pojemności, jednak ze względu na swoją wartość i słabą zależność od stężenia nie może być utożsamiane z minimum Gouy-Chappmana nawet w najbardziej rozcieńczonych roztworach. Ze wzrostem stężenia (do  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) rośnie wartość pojemności w maksimum i cała krzywa przesuwana się w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Dla bardziej stężonych roztworów wartość pojemności w maksimum maleje i pozostaje w przybliżeniu przy tym samym potencjale. Efekt ten może być związany z tworzeniem struktury elektrolitu. W przypadku najbardziej stężonego roztworu przy najbardziej ujemnych potencjałach widoczny jest wzrost pojemności, który może być związany z reakcją elektrodową. Prawdopodobnie resztki tlenu, niemożliwe do usunięcia ulegają redukcji na elektrodzie. Wszystkie krzywe przy skrajnie ujemnych polaryzacjach mają wspólny początek, wartość pojemności w tym obszarze jest praktycznie stała (**Tabela 10**). Dla porównania wykonano metodą woltamperometrii zmiennoprądowej badania dwóch układów:  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$  i  $\text{Au}_{\text{poly}} | \text{KOH}$ . Nadchloran tetrametyloamoniowy ma wspólny kation z wodorotlenkiem tetrametyloamoniowym, natomiast wodorotlenek potasu wspólny anion. Okazuje się, że wartość pojemności przy skrajnie ujemnych polaryzacjach zależy od rodzaju kationu, natomiast nie zależy od rodzaju anionu (**Rys. 62**). Natomiast wartość pojemności w maksimum zależy od rodzaju anionu.



**Rys. 62.** Krzywe pojemnościowe otrzymane metodą woltamperometrii zmiennoprądowej na polikrystalicznej elektrodzie złotej w różnych roztworach:  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  TAMP ( $\bullet$ ),  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  TMAOH ( $\blacksquare$ ),  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  KOH ( $\cdots$ ).





**Rys. 61.** Krzywe pojemnościowe układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  w funkcji stężenia od  $0.0025$  do  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  **(a)** i od  $0.1$  do  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  **(b)** ( $E$  vs.  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ).



Dla krzywej otrzymanej w roztworze nadchloranu tetrametyloamoniowego minimum obserwowane przy potencjale  $-0.326$  V jest minimum Gouy-Chappmana. Potencjał  $-0.326$  V jest potencjałem zerowego ładunku i zgadza się z wartością otrzymaną w układzie  $Au_{poly} | 0.01$  M  $HClO_4$ , która wynosi po przeliczeniu  $-0.327$  V vs.  $Hg | Hg_2SO_4 | 0.5$  mol  $dm^{-3}$   $H_2SO_4$  [113].

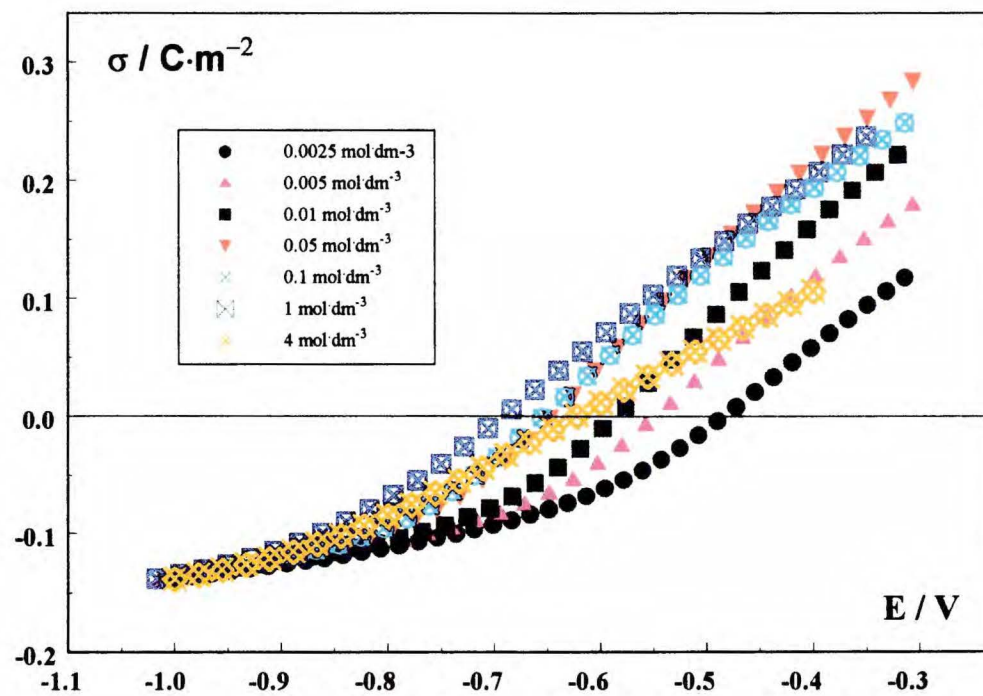
**Tabela 10.** Pojemność przy skrajnie ujemnych polaryzacjach dla różnych stężeń wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAOH), wodorotlenku potasu (KOH) i nadchloranu tetrametyloamoniowego (TMAP).

Związek	Stężenie [mol·dm <sup>-3</sup> ]	C [F·m <sup>-2</sup> ]
TMAOH	0.005	0.101
	0.01	0.116
	0.05	0.118
	0.1	0.114
	0.5	0.115
	1	0.105
	2	0.102
	4	0.106
KOH	0.005	0.247
	0.5	0.246
TMAP	0.005	0.114
	0.01	0.112

### 3.2.5. Zależność ładunku od potencjału.

Wyznaczenie wartości potencjału zerowego ładunku dla polikrystalicznej elektrody złotej w roztworze nadchloranu tetrametyloamoniowego oraz te same wartości pojemności przy skrajnie ujemnych polaryzacjach dla  $(CH_3)_4NOH$  i  $(CH_3)_4NClO_4$  pozwalają otrzymać zależność ładunku od potencjału. Całkując krzywe pojemnościowe,  $C = f(E)$ , otrzymane w układzie  $Au_{poly} | (CH_3)_4NOH$  otrzymujemy krzywe zależności ładunku od potencjału,  $\sigma = f(E)$  (Rys. 63). Całkowanie przeprowadzono metodą Simpsona ze stałym krokiem  $\Delta E = 0.0222$  V. Pierwsze całkowanie przeprowadzono dla krzywej pojemnościowej otrzymanej w roztworze  $(CH_3)_4NClO_4$  od potencjału zerowego ładunku ( $E_{pzc}$ ) do potencjału  $-1$  V ( $E$ ):

$$\sigma_{-1} = \int_{E_{pzc}}^E C dE$$



**Rys. 62** Gęstość ładunku w zależności od potencjału układu  $\text{Au}_{\text{poly}} | (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  dla wybranych stężeń ( $E$  vs.  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Wartość  $\sigma_{-1}$  jest stałą w całkowaniu krzywych pojemnościowych otrzymanych dla roztworów  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Całkowanie przeprowadzono w zakresie potencjałów (-1 V; -0.3 V), w którym wartość wykładnika  $\varphi_2$  jest nieznacznie mniejsza od jedności ( $0.95 \leq \varphi_2 \leq 1$ ).

$$\sigma_E = \sigma_{-1} + \int_{E_1}^{E_2} C dE$$

Opisywana metoda pozwala na wyznaczenie potencjałów zerowego ładunku dla polikrystalicznej elektrody złotej w roztworach wodorotlenku tetrametyloamoniowego (Tabela 11).

**Tabela 11.** Potencjał zerowego ładunku dla różnych stężeń  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ .

Stężenie [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	pzc
0.0025	-0.49
0.005	-0.54
0.01	-0.59
0.025	-0.60
0.05	-0.65
0.1	-0.66
0.5	-0.60
1	-0.67
2	-0.67
3	-0.60
4	-0.62

Dla najbardziej rozcieńczonego roztworu  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  wartość pzc jest bardziej ujemna niż w przypadku  $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$  i ze wzrostem stężenia przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych, co jest charakterystyczne dla specyficznej adsorpcji anionu. Dla roztworów o stężeniach większych niż  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  wartości pzc zmieniają się niesystematycznie, co może być związane z tworzeniem struktury w roztworze.

## Podsumowanie

Silna adsorpcja jonów  $\text{OH}^-$  na polikrystalicznej elektrodzie złotej występuje w szerokim zakresie potencjałów zależnym od stężenia. Przy najbardziej ujemnych potencjałach jony  $\text{OH}^-$  desorbują i nie są obecne na powierzchni elektrody. Wartości pojemności przy skrajnie ujemnych polaryzacjach zależą od rodzaju kationu, a nie zależą od jego stężenia. Granica faz elektroda | roztwór alkaliczny przy najbardziej ujemnych potencjałach może być opisana prostym obwodem zastępczym składającym się z szeregowo połączonym opornikiem (oporność omowej elektrolitu) i kondensatora (pojemność warstwy podwójnej). W zakresie potencjałów, gdzie występuje adsorpcja jonów  $\text{OH}^-$ , granica faz elektroda | roztwór alkaliczny wykazuje właściwości elementu stałofazowego, CPE, z wykładnikiem  $\varphi$  zależnym od potencjału. „Falka” występująca na woltammogramie w układzie  $\text{Au}_{\text{poly}} | \text{roztwór alkaliczny}$  związana jest z chemisorpcją jonów  $\text{OH}^-$  z częściowym przeniesieniem ładunku.

## IV Streszczenie

Wynikiem pracy jest zbadanie właściwości elektrochemicznych klatratowych hydratów wodorotlenku tetrametyloamoniowego i soli tetraalkiloamoniowych, które wraz z opisanymi w literaturze klatratowymi hydratami kwasów [1 – 3] tworzą nową grupę wśród elektrolitów stałych.

Przewodnictwo badanych elektrolitów o energii aktywacji w zakresie 0.17 – 0.62 eV, jest wystarczające do prowadzenia w nich badań elektrochemicznych i zależy od składu i struktury elektrolitu. Wśród tych elektrolitów  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  i  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  są najlepszymi przewodnikami, a przewodnictwo ich jest lepsze niż klatratowych hydratów kwasów [22, 24] i porównywalne z dobrze znanymi przewodnikami protonowymi takimi jak  $\beta$ -alumina czy Nafion® [83]. Najslabiej przewodzący hydrat, fluorek tetrabutylamoniowy  $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}\cdot 32\text{H}_2\text{O})$ , jest lepszym przewodnikiem niż lód. Wartości energii aktywacji pozwalają zaliczyć hydraty wodorotlenku tetrametyloamoniowego do grupy przewodników superjonowych, a hydraty soli tetraalkiloamoniowych do normalnych przewodników jonowych.

Granica faz polikrystaliczna elektroda złota | elektrolit wykazuje charakter elementu stałofazowego, CPE, z parametrami zależnymi od składu elektrolitu, struktury i temperatury, w stanie ciekłym i stałym klatratowego hydratu zawierającego kation tetrametyloamoniowy. W szerokim zakresie stężeń, od 0.0025 do 4 mol dm<sup>-3</sup> (najbardziej stężony roztwór tworzy stechiometryczny hydrat  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), CPE jest równoważne pojemności warstwy podwójnej dla potencjałów bardziej ujemnych niż -0.6 V vs. Hg | Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jest to obszar elektrody doskonale polaryzowalnej. Przy skrajnie ujemnych potencjałach pojemność warstwy podwójnej zależy od rodzaju kationu i nie zależy od jego stężenia.

W szerokim zakresie stężeń i potencjałów obserwuje się silną adsorpcję jonów OH<sup>-</sup> na polikrystalicznej elektrodzie złotej.

Wyniki pracy zostały przedstawione w siedmiu publikacjach [64 – 70], w tym sześć w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz na osiemnastu konferencjach międzynarodowych i czterech krajowych.

## V Literatura

- [1] U. Stimming in M. P. Soriaga (ed), *Electrochemical Surface Science*, ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 275.
- [2] Z. Borkowska and U. Stimming in J. Lipkowski and P. N. Ross (eds), *Structure of Electrified Interfaces*, VCH, New York, 1993, p. 277.
- [3] S. Aschrafi-Mhabadi, M. Cappadonia and U. Stimming, *Solid State Ionics*, 1994, 70-72, 311.
- [4] D. Mootz and R. Seidel, *J. Incl. Phenom.* 1990, 8, 139.
- [5] J. Lipkowski, *Structure of Clathrates, Annual Reports*, Section C Vol. 92, 307 The Royal Society of Chemistry.
- [6] K. S. Alber, J. A. Cox, P. Kulesza, *Electroanalysis*, 1997, 9, 97.
- [7] M. Liu, S. J. Visco, L. C. DeLonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 2570.
- [8] K. M. Manes, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 118, 10609.
- [9] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN, Warszawa 1984.
- [10] H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1948, 70, 61.
- [11] S. L. Miller, *Physics and Chemistry of Ice*, Eds., F. Whalley, S. J. Jones, and L. W. Gold, Royal Society of Canada, Ottawa, 1973.
- [12] G. A. Jeffrey, *Inclusion Compounds*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol, Academic Press London, 1984, vol. 1, ch. 5, pp 135 - 190.
- [13] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature*, 1987, 325, 135
- [14] D. Mootz, E. J. Oellers and M. Wiebke, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1200.
- [15] G. Masherpa, *Rev. Chim. Min.*, 1965, 2, 379.
- [16] *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Paris)*, 1953, 236, 1579.
- [17] R. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1231.
- [18] R. K. McMullan, M. Bonamico, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 3295.
- [19] J. W. McLean, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 414.
- [20] Yu. Dyadin, K. A. Udachin, *J. Incl. Phenom.* 1984, 2, 61.
- [21] L. A. Gaponenko, S. F. Solodnikov, *Zh. Strukt. Khim.* 1984, 25, 175.



- [22] Yu. Dyadin, K. A. Udachin, *Zh. Strukt. Khim.* 1987, 28, 75.
- [23] S. F. Solodnikov, T. M. Polyanskaya et al., *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1979, 247, 357.
- [24] U. Stimming, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150, 125.
- [25] U. Frese, T. Iwasita, W. Schmickler, U. Stimming, *J. Phys. Chem.*, 1989, 89, 1059.
- [26] M. Cappadonia and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 300, 235.
- [27] N. Alonso-Vante, H. Colell, U. Stimming, H. Tributsch, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 7381
- [28] Z. Borkowska, M. Cappadonia and U. Stimming, *Electrochim. Acta.*, 1992, 37, 565.
- [29] Z. Borkowska, K. Tellefsen, U. Stimming, Paper 541, „*Extended Abstracts of 174th Meeting of the Electrochemical Society*”, Atlanta, 1988.
- [30] M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov, U. Stimming, *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 7672.
- [31] T. H. Huang, E. Davis, U. Frese and U. Stimming, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6874.
- [32] D. Mootz, M. Wiebke, *Z. Kristallogr.*, 1985, 170, 194.
- [33] D. Grahame, *Z. Electrochem.* 1955, 59, 740.
- [34] R. Parsons, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 176C.
- [35] D. Gouy, C. R., 1910, 149, 654. L. Chaapman, *Phil. Mag.*, 19931, 25, 475.
- [36] L. Blum, *Adv. Chem. Phys.*, 1990, 78, 171.
- [37] W. Schmickler, D. Henderson, *Progr. Surf. Sci.*, 1986, 22, 325.
- [38] S. Amokrane, J. P. Badiali, „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 22, B. E. Conway, J. O'M Bockris, R. E. White, eds. Plenum, New York, 1992, 5, 1.
- [39] R. Payne, *Adv. Electrochem. Eng.*, 1970, 7, 1.
- [40] R. Parsons, *Electrochimica Acta*, 1976, 21, 681.
- [41] W. R. Fawcett, Z. Borkowska, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4861.
- [42] Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 244, 1.
- [43] R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 197, 211.
- [44] R. Guidelli, M. L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 250, 2334.
- [45] S. Amokrane, J. P. Badiali, , *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 266, 21.
- [46] J. Stafiej, D. Di Caprio, J. P. Badiali, *J. Chem. Phys.* 1998, 109. 3607.
- [47] Z. Borkowska, J. Stafiej, J. P. Badiali, Procidings on the Symposium on Electrochemical Double Layer, C. Korzeniowski, B. E. Conway (eds.), The Electrochemical Society Inc., Penington NY, 1997, p. 120.

- [48] E. M. Stuve, K. Bange i J. K. w *Trends in Interfacial Electrochemistry*, A. F. Silva red., Reidel, Dordrecht 1986, str. 255.
- [49] F. T. Wagner i T. E. Moylan, *Surf. Sci.*, 1987, 182, 125.
- [50] P. A. Thiel i T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.*, 1987, 7, 211.
- [51] A. M. Brodsky, L. I. Daikhin i M. I. Urbakh, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 171, 1.
- [52] D. M. Kolb i D. A. Scherson, Proc. IX Int. Conf. and V. Int. Conf. on Solid Surf., wyd. J. L. De Segovia, Madrid, 1983.
- [53] A. Hamelin, S. Röttgermann, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 230, 281.
- [54] D. Dinan, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 1662.
- [55] R. K. MaMullan, T. C. W. Mak i G. A. Jeerey, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 2338.
- [56] W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 960.
- [57] C. I. Ratcliffe, S. K. Garg i D. E. Davidson, *J. Incl. Phenom.* 1990, 8, 159.
- [58] Z. P. Zagórski, *Chem. Phys. Lett.* 1985, 115, 507.
- [59] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 355.
- [60] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa, *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 906.
- [61] J. R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, 1987, Ch. 1.
- [62] J. G. Ives, G. J. Janz, *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1961.
- [63] M. J. Chen, *Master's Thesis*, 1989, Columbia University, New York.
- [64] Z. Borkowska, A. Tymosiak, M. Opałło, *Polish J. Chem.*, 1994, 68, 1161.
- [65] M. Opałło, Z. Borkowska, P. Żółtowski, A. Tymosiak, *Solid State Phenom.*, 1994, 39-40, 321.
- [66] M. Opałło, A. Tymosiak, Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 387, 47
- [67] M. Opałło, A. Tymosiak i Z. Borkowska, Materiały V Krajowego Sympozjum „Przewodniki Szybkich Jonów”, Grybów, 09.09.1995, str. 27.
- [68] Z. Borkowska, A. Tymosiak, M. Opałło, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 406, 107.
- [69] M. Opałło, A. Tymosiak-Zielińska, Z. Borkowska, *Solid State Ionics*, 1997, 97, 247.
- [70] Z. Borkowska, M. Opałło, A. Tymosiak-Zielińska, P. Żółtowski, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 134, 67.

- [71] N. Bonanos, B. C. H. Steele and E. P. Butler in, J. R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, 1987, Ch. 4.
- [72] J. P. Bauerlee, *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30, 3657.
- [73] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [74] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, 1993, 22, 111.
- [75] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 364, 111.
- [76] W. R. Fawcett, Z. Kovacova, A. J. Motheo and C. A. Foss, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 326, 91.
- [77] Z. Borkowska, G. Jarzabek, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 353, 1.
- [78] E. D. Bidoia, L. O. S. Bulheos and R. Cc. Rocha-Filho, *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 763.
- [79] D. Dobos, *Electrochemical Data*, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
- [80] T. Dippel, K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 1991, 46, 3.
- [81] Z. Borkowska, U. Frese, E. Kriegsmann, U. Stimming, M. Gaviish, K. J. Adamic, S. G. Greensbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991, 95, 1033.
- [82] P. Colomban (Ed.), *Proton Conductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, Preface.
- [83] P. Colomban, A. Novak, in P. Colomban (Ed.) .), *Proton Conductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, Ch. 3.
- [84] M. Opałło, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 411, 145.
- [85] M. Opałło, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 399, 169.
- [86] M. Opałło, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 418, 91.
- [87] S. K. Tolpadi, S. Chandra, S. A. Hashmi, *Solid State Ionics*, 1986, 18 - 19, 1008.
- [88] S. Chandra, S. K. Tolpadi, S. A. Hashmi, *Ccondens. Matter*, 1989, 1, 9101.
- [89] E. A. Ukshe, L. S. Leonova, A. I. Korosteleva, *Solid State Ionics*, 1989, 36, 219.
- [90] K. Tolpadi, S. Chandra, S. A. Hashmi, *Solid State Ionics*, 1989, 36, 1008.
- [91] D. R. Balasubramanian, S. V. Bhat, *Solid State Ionics*, 1991, 48, 271.
- [92] D. J. Jones, J. Rozière, in P. Colomban (Ed.) .), *Proton Conductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, Ch. 2.
- [93] A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov, A. Popov, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 145, 225.
- [94] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 431, 1.

- [95] A. Hamelin, Z. Borkowska, J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 189, 85.
- [96] S. Bourkane, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 1023.
- [97] B. Piel, P. K. Wrona, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 388, 127.
- [98] H. Aangerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochim. Acta*, 1986, 8, 1051.
- [99] J. Gonzales-Velasco, J. Heitbaum, *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1974, 54, 147.
- [100] H. Aangerstein-Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 100, 185.
- [101] S. Štrbac, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 403, 169.
- [102] S. Štrbac, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 249, 291.
- [103] L. D. Burke, V. J. Cunnane, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 210, 69.
- [104] S. Štrbac, N. A. Anastasijević, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323, 179.
- [105] A. Hamelin, M. J. Sotomayor, F. Silva, Si-Chung Chang, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 249, 291.
- [106] S. Štrbac, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 337, 355.
- [107] N. A. Anastasijević, S. Štrbac, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240, 239.
- [108] R. Cordova, M. E. Martins, A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 1172.
- [109] C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, J. Leceour, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 106, 185.
- [110] J. Desilvestro, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 209, 377.
- [111] M. Marković, R. R. Adžić, V. B. Vešović, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 165, 105.
- [112] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 364, 111.
- [113] Z. Borkowska, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 312, 237.

B 336/93





Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.336/1999



00000000275033