

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Justyna Jędraszko

**Wytwarzanie nadtlenu wodoru i wodoru na granicy
faz ciecz|ciecz z wykorzystaniem metalocenów
jako donorów elektronów**

Praca doktorska wykonana w ramach
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

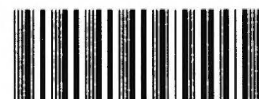
K-g-175, A-21-7, A-21-8, K-g-161

Promotor: prof. dr hab. Marcin Wojciech Opałło
Promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech Adamiak

Warszawa, październik 2017

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.499/17



90000000200953

<http://rcin.org.pl>



B 499/17

PODZIĘKOWANIA

Serdecznie dziękuję:

prof. dr. hab. Marcinowi Opalło

za nadanie kierunku moim badaniom, cenne uwagi, pomocne wskazówki, życzliwość przy powstawaniu pracy doktorskiej oraz wieloletnią współpracę

dr. inż. Wojciechowi Adamiakowi

za opiekę naukową, wprowadzenie mnie w tematykę ciekłych układów dwufazowych, nieocenioną pomoc przy wyprowadzeniach termodynamicznych, wielogodzinne rozmowy naukowe oraz wieloletnią współpracę

dr. inż. Wojciechowi Nogali

za wprowadzenie mnie w tematykę skaningowej mikroskopii elektrochemicznej, cenne uwagi, owocne dyskusje naukowe oraz wieloletnią współpracę

dr Annie Celebańskiej

za wieloletnią przyjaźń, nieocenione wsparcie w każdej dziedzinie życia oraz owocne dyskusje naukowe

mgr Oldze Annie Krysiak

za współpracę, pozytywną energię i miłą atmosferę

dr inż. Ewie Roźnieckiej, dr hab. inż. Joannie Niedziółce- Jönsson

i dr. Adamowi Leśniewskiemu

za pomoc i wsparcie w wielu aspektach życia i pracy

dr. hab. Martinowi Jönsson-Niedziółce

za symulacje komputerowe wykonane za pomocą programu COMSOL oraz współpracę

prof. dr. Güntherowi Wittstock

za pomoc oraz cenne wskazówki podczas mojej wizyty na Uniwersytecie Carla von Ossietzky w Oldenburgu

dr. Saustinowi Dongmo

za pomoc w pomiarach wykonanych mikroskopem fluorescencyjnym

mgr. Mateuszowi Gocyle

za pomoc w pomiarach wykonanych w układach RTIL|woda

Wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom (byłym i obecnym) z Zakładu Procesów Elektrodowych

za miłą atmosferę, codzienną współpracę oraz wsparcie w różnych dziedzinach życia

mgr. Rafałowi Kaliszowi

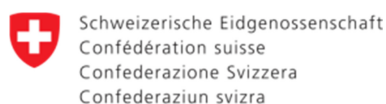
za nieocenione wsparcie, miłość i dużo cierpliwości, które okazał mi w trakcie pisania niniejszej pracy

Moim Rodzicom, Rodzinie i Przyjaciołom

za pomoc i wsparcie

PODZIĘKOWANIA

Praca doktorska częściowo finansowana była z projektów:



Konfederacja Szwajcarska

**PROJEKT PSPB – 035/2010 ELEKTROKATALIZA NA
MIKROKROPLACH WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ SZWAJCARIĘ
W RAMACH SZWAJCARSKIEGO PROGRAMU WSPÓŁPRACY
Z NOWYMI KRAJAMI CZŁONKOWSKIMI UNII EUROPEJSKIEJ.**

www.swiss.opi.org.pl

Nanotechnology, Biomaterials and Alternative Energy Source for ERA integration
FP7-REGPOT-CT-2011-285949-NOBLESSE



STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było lepsze zrozumienie mechanizmów reakcji i znalezienie nowych układów do wytwarzania H_2 i H_2O_2 na granicy dwóch niemieszających się cieczy z wykorzystaniem metallocenów jako donorów elektronów. Fazą organiczną był roztwór dekametyloferrocenu lub dekametylorutenocenu. Jako fazę wodną wykorzystano roztwór kwasu chlorowego (VII). W przypadku wytwarzania H_2 , faza wodna zawierała dodatkowo tetrakis(pentafluorofenylo)boran litu. Sól ta ułatwia przeniesienie protonów z fazy wodnej, do fazy organicznej.

Proces wytwarzania H_2 prowadzono w układach 1,2-dichloroetan|woda oraz α,α,α -trifluorotoluen|woda. Wytwarzanie H_2 prowadzono w warunkach beztlenowych po przeniesieniu protonów z fazy wodnej do fazy organicznej. Następnie, w fazie organicznej protony zredukowane były do H_2 przez dekametyloferrocen bądź dekametylorutenocen. W drugim przypadku, proces zachodził pod wpływem światła białego.

Wytwarzanie H_2O_2 badano w układach: 1,2-dichloroetan|woda, α,α,α -trifluorotoluen|woda, eter 2-nitrofenylooktylowy|woda czy ciecz jonowa|woda. Wytwarzanie H_2O_2 zachodzi, analogicznie do wytwarzania H_2 , homogenicznie w fazie organicznej po wcześniejszym przeniesieniu protonów, jak również heterogenicznie na granicy faz ciecz|ciecz. Proces prowadzono z wykorzystaniem dekametyloferrocenu jako donora elektronów w obecności O_2 .

W celu określenia mechanizmów wytwarzania H_2 i H_2O_2 , prowadzono także badania przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz|ciecz. Podczas redukcji protonów i tlenu metalloceny utleniają się jednoelektronowo, a tym samym w fazie organicznej wytwarzany jest ładunek dodatni, który musi być zubożony poprzez przeniesienie jonów przez granicę faz ciecz|ciecz. W układach z rozpuszczalnikami molekularnymi zachodziło przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej. W przypadku cieczy jonowych, obserwowano również przeniesienie ich kationów do fazy wodnej. Kationy metallocenów pozostawały natomiast w fazie organicznej. W celu poprawienia wydajności i zapewnienia ciągłości procesów wytwarzania H_2 i H_2O_2 , w wybranych układach dwufazowych, prowadzono elektrochemiczną regenerację metallocenów.

W pracy wykorzystano techniki woltamperometryczne, potencjometryczne, skaningową mikroskopię elektrochemiczną, mikroskopię fluorescencyjną oraz spektroskopię UV-Vis. Otrzymane wyniki badań poszerzają wiedzę na temat wytwarzania H_2 i H_2O_2 w układach dwufazowych ciecz|ciecz, pozostając w zakresie badań podstawowych. W przyszłości mogą być wykorzystane w badaniach stosowanych.

ABSTRACT

The purpose of this work was to better understand the reaction mechanisms and to find new systems for generation H_2 and H_2O_2 at the interface between two immiscible electrolyte solutions with metallocenes as electron donors. An organic phase was a solution of decamethylferrocene or decamethylruthenocene. An aqueous phase was a solution of perchloric acid. For H_2 production, the aqueous phase additionally contained lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate. This salt allows the transfer of protons from the aqueous phase to the organic phase.

The H_2 generation was carried out in 1,2-dichloroethane|water and α,α,α -trifluorotoluene|water biphasic systems. H_2 generation occurs under anaerobic conditions after the transfer of protons from the aqueous phase to the organic phase. Then, in the organic phase, the protons were reduced to H_2 by decamethylferrocene or decamethylruthenocene. In the latter case, the process occurs under the white light illumination.

H_2O_2 generation was performed in: 1,2-dichloroethane|water, α,α,α -trifluorotoluene|water, 2-nitrophenyloctyl ether|water and ionic liquid|water biphasic systems. Analogically to H_2 evolution, the generation of H_2O_2 occur homogeneously in the organic phase, after proton transfer from the aqueous to the organic electrolyte or heterogeneously at liquid|liquid interface. The process was carried out using decamethylferrocene as an electron donor under aerobic conditions.

To determine the mechanisms of H_2 and H_2O_2 generation in liquid|liquid biphasic systems, ion transfer processes have been also studied. During reduction of protons and oxygen, metallocenes are oxidized to their cations, and thus a positive charge is generated in the organic phase, which must be neutralized by transfer of ions across the liquid|liquid interface. In systems with molecular solvents the anions were transferred from the aqueous to the organic phase. In the case of ionic liquids, the transfer of their cations into the water phase has been observed. Metallocene cations remained in the organic phase. In order to improve the efficiency and ensure the continuity of H_2 and H_2O_2 generation, electrochemical regeneration of electron donors was investigated in selected systems.

H_2 and H_2O_2 generation were studied by: voltammetric and potentiometric techniques, scanning electrochemical and fluorescence microscopy, UV-Vis spectroscopy. The results of the experiments expand the knowledge of H_2 and H_2O_2 generation in biphasic liquid systems remaining within the basic research. In the future these results may be helpful in applied research.

Spis treści

Wykaz skrótów	VII
Wstęp i cel pracy	XI
Część literaturowa.....	2
1. Elektrochemia na granicy faz ciecz ciecz	1
1.1 Struktura granicy faz ciecz ciecz.....	1
1.2 Równowagi na granicy faz ciecz ciecz.....	4
1.3 Polaryzacja granicy faz ciecz ciecz	5
1.3.1 Idealnie niepolaryzowalna granica faz ciecz ciecz.....	5
1.3.2 Idealnie polaryzowalna granica faz ciecz ciecz.....	6
1.4 Reakcje przeniesienia ładunku przez granicę faz ciecz ciecz.....	6
1.4.1 Proste przeniesienie jonu.....	6
1.4.2 Ułatwione przeniesienie jonu.....	7
1.4.3 Przeniesienie elektronu	9
1.5 Metody badawcze przeniesienia ładunku przez granicę faz ciecz ciecz	10
1.5.1 Czteroelektrodowy układ do pomiarów na granicy faz ciecz ciecz.....	10
1.5.2 Elektrody trójfazowe.....	12
1.5.3 Elektrody pokryte cienką warstwą cieczy	17
1.5.4 Pastowe elektrody węglowe	18
1.5.4.1 Wytwarzanie.....	18
1.5.4.2 Elektrochemia na granicy faz ciecz ciecz.....	19
Bibliografia	20
2. Wytwarzanie wodoru w układach dwufazowych ciecz ciecz.....	23
2.1 Wstęp.....	23
2.2 Otrzymywanie H ₂	23
2.3 Zastosowanie H ₂	25
2.4 Mechanizm wytwarzania H ₂ w układach dwufazowych ciecz ciecz oraz badanie przebiegu reakcji.....	27
2.5 Wpływ nano- i mikrostruktur umieszczonych na granicy faz ciecz ciecz na wytwarzanie H ₂ ..	30
2.6 Podsumowanie	33
Bibliografia	34
3. Wytwarzanie nadtlenu wodoru w układach dwufazowych ciecz ciecz.....	36
3.1 Wstęp.....	36
3.2 Otrzymywanie H ₂ O ₂	36
3.3 Zastosowanie H ₂ O ₂	38

3.4 Mechanizm wytwarzania H ₂ O ₂ w układach dwufazowych ciecz ciecz oraz badanie przebiegu reakcji	38
3.5 Wpływ nano- i mikrostruktur umieszczonych na granicy faz ciecz ciecz na wytwarzanie H ₂ O ₂	45
3.6 Podsumowanie.....	46
Bibliografia.....	47
Część eksperymentalna	49
4. Odczynniki i aparatura.....	51
4.1 Odczynniki	51
4.2 Aparatura	52
4.3 Rozpuszczalniki organiczne i ciecze jonowe	54
Bibliografia.....	59
5. Zastosowane techniki badawcze.....	60
5.1 Woltamperometria cykliczna.....	60
5.2 Chronoamperometria.....	62
5.3 Woltamperometria fali prostokątnej.....	62
5.4 Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna	63
5.5 Spektroskopia UV-Vis.....	69
5.6 Mikroskopia fluorescencyjna	69
Bibliografia.....	71
Prezentacja i dyskusja wyników	73
6. Wytwarzanie wodoru w układach dwufazowych ciecz ciecz	73
6.1 Wytwarzanie H ₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów	73
6.1.1 Czujnik H ₂ w fazie wodnej.....	73
6.1.2 Badanie wytwarzania H ₂ prowadzone za pomocą metody SECM	75
6.1.3 Podsumowanie.....	77
6.2 Wytwarzanie H ₂ w układzie dwufazowym TFT woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów	79
6.2.1 Wyznaczenie potencjału redoks pary DMF ⁺ /DMFc w TFT oraz oszacowanie wartości standardowej energii Gibbsa przeniesienia jonów: H ⁺ , TB ⁻ i ClO ₄ ⁻	79
6.2.2 Wytwarzanie H ₂ w układzie dwufazowym TFT woda.....	83
6.2.3 Podsumowanie.....	89
6.3 Wytwarzanie H ₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów	90
6.3.1 Kolorymetryczne, potencjometryczne oraz woltamperometryczne badanie wytwarzania H ₂	91
6.3.2 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz 1,2-DCE woda.....	93

6.3.3 Badanie regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM.....	95
6.3.4. Podsumowanie	98
Bibliografia	99
7. Wytwarzanie nadtlenku wodoru w układach dwufazowych ciecz ciecz.....	101
7. 1 Wytwarzanie H ₂ O ₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów.....	101
7.1.1 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz 1,2-DCE woda	102
7.1.2 Kolorymetryczne oraz woltamperometryczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	107
7.1.3 Enzymatyczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂ prowadzone za pomocą spektroskopii UV-Vis	108
7.1.4 Enzymatyczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂ prowadzone za pomocą metody SECM.....	109
7.1.5 Badanie regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM.....	111
7.1.6 Podsumowanie	114
7.2 Wytwarzanie H ₂ O ₂ w układzie dwufazowym TFT woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów.....	116
7.2.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	116
7.2.2 Badanie wytwarzania H ₂ O ₂ prowadzone za pomocą metod SECM oraz UV-Vis	117
7.2.3 Fluorescencyjne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	124
7.2.4 Mechanizm reakcji wytwarzania H ₂ O ₂	125
7.2.5 Podsumowanie	126
7.3 Wytwarzanie H ₂ O ₂ w układzie dwufazowym NPOE woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów.....	127
7.3.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	128
7.3.2 Woltamperometryczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	130
7.3.2 Badanie wytwarzania H ₂ O ₂ i regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM.....	135
7.3.3 Podsumowanie	138
7. 4 Wytwarzanie H ₂ O ₂ w układach dwufazowych RTIL woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów.....	139
7.4.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	141
7.4.2 Fluorescencyjne badanie wytwarzania H ₂ O ₂	144
7.4.3 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz RTIL woda.....	146
7.4.3 Badanie wytwarzania H ₂ O ₂ i regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM.....	153
Podsumowanie	159
Bibliografia	160
Podsumowanie i wnioski.....	XIII

Lista publikacji związanych z tematem pracy doktorskiej:	XVI
Lista pozostałych publikacji:.....	XVI
Lista patentów:	XVI

Wykaz skrótów

- ABTS(NH₄)₂ - 2,2'-azino-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) amonu
- ACT - przeniesienie jonu wywołane przez kompleksowanie w fazie wodnej
- BACl - chlorek bis(trifenylofosforanylidylo)amoniowy
- BATB - tetrakis(pentafluorofenylo)boran bis(trifenylofosforanylidylo)amoniowy
- C₁₀mimN(Tf)₂ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-decylo-3-etyloimidazoliowy
- C₄mimN(Tf)₂ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
- C₄mimPF₆ - heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
- C₅H₁₀N_(1,4)N(Tf)₂ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopiperydyny
- C₆mimPF₆ - heksafluorofosforan 1-metylo-3-heksyloimidazoliowy
- C₈mimPF₆ - heksafluorofosforan 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy
- CE - elektroda pomocnicza (*ang.* Counter Electrode)
- CPE - węglowe elektrody pastowe (*ang.* Carbon Paste Electrode)
- 1,2-DCE - 1,2-dichloroetan
- DMFc - dekametyloferrocen
- DMOs - dekametyloosmocen
- DMRc - dekametylorutenocen
- ET - reakcja przeniesienia elektronów
- GC - węgiel szklisty (*ang.* Glassy Carbon)
- HER - reakcja wydzielenia wodoru (*ang.* Hydrogen Evolution Reaction)
- HRP - peroksydaza chrzanowa (*ang.* Horseradish Peroxidase)
- IHP - wewnętrzna warstwa Helmholtza (*ang.* Inner Helmholtz Plane)
- ITIES - granica pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami elektrolitów (*ang.* Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solution)
- KTPBCl - tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu
- LiTB - tetrakis(pentafluorofenylo)boran litu
- LPG - gaz propan butan (*ang.* Liquid Petroleum Gasoline)
- MOFs - związki metaloorganiczne (*ang.* Metal Organic Frameworks)

MTMOS - metylotrimetoksykrzemian

$N_{(1,1,1,4)}N(Tf)_2$ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek butylotrimetyloamoniowy

$N_{(1,4,4,4)}N(Tf)_2$ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek tributylometyloamoniowy

$N_{(1,8,8,8)}N(Tf)_2$ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek metylotrioktyloamoniowy

NaTPB - tetrafenyloboran sodu

NB - nitrobenzen

NMR - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (*ang.* **Nuclear Magnetic Resonance**)

NPOE - eter 2-nitrofenylooktylowy

OCP - potencjału obwodu otwartego

OHP - zewnętrzna warstwa Helmholtza (*ang.* **Outer Helmholtz Plane**)

ORR - reakcja redukcji tlenu (*ang.* **Oxygen Reduction Reaction**)

$P_{(4,4,4,14)}C_6H_4(C_{12}H_{25})(SO_3)$ - dodecylobenzenosulfonian tributylotetradecylofosfoniowy

$P_{(6,6,6,14)}BF_4$ - tetrafluoroboran triheksylo-tetradecylofosfoniowy

$P_{(6,6,6,14)}C_9H_{19}CO_2$ - dekanian triheksylo-tetradecylofosfoniowy

PCET - ułatwiony transport protonów (*ang.* **Proton Coupled Electron Transfer**)

PEM - elektrolityczna membrana polimerowa (*ang.* **Proton Exchange Membrane** lub **Polimer Electrolyte Membrane**)

RE - elektroda odniesienia (*ang.* **Reference Electrode**)

Red - reduktor

RG - stosunek promienia szkła do promienia powierzchni elektroaktywnej w mikroelektrodach

RHE - odwracalna elektroda wodorowa (*ang.* **Reversible Hydrogen Electrode**)

RTIL - ciecz jonowa (*ang.* **Room Temperature Ionic Liquid**)

$S_{(2,2,2)}N(Tf)_2$ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek trietylosulfoniowy

SECM - skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (*ang.* **Scanning Electrochemical Microscopy**)

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa (*ang.* **Scanning Electron Microscopy**)

SHE - standardowa elektroda wodorowa (*ang.* **Standard Hydrogen Electrode**)

SWV - woltamperometria fali prostokątnej (*ang.* **Square Wave Voltammetry**)

TBACl - chlorek tetrabutylamoniowy

TBATPB - tetrafenyloboran tetrabutylamoniowy

TEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa (*ang.* **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy)

TFT - α,α,α -trifluorotoluen

THepATPB - tetrafenyloboran tetraheptylamoniowy

THF - tetrahydrofuran

TH_xACl - chlorek tetraheksylamoniowy

TH_xAClO₄ - chloran (VII) tetraheksylamoniowy

TIC - przeniesienie jonu poprzez międzyfazowe kompleksowanie

TID - przeniesienie jonu poprzez międzyfazowe dekompleksowanie

TOABr - bromek tetraoktylamoniowy

TOACl - chlorek tetraoktylamoniowy

TOAClO₄ - chloran (VII) tetraoktylamoniowy

TOC - przeniesienie jonu wywołane przez kompleksowanie w fazie organicznej

TPAsCl - chlorek tetrafenylarseniowy

TPAsTPBCl - tetrakis(4-chlorofenyl)boran tetrafenylarseniowy

TPenASCN - rodanek tetrapentylamoniowy

tryb FB - tryb sprzężenia zwrotnego (*ang.* **F**eedback **M**ode)

tryb SG/TC - tryb wytwarzania na próbce/gromadzenia na sondzie (*ang.* **S**ubstrate **G**eneration/**T**ip **C**ollection)

tryb TG/SC - tryb wytwarzania na sondzie/gromadzenia na próbce (*ang.* **T**ip **G**eneration/**S**ubstrate **C**ollection)

UME - mikroelektroda (*ang.* **U**ltra **M**icroelectrode)

Utl - ulteniacz

UV-Vis - zakres światła ultrafioletowego i widzialnego (*ang.* **U**ltraviolet-**V**isible)

WE - elektroda pracująca (*ang.* **W**orking **E**lectrode)

Wstęp i cel pracy

W niniejszej pracy badawczej starano się zrealizować postawiony cel, którym było lepsze zrozumienie mechanizmów reakcji i znalezienie nowych układów do wytwarzania wodoru i nadtlenu wodoru w ciekłych układach dwufazowych z wykorzystaniem hydrofobowych metalocenów, takich jak dekametyloferrocen czy dekametylorutenocen, jako donorów elektronów.

Poszukiwanie nowych technologii produkcji H_2 i H_2O_2 jest istotne ze względu na wysokie zapotrzebowanie na obie substancje. Wodór w dobie zanieczyszczenia środowiska może być wykorzystany jako alternatywne źródło energii. Natomiast nadtlenek wodoru stosowany jest między innymi w przemyśle, medycynie czy kosmetyce. Mając to na uwadze, ciekawym rozwiązaniem wydaje się wytwarzanie H_2 i H_2O_2 w ciekłych układach dwufazowych. Takie podejście umożliwia rozdzielenie produktów od substratów. H_2 wytwarzany jest w fazie organicznej, poprzez redukcję protonów, przeniesionych przez ciekłą granicę fazową z wykorzystaniem metalocenów. Część powstałego wodoru rozpuszcza się w obu fazach, a reszta wydzielana jest w postaci gazowej. Z kolei w przypadku wytwarzania nadtlenu wodoru, tlen redukowany jest przez dekametyloferrocen rozpuszczony w fazie organicznej, w obecności protonów pochodzących z fazy wodnej. Powstały H_2O_2 ze względu na hydrofilowe właściwości samoczynnie ekstrahowany jest do roztworu wodnego. Oba procesy prowadzi się w temperaturze pokojowej, co jest ich niewątpliwą zaletą.

Metaloceny w trakcie trwania obydwu procesów utleniają się jednoelektronowo do kationów, a tym samym ulegają zużyciu. Dlatego kolejnym zadaniem było znalezienie sposobu ich regeneracji. Poszukiwano układów, w których możliwa byłaby elektrochemiczna redukcja kationów w fazie organicznej. Takie podejście zapewniłoby ciągłość procesu, ponieważ pozostałe substraty występują w nadmiarze.

Istotnym aspektem, na który trzeba było zwrócić uwagę jest proces przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz|ciecz towarzyszący utlenianiu metalocenów w fazie organicznej, dlatego poświęcono temu zagadnieniu dużo miejsca. Badania przeniesienia jonu mogą dostarczyć wielu informacji na temat mechanizmu wytwarzania H_2 i H_2O_2 w dwufazowych układach ciekłych. Jak wspomniano wcześniej regenerację metalocenów planowano prowadzić w fazie organicznej i w związku z tym, utleniona forma nie powinna przechodzić do fazy wodnej. O tym, czy rzeczywiście tak się stanie decyduje, odpowiednia polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz. Taką polaryzację można kontrolować chemicznie zmieniając skład jonowy obu faz. Zubożenie dodatniego ładunku wytworzonego w fazie organicznej może nastąpić poprzez przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej. Zatrzymane w fazie organicznej kationy metalocenów można byłoby elektrochemicznie zredukować, zapewniając tym samym regenerację donorów elektronów i ciągłość procesów wytwarzania H_2 i H_2O_2 .

Ważny też jest dobór rozpuszczalników fazy organicznej. Trzeba zwrócić uwagę między innymi na rozpuszczalność w nich metalocenów, polarność, lotność czy gęstość. Wykorzystane w pracy rozpuszczalniki to: 1,2-dichloroetan, α,α,α -trifluorotoluen, eter 2-nitrofenylooktylowy i hydrofobowe ciecze jonowe. Ze względu na różne właściwości wybranych rozpuszczalników możliwa jest analiza, które z ich cech mają istotny wpływ na przebieg dwufazowych procesów wytwarzania wodoru i nadtlenu wodoru.

Prace podzielono na trzy części: literaturową, eksperymentalną oraz prezentację wyników i ich dyskusję. W pierwszej z nich opisany został dotychczasowy stan wiedzy na temat ciekłych granic fazowych, wodoru i nadtlenu wodoru oraz metod ich wytwarzania. W kolejnym rozdziale umieszczono opis stosowanych technik, aparatury i odczynników. W ostatnim rozdziale zaprezentowano i omówiono otrzymane wyniki, które nadal pozostają w sferze badań podstawowych, jednak mogą być wykorzystane jako wstęp do badań stosowanych.

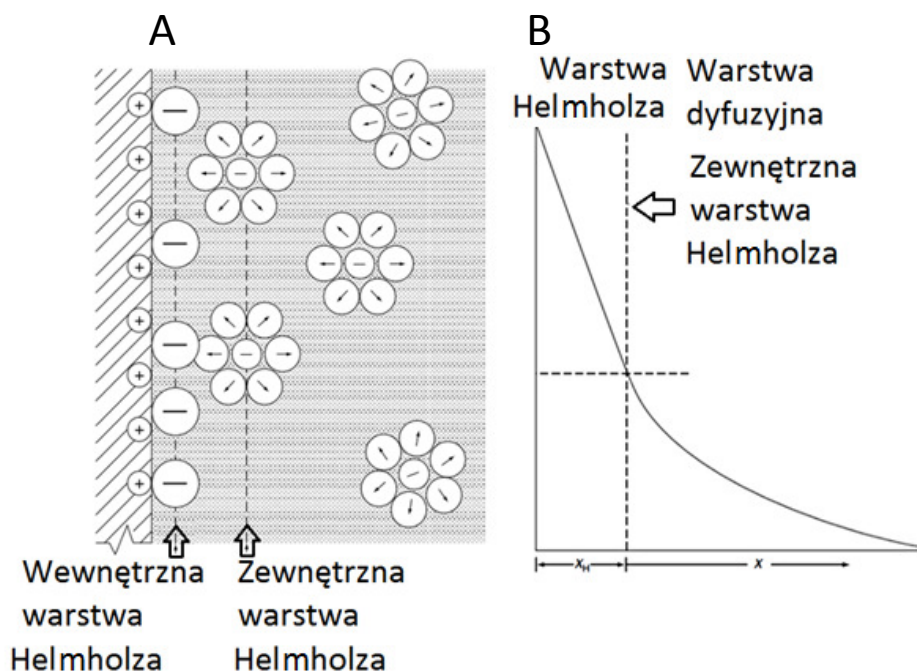
Część literaturowa

1. Elektrochemia na granicy faz ciecz|ciecz

1.1 Struktura granicy faz ciecz|ciecz

Granica faz pomiędzy dwoma niemieszającymi się roztworami elektrolitów (*ang.* ITIES - Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solution) powstaje na styku dwóch takich cieczy. Jedną z nich najczęściej jest woda, drugą niemieszającą się z nią rozpuszczalnik organiczny. Może on być polarny np. nitrobenzen (NB) czy 1,2-dichloroetan (1,2-DCE) lub niepolarny, np. dodekan czy oktan. Oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalników oraz jonami w nich rozpuszczonymi mają kluczowy wpływ na strukturę granicy międzyfazowej. Ta ostatnia może się przemieszczać i drgać na skutek lokalnych zmian termicznych lub bodźców mechanicznych, dlatego też możemy tu mówić o dynamicznej strukturze międzyfazowej.^[1]

Istnieje wiele modeli opisujących strukturę granicy faz ciecz|ciecz, które najczęściej bazują na podejściu Gouy'a, Chapmana oraz Sterna opisującym podwójną warstwę elektryczną. W modelu Gouy'a-Chapmana-Sterna podwójna warstwa elektryczna składa się z warstwy wewnętrznej, będącej w bezpośrednim kontakcie z granicą faz metal|ciecz oraz warstwy zewnętrznej nazywanej dyfuzyjną. Na Rys. 1. 1 A przedstawiony jest schemat podwójnej warstwy elektrycznej, gdzie dodatkowo naładowana metaliczna elektroda, zanurzona jest w roztworze elektrolitu. W bezpośrednim sąsiedztwie elektrody gromadzą się jony o przeciwnym znaku i bez otoczki solwatacyjnej.



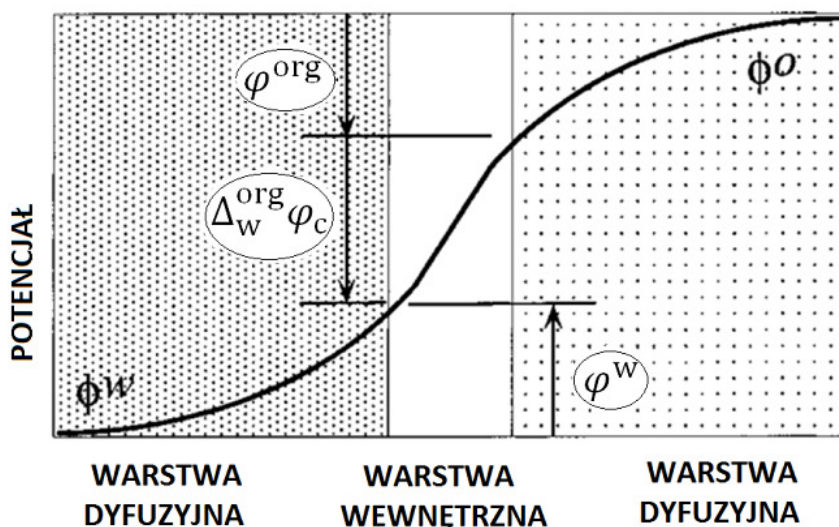
Rys. 1. 1 A Schemat podwójnej warstwy elektrycznej dla układu metal|ciecz. **B** Zależność potencjału cieczy od odległości od ciekłej granicy fazowej.^[2]

Tworzą one wewnętrzną warstwę Helmholtza (*ang.* IHP - Inner Helmholtz Plane), a ich ładunek elektryczny nazwany jest ładunkiem powierzchniowym. Dalej znajdują się jony tego samego ładunku,

ale solwatowane przez rozpuszczalnik. Przez środek tych jonów przechodzi zewnętrzna warstwa Helmholza (*ang.* OHP - **O**uter **H**elmholz **P**lane, Rys. 1. 1 B). Jony z tej warstwy oddziałują z powierzchnią na zasadzie oddziaływań kulombowskich. Model ten odnosi się tylko i wyłącznie do rozcieńczonych roztworów. Grubość podwójnej warstwy elektrycznej zależy w dużej mierze od siły jonowej roztworu i może przekroczyć nawet 10 nm.

W przypadku granicy faz ciecz|ciecz mamy do czynienia z wzajemnym oddziaływaniem dwóch podwójnych warstw elektrycznych. Pierwszym modelem opisującym granicę cieczową był model Verwey'a i Niessena zaproponowany w 1939 roku. Uproszczono w nim granicę faz ciecz|ciecz do dwóch niezależnych względem siebie warstw dyfuzyjnych. Pojęcie warstwy wewnętrznej Helmholza, w przypadku ciekłych złączy fazowych nie może być stosowane, ponieważ jony mogą przechodzić przez tę granicę faz.^[3] Właściwości warstw dyfuzyjnych zostały wyznaczone na podstawie modelu Gouya-Chapmana-Sterna, ale nie zostały one potwierdzone wynikami eksperymentalnymi.^[4] Natomiast wykazano, że w przypadku fazy organicznej mamy wyższy potencjał, ze względu na niższe wartości przenikalności elektrycznej i stężenia elektrolitu.^[5]

Ograniczenia powyższego modelu wynikają z przedstawienia granicy faz ciecz|ciecz, jako matematycznej płaszczyzny, dlatego też zaproponowano jego modyfikację, zwaną zmodyfikowanym modelem Verwey'a i Niessena. Polegała ona na dodaniu pomiędzy dwie warstwy dyfuzyjne, wewnętrzną warstwę złożoną z wzajemnie zorientowanych cząsteczek obu rozpuszczalników (Rys. 1. 2). W tej warstwie dipole wody i polarnego rozpuszczalnika organicznego



Rys. 1. 2 Schemat zmodyfikowanego modelu Verweya i Niessena opisującego granicę faz ciecz|ciecz. Na schemacie oznaczono potencjał fazy wodnej i organicznej jako odpowiednio: ϕ^w , ϕ^o , natomiast ϕ^w i ϕ^{org} to spadki potencjału w poszczególnych warstwach dyfuzyjnych, a $\Delta_w^{org}\phi_c$ - spadek potencjału w zwartej wewnętrznej warstwie rozpuszczalników.^[6]

tworzą zwartą molekularną strukturę dwuwarstwową, wolną od jonów elektrolitu. Jony z warstw dyfuzyjnych mogą na niej adsorbować specyficznie. Autorzy porównali ją do wewnętrznej warstwy Helmholtza, występującej na granicy faz ciecz|metal.^[7] Różnica potencjałów Galwaniego $\Delta_w^{\text{org}}\varphi$ pomiędzy dwoma niemieszającymi się cieczami: fazą wodną (w) i organiczną (org) w powyższym układzie opisana jest równaniem:^[8]

$$\Delta_w^{\text{org}}\varphi = \varphi^{\text{org}} - \varphi^{\text{w}} + \Delta_w^{\text{org}}\varphi_c \quad 1.1$$

W poszczególnych warstwach dyfuzyjnych spadki potencjału (φ^{w} i φ^{org}) wynikają z gradientu stężenia kationów i anionów: jedna faza zawiera nadmiar jonów dodatnich, a druga ujemnych. Spadek potencjału w zwartej wewnętrznej warstwie rozpuszczalników ($\Delta_w^{\text{org}}\varphi_c$) jest wynikiem wzajemnej orientacji dipolowych cząsteczek.^[8] Poprzez pomiary napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną dla różnych stężeń soli bromku tetraalkiloamonowego wykazano specyficzną adsorpcję jonów. Taka adsorpcja możliwa jest dzięki tworzeniu się międzyfazowych par jonowych, np. w układzie NB|woda.^[4,9,10] Prowadzono również badania adsorpcji aromatycznych jonów na granicy faz 1,2-DCE|woda mierząc całkowite wewnętrzne odbicie metodą generowania drugiej harmonicznej. Otrzymane wyniki rozkładu jonów w pobliżu granicy faz ciecz|ciecz są zgodne ze zmodyfikowanym modelem Verweya - Niessena.^[6]

Kolejna modyfikacja modelu struktury granicy faz ciecz|ciecz uwzględniała możliwość penetrowania na pewną odległość wewnętrznej, zwartej warstwy przez jony elektrolitu. Niższą mierzoną pojemność warstwy wewnętrznej, w porównaniu do obliczonej, wyjaśniono adsorpcją specyficzną jonów na granicy faz ciecz|ciecz oraz tworzeniem się międzyfazowych par jonowych.^[11,12]

W tym samym czasie zaproponowano również odmienny, lecz bardziej rzeczywisty model opisujący strukturę granicy faz ciecz|ciecz. Metodą wiszącej kropli mierzono napięcie powierzchniowe z użyciem kamery video. Zaobserwowano, że granica faz ciecz|ciecz nie jest ostra, jak w przypadku zmodyfikowanego modelu Verwey'a i Niessena, lecz rozmyta i stanowi skompresowaną warstwę obu rozpuszczalników. Dodatek elektrolitu zwiększa wzajemną mieszalność, co jest spowodowane przechodzeniem jonów przez granicę faz ciecz|ciecz.^[4,13,14]

Prace opierające się głównie na symulacjach komputerowych, prowadzonych metodami Monte Carlo oraz dynamiki molekularnej, opisują molekularną strukturę i dynamikę granicy faz ciecz|ciecz.^[15-19] Między innymi zaproponowano molekularny model polarnego rozpuszczalnika organicznego: 1,2-DCE i wody. Z obliczeń wynika, że granica faz ciecz|ciecz jest uporządkowana głównie ze względu na oddziaływania dipol - dipol występujące pomiędzy rozpuszczalnikami. Wykazano również, że granica faz ciecz|ciecz jest molekularnie ostra wyłącznie w skali pikosekundowej. W dłuższym czasie fluktuacje termiczne (zwane falami kapilarnymi) powodują rozwinięcie powierzchni międzyfazowej.^[20,21]

Ze względu na dynamikę granicy cieczowej nie da się jednoznacznie określić jaki model struktury granicy faz ciecz|ciecz najlepiej ją opisuje. Granicę taką zmieniają cały czas swoje uporządkowanie i trudno jednoznacznie stwierdzić, że model o ostrej granicy faz ciecz|ciecz jest nieprawdziwy, ponieważ w pewnym przedziale czasu może być użyty do jej opisu. Również twierdzenie, że granica międzyfazowa ciecz|ciecz jest rozmyta nie jest do końca prawdziwe, ponieważ wykazuje ona w skali molekularnej uporządkowanie.^[17,22]

1.2 Równowagi na granicy faz ciecz|ciecz

W stałej temperaturze i ciśnieniu pomiędzy dwoma niemieszającymi się cieczami ustala się równowaga fazowa. Wyrażona ona jest przez równość potencjałów chemicznych $\bar{\mu}_i$ dla substancji „i” rozpuszczonej w fazach (α): wodnej i organicznej, co można przedstawić równaniem:

$$\bar{\mu}_i^w = \bar{\mu}_i^{\text{org}} \quad 1.2$$

Kiedy substancja „i” jest obdarzona ładunkiem elektrycznym w potencjale elektrochemicznym możemy wyróżnić część chemiczną μ_i^α i elektryczną $\mu_i^{\alpha,\text{el}}$:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + \mu_i^{\alpha,\text{el}} \quad 1.3$$

Z kolei część elektryczną możemy wyrazić jako pracę ($n_i F \varphi^\alpha$) potrzebną do przeniesienia jonu (w próżni) z nieskończoności w głąb fazy α , gdzie n_i jest ładunkiem jonu, F [C mol⁻¹] jest stałą Faradaya. Wówczas równanie 1.3 można przekształcić do formy:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + n_i F \varphi^\alpha \quad 1.4$$

Korzystając z równań 1.2 i 1.4 możemy wyznaczyć różnicę potencjału pomiędzy dwiema fazami (wodną i organiczną) nazywaną różnicą potencjałów Galvaniego lub potencjałem złącza ciekłego:

$$\Delta_w^{\text{org}} \varphi = \frac{1}{n_i F} (\mu_i^w - \mu_i^{\text{org}}) = \varphi^{\text{org}} - \varphi^w \quad 1.5$$

Wartość różnicy potencjałów Galvaniego w przypadku równowagi elektrycznej zależy od różnicy potencjałów chemicznych obu faz wyrażonych wzorem:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad 1.6$$

Z czego a_i^α to aktywność substancji „i” w fazie α , a $\mu_i^{0,\alpha}$ to standardowy potencjał chemiczny. Łącząc równanie 1.5 z 1.6 otrzymujemy zależność Nernsta określającą potencjał złącza ciekłego:

$$\Delta_w^{\text{org}} \varphi = \Delta_w^{\text{org}} \varphi_i^0 + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{a_i^w}{a_i^{\text{org}}} \quad 1.7$$

gdzie $\Delta_w^{\text{org}} \varphi_i^0$ – to standardowy potencjał Galvaniego (standardowy potencjał przejścia jonu z fazy wodnej do organicznej), który jest zdefiniowany jako:

$$\Delta_w^{\text{org}} \varphi_i^0 = \frac{-\Delta_w^{\text{org}} G_i^0}{n_i F} \quad 1.8$$

$\Delta_w^{\text{org}} G_i^0$ to standardowa energia Gibbsa przeniesienia jonu „i” z czystej fazy wodnej do organicznej, czyli różnica energii solwatacji w obu fazach. Wykorzystując współczynniki aktywności (γ_i^α) równanie 1.7 można przekształcić w zależność stężeniową:

$$\Delta_w^{\text{org}}\varphi = \Delta_w^{\text{org}}\varphi_i^{\text{o}} + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{\gamma_i^{\text{w}} c_i^{\text{w}}}{\gamma_i^{\text{org}} c_i^{\text{org}}} \quad 1.9$$

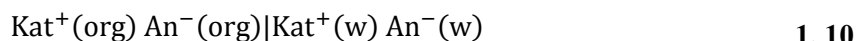
Powyższe wyrażenie jest równaniem typu Nernsta.^[5,23–25]

1.3 Polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz

Różnicę potencjałów pomiędzy dwoma cieczami będącymi w kontakcie można kontrolować chemicznie np. przez dodatek odpowiednich soli do obu faz lub elektrochemicznie, przykładając różnicę potencjałów za pomocą potencjostatu. W praktyce, w celu uproszczenia obliczenia $\Delta_w^{\text{org}}\varphi$, polaryzacja chemiczna przeprowadzana jest na dwa sposoby: przez rozpuszczenie tej samej soli w obu cieczach bądź użycie elektrolitów posiadających wspólny jon. W ten sposób tworzymy niepolaryzowalną granicę faz ciecz|ciecz. W przypadku polaryzowalnej granicy faz ciecz|ciecz zmiana potencjału złącza ciekłego może nastąpić wyłącznie przy użyciu potencjostatu.^[23,25,26]

1.3.1 Idealnie niepolaryzowalna granica faz ciecz|ciecz

Idealnie niepolaryzowalna granica faz ciecz|ciecz występuje w przypadku wspólnych jonów rozpuszczonych w obu fazach. Można ją utworzyć rozpuszczając ten sam elektrolit złożony z kationu (Kat^+) i anionu (An^-) w fazie wodnej i organicznej. Zakłada się całkowitą dysocjację jonów w obu rozpuszczalnikach. Schematycznie taki układ można przedstawić w następujący sposób:

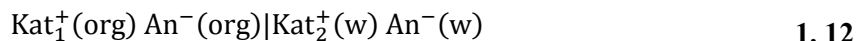


Rozpuszczając równomolowe ilości soli w obu fazach, potencjał złącza ciekłego można opisać za pomocą wyrażenia:

$$\Delta_w^{\text{org}}\varphi = \frac{\Delta_w^{\text{org}}\varphi_{\text{Kat}^+}^{\text{o}} + \Delta_w^{\text{org}}\varphi_{\text{An}^-}^{\text{o}}}{2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Kat}^+}^{\text{org}} \gamma_{\text{An}^-}^{\text{w}}}{\gamma_{\text{Kat}^+}^{\text{w}} \gamma_{\text{An}^-}^{\text{org}}} \quad 1.11$$

W powyższym układzie potencjał złącza ciekłego nie zależy od stężenia elektrolitu. Dla rozcieńczonych roztworów, drugi człon ($\frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Kat}^+}^{\text{org}} \gamma_{\text{An}^-}^{\text{w}}}{\gamma_{\text{Kat}^+}^{\text{w}} \gamma_{\text{An}^-}^{\text{org}}}$) wyrażenia (1.11) można zaniedbać. Wówczas potencjał złącza ciekłego zależy jedynie od standardowych potencjałów przeniesienia obu jonów.

Kolejnym przykładem idealnie niepolaryzowalnej granicy faz ciecz|ciecz jest układ, w którym rozpuszczone elektrolity mają wspólny jon. Schematycznie można ją przedstawić:



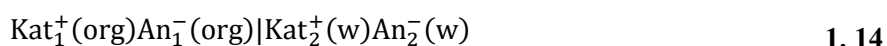
Kation elektrolitu rozpuszczonego w fazie organicznej jest hydrofobowy, zaś rozpuszczonego w fazie wodnej hydrofilowy. Wspólny anion rozpuszcza się w obu rozpuszczalnikach i może być przenoszony przez ciekłą granicę fazową. Potencjał złącza ciekłego można wówczas wyrazić:

$$\Delta_w^{\text{org}}\varphi = \Delta_w^{\text{org}}\varphi_{\text{An}^-}^{\text{o}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{An}^-}^{\text{org}}}{a_{\text{An}^-}^{\text{w}}} \quad 1.13$$

$\Delta_w^{\text{org}}\varphi$ zależy jedynie od wspólnego jonu An^- : od jego aktywności w poszczególnych fazach oraz standardowego potencjału przeniesienia przez granicę faz ciecz|ciecz.^[23]

1.3.2 Idealnie polaryzowalna granica faz ciecz|ciecz

Z punktu widzenia termodynamiki idealnie polaryzowalna granica faz ciecz|ciecz istnieje wówczas, gdy nie ma żadnych wspólnych jonów rozpuszczonych w obu fazach. Przyjmuje się, że określenie „polaryzowalna granica ciecz|ciecz” można stosować dla silnie hydrofobowych elektrolitów np. $\text{Kat}_1^+\text{An}_1^-$ rozpuszczonych w fazie organicznej i hydrofilowych np. $\text{Kat}_2^+\text{An}_2^-$ rozpuszczonych w fazie wodnej. W uproszczeniu można założyć, że rozpuszczalność soli w drugiej fazie jest znikoma. Schematycznie układ z taką granicą faz ciecz|ciecz można przedstawić:



Warunek idealnie polaryzowalnej granicy faz ciecz|ciecz spełniony jest tylko w pewnym zakresie potencjałów, gdzie po przyłożeniu różnicy potencjałów pomiędzy dwie fazy nie obserwuje się prądu jonowego. Wynika to z wysokich standardowych potencjałów Galvaniego jonów elektrolitów rozpuszczonych w obu fazach. Oznacza to, że w tym zakresie potencjałów, jony te nie przechodzą z jednej fazy do drugiej.^[23]

1.4 Reakcje przeniesienia ładunku przez granicę faz ciecz|ciecz

Reakcje przeniesienia ładunku przez granicę faz ciecz|ciecz można podzielić na trzy rodzaje:

- Proste przeniesienie jonu,
- Ułatwione przeniesienie jonu,
- Przeniesienie elektronu.^[17]

Procesy te zachodzą w środowisku naturalnym, dlatego też badane są w celu lepszego zrozumienia i poznania mechanizmów występujących w tych układach. Przykładem może być przeniesienie jonów przez błony biologiczne.^[27,28] Badanie takich procesów pozwoliło m.in. na skonstruowanie elektrod jonoselektywnych stosowanych w chemii analitycznej do oznaczania stężenia jonów w wodnych roztworach. W takich elektrodach ciekła membrana utworzona jest z rozpuszczalnika organicznego niemieszającego się z wodą, zawierającego jonofor. Oznaczane jony selektywnie przenoszone są przez tę membranę do wnętrza elektrody (roztworu wodnego), gdzie zachodzi ich potencjometryczna detekcja.^[29,30] Przeniesienie ładunku przez ciekłą granicę faz jest również istotne podczas rozprawiania farmaceutyków w organizmie. Badania ich transportu przez fosfolipidowe błony komórkowe mogą dostarczyć informacji na temat wchłaniania substancji czynnej, a tym samym skuteczności podanego pacjentowi leku.^[31]

1.4.1 Proste przeniesienie jonu

Po raz pierwszy przeniesienie jonów przez granicę faz ciecz|ciecz zaobserwowano w 1902 roku. W badaniach ogniwa stężeniowego w układzie woda|fenol|woda zastosowano barwne elektrolity jodu, których przeniesienie przez ciekłą granicę faz można było zaobserwować gołym okiem.^[32] W latach 70 ubiegłego wieku metodami amperometrycznymi wykazano,^[24,33–35] że granica faz ciecz|ciecz może być polaryzowana w ten sam sposób, jak w układzie metaliczna elektroda|elektrolit.^[26] Intensywne badanie tych procesów rozpoczęło się po zaprezentowaniu w 1977

czteroelektrodowego potencjostatu (zaprojektowanego przez Sameca) stosowanego do dziś w badaniach ITIES.^[35,36]

Przeniesienie jonu przez ITIES jest procesem odwracalnym i bardzo szybkim, opisywanym przez równanie Nernsta (równanie 1. 7). Podobnie jak w przypadku granicy faz metaliczna elektroda|elektrolit jest on limitowany transportem masy. Dla pierwszego układu obserwuje się dyfuzję substratów do elektrody, reakcję elektrodową i oddyfundowanie produktów od jej powierzchni. W przypadku przeniesienia jonów jest to ich dyfuzja do ITIES, reakcja przeniesienia jonu i oddyfundowanie w głąb drugiej cieczy. Dlatego też dla ciekłych granic fazowych można zastosować te same założenia, co dla układów elektroda|roztwór elektrolitu.^[5]

Korzystając z drugiego prawa Ficka, transport jonów w fazach: wodnej (równanie 1. 15) i organicznej (równanie 1. 16) można opisać następująco:^[26]

$$\frac{\partial c_i^w}{\partial t} = D_i^w \frac{\partial^2 c_i^w}{\partial x^2} \quad 1. 15$$

$$\frac{\partial c_i^{org}}{\partial t} = D_i^{org} \frac{\partial^2 c_i^{org}}{\partial x^2} \quad 1. 16$$

gdzie: c_i^w i c_i^{org} to stężenia i D_i^w i D_i^{org} – współczynniki dyfuzji jonu „i” odpowiednio w fazie wodnej i organicznej, t – czas, a x odległość od ITIES.^[26] Mierzony prąd jonowy „ I ” związany jest z przeniesieniem jonów przez granicę faz ciecz|ciecz. Jego wartość zależy od strumienia przeniesienia jonu „ i ” przez ITIES o powierzchni „ A ”, co można opisać wyrażeniem 1. 17.

$$I = z_i F A \left(\frac{\partial c_i^w}{\partial x} \right)_{x=0} \quad 1. 17$$

Warunki brzegowe wynikające z równania Nernsta (równanie 1. 7) i równości strumieni w fazie wodnej i organicznej opisuje równanie 1. 18.^[26]

$$D_i^w \left(\frac{\partial c_i^w}{\partial x} \right)_{x=0} + D_i^{org} \left(\frac{\partial c_i^{org}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad 1. 18$$

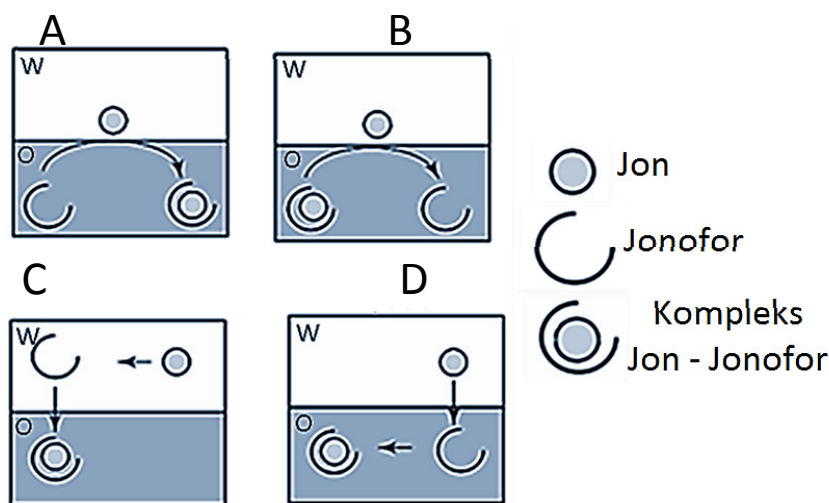
1.4.2 Ułatwione przeniesienie jonu

Szybkości procesów prostego i ułatwionego przeniesienia jonu przez granicę faz ciecz|ciecz są porównywalne, lecz mechanizm drugiego jest bardziej skomplikowany. Spowodowane jest to występowaniem czynnika kompleksującego - jonoforu, który umożliwia transport danego jonu przez granicę faz ciecz|ciecz.^[26] Wytworzony kompleks ma niższy potencjał Galvaniego od potencjału przejścia samego jonu.^[5]

Można wyróżnić cztery mechanizmy ułatwionego przeniesienia jonu (Rys. 1. 3):^[37]

- przeniesienie jonu poprzez międzyfazowe kompleksowanie (TIC) (Rys. 1. 3 A),
- przeniesienie jonu poprzez międzyfazowe dekompleksowanie (TID) Rys. 1. 3 B),
- przeniesienie jonu wywołane przez kompleksowanie w fazie wodnej (ACT) (Rys. 1. 3 C),

- przeniesienie jonu wywołane przez kompleksowanie w fazie organicznej (TOC) (Rys. 1. 3 D).



Rys. 1. 3 Schemat przedstawiający możliwe mechanizmy ułatwionego przeniesienia jonu z fazy wodnej (w) do organicznej (o).^[26]

Pionierskie prace o ułatwionym transporcie jonowym przez granicę faz ciecz|ciecz opisują przeniesienie jonów alkalicznych metali (M^+): sodowych i potasowych z fazy wodnej do organicznej z wykorzystaniem eteru koronowego dibenzo-18-korony-6,^[37,38] walinomycyny^[37,39] i nonaktyny.^[38] Zaproponowano mechanizm, w którym tworzenie się kompleksu jon metalu alkalicznego z jonoforem (X) przebiega w fazie organicznej:



i towarzyszy mu reakcja przeniesienia jonu:^[38]



Na przesunięcie potencjału przeniesienia jonu M^+ ma wpływ jego aktywność oraz wartość stałej kompleksowania K_{MX} .^[24,40] W literaturze można znaleźć również prace z wykorzystaniem innych jonoforów: makrocyklicznego eteru diaminowego lub diamidowego (Ca^{2+} , Li^+ , Cd^{2+}),^[39,41] czy monezyny (Na^+).^[42] Porównywano również przeniesienie szeregu jonów alkalicznych z fazy wodnej do organicznej: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ za pomocą eteru koronowego dibenzo-18-korona-6^[43,44] czy nonaktyny.^[45]

Ciekawym przykładem ułatwionego przeniesienia jonu, może być transport silnie hydrofilowego protonu do fazy organicznej. Pierwsze takie badania zostały opublikowane w 1983.^[46,47] Zastosowano obojętne zasadowe cząsteczki: aniliny lub 2,4-dinitro-N-pikrylo-1-naftyloaminy rozpuszczone w NB, które w kontakcie z kwaśną fazą wodną ulegają protonowaniu. Wytworzony kompleks: H^+ - jonofor następnie dysocjuje w NB. Wiele grup badawczych zajęło się później badaniem tego procesu wykorzystując w tym celu jonofory, zarówno kwasowe jak i zasadowe min.: 1,10-fenantrolinę,^[48,49] piroksydam,^[50] chinidynę,^[51,52] N,N,N',N'-tetraalkilofenylodiaminy,^[53] kwas pikrynowego, 2-4-dinitrofenol, 3,5-di(tert-butylo)-4-hydroksybenzylidenomalononitryl,

karboksylocyjanek p-trifluorometoksyfenylohydrazyny,^[54,55] 5,10,15,20-tetrafenylo-21H,23H-porfirynę,^[56,57] bisftalocyjaninę lantanu,^[58] N-(p-metylobenzylo)heksyloaminę, diklofenak, hydralazynę, fenyloalaninę, kwas laurynowy, nikotynę,^[59] 4-oktyloanilinę, 4-dodecyloanilinę, 4-heksylodecyloanilinę^[60] czy kwas tetrakis(pentafluorofenylo)boranowy.^[61]

1.4.3 Przeniesienie elektronu

Zainteresowanie naukowców badaniem heterogenicznych reakcji przeniesienia elektronów (ET) na granicy faz ciecz|ciecz można tłumaczyć chęcią zgłębienia wiedzy na temat procesów redoks, występujących w błonach biologicznych, zachodzących spontanicznie w żywych organizmach.^[5] Po raz pierwszy przeniesienie elektronu pomiędzy dwoma niemieszającymi się z sobą cieczami opisano w 1975^[62] dla układów 1,2-DCE lub dichlorometan|woda, gdzie na granicy międzyfazowej osadzano miedź i srebro.

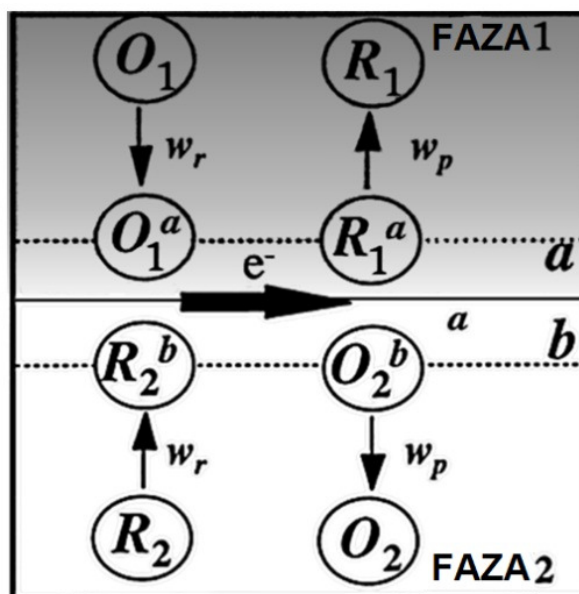
Heterogeniczna reakcja przeniesienia elektronu (ET) na granicy faz ciecz|ciecz została schematycznie przedstawiona na Rys. 1. 4. Reduktor z fazy 2-giej (R_2) redukuje substancję rozpuszczoną w fazie 1-szej (O_1), a reakcja zachodzi w obszarze międzyfazowym złożonym ze stref a i b. Po ustaleniu się stanu równowagi potencjały elektrochemiczne w obu fazach są równe:

$$\bar{\mu}_{R_1}^a + \bar{\mu}_{O_2}^b \rightleftharpoons \bar{\mu}_{O_1}^a + \bar{\mu}_{R_2}^b \quad 1.21$$

Wówczas równanie Nernsta dla jednoelektronowej heterogenicznej reakcji przeniesienia elektronu przyjmuje postać:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{ET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{R_1}^1 a_{O_2}^2}{a_{O_1}^1 a_{R_2}^2} \right) \quad 1.22$$

gdzie $\Delta\varphi_{ET}^0$ to standardowy potencjał redoks dla międzyfazowego przeniesienia elektronu.^[63]



Rys. 1. 4 Schematyczny rysunek przedstawiający heterogeniczne przeniesienie elektronu pomiędzy dwoma niemieszającymi się ciekłymi fazami.^[17]

Do opisu kinetyki reakcji ET na granicy faz ciecz|ciecz wykorzystano również teorię Marcusa, który w swoim modelu zaproponował zależność stałej szybkości od energii reorganizacji.^[64,65] Energia aktywacji ($\Delta G_{akt.}$) tego procesu zależy od energii reorganizacji λ , formalnej energii Gibbsa przeniesienia elektronu ($\Delta G^{o'}$) oraz pracy potrzebnej do transportu substratów, do granicy faz ciecz|ciecz (w_r) i oddyfundowanie produktów (w_p , równanie 1. 23, Rys. 1. 4).^[17]

$$\Delta G_{akt.} = (\lambda + \Delta G^{o'} + w_p - w_r)^2 * (4\lambda)^{-1} \quad 1. 23$$

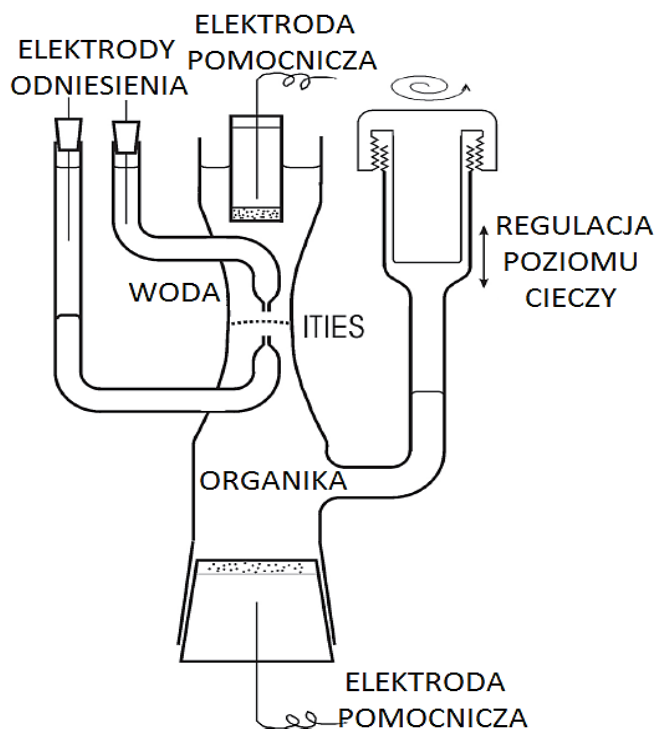
λ jest sumą energii związanej ze zmianą konfiguracji reagentów i rozpuszczalników. Największy wpływ na jej wartość ma przede wszystkim energia solwatacji, która znacznie zależy od ładunku elektrycznego reagenta.^[17]

1.5 Metody badawcze przeniesienia ładunku przez granicę faz ciecz|ciecz

Do badań procesów przeniesienia ładunku na granicy dwóch faz ciekłych wykorzystuje się różne metody elektrochemiczne. W pionierskich pracach, które wywołały intensywny rozwój tej tematyki, wykorzystywano kapiącą elektrodę kroplową w badaniach polarograficznych procesów przeniesienia jonów przez ITIES.^[24,66]

1.5.1 Czteroelektrodowy układ do pomiarów na granicy faz ciecz|ciecz

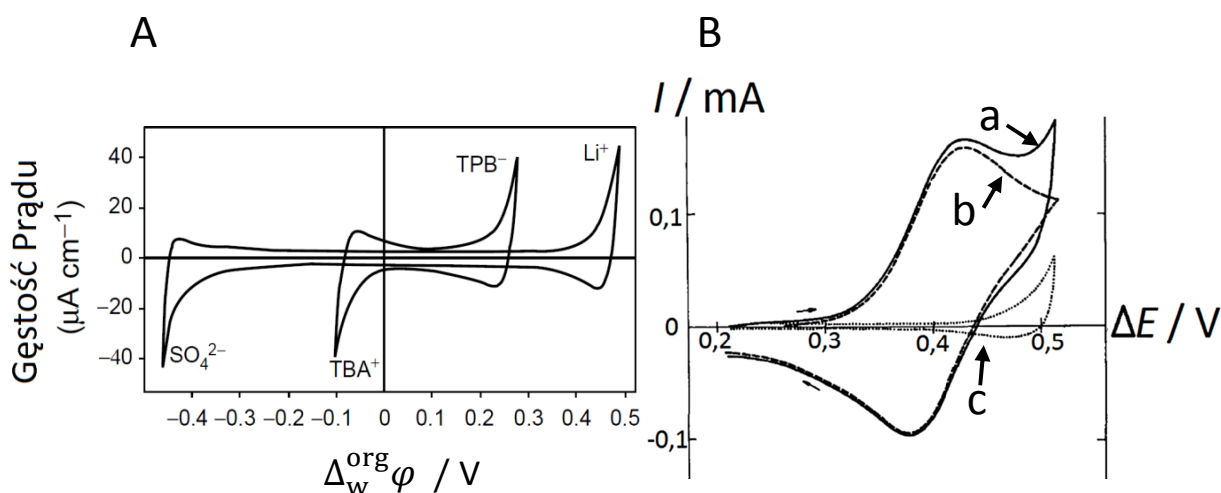
Obecnie najpopularniejszym narzędziem do pomiarów procesów zachodzących na ITIES jest czteroelektrodowy układ, w którym wykorzystuje się naczynie elektrochemiczne przedstawione schematycznie na Rys. 1. 5.



Rys. 1. 5 Schemat czteroelektrodowego naczynia do badań ITIES.^[22]

Dzięki dwóm elektrodom odniesienia (najczęściej Ag|AgCl) umieszczonym w kapilarach Ługina można kontrolować różnicę potencjałów pomiędzy dwoma ciekłymi fazami. W celu zminimalizowania wpływu oporu elektrycznego elektrolitu, muszą się one znajdować naprzeciwko siebie, w małej odległości od granicy faz ciecz|ciecz. Zastosowanie układu czteroelektrodowego do badań procesów przeniesienia ładunku, wymaga dużego doświadczenia i precyzji. Ważne jest, aby granica faz ciecz|ciecz była stabilna podczas pomiarów i się nie przemieszczała. Nie jest też rzeczą trywialną, precyzyjne umieszczenie kapilar Ługina w okolicy granicy faz ciecz|ciecz. Prąd wynikający z odpowiedniej polaryzacji ITIES płynie pomiędzy elektrodami pomocniczymi (z metali szlachetnych - najczęściej platynowe), z których jedna znajduje się w wodnym elektrolicie, a druga w organicznym (Rys. 1. 5).^[5] Aby zapewnić szerokie okno potencjału w fazie wodnej rozpuszcza się hydrofilowy elektrolit (Li_2SO_4 , LiCl , Rys. 1. 6), natomiast w organicznej hydrofobowy np. tetrakis(4-chlorofenylo)boran bis(trifenylfosforanidylo)amoniowy czy tetrakis(pentafluorofenylo)boran bis(trifenylfosforanidylo)amoniowy.^[22]

Okno potencjału powinno być jak najszersze, co pozwala na zbadanie przejścia większej liczby jonów. W przypadku słabo hydrofobowej soli elektrolitu użytej w 1,2-DCE podczas polaryzacji ITIES przy wyższych potencjałach pojawia się dodatni prąd jonowy, związany z przeniesieniem anionu TPB^- z fazy organicznej do wodnej, dla bardziej hydrofobowej soli obserwujemy przejście kationów Li^+ w przeciwnym kierunku. Podobnie sytuacja wygląda, gdy polaryzujemy ITIES w kierunku niższych potencjałów. W przypadku TBATPB rozpuszczonego w 1,2-DCE obserwujemy



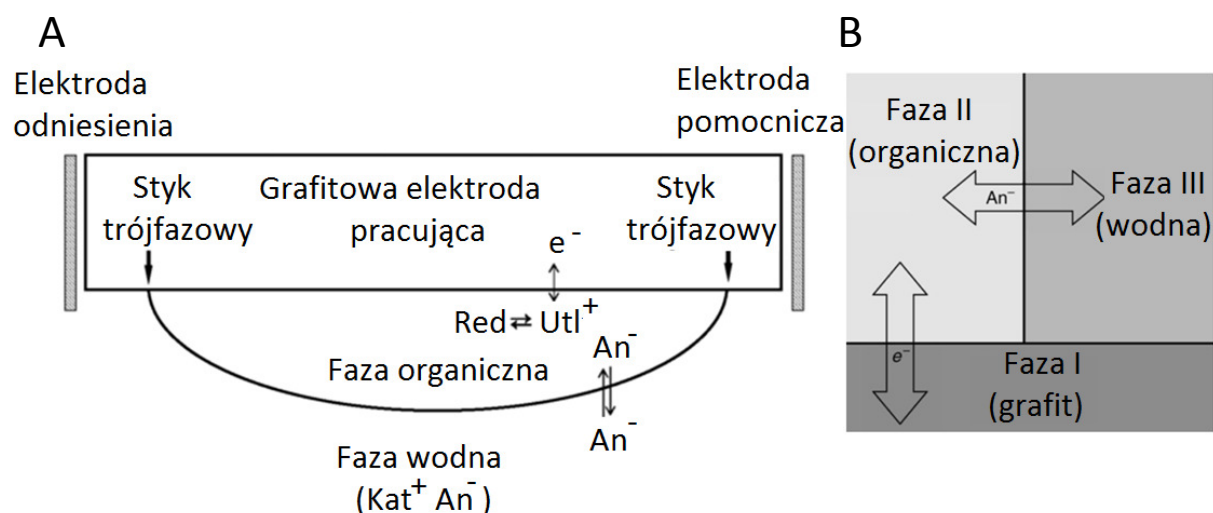
Rys. 1. 6 A Woltamperogram cykliczny dla układu 1,2-DCE|woda zawierającego elektrolity podstawowe: 5 mmol dm^{-3} Li_2SO_4 w fazie wodnej i 5 mmol dm^{-3} tetrafenylboran tetrabutylamoniowy (TBATPB) lub 5 mmol dm^{-3} tetrakis(4-chlorofenylo)boran bis(trifenylfosforanidylo)amoniowy w fazie organicznej zarejestrowany w układzie 4-elektrodowym.^[26] **B** Woltamperogram cykliczny przedstawiający przeniesienie jonu Cs^+ z wody do NB.^[36]

katodowy prąd jonowy związany z przeniesieniem kationów TBA^+ do fazy wodnej. Natomiast używając bardziej hydrofobowej soli okno potencjału jest ograniczone przejściem hydrofilowych anionów siarczanowych (VI) do fazy organicznej (Rys. 1. 6 A).^[26]

Czteroelektrodowy układ wykorzystano np. w badaniach przeniesienia silnie hydrofilowego jonu Cs^+ przez granicę faz NB|woda (Rys. 1. 6 B). Prąd jonowy pochodzący od przeniesienia jonu Cs^+ , przedstawiony jest na woltamperogramie cyklicznym (krzywa b na Rys. 1. 6 B) uzyskany po odjęciu prądów tła zarejestrowanych w elektrolicie podstawowym (TBATPB, krzywa c)⁺ od woltamperogramu otrzymanego w obecności jonów Cs^+ (krzywa a).^[36]

1.5.2 Elektrody trójfazowe

Reakcje przeniesienia ładunku przez granicę faz cieczi|ciecz można również badać wykorzystując stałe elektrody, modyfikowane kroplą cieczy organicznej, zanurzone w wodnym roztworze elektrolitu podstawowego w układzie trójelektrodowym. Tym samym tworzy się złącze trzech faz: faza woda|faza organiczna|ciało stałe i dlatego te elektrody nazywane są trójfazowymi (Rys. 1. 7 A).^[67] Gdy w fazie organicznej rozpuszczona jest substancja elektroaktywna ulegająca odwracalnym procesom elektrodowym (próbnik redoks), podczas polaryzacji elektrody zachodzą procesy redoks, a transport elektronów następuje pomiędzy stałym materiałem elektrodowym, a cieczą organiczną. Wtedy w kropli cieczy organicznej wytwarza się ładunek elektryczny, który musi być zubożony poprzez transport jonów pomiędzy dwoma ciekłymi fazami (Rys. 1. 7 B).^[68,69]

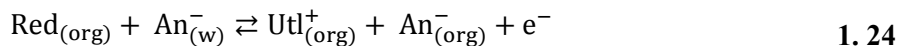


Rys. 1. 7 A Schemat trójelektrodowego układu z elektrodą trójfazową zmodyfikowaną kroplą fazy organicznej zawierającą próbnik redoks, zanurzoną w wodnym roztworze elektrolitu podstawowego. B Przeniesienie elektronu i jonu wywołane reakcjami redoks zachodzącymi z wykorzystaniem elektrody trójfazowej. Faza I - przewodzący stały materiał elektrodowy, faza II - kropla organiczna, faza III - wodny roztwór elektrolitu.^[68,69]

Skoro obecność elektrolitu w fazie organicznej, w trójfazowym układzie nie jest niezbędna, przeniesienie ładunku można również badać w rozpuszczalnikach niepolarnych, których nie można użyć w tradycyjnym czteroelektrodowym pomiarze, np. w: oktan-1-olu,^[70] heksanie, dekanie czy heksadekanie,^[71,72] ze względu na słabą dysocjację soli zapewniającej odpowiednią polaryzację ITIES. Dodatkową zaletą tej metody jest zmniejszenie objętości fazy organicznej do kropli.^[69]

Śledzenie przeniesienia anionu przez granicę faz cieczi|ciecz na elektrodach trójfazowych jest możliwe, jeśli w kropli organicznej mamy rozpuszczoną hydrofobową, odwracalnie utleniającą

substancję obojętną np. DMFc. Podczas jej utleniania w fazie organicznej tworzy się dodatni ładunek, który musi zostać zobojętniony np. przez przeniesienie anionu z fazy wodnej do organicznej. Dla substancji redoks rozpuszczonej w kropli ($\text{Red}_{(\text{org})}$) na trójfazowej elektrodzie, proces jednoelektronowego utleniania do Utl^+ może zachodzić wg poniższego mechanizmu:

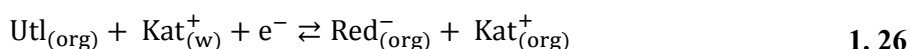


Hydrofobowość pary redoks jest bardzo ważna, ponieważ może się zdarzyć, że zobojętnienie ładunku zajdzie na drodze przeniesienia Utl^+ do fazy wodnej, a tym samym badanie przeniesienia anionu będzie niemożliwe. Zaproponowano wyrażenie opisujące formalny potencjał $E_{\text{Utl}^+/\text{Red}}^{\circ'}$ mierzony w układzie z elektrodą trójfazową: [68]

$$E_{\text{Utl}^+/\text{Red}}^{\circ'} = E_{\text{Utl}^+/\text{Red}}^{\circ} + \Delta_w^{\text{org}} \varphi_{\text{An}^-} - \frac{RT}{F} \ln C_{\text{An}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Red}}^*}{2} \quad 1.25$$

gdzie C_{Red}^* jest stężeniem początkowym próbника redoks w fazie organicznej. Równanie 1.25 wiąże potencjał formalny elektroaktywnej substancji redoks z standardowym potencjałem przeniesienia anionu z fazy wodnej do organicznej $\Delta_w^{\text{org}} \varphi_{\text{An}^-}$.

Przeniesienie kationów przez ITIES bada się w analogiczny sposób. W kropli organicznej rozpuszcza się obojętną, hydrofobową substancję odwracalnie redukowaną, wówczas na elektrodzie trójfazowej zachodzi analogiczna reakcja do 1.24:

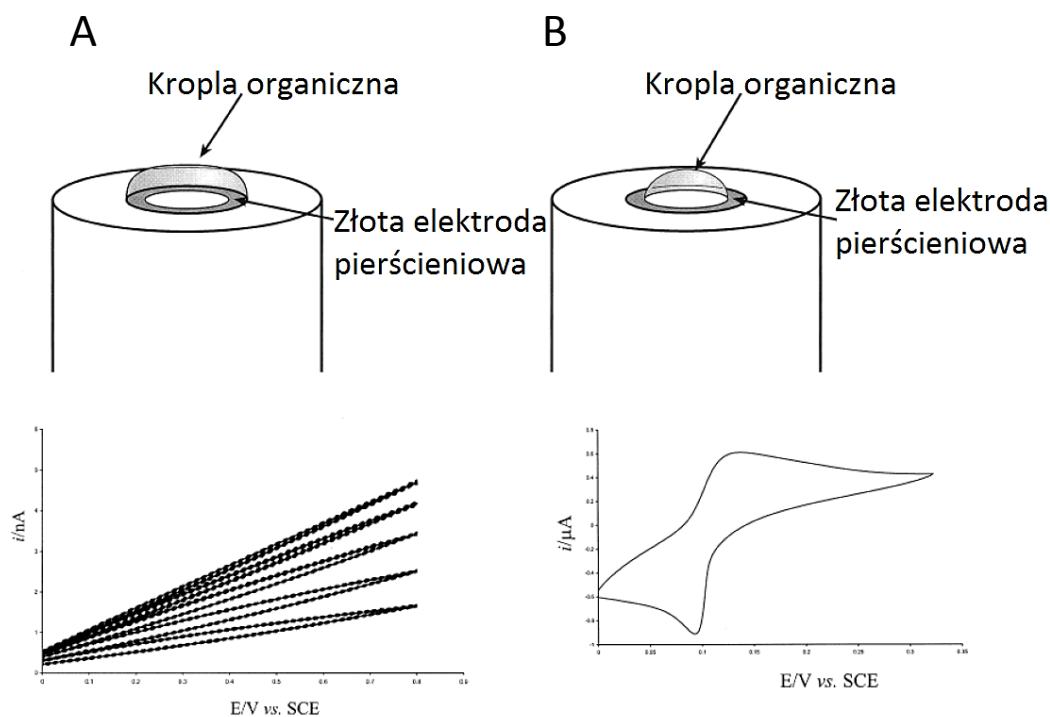


Zatem potencjał formalny można opisać równaniem, w którym C_{Utl}^* jest początkowym stężeniem próbника redoks w kropli organicznej:

$$E_{\text{Utl}/\text{Red}^-}^{\circ'} = E_{\text{Utl}/\text{Red}^-}^{\circ} + \Delta_w^{\text{org}} \varphi_{\text{Kat}^+} + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Kat}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{2}{C_{\text{Utl}}^*} \quad 1.27$$

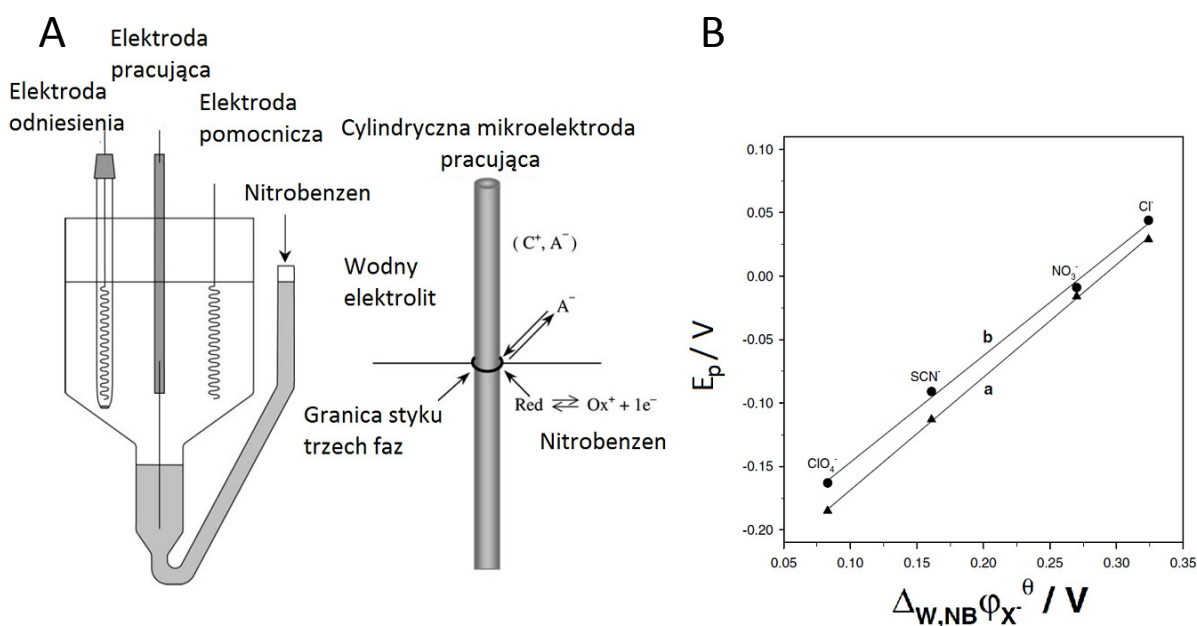
Do wyznaczenia potencjału przeniesienia anionów bądź kationów z fazy wodnej do organicznej niezbędna jest tylko znajomość standardowego potencjału redoks ($E_{\text{Utl}^+/\text{Red}}^{\circ}$, $E_{\text{Utl}/\text{Red}^-}^{\circ}$) dla danej pary redoks. [68]

Brak elektrolitu podstawowego w kropli organicznej wymaga częściowego pokrycia powierzchni elektroaktywnej elektrody, ponieważ całkowite pokrycie spowoduje jej zablokowanie (Rys. 1.8). [73,74]



Rys. 1. 8 Schemat elektrod całkowicie (A) i niecałkowicie (B) pokrytych fazą organiczną i uzyskane krzywe woltamperometryczne.^[73]

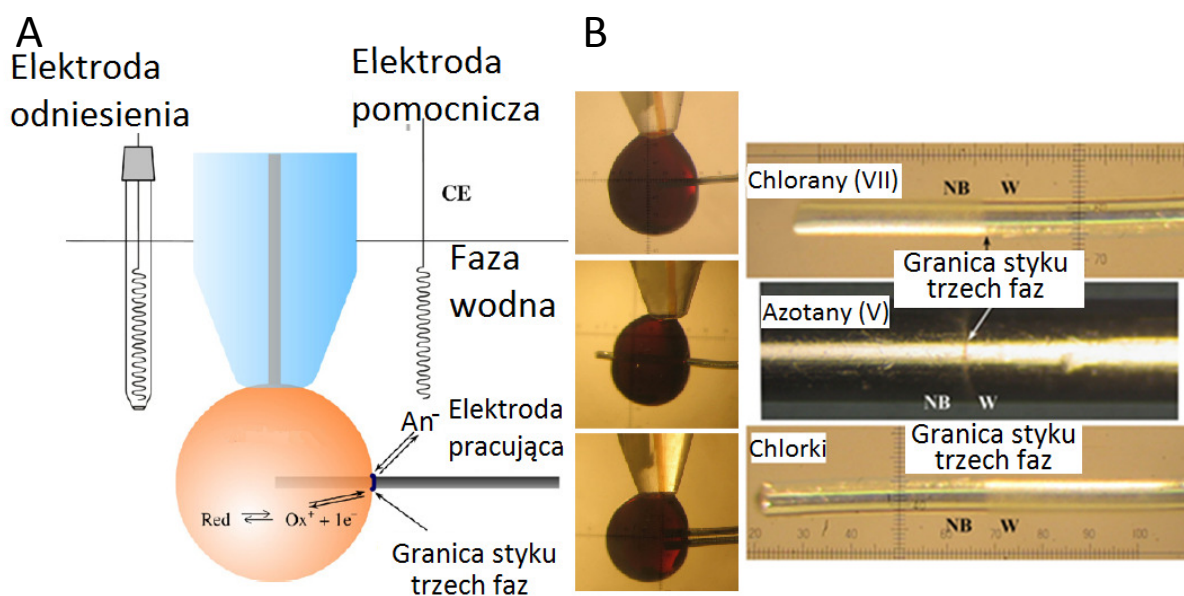
W literaturze można znaleźć liczne prace o przeniesieniu jonów przez granicę faz ciecz|ciecz z użyciem elektrody trójfazowej. Ciekawym przykładem jest zastosowanie jako elektrody pracującej drutu platynowego lub złotego. Po jego zanurzeniu do obydwu faz ciekłych (roztworu NB i elektrolitu wodnego) tworzy się złącze trzech faz (Rys. 1. 9 A).^[75–80]



Rys. 1. 9 A Schemat naczynka trójelektrodowego oraz układu do badań przeniesienia jonu przez fazową granicę cieczą z wykorzystaniem walcowej, metalowej mikroelektrody pracującej. B Zależność potencjału formalnego zmierzonego w układzie z walcową elektrodą złotą o średnicy: a - 100 μm i b - 300 μm od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz NB|woda.^[75]

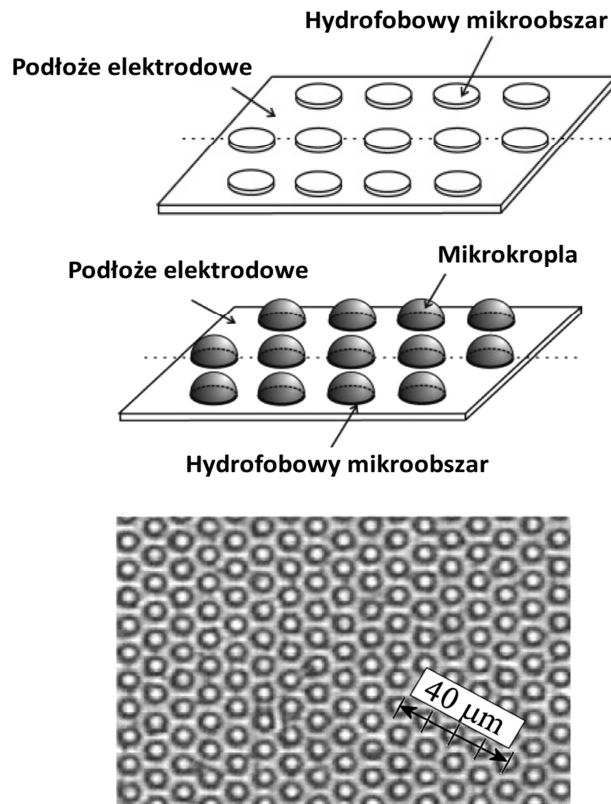
Roztwór NB zawierał dekametyloferrocen (DMFc) jako próbnik redoks. Zbadano wpływ średnicy elektrody walcowej na rejestrowany sygnał voltamperometryczny. Zaobserwowano liniową zależność rejestrowanego prądu piku od średnicy użytego drutu. Wyniki te pokazują, że zmieniając średnicę takiej elektrody, można kontrolować wielkość złącza trzech faz. Ponadto na mierzony sygnał ma wpływ rodzaj materiału np. w przypadku platyny zaobserwowano wyższe prądy niż dla złota, co tłumaczono lepszą dyspersją ITIES na jej powierzchni ze względu na lepszą zwilżalność. Potencjał formalny pary redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$ zależał liniowo od standardowego potencjału przeniesienia jonów w układzie NB|woda (Rys. 1. 9 B). Zastosowanie walcowej mikroelektrody metalowej dodatkowo pozwoliło na zmniejszenie wartości omowego spadku potencjału, która może być istotna w przypadku dużych elektrod pracujących.^[75]

Platynowa elektroda walcowa została zastosowana również do badań w układzie z wiszącą kroplą NB umieszczoną w wodnym roztworze elektrolitu. Elektrode pracującą wbijano w kroplę (Rys. 1. 10) w ten sposób wytworzono granicę trzech faz. Sprawdzone wpływ głębokości umieszczenia drutu Pt w kropli oraz badano tak, jak poprzednio zależność rejestrowanego sygnału od średnicy platynowej elektrody walcowej. Zwiększanie tych dwóch parametrów powoduje wzrost rejestrowanego prądu.^[78] Dodatkowo zaobserwowano, że podczas utleniania próbnika redoks w okolicach granicy trzech faz tworzy się sól złożona z kationu dekametyloferroceniowego z anionem pochodzącym z fazy wodnej. W zależności od właściwości liofilowych anionu sól osadza się w fazie organicznej (ClO_4^-) albo wodnej (Cl^-) (Rys. 1. 10 B). Te wyniki potwierdzają, że utlenianiu DMFc w NB w przypadku chloranów (VII) towarzyszy przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej. Jeśli zaś elektrolit zawiera chlorki to DMFc^+ przechodzi do wody.^[77]



Rys. 1. 10 A Schemat układu z kroplą NB i drutem Pt w niej umieszczonym oraz zdjęcia przedstawiające trzy możliwe sposoby umieszczenia elektrody pracującej w kropli.^[78] B Osad soli kationu dekametyloferroceniowego z anionami z elektrolitu wodnego.^[77]

Mikrokrople unieruchomione na elektrodzie mogą również być wykorzystywane w badaniu procesów przeniesienia jonów przez fazowe granice cieczowe. Po zanurzeniu takiej elektrody do roztworu drugiej niemieszającej się z kroplami cieczy, tworzy się granica trójfazowa.^[81] Dużym atutem takiego układu jest zwiększenie styku trzech faz, a tym samym większy sygnał elektrochemiczny.^[82] Zastosowanie elektrod pokrytych wieloma mikrokroplami w porównaniu do elektrod pokrytych jedną dużą kroplą cieczy, pozwala na zmniejszenie wartości omowego spadku.⁸³ Jako fazę organiczną można też zastosować ciekły próbnik redoks: tert-butyloferrocen^[83,84] czy N,N,N',N'-tetraalkilofenylodiaminę,^[53,81,85] bądź substancję elektroaktywną rozpuszczoną w mało lotnym rozpuszczalniku organicznym. Układ mikrokropeli otrzymuje się np. poprzez naniesienie kropli roztworu ciekłego próbnika redoks w lotnym rozpuszczalniku (np. acetonitrylu,^[81] THF,^[86] 1,2-DCE^[85]) na powierzchnie elektrody zazwyczaj wykonanej z grafitu pirolitycznego^[82,87] czy impregnowanego parafiną^[69] (używanych ze względu na dobrą adhezję fazy organicznej do podłoża). Na powierzchni elektrody po odparowaniu bardziej lotnego rozpuszczalnika, pozostaje niewielka ilość fazy organicznej (kilkadziesiąt nanolitów) rozproszona w postaci wielu mikrokropel. W celu otrzymania równomiernego pokrycia mikrokropelkami, jako powierzchni elektrodowej można użyć wykonanego metodą fotolitografii podłoża z hydrofobowymi mikroobszarami, na których po odparowaniu lotnego rozpuszczalnika pozostają kropelki oleju (Rys. 1. 11)^[85] czy też mezoporowatych podłoży elektrodowych, których mikropory wypełnia faza organiczna.^[90]

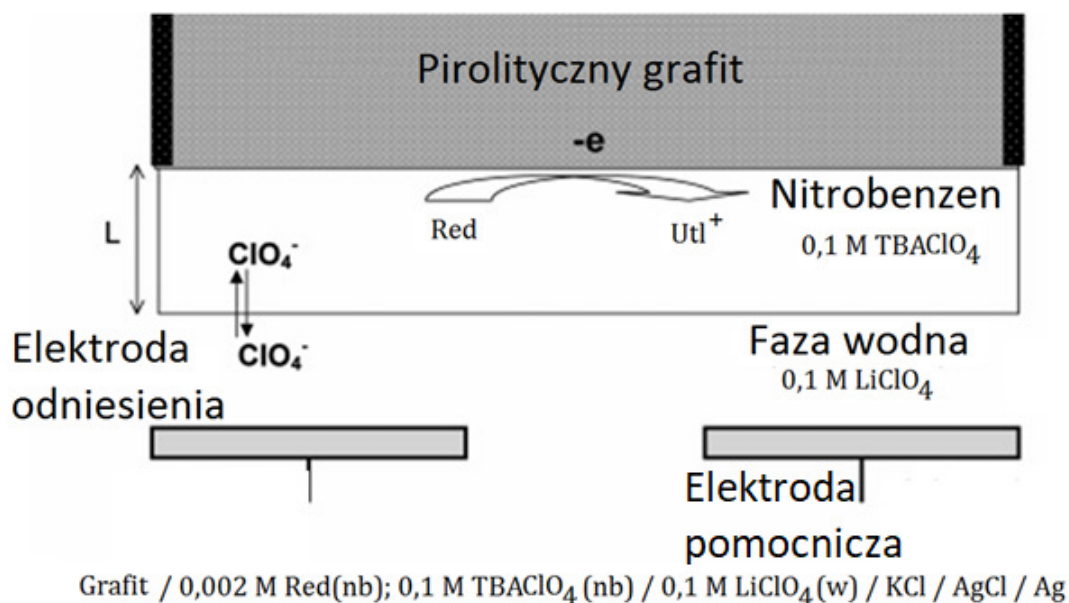


Rys. 1. 11 Schemat podłoża elektrodowego, na którym heksagonalnie rozmieszczone są hydrofobowe mikroobszary, umożliwiające unieruchomienie mikrokropek fazy organicznej oraz jego zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu optycznego.^[85,88,89]

Układy zawierające mikrokrople z powodzeniem można zastosować do badania procesów przeniesienia przez granice faz ciecz|ciecz zarówno anionów,^[91,92] jak i kationów.^[72]

1.5.3 Elektrody pokryte cienką warstwą cieczy

Używając polarnych rozpuszczalników organicznych do badania procesów przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz|ciecz można wykorzystać elektrodę pokrytą cienkim filmem fazy organicznej. Cała powierzchnia elektroaktywna jest wówczas pokryta, dlatego też niezbędne jest zastosowanie elektrolitu podstawowego zapewniającego przewodność fazy organicznej. Stosując takie elektrody eliminuje się problem związany z dużym oporem elektrycznym układu. Reakcja elektrodowa zachodzi przy powierzchni grafitu, a przeniesienie jonów na całej powierzchni styku fazy organicznej i wodnej (Rys. 1. 12). Również sama modyfikacja elektrody jest znacznie łatwiejsza. Wystarczy nanieść kroplę fazy organicznej i poczekać aż się rozplynie po powierzchni. Jednocześnie zawęża się możliwość wykorzystywania tej metody jedynie do polarnych rozpuszczalników, w których elektrolity podstawowe dobrze się rozpuszczają i dysocjują np. 1,2-DCE, 1,2-dichlorobenzen,^[93,94] NB,^[95-97] benzonitryl^[97] czy toluen,^[94].



Rys. 1. 12 Schematyczny układ z elektrodą pokrytą cienkim filmem fazy organicznej, zawierającym rozpuszczony próbnik redoks (Red) oraz tetraalkiloamoniową sól chloranu (VII), zanurzoną w wodnym roztworze elektrolitu podstawowego (LiClO₄).^[95]

Ze względu na uproszczenie układu pomiarowego wiele grup badawczych zaczęło stosować taką elektrodę do badania procesów przeniesienia jonów przez fazowe granice cieczowe. W tym celu jako materiał elektrodowy stosowano pirolityczny grafit,^[95,97-99] węgiel szklisty (*ang.* GC - Glassy Carbon)^[94,100] lub grafit.^[96]

Przeniesienie anionów przez granice faz ciecz|ciecz w takich układach badano z wykorzystaniem wielu lipofilowych próbników redoks, np. DMFc,^[93,95,96,98] tetrafenyloporfiryny cynku,^[98] porfiryny kobaltu,^[97] kompleksu salenowego kobaltu,^[97] bis(tetra-tertbutyloftalocyjaniny)

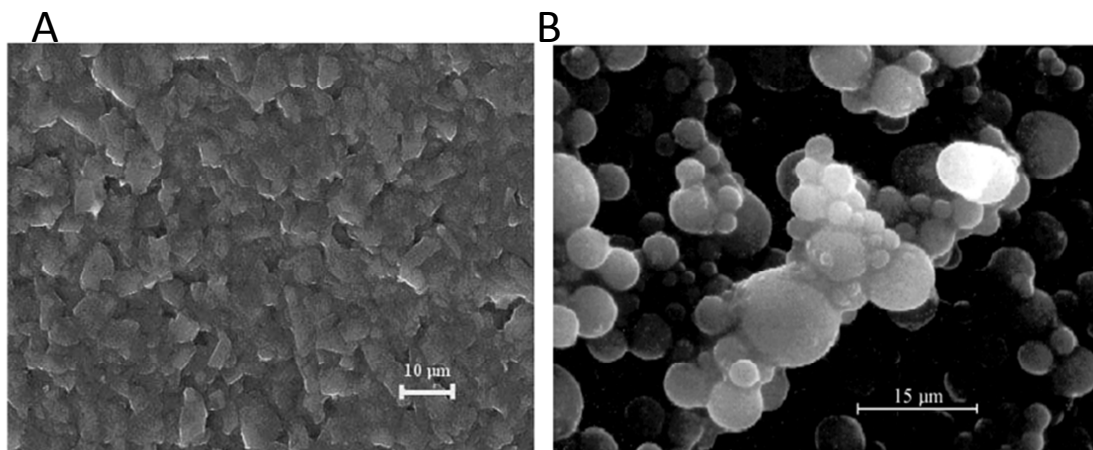
lutetu,^[87,95,101] ferrocenu,^[97] porfiryny manganu (III)^[94] czy C₆₀^[99]. Proces przeniesienia kationów badano analogicznie - stosując lipofilowe obojętne substancję elektroaktywne takie, jak: bis(ftalocyjanina) lutetu,^[95] bis(tetra-tertbutyloftalocyjanina) lutetu,^[87,95,101] heksadekachloroftalocyjanina lutetu^[95] oraz C₆₀.^[93]

Interesującym przykładem jednoczesnego badania przeniesienia anionów i kationów przez granicę faz ciecz|ciecz jest zastosowanie bis(tetraterbutyloftalocyjaniny) lutetu jako próbника redoks.^[87,95,101] Inną substancją elektroaktywną wykorzystywaną w badaniach przeniesienia anionów przez granicę faz 1,2-dichlorobenzen|woda jest C₆₀. Stwierdzono, że C₆₀ ulega kolejnym odwracalnym reakcjom redukcji do C₆₀³⁻ (ze względu na ograniczenie okna potencjału w 1,2-dichlorobenzynie). Potencjały formalne par redoks: C₆₀/C₆₀⁻, C₆₀⁻/C₆₀²⁻, C₆₀²⁻/C₆₀³⁻ zależą od natury jonów rozpuszczonych w fazie wodnej. Zależność ta obserwowana była ze względu na wymianę anionu elektrolitu podstawowego w fazie organicznej na anion z fazy wodnej.^[93]

1.5.4 Pastowe elektrody węglowe

1.5.4.1 Wytwarzanie

Węglowe elektrody pastowe (*ang.* CPE - Carbon Paste Electrode) są materiałem elektrodowym, w którym powierzchnią aktywną jest pasta węglowa. Zostały wynalezione przez Adamsa w latach 50-tych ubiegłego wieku.^[102] Pastę węglową wytwarza się poprzez zmieszanie struktur węglowych (najczęściej jest używany proszek grafitowy) z cieczą organiczną, niemieszalną z wodą, o dużej lepkości zapewniającej dobrą kohezję materiału węglowego. Typowe rozpuszczalniki organiczne używane w CPE są niepolarne np. olej silikonowy, olej parafinowy czy wyższe węglowodory i pełnią jedynie rolę substancji wiążącej („lepiszcza”) dla przewodzącego węgla.^[102] Uzyskaną pastą napełnia się rurki wykonane z nieprzewodzącego materiału, najczęściej szkła. Po podłączeniu kontaktu elektrycznego w postaci drutu miedzianego i wyszlifowaniu, elektroda taka gotowa jest do użycia.^[103] Niestety CPE są mniej trwałe niż stałe elektrody i można do nich stosować jedynie lepkie ciecze wiążące.^[104] Natomiast bardzo łatwo jest odnawiać ich powierzchnię.

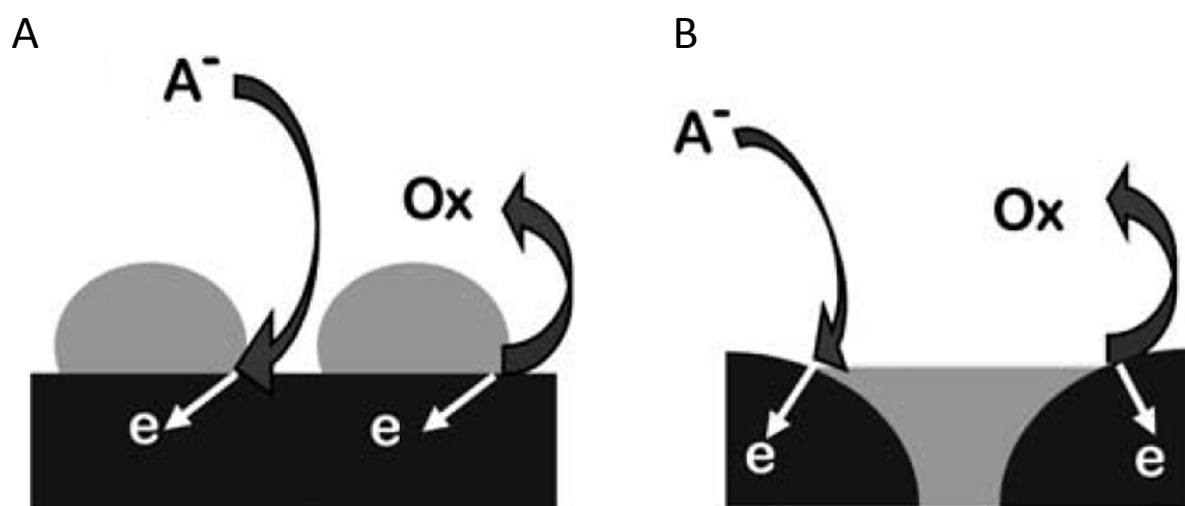


Rys. 1. 13 Zdjęcia SEM (*ang.* Scanning Electron Microscope - skaningowa mikroskopia elektronowa) przedstawiające strukturę CPE zawierającej **A** proszek grafitowy lub **B** mikrocząstki węgla szklatego.^[103]

Właściwości typowych CPE w głównej mierze zależą od użytego materiału węglowego: wielkości ziaren, ich porowatości, zdolności adsorpcyjnych i czystości. CPE można modyfikować dodając np. nano- czy mikrostruktury do pasty takie, jak: nanorurki węglowe,^[105–108] nanocząstki,^[109] zredukowany tlenek grafenu,^[110–112] fullereny^[122–123] lub mikrocząstki węgla szklanego.^[103] W przypadku tego ostatniego powierzchnia elektrody w porównaniu z tradycyjną CPE jest bardziej niejednorodna (Rys. 1. 13).

1.5.4.2 Elektrochemia na granicy faz ciecz|ciecz

CPE mogą być stosowane do badania procesów przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz|ciecz. W przypadku elektrod płaskich należy fazę organiczną w odpowiedni sposób unieruchomić na elektrodzie, najlepiej w postaci mikrokropel (Rys. 1. 14 A). Natomiast zastosowanie CPE eliminuje problemy z kontaktem trójfazowym. Materiał węglowy niepokryty cieczą, który wystaje ponad powierzchnię lepszycza tworzy wyspy węglowe. Na ich styku z fazą organiczną i wodną zachodzi reakcja elektrodowa z przeniesieniem anionu (A^-) przez ITIES (Rys. 1. 14 B).^[115]



Rys. 1. 14 Trójfazowy układ z wykorzystaniem A płaskiej elektrody węglowej lub B CPE.

Ciekawym przykładem są CPE, w których rolę ciekłej substancji wiążącej pełni hydrofobowa niskotemperaturowa ciecz jonowa (*ang.* RTIL - **R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquid) o niewielkiej mieszalności z wodą. Elektroda taka ze względu na jonowy charakter RTIL, przewodzi w całej swojej objętości.^[109,116] W literaturze opisano badania przeniesienia anionu przez granicę faz RTIL|woda z wykorzystaniem CPE zmodyfikowanej dodatkowo wielościennymi nanorurkami węglowymi. W tej pracy jako substancję wiążącą wykorzystano roztwór ferrocenu (próbnyk redoks) w RTIL.^[117]

Bibliografia

- [1] A. G. Volkov, Red. , *Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications*, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, Basel, **2001**.
- [2] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, A John Wiley & Sons, INC., Hoboken, **2006**.
- [3] W. Aaron, T. J. VanderNoot, w: *Liquid|Liquid Interfaces Theory Methods* (Red.: A.G. Volkov, D.W. Deamer), CRC Press, **1996**.
- [4] H. H. Girault, w: *Mod. Asp. Electrochem. No. 25* (Red.: J.O. Bockris, R.E. White, B.E. Conway), Plenum Press, New York, **1993**.
- [5] Z. Koczorowski, Z. A. Figaszewski, A. D. Petelska, *Elektrochemia cieczowych granic fazowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, **2011**.
- [6] J. C. Conboy, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 983–990.
- [7] C. Gavach, P. Seta, B. D'Epenoux, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *83*, 225–235.
- [8] H. H. Girault, D. J. Schiffrin, w: *Electroanal. Chem.* (Red.: A.J. Bard), Marcel Dekker., Nowy Jork, **1989**, 1–141.
- [9] M. Gros, S. Gromb, C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *89*, 29–36.
- [10] V. S. Markin, A. G. Volkov, M. I. Volkova-Gugeshashvili, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16444–16454.
- [11] Z. Samec, V. Marecek, w: *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids* (Red.: V.E. Kazarinov), Springer-Verlang Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [12] Z. Samec, V. Mareček, D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *187*, 31–51.
- [13] H. H. Girault, D. J. Schiffrin, B. D. V. Smith, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 257–266.
- [14] H. H. Girault, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *150*, 43–49.
- [15] G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanysek, M. L. Schlossman, *Science* **2006**, *311*, 216–218.
- [16] J. R. Choudhuri, A. Chandra, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23083–23091.
- [17] F. Reymond, D. Fermin, H. J. Lee, H. H. Girault, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2647–2662.
- [18] M. V. Fedorov, A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11868–11872.
- [19] I. Benjamin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1449–1475.
- [20] I. Benjamin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 407–451.
- [21] I. Benjamin, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1432.
- [22] P. Vanýsek, L. B. Ramírez, *J. Chil. Chem. Soc.* **2008**, *53*, 1455–1463.
- [23] T. Kakiuchi, w: *Liquid Interfaces Theory Methods* (Red.: A.G. Volkov, D.W. Deamer), CRC Press, **1996**.
- [24] J. Koryta, *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 293–300.
- [25] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2147–2180.
- [26] F. Reymond, H. H. Girault, w: *Encycl. Anal. Chem.* (Red.: R.A. Meyers), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**, 9908–9930.
- [27] J. K. Lanyi, *J. Biol. Chem.* **1997**, *204*, 18–21.
- [28] B. J. Barkla, O. Pantoja, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1996**, *47*, 159–184.
- [29] M. Arnold, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 20–48.
- [30] G. Dimeski, T. Badrick, A. S. John, *Clin. Chim. Acta* **2010**, *411*, 309–317.
- [31] A. Mälkiä, P. Liljeroth, A. K. Kontturi, K. Kontturi, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10884–10892.
- [32] W. Nernst, E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.* **1902**, *8*, 600–608.
- [33] C. Gavach, *Exp. Suppl.* **1971**, *18*, 321–331.
- [34] C. Gavach, P. Seta, F. Henry, *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **1974**, *1*, 329–342.
- [35] Z. Samec, V. Marecek, J. Koryta, M. W. Khalil, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *83*, 393–397.
- [36] Z. Samec, V. Mareček, J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 841–852.
- [37] Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *318*, 101–109.
- [38] J. Koryta, Y. N. Kozlov, M. Skalický, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *234*, 355–360.
- [39] D. Homolka, V. Marecek, Z. Samec, O. Ryba, J. Petranek, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *125*, 243–247.
- [40] D. Homolka, L. Q. Hung, A. Hofmanová, M. W. Khalil, J. Koryta, V. Marecek, Z. Samec, S. K. Sen, P. Vanysek, J. Weber, M. Brezina, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1606–1610.
- [41] D. Homolka, K. Holub, V. Mareček, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *138*, 29–36.
- [42] G. Du, J. Koryta, W. Ruth, P. Vanýsek, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *159*, 413–420.
- [43] Z. Samec, P. Papoff, *Anal. Chem.* **1990**, *1015*, 1010–1015.
- [44] Y. Shao, M. V. Mirkin, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *439*, 137–143.

- [45] A. Hofmanová, L. Q. Hung, W. Khalil, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 257–264.
- [46] E. Makrlík, W. Ruth, P. Vanýsek, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 575–577.
- [47] E. Makrlík, W. Ruth, P. Vanýsek, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *96*, 548–550.
- [48] D. Homolka, V. Mareček, Z. Samec, K. Baše, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *163*, 159–170.
- [49] Z. Yoshida, H. Freiser, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *162*, 307–319.
- [50] F. Reymond, G. Steyaert, A. Pagliara, P. Carrupt, B. Testa, H. H. Girault, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1651–1669.
- [51] F. Vega Mercado, J. M. Ovejero, R. A. Fernández, S. A. Dassie, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 8–12.
- [52] F. Reymond, G. Steyaert, P.-A. Carrupt, B. Testa, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11951–11957.
- [53] U. Schröder, J. Wadhawan, R. G. Evans, R. G. Compton, B. Wood, D. J. Walton, R. R. France, F. Marken, P. C. B. Page, C. M. Hayman, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8697–8704.
- [54] T. Ohkouchi, T. Kakutani, M. Senda, *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **1991**, *320*, 71–80.
- [55] T. Ohkouchi, T. Kakutani, M. Senda, *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **1991**, *320*, 81–89.
- [56] A. Trojánek, J. Langmaier, B. Su, H. H. Girault, Z. Samec, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1940–1943.
- [57] B. Su, F. Li, R. Partovi-Nia, C. Gros, J.-M. Barbe, Z. Samec, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2008**, 5037–5038.
- [58] M. Rimboud, C. Elleouet, F. Quentel, J.-M. Kerbaol, M. L'Her, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 233–237.
- [59] F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P.-A. Carrupt, B. Testa, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *462*, 235–250.
- [60] M. Velázquez-Manzanares, D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4651–4658.
- [61] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2918–2919.
- [62] M. Guainazzi, G. Silvestri, G. Serravalle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 200–201.
- [63] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15163–15171.
- [64] R. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2010–2013.
- [65] R. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1050–1055.
- [66] J. Koryta, P. Vanýsek, M. Brezina, **1976**, *67*, 263–266.
- [67] F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 112–118.
- [68] F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, **2005**, Springer.
- [69] F. Scholz, R. Gulaboski, *Chemphyschem* **2005**, *6*, 16–28.
- [70] G. Bouchard, A. Galland, P.-A. Carrupt, R. Gulaboski, V. Mirceski, F. Scholz, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3748–3751.
- [71] M. Sazek-Maj, M. Opallo, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1060–1066.
- [72] S. Wu, B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 237–242.
- [73] J. D. Wadhawan, R. G. Evans, C. E. Banks, S. J. Wilkins, R. R. France, N. J. Oldham, A. J. Fairbanks, B. Wood, D. J. Walton, U. Schröder, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9619–9632.
- [74] C. E. Banks, T. J. Davies, R. G. Evans, G. Hignett, A. J. Wain, N. S. Lawrence, J. D. Wadhawan, F. Marken, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4053–4069.
- [75] E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 483–489.
- [76] E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1074–1077.
- [77] M. Donten, E. Bak, M. Gniadek, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5608–5614.
- [78] E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 386–392.
- [79] E. Bak, M. Donten, M. Skompska, Z. Stojek, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24635–24641.
- [80] E. Bak, M. L. Donten, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1098–1104.
- [81] F. Marken, R. D. Webster, S. D. Bull, S. G. Davies, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 209–218.
- [82] N. Katif, S. M. MacDonald, A. M. Kelly, E. Galbraith, T. D. James, A. T. Lubben, M. Opallo, F. Marken, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 469–475.
- [83] K. Szot, A. Lesniewski, J. Niedziolka, M. Jönsson, C. Rizzi, L. Gaillon, F. Marken, J. Rogalski, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *623*, 170–176.
- [84] G. Shul, W. Adamiak, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1201–1204.
- [85] D. Rayner, N. Fietkau, I. Streeter, F. Marken, B. R. Buckley, P. C. Bulman Page, J. Del Campo, R. Mas, F. X. Muñoz, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9992–10002.
- [86] T. J. Davies, A. C. Garner, S. G. Davies, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2633–2639.
- [87] V. Mirc, M. L. Her, M. Mladenov, F. Scholz, C. Elleouet, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13228–13236.
- [88] J. C. Ball, F. Marken, Q. Fulian, J. D. Wadhawan, A. N. Blythe, U. Schroder, R. G. Compton, S. D. Bull,

- S. G. Davies, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1017–1025.
- [89] F. Marken, J. D. Watkins, A. M. Collins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10036–10047.
- [90] F. Marken, R. G. Compton, C. H. Goeting, J. S. Foord, S. D. Bull, S. G. Davies, *Electroanalysis* **1998**, *10*, 821–826.
- [91] M. J. Bonne, C. Reynolds, S. Yates, G. Shul, J. Niedziolka, M. Opallo, F. Marken, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 327–334.
- [92] M. A. Ghanem, F. Marken, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1333–1339.
- [93] W. Adamiak, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *643*, 82–88.
- [94] W. Adamiak, G. Shul, E. Rozniecka, M. Satoh, J. Chen, M. Opallo, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1921–1927.
- [95] F. Quentel, V. Mirčeski, M. L'Her, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 1940–1949.
- [96] V. Mirceski, B. Mitrova, V. Ivanovski, N. Mitreska, A. Aleksovska, R. Gulaboski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2331–2342.
- [97] C. Shi, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3114–3118.
- [98] C. Shi, F. C. Anson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9850–9854.
- [99] W. Adamiak, G. Shul, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 149–152.
- [100] W. Adamiak, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *643*, 82–88.
- [101] F. Quentel, V. Mirčeski, C. Elleouet, M. L'Her, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15553–15561.
- [102] R. N. Adams, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 1576.
- [103] T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartoš, K. Vytřas, J. Ludvík, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6327–6333.
- [104] M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev, *Anal. Chem.* **1994**, 1747–1753.
- [105] H. Khani, M. K. Rofouei, P. Arab, V. K. Gupta, Z. Vafaei, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 402–409.
- [106] M. D. Rubianes, G. A. Rivas, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 689–694.
- [107] H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, H. Khabazzadeh, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9848–9851.
- [108] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, L. M. Terranova, G. Palleschi, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5413–5421.
- [109] M. Opallo, A. Lesniewski, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 2–16.
- [110] F. Li, J. Li, Y. Feng, L. Yang, Z. Du, *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *157*, 110–114.
- [111] A. Afkhami, H. Khoshshafar, H. Bagheri, T. Madrakian, *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *203*, 909–918.
- [112] M. H. Parvin, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 366–369.
- [113] R. N. Goyal, V. K. Gupta, A. Sangal, N. Bachheti, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 2217–2223.
- [114] Y. Kureishi, H. Tamiaki, H. Shiraishi, K. Maruyama, *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **1999**, *48*, 95–100.
- [115] G. Shul, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 194–198.
- [116] G. Shul, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1111–1114.
- [117] R. Mirshafian, M. R. Ganjali, P. Norouzi, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 1656–1665.

2. Wytwarzanie wodoru w układach dwufazowych ciecz|ciecz

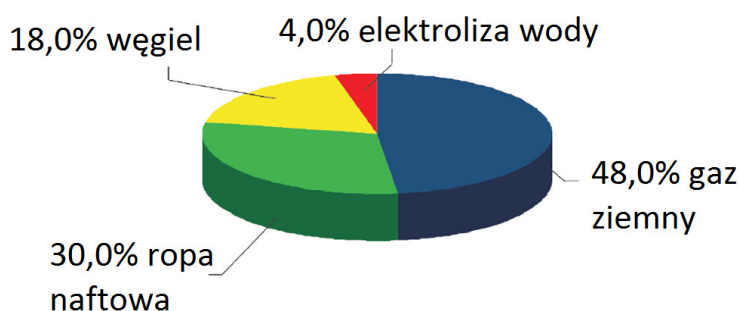
2.1 Wstęp

Gazowy wodór występuje w warunkach normalnych w postaci dwuatomowej cząsteczki. Jest pierwiastkiem najbardziej powszechnym we Wszechświecie oraz trzecim pod względem występowania na Ziemi, głównie w postaci związanej. Dwuatomowa cząsteczka wodoru ma mniejszą gęstość niż powietrze, dlatego w dolnej warstwie atmosfery (troposferze) jest bardzo małe stężenie tego gazu (około 0,5 ppm). Rośnie ono wraz ze wzrostem wysokości. W najbardziej oddalonej powłoce – egzosferze (powyżej 800 km) pierwiastki lekkie, takie jak wodór i hel są dominujące.

Pierwsze badania gazowego H_2 przeprowadził szwajcarski alchemik Paracelsus już w XVII wieku. Zaobserwował on wydzielanie „wybuchowego powietrza” po wrzuceniu metali do roztworu kwasu solnego, nie wiedział wtedy jeszcze, że to był wodór.^[1] Henry Cavendish jest uważany za pierwszą osobę, która w XVIII wieku wyodrębniła wodór i uznała go za oddzielny składnik. Wysnuł jednak mylną hipotezę, w oparciu o błędną teorię flogistonu, że wodór to palny składnik metali. Dopiero prace francuskiego uczonego Antoine’a Laurenta de Lavoisiera, prowadzone niezależnie w tym samym czasie, doprowadziły do uznania wodoru jako nowego pierwiastka. Nadał on mu nazwę z gr. *hydrogenium*, co znaczy „tworzący wodę”. W swoich pracach udowodnił on, że woda jest produktem spalania wodoru.^[2,3] Od tego czasu wielu badaczy zainteresowało się wodorem i do dziś cieszy się ona dużą popularnością głównie ze względu na szerokie zastosowanie w przemyśle i wytwarzaniu energii.

2.2 Otrzymywanie H_2

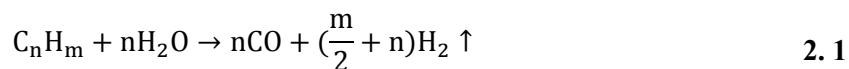
W przemyśle do produkcji wodoru wykorzystuje się głównie paliwa kopalniane (Rys. 2. 1):



Rys. 2. 1 Udział surowców w metodach przemysłowego wytwarzania wodoru.^[4]

Najpowszechniejszą metodą jest reforming (przetwarzanie, konwersja) metanu (gazu ziemnego) parą wodną. Pierwszy etap procesu jest silnie endotermiczny, przebiega w temperaturze powyżej 750 °C. Tworzy się w nim wodór i tlenek węgla. W analogiczny sposób można przeprowadzić reforming

wyższych węglowodorów: LPG (*ang.* Liquefied Petroleum Gas, czyli propan butan) czy benzyny. Podczas reformingu węglowodorów wykorzystuje się głównie katalizatory niklowe, kobaltowe, można również stosować metale szlachetne.^[5] Ogólne równanie reakcji konwersji węglowodorów z wytworzeniem wodoru przedstawione jest poniżej:^[4]



Następnie przeprowadzana jest konwersja CO do dwutlenku węgla (proces egzotermiczny). Dlatego też proces ten prowadzi się w niższej temperaturze niż etap pierwszy. Ostatecznie, przez usunięcie dwutlenku węgla z mieszaniny poreakcyjnej (reformatu) uzyskuje się wodór gazowy o czystości 95 - 98%.^[6,7]

Wodór można również pozyskać oczyszczając mieszaninę gazów (składającą się głównie z wodoru i węglowodorów lekkich) powstającą podczas przetwarzania ropy naftowej i węgla kamiennego. Mieszaninę taką przepuszcza się pod zwiększonym ciśnieniem (około 10 - 40 atm.) przez złożę absorbentu (najczęściej porowaty zeolit). Proces prowadzi się w temperaturze 20 - 40 °C. Węglowodory silnie adsorbują się na powierzchni zeolitu i tym samym pozyskany gaz, po przejściu przez złożę, jest wzbogacony w wodór. Innym sposobem rozdzielania mieszaniny gazów jest jej ochłodzenie do - 173 °C, wtedy węglowodory są już skroplone, a faza gazowa zawiera powyżej 95% wodoru. Stosuje się również oczyszczanie z wykorzystaniem membrany z palladu, przez którą dyfunduje jedynie wodór. Proces prowadzi się pod wysokim ciśnieniem powyżej 10 atm. i w zwiększonej temperaturze 300 - 700 °C.^[6,8]

Inną metodą przemysłowego wytwarzania wodoru jest metoda Boscha, w której wodór powstaje w wysokiej temperaturze około 1200°C w wyniku rozpadu pary wodnej przy wykorzystaniu rozżarzonego koksu. Rozdzielenie H₂ od powstałego w tej reakcji CO₂ następuje poprzez przepuszczanie poreakcyjnej mieszaniny gazów przez wodę pod wysokim ciśnieniem, a następnie przez wodny roztwór wodorotlenku sodu. W procesie wykorzystuje się jako katalizatory tlenki żelaza i chromu.

W przemyśle rafineryjnym stosowana jest również metoda niecałkowitego spalania węglowodorów do CO i wodoru. Następnie mieszaninę oczyszcza się przez adsorpcję tlenu węgla na powierzchni zeolitu uzyskując tym samym wysokie stężenie wodoru wynoszące około 99,9%.^[4,6]

Najczystszy wodór uzyskuje się w procesie elektrolizy wody. W tym celu wykorzystuje się zazwyczaj zasadowy roztwór wodny. Jednym z najprostszych urządzeń do elektrolizy wody jest aparat Hofmanna. Jego nazwa pochodzi od wynalazcy niemieckiego naukowca Augusta Wilhelma von Hoffmanna, który swoje badania dotyczące elektrolizera opublikował już w 1866 roku. Aparat składa się z trzech szklanych cylindrów połączonych ze sobą. Boczne z nich posiadają na górnych końcach krany służące do odprowadzania utworzonych podczas elektrolizy gazów, do środkowego

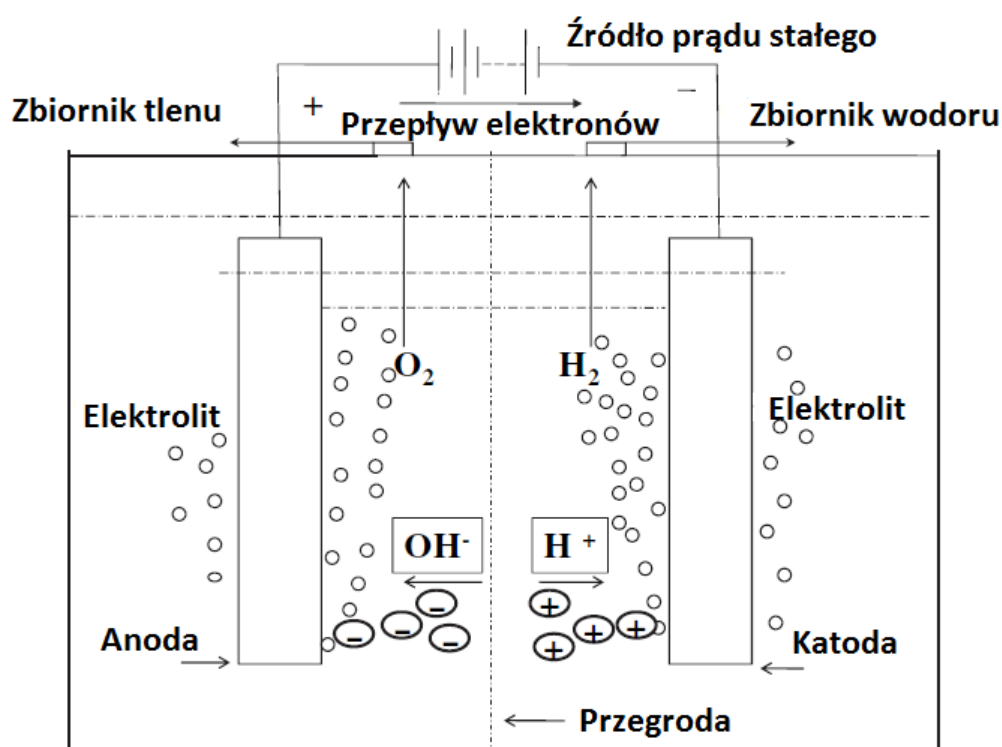
zaś wlewa się roztwór elektrolitu.^[9] Dodatkowo w bocznych cylindrach znajdują się elektrody, podłączone do źródła prądu stałego (Rys. 2. 2). Na katodzie zachodzi redukcja wody z wydzielaniem wodoru:



na anodzie zaś wydzielanie tlenu:^[6]



Anoda od katody oddzielona jest przegrodą. W części anodowej znajduje się zasadowy elektrolit wodny i wytwarzany jest tlen, w katodowej zaś roztwór kwaśny. Protony z elektrolitu wodnego zredukowane są na katodzie do gazowego wodoru.



Rys. 2. 2 Schemat podstawowego elektrolizera wody oraz procesów zachodzących podczas jego pracy.^[10]

W elektrolizerach przemysłowych stosuje się głównie katody niklowe lub niklowo-żelazowe. Anody są najczęściej niklowe. Produkowany tą metodą wodór nie ma zanieczyszczeń siarkowych, które mogą występować w metodach reformingu węglowodorów, co jest ważne w przypadku zastosowania go jako paliwo w ogniach paliwowych, ponieważ wszelkie zanieczyszczenia mogą prowadzić do zatrucia złoża katalizatora.^[11,12] Koszt elektrolizy wody jest jednak najwyższy spośród omówionych powyżej metod.^[6,10,13]

2.3 Zastosowanie H₂

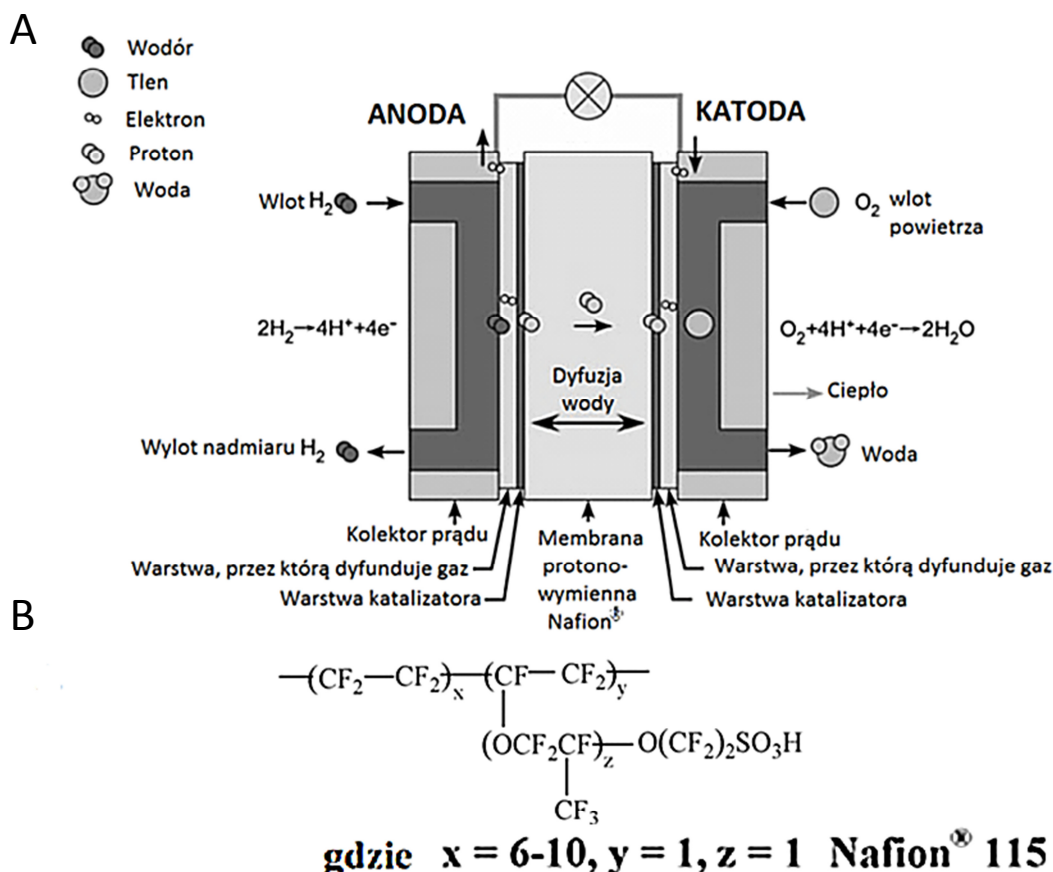
Ze względu na efekt cieplarniany spowodowany zwiększonym zużyciem paliw kopalnianych wodór może być paliwem przyszłości. Może być wykorzystany zarówno w tradycyjnym silniku spalinowym, gdzie spala się do wody, czy też w ogniach paliwowych, które napędzają silnik elektryczny.

W przypadku tradycyjnych silników spalinowych dużą zaletą jest to, że wodór ma największy stosunek pozyskanej energii do masy użytego paliwa, w porównaniu z paliwami kopalnianymi, jak również szeroki zakres palności. Kolejna zaleta to niska temperatura zapłonu oraz duża szybkość spalania paliwa. Niestety problemy z przedwczesnym zapłonem wodoru, wysoką reaktywnością z metalami (prowadzącą do korozji), czy też z szerokim zakresem wybuchowości (15 - 95% V/V) z powietrzem ograniczyły rozwój aut napędzanych takim właśnie paliwem, ze względu na utrudnioną eksploatację.^[6]

Silniki elektryczne napędzane przez energię produkowaną w ogniwach paliwowych zasilane wodorem wydają się być lepszą alternatywą dla silników spalinowych.^[14] W 2014 roku Toyota wprowadziła do seryjnej produkcji samochód napędzany właśnie takim silnikiem - Toyotę Mirai.^[15-17] To wydarzenie wydaje się być przełomem w wykorzystaniu wodoru jako alternatywnego źródła energii, choć technologia ogniw paliwowych zasilanych przez H₂ odkryta została już w 1838 roku przez chemika szwajcarskiego Christiana Friedricha Schönbeina. Od tamtej pory aż do 2014 pomimo intensywnych badań nie była wykorzystywana na masową skalę.^[18]

Ogniwa paliwowe zasilane wodorem składają się z dwóch elektrod: anody i katody oddzielonych od siebie polimerową elektrolityczną membraną (przegrodą), najczęściej wykonaną z Nafionu[®],^[19,20] od której pochodzi nazwa: ogniwa PEM (Rys. 2. 3) z *ang.* **P**roton **E**xchange **M**embrane lub **P**olimer **E**lectrolyte **M**embrane. Membranę nafionową otrzymuje się z monomeru tetrafluoroetenu i perfluorowanego eteru oligowinyloвого, a na powierzchni membrany występują sulfonowe grupy funkcyjne. Przegroda zapobiega mieszanii się paliwa (w tym przypadku wodoru) z tlenem oraz zapewnia przepuszczalność dla protonów. W ogniwach paliwowych energia pochodząca z przemian chemicznych jest zamieniana na energię elektryczną. Podczas ich pracy paliwo dostarczane jest w sposób ciągły do anody, gdzie następuje jego utlenienie. Na katodzie zachodzi zaś redukcja tlenu. Procesy zachodzące na elektrodach wywołują przepływ elektronów z części anodowej do katodowej. W trakcie pracy ogniwa część energii przekształcana jest w ciepło (Rys. 2. 3 A).^[21-23]

W ogniwach paliwowych bardzo istotną rolę pełnią katalizatory, które zmniejszają nadpotencjał procesów elektrokatalitycznych zachodzących na elektrodach. O ile z utlenieniem wodoru nie ma większych problemów, to 4-elektronowy proces redukcji tlenu wymaga użycia metali szlachetnych (Pt,^[24-29] Pd,^[30-35] Ru, Rh, Ir),^[36] czy też ich stopów^[37] lub enzymów takich, jak: lakaza^[38,39] czy oksydaza bilirubiny.^[40-42] Prowadzić to może do znaczącego wzrostu kosztów produkcji ogniw (metale szlachetne) czy też ich mniejszej trwałości (enzymy).



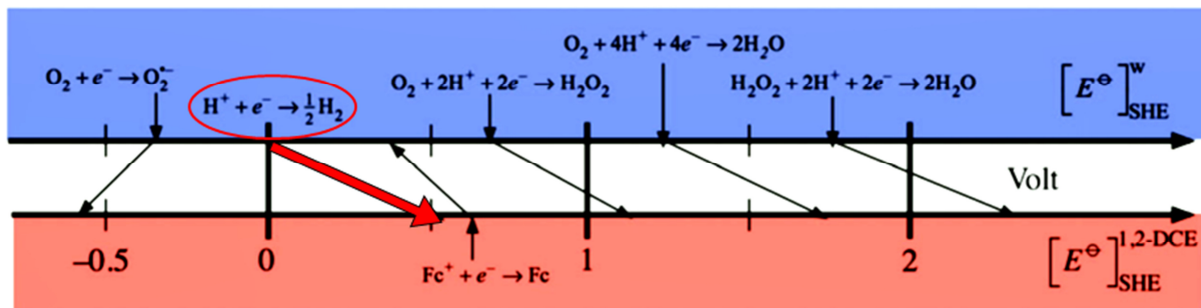
Rys. 2. 3 **A** Schemat ogniwa wodorowo-tlenowego z membraną PEM.^[43] **B** Struktura Nafion[®] u 115.^[20]

Ciągłym wyzwaniem dla wielu grup badawczych jest rozwiązanie problemu przechowywania wodoru.^[44] Podczas magazynowania H₂ w stanie ciekłym, ze względu na jego wybuchowy charakter w mieszaninie z powietrzem, podczas rozszczelnienia instalacji mogą się pojawić problemy, co może niepokoić potencjalnych nabywców aut z takim zbiornikiem. Dużo bezpieczniejszą metodą jest przechowywanie wodoru w metalach (np. Pd, Eu, Yb, Ta)^[44,45], z którymi tworzy wodorki (np. LaNi₅H₆, LiBH₄, MgH₂, Na₃AlH₆), co jest możliwe ze względu na bardzo małe rozmiary cząsteczki H₂. Większość utworzonych wodorków metali ma strukturę perowskitu.^[46,47] Początkowo H₂ adsorbuje się na powierzchni metalu, następnie dyfunduje w głąb, w wolne przestrzenie pomiędzy atomami, ostatecznie tworząc wodorki. W ostatnim czasie dużą popularnością cieszą się materiały o bardzo rozwiniętej powierzchni aktywnej, zdolnej do fizycznej absorpcji wodoru: np. zeolity,^[48,49] złoża węglowe,^[50-53] czy związki metaloorganiczne – MOFs (z ang. **Metal Organic Frameworks**).^[54-58]

2.4 Mechanizm wytwarzania H₂ w układach dwufazowych ciecz|ciecz oraz badanie przebiegu reakcji

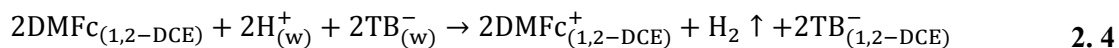
Generowanie wodoru przy użyciu metalocenów czy ich pochodnych zachodzące w jednej fazie było przedmiotem badań już w latach 80-tych poprzedniego wieku. Wydzielanie H₂ zachodzi w kwaśnych roztworach wodnych lub organicznych zawierających pochodne ferrocenu,^[59] DMFc,^[60]

kompleksów fosfin cyklopentadienylowych kobaltu,^[61] kobaltocenu,^[62] molibdocenu,^[63] osmocenu^[64] czy rutenocenu.^[64] W przypadku dwóch ostatnich proces zachodzi pod wpływem światła. Termodynamicznie proces redukcji H^+ w 1,2-DCE jest bardziej korzystny niż w roztworach wodnych (Rys. 2. 4).^[65]

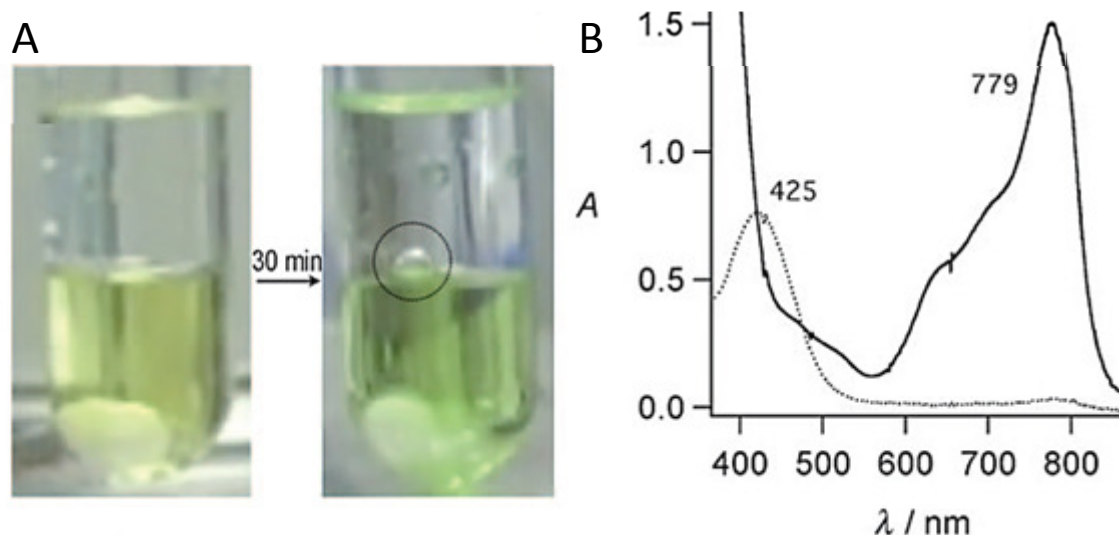


Rys. 2. 4 Schemat skali potencjałów redoks dla wody i 1,2-DCE podany względem standardowej wodorowej elektrody (SHE).

Po raz pierwszy heterogeniczne wytwarzanie wodoru na granicy faz 1,2-DCE|woda z użyciem DMFc jako reduktora rozpuszczonego w fazie organicznej zostało opisane przez grupę Girault.^[66] Proces prowadzony był w beztlenowych warunkach w komorze rękawicowej. Faza wodna rozcieńczony kwas solny zapewniała źródło protonów. Do przebiegu reakcji niezbędna jest odpowiednia polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz. Uzyskano ją stosując wspólny anion w obu fazach. 1,2-DCE zawierał tetrakis(pentafluorofenylo)boran bis(trifenylofosforanyldylo)amoniowy (BATB), a faza wodna tetrakis(pentafluorofenylo)boran litu (LiTB) o równomolowych stężeniach. Taki dobór elektrolitów zapewniał chemiczną polaryzację ITIES, umożliwiając samorzutne przeniesienie protonów z fazy wodnej do fazy organicznej. Granica faz 1,2-DCE|woda funkcjonuje wówczas, jak pompa protonowa. Protony, po przejściu z fazy wodnej do organicznej, redukowane są przez DMFc do H_2 .^[66,67]

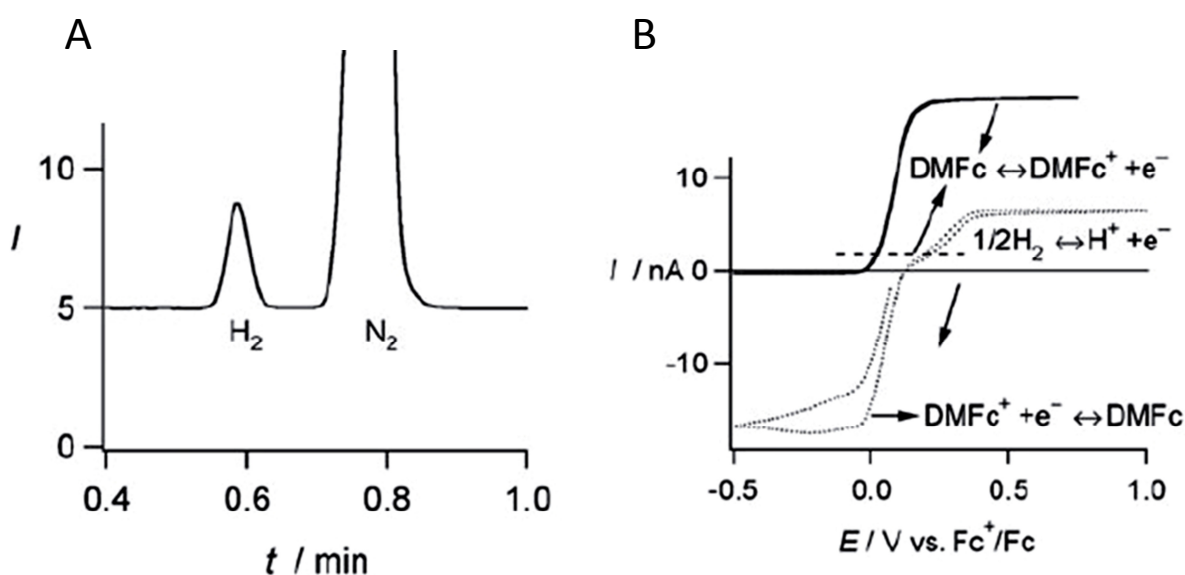


Przebieg reakcji badano za pomocą voltamperometrii, chromatografii gazowej, spektroskopii UV-Vis oraz kolorymetrycznie. Świeżo przygotowany roztwór DMFc w 1,2-DCE jest barwy żółtej. Po 30 min. dwufazowej reakcji z kwaśnym roztworem wodnym w środowisku beztlenowym, zmienia on barwę na zieloną, co jest związane z utlenieniem DMFc do $DMFc^+$ (Rys. 2. 5 A). Na widmie wykonanym spektroskopią UV-Vis, również widać zanik pasma przy długości fali 425 nm pochodzącego od DMFc w 1,2-DCE i pojawienie się pasma przy długości fali 779 nm charakterystycznego dla $DMFc^+$ (Rys. 2. 5 B).^[66]



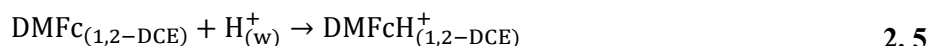
Rys. 2. 5 **A** Zdjęcie fiołki ze świeżo przygotowanym układem dwufazowym oraz po 30 min. reakcji. **B** Widmo UV-Vis roztworu DMFc w 1,2-DCE przed (linia przerywana) i po 4 godz. reakcji dwufazowej (linia ciągła).^[66]

Fazę gazową pobraną po 4 godz. za pomocą strzykawki znad roztworów w fiołce i zanalizowano metodą chromatografii gazowej. Zawierała ona, oprócz fazy nośnej (azotu), wytworzony w reakcji dwufazowej wodór (Rys. 2. 6 A) Dodatkowo zmierzono za pomocą woltamperometrii cyklicznej na mikroelektrodzie platynowej sygnał pochodzący od świeżo przygotowanego DMFc w 1,2-DCE (fala anodowa na Rys. 2. 6 B - linia ciągła). Wykonano również woltamperogram cykliczny w fazie organicznej, pobranej z fiołki po 4 godz. reakcji dwufazowej. Okazało się że oprócz katodowej fali od DMFc^+ można zaobserwować anodowa falę, którą autorzy przypisali obecności wodoru rozpuszczonego w 1,2-DCE (linia kropkowana, Rys. 2. 6 B).^[66]

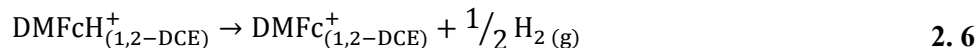


Rys. 2. 6 **A** Chromatogram gazowy próbki pobranej znad roztworów znajdujących się w fiołce z Rys. 2. 5 A. **B** Woltamperogram cykliczny zarejestrowany na mikroelektrodzie Pt zanurzonej w świeżym roztworze fazy organicznej (linia ciągła) oraz po 4 godz. dwufazowej reakcji (linia kropkowana).^[66]

Przebieg generowania wodoru na ITIES można podzielić na dwa etapy. Pierwszy to ułatwione przeniesienie protonów przez granicę faz 1,2-DCE|woda:



zaś drugi to redukcja protonów do wodoru.^[66]



W prowadzeniu tego procesu, ważne jest zachowanie warunków beztlenowych, gdyż w przeciwnym razie, zamiast redukcji protonów zachodzi redukcja O_2 z wytworzeniem H_2O_2 .^[68]

Do generowania wodoru na ITIES użyto również, znacznie słabszego donora elektronów od DMFc jakim jest dekametyloosmocen (DMOs). Okazało się, że pod wpływem światła białego, jego wzbudzona forma staje się silnym reduktorem, zdolnym do redukcji protonów znajdujących się w 1,2-DCE. Zaproponowano mechanizm reakcji, gdzie początkowym etapem generowania wodoru jest szybka reakcja tworzenia wodorku osmocenu $[\text{DMOsH}]^+$, zachodząca w kontakcie z kwaśnym roztworem wodnym. Jednak badania NMR pokazały, że jedynie 20% rozpuszczonego w 1,2-DCE osmocenu utworzyło wodorek. Dlatego też, autorzy zaproponowali, że prawdopodobny jest również jednocześnie przebiegający mechanizm heterogenicznego generowania H_2 , zachodzący na granicy faz ciecz|ciecz.^[69]

Zostały również przeprowadzone badania wytwarzania wodoru w układzie 1,2-DCE|woda lub TFT|woda z wykorzystaniem innego donora czułego na światło dekametylorutenocenu (DMRc). Jest to słaby reduktor, ale pod wpływem światła jego wzbudzona forma zdolna jest do wytwarzania wodoru na ITIES. Autorzy zaproponowali, że pierwszym etapem procesu jest wytworzenie wodorku rutenocenu, co zostało potwierdzone za pomocą symulacji. Następnie wodorek ten dysproporcjonuje do cząsteczkowego wodoru i kationu dekametylorutenoceniowego (DMRc^+).^[70]

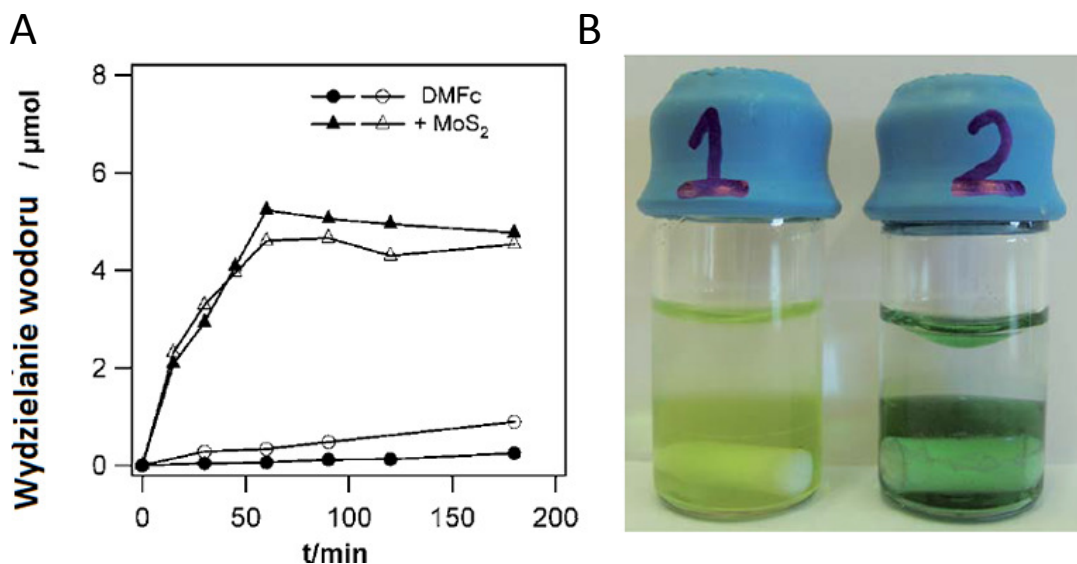
2.5 Wpływ nano- i mikrostruktur umieszczonych na granicy faz ciecz|ciecz na wytwarzanie H_2

Przeniesienie protonów zachodzi na granicy dwóch ciekłych faz. Dlatego, też ważne jest, aby powierzchnia styku międzyfazowego była jak największa. Można to uzyskać mieszając ze sobą obie fazy w trakcie prowadzenia procesu, jednak wiąże się to z dostarczeniem dodatkowej energii. Innym sposobem pozwalającym na zwiększenie kontaktu międzyfazowego jest zastosowanie mikrobądź nano- struktur. Takie obiekty mogą się adsorbować na ITIES, zwiększając tym samym jej powierzchnię i ułatwiają przeniesienie elektronu. Ponadto, mogą one pełnić rolę katalizatorów, obniżając energie aktywacji reakcji dwufazowej, np. poprzez adsorpcję substratów na swojej powierzchni.

Katalizatorami takimi mogą być nanokrystaliczne cząstki Pd czy Pt wytwarzane *in situ* z roztworów prekursorów dodanych do układu. Świeżo wytworzone nanocząstki wykazują silną

aktywność katalityczną, poprawiając znacznie wydajność reakcji generowania wodoru. Jednocześnie adsorbują się na granicy faz ciecz|ciecz zwiększając jej powierzchnię.^[71]

Alternatywą dla katalizatorów metali szlachetnych wykorzystywanych do produkcji wodoru na granicy faz 1,2-DCE|woda z użyciem DMFc, okazało się zastosowanie komercyjnie dostępnego mikrostrukturalnego siarczku molibdenu (średnia średnica cząstek około 6 μm).



Rys. 2. 7 A Wykres przedstawiający ilość produkowanego H₂ w czasie dwufazowej reakcji przy użyciu katalizatora MoS₂ (linia z trójkątami) w porównaniu do roztworu DMFc bez MoS₂ (linia z kółkami). **B** Zdjęcie wykonane po 1 godz. dwufazowej reakcji w układzie bez MoS₂ (1) oraz z MoS₂ (2).^[72]

Szybkość procesu po dodaniu do układu cząstek MoS₂ wyraźnie rośnie, co widać na zależności ilości wytwarzanego wodoru w czasie (Rys. 2. 6 A). Również zmiana barwy po 1 godz. trwania dwufazowej reakcji jest bardziej intensywna z dodatkiem katalizatora (Rys. 2. 6 B, fiolka 2).^[72]

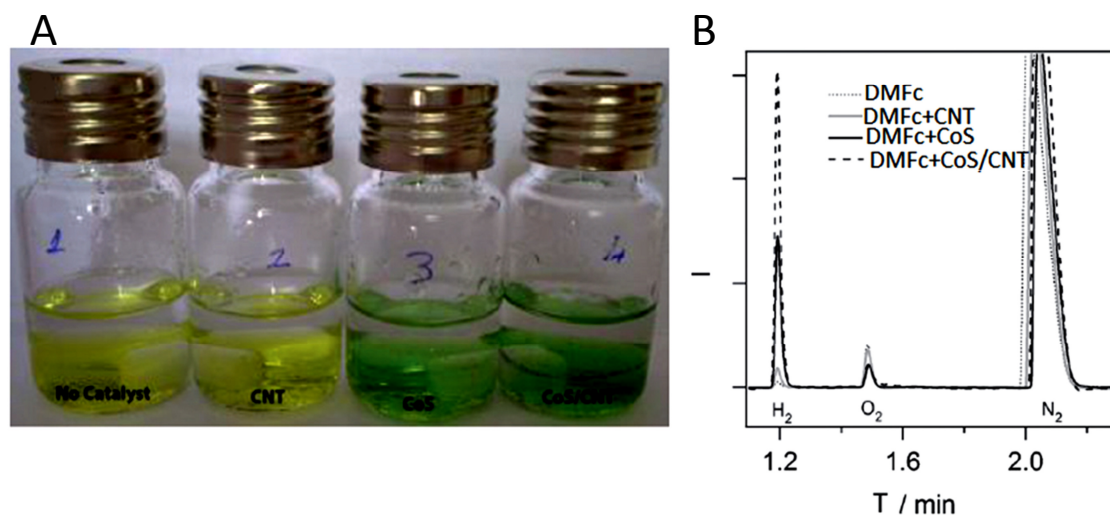
Kolejnymi zaproponowanymi katalizatorami do wytwarzania H₂ na ITIES były nanokrystaliczne cząstki MoS₂ oraz struktury węglowe udekorowane MoS₂ (mezoporowaty węgiel lub grafen). W pracy wyznaczono kinetykę reakcji generowania wodoru prowadzonej na granicy faz 1,2-DCE|woda. Okazało się, że dodatek płatków grafenu z MoS₂ zwiększa 38 razy stałą szybkości reakcji, a w przypadku mezoporowatego węgla zaobserwowano aż 177 krotne przyspieszenie reakcji.^[73]

Do poprawy wydajności i kinetyki generowania H₂ na ITIES można również zastosować mikrostrukturalne katalizatory, które są znacznie tańsze i prostsze w otrzymaniu niż ich nanostrukturalne odpowiedniki. Dlatego też zbadano wpływ dodatku mikrostrukturalnych cząstek: Mo₂C, MoB, W₂C, WC, B₄C oraz MoSi₂ na kinetykę reakcji redukcji protonów na ITIES. Najskuteczniejszym katalizatorem z tej grupy okazał się węgiel molibdenu, co zostało potwierdzone badaniami przeprowadzonymi min. za pomocą chromatografii gazowej.^[74]

Zbadano również wpływ dodatku nanodrutów Mo_2C oraz kompozytu nanorurek węglowych z Mo_2C na szybkość wytwarzania H_2 na ITIES. Katalizatory te wykazywały dużo wyższą aktywność w produkcji H_2 niż komercyjnie zastosowany katalizator Mo_2C czy same nanorurki węglowe, co zostało potwierdzone za pomocą chromatografii gazowej. Okazało się, że istotną rolę w procesie odgrywa nie tylko rodzaj użytego katalizatora, ale również jego morfologia. Nanodruty Mo_2C czy ich kompozyt z CNT w znacznym stopniu zwiększają kontakt międzyfazowy ze względu na swoją rozbudowaną przestrzennie strukturę.^[75]

Zastosowanie katalizatora miedzanego powstającego *in situ* podczas reakcji dwufazowego generowania H_2 również zwiększa szybkość procesu. Wytworzone nanocząstki Cu na granicy faz 1,2-DCE|woda miały różny kształt (sześciangu bądź sfery) o średnich rozmiarach 25 - 35 nm (badanie przeprowadzone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, TEM). Dużym atutem takiego układu jest prostota i niski koszt prekursorów miedzianych.^[76]

Nanorurki węglowe pokryte nanokrystalicznym siarczkiem kobaltu są dobrym katalizatorem reakcji wytwarzania H_2 na ITIES. Taki katalizator wykazywał wyższą aktywność niż CoS bez nośnika węglowego. Nanorurki węglowe ze względu na swoje wysokie przewodnictwo ułatwiają przekazanie elektronu pomiędzy donorem (DMFc) a protonami rozpuszczonymi w 1,2-DCE zapewniając szybsze i bardziej wydajne generowanie H_2 , co jest widoczne na chromatogramie gazowym (Rys. 2. 8).^[77]



Rys. 2. 8 **A** Zdjęcia wykonane po 5 min. dwufazowej reakcji z mieszaniną, z użyciem katalizatorów w fiolce: 2 - CNT, 3 - CoS, 4 - CoS/CNT. Fiolka 1 przedstawia układ bez katalizatora. **B** Chromatogram gazowy wykonany dla fazy gazowej, pobranej z fiolki widocznych na zdjęciu A po 5 min. dwufazowej reakcji.^[77]

W porównaniu z wcześniej opisanymi badaniami, najbardziej skutecznym okazało się jednak połączenie katalizatorów siarczku kobaltu z nanorurkami węgla. Świadczy o tym najintensywniejsza barwa zielona pochodząca od utlenionej formy DMFc widoczna na zdjęciu (Rys. 2. 8 A), jak i sygnał uzyskany chromatografią gazową (Rys. 2. 8 B). Uzyskany efekt katalityczny wytłumaczono bardzo

wysoką dyspersją CoS na podłożu węglowym. Reakcja generowania H₂ w tym układzie jest najszybsza spośród opisanych w literaturze.^[77]

2.6 Podsumowanie

Wodór uznawany jest za paliwo przyszłości, dlatego też poszukuje się nowych metod jego produkcji. Z pewnością upłyną jeszcze lata zanim wyprze on ropę naftową z rynku paliw, której wydobycie w tej chwili jest bardziej opłacalne ekonomicznie. Jednak rosnące zanieczyszczenie środowiska m.in. efekt cieplarniany spowodowany spalaniem paliw kopalnianych, wymusza poszukiwanie nowych, odnawialnych źródeł energii oraz jej magazynowania. Już dziś duże miasta, mają problemy z zapewnieniem odpowiedniej ilości energii. Przykładem może być susza w 2015 r., która na Mazowszu doprowadziła do ograniczeń narzuconych na duże firmy czy galerie handlowe. Idealnym rozwiązaniem wydaje się być znalezienie układu, który niewykorzystaną energię wyprodukowaną poza godzinami szczytu potrafiłby magazynować, aby w sytuacji dużego zapotrzebowania móc ją wykorzystać. Takim źródłem energii w przyszłości może być generowany chemicznie wodór na granicy faz ciecz|ciecz z użyciem metalocenów jako donorów elektronów. W godzinach szczytu zachodziłaby chemiczna produkcja wodoru, a poza nimi nadmiar zgromadzonej energii można byłoby wykorzystać na regenerację metalocenów. Dlatego też w niniejszej pracy zajęto się tematyką wytwarzania wodoru na granicy faz ciecz|ciecz, co zostanie przedstawione w części wynikowej.

Bibliografia

- [1] L. Dobbin, *J. Chem. Educ.* **1932**, *9*, 1122–1124.
- [2] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M. A. Rosen, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2005**, *9*, 255–271.
- [3] C. Winter, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 681–685.
- [4] G. Demusiak, *Nafta-Gaz* **2012**, *10*, 661–673.
- [5] G. Demusiak, D. Dzirba, W. Warowny, *Przem. Chem.* **2005**, *11*, 808–814.
- [6] J. Merkisz, P. Daszkiewicz, M. Idzior, *Logistyka* **2015**, *3*, 3169–3177.
- [7] A. F. Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 389–399.
- [8] D. Kushnir, B. A. Sanden, *J. Clean. Prod.* **2011**, *19*, 1405–1416.
- [9] A. W. von Hoffmann, *Introduction to Modern Chemistry, Experimental and Theoretic*, William Clowes And Sons, Londyn, **1866**.
- [10] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326.
- [11] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang, J. Shen, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 739–756.
- [12] F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* **2008**, *8*, 3–22.
- [13] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. Christodoulou, G. Karagiorgis, *TCJST* **2004**, *4*, 41–71.
- [14] M. Z. Jacobson, *Science* **2005**, *308*, 1901–1905.
- [15] W. Gis, M. Menes, J. Pielecha, M. Gis, F. East, *Combust. Engines.* **2015**, *162*, 782–787.
- [16] T. Yoshida, K. Kojima, *Interface Mag.* **2015**, *24*, 45–49.
- [17] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, Y. Ishikawa, *SAE Int. J. Altern. Powertrains* **2015**, *4*, 123–129.
- [18] C. Ngo, J. Natowitz, *Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment*, Wiley, New Jersey, **2016**.
- [19] C. Heitner-Wirguin, *J. Memb. Sci.* **1996**, *120*, 1–33.
- [20] Y. F. Lin, C. Y. Yen, C. C. M. Ma, S. H. Liao, C. H. Lee, Y. H. Hsiao, H. P. Lin, *J. Power Sources* **2007**, *171*, 388–395.
- [21] V. Mehta, J. S. Cooper, *J. Power Sources* **2003**, *114*, 32–53.
- [22] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
- [23] A. Jayakumar, S. P. Sethu, M. Ramos, J. Robertson, A. Al-Jumaily, *Ionics* **2015**, *21*, 1–18.
- [24] Y. Wang, J. Jin, S. Yang, G. Li, J. Qiao, *Electrochim. Acta* **2015**, *177*, 181–189.
- [25] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588–3591.
- [26] E. Antolini, T. Lopes, E. R. Gonzalez, *J. Alloys Compd.* **2008**, *461*, 253–262.
- [27] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *499*, 85–94.
- [28] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* **2009**, *4*, 143–164.
- [29] F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy, A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez, C. Strebel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen, I. Chorkendorff, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 4641–4643.
- [30] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P. K. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *78*, 381–387.
- [31] B. P. Vinayan, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2240–2250.
- [32] M. S. Ahmed, H. Jeong, J.-M. You, S. Jeon, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4924–4929.
- [33] C.-C. Yang, A. S. Kumar, J.-M. Zen, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 64–69.
- [34] Y. Lin, X. Cui, X. Ye, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 267–274.
- [35] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B643–B649.
- [36] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2168–201.
- [37] M. Du, L. Cui, Y. Cao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7397–7403.
- [38] W. Nogala, K. Szot, M. Burchardt, M. Jonsson-Niedziolka, J. Rogalski, G. Wittstock, M. Opallo, *Bioelectrochemistry* **2010**, *79*, 101–107.
- [39] W. Nogala, K. Szot, M. Burchardt, F. Roelfs, J. Rogalski, M. Opallo, G. Wittstock, *Analyst* **2010**, *135*, 2051–2058.
- [40] W. Nogala, A. Celebanska, G. Wittstock, M. Opallo, *Fuel Cells* **2010**, *10*, 1157–1163.
- [41] W. Nogala, A. Celebanska, K. Szot, G. Wittstock, M. Opallo, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5719–5724.
- [42] K. Szot, J. D. Watkins, S. D. Bull, F. Marken, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 737–739.
- [43] Z. Zhang, J. Martin, J. Wu, H. Wang, K. Promislow, B. J. Balcom, *J. Magn. Reson.* **2008**, *193*, 259–266.
- [44] D. K. Ross, *Vacuum* **2006**, *80*, 1084–1089.
- [45] W. E. Wallace, S. K. Malik, w: *Hydrides for Energy Storage*, **1978**, 33–42.
- [46] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.
- [47] H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, J. J. Rush, T. Yildirim, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2335–2342.
- [48] J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4998–5004.
- [49] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5314–5315.

- [50] A. C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K. M. Jones, P. A. Parilla, M. J. Heben, *Proc. 2000 Hydrog. Progr. Rev.* **2000**, maj 8-10, 1–20.
- [51] L. Cui, H. Shang, G. Zhang, Y. Li, Z. Zhao, *Optoelectron. Lett.* **2013**, 9, 13–17.
- [52] Y. Xia, Z. Yang, Y. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 9365–9381.
- [53] W. C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 2504–2512.
- [54] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46, 3278–3283.
- [55] J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8386–8396.
- [56] N. L. Rosi, *Science* **2003**, 300, 1127–1129.
- [57] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 44, 72–75.
- [58] B. Panella, M. Hirscher, H. Putter, U. Muller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 520–524.
- [59] U. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5381–5382.
- [60] U. Koelle, *New J. Chem.* **1992**, 16, 157–169.
- [61] U. Koelle, S. Paul, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2689–2694.
- [62] U. Koelle, P. P. Infelta, M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 879–883.
- [63] G. T. Baxley, A. A. Avey, T. M. Aukett, D. R. Tyler, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 300–302, 102–112.
- [64] H. Kunkely, A. Vogler, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48, 1685–1687.
- [65] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojejj, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15163–15171.
- [66] I. Hatay, B. Su, F. Li, R. Partovi-Nia, H. Vrabel, X. Hu, M. Ersoz, H. H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 5139–5142.
- [67] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2918–2919.
- [68] B. Su, I. Hatay, A. Trojáněk, Z. Samec, T. Khoury, C. P. Gros, J.-M. Barbe, A. Daina, P.-A. Carrupt, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2655–2662.
- [69] P. Ge, A. J. Olaya, M. D. Scanlon, I. Hatay Patir, H. Vrabel, H. H. Girault, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 2308–2316.
- [70] L. Rivier, T. J. Stockmann, M. A. Méndez, M. D. Scanlon, P. Peljo, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 25761–25769.
- [71] J. J. Nieminen, I. Hatay, P. Ge, M. A. Méndez, L. Murtomäki, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5548–5550.
- [72] I. Hatay, P. Y. Ge, H. Vrabel, X. Hu, H. H. Girault, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4246–4251.
- [73] P. Ge, M. D. Scanlon, P. Peljo, X. Bian, H. Vubrel, A. O'Neill, J. N. Coleman, M. Cantoni, X. Hu, K. Kontturi, B. Liu, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6484–6486.
- [74] M. D. Scanlon, X. Bian, H. Vrabel, V. Amstutz, K. Schenk, X. Hu, B. Liu, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 2847–2857.
- [75] X. Bian, M. D. Scanlon, S. Wang, L. Liao, Y. Tang, B. Liu, H. H. Girault, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3432–3441.
- [76] E. Aslan, I. H. Patir, M. Ersoz, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21, 4585–4589.
- [77] E. Aslan, I. Akin, I. H. Patir, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 5342–5349.

3. Wytwarzanie nadtlenu wodoru w układach dwufazowych ciecz|ciecz

3.1 Wstęp

Nadtlenek wodoru w temperaturze pokojowej jest bladoniebieską cieczą o gęstości i lepkości zbliżonej do wody, a jego wodne roztwory są bezbarwne (z wodą miesza się w każdym stosunku). Ze względu na stopień utlenienia tlenu w cząsteczce nadtlenu wodoru: -I może on być zarówno reduktorem jak i utleniaczem. Redukcji z H_2O_2 ulegają silne utleniacze, jak: KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NaClO i Cl_2 . Wykazuje on również właściwości utleniające w szerokim zakresie pH, potencjał redoks utleniania w $\text{pH} = 0$ wynosi $E = 1,763 \text{ V}$, dla $\text{pH} = 7$ zaś $E = 0,878 \text{ V}$. W literaturze można znaleźć doniesienia o utlenianiu przez H_2O_2 alkoholi do aldehydów bądź ketonów.^[1,2] Ulega on również dysproporcjonowaniu do wody i tlenu (reakcja ta jest egzotermiczna $\Delta H = -105,8 \text{ kJ mol}^{-1}$):



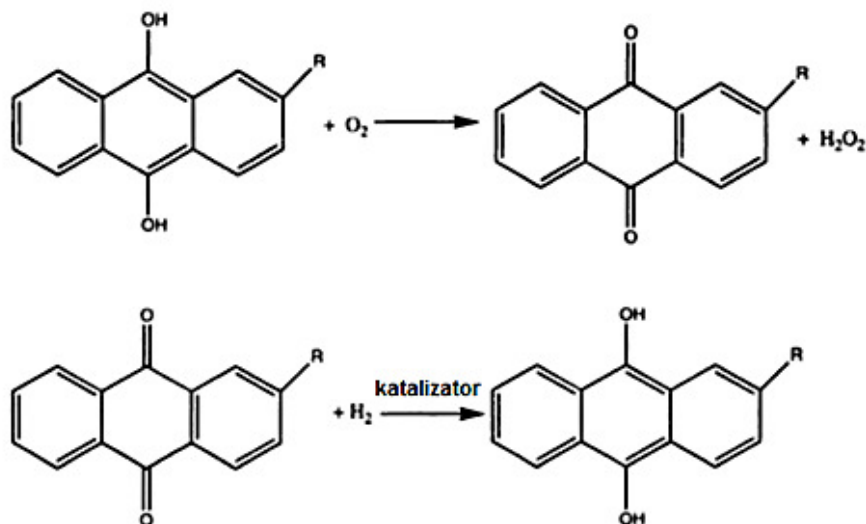
Szybkość procesu jest zależna od stężenia i temperatury, dlatego do komercyjnie dostępnych wodnych roztworów dodaje się stabilizatorów H_2O_2 , aby można było dłużej je przechowywać.^[3]

3.2 Otrzymywanie H_2O_2

Nadtlenek wodoru został odkryty w 1818 roku przez Louisa Jacques Thénarda po reakcji nadtlenu baru z kwasem azotowym (V) w wodnym środowisku.^[4] Początkowo użyty HNO_3 zastąpiono kwasem chlorowodorowym. Po przeprowadzeniu reakcji jony baru strącano w postaci siarczanu baru przez dodatek kwasu siarkowego (VI). Metodę Thénarda używano do produkcji przemysłowej H_2O_2 aż do połowy XX wieku.^[5]

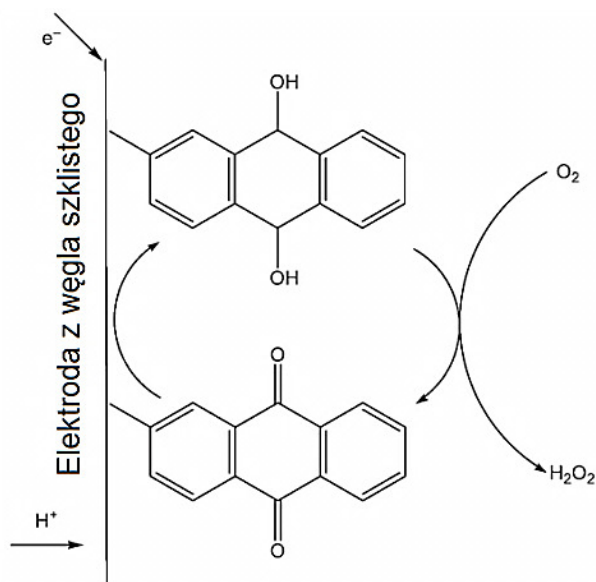
Współcześnie na skalę przemysłową H_2O_2 otrzymuje się metodą antrachinonową. Opracowana została przez Reilda i Pfleiderera w IG Farbenindustrie.^[6] Proces ten polega na przepuszczaniu gazowego tlenu przez roztwór antrahydrochinonu (zazwyczaj 2-etyloantrachinonu). Tlen utlenia grupę hydrochinonową do chinonowej, sam zaś ulega redukcji do nadtlenu wodoru (Rys. 3. 1). Następnie, aby rozdzielić H_2O_2 od mieszaniny reakcyjnej należy go wyekstrahować wodą. Pozostałą mieszaninę, zawierającą antrachinon, regeneruje się poprzez redukcję gazowym wodorem z powrotem do antrahydrochinonu (Rys. 3. 1). Proces ten jest przeprowadzany z użyciem katalizatorów, głównie palladowych lub niklowych, osadzonych na nośnikach.^[3,7,8]

Dzięki temu, że H_2O_2 nie tworzy z wodą mieszaniny azeotropowej, oczyszcza się i zatęża go przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Zazwyczaj sprzedawany jest z dodatkiem stabilizatora w postaci wodnych roztworów w stężeniach: 35, 50 i 70%. Nie należy destylować H_2O_2 do stężenia powyżej 70%, gdyż grozi to wybuchem.^[3] 100% nadtlenu wodoru można otrzymać stosując frakcjonowaną krystalizację.^[9]



Rys. 3. 1 Mechanizm otrzymywania nadtlenu wodoru metodą antrachinową.^[5]

Możliwe jest uzyskanie nadtlenu wodoru w procesach elektrochemicznych przez redukcję tlenu rozpuszczonego w wodnych roztworach najczęściej na materiałach węglowych: graficie, węglu szklistym,^[10] nanorurkach^[11] i nanocząstkach węglowych.^[12,13] Takie materiały posiadają grupy chinonowe na swojej powierzchni, dzięki którym redukcja tlenu w głównej mierze zachodzi dwuelektronowo. Schemat elektrochemicznego generowania nadtlenu wodoru na węglowych elektrodach przedstawiony jest na Rys. 3. 2.^[3]

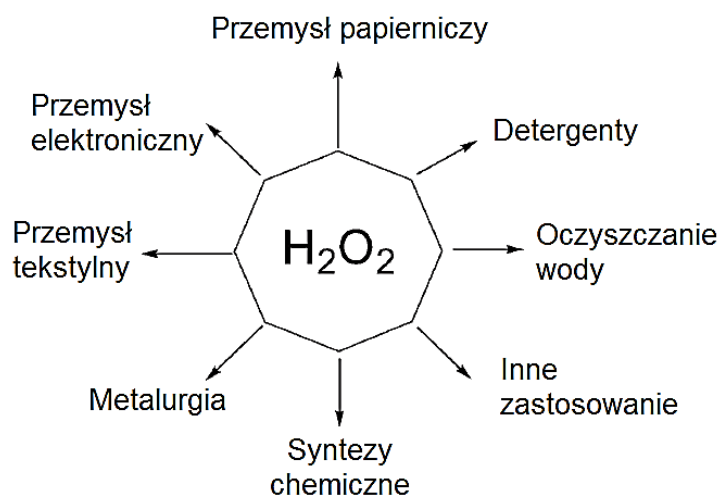


Rys. 3. 2 Schemat dwuelektronowej redukcji tlenu na elektrodzie z węgla szklistego w wodnym roztworze.^[3]

Możliwa jest również elektrochemiczna reakcja redukcji tlenu do H_2O_2 z wykorzystaniem metaloporfiryn^[14] lub katalizatorów metalicznych^[15] jak np. złoto,^[16,17] czy stop PdCo.^[17]

3.3 Zastosowanie H₂O₂

Roczne światowe zużycie nadtlenu wodoru wynosi kilka milionów ton.^[5,18] W związku z tym jego produkcja jest bardzo istotna z punktu widzenia ekonomicznego. Nadtlenek wodoru ma szerokie zastosowanie od medycyny po przemysł (Rys. 3. 3).^[3]



Rys. 3. 3 Schemat ilustrujący zastosowanie nadtlenu wodoru.^[3]

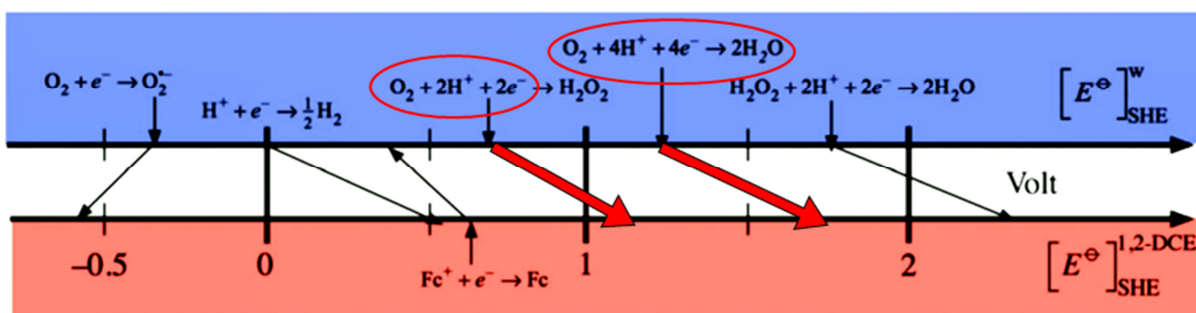
W medycynie do niedawna używało się głównie 3% roztworu nadtlenu wodoru tzw. wody utlenionej do dezynfekcji ran. Ze względu na to, że w kontakcie z enzymem, katalazą (występującą we krwi czy pocie), H₂O₂ rozkłada się do wody i tlenu, ma on silne właściwości oczyszczające i dezynfekujące. Obecnie nie zaleca się stosowania H₂O₂ prosto na ranę ze względu na denaturację białka opóźniającą późniejszy proces gojenia. Rozkład H₂O₂ z wykorzystaniem katalazy zachodzi bardzo szybko: 1 cząsteczka enzymu rozkłada około 6 mln cząsteczek nadtlenu wodoru w ciągu 1 minuty.^[19] Roztwór 3% jest bezpieczny dla ludzkiej skóry i nie wywołuje podrażnień.^[20-22] Nadtlenek wodoru stosuje się również do odkażania pomieszczeń i urządzeń medycznych.^[23] W stężeniu od 3-15% używany jest w przemyśle kosmetycznym do produkcji rozjaśniaczy i farb do włosów,^[24] a także w stomatologii do wybielania zębów.^[25,26]

30% roztwór nadtlenu wodoru, zwany perhydrolem, ma szerokie zastosowanie w przemyśle. Tak stężony roztwór jest już niebezpieczny dla skóry, powoduje min. bieleńcie dłoni. Stosuje się go w syntezach chemicznych, do wybielania tkanin oraz rozdrabniania i wybielania papieru. Roztwory o wyższym stężeniu 85 - 98% wykorzystuje się do produkcji paliw rakietowych, H₂O₂ spełnia wówczas rolę utleniacza.^[3,27]

3.4 Mechanizm wytwarzania H₂O₂ w układach dwufazowych ciecz|ciecz oraz badanie przebiegu reakcji

Redukcja tlenu z użyciem ferrocenu i jego pochodnych zachodząca w organicznych rozpuszczalnikach w obecności kwasów, takich jak: trójchlorooctowy, trójfluorooctowy^[28,29] czy chlorowy (VII), była znana i opisywana w literaturze od wielu lat. Termodynamicznie proces

redukcji tlenu, zarówno dwu-, jak i czteroelektronowy, w rozpuszczalnikach organicznych jest bardziej korzystny niż w roztworach wodnych, co można zobaczyć na schemacie obrazującym porównanie potencjałów (Rys. 3. 4).^[28–33]

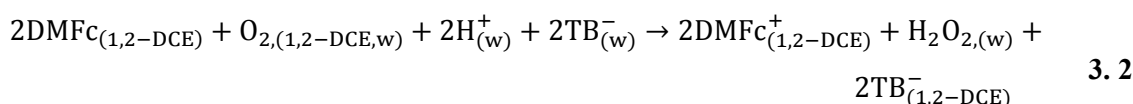


Rys. 3. 4 Schemat skali potencjałów redoks dla wody i 1,2-DCE podany względem standardowej wodorowej elektrody (SHE).

Po raz pierwszy przeprowadzono badania redukcji tlenu w układzie dwufazowym z użyciem 1,1-dimetyloferrocenu oraz DMFc rozpuszczonego w fazie organicznej (1,2-DCE) będącej w kontakcie z fazą wodną.^[34] Zaproponowano czteroelektronowy mechanizm tego procesu, gdzie ferrocen był donorem elektronów dla tlenu, a ten ulegał dwuetapowej redukcji do wody. Na podstawie doniesień literaturowych stwierdzono, że prawdopodobnie w pierwszej kolejności O_2 redukowany jest do H_2O_2 , a następnie do wody. Zaproponowany mechanizm nie był jednak poparty danymi eksperymentalnymi.

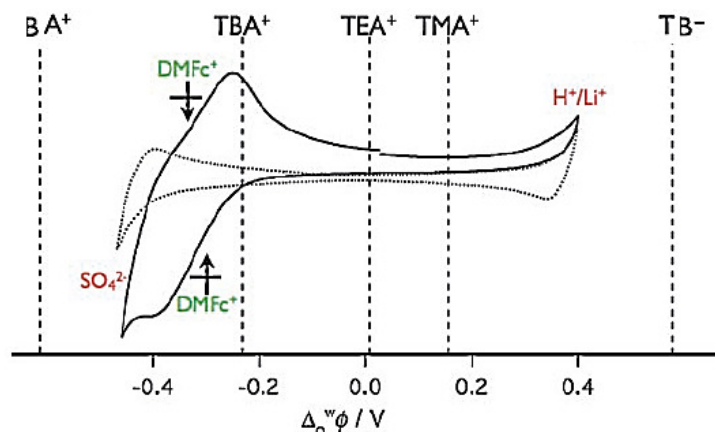
Intensywne badania nad przebiegiem generowania nadtlenu wodoru na granicy dwóch niemieszających się faz ciekłych prowadzono w grupie Girault.^[35] Zaproponowali oni wytwarzanie H_2O_2 z wykorzystaniem hydrofobowego metalocenu: DMFc rozpuszczonego w 1,2-DCE. Poniżej omówię w sposób szeroki tę publikację, ponieważ prowadzone przez naszą grupę badania w dużej mierze opierały się o nią.

DMFc służy w tej reakcji jako donor elektronów, sam zaś ulega podczas redukcji tlenu utlenieniu. Wytworzony H_2O_2 samorzutnie jest ekstrahowany do fazy wodnej. W fazie organicznej powstaje dodatni ładunek, który musi być zubożony przez transport jonów przez ITIES (kationów z fazy organicznej do wody, bądź anionów z fazy wodnej do fazy organicznej). Dwuelektronowa redukcja tlenu zaproponowana przez tą grupę była prowadzona z użyciem wodnego roztworu zawierającego silnie hydrofobowe aniony TB^- (podobnie jak w przypadku wodoru, rozdział 2). Do roztworu 1,2-DCE natomiast dodano soli - BATB. Sumaryczna reakcję można zapisać:



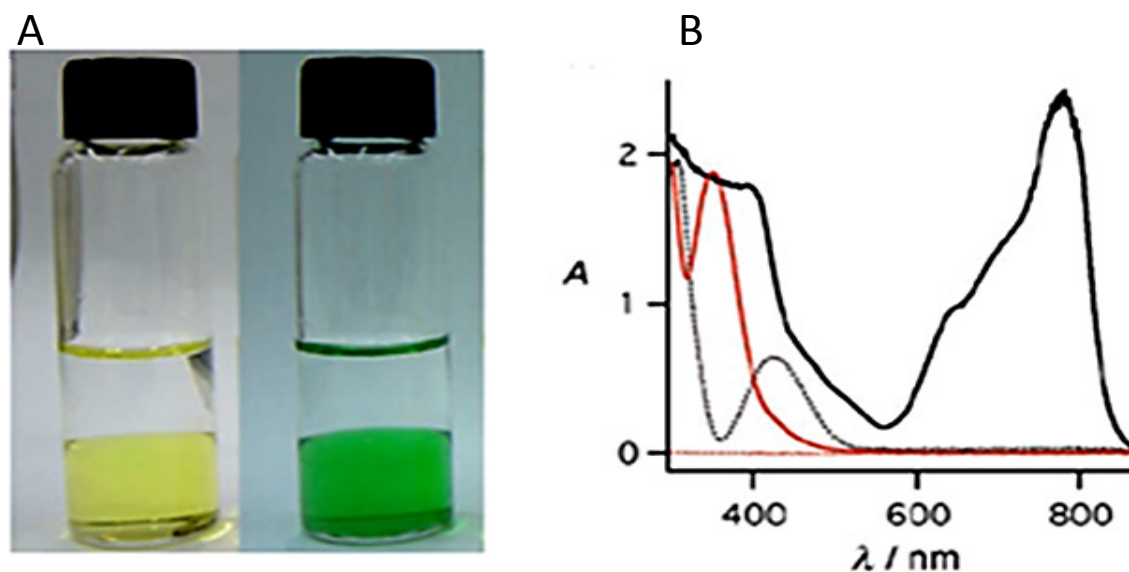
Obecność wspólnego anionu w obu ciekłych fazach umożliwia odpowiednią chemiczną polaryzację ITIES. Dzięki temu utlenianiu DMFc towarzyszy przeniesienie anionów przez ITIES. Zastosowanie BATB w 1,2-DCE zapewnia szerokie okno potencjału (Rys. 3. 5). Z woltamperogramu cyklicznego

wynika, że po utlenieniu DMFc, kationy (BA^+) będą pozostawały w fazie organicznej (niższa wartość standardowego potencjału przeniesienia BA^+ przez ITIES w porównaniu z tą dla DMFc^+). Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem zubożenia wytworzonego dodatniego ładunku jest przeniesienie anionów TB^- do 1,2-DCE, ponieważ standardowy potencjał przeniesienia TB^- jest wyższy od potencjału przeniesienia DMFc^+ .



Rys. 3. 5 Voltamperogramy cykliczne przedstawiające transport DMFc^+ przez ITIES. Liniami przerywanymi oznaczono standardowe potencjały przeniesienia jonów przez granicę faz 1,2-DCE|woda.

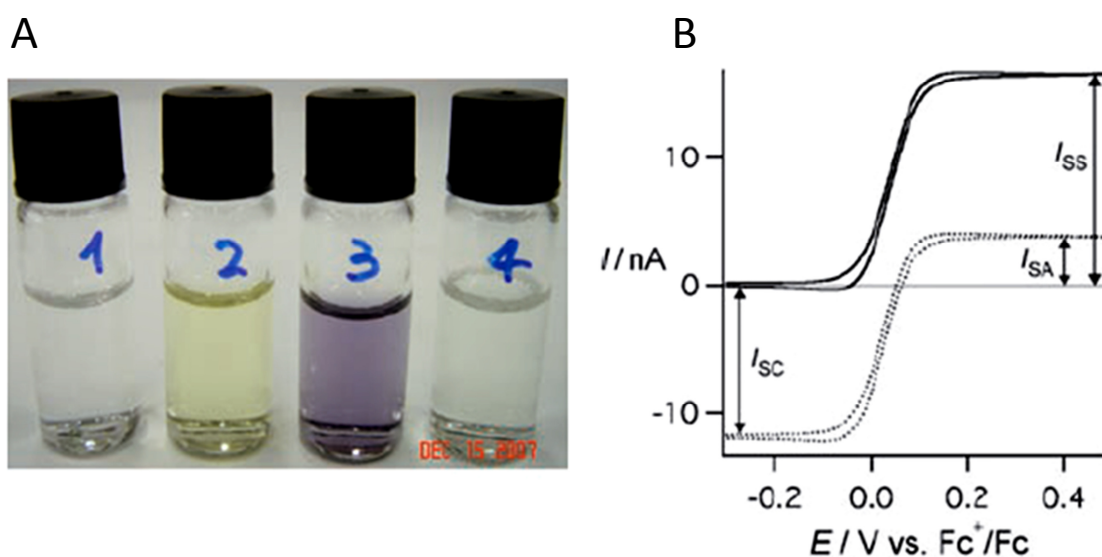
Przebieg dwufazowej redukcji tlenu do H_2O_2 można podobnie, jak w przypadku H_2 (rozdział 2) śledzić kolorymetrycznie.



Rys. 3. 6 A Dwufazowa reakcja redukcji tlenu. Po lewej świeżo przygotowany roztwór: faza organiczna (żółta) zawiera 5 mmol dm^{-3} roztwór DMFc w 1,2-DCE oraz 5 mmol dm^{-3} BATB, faza wodna to 5 mmol dm^{-3} LiTB i 5 mmol dm^{-3} H_2SO_4 . Fiolka po prawej przedstawia te same roztwory po upływie 4 godz. dwufazowej reakcji przeprowadzanej w warunkach stacjonarnych. **B** Widma UV-Vis zarejestrowane dla świeżo przygotowanych roztworu 1, 2-DCE zawierającego DMFc (linia kropkowana czarna) oraz fazy wodnej (linia kropkowana czerwona). Ciągła czerwona linia została zarejestrowana dla fazy wodnej pobranej z fiolki po 4 godz. po dodaniu roztworem NaI, zaś czarna ciągła dla roztworu 1,2-DCE po reakcji dwufazowej.

Świeży roztwór DMFc w 1,2-DCE jest żółty (Rys. 3. 6 A), a jego widmo UV-Vis przedstawia Rys. 3. 6 B (linia kropkowana czarna). Po utlenieniu DMFc do DMFc^+ roztwór zmienia barwę na zieloną. Na widmie UV-Vis można zaobserwować pojawienie się pasma absorpcji przy wyższej długości fali (linia ciągła czarna).

W powyższej pracy prowadzono oznaczanie H_2O_2 w reakcji z jodkiem sodu i skrobią. H_2O_2 utlenia I do I_3^- . Jod na zerowym stopniu utlenienia ma zabarwienie lekko żółte (Rys. 3. 7 A, fiolka 2) co można zaobserwować również na widmie UV-Vis, gdzie pojawia się charakterystyczny dla jodu pik absorpcji w fazie wodnej poniżej 400 nm (Rys. 3. 6 B).

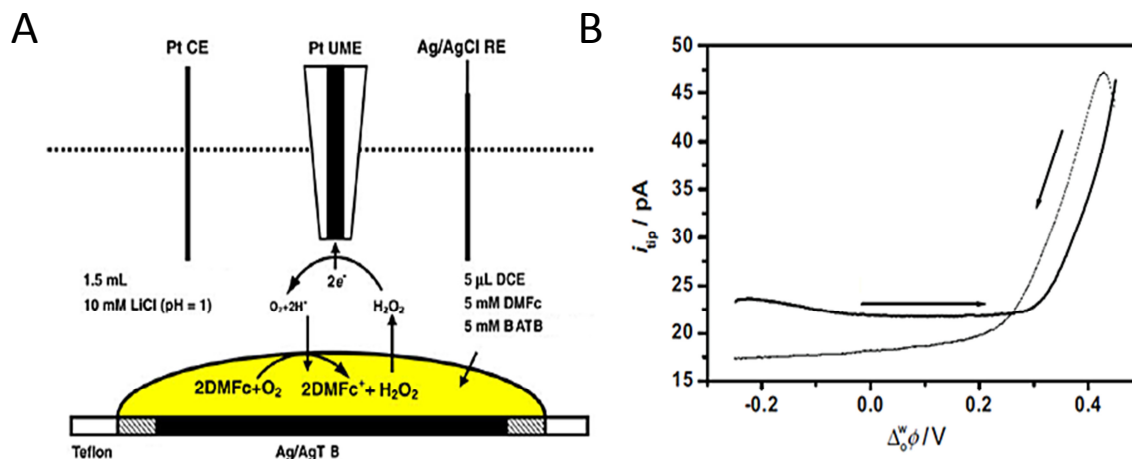


Rys. 3. 7 A Fiolka nr 1 faza wodna po 4 godz. reakcji dwufazowej; nr 2: fiolka nr 1 + $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaI}$, nr 3: fiolka nr 2 + skrobia; kontrolny eksperyment bez DMFc fiolka nr 4 zawiera $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ LiTPFB} + 5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaI} + \text{skrobia}$. **B** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane przy użyciu mikroelektrody Pt (średnica $25 \mu\text{m}$) w świeżo przygotowanym roztworze $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ w 1,2-DCE (ciągła linia) oraz po upływie 4 godz. dwufazowej reakcji (linia przerywana).

W celu lepszej wizualizacji obecności jodu do roztworu z fiolki 2 (Rys. 3. 7 B) dodano skrobi. Pojawiło się charakterystyczne fioletowe zabarwienie (fiolka 3 na Rys. 3. 7 A) świadczące o utworzeniu kompleksu jodu ze skrobią. W kontrolnym eksperymencie bez DMFc (fiolka 4 na Rys. 3. 7 A), roztwór jest bezbarwny z czego można wnioskować, że H_2O_2 powstaje tylko w obecności DMFc. Proces utlenienia metalocenu może być ślędzony za pomocą mikroelektrody platynowej (Rys. 3. 7 B). Woltamperogram cykliczny (ciągła linia) zarejestrowany w roztworze 1,2-DCE przedstawia falę pochodzącą od utlenienia DMFc i został zarejestrowany dla świeżego przygotowanego roztworu organicznego. Natomiast woltamperogram zarejestrowany po upływie 4 godz. dwufazowej reakcji (przerywana linia) pokazuje, że większość rozpuszczonego metalocenu została utleniona (widoczna fala katodowa, mniejszy prąd anodowy).

Wytwarzanie H_2O_2 w pobliżu granicy faz ciecz|ciecz badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM). Sondę (mikroelektrodę platynową o średnicy $25 \mu\text{m}$)

umieszczono 20 μm nad granicą faz 1,2-DCE|woda, po czym elektrochemicznie polaryzowano granicę faz ciecz|ciecz, w celu przeniesienia przez nią protonów z fazy wodnej do organicznej i wywołania redukcji O_2 . Na Rys. 3. 8 A przedstawiony jest schemat układu pomiarowego. Mikroelektroda Pt (sonda) była umieszczona w pobliżu ITIES, centralnie nad kroplą roztworu 1,2-DCE. Na sondzie można było zaobserwować falę od powstającego H_2O_2 (Rys. 3. 8 B).



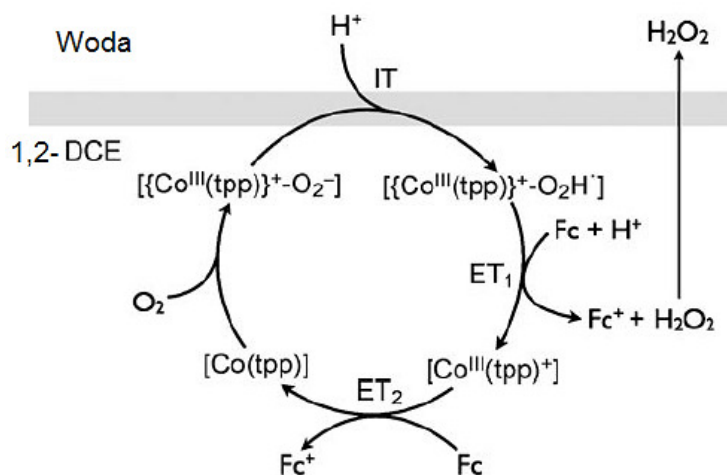
Rys. 3. 8 **A** Schemat układu stosowanego w technice SECM do elektrochemicznego oznaczania H_2O_2 . **B** Woltamperogram cykliczny zarejestrowany na Pt UME – prąd anodowy wynika z utlenienia powstającego H_2O_2 .

W pomiarach SECM zastosowany został tryb SG/TC (*ang.* Substrate Generation/Tip Collection, generowanie na próbce (kropla organiczna)/gromadzenie na sondzie-tipie). Do sondy przyłożono stały potencjał, przy którym szybkość utleniania H_2O_2 jest ograniczona szybkością dyfuzji. Natomiast potencjał złącza ciekłego był polaryzowany od potencjału $-0,25$ do $-0,45$ V. Sygnał mierzony na sondzie pochodzący od H_2O_2 pojawia się przy potencjale powyżej $0,25$ V, co potwierdza, że bez odpowiedniej polaryzacji ITIES dwuelektronowa redukcja tlenu nie zachodzi. ^[36]

Zwiększenie wydajności reakcji redukcji tlenu na ITIES można uzyskać poprzez dodatek porfiryn. ^[37] Zastosowanie 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryny kobaltu (II) powoduje znaczący wzrost szybkości reakcji. Zaproponowano mechanizm, w którym porfiryne pełni rolę katalizatora, natomiast ferrocen bądź DMFc jest donorem elektronów (Rys. 3. 9) W badanym układzie granica faz 1,2-DCE|woda była również polaryzowana chemicznie przez dodatek wspólnego anionu TB⁻.

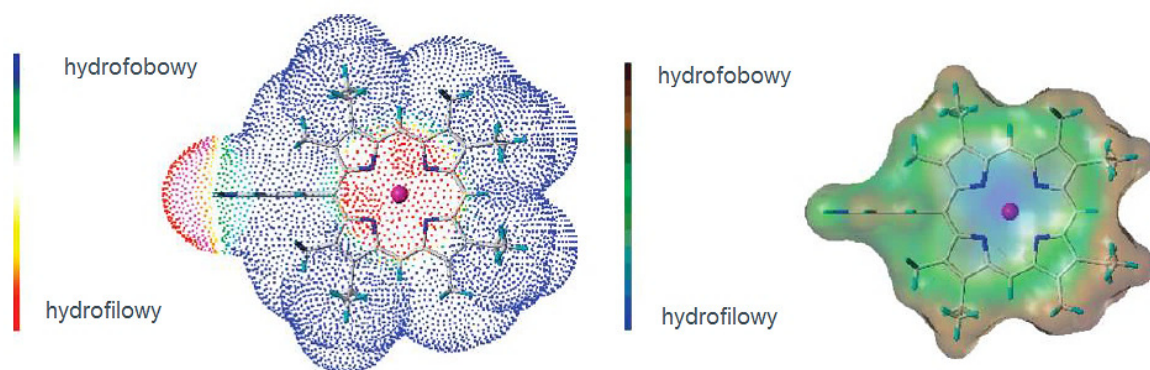
Porfiryne kobaltu wykorzystano również w późniejszych badaniach redukcji O_2 na ITIES. ^[38] W badanych układach wykorzystano ferrocen i jego pochodne jako donory elektronów. Wykazano, że redukcja O_2 może przebiegać zarówno do wody jak i nadtlenu wodoru. Mechanizm oparto na podstawie woltamperometrii cyklicznej mierzonej w czteroelektrodowym naczyniu. W badaniach potwierdzono, że ferrocen jest znacznie słabszym reduktorem niż DMFc. W kolejnych pracach

wykorzystano amfifilową porfirynę: 2,8,13,17-tetraetyl-3,7,12,18-tetrametyl-5-p-aminofenyloporfirynę kobaltu (II).



Rys. 3. 9 Schemat reakcji redukcji tlenu do nadtlenu wodoru z wykorzystaniem porfiryny kobaltu (Co^{II} [tpp]). IT=przeniesienie jonu, ET=przeniesienie elektronu.

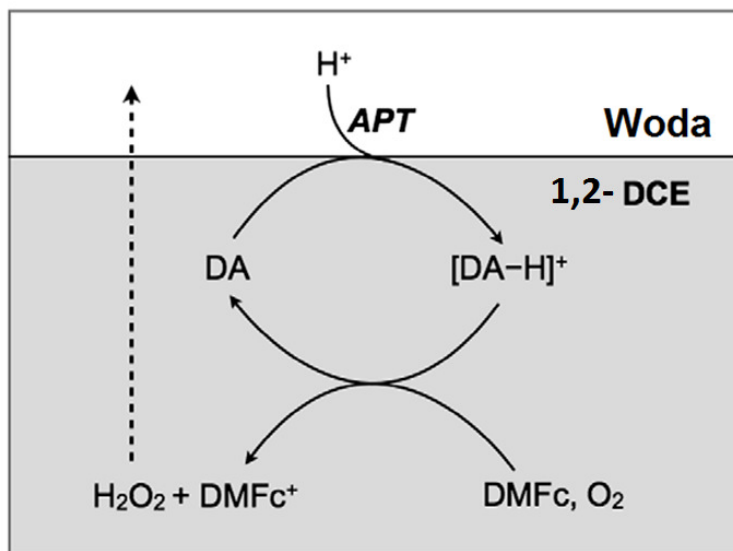
Schemat przedstawiony na Rys. 3. 10 pokazuje strukturę porfiryny z zaznaczeniem obszarów hydrofobowych i hydrofilowych. Obecność grup aminowych nadaje jej bardziej hydrofilowy charakter. Ze względu na amfifilowość, związek ten adsorbował się na granicy faz ciecz|ciecz i tym samym zwiększał szybkość reakcji międzyfazowej.^[39] Dzięki jego adsorpcji na ITIES zwiększa się prawdopodobieństwo zderzenia substratów. Tlen, który wiąże się z porfiryką zaadsorbowaną na granicy faz ciecz|ciecz może być łatwiej zredukowany przez ferrocen.



Rys. 3. 10 Mapa lipofilowości porfiryny kobaltu wykonana za pomocą programów: CLIP (z lewej) i MOLCAD (po prawej).

W badaniach redukcji O_2 na ITIES wykorzystano również porfirykę fluorowaną 5-(p-aminofenylo)-10,15,20-tris(pentafluorofenylo)porfirykę. Nie zawiera ona w swojej strukturze atomu metalu.^[40] Okazało się, że taki związek katalizuje dwufazową reakcję redukcji tlenu głównie do nadtlenu wodoru. Struktura porfiryny również wykazuje charakter hydrofobowo/hydrofilowy. Dodatkowo fluorowanie fenyłowych grup powoduje wyciąganie elektronów i zmniejszenie zasadowości atomów azotu, a tym samym ułatwia redukcję tlenu.

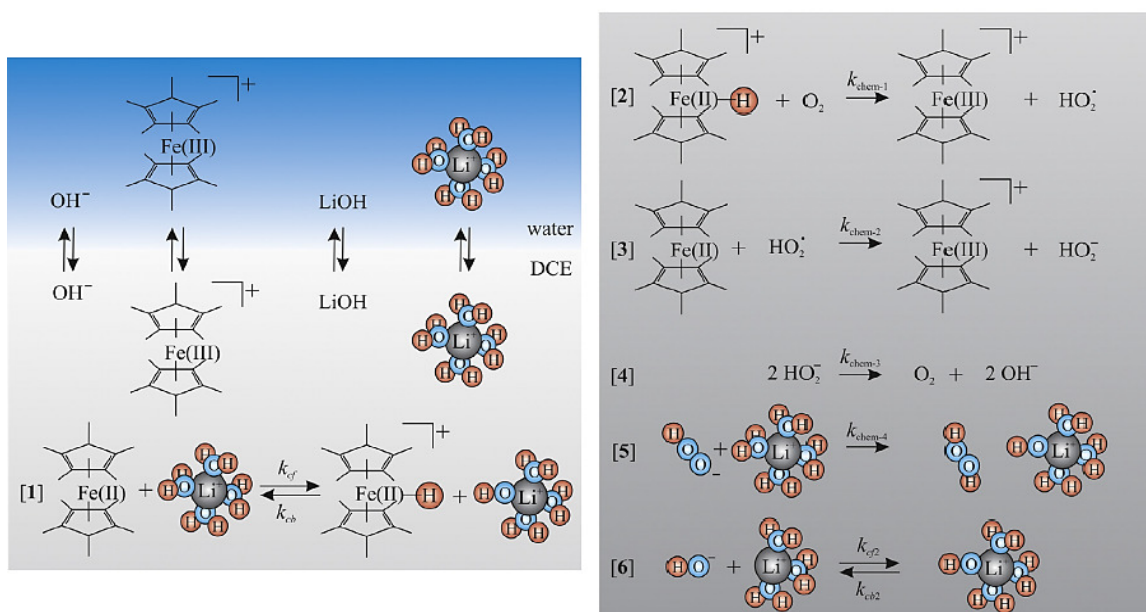
Wytwarzanie nadtlenu wodoru na ITIES badano również w obecności 4-dodecyloaniliny, którą wykorzystano do przeniesienia protonów w głąb fazy organicznej. Reakcja redukcji tlenu zachodzi wówczas w 1,2-DCE.^[41] Hydrofobowa pochodna aniliny w niskim pH ulega protonowaniu, tym samym może transportować H^+ przez ITIES, a w fazie organicznej ulega deprotonowaniu w reakcji z donorem elektronów (Rys. 3. 11). Wykazano, że również w tym przypadku reakcja redukcji tlenu przebiega głównie do H_2O_2 .



Rys. 3. 11 Schemat redukcji tlenu w układzie z 4-dodecyloaniliną.

W dalszych badaniach reakcji redukcji O_2 na ITIES wykorzystano technikę SECM do określenia kinetyki procesu wydzielania H_2O_2 .^[42] Z symulacji krzywych zbliżeniowych wykonanych przy pomocy programu COMSOL wyznaczono stałą szybkości reakcji pomiędzy DMFc i H^+ , która wynosi $0,1-0,25 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[42,43] Przy zewnętrznej polaryzacji granicy faz ciecz|ciecz zapewniającej przeniesienie H^+ do 1,2-DCE, prąd utleniania H_2O_2 mierzony na sondzie był znacznie wyższy niż w przypadku reakcji zachodzącej jedynie na ITIES. Otrzymane wyniki potwierdziły, że przeniesienie protonu z fazy wodnej do 1,2-DCE jest kluczowym etapem zwiększającym szybkość procesu.^[42]

Otrzymywanie H_2O_2 z użyciem metalocenu może zachodzić na ITIES również w środowisku zasadowym.^[44] W tym przypadku, zastosowano ferrocen i jego pochodne rozpuszczone w 1,2-DCE, a fazą wodną był roztwór LiOH. Okazało się, że w takich warunkach podczas prowadzenia procesu dwufazowego, DMFc również ulega utlenieniu. Zaproponowano mechanizm reakcji (Rys. 3. 12), w którym O_2 redukowany jest do rodnika $HO_2\cdot$. Wykazano również, że hydratowany jon Li^+ zachowuje się jak kwas Lewisa. Oddaje on protony rodnikowi $HO_2\cdot$ z wytworzeniem nadtlenu wodoru (Rys. 3. 12, 5). Dla reakcji 1 i 2 ze schematu obliczono stałe szybkości, które wyniosły około $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zarówno dla DMFc jak i 1,1'-dimetyloferrocenu.



Rys. 3. 12 Propozycja mechanizmu reakcji redukcji O_2 w środowisku zasadowym.

Wytwarzanie nadtlenu wodoru na granicy faz 1,2-DCE|woda zachodzi również z użyciem donorów elektronów jakimi są 1,1'-dimetyloferrocen lub tetratiofulwalen aktywowanych dodatkowo ftalocyjaniną żelaza (II). W tym przypadku odpowiednią polaryzację ITIES zapewniono dodając soli ze wspólnym anionem TB^- do obu faz.^[45]

3.5 Wpływ nano- i mikrostruktur umieszczonych na granicy faz ciecz|ciecz na wytwarzanie H_2O_2

Redukcja tlenu zachodząca w dwufazowym układzie ciecz|ciecz zawierającym DMFc może przebiegać czteroelektronowo, jeśli zastosuje się dodatkowo metaliczny katalizator taki, jak Pt.^[46] Podczas międzyfazowej reakcji nanocząstki platyny tworzące się *in situ* katalizują redukcję tlenu na ITIES. Mechanizm reakcji ustalono na podstawie woltamperometrii oraz zależności Tafela.

Adsorpcja struktur węglowych, w tym zredukowanego tlenu grafenu, ma istotny wpływ na szybkość reakcji otrzymywania nadtlenu wodoru na ITIES.^[47] Tlenek grafenu jest hydrofilowy, natomiast grafen jest hydrofobowy. Zredukowany tlenek grafenu dzięki licznym defektom (niecałkowita redukcja) może mieć dwojaki charakter. Dlatego też ma dobre powinowactwo do granicy faz ciecz|ciecz. Cząsteczki tlenu adsorbują się na krawędziach oraz defektach, przez co tworzą się nietrwałe struktury nadtlenu, które mogą być łatwiej zredukowane przez cząsteczki donora elektronów rozpuszczonego w fazie organicznej.

Redukcja tlenu na ITIES badana była również w układzie TFT|woda z wykorzystaniem nanofilmu złożonego z nanocząstek złota zaadsorbowanych na ciekłej granicy faz. W pracy wykorzystano nanocząstki stabilizowane cytrynianami o średnicy około 50 nm. Nanocząstki złota wykorzystane w układzie z DMFc jako donorem elektronu zwiększyły szybkość generowania H_2O_2

na ITIES w porównaniu do układu bez nanocząstek. Potwierdzone zostało to za pomocą woltamperometrii cyklicznej i spektroskopii UV-Vis. ^[48]

3.6 Podsumowanie

Generowanie nadtlenu wodoru na ITIES może się stać alternatywą bądź dodatkową przemysłową metodą jego produkcji. Przewagą tej metody nad antrachinową jest brak czasochłonnej ekstrakcji H₂O₂, który sam spontanicznie przechodzi do fazy wodnej. Również korzystne może wydawać się prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej. Dlatego też ważne jest, z punktu widzenia ekonomicznego, znalezienie optymalnych warunków prowadzenia procesów, w celu redukcji kosztów związanych z wytwarzaniem H₂O₂. W dalszej części pracy przedstawię wyniki prowadzonych przeze mnie badań, wykonanych w celu lepszego zrozumienia mechanizmu procesu oraz zwiększenia efektywności wytwarzania nadtlenu wodoru na granicy faz ciecz|ciecz poprzez elektrochemiczną regenerację donora elektronów DMFc. Taka regeneracja pozwala na zmniejszenie objętości fazy organicznej, np. do kropli unieruchomionej na podłożu elektrodowym i zapewnia ciągłość procesu.

Bibliografia

- [1] C. Venturello, M. Gambaro, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5924–5931.
- [2] D. Sloboda-Rozner, P. L. Alsters, R. Neumann, **2003**, 5280–5281.
- [3] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962–6984.
- [4] L. J. Thénard, *Ann. Chim. Phys. 2nd Ser.* **1818**, *8*, 306–312.
- [5] C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, **1999**.
- [6] H. Reild, G. Pfeleiderer, *Production of Hydrogen Peroxide*, **1939**, właściciel: Ig Farbenindustrie Ag, Patent US2158525 A.
- [7] G. Goor, W. Kunkel, O. Weiberg, w: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (Red.: B. Elvers, S. Hawkins, R. M., S. G.), Weinheim, **1989**, 443 – 466.
- [8] R. E. Albers, M. Nyström, M. Siverström, A. Sellin, A. Dellve, U. Andersson, W. Herrmann, T. Berglin, *Catal. Today* **2001**, *69*, 247–252.
- [9] J. Gałęcki, *Preparatyka nieorganiczna: czyste odczynniki chemiczne.*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1964**.
- [10] T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshio, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1953–1955.
- [11] M. Zhang, Y. Yan, K. Gong, L. Mao, Z. Guo, Y. Chen, *Langmuir* **2004**, *20*, 8781–8785.
- [12] P. C. Foller, R. T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 613–627.
- [13] B. Šljukić, C. E. Banks, R. G. Compton, *J. Iran. Chem. Soc.* **2005**, *2*, 1–25.
- [14] A. Bettelheim, R. J. H. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *110*, 93–102.
- [15] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1584–1617.
- [16] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O. Bockris, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1967**, *15*, 173–180.
- [17] Y. Shen, M. Träuble, G. Wittstock, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 750–759.
- [18] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 206–222.
- [19] A. Romanowicz, A. Krzepilko, *Polish J. Agron.* **2013**, *1*, 49–53.
- [20] L. B. Pett, M. Lipkind, G. A. LePage, *Nature* **1939**, *144*, 634–635.
- [21] E. Abucayon, N. Ke, R. Cornut, A. Patelunas, D. Miller, M. K. Nishiguchi, C. G. Zoski, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 498–505.
- [22] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, OUP Oxford, **2015**.
- [23] B. M. Andersen, M. Rasch, K. Hochlin, F. Jensen, **2006**, 149–155.
- [24] A. Syed, W. Habib, L. Hu, *HAIR BRIGHTENING SYSTEM*, **1999**, US6007585.
- [25] C. Mahony, S. P. Felter, D. A. McMillan, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2006**, *44*, 75–82.
- [26] A. Trott, w: *Wounds Lacerations Emerg. Care Closure.*, Elsevier Health Sciences, Philadelphia, **2005**.
- [27] G. Rarata, P. Surmacz, *Pr. Inst. Lotnictwa*, **2009**, *202*, 125–158.
- [28] R. Prins, A. G. T. G. Kortbeek, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C33–C34.
- [29] T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C29–C32.
- [30] S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1989**, 27–30.
- [31] S. Fukuzumi, K. Okamoto, C. P. Gros, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10441–10449.
- [32] S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2459–2465.
- [33] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15163–15171.
- [34] V. J. Cunnane, G. Geblewicz, D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 3005–3014.
- [35] B. Su, R. P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H. H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4675–46758.
- [36] F. Li, B. Su, F. C. Salazar, R. P. Nia, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 473–476.
- [37] R. Partovi-Nia, B. Su, F. Li, C. P. Gros, J.-M. Barbe, Z. Samec, H. H. Girault, *Chemistry* **2009**, *15*, 2335–2340.
- [38] I. Hatay, B. Su, F. Li, M. A. Méndez, T. Khoury, C. P. Gros, J.-M. Barbe, M. Ersoz, Z. Samec, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13453–13459.
- [39] B. Su, I. Hatay, A. Trojáněk, Z. Samec, T. Khoury, C. P. Gros, J.-M. Barbe, A. Daina, P.-A. Carrupt, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2655–2662.
- [40] I. Hatay, B. Su, M. a Méndez, C. Corminboeuf, T. Khoury, C. P. Gros, M. Bourdillon, M. Meyer, J.-M. Barbe, M. Ersoz, S. Zális, Z. Samec, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13733–13741.
- [41] B. Su, I. Hatay, F. Li, R. Partovi-Nia, M. A. Méndez, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *639*, 102–108.

- [42] H. Deng, P. Peljo, D. Momotenko, F. Cortés-Salazar, T. Jane Stockmann, K. Kontturi, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 732, 101–109.
- [43] T. Jane Stockmann, H. Deng, P. Peljo, K. Kontturi, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 729, 43–52.
- [44] H. Deng, T. J. Stockmann, P. Peljo, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 731, 28–35.
- [45] Y. Xuan, L. Xie, X. Huang, B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 766, 37–43.
- [46] A. Trojánek, J. Langmaier, Z. Samec, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 475–481.
- [47] S. Rastgar, H. Deng, F. Cortés-Salazar, M. D. Scanlon, M. Pribil, V. Amstutz, A. A. Karyakin, S. Shahrokhian, H. H. Girault, *ChemElectroChem* **2014**, 1, 59–63.
- [48] E. Smirnov, P. Peljo, M. D. Scanlon, H. H. Girault, *Electrochim. Acta* **2016**, 197, 362–373.

Część eksperymentalna

4. Odczynniki i aparatura

4.1 Odczynniki

1. DMFc, (99%), ABCR
2. DMRc, (99%) ABCR
3. 2,2'-azino-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) amonu $\text{ABTS}(\text{NH}_4)_2$ (>99%), Sigma-Aldrich
4. Metylotrimetoksykrzemian (MTMOS, 97%), ABCR
5. HClO_4 (70%), Fluka
6. NaH_2PO_4 (CZ.D.A), POCh
7. NaOH (CZ.D.A), POCh
8. NaBF_4 (>99,99%), Fluka
9. KI (CZ.D.A), POCh
10. KPF_6 (99%), ABCR
11. NaCl (>99,99%), Fluka
12. KCl (>99%), Sigma-Aldrich
13. NaClO_4 (>99%) Fluka
14. NaSCN (CZ.D.A), Fluka
15. KNO_3 (CZ.D.A), POCh
16. KBr (CZ.D.A), POCh
17. LiTB (97 %), ABCR
18. Bromek tetraoktyloamoniowy (TOABr, 98%), Sigma-Aldrich
19. Chlorek tetraoktyloamoniowy (TOACl, 97%), Sigma-Aldrich
20. Tetrakis(4-chlorofenylo)boran potasu (KTPBCl, 98%), Sigma-Aldrich
21. Chlorek bis(trifenylofosforanylidylo)amoniowy (BACl, 97%), Sigma-Aldrich
22. Tetrafenyloboran tetraheptyloamoniowy (THepATPB), Selectophore
23. Tetrafenyloboran sodu (NaTPB), Selectophore
24. Chlorek tetraheksyloamoniowy (THxACl, 96%), Fluka
25. Tetrafenyloboran tetrabutylamoniowy (TBATPB, 99%), Fluka
26. Chlorek tetrabutylamoniowy (TBACl, 97%), Fluka
27. Chloran (VII) tetraoktyloamoniowy (TOAClO₄, CZ.D.A), Fluka
28. Rodanek tetrapentylamoniowy (TPenASCN, 99%), Fluka
29. Chlorek tetrafenyloarseniowy (TPAsCl, 99%), Strem Chemicals
30. Chloran (VII) tetraheksyloamoniowy (THxAClO₄) wytwarzano metodą metatezy z THxACl i HClO_4 (70%). Po czym dwukrotnie przekrystalizowano z mieszaniny octanu etylu (CZ.D.A, POCh) i etanolu (CZ.D.A, POCh).^[1]

31. Tetrakis(4-chlorofenyl)boran tetrafenylarseniowy (TPAsTPBCl) wytwarzano metodą metatezy z TPAsCl i KTPBCl i przekrystalizowano dwukrotnie z acetonu (CZ.D.A, POCh)^[2]
32. BATB wytwarzano metodą metatezy z chlorku bis(trifenylfosforanylidyl)amoniowego (BACl) i LiTB, następnie przekrystalizowano z mieszaniny aceton i etanol^[3]
33. 1,2-DCE (99%), Sigma-Aldrich
34. TFT ($\geq 99\%$), Acros Organics
35. NPOE, Fluka
36. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-decylo-3-etyloimidazoliowy (98%), C₁₀mimN(Tf)₂, Iolitec
37. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (99%), C₄mimN(Tf)₂, Iolitec
38. Heksafluorofosforan 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy (99%), C₈mimPF₆, Iolitec
39. Heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy (99%), C₆mimPF₆, Iolitec
40. Heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (99%), C₄mimPF₆, Iolitec
41. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek metylotrioktyloamoniowy (99%), N_(1,8,8,8)N(Tf)₂, Iolitec
42. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek tributylometyloamoniowy (99%), N_(1,4,4,4)N(Tf)₂, Iolitec
43. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek butylotrimetyloamoniowy (99%), N_(1,1,1,4)N(Tf)₂, Iolitec
44. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek trietylosulfoniowy (99%), S_(2,2,2)N(Tf)₂, Iolitec
45. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-1-metylopiperidyny (99%), C₅H₁₀N_(1,4)N(Tf)₂, Iolitec
46. Dekanian triheksylo-tetradecylofosfoniowy (95%), P_(6,6,6,14)C₉H₁₉CO₂, Iolitec
47. Tetrafluoroboran triheksylo-tetradecylofosfoniowy (95%), P_(6,6,6,14)BF₄, Iolitec
48. Dodecylobenzenosulfonian tributylotetradecylofosfoniowy (95%), P_(4,4,4,14)C₆H₄(C₁₂H₂₅)(SO₃), Iolitec
49. Peroksydaza chrzanowa typ VI-A, Sigma-Aldrich
50. Amplex UltraRed, Life Technologies
51. Proszek grafitowy (średnica < 20 μm, CAS 7782-42-5), Sigma-Aldrich
52. Cząstki MoS₂ (średnica około 6 μm), Sigma-Aldrich
53. Ar (>99,999%), Multax

Wodne roztwory były przygotowywane z wykorzystaniem demineralizowanej i filtrowanej wody z systemu: ELIX, Millipore.

4.2 Aparatura

Elektrody pracujące:

- Mikroelektrody dyskowe Pt (UME) wytwarzane były przez zatopienie drutów (o średnicach 25 μm (Goodfellow) lub 100 μm (Mennica Polska), za pomocą wyciągarki do pipet (PC-10,

Narishige) w kapilary ze szkła borokrzemianowego. Następnie szlifowano takie elektrody na papierach ściernych zwiększając stopniowo ich gradację.

- Dyskowa elektroda z węgla szklanego o średnicy 2 mm (nLab).
- Dyskowa elektroda z Pt o średnicy 2 mm (CHInstruments).

Powyższe elektrody dyskowe polerowano z wykorzystaniem Al_2O_3 (Buehler), zaczynając od średnicy ziaren $1\ \mu\text{m}$, następnie $0,3\ \mu\text{m}$, a kończąc na $0,05\ \mu\text{m}$, a następnie czyszczono w płuczce ultradźwiękowej, w wodzie i etanolu.

- Węglowe elektrody pastowe (CPE) były wytwarzane poprzez napełnianie szklanych kapilar o średnicy wewnętrznego otworu $1,55\ \text{mm}$ (kontakt elektryczny zapewniał drut miedziany umieszczony w drugim końcu kapilary) lub $3\ \text{mm}$ (osnowa z firmy ALS) pastą. Następnie takie elektrody polerowano na papierze o gramaturze $80\ \text{g/m}^2$. W przypadku CPE, w których jako substancję wiążącą wykorzystano NPOE, pastę przygotowano poprzez zmieszanie $200\ \text{mg}$ grafitu lub $100\ \text{mg}$ grafitu i $100\ \text{mg}$ MoS_2 z $200\ \mu\text{l}$ NPOE lub jego roztworu z DMFc (o stężeniu $5\ \text{mmol dm}^{-3}$).^[4] Do przygotowania CPE, w których substancją wiążącą były RTIL, użyto $200\ \mu\text{l}$ cieczy jonowej lub jej roztworu z DMFc (o stężeniu $5\ \text{mmol dm}^{-3}$) i $250\ \text{mg}$ grafitowego proszku.^[4] Wszystkie pasty mieszane były za pomocą móżdżierza.

Elektrody odniesienia:

- Chlorosrebrowa: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ ($3\ \text{mol dm}^{-3}$) (ALS), potencjał elektrody $0,195\ \text{V}$ względem RHE (25°C). W pomiarach prowadzonych metodą SECM elektroda chlorosrebrowa posiadała dodatkowy klucz elektrolityczny wypełniony roztworem fazy wodnej w celu zapobiegania przechodzenia jonów Cl^- do roztworu wodnego.
- Siarczanowa: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ (nasycony) (Wytwórnia Czujników Fizykochemicznych METRON lub ALS), potencjał elektrody $0,652\ \text{V}$ względem RHE (25°C),
- W fazie organicznej stosowano pseudo-elektrodę odniesienia: drut srebrny (o średnicy $0,5\ \text{mm}$, Mennica Polska).

Elektrody pomocnicze:

- drut Pt o średnicy $0,5\ \text{mm}$ (Mennica Polska),
- pręt z węgla szklanego (ALS).

Pomiary potencjału obwodu otwartego (OCP) oraz woltamperometria cykliczna z wykorzystaniem mikroelektrody Pt (o średnicy $100\ \mu\text{m}$) prowadzone były z użyciem wzmacniacza patch-clamp MultiClamp 700B (Molecular Devices).

Pomiary metodami: woltamperometrii cyklicznej i fali prostokątnej oraz chronoamperometria wykonywane były za pomocą bipotencjostatów: CHI900B (CHInstruments), Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie) lub Biologic Bipotentiostat SP-300.

Położenie mikroelektrod Pt służących jako sondy w technice SECM było kontrolowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektrochemicznego CHI900B (CHInstruments).

W celu zapewnienia warunków beztlenowych pomiary prowadzono w komorze rękawicowej wypełnionej argonem lub elektrochemiczne naczynie wkładano w wysoką, szklaną zlewkę. Następnie wypełniono ją argonem i przykrywano parafilmem, w którym był niewielki otwór na sondę SECM, po czym przepuszczano strumień argonu od dołu zlewki przez cały czas trwania pomiaru. Roztwory, które dodawano do naczynia elektrochemicznego były najpierw odtleniane ok. 30 min. poprzez przepuszczanie strumienia Ar.

Większość pomiarów elektrochemicznych prowadzona była w uziemionych klatkach Faradaya.

Pomiary fluorescencji z Amplex UltraRed były przeprowadzone z wykorzystaniem szklanych pipet (średnica wewnętrzna końcówki pipety wynosiła około 200 μm). Pipety wykonano za pomocą wyciągarki PC-10 (Narishige) z kapilar ze szkła borokrzemianowego, z włóknem szklanym o średnicach wew. 1,17 mm i zew. 1,5 mm z Harvard Apparatus. W celu otrzymania stabilnej granicy faz ciecz|ciecz na końcu pipety, hydrofobizowano ich wewnętrzne ściany za pomocą par MTMOS. Optyczne zdjęcia wykonane zostały za pomocą odwróconego mikroskopu DMIRE2 (Leica Microsystems GmbH). Próbki wzbudzone były lampą wolframową z dichroicznym filtrem, który przepuszczał światło z zakresu długości fali 500–600 nm. Oznaczanie natomiast prowadzone było w zakresie światła 575–650 nm za pomocą kamery DC152QC-FI sCMOS (Andor Technology) podłączonej do mikroskopu. Obiektyw wykorzystany w pomiarach: HC PL FLUOTAR (Leica, 10 \times powiększenie, numeryczna przesłona NA = 0,3).

W pomiarach z DMRc stosowano lampę ksenonową o mocy 150 W (Instytut Fotonowy).

Do precyzyjnego pozycjonowania elektrod wykorzystywany był obiektyw (Specwell) powiększający od 10 do 30 razy.

Widma UV–Vis zmierzone zostały za pomocą spektrofotometru Evolution 300 UV–Vis (Thermo Scientific).

4.3 Rozpuszczalniki organiczne i ciecze jonowe

W pracy wykorzystano polarne, molekularne rozpuszczalniki organiczne niemieszające się z wodą: 1,2-DCE, TFT i NPOE. Dokonano takiego wyboru, ponieważ DMFc dobrze się w nich rozpuszczał i jego roztwór po odtlenieniu był stabilny nawet przez miesiąc. Dodatkowo ich polarność zapewniła dobrą rozpuszczalność elektrolitu podstawowego.

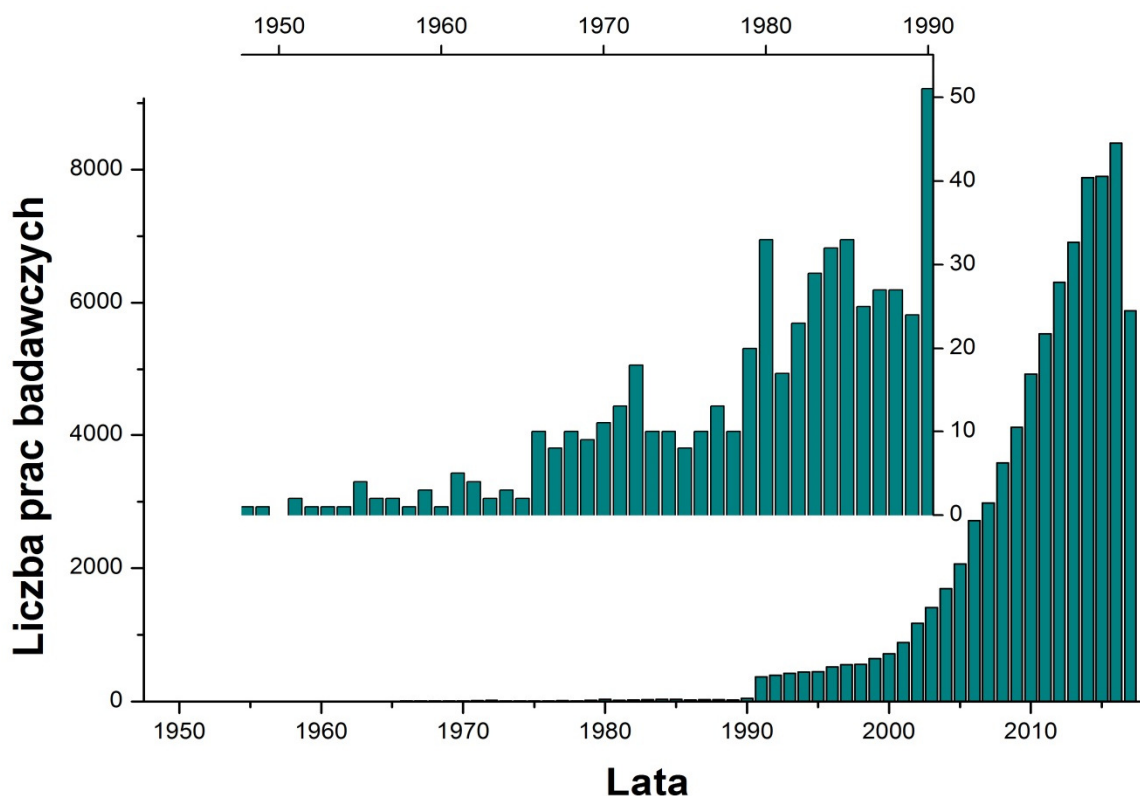
1,2-DCE jest bezbarwną cieczą o specyficznym zapachu podobnym do chloroformu. W przemyśle stosuje się go do produkcji chlorku poliwinylu oraz jako rozpuszczalnik w syntezach organicznych. Po raz pierwszy zsyntetyzowany był przez Jana Rudolpha Deimana, Adriaana Paetsa van Troostwijką oraz Anthoniego Lauwerenburga w 1794 z gazów olefinowych. Roczna produkcja 1,2-DCE w USA, Zachodniej Europie i Japonii wynosi około 20 milionów ton. Wytwarza się go z etylenu i chloru, z wykorzystaniem FeCl_3 jako katalizatora. 1,2-DCE jest toksyczny. W szczególności niebezpieczne są jego opary, które tworzą się łatwo ze względu na wysoką prężność pary. Wpisany jest na listę związków rakotwórczych przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem. Temperatura wrzenia 1,2-DCE wynosi $83\text{ }^\circ\text{C}$.^[5]

TFT to bezbarwna pochodna toluenu o migdałowym zapachu podobnym do nitrobenzenu. W przemyśle wykorzystuje się go jako rozpuszczalnik organiczny do syntez. Na skalę przemysłową otrzymywany jest przez miareczkowanie trichlorotoluenu fluorowodorem pod wysokim ciśnieniem. Ze względu na niższą toksyczność oraz podobną polarność (przenikalność dielektryczna TFT i 1,2-DCE wynosi odpowiednio: $9,2^{[6]}$ oraz $10,36^{[6]}$) można go zastosować jako alternatywę dla 1,2-DCE. Temperatura wrzenia TFT wynosi $102\text{ }^\circ\text{C}$. Gęstość $1,19\text{ g cm}^{-3}$ w $20\text{ }^\circ\text{C}$.^[6]

NPOE jest lepkiem rozpuszczalnikiem organicznym (lepkość $16,9\text{ cP}$ w $25\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7]) o wysokiej temperaturze wrzenia $197\text{-}198\text{ }^\circ\text{C}$ i gęstości zbliżonej do wody, która wynosi $1,04\text{ g cm}^{-3}$ w $25\text{ }^\circ\text{C}$. Wykorzystuje się go do wytwarzania membran polimerowych w jonoselektywnych elektrodach wskaźnikowych.^[8]

Jako fazę organiczną niemieszającą się z wodą, wykorzystano również ciecze jonowe. Pierwszą ciecz jonową (azotan (V) etyloamoniowy) zsyntetyzował Walden w 1914 roku, w reakcji etyloaminy ze stężonym kwasem azotowym (V). Ta ciecz jonowa topi się już w $12\text{ }^\circ\text{C}$. Zaproponował on definicję cieczy jonowych stosowaną do dziś, według której są to substancje ciekłe w temperaturze poniżej $100\text{ }^\circ\text{C}$, zbudowane wyłącznie z jonów. Ograniczenie temperaturowe wprowadzono, aby ciecze jonowe wyróżnić spośród grupy roztopionych soli, które zazwyczaj mają wysokie temperatury topnienia i wykazują właściwości korozyjne. Ciecze jonowe, które są ciekłe poniżej $20\text{ }^\circ\text{C}$ dodatkowo zostały nazwane niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (*ang.* **Room Temperature Ionic Liquids**).^[9] Głównymi zaletami cieczy jonowych są niska prężność par oraz wysoka stabilność termiczna. Ciecze jonowe są przewodzące, co jest ich ważną zaletą, szczególnie w elektrochemii. Okno potencjałowe mierzone w bezwodnych cieczach jonowych jest wielokrotnie szersze niż, gdy zawierają nawet niewielką ilość wody.^[9]

Intensywne badania z wykorzystaniem cieczy jonowych zaczęły się dopiero w latach 90-tych ubiegłego wieku (Rys. 4. 1). Widać, że zainteresowanie tą tematyką rośnie, w roku 2016 opublikowano ponad 8400 prac badawczych.



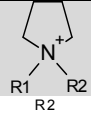
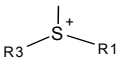
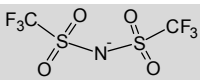


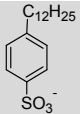
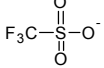
Rys. 4. 1 Diagram słupkowy przedstawiający liczbę prac badawczych dotyczących tematyki cieczy jonowych na przełomie lat 1945-2018 utworzony w witrynie Web of ScienceTM.^[10]

Ciecze jonowe zawdzięczają swój stan skupienia w głównej mierze niesymetrycznym kationom, ponieważ nie mogą być gęsto upakowane ze względu na zawady steryczne. Na ich temperaturę topnienia również duży wpływ mają aniony. W Tabeli 4. 1 umieszczono kationy i aniony, z których zbudowane są ciecze jonowe.

Tabela 4. 1

Wybrane przykłady kationów i anionów, z których składają się ciecze jonowe^[11] Dla wybranych jonów zamieszczono używane powszechnie w literaturze skróty. Podstawniki: R1, R2, R3, R4 to grupy alkilowe i ich pochodne lub H, natomiast a, b, c to liczba atomów węgla w podstawnikach R1, R2, R3, R4.

Nazwa jonu	Wzór ogólny
Imidazoliowy [C_a, C_b, C_c, mim]	
Fosfoniowy [$P_{a,b,c,d}$]	
Amoniiowy [$N_{a,b,c,d}$]	
Piperydyniowy	
Pirydyniowy	

Pirolidyniowy	
Sulfoniowy [S _{a,b,c}]	
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy [Tf ₂ N] ⁻	
Tetrafluoroboranowy	
Heksafluorofosforanowy	
Halogenkowy: bromkowy, chlorkowy, jodkowy	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻
Azotanowy (V)	NO ₃ ⁻
Dekanianowy	C ₉ H ₁₉ COO ⁻
Dodecylobenzenosulfonianowy	
Metylosulfonylowy [TfO] ⁻	
Octanowy [Ac] ⁻	CH ₃ COO ⁻

W zależności od rodzaju kationu i anionu cieczy jonowe mają właściwości hydrofobowe bądź hydrofilowe. Im dłuższy łańcuch węglowy w podstawnikach kationów, tym bardziej hydrofobowy charakter ma dana ciecz. Ciecze jonowe o tym samym kationie zawierające aniony halogenkowe są bardziej hydrofilowe, natomiast ciecze jonowe z anionami: [Tf₂N]⁻ czy [PF₆]⁻ bardziej hydrofobowe.^[12]

W poniższej tabeli zestawiono niektóre właściwości fizyczne wykorzystywanych w pracy rozpuszczalników organicznych i cieczy jonowych.

Tabela 4. 2

Właściwości fizyczne rozpuszczalników organicznych i cieczy jonowych wykorzystywanych w pracy.

Rozpuszczalnik	Masa molowa	Gęstość [g cm ⁻³]	Lepkość [cP]	Przenikalność dielektryczna	Temperatura wrzenia [°C]
1,2-DCE	98,96	1,25 (20 °C)	0,727 (30 °C) ^[13]	10,36 ^[6]	83 ^[5]
TFT	146,11	1,19 (20 °C)	0,551 (25 °C) ^[14]	9,2 ^[6]	102 ^[6]
NPOE	251,32	1,04 (25 °C) ^[7]	16,9 (25 °C) ^[7]	21 ^[15]	197-198 /11 mmHg ^[16]
C ₁₀ mimN(Tf) ₂	503,53	1,271 (25 °C) ^[17]	153 (20 °C) ^[17]	-	-
C ₄ mimN(Tf) ₆	419,37	1,39 (25 °C) ^[17]	52,0 lub 57,6(20 °C) 54,5 lub 69,0	-	-

			(25 °C) ^[17]		
C ₈ mimPF ₆	340,29	1,237 (25 °C) ^[17]	857 (20 °C) 710 lub 682 (25 °C) ^[17]	-	-
C ₆ mimPF ₆	312,24	1,29 (25 °C) ^[17]	690 (20 °C) 585 lub 560 (25 °C) ^[17]	-	-
C ₄ mimPF ₆	284,18	1,35 (25 °C) ^[17]	286 lub 308 (20 °C) 450;312; 393 lub 207 (25 °C) ^[17]	-	-
N _(1,8,8,8) N(Tf) ₂	648,85	1,1032 ^[18] (30 °C); 1,1046 ^[19] (25 °C)		-	-
N _(1,4,4,4) N(Tf) ₂	480,53	1,2628 (25 °C) ^[20]	538,9 (25 °C) ^[20]	-	-
N _(1,1,1,4) N(Tf) ₂	396,37	1,41 (20°C) ^[17]	116 (25 °C) ^[17]	-	-
S _(2,2,2) N(Tf) ₂	399,39	1,46 (25 °C) ^[17]	30,0 (25 °C) ^[17]	-	-
C ₅ H ₁₀ N _(1,4) N(Tf) ₂	436,44			-	-
P _(6,6,6,14) C ₉ H ₁₉ CO ₂	655,11	0,888 (25 °C) ^[21]	472 ^[22] lub 319 ^[21] (25 °C)	-	-
P _(6,6,6,14) BF ₄	570,51	0,938 (25 °C) ^[21]	787 (25 °C) ^[21]	-	-
P _(4,4,4,14) C ₆ H ₄ (C ₁₂ H ₂₅)(SO ₃)	725,18	0,9384 (25 °C) ^[23]	-	-	-

Bibliografia

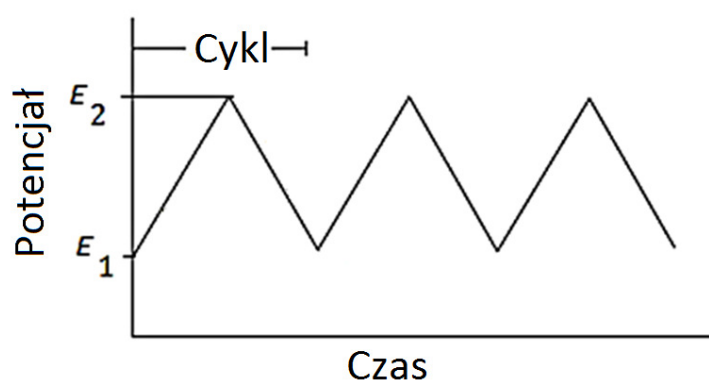
- [1] H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **1970**, *36*, 2371–2375.
- [2] F. Quentel, V. Mirčeski, C. Elleouet, M. L'Her, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15553–15561.
- [3] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15163–15171.
- [4] M. Opallo, A. Lesniewski, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 2–16.
- [5] J. A. Field, R. Sierra-Alvarez, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2004**, *3*, 185–254.
- [6] A. J. Olaya, P. Ge, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* **2012**, *19*, 101–104.
- [7] M. Jorge, R. Gulaboski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12530–12538.
- [8] A. A. A. Aziz, S. F. Mohammed, M. M. El Gamel, *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 859–874.
- [9] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884–2891.
- [10] <https://webofknowledge.com/>
- [11] X. X. Zhang, X. X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 1–2.
- [12] P. Yee, J. K. Shah, E. J. Maginn, **2013**, 1–25.
- [13] G. Sivaramprasad, M. V. Rao, *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 122–124.
- [14] L. De Lorenzi, M. Fermeglia, G. Torriano, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1121–1125.
- [15] H. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 165–168.
- [16] Y. Kang, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *565*, 1–9.
- [17] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517.
- [18] I. Bahadur, K. Osman, C. Coquelet, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1503–1514.
- [19] Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann, P.-F. Yan, Q.-S. Liu, D.-W. Fang, w: *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* (Red.: A. Kokorin), InTech, **2011**, 3–36.
- [20] A. Bhattacharjee, A. Luís, J. H. Santos, J. A. Lopes-da-Silva, M. G. Freire, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *381*, 36–45.
- [21] K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 309–321.
- [22] C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 948–957.
- [23] P. Kilaru, G. A. Baker, P. Scovazzo, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2306–2314.

5. Zastosowane techniki badawcze

5.1 Woltamperometria cykliczna

Woltamperometria cykliczna dostarcza informacje o termodynamice i kinetyce procesów elektrodowych. Z zarejestrowanych woltamperogramów można wyznaczyć np. elektronowość i potencjał redoks reakcji, zbadać jej odwracalność. Można sprawdzić jak substancja elektroaktywna jest transportowana do powierzchni elektrody czy na drodze dyfuzji, czy też proces elektrodowy zachodzi po jej adsorpcji.^[1]

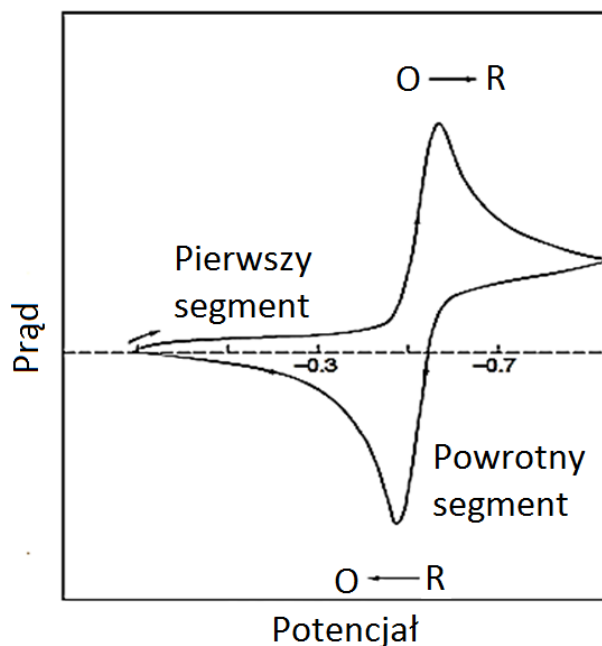
Najczęściej pomiary woltamperometryczne prowadzi się w naczyniu trójelektrodowym z wykorzystaniem elektrody pracującej (WE, *ang.* Working Electrode), odniesienia (RE, *ang.* Reference Electrode) i pomocniczej (CE, *ang.* Counter Electrode). WE powinna być polaryzowalna i mieć niezmienną powierzchnię w trakcie trwania pomiarów. Ze względów praktycznych (łatwe czyszczenie np. przez polerowanie) wybiera się metaliczne i węglowe elektrody, co pozwala na ich wielokrotne wykorzystanie. Popularne materiały elektrodowe to: platyna^[2], złoto^[3], srebro^[4], miedź^[5], nikiel^[6], iryd^[7], pallad^[8], grafit^[9], węgiel szklisty^[10]. W przeszłości dużą popularnością, przede wszystkim ze względu na łatwo odnawialną powierzchnię, cieszyła się wisząca kroplowa elektroda rtęciowa. Obecnie jest rzadziej używana, ze względu na wysoką toksyczność oparów Hg^[11]. RE powinny mieć stały potencjał w warunkach pomiaru. Najczęściej wykorzystuje się: chlorosrebrowe, kalomelowe bądź siarczanowe elektrody odniesienia. CE stosuje się, aby przez RE nie płynął prąd, a tym samym nie wpływał na jej potencjał. Jej powierzchnia musi być stabilna w trakcie pomiaru oraz inerta chemicznie i elektrochemicznie, aby nie wpływać na procesy zachodzące na WE. Najczęściej jako CE wykorzystuje się drut platynowy lub pręt węglowy. Podczas pomiaru woltamperometrycznego do WE przykładana się liniowo zmienny potencjał zaczynając od potencjału E_1 , przy którym nie przebiega reakcja elektrodowa (a mierzone prądy mają charakter pojemnościowy) do potencjału E_2 (Rys. 5. 1).



Rys. 5. 1 Zmiany potencjału przykładanego do WE w czasie, w metodzie woltamperometrii cyklicznej.^[12]

W tym rozdziale opisana zostanie woltamperometria cykliczna dla substancji elektroaktywnych (próbniiki redoks), dla których procesy elektrodowe zachodzą w sposób odwracalny. Substancja elektroaktywna jest transportowana do powierzchni elektrody na drodze dyfuzji, gdzie ulega reakcji

elektrodowej np. redukcji (pierwszy segment na Rys. 5. 1 i Rys. 5. 2). Rejestrowany na WE prąd katodowy, w pewnym momencie, osiąga wartość graniczną, a następnie jego wartość spada, ponieważ zmniejsza się stężenie próbnika redoks (O na Rys. 5. 2) przy powierzchni materiału elektrodowego. Następnie przy potencjale E_2 (Rys. 5. 2) zmienia się kierunek polaryzacji elektrody i utlenia wcześniej zredukowaną substancję elektroaktywną, co skutkuje powstaniem pików anodowych (segment powrotny na Rys. 5. 2).



Rys. 5. 2 Typowy przebieg krzywej voltamperometrycznej dla procesu odwracalnego przedstawionego równaniem: $O + e \rightleftharpoons R$.^[12]

Maksymalne natężenie prądu na voltamperogramie (i_p) dla procesu odwracalnego, którego szybkość ograniczona jest dyfuzją liniową substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody opisuje równanie Randlesa – Ševčiča (5. 1). Mierzony prąd w 25 °C jest wprost proporcjonalny do stężenia substancji elektroaktywnej.

$$i_p = 2,69 \cdot 10^{-5} \cdot n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} c \quad 5.1$$

gdzie: n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej, D – współczynnik dyfuzji [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], A – powierzchnia elektrody [cm^2], v – szybkość zmiany polaryzacji [V s^{-1}], c – stężenie substancji elektroaktywnej [mol cm^{-3}].

Dla procesów odwracalnych prowadzonych w warunkach liniowej dyfuzji prądy pików (utlenienia i redukcji) powinny być liniowo zależne od pierwiastka z szybkości polaryzacji (v), a ich stosunek równy jedności. Różnica między potencjałem pików anodowego (E_a) i katodowego (E_k) podzielona przez 2 nazywa się potencjałem formalnym, a jego wartość nie powinna zależeć od v . Dodatkowo różnica między E_a a E_k w temperaturze 25 °C powinna wynosić:

$$E_a - E_k = \frac{59 [\text{mV}]}{n} \quad 5.2$$

5.2 Chronoamperometria

Podobnie jak w woltamperometrii cyklicznej, w chronoamperometrii najczęściej stosuje się układ trójelektrodowy. Chronoamperometrię wykorzystujemy się do wyznaczania współczynników dyfuzji, w czujnikach amperometrycznych, a także może być stosowana do badania mechanizmu procesów elektrodowych. W technice tej na WE rejestruje się zmianę prądu w funkcji czasu wywołaną stałym potencjałem przyłożonym do elektrody, przy którym zachodzi reakcja elektrodowa (warunki dyfuzji liniowej substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody). Rejestrowany prąd opisuje równanie Cottrella:

$$i = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad 5.3$$

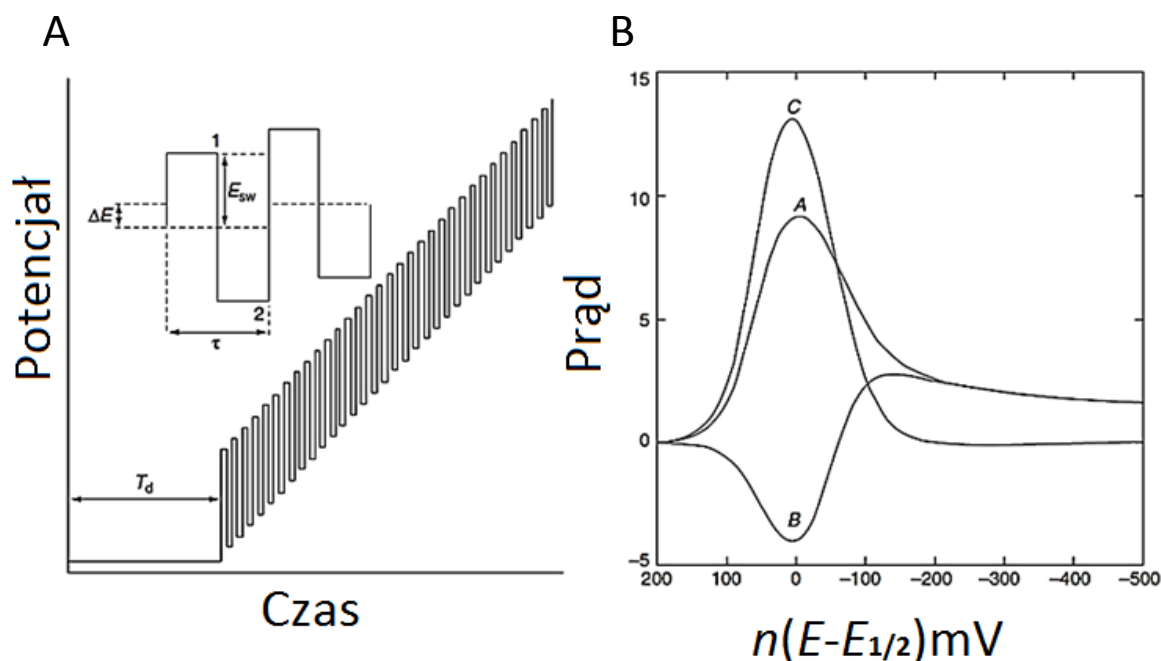
gdzie, t – czas [s], n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej, D – współczynnik dyfuzji [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], A – powierzchnia elektrody [cm^2], C – stężenie substancji elektroaktywnej [mol cm^{-3}]. Po scałkowaniu równania Cottrella otrzymujemy wyrażenie opisujące przepływający ładunek (Q) w czasie (t):

$$Q = \frac{2nFACD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_i \quad 5.4$$

W powyższym równaniu człon Q_{dl} to ładunek podwójnej warstwy elektrycznej, Q_i – ładunek pochodzący od zaadsorbowanych substancji elektroaktywnych na materiale elektrodowym. Ze względu na możliwość rozdziału ładunku pochodzącego od dyfuzji substancji elektroaktywnej ($2nFACD^{1/2}t^{1/2}/\pi^{1/2}$) od Q_i jest to przydatna technika w badaniu ilości zaadsorbowanych substratów elektrodowych. Zależność Q w funkcji $t^{1/2}$, znana jest jako zależność Ansona, przecięcie prostej z osią współrzędnych ($t = 0$) odpowiada sumie Q_{dl} i Q_i . Wartość Q_i wyznacza się po odjęciu wartości Q_{dl} , którą otrzymać można z chronowoltamperogramu zmierzonego bez substancji elektroaktywnej.

5.3 Woltamperometria fali prostokątnej

W metodzie SWV na liniowo narastający potencjał w czasie pomiaru przykładana się napięcie przemiennie prostokątne (Rys. 5. 3 A). Prąd próbkowany jest dwukrotnie podczas prostokątnego pulsu przykładanego do elektrody pracującej. Pierwszy raz pod koniec pulsu dla czasu odznaczonego na schemacie jako 1 oraz pod koniec powrotnego pulsu dla czasu 2 (Rys. 5. 3 A). W przypadku szybkich procesów elektrodowych otrzymuje się symetryczny pik (Rys. 5. 3 B). Metoda ta jest znacznie czulsza niż inne plusowe techniki woltamperometryczne, ponieważ pozwala na wyeliminowanie prądów pojemnościowych. Dostarcza ona zarówno informacji o składzie badanej próbki (potencjał pikowy) jak i o stężeniu substancji elektroaktywnej (wysokość pikowy).



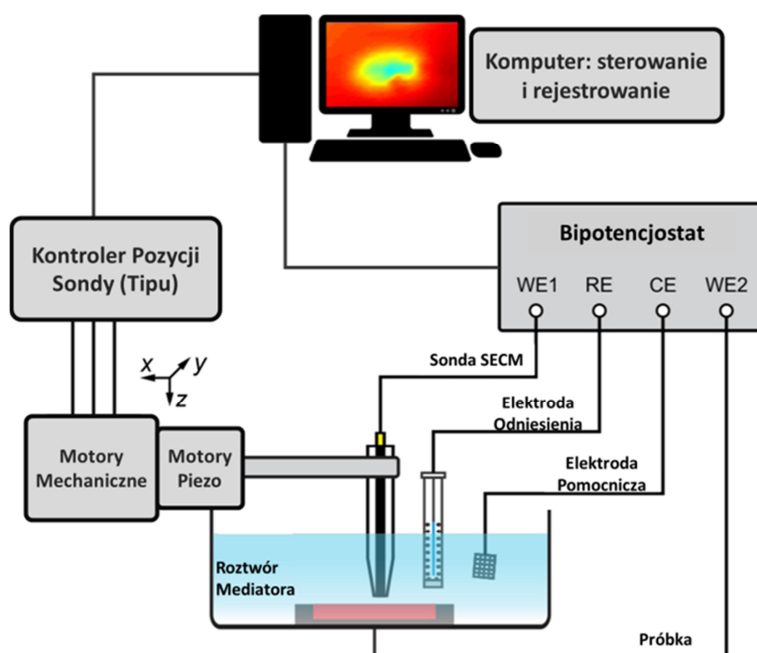
Rys. 5. 3 **A** Zależność potencjału przykładanego do WE w czasie pomiaru metodą SWV. E_{sw} to amplituda pulsu, ΔE – krok potencjału, 1 i 2 oznaczają czasy próbkowania. **B** Voltamperogramy zarejestrowane metodą SWV dla odwracalnego procesu elektrodowego. Na sumaryczny voltamperogram SWV (C) składa się voltamperogram mierzony dla czasu oznaczonego na schemacie jako 1 (A) oraz 2 (B) na Rys. 5. 3 A.

5.4 Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna

Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM) jest techniką pozwalającą charakteryzować lokalne właściwości różnych materiałów za pomocą sondy (*ang.* tip), którą jest najczęściej ultramikroelektroda (UME, *ang.* UltraMicroElectrode).^[13,14] Odpowiedź rejestrowana na mikroelektrodzie odzwierciedla elektrochemiczne procesy zachodzące w niewielkiej przestrzeni naokoło sondy oraz badanej próbki.

Technika SECM może być wykorzystana nie tylko do scharakteryzowania właściwości elektrochemicznych próbek, ale też do obrazowania ich powierzchni i badania aktywności chemicznej. Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie w analizie: powierzchni elektrod, nanomateriałów, polimerów oraz w badaniu procesów zachodzących na granicy faz ciecz|ciecz. Schemat skaningowego mikroskopu elektrochemicznego przedstawiony jest na Rys. 5. 4.

W technice SECM stosuje się różne tryby pomiarowe (Rys. 5. 5), najpopularniejsze z nich to: sprzężenie zwrotne ujemne lub dodatnie, *ang.* „feedback mode” (tryb FB), tryb wytwarzania/gromadzenia *ang.* „generation/collection mode” (tryb G/C), tryb współzawodnictwa redoks *ang.* „redox competition mode”, tryb bezpośredni oraz potencjometryczny.



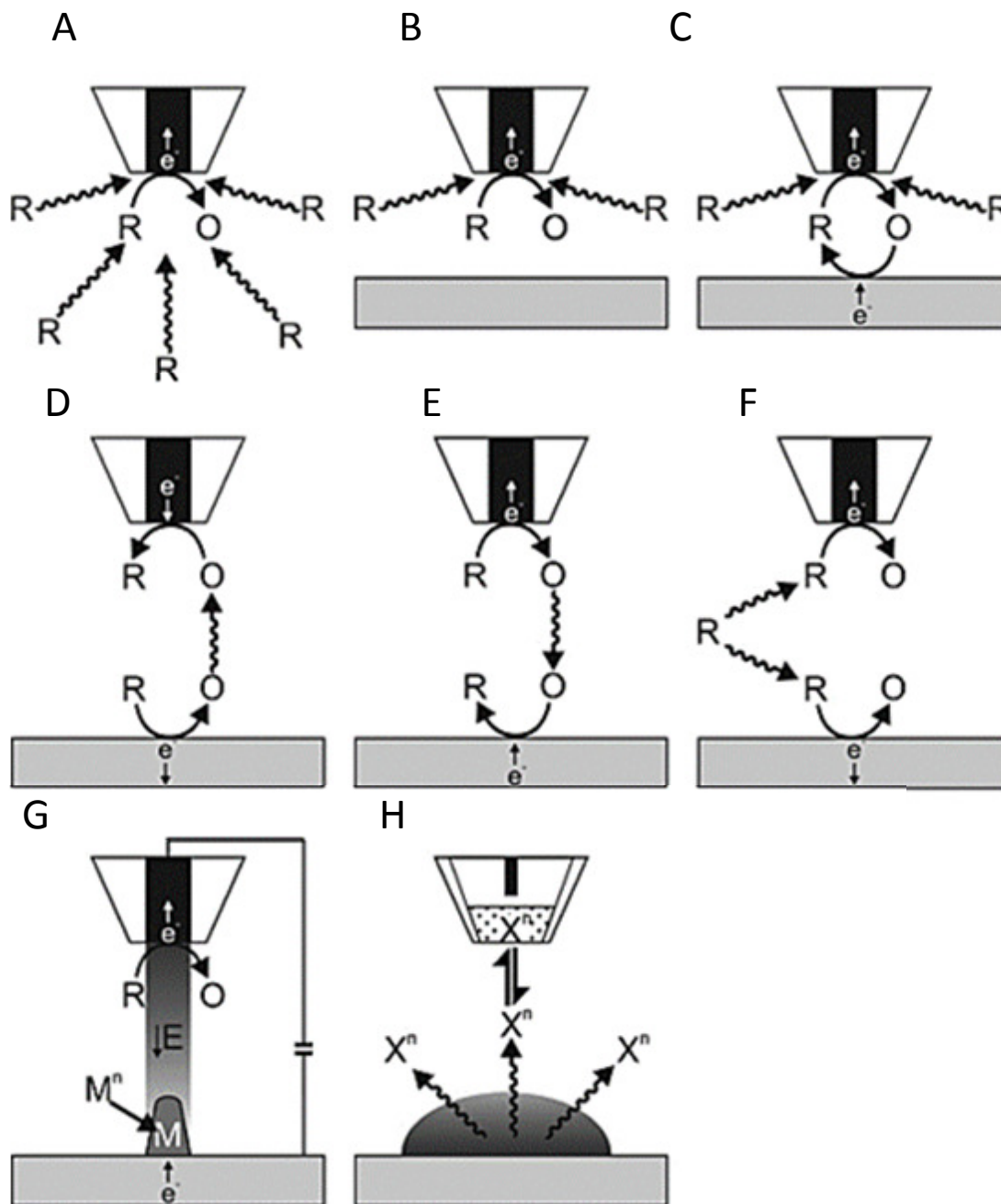
Rys. 5. 4 Schemat typowego mikroskopu SECM.^[15]

Tryb FB jest wykorzystywany do obrazowania aktywności redoks powierzchni próbki. W roztworze zawierającym odpowiedni próbnik redoks (mediator), prąd mierzony na UME zależy od odległości sondy do powierzchni próbki. W głębi roztworu (z dala od powierzchni próbki) zawierającego mediator, prąd stacjonarny (*ang.* steady state current) ograniczony dyfuzją substancji elektroaktywnej do powierzchni dyskowej mikroelektrody (i_{sonda}) opisuje równanie:

$$i_{sonda} = 4nFDcr \quad 5.5$$

gdzie: n to liczba elektronów wymienianych w reakcji redoks zachodzącej na UME, F – stała Faradaya, D – współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej, c – jej stężenie, r – promień sondy. Zależność prądu mierzonego na sondzie od jej odległości do powierzchni próbki nazywa się krzywą zbliżeniową (*ang.* approach curve). Taka zależność używana jest do wyznaczenia odległości UME od powierzchni próbki oraz określenia stałej szybkości reakcji redoks zachodzącej na powierzchni badanej elektrody (próbki). Chronowoltamperogramy oraz woltamperogramy cykliczne zmierzone w danej odległości od próbki dostarczają informacji o lokalnej aktywności badanej powierzchni. W przypadku próbki będącej izolatorem podczas zbliżania się sondy do jej powierzchni, dyfuzja próbnika redoks jest coraz bardziej utrudniona, a tym samym mierzony prąd podczas krzywej zbliżeniowej maleje. Jest to ujemne sprzężenie zwrotne *ang.* “negative feedback” (Rys. 5. 5 B). Jeśli próbka jest przewodnikiem próbnik redoks jest na jej powierzchni regenerowany, co skutkuje wzmocnieniem mierzonego sygnału na sondzie. Mamy wtedy do czynienia z dodatnim sprzężeniem zwrotnym *ang.* “positive feedback” (Rys. 5. 5 C). W obu przypadkach prąd mierzony na sondzie zależy od odległości UME od próbki. Dlatego też tryb FB posiada większą rozdzielczość przestrzenną w porównaniu do trybu G/C. Pozwala on na wykonywanie pomiarów metodą SECM, gdy odległość między sondą a próbką jest mniejsza niż 10 promieni UME. W takiej odległości obserwuje się znaczną

różnicę prądu mierzonego na sondzie w porównaniu do prądu mierzonego w głębi roztworu. Decydujący wpływ na tę odległość ma promień UME.



Rys. 5. 5 Schematyczne przedstawienie trybów SECM: **A** Dyfuzja hemisferyczna do powierzchni mikroelektrody zachodząca w głębi roztworu **B** Tryb sprzężenia ujemnego (próbka nieprzewodząca) **C** Tryb sprzężenia dodatniego (próbka przewodząca) **D** Tryb wytwarzania na próbce/gromadzenia na sondzie **E** Tryb wytwarzania na sondzie/gromadzenia na próbce **F** Tryb współzawodnictwa. **G** Tryb bezpośredni, gdzie „Mⁿ” to metaliczny prekursor, natomiast „M⁺” - to stały metal. **H** Tryb potencjometryczny z jonoselektywną elektrodą (sonda), „Xⁿ” – oznaczony jon. Symbol *n* oznacza ładunek.^[15]

W trybie G/C na sondzie UME utlenia się bądź redukuje substancję elektroaktywną wytwarzaną na próbce. Stosuje się go w przypadku biologicznych układów, membran lub badań prowadzonych na granicach faz: ciecz|ciecz, ciało stałe|ciecz, gaz|ciecz. Wytwarzanie substancji elektroaktywnych

w tym trybie może przebiegać również na powierzchni izolatora, np. dzięki zastosowaniu enzymów czy komórek lub katalizatorów. Ten rodzaj trybu G/C nazywa się trybem wytwarzania na próbce/gromadzenia na sondzie (*ang.* Substrate Generation/Tip Collection mode, tryb SG/TC, Rys. 5. 5 D). Zastosowanie tego trybu w pomiarach SECM zapewnia wysoką czułość, ponieważ prąd tła jest zazwyczaj niski. Wykorzystywany jest on w obrazowaniu profilu stężenia substancji elektroaktywnej wytwarzanej na próbce oraz do wyznaczania jej strumienia. Odwrócony tryb wytwarzania na sondzie gromadzenia na próbce (TG/SC, Rys. 5. 5 E) może być stosowany jedynie, gdy odległość UME od próbki jest niewielka. Ścisłej ujmując, taka sytuacja występuje, kiedy warstwa dyfuzyjna substancji elektroaktywnej wytwarzanej na sondzie będzie się częściowo pokrywać z warstwą dyfuzyjną przy powierzchni elektrody badanej (próbki). W takim przypadku można obserwować na sondzie zarówno wzrost (dla przewodników) jak i spadek (dla izolatorów) mierzonego sygnału w zależności od przewodności badanego materiału. Taka sytuacja jest identyczna z trybem FB, jednakże substancje elektroaktywne w metodzie TG/SC nie są ograniczone do odwracalnych próbników redoks.

Tryb współzawodnictwa redoks *ang.* „redox competition” (Rys. 5. 5 F) występuje, gdy ta sama substancja elektroaktywna ulega reakcji na sondzie i próbce. Wówczas spadek prądu mierzonego na sondzie świadczy o zwiększonej aktywności elektrochemicznej badanego podłoża. W celu uniknięcia wyczerpania się substancji elektroaktywnej między próbką a sondą, pomiary tym trybem prowadzone są zazwyczaj metodami pulsowymi.

W metodzie bezpośredniej tradycyjny układ pomiarowy jest odwrócony, sonda wykorzystana jest jako elektroda pomocnicza, natomiast próbka jest elektrodą pracującą (Rys. 5. 5 G). W chwili przyłożenia potencjału, wytwarzany jest gradient pola elektrycznego pomiędzy sondą a próbką (zacięniowana powierzchnia na schemacie). W rezultacie mała odległość pomiędzy sondą a próbką skutkuje uzyskaniem wysokiej rozdzielczości osadzania metalu na tej drugiej. Ten tryb jest najczęściej wykorzystywany do modyfikowania powierzchni stałych, np. półprzewodników, osadzania enzymów czy tworzenia mikro szablonów lub wzorów.

W badaniach potencjometrycznych (Rys. 5. 5 H) prowadzonych metodą SECM, na sondzie mierzy się potencjał, który zależy od lokalnego składu roztworu, a tym samym aktywności badanego podłoża. Przykładem może być lokalny pomiar pH lub elektroanalityczne metody z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

Istnieje wiele modeli opisujących mierzony prąd na sondzie, które wykorzystuje się do wyznaczania zarówno kinetyki procesów elektrochemicznych, jak i parametrów pomiarowych (np. promienia, parametru RG czyli stosunku promienia szkła do promienia elektrody, czy odległości

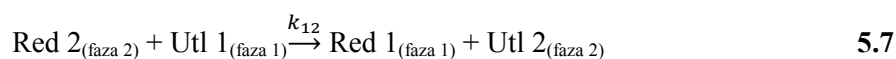
do granicy międzyfazowej). W poniższej pracy doktorskiej stosowano zależność Cornut i Lefrou opisaną równaniem 5. 6.

$$\begin{aligned}
 & I_T(L, \kappa, RG) \\
 &= \left(\left(\ln 2 + \ln 2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right) - \ln 2 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right)^2 \right) \right) \right) \\
 &+ \frac{1}{2 \cdot \left(1 + 0,639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right) - 0,186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right)^2 \right) \right)} \left(\frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(L + \frac{1}{\kappa} \right) \right) \\
 &+ \left(1 - \left(\ln 2 + \ln 2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right) - \ln 2 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right)^2 \right) \right) \right) \\
 &- \frac{1}{2 \cdot \left(1 + 0,639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right) - 0,186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{1}{RG} \right) \right)^2 \right) \right)} \left(\frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(L + \frac{1}{\kappa} \right) \right) \\
 &+ \frac{\left(\frac{2,08}{RG^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{RG} \right) + 1,585 \right)}{\left(\frac{2,08}{RG^{0,358}} \left(L + 0,0023RG \right) + 1,57 + \frac{\ln RG}{L} + \frac{2}{\pi RG} \ln \left(1 + \frac{\pi RG}{2L} \right) \right)} - 1 \\
 &+ \frac{1}{(1 + 2,47RG^{0,31}L\kappa)(1 + L^{(0,006RG+0,113)}\kappa^{-(0,0236RG+0,91)})} \\
 & \kappa = \frac{k_{\text{eff}} r_T}{D} \tag{5.6}
 \end{aligned}$$

gdzie k_{eff} jest heterogeniczną stałą szybkości reakcji, L jest znormalizowaną odległością mikroelektrody do próbki, D to współczynnik dyfuzji, a r_T to promień powierzchni mikroelektrody.

Metodę SECM wykorzystuje się również w badaniach procesów przeniesienia elektronu^[16] oraz jonów (zarówno proste jak i ułatwione) przez granicę faz ciecz|ciecz.^[17,18]

W typowych pomiarach reakcji przeniesienia elektronu przez granicę faz ciecz|ciecz metodą SECM wykorzystuje się tryb FB. Sonda umieszczona jest nad ITIES w fazie 1 zawierającej próbnik redoks (np. jego formę zredukowaną, Red 1). Po spolaryzowaniu sondy wystarczająco dodatnio zachodzi na niej utlenienie Red 1 do formy utlenionej (Utl 1), która może być zredukowana przez próbnik redoks (Red 2) rozpuszczony w drugiej fazie. Kiedy sonda zbliża się do ITIES, obserwuje się wzrost rejestrowanego prądu, ponieważ substrat reakcji elektrodowej (Red 1) jest regenerowany na ITIES. Proces zachodzący na granicy ciecz|ciecz można przedstawić równaniem:

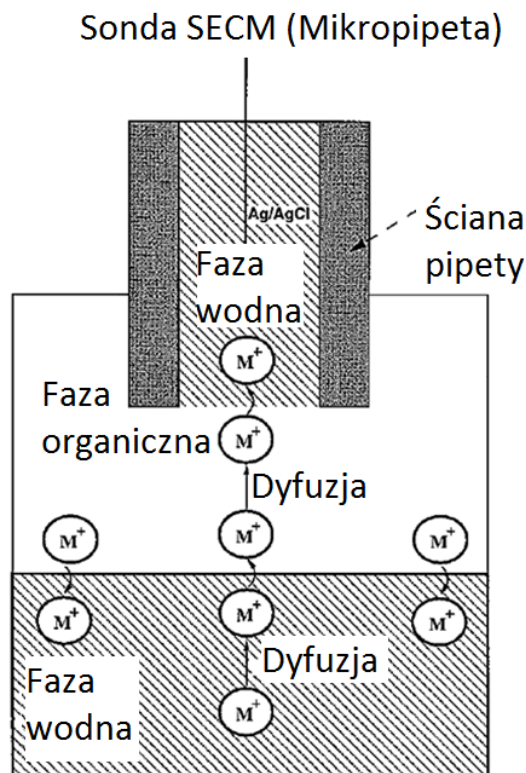


W badaniach metodą SECM istotny wpływ na mierzony prąd na sondzie mają poszczególne składniki, których wartość ograniczona jest: dyfuzją Red 1 w pierwszej fazie (i_T^c), szybkością przeniesienia elektronu (i_{ET}) i ładunku (i_{IT}) przez ITIES oraz dyfuzją próbników redoks w fazie drugiej (i_d). Sumaryczny prąd płynący przez ITIES (i_S) może być wyrażony poniższym równaniem.^[19]

$$\frac{1}{i_S} = \frac{1}{i_T^c} + \frac{1}{i_{ET}} + \frac{1}{i_{IT}} + \frac{1}{i_d} \quad 5.8$$

Szybkość procesu przeniesienia elektronu przez ITES będzie zależała od najwolniejszego etapu.

W badaniach przeniesienia jonu przez ITIES metodą SECM jako sondę wykorzystuje się najczęściej mikro- bądź nanopipetę (Rys. 5. 6).^[20,21] Prąd jonowy mierzony na sondzie wywołany jest przeniesieniem jonów (w tym przypadku kationów M^+) z fazy organicznej do wnętrza pipety, którą wypełnia wodny roztwór. Pipeta umieszczona jest w naczyniu zawierającym obie fazy ciekłe. Faza wodna i organiczna są w stanie równowagi i zawierają te same jony. Mikropipetę wykorzystuje się w celu zmniejszenia stężenie jonu M^+ w fazie organicznej w pobliżu ITIES, tym samym wywołuje to przeniesienie jonów przez granicę faz ciecz|ciecz. W przypadku, gdy faza wodna zawiera odpowiednio dużo kationów M^+ podczas rejestracji krzywej zbliżeniowej do ITIES obserwuje się większy prąd (dodatnie sprzężenie zwrotne), natomiast na krzywych zbliżeniowych zarejestrowanych do fazy wodnej niezawierającej jonów M^+ lub, do stałego podłoża obserwuje się zmniejszenie prądu (ujemne sprzężenie zwrotne).



Rys. 5. 6 Schemat układu SECM do pomiarów przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz|ciecz.^[21]

Metoda z wykorzystaniem pipety jako sondy może być wykorzystana zarówno do obrazowania powierzchni,^[22] jak i badania aktywności procesu przeniesienia jonów przez ITIES.^[21]

5.5 Spektroskopia UV-Vis

W spektroskopii UV-Vis (*ang.* Ultra Violet – Visible) rejestruje się widma z zakresu światła ultrafioletowego i widzialnego (200-780 nm), które powstały na skutek absorpcji promieniowania świetlnego (przejścia elektronowe). Metoda może być wykorzystana do badań jakościowych i ilościowych. Chromoforami (substancjami, które są zdolne do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego) najczęściej są związki organiczne lub metali przejściowych. W pierwszym przypadku absorpcja związana jest z przejściami na wyższy stan elektronowy wolnych par elektronowych lub elektronów walencyjnych, w drugim z przejściem elektronów walencyjnych pierwiastków z bloku d.

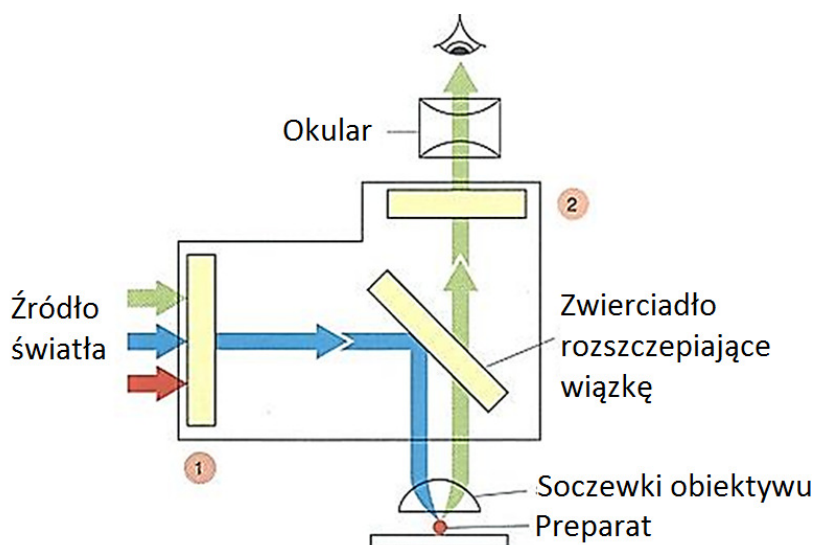
Widmo UV-Vis przedstawia zależność absorbancji (A) od długości fali (λ). W jednorodnym ośrodku absorbancja wiązki promieniowania monochromatycznego może być opisana prawem Lamberta-Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C l \quad 5.9$$

gdzie I_0 – to natężenie promieniowania padającego na próbkę, I – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę, ε – współczynnik absorpcji, C – stężenie chromoforu, l – grubość warstwy absorbującej.^[23]

5.6 Mikroskopia fluorescencyjna

Mikroskopia fluorescencyjna używana jest w badaniu substancji organicznych i nieorganicznych wykazujących fluorescencję lub fosforescencję pod wpływem światła najczęściej monochromatycznego. Źródłami takiego światła są lasery. Stosując filtry i przesłony można również zastosować światło polichromatyczne.



Rys. 5. 7 Schemat mikroskopu fluorescencyjnego. ^[24]

W mikroskopie takim światło pada na próbkę (Rys. 5. 7) powodując jej wzbudzenie i emisję fluorescencji lub fosforescencji, która może być zarejestrowana za pomocą kamery. Mikroskop fluorescencyjny sprzęga się najczęściej z optycznym, dzięki czemu można obserwować niewielkie obiekty. Wysokorozdzielczy mikroskop fluorescencyjny to mikroskop konfokalny.^[25]

Bibliografia

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, **2001**.
- [2] V. S. Bagotzky, V. B. Vassilyev, *Electrochim. Acta* **1967**, *12*, 1323–1343.
- [3] S. Zhang, N. Wang, H. Yu, Y. Niu, C. Sun, *Bioelectrochemistry* **2005**, *67*, 15–22.
- [4] B. Pettinger, U. Wenning, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *56*, 253–257.
- [5] B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1675–1680.
- [6] C. Zhao, C. Shao, M. Li, K. Jiao, *Talanta* **2007**, *71*, 1769–1773.
- [7] G. Papeschi, S. Bordi, C. Beni, L. Ventura, *BBA - Protein Struct.* **1976**, *453*, 192–199.
- [8] P. J. Kulesza, M. A. Malik, R. Schmidt, A. Smolinska, K. Miecznikowski, S. Zamponi, A. Czerwinski, M. Berrettoni, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *487*, 57–65.
- [9] C. E. Banks, R. G. Compton, *Analyst* **2005**, *130*, 1232–1239.
- [10] H. Luo, Z. Shi, N. Li, Z. Gu, Q. Zhuang, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 915–920.
- [11] M. Karbarz, J. Romanski, K. Michniewicz, J. Jurczak, Z. Stojek, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1336–1342.
- [12] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, A John Wiley & Sons, INC., Hoboken, **2006**.
- [13] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1584–1617.
- [14] A. J. Bard, M. V Mirkin, Red., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Taylor & Francis Group, Nowy Jork, **2012**.
- [15] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme, J. Mauzeroll, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13234–13278.
- [16] Z. Ding, B. M. Quinn, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6367–6374.
- [17] C. Wei, A. J. Bard, M. V Mirkin, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16033–16042.
- [18] Y. Shao, M. V Mirkin, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *439*, 137–143.
- [19] X. Lu, Q. Wang, X. Liu, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *601*, 10–25.
- [20] Y. Wang, K. Kececi, J. Velmurugan, M. V. Mirkin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3606–3616.
- [21] Y. Shao, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9915–9921.
- [22] A. Page, M. Kang, A. Armitstead, D. Perry, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 3021–3028.
- [23] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa, **1992**.
- [24] <http://zseis.zgora.pl/biologia/mikroskopy.htm>.
- [25] J. W. Lichtman, J. A. Conchello, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 910–919.

Prezentacja i dyskusja wyników

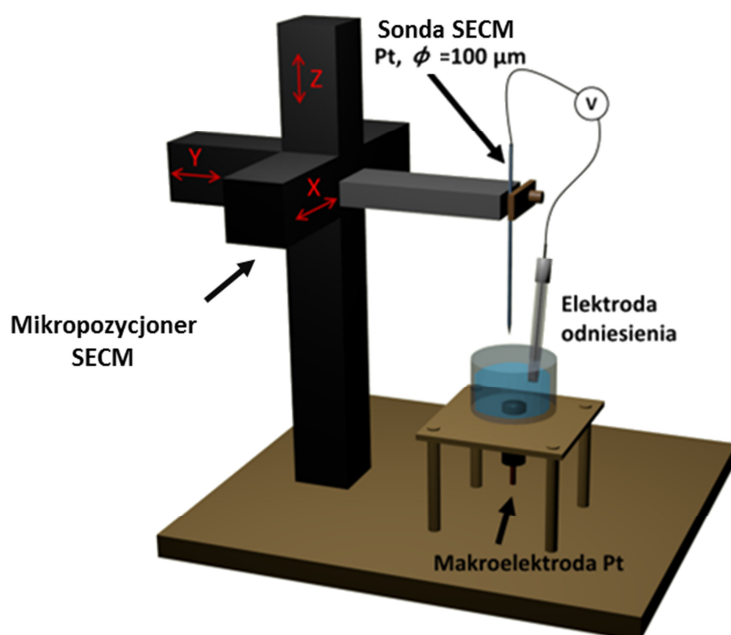
6. Wytwarzanie wodoru w układach dwufazowych ciecz|ciecz

6.1 Wytwarzanie H₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

Jak opisano w części literaturowej (rozdział 2) wodór może być wytwarzany w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda z użyciem DMFc jako donora elektronów w warunkach beztlenowych.^[1-3] W celu określenia lokalnego stężenia wydzielającego H₂ na ITIES zaproponowano potencjometryczną metodę jego detekcji: czujnik H₂ w fazie wodnej. W tej metodzie wykorzystuje się zależność potencjału obwodu otwartego (*ang.* Open Circuit Potential, *OCP*) odwracalnej elektrody wodorowej (*ang.* Reversible Hydrogen Electrode, *RHE*; mikroelektroda Pt o średnicy $\phi = 100 \mu\text{m}$) od stężenia wodoru rozpuszczonego w fazie wodnej.^[4,5] Taką elektrodę wykorzystano jako sondę SECM.^[6] Daje to możliwość wyznaczenia stężenia i strumienia wytwarzanego H₂ w pobliżu ITIES, co jest istotne z punktu widzenia badania mechanizmu reakcji. Metodą SECM, H₂ oznacza się najczęściej z wykorzystaniem metod amperometrycznych.^[7] Takie podejście obarczone jest jednak błędem pomiaru w najbliższym sąsiedztwie ITIES. Dzieje się tak, ponieważ podczas utleniania H₂ na Pt wytwarzany jest dodatkowy strumień protonów (substratu w reakcji dwufazowej), co powoduje wzmocnienie mierzonego sygnału. W metodzie potencjometrycznej ten problem nie występuje, a zastosowany tryb nazywa się SG-TC (rozdział 5.4). Dodatkowo w porównaniu z metodami amperometrycznymi w metodzie potencjometrycznej H₂ nie jest zużywany.

6.1.1 Czujnik H₂ w fazie wodnej

W celu weryfikacji czujnika H₂ przeprowadzono pomiary, w których H₂ wytwarzano elektrochemicznie na makroelektrodzie Pt (średnica, $\phi = 2 \text{ mm}$) umieszczonej na dnie naczynia elektrochemicznego (Rys. 6. 1). Naczynie wypełniono wodnym roztworem 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ i 5 mmol dm⁻³ LiTB. Wodór wytwarzano przez redukcję H⁺ na makroelektrodzie Pt podłączonej do drugiego kanału wzmacniacza patch-clamp ustawionego w trybie stałego prądu: „current clamp”, przez co elektroda pracowała w warunkach galwanostatycznych. Wartość prądu na makroelektrodzie została tak dobrana, aby uzyskać podobny rząd wielkości strumienia wytwarzanego H₂ do rejestrowanego w pomiarach prowadzonych na ITIES. Sondę Pt podłączono do mikropozycjonera poruszającego się w trzech osiach i umieszczono centralnie nad makroelektrodą, którą polaryzowano galwanostatycznie dla wartości prądu: -80; -100 oraz -150 nA (co odpowiada uzyskanym gęstościom prądu: -2,55; -3,18 i -4,77 $\mu\text{A cm}^{-2}$). W rezultacie na makroelektrodzie Pt ze stałą szybkością wytwarzano wodór. Dla rozcieńczonych roztworów aktywność rozpuszczonego wodoru jest zbliżona do jego stężenia. Jego wartość wyznaczyć można z *OCP* mierzonego na sondzie Pt, podłączonej do pierwszego kanału wzmacniacza ustawionego w trybie zerowego prądu („zero current clamp”).



Rys. 6. 1 Schemat zestawu pomiarowego użytego do weryfikacji czujnika wodoru rozpuszczonego w roztworach wodnych.

Prąd reszkowy (poniżej 1 pA, co odpowiada gęstości prądu poniżej 13 nA cm⁻²) mierzony na sondzie Pt jest wystarczająco mały by można było wyznaczyć ciśnienie cząstkowe wodoru ($p(\text{H}_2)$) z wartości OCP zgodnie z poniższym równaniem:^[8]

$$OCP = E_{\text{RHE}} - \frac{RT}{2F} \ln(p(\text{H}_2)) \quad 6.1$$

gdzie E_{RHE} to potencjał odwracalnej elektrody wodorowej tzn. elektrody platynowej zanurzonej do wodnego roztworu zawierającego wodór pod ciśnieniem 1 atm o pH, w jakim prowadzony jest pomiar (nie mylić ze standardową elektrodą wodorową - ang. standard hydrogen electrode, SHE, gdzie pH roztworu jest równe 0), R – stała gazowa, T – temperatura. Następnie $[\text{H}_2]$ można wyznaczyć wykorzystując prawo Henry’ego:^[9]

$$[\text{H}_2] = \frac{p(\text{H}_2)}{k_{\text{H}}} \quad 6.2$$

gdzie k_{H} to stała Henry’ego = 1282 dm³ atm mol⁻¹.^[10] Łącząc dwa powyższe równania otrzymujemy zależność opisującą mierzone stężenie H_2 :

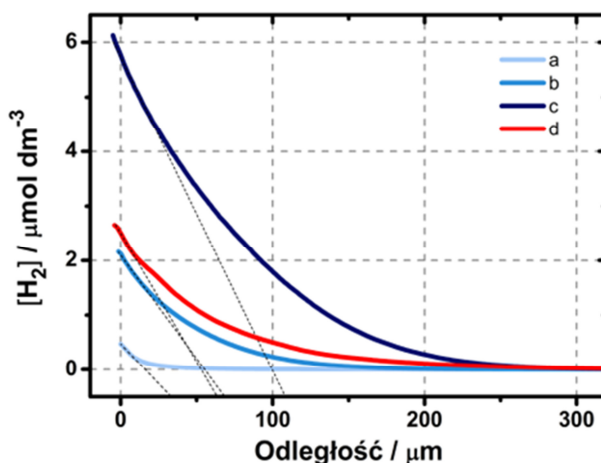
$$[\text{H}_2] = \frac{\exp\left(-\frac{(OCP - E_{\text{RHE}})2F}{RT}\right)}{k_{\text{H}}} \quad 6.3$$

Wykorzystując zmierzone wartości OCP , zarejestrowane podczas zbliżania się sondy SECM oraz równanie (6. 3) wykreślono zależności $[\text{H}_2]$ w funkcji odległości od powierzchni makroelektrody Pt (na której z różnymi szybkościami wytwarzano wodór; krzywe a, b i c na Rys. 6. 2). Dla odległości poniżej 50 µm są one liniowe. Widać (Rys. 6. 2), że tą metodą można oznaczyć sub-mikromolowe

stężenie H_2 . Następnie wykorzystując pierwsze prawo Ficka wyznaczono strumień H_2 (J_{H_2}) zgodnie z równaniem:

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \frac{\delta[H_2]}{\delta x} \quad 6.4$$

gdzie D_{H_2} to współczynnik dyfuzji wodoru w wodzie, który wynosi $4,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,^[11] natomiast $\frac{\delta[H_2]}{\delta x}$ to gradient stężenia wodoru równy nachyleniu zależności $[H_2]$ od odległości do źródła wytwarzania H_2 .



Rys. 6. 2 Profil stężenia wodoru nad makroelektrodą Pt (średnica, $\phi = 2 \text{ mm}$) polaryzowaną galwanostatycznie prądami: -80 (a), -100 (b), -150 (c) oraz nad granicą dwóch ciekłych faz. Roztwór 1,2-DCE zawierał 5 mmol dm^{-3} DMFc + 5 mmol dm^{-3} BATB, wodny roztwór natomiast HClO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ + 5 mmol dm^{-3} LiTB (krzywa d). Szybkość poruszania sondy Pt wynosiła $1 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

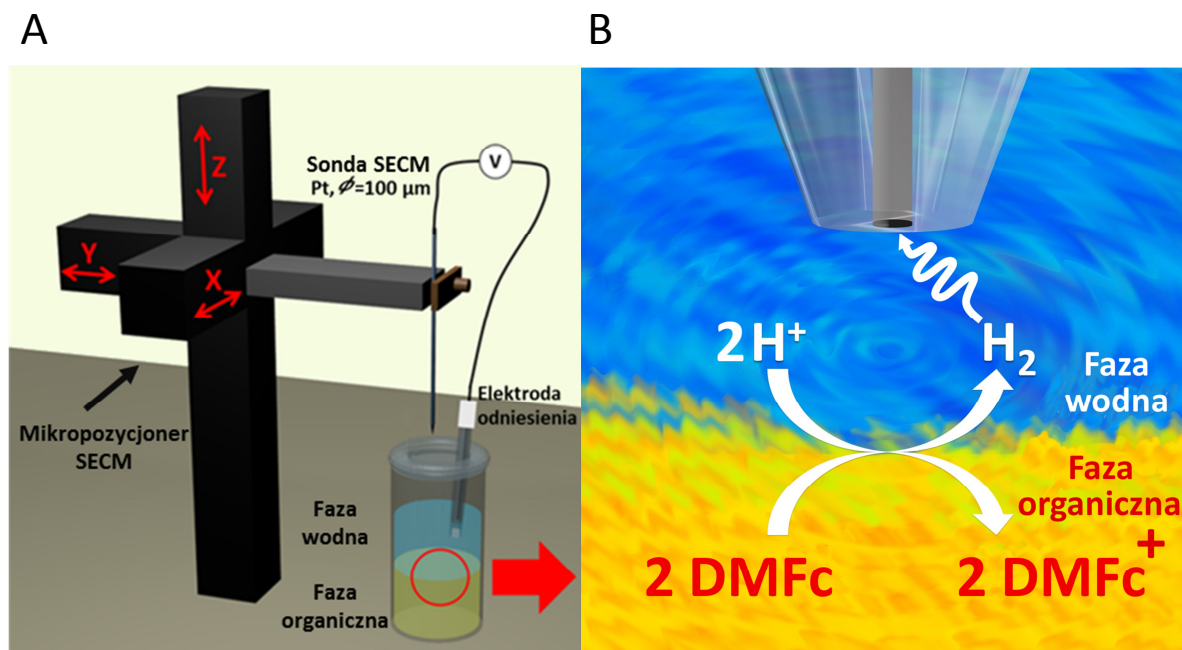
W oparciu o prawo Faradaya:^[9]

$$j = 2FJ_{H_2} \quad 6.5$$

i otrzymane strumienie H_2 obliczono gęstości prądu (j), które im odpowiadają, przy czym 2 to liczba elektronów biorąca udział w utlenianiu 1 cząsteczki H_2 . Wartości strumieni z krzywych zbliżeniowych: 2,53; 3,29 i 4,99 $\mu\text{A cm}^{-2}$ są zgodne (<5% odchylenia) z gęstościami prądu przyłożonymi do makroelektrody Pt, co potwierdza poprawne działanie czujnika.

6.1.2 Badanie wytwarzania H_2 prowadzone za pomocą metody SECM

Opisany powyżej potencjometryczny czujnik H_2 zastosowano do wyznaczenia profilu stężenia H_2 wytwarzanego w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda (Rys. 6. 2, krzywa d). Schemat układu pomiarowego został przedstawiony na Rys. 6. 3. Reakcja HER na ITIES zachodzi po przeniesieniu protonów z fazy wodnej do organicznej (*ang.* proton coupled electron transfer, PCET). Warunki pozwalające na transport H^+ można uzyskać odpowiednio polaryzując granicę faz ciecz|ciecz. Polaryzacja taka zapewniona jest, gdy $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi < \Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{H^+}^0$. W tym celu zastosowano hydrofobowy anion rozpuszczony w obu fazach: TB^- .^[11] Fazą wodną był $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór HClO_4 zawierający LiTB o stężeniu 5 mmol dm^{-3} . Fazą organiczną był 1,2-DCE zawierający DMFc o stężeniach: 5 mmol dm^{-3} lub 50 mmol dm^{-3} oraz elektrolit podstawowy 5 mmol dm^{-3} BATB.



Rys. 6. 3 **A** Schemat zestawu pomiarowego użytego do badania profilu stężeniowego wydzielanego wodoru na ITIES. **B** Schemat redukcji H^+ przez DMFc (rozpuszczony w fazie organicznej) zachodzącej na ITIES oraz oznaczania H_2 na mikroelektrodzie Pt.

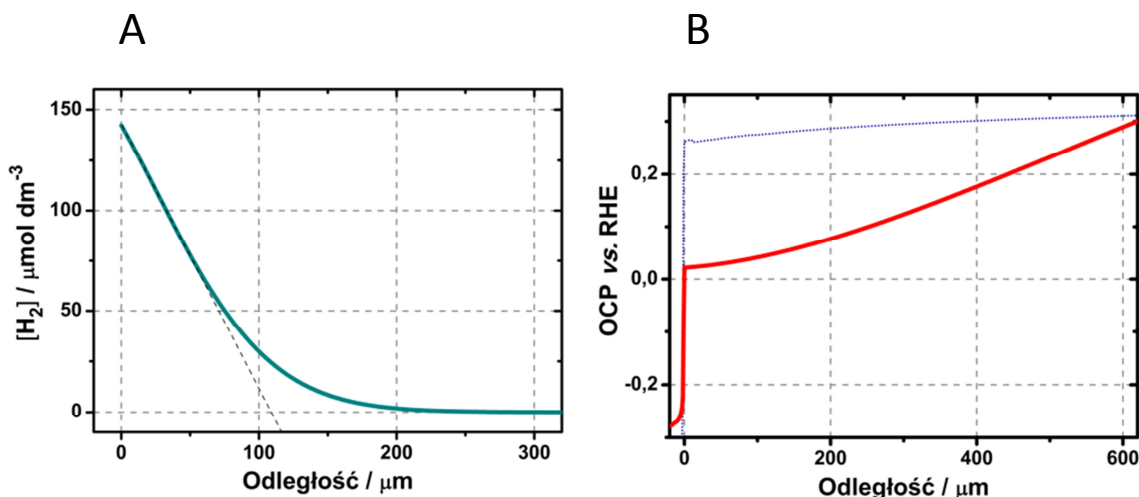
Obecność wspólnego jonu TB^- zapewnia dostatecznie ujemną polaryzację granicy faz 1,2-DCE|woda, aby nastąpiło samorzutne przeniesienie protonów z fazy wodnej do organicznej. W powyższych warunkach różnica potencjałów Galvaniego równa jest standardowemu potencjałowi przeniesienia TB^- ($\Delta_W^{1,2-DCE} \varphi_{TB^-}^0$), którego wartość wynosi $-0,69 \text{ V}$,^[12] natomiast $\Delta_W^{1,2-DCE} \varphi_{H^+}^0 = -0,55 \text{ V}$.^[2]

Sumaryczne równanie reakcji wytwarzania H_2 w układzie 1,2-DCE|woda można zapisać:^[1,2]



gdzie przeniesienie protonu do 1,2-DCE jest etapem, bez którego reakcja nie zachodzi.^[1]

Krzywe zbliżeniowe pokazują stężenia wodoru w warstwie dyfuzyjnej. $[H_2]$ jest najwyższe w pobliżu granicy faz 1,2-DCE|woda (Rys. 6. 4 A). Znaczny spadek wartości OCP przy ITIES (Rys. 6. 4 B) spowodowany jest przejściem sondy z fazy wodnej do organicznej. Podobnie, jak w przypadku weryfikacji czujnika, wyznaczono strumień H_2 , który w przypadku stężenia 5 mmol dm^{-3} DMFc w 1,2-DCE wynosi $2,13 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a dla 50 mmol dm^{-3} równy jest $5,91 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Wartości wyznaczonych J_{H_2} odpowiadają gęstościom prądów: $4,1$ i $114 \mu\text{A cm}^{-2}$. Dla roztworu 1,2-DCE o stężeniu 50 mmol dm^{-3} DMFc gęstość prądu jest wyższa niż zakres gęstości prądów podczas weryfikacji czujnika, natomiast standardowo pomiary prowadzono z wykorzystaniem 5 mmol dm^{-3} DMFc w 1,2-DCE, dla którego pomiar mieści się w zweryfikowanym zakresie. Pomiary wykonane metodą SECM pokazują, że potencjometrycznym czujnikiem H_2 można wyznaczyć jego stężenie w pobliżu ITIES.



Rys. 6. 4 **A** Profil stężenia wodoru nad granicą dwóch ciekłych faz utworzoną przez roztwór 1,2-DCE zawierający: 50 mmol dm^{-3} DMFc + 5 mmol dm^{-3} BATB oraz wodny roztwór HClO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ + 5 mmol dm^{-3} LiTB. Krzywa wyznaczona z potencjometrycznej krzywej zbliżeniowej przedstawionej w części B (krzywa czerwona). **B** Potencjometryczna krzywa zbliżeniowa (niebieska, kropkowana) została wykonana w $\text{pH} \sim 7$ (roztwór wodny: $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 + 5 mmol dm^{-3} LiTB). Szybkość poruszania się sondy Pt $1 \mu\text{m s}^{-1}$.

Maksymalne zarejestrowane stężenie wodoru w fazie wodnej ($\sim 0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$) jest poniżej jego rozpuszczalności w wodzie ($0,85 \text{ mmol dm}^{-3}$).^[13] To wyjaśnia dlaczego nie zaobserwowano wydzielania pęcherzyków gazowego wodoru w układzie dwufazowym. Odnotowano prawie 30-krotny wzrost szybkości reakcji po 10-krotnym zwiększeniu stężenia DMFc w fazie organicznej, co wskazuje na rząd reakcji wynoszący około 1,44, a nie jak oczekiwano 1. Efekt taki może być spowodowany zanieczyszczeniami DMFc, które mogą katalizować wydzielanie H_2 na ITIES. Trzeba mieć również na uwadze, że część wytworzonego H_2 rozpuściła się w fazie organicznej. Rozpuszczalność H_2 w 1,2-DCE pod ciśnieniem 1 atm. obliczona z wykorzystaniem stałej Henry'ego^[14] wynosi $2,26 \text{ mmol dm}^{-3}$. Uwzględniając współczynnik podziału wodoru jako stosunek jego rozpuszczalności w obu fazach (około 2,9)^[15] oraz niewiele niższą lepkość 1,2-DCE ($0,727 \text{ cP}$ w $30 \text{ }^\circ\text{C}$)^[16,17] można oszacować, że strumień H_2 w 1,2-DCE będzie około 3,5 razy większy niż w fazie wodnej. Jednakże, oznaczanie wodoru amperometrycznie w fazie organicznej mogłoby być problematyczne z powodu podobnych potencjałów formalnych dla par redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$ i $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

Przeprowadzono również eksperyment kontrolny z bardzo niskim stężeniem protonów w fazie wodnej (Rys. 6. 4 B, niebieska krzywa kropkowana), dla którego nie obserwuje się spadku *OCP* w pobliżu granicy faz ciecz|ciecz. Co wskazuje na to, że w takich warunkach wytwarzanie H_2 na ITIES nie zachodzi.

6.1.3 Podsumowanie

Proponowany czujnik pozwala na wyznaczenie w fazie wodnej strumieni wytwarzanego H_2 w pobliżu ITIES z zastosowaniem trybu SG-TC (bez wpływu trybu FB, jak ma to miejsce w przypadku metod amperometrycznych, rozdział 5.4). Został on wykorzystany do oznaczania H_2

generowanego w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda.^[1-3] Zaproponowana metoda jest odpowiednia do wykorzystania jej w pomiarach z innymi ciekłymi granicami faz. Dzięki temu, że DMFc i jego forma utleniona są słabo rozpuszczalne w wodzie, nie mają one wpływu na rejestrowany sygnał na sondzie SECM.

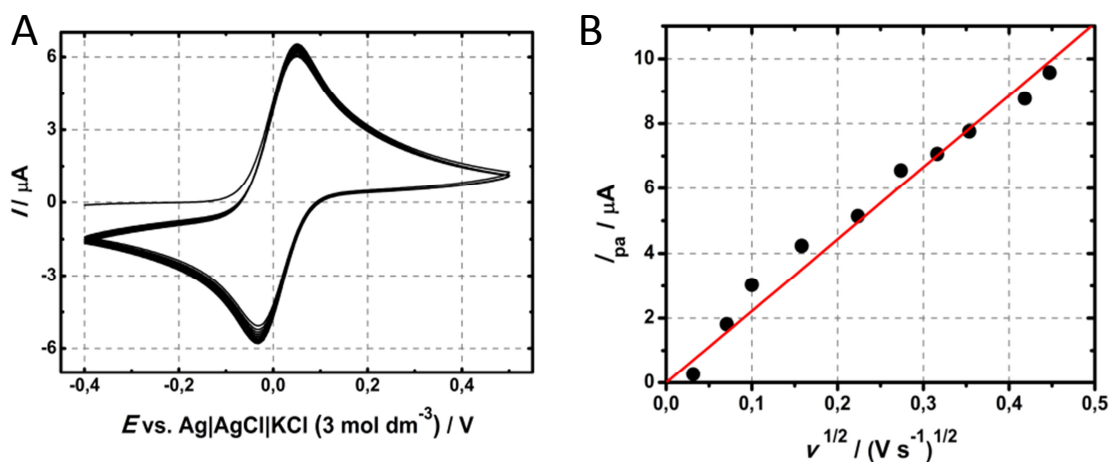
6.2 Wytwarzanie H₂ w układzie dwufazowym TFT|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

W tym rozdziale omówione zostanie wytwarzanie H₂ w układzie dwufazowym TFT|woda. Wybrano ten rozpuszczalnik ze względu na niższą toksyczność w porównaniu do 1,2-DCE (rozdział 4.3). Standardowe energie Gibbsa przeniesienia jonów przez granicę faz wydają się być zbliżone w obu rozpuszczalnikach, ze względu na ich podobną polarność. Warunkiem koniecznym do wytwarzania H₂ w układzie dwufazowym jest przeniesienie protonów z fazy wodnej do organicznej.^[2,3,18] Ze względu na podobne właściwości obu rozpuszczalników PCET powinien zachodzić również w TFT. Dodatkowo TFT jest mniej lotny niż 1,2-DCE (ciśnienie par TFT wynosi 53 hPa w 25 °C^[19], natomiast 1,2-DCE – 85 hPa w 20 °C^[20]), dzięki czemu można uzyskać stabilniejszy w czasie układ dwufazowy.

Wytwarzanie H₂ w układzie dwufazowym TFT|woda prowadzono z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów. ITIES było spolaryzowane przez obecność silnie hydrofobowego anionu TB⁻ w obu fazach. HER prowadzono również w układzie bez elektrolitu podstawowego w fazie organicznej, co w praktyce może ograniczyć koszty procesu ze względu na wysoką cenę soli BATB, która dodatkowo nie jest komercyjnie dostępna. Za pomocą woltamperometrycznych metod pomiarowych ustalono również mechanizm przeniesienia jonu przez granicę TFT|woda.^[21] W celu oznaczenia wodoru wytwarzanego w układzie dwufazowym wykorzystano potencjometryczny czujnik SECM (rozdział 6.1).^[6]

6.2.1 Wyznaczenie potencjału redoks pary DMF⁺/DMFc w TFT oraz oszacowanie wartości standardowej energii Gibbsa przeniesienia jonów: H⁺, TB⁻ i ClO₄⁻

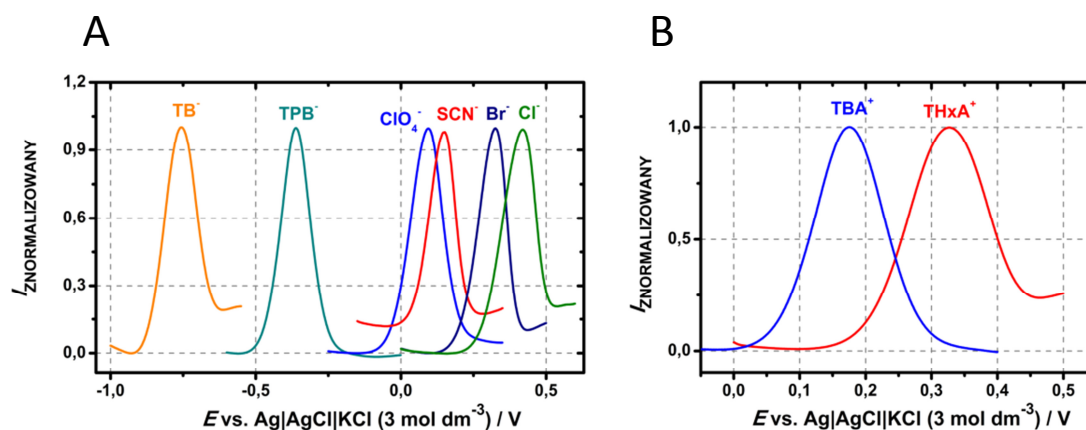
Woltamperogram cykliczny zarejestrowany na elektrodzie z GC pokrytej cienkim filmem TFT zawierającym DMFc przedstawiono na Rys. 6. 5 A.



Rys. 6. 5 **A** Woltamperogram cykliczny (10 kolejnych cykli) zarejestrowany dla elektrody GC pokrytej cienkim filmem TFT o objętości 2 μl zawierającym 1 mmol dm⁻³ DMFc oraz 0,1 mol dm⁻³ THxAClO₄. Elektroda zanurzona była w wodnym roztworze NaClO₄ o stężeniu 0,1 mol dm⁻³. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s⁻¹. **B** Zależność prądu anodowego piku, I_{pa}, od pierwiastka z szybkości polaryzacji. Czerwona krzywa to regresja liniowa (R² = 0,9939) z przecięciem w punkcie (0,0).

Po zarejestrowaniu 10 cykli prąd pikowy zmniejszył się jedynie o 8 % a różnica potencjałów pików między pikami była stała i równa 65 mV. Prąd pikowy jest proporcjonalny do pierwiastka z szybkości polaryzacji (Rys. 6. 5 B), co świadczy o procesie kontrolowanym dyfuzyjnie. Te wyniki potwierdzają, że proces elektrochemiczny w układzie z cienkim filmem fazy organicznej jest odwracalny, co pozwala na wykorzystanie równania 6. 9 do obliczenia $\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_j^0$.

Wyznaczenie potencjałów przeniesienia jonów przez granicę faz TFT|woda jest istotne z punktu widzenia HER prowadzonej w tym układzie. W celu oszacowania standardowej energii Gibbsa ($\Delta_W^{\text{TFT}} G_{\text{H}^+}^0$, $\Delta_W^{\text{TFT}} G_{\text{TB}^-}^0$, $\Delta_W^{\text{TFT}} G_{\text{ClO}_4^-}^0$) przeniesienia jonów H^+ , TB, ClO_4^- przez granicę faz TFT|woda należy wyznaczyć w pierwszej kolejności potencjał redoks pary $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$, $E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0$, w tym rozpuszczalniku.^[21] W tym celu zarejestrowano voltamperogramy SWV dla elektrody z GC pokrytej cienkim filmem TFT zawierającym DMFc oraz organiczny elektrolit podstawowy (Rys. 6. 6). Taką elektrodę umieszczano w wodnym roztworze soli elektrolitu. Obie fazy zawierały wspólny jon, którego wartość energii przeniesienia wyznaczono (Tabela 6. 1).



Rys. 6. 6 Krzywe SWV zarejestrowana dla elektrody GC pokrytej cienkim filmem TFT w obecności różnych anionów (A) lub kationów (B) przechodzących przez granicę faz TFT|woda. Szczegóły dotyczące rodzaju soli w obu fazach umieszczone są w Tabeli 6. 1. Parametry pomiaru voltamperometrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.

Tabela 6. 1

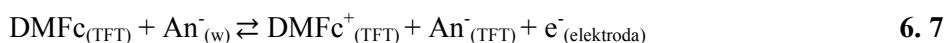
Potencjały pików uzyskane metodą SWV (E_p , Rys. 6. 1) z wykorzystaniem elektrody GC pokrytej cienkim filmem TFT oraz wyznaczone wartości standardowego potencjału przeniesienia jonów ($\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_j^0$) oraz standardowej energii Gibbsa przeniesienia jonów ($\Delta_W^{\text{TFT}} G_j^0$)

Przeniesione jony	Organiczny elektrolit ^a	Wodny elektrolit ^b	E_p/V^c	$\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_j^0/V$	$\Delta_W^{\text{TFT}} G_j^0/kJ mol^{-1} d$
TPAs^+	TPAsTPBCl	TPAsCl	0,204	0,224	-21,6
TPB^-	THepATPB	NaTBP	-0,361	-0,224	-21,6
TBA^+	TBATPB	TBACl	0,174	0,181	-17,4

THxA ⁺	THxAClO ₄	THxACl	0,345	0,406	-39,2
TB ⁻	BATB	LiTB	-0,754	-0,616	-59,4
ClO ₄ ⁻	TOAClO ₄	NaClO ₄	0,097	0,235	22,7
SCN ⁻	TPenASCN	NaSCN	0,149	0,287	27,7
Br ⁻	TOABr	KBr	0,325	0,463	44,7
Cl ⁻	TOACl	KCl	0,409	0,547	52,8

^aStężenie organicznego elektrolitu wynosiło 1 mmol dm⁻³, za wyjątkiem TBATPB, gdzie użyto 0,6 mmol dm⁻³. ^bStężenie wodnego elektrolitu wynosiło 10 mmol dm⁻³, za wyjątkiem THxACl, gdzie użyto 1 mmol dm⁻³. ^cPotencjały podane względem elektrody Ag|AgCl|3 mol dm⁻³ KCl. ^dWartości obliczone z równania 6. 10.

Utlenieniu DMFc w TFT może towarzyszyć przeniesienie anionów lub kationów przez ITIES:



W przypadku procesu odwracalnego potencjał przeniesienia jonów (j) przez granicę faz opisuje wyrażenie (6. 9).^[22]

$$\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_j^0 = E_p - E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_j(\text{TFT})}{c_j(\text{w})} \quad 6.9$$

gdzie E_p jest potencjałem pików uzyskanym metodą SWV, n to liczba elektronów biorąca udział w procesie elektrodowym, $c_j(\text{TFT})$ i $c_j(\text{w})$ - stężenia początkowe przenoszonych jonów odpowiednio w fazie organicznej i wodnej. Z wartości standardowego potencjału przeniesienia jonów przez granicę TFT|woda można wyznaczyć standardową energię Gibbsa:

$$\Delta_W^{\text{TFT}} G_j^0 = -nF \Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_j^0 \quad 6.10$$

Wartość $E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0$ wyznaczono z ekstratermodynamicznego założenia, że $\Delta_W^{\text{TFT}} G_{\text{TPAs}^+}^0 = \Delta_W^{\text{TFT}} G_{\text{TPB}^-}^0$. Po przekształceniu równania 6. 9 otrzymuje się zależność:^[23]

$$E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0 = \frac{1}{2} \left[E_p(\text{TPAs}^+) + E_p(\text{TPB}^-) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{TPAs}^+}(\text{TFT}) c_{\text{TPB}^-}(\text{w})}{c_{\text{TPAs}^+}(\text{w}) c_{\text{TPB}^-}(\text{TFT})} \right] \quad 6.11$$

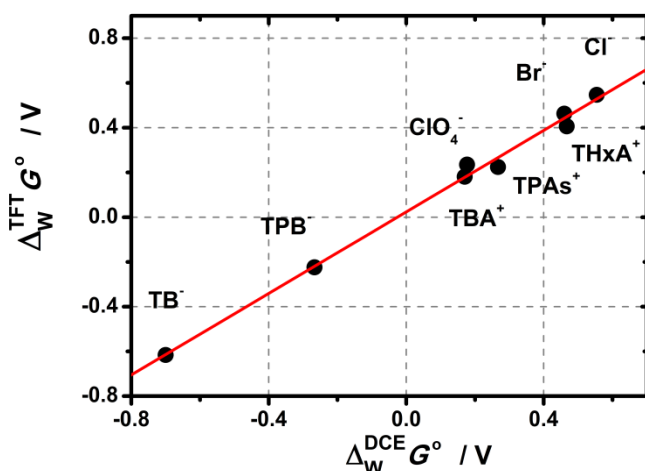
gdzie $E_p(\text{TPAs}^+)$ i $E_p(\text{TPB}^-)$ to potencjały pików otrzymane metodą SWV dla przenoszonych jonów: TPAs⁺ i (TPB⁻).

Potencjał pików uzyskany metodą SWV (Rys. 6. 1 A) zależy od hydrofobowości jonów. Rośnie on w kolejności TB⁻<TPB⁻<ClO₄⁻<SCN⁻<Br⁻<Cl⁻, co oznacza, że im bardziej hydrofobowy jest anion tym łatwiej DMFc się utlenia. Przesunięcie potencjału pików odzwierciedla energie przejścia jonów przez granicę faz TFT|woda. W przypadku kationów, które przenoszone są przez ITIES potencjał pików jest bardziej ujemny dla TBA⁺, ponieważ jest on bardziej hydrofilowy niż THxA⁺ (Rys. 6. 1 B).

$E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^{\circ}$ wyznaczono z równania 6. 11 i wynosi $-0,079$ V względem $\text{Ag}|\text{AgCl}|3 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl, co odpowiada wartości $0,118$ V względem SHE. Wartości $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}\varphi_{\text{j}}^{\circ}$ oraz $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G_{\text{j}}^{\circ}$ zostały wyznaczone z równań 6. 9 i 6. 10 (Tabela 6. 1, kolumny 5 i 6). W celu obliczenia $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G_{\text{H}^+}^{\circ}$ wykreślono zależność $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G_{\text{j}}^{\circ}$ od $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}G_{\text{j}}^{\circ}$ (Rys. 6. 7). Uzyskana zależność jest liniowa i można ją opisać równaniem:

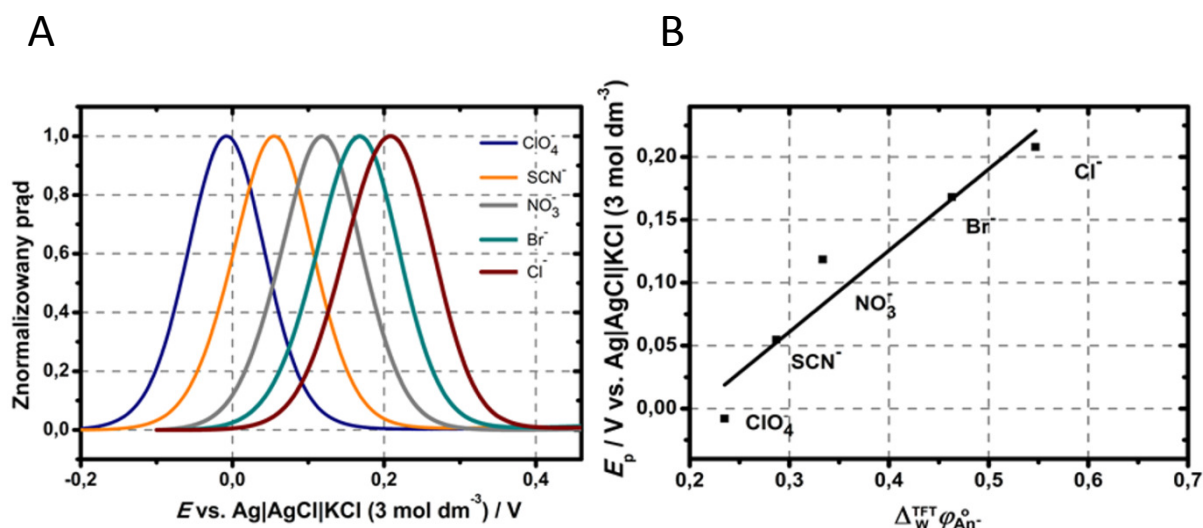
$$\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1}) = 0,95 \times \Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}G^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1}) + 0,02 \quad 6. 12$$

Przyjmując $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}G_{\text{H}^+}^{\circ} = 53,1 \text{ kJ mol}^{-1}$,^[2] można obliczyć $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G_{\text{H}^+}^{\circ} = 50,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, co zgodnie z równaniem 6. 10 odpowiada $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}\varphi_{\text{H}^+}^{\circ} = -0,52$ V.



Rys. 6. 7 Zależność $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}G_{\text{j}}^{\circ}$ od $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}G_{\text{j}}^{\circ}$. Do sporządzenia wykresu wykorzystano literaturowe wartości dla $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}G_{\text{j}}^{\circ}$.^[24]

Następnie, zarejestrowano krzywe voltamperometryczne metodą SWV dla elektrody GC pokrytej kroplą TFT zawierającą 1 mmol dm^{-3} DMFc i 5 mmol dm^{-3} BATB dla różnych roztworów wodnych (Rys. 6. 8 A). Widać, że E_p zależy od natury anionu w fazie wodnej, tzn. dla tych bardziej hydrofobowych (ClO_4^- , SCN^-) ma bardziej ujemną wartość, natomiast dla hydrofilowych (NO_3^- , Br^- , Cl^-) jest przesunięty w kierunku bardziej dodatnich potencjałów. Zgodnie z równaniem 6. 9 opisującym odwracalne utlenianie DMFc, podczas którego następuje przeniesienie anionu przez ITIES (6. 7) zależność E_p od $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}\varphi_{\text{An}^-}^{\circ}$ powinna być prostoliniowa z nachyleniem równym 1. Zależność E_p od $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}}\varphi_{\text{An}^-}^{\circ}$ w badanym układzie jest prostoliniowa z nachyleniem równym 0,65 (Rys. 6. 8 B). Otrzymana wartość jest mniejsza od 1, ponieważ w przypadku jonów bardziej hydrofilowych zobojętnianie utworzonego dodatniego ładunku może zachodzić poprzez przeniesienie DMFc^+ z TFT do fazy wodnej. Przeniesienie kationu BA^+ jest mało prawdopodobne ze względu na jego dużą hydrofobowość.



Rys. 6. 8 A Krzywe woltamperometryczne uzyskane metodą SWV obrazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał piku, E_p . Krzywe zostały zarejestrowane z wykorzystaniem elektrody GC pokrytej kroplą TFT (objętość 2 μl) zawierającą DMFc o stężeniu 1 mmol dm^{-3} oraz sól BATB o stężeniu 5 mmol dm^{-3} . Elektroda zanurzona była w 0,1 mol dm^{-3} roztworach elektrolitów zawierających różne aniony: ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Parametry pomiaru woltamperometrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV. **B** Zależność otrzymanego potencjału piku od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz TFT|woda, $\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_{\text{An}^-}^0$. Wykorzystano wartości $\Delta_W^{\text{TFT}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ z Tabela 6. 1, które obliczono na podstawie równania 6. 12 i wartości literaturowych.^[23,25]

6.2.2 Wytwarzanie H_2 w układzie dwufazowym TFT|woda

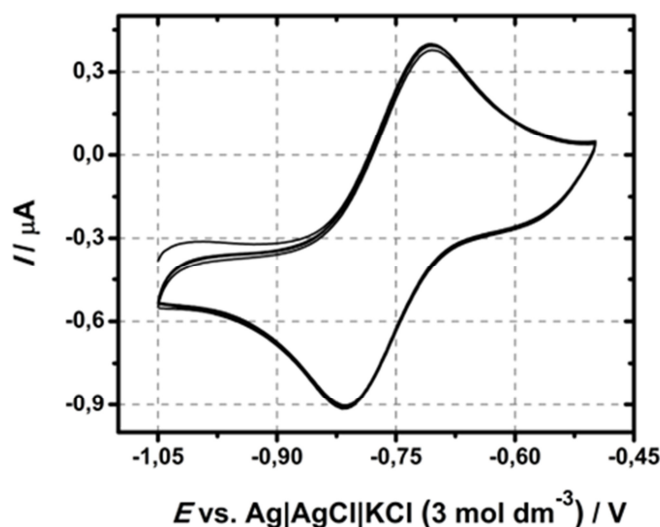
HER prowadzono w układzie dwufazowym TFT|woda z wykorzystaniem wodnego roztworu HClO_4 zawierającego LiTB, natomiast w fazie organicznej rozpuszczony był DMFc lub DMFc i BATB.

Początkowe badania przeprowadzono w fiolkach z układem dwufazowym w warunkach beztlenowych (Rys. 6. 9). Po 30 min. od dodania obu roztworów do fiolek, obserwuje się zmianę barwy fazy organicznej z żółtej na zieloną (fiolka 1 i 3, Rys. 6. 9), co świadczy o pojawieniu się utlenionej formy donora elektronu, DMFc^+ , w TFT. Faza wodna pozostała nadal bezbarwna, co wskazuje na to, że DMFc^+ nie przechodzi do niej, lecz pozostaje w TFT.



Rys. 6. 9 Zdjęcia wykonane po 30 min. dwufazowej reakcji przeprowadzonej w warunkach beztlenowych (w komorze rękawicowej wypełnionej Ar). Faza organiczna (dolna) w fiolkach 1 i 2 to TFT zawierający: 5 mmol dm^{-3} DMFc i 5 mmol dm^{-3} BATB, natomiast w fiolkach 3 i 4 znajduje się 5 mmol dm^{-3} DMFc w TFT. Faza wodna (górna) w fiolkach 1 i 3 zawiera 0,1 mol dm^{-3} HClO_4 + 5 mmol dm^{-3} LiTB, w fiolkach 2 i 4: 0,1 mol dm^{-3} NaClO_4 + 5 mmol dm^{-3} LiTB.

Brak przejścia jonu DMFc^+ z TFT do wody potwierdza również stabilna voltamperometria cykliczna zarejestrowana na elektrodzie GC pokrytej cienkim filmem fazy organicznej, zanurzonej w wodnym roztworze LiTB (Rys. 6. 10).



Rys. 6. 10 Voltamperometria cykliczna (10 kolejnych cykli) zarejestrowana dla elektrody GC pokrytej cienkim filmem TFT o objętości $2 \mu\text{l}$ zawierającym $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ DMFc oraz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ BATB. Elektroda zanurzona była w wodnym roztworze LiTB o stężeniu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

W przypadku niskiego stężenia protonów w fazie wodnej ($\text{pH} \sim 7$, fiołka 2 i 4 na Rys. 6. 9) faza organiczna nie zmienia barwy i pozostaje żółta, co świadczy o tym, że DMFc nie ulega utlenieniu w tych warunkach. Otrzymane wyniki wskazują (Rys. 6. 9, fiołka 1 i 3), że reakcja zachodząca na granicy faz TFT|woda w powyższym układzie może być zapisana równaniem 6. 13.^[2,26-29]



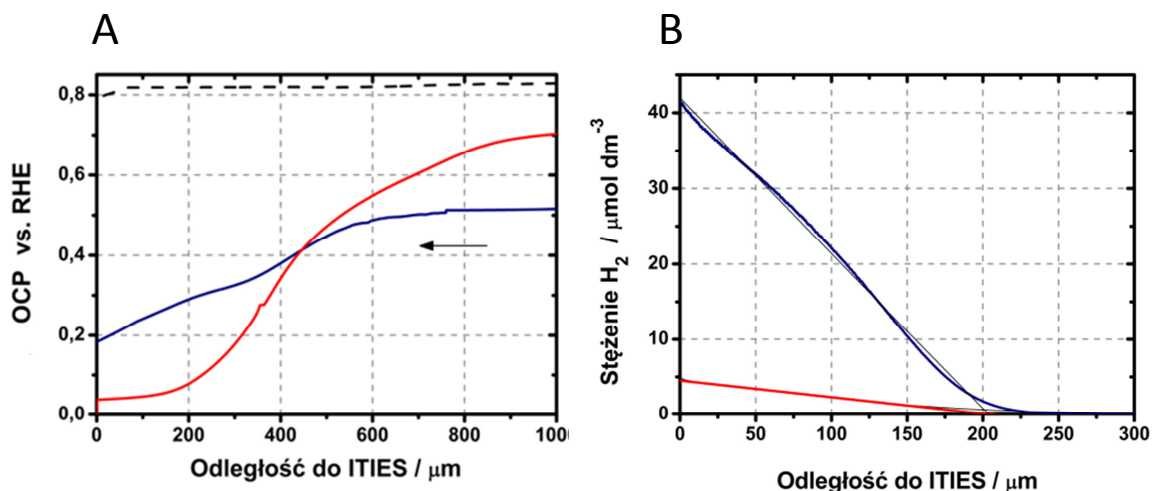
Następnie przeprowadzono oznaczanie H_2 za pomocą metody SECM, z wykorzystaniem mikroelektrody Pt (sonda o średnicy, $\phi = 100 \mu\text{m}$) umieszczonej w fazie wodnej nad granicą faz TFT|woda (Rozdział 6.1). Pomiar prowadzony był potencjometrycznie, mierzono *OCP* elektrody Pt w funkcji odległości od ITIES (krzywa zbliżeniowa). Zgodnie z równaniem Nernsta:

$$\text{OCP} = E_{\text{RHE}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+_{(\text{w})}}^2} \quad \mathbf{6. 14}$$

gdzie E_{RHE} to potencjał RHE równy $-0,276 \text{ V vs. Ag|AgCl|}3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ w warunkach pomiaru. Widać, że wzrost aktywności H_2 powoduje spadek mierzonej wartości *OCP*. W związku z tym w przypadku HER, oczekuje się spadku potencjału mierzonego na sondzie podczas rejestrowania krzywej zbliżeniowej do ITIES.

Potencjometryczne krzywe zbliżeniowe przedstawione na Rys. 6. 11 A zmierzono w warunkach pseudostacjonarnych (30 min. po utworzeniu ITIES). Na Rys. 6. 11 B przedstawiony został profil stężenia H_2 . Należy wspomnieć, że dokładne ustalenie położenia granicy faz cieczy-ciecz

jest trudne, ponieważ odkształca się ona podczas zbliżania sondy. Szkło, które otacza drut Pt w sondzie jest hydrofilowe trudno zwilżalne przez fazę organiczną.



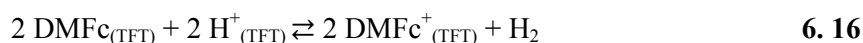
Rys. 6. 11 A Potencjometryczne krzywe zbliżeniowe do granicy faz TFT|woda zarejestrowane po 30 min. od utworzenia układu dwufazowego. Faza organiczna zawierała: 50 mmol dm⁻³ DMFc + 5 mmol dm⁻³ BATB (krzywa czerwona) lub 50 mmol dm⁻³ DMFc (krzywa niebieska). Fazą wodną w obu przypadkach był roztwór 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ z 5 mmol dm⁻³ LiTB. Czarna krzywa przerywana została zarejestrowana dla układu (TFT): 50 mmol dm⁻³ DMFc + 0,1 mol dm⁻³ THxAClO₄, (W): 0,1 mol dm⁻³ HClO₄. Strzałka pokazuje kierunek pomiaru. **B** Profil stężenia wodoru zarejestrowany w obecności BATB (krzywa czerwona) i bez dodatku (krzywa niebieska) BATB w fazie organicznej.

W badanych układach, wartość *OCP* zmniejsza się podczas zbliżania sondy do ITIES (krzywa czerwona i niebieska na Rys. 6. 11 A). Potwierdza to obecność H₂ w fazie wodnej w pobliżu granicy faz TFT|woda. Brak widocznych pęcherzyków gazowego H₂ wskazuje, że lokalne stężenie wodoru jest niższe niż jego rozpuszczalność w wodzie (rozdział 6.1).

W celu określenia czy reakcja HER w układzie dwufazowym jest heterogeniczna (zachodzi na granicy faz ciecz|ciecz) czy homogeniczna (zachodzi w fazie organicznej) można porównać potencjały obu par redoks: DMFc⁺/DMFc i 2H⁺/H₂ względem SHE. Biorąc pod uwagę wartość $[E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^o]_{\text{SHE}}^{\text{TFT}} = 0,118 \text{ V}^{[30]}$, można stwierdzić, że DMFc nie jest wystarczająco silnym donorem elektronów, aby zredukować jony H⁺ znajdujące się w fazie wodnej. Z drugiej strony standardowy potencjał redoks 2H⁺/H₂ w TFT względem SHE wynosi:

$$[E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^o]_{\text{SHE}}^{\text{TFT}} = [E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^o]_{\text{SHE}}^{\text{W}} - \Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} \varphi_{\text{H}^+}^o = 0,52 \text{ V} \quad \mathbf{6.15}$$

Zależność $E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^o]_{\text{SHE}}^{\text{TFT}} < [E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^o]_{\text{SHE}}^{\text{TFT}}$, potwierdza, że DMFc może redukować protony przeniesione do fazy TFT homogenicznie w fazie organicznej:



Protony znajdują się początkowo jedynie w fazie wodnej. Dlatego przeniesienie elektronu poprzedza przeniesienie H⁺ z fazy wodnej do TFT. Przeniesienie protonu zachodzi spontanicznie, gdy spełniony jest warunek: $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} \varphi < \Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} \varphi_{\text{H}^+}^o$. Wykorzystując równanie 6. 17 wyznaczono wartość $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} \varphi$.^[31]

$$\sum_{j=1} \frac{nc_j^0(w)}{1+\exp\left[\frac{nF}{RT}(\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o - \Delta_W^{\text{TFT}}\varphi)\right]} + \sum_{j=1} \frac{nc_j^0(\text{TFT})}{1+\exp\left[\frac{nF}{RT}(\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o - \Delta_W^{\text{TFT}}\varphi)\right]} = 0 \quad 6.17$$

gdzie $c_j^0(w)$, $c_j^0(\text{TFT})$ to początkowe stężenia jonów j w wodzie i TFT oraz wartości $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o$ (Tabela 6. 2). Wyznaczona różnica potencjałów Galvaniego wynosi $-0,447$ V, jego wartość jest wyższa niż $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_{\text{H}^+}^o = -0,52$ V. W takich warunkach, H^+ nie będą przenoszone z fazy wodnej do TFT wg mechanizmu prostego przeniesienia jonów. Jednakże można rozważyć przeniesienie H^+ poprzez podział wytworzonego w fazie wodnej kwasu HTB (równanie 6. 19).

Tabela 6. 2

Standardowe potencjały przeniesienia jonów ($\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o$) oraz początkowe stężenia jonów w TFT i roztworze wodnym, które wykorzystano do obliczenia $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi$ (równanie 6. 17).

Jon, j	$\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o$ / V	$c_j^0(w)$ / mol dm ⁻³	$c_j^0(\text{TFT})$ / mol dm ⁻³
BA ⁺	0,636 ^a	0	0,005
H ⁺	-0,523	0,1	0
TB ⁻	-0,616	0,005	0,005
Li ⁺	-0,650 ^a	0,005	0
ClO ₄ ⁻	0,235	0,1	0

^aWyznaczone z równań: 6. 9 i 6. 10 oraz na podstawie literaturowych wartości $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}}G_{\text{BA}^+}^o = -64,6$ kJ mol⁻¹ i $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}}G_{\text{Li}^+}^o = 62,7$ kJ mol⁻¹. [26]

W celu określenia czy TB⁻ może ekstrahować protony z fazy wodnej do TFT, przeprowadzono reakcję dwufazową w układzie, w którym TB⁻ jest początkowo obecny jedynie w fazie wodnej. Jak można zaobserwować na Rys. 6. 9 (fiolka 3), faza organiczna zmienia kolor z żółtego na zielony, co związane jest z utlenianiem DMFc. W takich samych warunkach obserwuje się również spadek potencjału rejestrowanego na sondzie podczas zbliżania do ITIES (Rys. 6. 11 A, krzywa niebieska) potwierdzający wytwarzanie H₂. Następnie, aby wykazać, że obecność TB⁻ jest niezbędna do przeniesienia H⁺, przeprowadzono reakcję dwufazową w warunkach uniemożliwiających homogeniczne przeniesienie elektronu – bez obecności anionów TB⁻ zarówno w fazie wodnej, jak i w TFT. W badanym układzie wartość potencjału złącza ciekłego zależy od anionu ClO₄⁻, który jest obecny w obu fazach (Rys. 6. 11 A, krzywa przerywana). Zgodnie z poniższym równaniem:

$$\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi = \Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_j^o + \frac{RT}{n_j F} \ln \frac{a_j(W)}{a_j(\text{TFT})} \quad 6.18$$

gdy stężenie jonów ClO₄⁻ jest równe w obu roztworach, wówczas $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi = \Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_{\text{ClO}_4^-}^o = 0,235$ V. W takich warunkach wartość $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi$ jest znacząco wyższa od $\Delta_W^{\text{TFT}}\varphi_{\text{H}^+}^o$. OCP podczas rejestracji

krzywej zbliżeniowej do ITIES nie zmienia się (Rys. 6. 11 A, krzywa przerywana). Wynika z tego, że H₂ nie jest wytwarzany bez anionów TB⁻.

Sumarycznie proces przeniesienia protonu przez anion TB⁻ można przedstawić równaniem:



Przeniesienie H⁺ zachodzi prawdopodobnie na drodze przeniesienia niezdisocjowanego HTB (ACT, rozdział 1.4.2). W celu sprawdzenia czy reakcja (6. 19) jest samorzutna, można wyznaczyć jej energię Gibbsa. Proces opisany równaniem 6. 19 podzielić można na poniższe etapy:



Energię Gibbsa (ΔG^o) reakcji (6. 19) opisuje zależność:

$$\Delta G^o = \Delta_W^{TFT} G_{H^+}^o + \Delta_W^{TFT} G_{TB^-}^o + \Delta_{as} G^o \quad 6.23$$

Energia asocjacji Gibbsa H⁺ i TB⁻ w TFT (6. 22) może być wyznaczona z równania:

$$\Delta_{as} G^o = -RT \ln K_{as} \quad 6.24$$

gdzie K_{as} to stała asocjacji wyrażona równaniem Fuossa:^[32]

$$K_{as} = \frac{4000 \pi N_A a^3}{3} \exp\left(\frac{e^2}{4\pi a \epsilon_0 \epsilon k_B T}\right) \quad 6.25$$

W powyższym wyrażeniu $a = r_{H^+} + r_{TB^-} \approx r_{TB^-}$, N_A to stała Avogadro, r_{H^+} i r_{TB^-} - promienie jonowe H⁺ i TB⁻, e - elementarny ładunek, ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni, ϵ - przenikalność dielektryczna TFT, k_B - stała Boltzmana. Przyjmując: $r_{TB^-} \approx r_{TPB^-} = 0,421 \text{ nm}$ ^[33] oraz $\epsilon = 9,2$ ^[22] obliczono $\Delta_{as} G^o = -31,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Następnie, wykorzystując wartości $\Delta_W^{TFT} G_{H^+}^o = 50,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_W^{TFT} G_{TB^-}^o = -59,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz zależność 6. 23 wyznaczono $\Delta G^o = -40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ujemna wartość ΔG^o dla procesu ACT (6. 22) wskazuje, że proces jest samorzutny.

Wykorzystując wartość $\Delta G^o = -40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ można wyznaczyć czy TB⁻ przenosi H⁺ do TFT zgodnie ze stechiometrią reakcji (6. 19). Dla tego procesu stała równowagi wyrażona jest równaniem:

$$K_1 = \frac{[HTB]_{TFT}}{[H^+]_{(w)} [TB^-]_{(w)}} \quad 6.26$$

gdzie $[HTB]_{TFT}$ jest równowagowym stężeniem HTB w TFT, a $[H^+]_{(w)}$ i $[TB^-]_{(w)}$ to równowagowe stężenia H⁺ i TB⁻ w fazie wodnej. Wartość K_1 może być wyznaczona z równania 6. 27.

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right) = 1,35 \cdot 10^7 \quad 6.27$$

Objętości obu faz są równe w związku z tym równowagowe stężenia $[H^+]_{(w)}$ i $[TB^-]_{(w)}$ mogą być opisane zależnościami 6. 28 i 6. 29.

$$[H^+]_{(W)} = c_{H^+}^0_{(W)} - [H^+TB^-]_{(TFT)} \quad 6. 28$$

$$[TB^-]_{(W)} = c_{TB^-}^0_{(W)} - [H^+TB^-]_{(TFT)} \quad 6. 29$$

Powyższe wyprowadzenia dla $[H^+]_{(W)}$ i $[TB^-]_{(W)}$ można podstawić do równania 6. 26. Następnie, wykorzystując wartości: $K_1 = 1,35 \cdot 10^7$, $c_{H^+}^0_{(W)} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{TB^-}^0_{(W)} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ wyznaczono $[H^+TB^-]_{(TFT)}$, które wyniosło $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$, co oznacza, że TB^- przenoszą H^+ zgodnie z stechiometrią reakcji (6. 19).

Stężenie H^+ i TB^- w TFT można wyznaczyć z stałej równowagi dysocjacji (K_2) HTB w TFT wykorzystując wartość $\Delta_{as}G^0$:

$$K_2 = \frac{[H^+]_{(TFT)} [TB^-]_{(TFT)}}{[HTB]_{(TFT)}} = \exp\left(\frac{\Delta_{as}G^0}{RT}\right) = 2,68 \cdot 10^{-6} \quad 6. 30$$

Podstawiając w powyższej zależności wyrażenia:

$$[HTB]_{(TFT)} = c_{HTB}^0_{(TFT)} - [H^+]_{(TFT)} \quad 6. 31$$

$$[H^+]_{(TFT)} = [TB^-]_{(TFT)} \quad 6. 32$$

Oraz obliczone wcześniej $c_{HTB}^0_{(TFT)}$ wynoszące $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$, można wyznaczyć $[H^+]_{(TFT)} = [TB^-]_{(TFT)} = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$. Ta wartość odpowiada 2 % stopniowi dysocjacji HTB w TFT. Tak niski poziom dysocjacji jest wystarczający, aby wytwarzać w układzie TFT|woda taką ilość wodoru, którą można zmierzyć potencjometrycznie.

W celu wyznaczenia strumienia wytwarzanego H_2 w układzie dwufazowym wykorzystując potencjometryczne krzywe zbliżeniowe (czerwona i niebieska, Rys. 6. 11 A), wykreślono zależność $[H_2]$ w funkcji odległości do ITIES (Rys. 6. 11 B). $[H_2]$ w układzie TFT|woda zostało obliczone na podstawie równania 6. 3 (z rozdziału 6.1). Dla odległości $< 50 \mu\text{m}$ można założyć, że zależności przedstawione na Rys. 6. 11 B są liniowe, z nachyleniem odpowiadającym gradientowi stężenia wodoru, $\frac{\delta[H_2]}{\delta x} = -2,2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-4}$ (krzywa czerwona) i $\frac{\delta[H_2]}{\delta x} = -2,3 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-4}$ (krzywa niebieska). Wykorzystując pierwsze prawo dyfuzji Ficka i $\frac{\delta[H_2]}{\delta x}$ można wyznaczyć strumień H_2 , J_{H_2} :

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \left(\frac{\delta[H_2]}{\delta x} \right) \quad 6. 31$$

gdzie D_{H_2} to współczynnik dyfuzji H_2 ($4,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).^[11] Wyznaczony strumień, J_{H_2} w przypadku wykorzystania BATB w fazie organicznej jest o jeden rząd wielkości mniejszy ($10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) niż bez BATB w TFT ($10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Może być to spowodowane słabą dysocjacją HTB w TFT, w obecności elektrolitu podstawowego. Najprawdopodobniej reakcja wytwarzania H_2 zachodzi homogenicznie z przeniesieniem elektronu pomiędzy DMFc a H^+ , a nie DMFc i HTB. W przeciwnym wypadku, J_{H_2} powinien być większy w obecności BATB. Strumień wodoru dla układu bez BATB jest tego samego rzędu jak w przypadku granicy faz 1,2-DCE|woda (rozdział 6.1), co wskazuje, że TFT może zastąpić 1,2-DCE w reakcji HER prowadzonej na ITIES, a ponadto nie jest wymagana obecność

BATB w fazie organicznej.

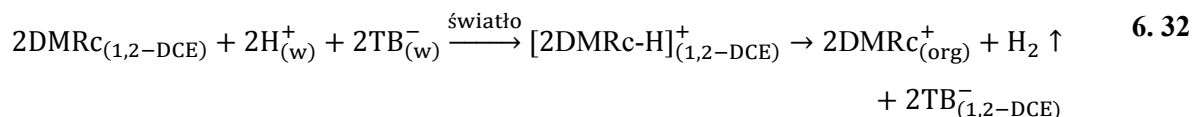
6.2.3 Podsumowanie

Reakcja HER zachodzi w układzie TFT|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronu. Kluczowym etapem procesu jest przeniesienie protonów przez ITIES. Ten proces zachodzi dzięki obecności hydrofobowych anionów TB⁻, które asocjują H⁺ przenosząc je do TFT, gdzie zachodzi następnie dysocjacja HTB. Przeniesienie protonów w układzie TFT|woda nie zachodzi wg mechanizmu prostego przeniesienia jonów, jak w przypadku układu 1,2-DCE|woda (rozdział 6.1).

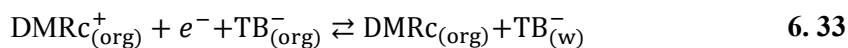
6.3 Wytwarzanie H₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda z wykorzystaniem DMRC jako donora elektronów

W współczesnych czasach nie tylko wytwarzanie energii stanowi problem, ale też jej magazynowanie. Problem ten w szczególności daje się odczuć w dużych aglomeracjach, gdzie największe zapotrzebowanie na energię elektryczną jest w godzinach szczytu. Natomiast poza nimi nadmiar produkowanej energii mógłby być zmagazynowany tak, żeby w łatwy sposób można ją było wykorzystać przy zwiększonym zapotrzebowaniu.

Wytwarzanie H₂ pod wpływem światła zachodzi w układzie woda|1,2-DCE z wykorzystaniem dekametylorutenocenu (DMRC) jako donora elektronów. DMRC jest słabym reduktorem, który w obecności promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV ulega wzbudzeniu do stanu, w którym jest zdolny do redukcji protonów rozpuszczonych w 1,2-DCE.^[34–36] Donor elektronu w tym procesie ulega zużyciu, można go jednak zregenerować przez elektrochemiczną redukcję. Zastosowany układ mógłby pozwolić w przyszłości na wytwarzanie wodoru, czyli paliwa w ciągu dnia, natomiast nocą, gdy jest nadwyżka energii, można byłoby przeprowadzać elektrochemiczną regenerację. Redukcja protonów zachodzi w fazie organicznej, dlatego też, kluczowym etapem reakcji jest polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz, zapewniająca przeniesienie protonów z kwaśnego roztworu wodnego do fazy organicznej. Warunki takie można uzyskać przez chemiczną polaryzację granicy faz ciecz|ciecz, rozpuszczając silnie hydrofobowy anion TB⁻ w fazie wodnej i organicznej.^[2,18,37] Dla równomolowych stężeń TB⁻ w obu fazach różnica potencjałów Galvaniego $\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi$ pomiędzy wodą i 1,2-DCE równa jest $\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{TB}^-}^0$, i wynosi -0,69 V.^[12] Wartość ta jest niższa od standardowego potencjału przeniesienia protonów ($\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{H}^+}^0 = -0,55$ V),^[2,38] dlatego też protony samorzutnie przechodzą z fazy wodnej do 1,2-DCE. Jon TB⁻ odgrywa dla protonów rolę katalizatora przeniesienia fazowego. Dodatkowo H⁺ mogą być przenoszone do 1,2-DCE w formie kwasu HTB, który ulega następnie częściowej dysocjacji (podobnie jak dla TFT w rozdział 6.2). We wnętrzu fazy organicznej wytwarzany jest poprzez koordynację H⁺ do atomu metalu - wodorek metalocenu [DMRC-H⁺].^[34] Z utworzonego wodorku będącego produktem pośrednim powstaje wodór oraz DMRC⁺, który pozostaje w fazie organicznej.^[34]



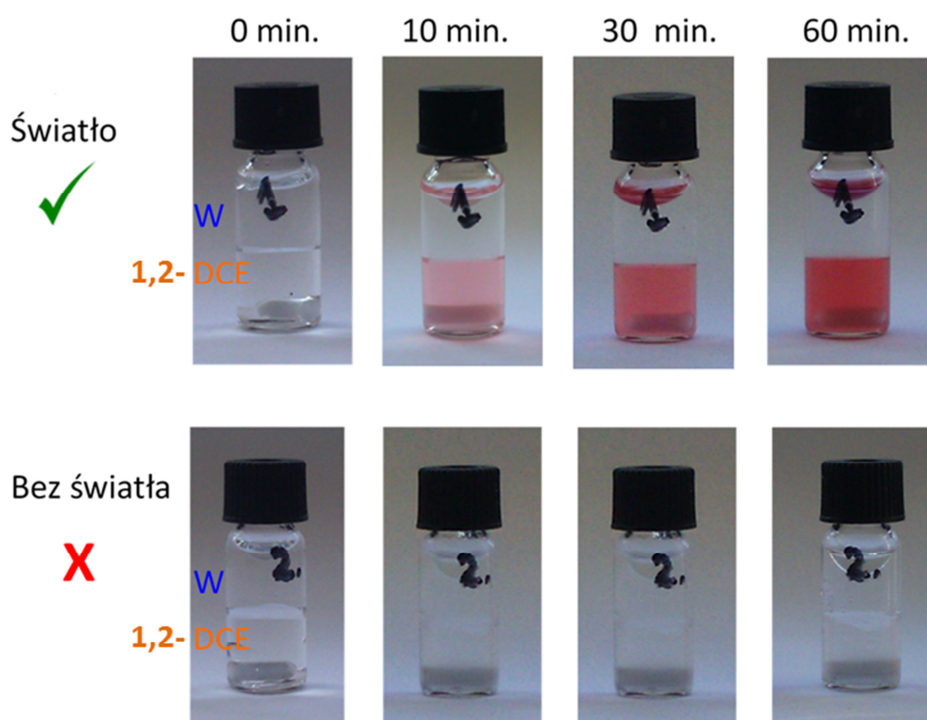
Reakcja przebiega z wytworzeniem H₂, który rozpuszcza się w obu fazach. Dzięki temu, że jon DMRC⁺ pozostaje w 1,2-DCE można go elektrochemicznie zregenerować poprzez redukcję, której w celu zapewnienia elektroobojętności fazy organicznej towarzyszy przeniesienie jonu TB⁻ z fazy organicznej do wodnej:



Tym samym zwiększyć można efektywność procesu, a jednocześnie zmniejszyć objętość fazy organicznej, np. poprzez unieruchomienie jej na elektrodzie. Elektrochemiczna regeneracja jednego z substratów zapewnia ciągłość procesu wytwarzania H_2 w dwufazowym układzie 1,2DCE|woda, ponieważ drugi substrat: protony występują w roztworze wodnym, w nadmiarze.

6.3.1 Kolorymetryczne, potencjometryczne oraz voltamperometryczne badanie wytwarzania H_2

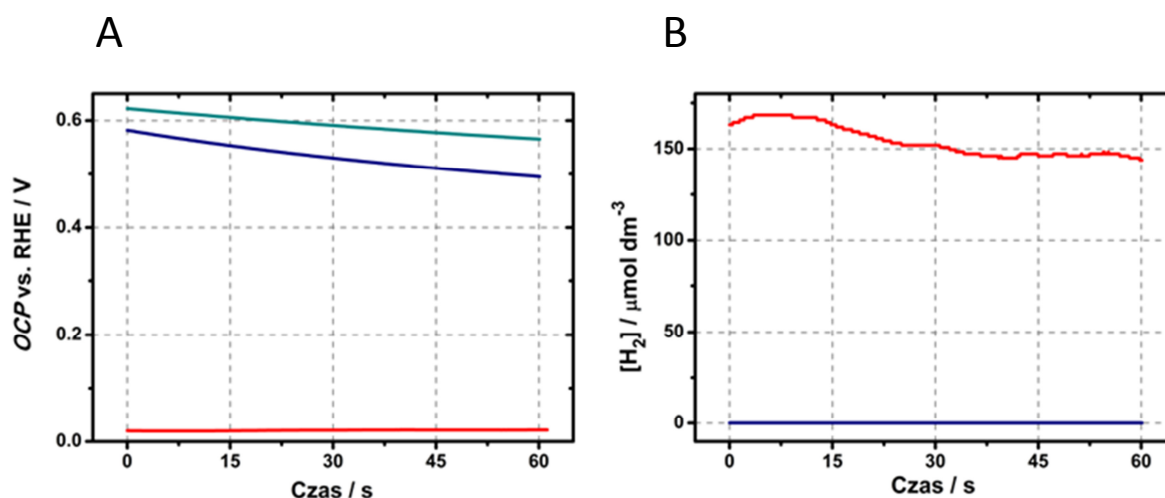
Postęp reakcji dwufazowej śledzony był kolorymetrycznie (Rys. 6. 12) oraz potencjometrycznie (Rys. 6. 13). Roztwór DMRC w 1,2-DCE jest bezbarwny (dolna faza na: Rys. 6. 12, I wiersz i II wiersz dla czasu 0 min.) i absorbuje on silnie światło z zakresu poniżej 375 nm.^[34] W reakcji dwufazowej w obecności światła lampy ksenonowej (150 W) zmienia on barwę na różową, co jest związane z obecnością utlenionej formy DMRC, której roztwór w 1,2-DCE wykazuje silne pasmo absorpcji przy długości fali 500 nm^[34] (Rys. 6. 12, I wiersz: 10, 30, 60 min.). W eksperymencie kontrolnym przeprowadzonym bez dostępu światła, nie obserwuje się zmiany barwy w trakcie mieszania obu faz (Rys. 6. 12, wiersz II). Widać, że reakcja dwufazowa zachodzi tylko w obecności światła UV, a dodatkowo można zaobserwować, że intensywność barwy fazy organicznej (Rys. 6. 12, I wiersz) zwiększa się w trakcie trwania procesu.^[35]



Rys. 6. 12 Zdjęcia pokazujące przebieg reakcji dwufazowej zachodzącej pod wpływem światła z lampy ksenonowej (górny wiersz) oraz bez dostępu światła (dolny wiersz). Jako fazę wodną zastosowano roztwór 5 mmol dm^{-3} LiTB w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 . Faza organiczna zawierała 5 mmol dm^{-3} DMRC oraz 5 mmol dm^{-3} soli BATB. Dwie fazy podczas procesu były mieszane na mieszadle magnetycznym z szybkością obrotów 500 rpm. Zdjęcia wykonano bezpośrednio po dodaniu dwóch faz do fiolek (0 min.) oraz po 10, 30 i 60 minutach. Proces prowadzony był w komorze rękawicowej wypełnionej Ar w celu zapewnienia warunków beztlenowych.

Pomiary $[H_2]$ w reakcji dwufazowej wykonano metodą potencjometryczną z wykorzystaniem mikroelektrody platynowej (średnica, 100 μm , analogicznie jak to opisano w rozdziałach 6.1 i 6.2). *OCP* takiej elektrody zależy od stężenia rozpuszczonego wodoru w fazie wodnej. $[H_2]$ można obliczyć z wartości zmierzonego *OCP* (Rys. 6. 13) względem RHE.

Czerwona krzywa (Rys. 6. 13 A) przedstawia *OCP* mierzone w czasie 60 sekund po 60 min. dwufazowej reakcji prowadzonej w obecności światła (Rys. 6. 12, I wiersz: 60 min.). Widać, że wartość *OCP* wynosi około 0,02 V względem RHE. Wartość *OCP* wykorzystano do wyznaczenia $[H_2]$ w fazie wodnej i wykreślono zależność $[H_2]$ od czasu (Rys. 6. 13 B, krzywa czerwona, układ z Rys. 6. 12, I wiersz).

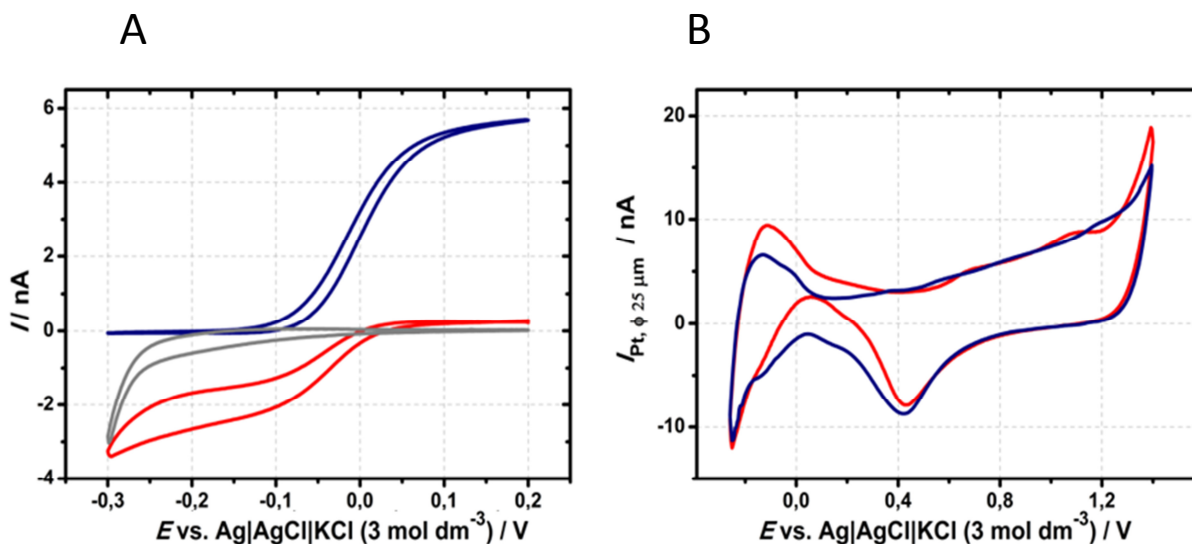


Rys. 6. 13 A Zależność *OCP* mierzona na mikroelektrodzie Pt (średnica 100 μm) umieszczonej w fazie wodnej po 60 min. dwufazowej reakcji prowadzonej: w obecności światła i DMRc (krzywa czerwona); bez dostępu światła w obecności DMRc (krzywa zielona) lub w obecności światła, bez DMRc (krzywa niebieska). B Zależność $[H_2]$ obliczonego na podstawie wartości *OCP* z rysunku A; oznaczenie kolorów jak na Rys. A.

Średnie $[H_2]$ mierzone w ciągu 60 sekund po 60 min. reakcji dwufazowej wyniosło 154 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. W eksperymentach kontrolnych prowadzonych bez DMRc lub bez dostępu światła wartość mierzonego *OCP* była powyżej 0,5 V (Rys. 6. 13 A, niebieska i zielona krzywa) co tłumaczy, dlaczego w takich warunkach HER nie zachodzi (Rys. 6. 13 B, linie niebieska i zielona). Pomiary *OCP* na mikroelektrodzie Pt potwierdziły, że zmiana barwy w reakcji dwufazowej pochodząca od DMRc^+ powiązana jest z procesem fotowytwarzania H_2 w układzie woda|1,2-DCE.

Dodatkowo przebieg reakcji był śledzony za pomocą voltamperometrii cyklicznej (Rys. 6. 14). Krzywa niebieska na Rys. 6. 14 A przedstawia falę anodową związaną z utlenianiem DMRc rozpuszczonego w 1,2-DCE. Po 60 min. dwufazowej reakcji prowadzonej w obecności światła, obserwuje się już jedynie falę katodową (czerwona krzywa, Rys. 6. 14 A) pochodzącą od redukcji DMRc^+ , co świadczy o tym, że DMRc całkowicie przereagował z rozpuszczonymi w fazie organicznej protonami. Krzywa szara (Rys. 6. 14 A) została zarejestrowana dla układu bez DMRc w 1,2 DCE. Widać na niej katodową falę poniżej -0,27 V pochodzącą od elektrochemicznej redukcji protonów

rozpuszczonych w 1,2-DCE. Protony samorzutnie przechodzą przez ITIES, gdy $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}}\varphi < \Delta_W^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{H}^+}^0 = -0,55 \text{ V}$.^[2] Rozpuszczając sole zawierające aniony TB⁻ w obu fazach $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}}\varphi$ jest równy $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{TB}^-}^0$, który z kolei wynosi $-0,67 \text{ V}$ ^[12] (rozdział 6.1).

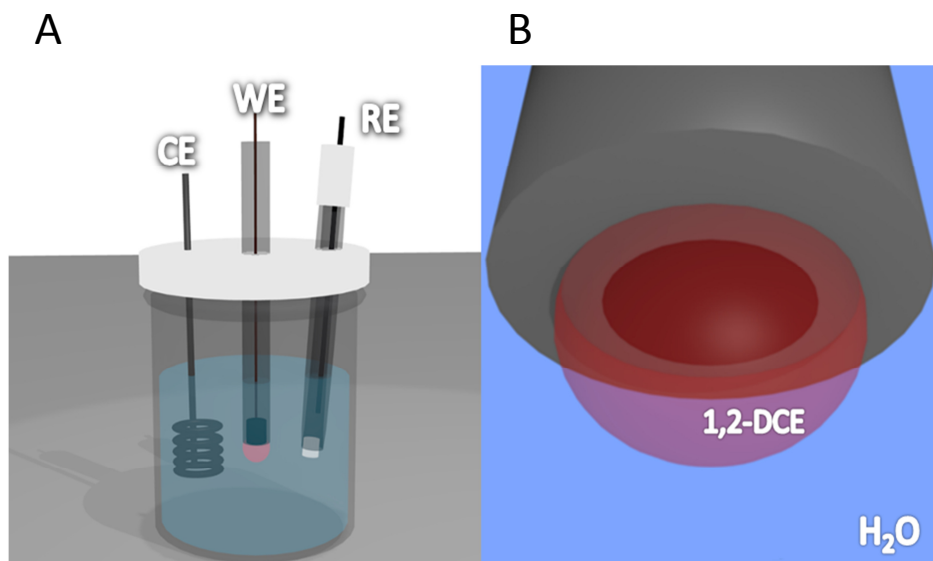


Rys. 6. 14 A Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$) zanurzonej w roztworze 1,2-DCE będącego w kontakcie z fazą wodną: bezpośrednio po przygotowaniu układu (krzywa niebieska), po 60 min. dwufazowej reakcji prowadzonej w obecności światła z lampy ksenonowej (krzywa czerwona) oraz dla układu bez DMRc (krzywa szara). Szybkość polaryzacji 20 mV s^{-1} . **B** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$) zanurzonej w fazie wodnej będącej w kontakcie z fazą organiczną wykonane bezpośrednio po zmieszaniu obu faz (krzywa niebieska) i po 60 min. dwufazowego procesu (krzywa czerwona). Szybkość polaryzacji 500 mV s^{-1} .

Woltamperogram cykliczny zarejestrowany w fazie wodnej posiada charakterystyczny przebieg dla mikroelektrody Pt w środowisku kwaśnym (krzywa niebieska, Rys. 6. 14 B). Po 60 min. dwufazowej reakcji prowadzonej w obecności światła pojawia się dodatkowo anodowy sygnał związany z utlenianiem wodoru przy około $-0,2 \text{ V}$ (krzywa czerwona, Rys. 6. 14 B), co potwierdza obecność H_2 oznaczonego wcześniej metodą potencjometryczną.

6.3.2 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz 1,2-DCE|woda

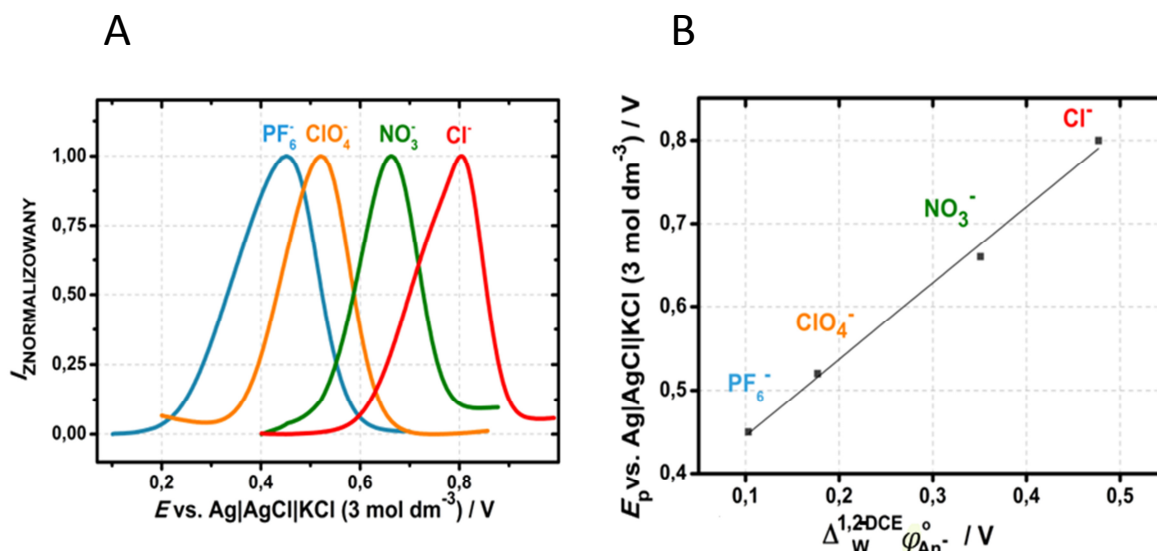
Utlenianie DMRc powoduje wytworzenie ładunku dodatniego w fazie organicznej, który może zostać zubożniony przez przeniesienie jonu przez granicę faz 1,2-DCE|woda (6. 33).^[39] Badanie tego ostatniego procesu jest istotne z punktu widzenia mechanizmu reakcji HER. W tym celu wykorzystano metodę SWV,^[40] a pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym przedstawionym na Rys. 6. 15 A. Elektrode GC (Rys. 6. 15) pokryto kroplą 1,2-DCE zawierającego DMRc oraz BATB. Następnie taką elektrodę zanurzono do roztworów wodnych elektrolitów różniących się rodzajem anionu, wytwarzając tym samym granicę faz ciecz|ciecz.



Rys. 6. 15 **A** Schemat naczynia trójelektrodowego zastosowanego do badania procesu przeniesienia jonu przez ITIES. Drut platynowy oraz elektroda chlorosrebrowa użyte były jako: elektroda pomocnicza (CE) oraz odniesienia (RE). **B** Schematyczne przedstawienie elektrody pracującej (WE), którą była GC modyfikowana kroplą rozpuszczalnika organicznego (2 μl).

Na zarejestrowanych woltamperogramach (Rys. 6. 16 A) widać, że E_p zależy od natury anionu, tzn. dla bardziej hydrofobowych anionów (ClO_4^- , PF_6^-) jest niższy niż, dla hydrofilowych (NO_3^- , Br^- , Cl^-). Równanie typu Nernsta opisuje zależność potencjału pikowego, E_p , od $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^{\circ}$.^[41]

$$E_p = E_{\text{DMRC}^+ / \text{DMRC}}^{\circ} + \Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{An}^-}(\text{W}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{DMRC}}^*}{2} \quad 6. 34$$



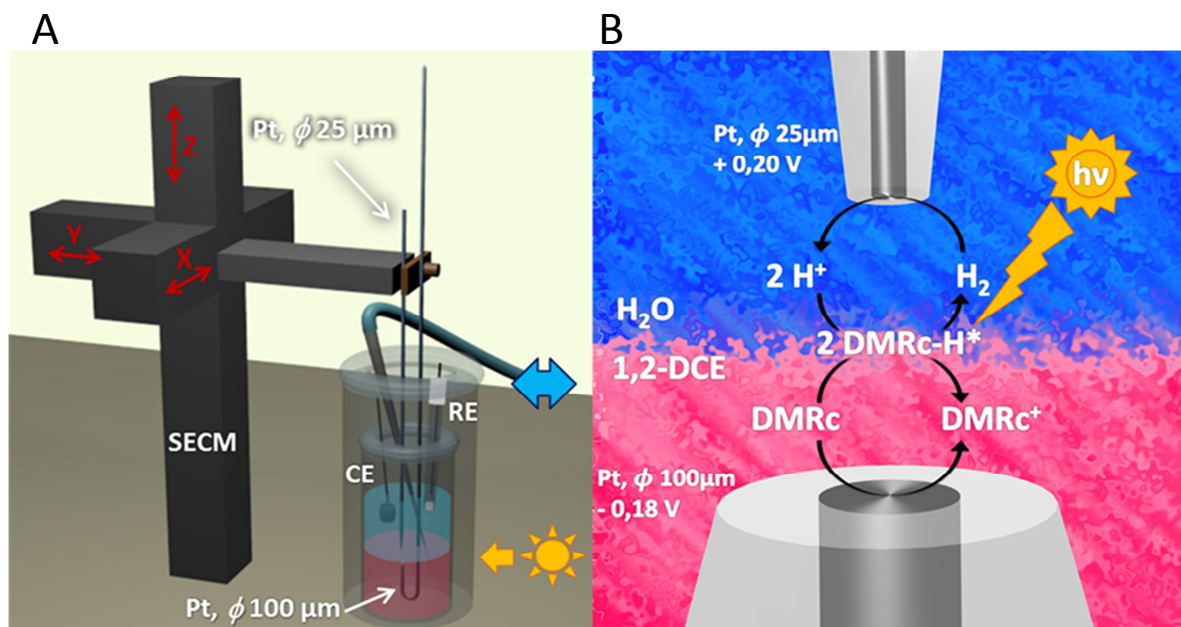
Rys. 6. 16 **A** Krzywe woltamperometryczne uzyskane metodą SWV obrazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał pikowy, E_p . Krzywe zostały zarejestrowane z wykorzystaniem elektrody GC pokrytej kroplą 1,2-DCE (objętość 2 μl) zawierającą DMRc o stężeniu 5 mmol dm⁻³ oraz sól BATB o stężeniu 5 mmol dm⁻³. Elektroda zanurzona była w 0,1 mol dm⁻³ roztworach elektrolitów zawierających różne aniony: PF_6^- , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- . Parametry pomiaru woltamperometrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV. **B** Zależność otrzymanego potencjału pikowego z krzywych SWV, E_p , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz 1,2DCE|woda, $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^{\circ}$.^[25]

Zależność przedstawiona na Rys. 6. 16 B jest prostoliniowa o nachyleniu bliskim jedności (0,92) co wskazuje, że głównym procesem zobojętniania wytworzonego ładunku w kropli organicznej, jest przeniesienie anionu z fazy wodnej do organicznej.^[41]

6.3.3 Badanie regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM

Jak już wspomniano wcześniej podczas wytwarzania wodoru w układzie dwufazowym używany jest donor elektronów, DMRc, rozpuszczony w fazie organicznej, aby zwiększyć wydajność procesu można go zregenerować elektrochemicznie, poprzez jego redukcję, zapewniając tym samym ciągłość reakcji. Podjęto taką próbę z wykorzystaniem metody SECM. Schemat mikroskopu i naczynia elektrochemicznego został umieszczony na Rys. 6. 17 A, natomiast zachodzące w tym układzie procesy przedstawiono na Rys. 6. 17 B.

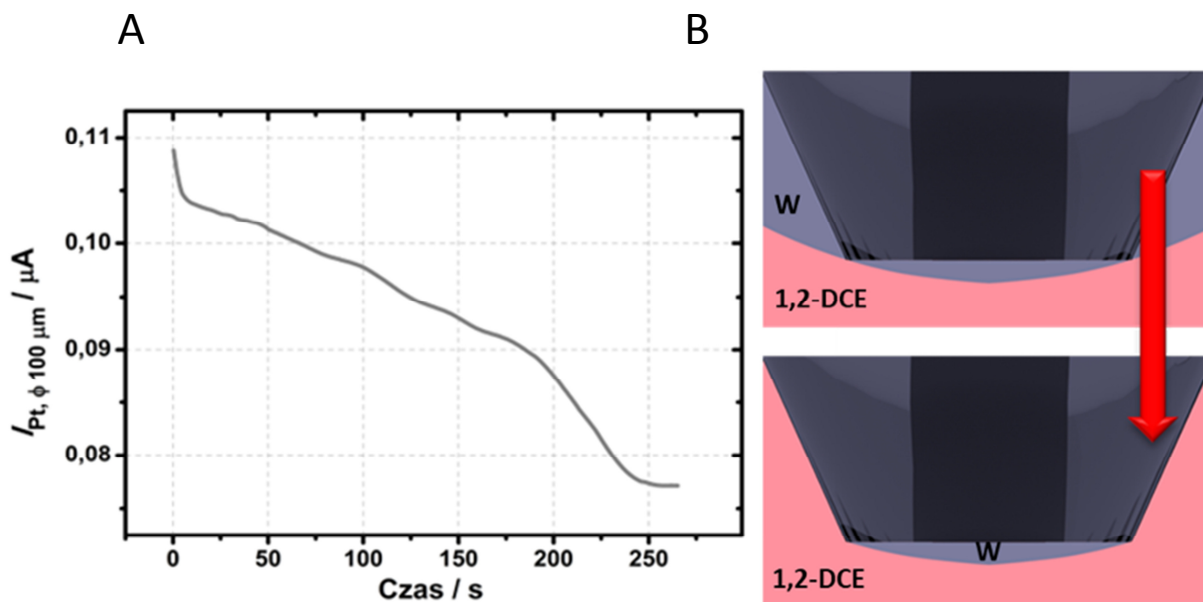
Dwie elektrody platynowe zostały umieszczone naprzeciwko siebie w odległości 50 μm jedna nad drugą (Rys. 6. 17). W tym celu do naczynia elektrochemicznego początkowo wprowadzono fazę wodną. W układzie jednofazowym za pomocą mikroelektrody Pt (sonda SECM o średnicy $\phi = 25 \mu\text{m}$) podłączonej do mikropozycjonera znaleziono pozycję drugiej elektrody Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$), unieruchomionej za pomocą statywu. Odległość sondy od drugiej elektrody określono wykonując krzywą zbliżeniową w trybie FB (rozdział 5.4), rejestrując sygnał pochodzący od redukcji tlenu. Rejestrację przerywano, gdy sonda dotykała drugiej elektrody. Następnie podnoszono sondę o 50 μm . Umieszczenie drugiej elektrody ustalono skanując sondą w osi X i Y (Rys. 6. 17 A).



Rys. 6. 17 A Schemat układu wykorzystanego do regeneracji DMRc za pomocą metody SECM z dwoma mikroelektrodami Pt przy granicy faz 1,2-DCE|woda. Niebieska strzałka oznacza przyłączenie węża do pompy strzykawkowej pozwalającej kontrolować poziom fazy organicznej w naczyniu. Naczynie elektrochemiczne umieszczone zostało w wysokiej, szklanej zlewce wypełnionej Ar w celu zapewnienia warunków beztlennych, dodatkowo strumień Ar przepływał nad roztworami przez cały czas prowadzenia procesu. Jako elektrody pomocniczej użyto drutu Pt, natomiast elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa. **B** Proponowany schemat fotowytwarzania H₂ na ITIES z regeneracją DMRc przeprowadzonego za pomocą metody SECM.

Najniższy sygnał od redukcji tlenu rejestrowano, gdy sonda była nad drugą elektrodą. Następnie podniesiono sondę o znaną odległość, odtleniono fazę wodną i do naczynia dodano wcześniej odtlenioną fazę organiczną tak, aby jej poziom był powyżej elektrody Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$) oraz aby elektroda Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$) nadal pozostawała w roztworze wodnym. W naczyniu elektrochemicznym umieszczono szklaną pipetę Pasteura, którą za pomocą węża podłączono do pompy strzykawkowej. Dzięki temu można było regulować w sposób płynny poziom roztworu 1,2-DCE, wypompowując nadmiar, tak aby nad elektrodą Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$) pozostała cienka warstwa fazy organicznej. Pipetę Pasteura wypełniono fazą wodną, aby ograniczyć kontakt 1,2-DCE z tworzywami sztucznymi (z których zrobione są przewody i strzykawka) i zapobiec parowaniu (przez węże silikonowe 1,2-DCE szybko paruje, przez co jego poziom zmieniałby się w sposób znaczący w trakcie trwania pomiaru). Podczas odpompowywania fazy organicznej, do elektrody Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$) przyłożony był stały potencjał 0,3 V, przy którym następuje utlenianie DMRc. Wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy 1,2-DCE nad powierzchnią elektrody, spada wartość mierzonego prądu, co jest związane z utrudnieniem dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni sondy wywołanej zbliżającą się granicą faz ciecz|ciecz. Podobny efekt występuje w trybie ujemnego sprzężenia zwrotnego (rozdział 5.4). Odpompowywanie zakończono, gdy wartość prądu zmniejszyła się do 77 nA (Rys. 6. 18 A) dla czasu powyżej 230 s.

Wykorzystując równanie Cornut i Lefrou^[42] (równanie 5.6) oraz wartości: 5 dla RG , 10^{-9} dla k_{eff} wyznaczono odległość pomiędzy ITIES a powierzchnią mikroelektrody Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$), która wyniosła $80 \mu\text{m}$.

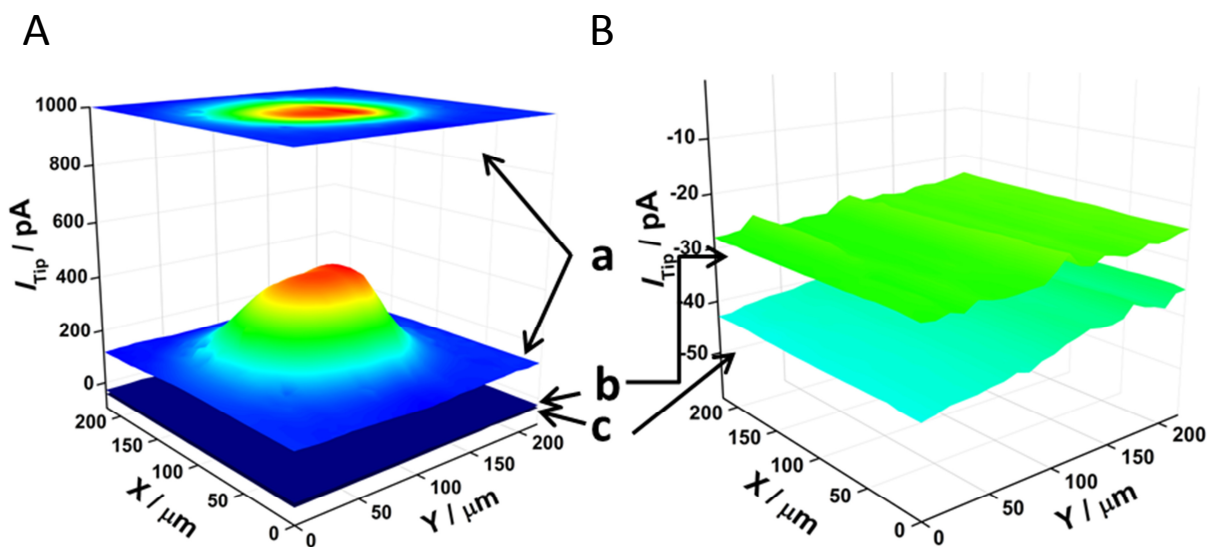


Rys. 6. 18 A Zależność prądu mierzona na elektrodzie Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$) przy stałym potencjale 0,3 V, podczas obniżania poziomu fazy organicznej w naczyniu elektrochemicznym przedstawionym na Rys. 6. 17 A. **B** Schemat obrazujący deformację granicy faz ciecz|ciecz podczas zbliżania się mikroelektrody Pt w osnowie ze szkła (górny rys.) oraz przedstawiający utworzony cienki film fazy wodnej (W) powstały po przebicciu się tej mikroelektrody przez granicę faz ciecz|ciecz (dolny rys.).

Następnie sondę opuszczono tak, aby odległość między dwoma mikroelektrodami wynosiła $50\ \mu\text{m}$ (Rys. 6. 17). Granica ciecz|ciecz znalazła się między dwoma elektrodami dzięki temu, że szklana osnowa elektrody jest hydrofilowa i w miarę jak zbliża się do ITIES powoduje jej ugięcie (Rys. 6. 18 B, góra). Należy tutaj pamiętać, że nawet po przejściu przez granicę faz ciecz|ciecz, na jej powierzchni pozostaje cienki film roztworu wodnego. Pomimo to, że osnowa elektrody zanurzona jest w fazie organicznej jej powierzchnia aktywna znajduje się w fazie wodnej (Rys. 6. 18 B, dół).

W powyższy sposób uzyskano układ dwóch mikroelektrod z granicą faz ciecz|ciecz pomiędzy nimi, przy czym sonda znajdowała się w fazie wodnej, natomiast Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$) w organicznej, co zostało potwierdzone poprzez wykonanie voltamperometrii cyklicznej na obu elektrodach. Kształt voltamperogramów był podobny do tego przedstawionego na Rys. 6. 14. Dzięki temu na sondzie możliwe było utlenianie wodoru, natomiast na dolnej elektrodzie redukcja DMRc^+ .

W takim układzie przeprowadzono obrazowanie SECM roztworu nad elektrodą Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$) zamocowaną na stałe i umieszczoną w fazie organicznej. Do sondy w fazie wodnej przyłożony był stały potencjał $0,20\ \text{V}$ odpowiadający utlenianiu wodoru w fazie wodnej, natomiast do elektrody Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$) potencjał równy $-0,18\ \text{V}$, który odpowiada redukcji DMRc^+ w fazie organicznej. Proces prowadzono w świetle lampy ksenonowej.



Rys. 6. 19 A Obraz SECM przedstawiający prąd mierzony na sondzie (I_{Tip}) przy potencjale $0,20\ \text{V}$ podczas obrazowania roztworu nad elektrodą Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$). Obrazy a i b zarejestrowane były przy przyłożonym potencjale $-0,18\ \text{V}$ do elektrody Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$), obraz c bez tego potencjału. W czasie pomiaru obrazu a układ był oświetlany za pomocą lampy ksenonowej $150\ \text{W}$, obrazy b i c zarejestrowane zostały w warunkach bez dostępu światła. Faza organiczna, w której znajdowała się elektroda Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$) zawierała $5\ \text{mmol dm}^{-3}$ DMRc i $5\ \text{mmol dm}^{-3}$ BATB . Sonda umieszczona była w wodnej fazie zawierającej $0,1\ \text{mol dm}^{-3}$ HClO_4 i $5\ \text{mmol dm}^{-3}$ LiTB . B Powiększone obrazy SECM b i c z części A. Odległość pomiędzy mikroelektrodami wynosiła $50\ \mu\text{m}$. Szybkość poruszania sondy: $50\ \mu\text{m s}^{-1}$. Pomiar prowadzono w warunkach beztlenowych.

Otrzymany obraz a na rysunku Rys. 6. 19 A pokazuje wzrost prądu utleniania H_2 rejestrowanego na sondzie podczas obrazowania obszaru nad powierzchnią Pt ($\phi = 100\ \mu\text{m}$). Wynika z tego,

że regeneracja prowadzona na mikroelektrodzie Pt umieszczonej w fazie organicznej powoduje wzrost stężenia wytwarzanego wodoru i zwiększa wydajność HER zachodzącego pod wpływem światła. W eksperymentach kontrolnych przeprowadzonych w warunkach bez dostępu światła oraz bez przyłożonego potencjału regeneracji do elektrody Pt ($\phi = 100 \mu\text{m}$, Rys. 6. 19 b), jak również z przyłożonym potencjałem (Rys. 6. 19 c) nie widać sygnału pochodzącego od wodoru. Podczas obrazowania obszaru nad drugą elektrodą nie obserwowano żadnych zmian prądu, co potwierdza, że wytwarzanie wodoru w tym układzie zachodzi na drodze chemicznej zgodnie z równaniem przedstawionym na Rys. 6. 17 B, a nie elektrochemicznie poprzez redukcję H^+ rozpuszczonych w fazie organicznej.

6.3.4. Podsumowanie

Reakcja HER zachodzi pod wpływem światła w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda z wykorzystaniem DMRC jako donora elektronu. Metody potencjometryczne i woltamperometryczne potwierdzają, że HER przebiega przy odpowiedniej polaryzacji ITIES zapewniającej przeniesienie protonów z fazy wodnej do 1,2-DCE, gdzie następnie zredukowane są do wodoru. Drugim kluczowym warunkiem niezbędnym w tej reakcji jest światło, ze względu na to, że tylko wzbudzona forma DMRC redukuje H^+ w fazie organicznej. Badania prowadzone metodą SECM wykazały, że możliwa jest elektrochemiczna regeneracja DMRC, która poprawia wydajność HER prowadzonego na ITIES, a tym samym zapewnia ciągłość prowadzonego procesu.

Bibliografia

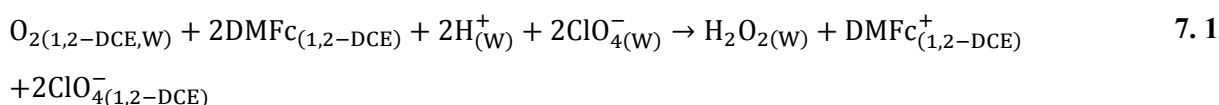
- [1] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojejj, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15163–15171.
- [2] I. Hatay, B. Su, F. Li, R. Partovi-Nia, H. Vruble, X. Hu, M. Ersoz, H. H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 5139–5142.
- [3] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2918–2919.
- [4] Y. Cai, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 9829–9833.
- [5] C. Iñiguez, R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, J.-P. Magnin, S. Kiyota, *ECS Trans.* **2011**, *33*, 87–94.
- [6] S. Amemiya, A. J. Bard, F. F. Fan, M. Mirkin, P. Unwin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 95–131.
- [7] K. Eckhard, X. X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5359–5365.
- [8] D. J. G. Ives, J. G. J., (Red.), *Reference Electrodes: Theory and Practice*, Academic Press, Nowy Jork i Londyn, **1961**.
- [9] P. W. Atkins, J. de Paulia, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [10] S. A. Khan, S. Duraiswamy, *Lab Chip* **2012**, *12*, 1807–1812.
- [11] A. F. Mazarei, O. C. Sandall, *AIChE J.* **1980**, *26*, 154–157.
- [12] A. J. Olaya, M. A. Méndez, F. Cortes-Salazar, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *644*, 60–66.
- [13] R. C. Weast, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th ed.*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1986**.
- [14] P. Luehring, A. Schumpe, *J. Chem. Eng. Data* **1989**, *34*, 250–252.
- [15] H. A. Pray, C. E. Schweickert, B. H. Minnich, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *44*, 1146–1150.
- [16] G. Sivaramprasad, M. V. Rao, *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 122–124.
- [17] J. A. Waters, G. A. Mortimer, H. E. Clements, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 174–176.
- [18] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojejj, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15163–15171.
- [19] P. Knochel, *Modern Solvents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [20] J. C. Thomas, J. E. Trend, N. A. Rakow, M. S. Wendland, R. J. Poirier, D. M. Paolucci, *Sensors (Basel)*. **2011**, *11*, 3267–80.
- [21] F. Quentel, V. Mirčeski, C. Elleouet, M. L'Her, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15553–15561.
- [22] A. J. Olaya, P. Ge, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* **2012**, *19*, 101–104.
- [23] A. Volkov, D. Deamer, D. Tanelian, V. Markin, *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*, John Wiley, Nowy Jork, **1998**.
- [24] J. Czapkiewicz, B. Czapkiewicz-Tutaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1663–1668.
- [25] S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 129–137.
- [26] P. Ge, A. J. Olaya, M. D. Scanlon, I. Hatay Patir, H. Vruble, H. H. Girault, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2308–2316.
- [27] X. Bian, M. D. Scanlon, S. Wang, L. Liao, Y. Tang, B. Liu, H. H. Girault, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3432–3441.
- [28] P. Ge, M. D. Scanlon, P. Peljo, X. Bian, H. Vubrel, A. O'Neill, J. N. Coleman, M. Cantoni, X. Hu, K. Kontturi, B. Liu, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6484–6486.
- [29] J. J. Nieminen, I. Hatay, P. Ge, M. A. Méndez, L. Murtomäki, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5548–5550.
- [30] R. P. Nia, *Electrocatalysis at Liquid-Liquid Interfaces*, Ecole Polytechnique de Lausanne, Praca doktorska, Lozanna, Szwajcaria, **2010**.
- [31] D. Stolten, *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*, John Wiley & Sons: Weinheim, Niemcy, **2010**.
- [32] R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059–5061.
- [33] A. G. Volkov, Red., *Liquid interfaces in chemical, biological, and pharmaceutical applications*, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, Basel, **2001**.
- [34] L. Rivier, T. J. Stockmann, M. A. Méndez, M. D. Scanlon, P. Peljo, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25761–25769.
- [35] L. J. Rivier, *Photoproduction of Hydrogen by Decamethylruthenocene*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Praca doktorska, Lozanna, Szwajcaria, **2017**.
- [36] L. Rivier, P. Peljo, L. A. C. Vannay, G. C. Gschwend, M. A. Méndez, C. Corminboeuf, M. D. Scanlon, H. H. Girault, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 2324–2327.
- [37] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2918–2919.
- [38] I. Hatay, P. Y. Ge, H. Vruble, X. Hu, H. H. Girault, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4246–4251.

- [39] W. Adamiak, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *643*, 82–88.
- [40] Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, F. Scholz, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 434–444.
- [41] W. Adamiak, G. Shul, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 149–152.
- [42] R. Cornut, C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 178–184.

7. Wytwarzanie nadtlenu wodoru w układach dwufazowych ciecz|ciecz

7. 1 Wytwarzanie H₂O₂ w układzie dwufazowym 1,2-DCE|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

W tym rozdziale omówiony zostanie proces wytwarzania nadtlenu wodoru na granicy faz 1,2-DCE|woda, z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów. Reakcja redukcji tlenu rozpuszczonego w obu fazach przez DMFc rozpuszczony w 1,2-DCE przebiega dwuelektronowo, z wytworzeniem H₂O₂, który ze względu na swoje hydrofilowe właściwości przechodzi samorzutnie do fazy wodnej.^[1] Źródło protonów stanowi wodny roztwór kwasu chlorowego (VII). Proces można przedstawić równaniem:



Podczas reakcji w fazie organicznej powstaje DMFc⁺, który można zredukować elektrochemicznie i tym samym zapewnić ciągłość procesu. Powstanie jonu DMFc⁺ wiąże się dodatkowo z utworzeniem nadmiarowego ładunku dodatniego w 1,2-DCE, który musi być zubożony poprzez przeniesienie jonów przez granicę faz ciecz|ciecz, np. hydrofobowych anionów z fazy wodnej do organicznej. Z tego powodu wybrano HClO₄, ponieważ aniony ClO₄⁻ łatwiej przechodzą do fazy organicznej, niż bardziej hydrofilowe jony innych kwasów nieorganicznych, takich jak: HCl, H₂SO₄, HNO₃.^[2-4] W ich przypadku utlenianiu DMFc w 1,2-DCE może towarzyszyć proces mieszany, tzn. oprócz przeniesienia anionu z fazy wodnej do organicznej, również przechodzenie kationu DMFc⁺ z 1,2-DCE do fazy wodnej, co uniemożliwia proces regeneracji.

W tym rozdziale omówiona zostanie reakcja redukcji tlenu na ITIES (równanie 7. 1), która w badanym układzie zachodzi w warunkach utrudnionych termodynamicznie, bez wcześniejszego przeniesienia protonu do fazy organicznej (w przeciwieństwie do układów opisanych wcześniej w literaturze, w których zachodzi przeniesienie protonu^[5]). Ma to miejsce wówczas, gdy $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi$ ma wyższą wartość niż $\Delta_{\text{W}}^{1,-\text{DCE}}\varphi_{\text{H}^{+}}^{\circ} = -0,55 \text{ V}^{[6]}$. W badanym układzie różnica potencjałów Galvaniego ($\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi$) zależy od wspólnego anionu rozpuszczonego w obu fazach. W tym przypadku jest to ClO₄⁻, którego stężenie w fazie wodnej i organicznej było równe i wynosiło 0,1 mol dm⁻³. Standardowy potencjał przeniesienia jonu ClO₄⁻ ($\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi_{\text{ClO}_{4}^{-}}^{\circ}$) wynosi 0,177 V^[7]. Przyjmując, że aktywność anionu w obu fazach jest taka sama, można wyznaczyć $\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi$ z równania:

$$\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi = \Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi_{\text{ClO}_{4}^{-}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{ClO}_{4}^{-}(1,2-\text{DCE})}}{a_{\text{ClO}_{4}^{-}(\text{W})}} \quad 7.2$$

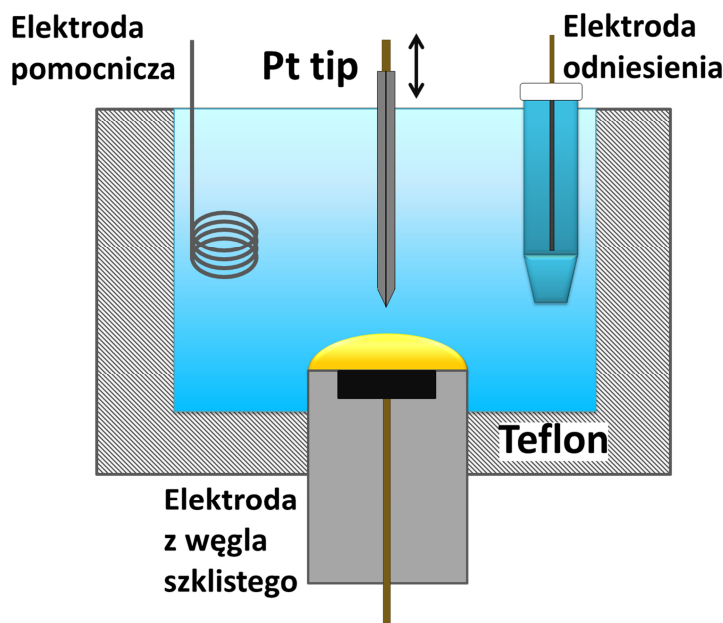
Po uproszczeniu otrzymujemy zależność:

$$\Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi = \Delta_{\text{W}}^{1,2-\text{DCE}}\varphi_{\text{ClO}_{4}^{-}}^{\circ} = 0,177 \text{ V} \quad 7.3$$

Najpierw przeprowadzono badania mechanizmu przeniesienia anionów przez granicę faz z wykorzystaniem elektrody GC z naniesioną kroplą fazy organicznej za pomocą metod woltamperometrycznych^[4] oraz metody SECM, celem określenia mechanizmu zobojętniania dodatniego ładunku wytworzonego podczas utlenienia DMFc. Następnie przeprowadzono oznaczenie wytworzonego H_2O_2 : kolorymetrycznie^[8,9], woltamperometrycznie, enzymatycznie^[8,10-14] z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis oraz metody SECM^[15,16] (w celu lokalnego oznaczenia produktu w pobliżu ITIES). Na samym końcu przeprowadzono proces regeneracji DMFc. Eksperymenty te wykonano z wykorzystaniem dwóch mikroelektrod umiejscowionych naprzeciwko siebie po obu stronach granicy faz ciecz|ciecz.

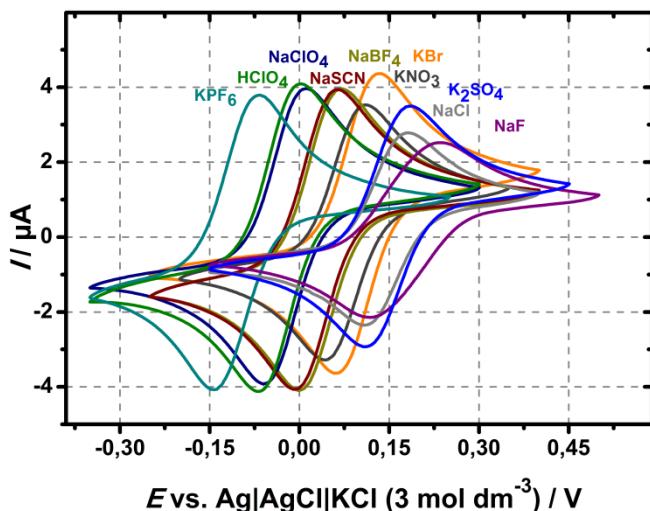
7.1.1 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz 1,2-DCE|woda

Badanie reakcji przeniesienia jonu przez ITIES jest ważne z punktu widzenia mechanizmu wytwarzania H_2O_2 . W tym celu zastosowano woltamperometrię cykliczną z wykorzystaniem elektrody pracującej wykonanej z GC ($\phi = 2$ mm), na którą naniesiono 2 μ l roztworu DMFc (o stężeniu 1 mmol dm^{-3}) i $THxAClO_4$ (elektrolit podstawowy o stężeniu 0,1 mol dm^{-3}) w 1,2-DCE. Taką elektrodę zanurzano w roztworach wodnych, zawierających różne sole nieorganiczne o stężeniu 0,1 mol cm^{-3} . Elektroda odniesienia ($Ag|AgCl|3$ mol dm^{-3} KCl) oraz pomocnicza (drut Pt) również zostały umieszczone w roztworze wodnym (Rys. 7. 1).



Rys. 7. 1 Schemat elektrochemicznego naczynia używanego w pomiarach woltamperometrycznych oraz metodzie SECM z wykorzystaniem elektrody GC zmodyfikowanej kroplą rozpuszczalnika organicznego.

Anodowe i katodowe piki na woltamperogramach przedstawionych na Rys. 7. 2 pochodzą od odwracalnego jednoelektronowego procesu redoks $DMFc^+/DMFc$. Potencjał formalny procesu zależy od rodzaju anionu występującego w fazie wodnej i jest niższy dla bardziej hydrofobowych anionów, takich jak: ClO_4^- czy PF_6^- .

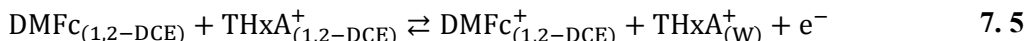


Rys. 7. 2 Woltamperogramy cykliczne obrazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał piku zarejestrowane z wykorzystaniem elektrody GC pokrytej 2 μl kroplą 1,2-DCE zawierającego 1 mmol dm^{-3} DMFc oraz THxAClO_4 jako elektrolit podstawowy o stężeniu 0,1 mol dm^{-3} . Elektroda GC zanurzona była w 0,1 mol dm^{-3} roztworach soli elektrolitów zawierających różne aniony: PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , BF_4^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- . Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

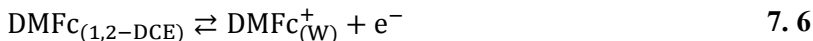
W celu zachowania elektroobojętności fazy organicznej, zachodzić może przeniesienie anionów przez granicę faz ciecz|ciecz:



lub przeniesienie kationów z roztworu 1,2-DCE do fazy wodnej:



Możliwe jest również przejście wytworzonego kationu DMFc^+ z fazy organicznej do wodnej:

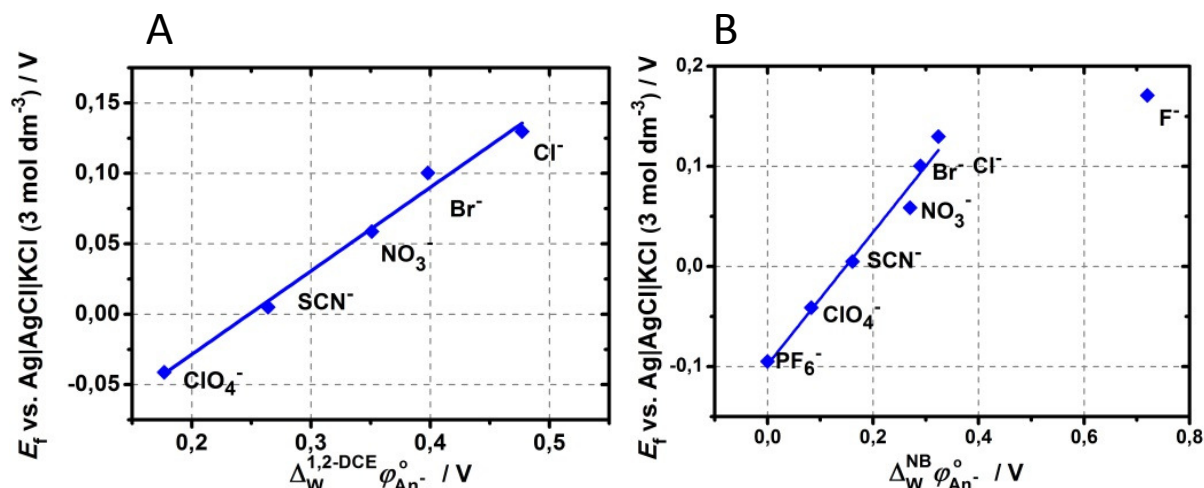


W przypadku mechanizmu przeniesienia anionu z fazy wodnej do organicznej, potencjał formalny, E_f , jest opisany zależnością typu Nernsta: ^[4]

$$E_f = E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0 + \Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{An}^-(w)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{DMFc}}^*}{2} \quad 7.7$$

gdzie $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ to standardowy potencjał przeniesienia anionów z fazy wodnej do organicznej, $c_{\text{An}^-(w)}$ stężenie anionów w fazie wodnej oraz c_{DMFc}^* - stężenie DMFc w 1,2-DCE. W przypadku reakcji 7. 4 zależność E_f w funkcji $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ powinna mieć nachylenie równe jedności. Natomiast gdyby zachodziły procesy opisane równaniami (7. 5) czy (7. 6) nachylenie takiej zależności powinno wynosić zero. Równanie 7. 7 uwzględnia również zależność E_f od stężenia anionów w fazie wodnej, której nachylenie dla procesu opisanego równaniem 7. 4 powinno wynosić -59 mV na dekadę, natomiast w przypadku procesów opisanych równaniami 7. 5 i 7. 6 nachylenie powinno wynosić 0.

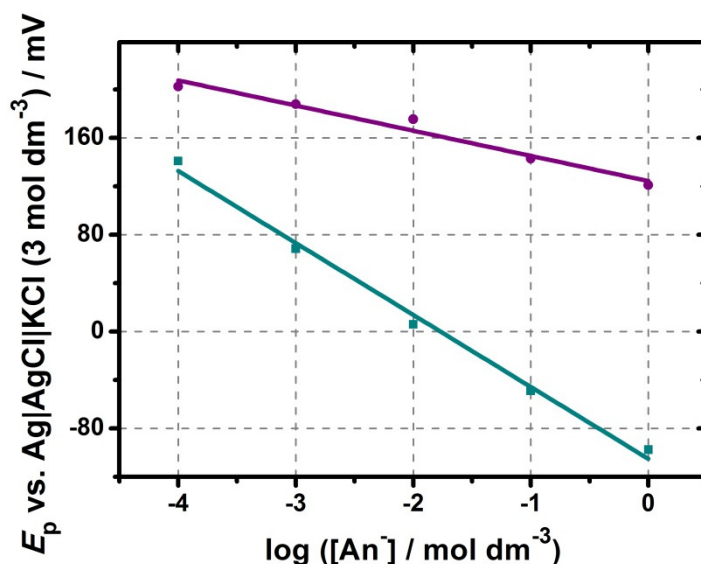
W celu potwierdzenia mechanizmu przeniesienia anionu sporządzono zależności E_f od $\Delta_W^{1,2\text{-DCE}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ ^[4] (Rys. 7. 3) i $\Delta_W^{\text{NB}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ ^[4,17] (Rys. 7. 3 B, ze względu na większą liczbę danych literaturowych dla NB).



Rys. 7. 3 Zależność potencjału formalnego wyznaczonego z krzywych cyklicznych (Rys. 7. 2), E_f , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz: **A** woda|1,2-DCE, $\Delta_W^{1,2-DCE} \varphi_{An^-}^0$ lub **B** woda|NB, $\Delta_W^{NB} \varphi_{An^-}^0$ dla elektrody GC pokrytej kroplą 1,2-DCE. Nachylenie krzywej wynosi odpowiednio w przypadku wykresu **A**: 0,60 i **B**: 0,66. Wykorzystano literaturowe wartości $\Delta_W^{1,2-DCE} \varphi_{An^-}^0$ oraz $\Delta_W^{NB} \varphi_{An^-}^0$. [4,17]

Nachylenie krzywych (Rys. 7. 3 A i B) wynosi odpowiednio 0,60 i 0,66, co wskazuje na mieszany charakter reakcji zobojętniania utworzonego dodatniego ładunku w fazie organicznej: na drodze trzech procesów opisanych równaniami: 7. 4, 7. 5 i 7. 6.

Nachylenie E_p (potencjał piku wyznaczony woltamperometrią fali prostokątnej) od logarytmu ze stężenia anionów w fazie wodnej (Rys. 7. 4) dla ClO_4^- wynosi -59 mV na dekadę, co wskazuje na przebieg procesu opisanego równaniem 7. 4.



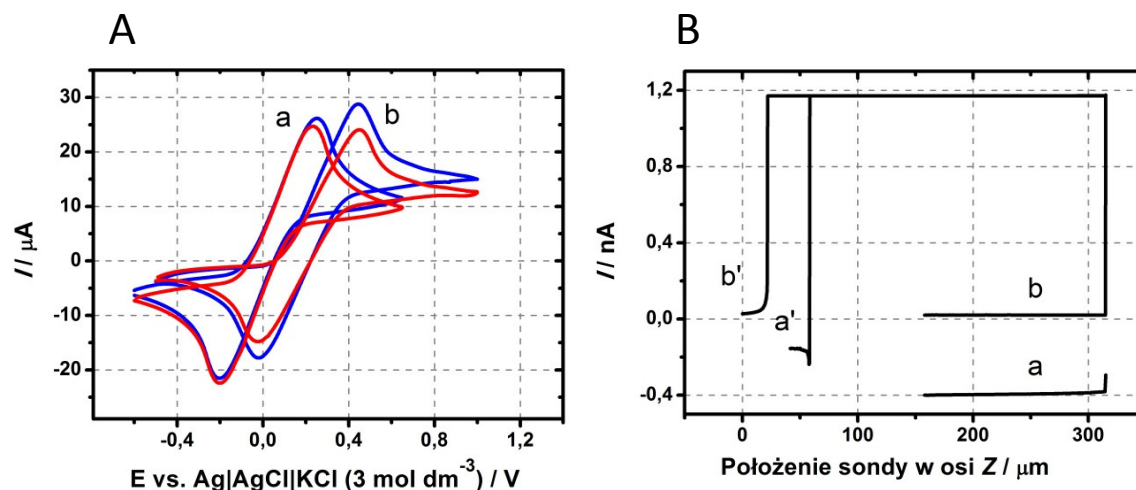
Rys. 7. 4 Zależność potencjału piku, E_p , wyznaczonego metodą SWV dla pary redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$ od logarytmu ze stężenia soli elektrolitu podstawowego w fazie wodnej zawierającej ClO_4^- (krzywa morska) lub Cl^- (krzywa fioletowa). Parametry pomiaru woltamperometrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.

Dodatkowo przejście jonów THxA^+ przez ITIES można wykluczyć ze względu na dużą różnicę standardowego potencjału przeniesienia jonów $\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{THxA}^+}^0 = 0,470 \text{ V}^{[18]}$ i $\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{ClO}_4^-}^0 = 0,177 \text{ V}^{[7]}$, co termodynamicznie faworyzuje proces przeniesienia przez ITIES anionów ClO_4^- .

W przypadku wodnego roztworu Cl^- , nachylenie -21 mV na dekadę świadczy o mieszanym mechanizmie reakcji przeniesienia jonów, która może zachodzić na drodze trzech procesów opisanych w równaniach: 7. 4, 7. 5 i 7. 6. Również podobna wartość standardowego potencjału przeniesienia chlorków $\Delta_{\text{W}}^{1,2\text{-DCE}}\varphi_{\text{Cl}^-}^0 = 0,477 \text{ V}$ do wartości dla jonów THxA^+ może tę hipotezę potwierdzać.

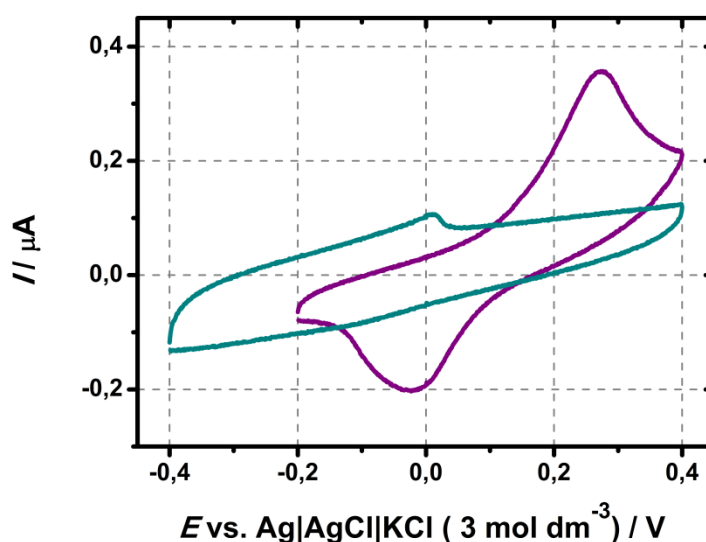
Na woltamperogramach cyklicznych (Rys. 7. 5 A, a) zarejestrowanych dla elektrody zanurzonej do wodnego roztworu zawierającego ClO_4^- widać, że prąd w 1-wszym i 2-gim cyklu pomiaru nie różni się znacząco. Świadczy to o tym, że stężenie substancji elektroaktywnej (DMFc) w kropli nie zmienia się, co wyklucza w przypadku jonów ClO_4^- mechanizm zobojętnienia dodatniego ładunku w fazie organicznej na drodze reakcji 7. 6. Z drugiej strony w przypadku bardziej hydrofilowych anionów (Cl^- , Rys. 7. 5 A, b), obserwuje się znaczny spadek prądu w drugim cyklu, co może świadczyć o tym, że część jonów DMFc^+ przechodzi do fazy wodnej zgodnie z równaniem 7. 6.

W celu oznaczenia kationu DMFc^+ w fazie wodnej, który mógłby przejść z kropli 1,2-DCE, zastosowano technikę SECM (schemat naczynia pomiarowego przedstawiony jest na Rys. 7. 1).^[19] Mikroelektrodę Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$, użyta jako sonda - tip) umieszczono nad kroplą organiczną naniesioną na elektrodę GC. Początkowo wykonano krzywą zbliżeniową do kropli organicznej umieszczonej na elektrodzie GC przy stałym potencjale wynoszącym $0,2 \text{ V}$, (przy którym DMFc ulega utlenieniu w 1,2-DCE) w wodnym roztworze ClO_4^- (krzywa a na Rys. 7. 5 B) lub Cl^- (krzywa b na Rys. 7. 5 B). Nagły wzrost prądu powyżej $300 \mu\text{m}$ świadczy o przejściu elektrody przez ITIES i utlenianiu DMFc w 1,2-DCE. Następnie sondę wysunięto z fazy organicznej (we wnętrzu fazy organicznej prąd wynosił około $1,2 \text{ nA}$), aż mierzony prąd spadł (wyjście z kropli do fazy wodnej). Wówczas oddalono ją jeszcze o $20 \mu\text{m}$, tak aby odległość sondy od ITIES była stała zarówno dla ClO_4^- (krzywa a na Rys. 7. 5 B), jak i Cl^- (krzywa b' na Rys. 7. 5 B). Różnica pomiędzy punktem wejścia sondy do fazy organicznej a wyjścia wynosiła około $300 \mu\text{m}$, co jest spowodowane tym, że ITIES ulega odkształceniu wskutek oddziaływania z platynową elektrodą (rozdział 6.3). Dysk Pt otoczony jest hydrofilowym szkłem, które odpycha od siebie fazę organiczną, odkształcając ITIES. Po przebiciu się sondy do wnętrza kropli znajduje się ona już na pewnej głębokości (w tym przypadku około $300 \mu\text{m}$) wewnątrz 1,2-DCE.



Rys. 7. 5 **A** Woltamperogramy cykliczne (1-wszy cykl: krzywa niebieska i 2-gi cykl: krzywa czerwona cykl) wykonane na elektrodzie z GC pokrytej 30 μl kroplą 1,2-DCE zawierającego 5 mmol mol dm^{-3} DMFc i 0,1 mol dm^{-3} ThxAClO₄. Elektroda GC zanurzona była w 0,1 mol dm^{-3} roztworze NaClO₄ (a) lub NaCl (b). Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} . **B** Krzywe zbliżeniowe (a, b) wykonane za pomocą mikroelektrody Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$, potencjał sondy wynosił 0,2 V) do elektrody GC (szczegóły w Rys. 7. 5 A) zanurzonej w 0,1 mol dm^{-3} roztworze NaClO₄ (a) lub NaCl (b). Krzywe (a', b') zarejestrowane w tym samym układzie obrazujące prąd mierzony na sondzie podczas oddalania się jej od elektrody GC. Szybkość poruszania się sondy 1 $\mu\text{m s}^{-1}$.

Do elektrody GC, przez 100 sekund przykładany był potencjał 0,6 V (w celu utlenienia DMFc), natomiast do sondy znajdującej się w fazie wodnej (20 μm nad kroplą fazy organicznej), przyłożony był potencjał -0,6 V, przy którym następuje redukcja kationu DMFc⁺ w fazie wodnej i osadzenie stałego DMFc na powierzchni Pt. Następnie zarejestrowano woltamperogram cykliczny na sondzie w układzie z wodnym roztworem ClO₄⁻ (krzywa morska na Rys. 7. 6) lub Cl⁻ (krzywa fioletowa na Rys. 7. 6).



Rys. 7. 6 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$), zanurzonej w 0,1 mol dm^{-3} roztworze NaClO₄ (krzywa morska) lub NaCl (krzywa fioletowa) po 100 sekundach osadzania DMFc na jej powierzchni. Mikroelektroda Pt umieszczona była w odległości 20 μm od kropli naniesionej na elektrodę GC (jak na schemacie w Rys. 7. 1). Elektroda GC pokryta była 30 μl kroplą 1,2-DCE zawierającego 5 mmol mol dm^{-3} DMFc i 0,1 mol dm^{-3} THxAClO₄. Szybkość polaryzacji wynosiła 15 V s^{-1} . Parametry osadzania DMFc na sondzie: do elektrody GC przyłożony był potencjał: 0,6 V (utlenianie DMFc w fazie organicznej), do sondy Pt: -0,6 V (redukcja jonu DMFc⁺ w fazie wodnej).

W roztworze Cl^- obserwuje się dużo wyższy prąd od utlenienia stałego $\text{DMFc}^{[20]}$ niż w roztworze ClO_4^- . Ponadto w przypadku Cl^- pik ma przebieg charakterystyczny dla procesów kontrolowanych dyfuzją, najprawdopodobniej ze względu na lepszą rozpuszczalność DMFc^+ niż jego formy zredukowanej w wodzie.^[21] Dla wolniejszych szybkości polaryzacji widoczny był jedynie pik anodowy.

W przybliżeniu można oszacować stężenie DMFc^+ (C^0) w fazie wodnej znajdującej się pomiędzy ITIES a powierzchnią mikroelektrody Pt wykorzystując poniższe równanie:^[22]

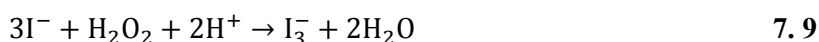
$$C^0 = \frac{Q}{4nFDrt} \quad 7.8$$

gdzie Q to ładunek anodowy wyznaczony z pola powierzchni pod pikiem woltamperogramów cyklicznych (z Rys. 7. 6), n – liczba moli elektronów biorących udział w procesie redoks, $D = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ to współczynnik dyfuzji DMFc^+ (wartość dla dichlorometanu^[23]), r - promień sondy, t - czas elektrolizy.^[22] Wartość wyznaczonego stężenia DMFc^+ w roztworze ClO_4^- ($C^0 = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$) jest prawie o 1 rząd mniejsza niż w roztworze Cl^- ($C^0 = 1,1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$).

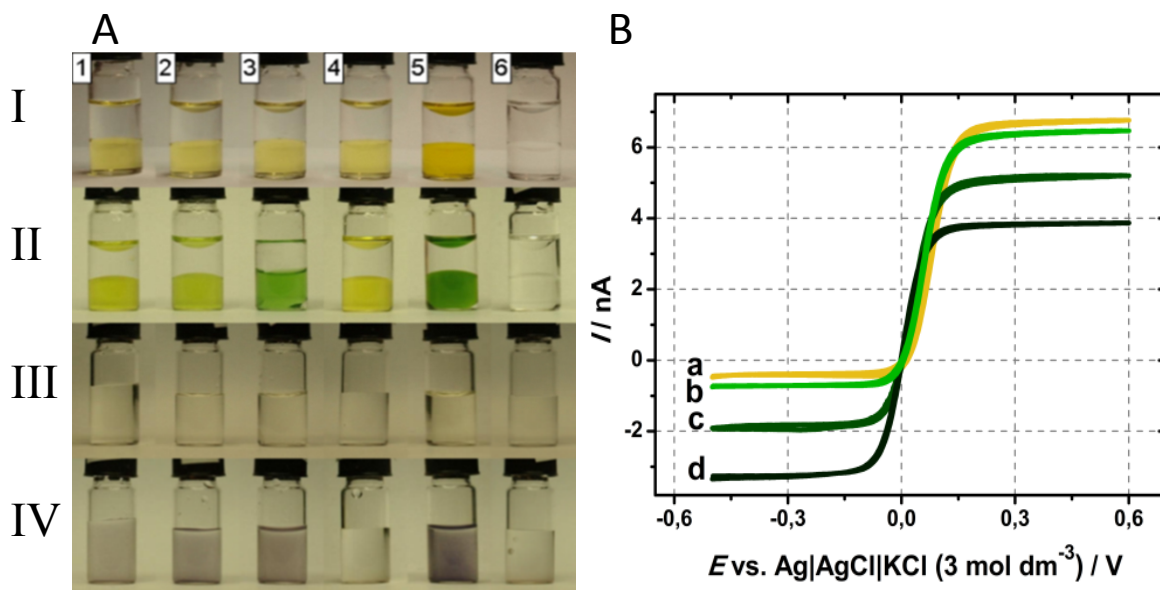
Podsumowując, powyższe wyniki pokazują, że utlenianiu DMFc w 1,2-DCE będącym w kontakcie z wodnym roztworem ClO_4^- towarzyszy przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej.

7.1.2 Kolorymetryczne oraz woltamperometryczne badanie wytwarzania H_2O_2

Wytwarzanie H_2O_2 badano w układzie, w którym granica faz 1,2-DCE|woda spolaryzowana została przez obecność jonu ClO_4^- w obu fazach. Proces prowadzono w warunkach atmosferycznych. Świeży roztwór DMFc w 1,2-DCE jest barwy żółtej, natomiast po utlenieniu zmienia zabarwienie na zielony, co jest związane z obecnością utworzonych jonów DMFc^+ .^[1,5] Taka zmiana koloru widoczna jest na zdjęciach układów dwufazowych (Rys. 7. 7 A, wiersz I: mieszaniny dwufazowe tuż po przygotowaniu; wiersz II: po 24 godz. dwufazowej reakcji) dla roztworów o różnym stężeniu protonów w fazie wodnej i DMFc w 1,2-DCE. Z kolei na zdjęciach w wierszu IV widoczne jest fioletowe zabarwienie, które jest bardziej intensywne przy większym stężeniu protonów i DMFc w badanych układach. Zabarwienie to pochodzi od kompleksu skrobi z I_3^- , który powstaje w reakcji KI ze świeżo wytworzonym na granicy faz 1,2_DCE|woda - H_2O_2 , zgodnie z równaniem reakcji:^[1]



Te wyniki wskazują, że zmiana stężenia DMFc czy H^+ ma podobny wpływ na szybkość powstawania H_2O_2 na ITIES. Eksperymenty kontrolne z roztworem NaClO_4 (Rys. 7. 7A, kolumna 4) oraz bez DMFc (Rys. 7. 7 A, kolumna 6) pokazują, że zarówno donor elektronów jak i protony biorą udział w procesie tworzenia H_2O_2 w badanym układzie. Jednakże proces jest wolniejszy niż dla układu, gdzie reakcja przebiega homogenicznie pomiędzy O_2 , H^+ i DMFc rozpuszczonymi w 1,2-DCE.^[24]



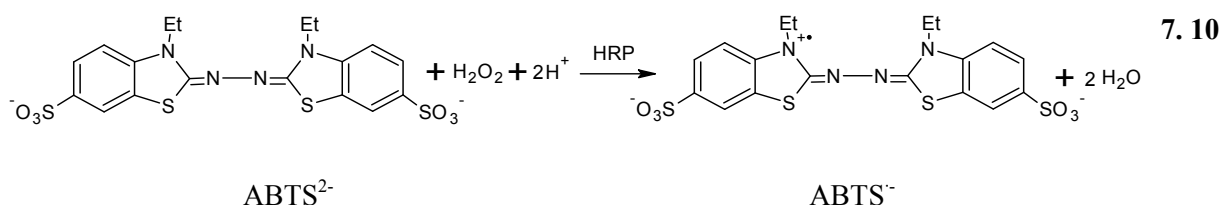
Rys. 7. 7 A Zdjęcia obrazujące przebieg dwufazowego procesu wytwarzania H_2O_2 . Zdjęcia zrobiono tuż po przygotowaniu mieszanin dwufazowych (wiersz I) oraz po 24 godz. dwufazowej reakcji (wiersz II), następnie fazę wodną pobrano z fiolek (widocznych w wierszu II) i dodano 1 ml roztworu KI o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (wiersz III), po czym dodatkowo dodano $100 \mu\text{l}$ 10% wodnego roztworu skrobi (wiersz IV). Górna faza (wiersz I i II) zawiera: wodny roztwór HClO_4 (o stężeniu w poszczególnych fiolkach: 1 – $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; 2 – $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; 3, 5, 6 – $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) lub $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ (fiolka 4, kontrolna próba). Dolna faza (wiersz I i II) zawierała roztwór $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ThxAClO}_4$ w 1,2-DCE o różnym stężeniu DMFc (1, 2, 3, 4: 5 mmol dm^{-3} ; 5: 50 mmol dm^{-3} ; 6 – bez DMFc). Dwie fazy podczas procesu były mieszane ze sobą na mieszadło magnetycznym z szybkością obrotów 500 na min. **B** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w fazie organicznej na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 10 \mu\text{m}$) zanurzonej do: świeżo przygotowanego roztworu $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ THxAClO}_4$ w 1,2-DCE (a) oraz po 24 godz. dwufazowej reakcji z wodnym roztworem HClO_4 o stężeniu: $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (b); $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (c), $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (d) prowadzonej w warunkach tlenowych. Szybkość polaryzacji wynosiła 20 mV s^{-1} .

Rola protonów w reakcji powstawania H_2O_2 na ITIES (równanie 7. 1) została potwierdzona za pomocą woltamperometrii cyklicznej zarejestrowanej na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 10 \mu\text{m}$) w fazie organicznej po 24 godz. dwufazowej reakcji (Rys. 7. 7 B). Prąd katodowy pochodzący od redukcji utlenionej formy DMFc rośnie wraz ze wzrostem stężenia H^+ w fazie wodnej, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami kolorymetrycznymi.

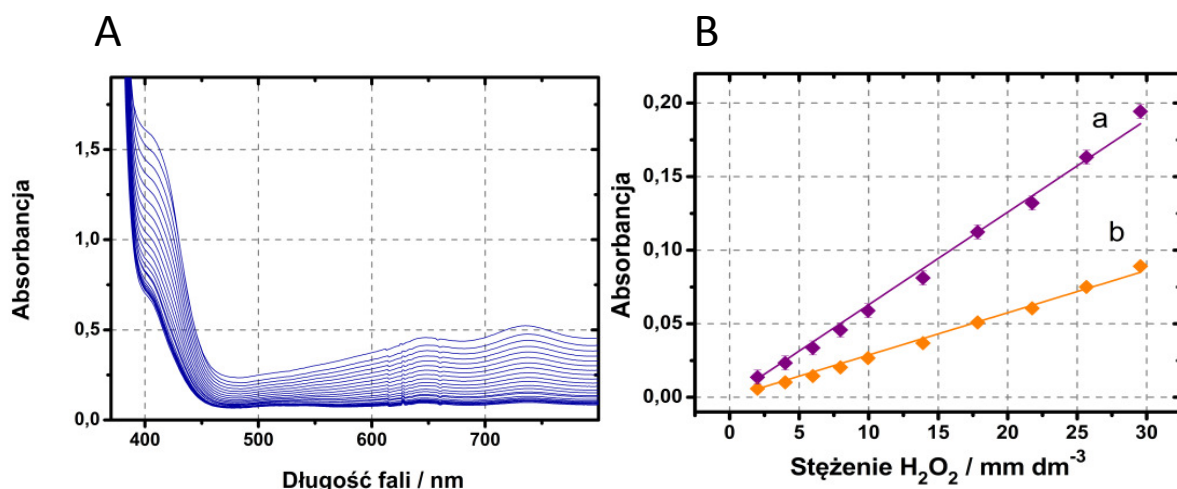
7.1.3 Enzymatyczne badanie wytwarzania H_2O_2 prowadzone za pomocą spektroskopii

UV-Vis

Stężenie wytworzonego H_2O_2 na ITIES było określane za pomocą spektroskopii UV-Vis w fazie wodnej, pobranej z układu dwufazowego po 24 godz. reakcji. W tym celu zastosowano enzym peroksydazę chrzanową (*ang.* HorseRadish Peroxidase, HRP), który katalizuje redukcję H_2O_2 do wody w obecności mediatora ABTS^{2-} (równanie 7.10).^[25]



Zredukowana forma mediatora: ABTS^- wykazuje charakterystyczne pasma absorpcji przy długości fal: 416 nm i 736 nm w pH 7 (Rys. 7. 8 A). Na podstawie zmierzonych widm absorpcji wykonano krzywą kalibracyjną (Rys. 7. 8 B) dla zakresu stężeń od 0 do 30 mmol dm^{-3} H_2O_2 .



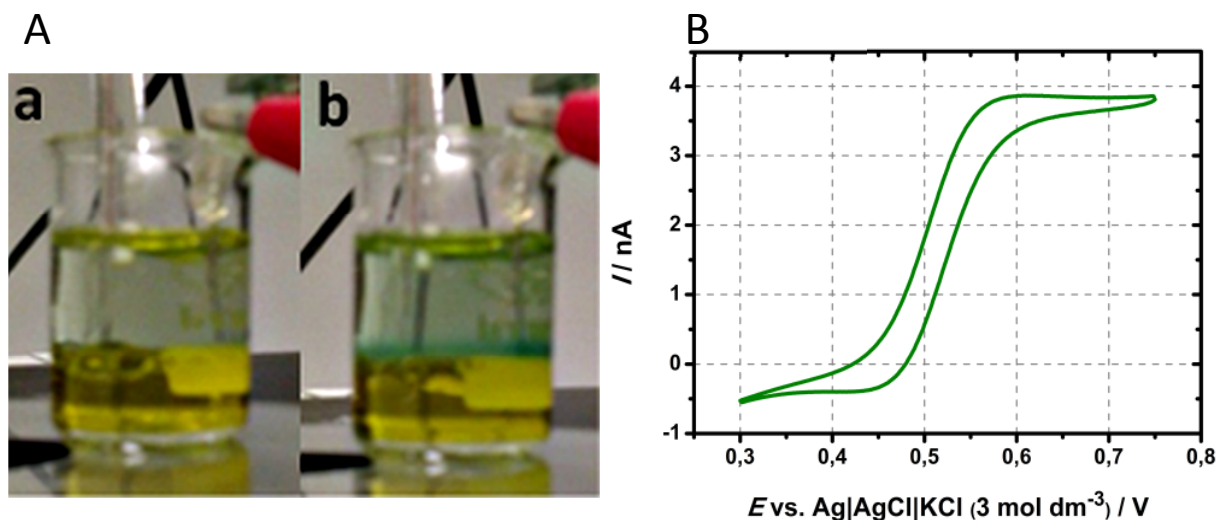
Rys. 7. 8 A Widma zarejestrowane metodą spektroskopii UV-Vis dla wodnego roztworu powstałego po zmieszaniu 1,4 ml roztworu buforu fosforanowego ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 7) zawierającego HRP ($0,5 \text{ g dm}^{-3}$) + $(\text{NH}_4)_2\text{ABTS}$ ($1,82 \text{ mmol dm}^{-3}$) z $0,6 \text{ ml HClO}_4$ o stężeniu $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ dla różnych stężeń H_2O_2 (zakres od 0 – 74 mmol dm^{-3}). Widma rejestrowano po 60 s od dodania H_2O_2 . **B** Krzywe kalibracyjne przedstawiające zależność absorbancji od stężenia H_2O_2 dla długości fali $\lambda = 416 \text{ nm}$ (a) i $\lambda = 736 \text{ nm}$ (b). Nachylenie krzywych a: $6293,55 \text{ dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$) i b: $2875,03 \text{ dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$).

Następnie, oznaczono stężenie H_2O_2 w fazie wodnej po 24 godz. dwufazowej reakcji prowadzonej w szklanych fiolkach (o średnicy wynoszącej około 1,3 cm), w warunkach atmosferycznych z mieszaniem za pomocą mieszadła magnetycznego. Reakcję prowadzono z wykorzystaniem: 1,5 ml roztworu DMFc o stężeniu $0,5$ lub 5 mmol dm^{-3} z $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ THxAClO_4 w 1,2-DCE oraz 1,5 ml wodnego roztworu HClO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Po 24 godz. pobrano 0,6 ml fazy wodnej z fiolek poreakcyjnych i po zmieszaniu z 1,4 ml roztworu buforu fosforanowego zawierającego HRP i $(\text{NH}_4)_2\text{ABTS}$ (te same stężenia co na Rys. 7. 8) oznaczono stężenie H_2O_2 , które wyniosło $15 \mu\text{mol dm}^{-3}$ i $81 \mu\text{mol dm}^{-3}$ dla roztworu o niższym i wyższym stężeniu DMFc. Obie wartości są niższe od tych zmierzonych dla układów, w których następuje przeniesienie H^+ przez ITIES, dla których reakcja tworzenia H_2O_2 zachodzi szybciej. ^[1]

7.1.4 Enzymatyczne badanie wytwarzania H_2O_2 prowadzone za pomocą metody SECM

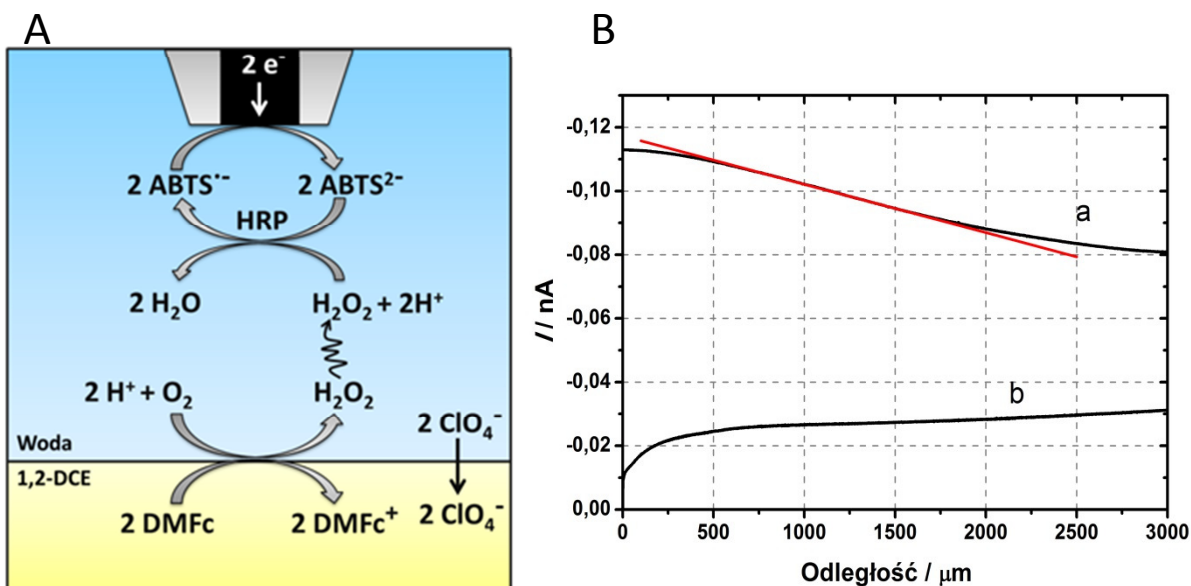
Zmiana barwy mediatora ABTS^{2-} pod wpływem H_2O_2 wytwarzanego na ITIES może być również obserwowana w warunkach stacjonarnych w układzie dwufazowym (zdjęcie przedstawione na Rys. 7. 9 A). Przed eksperymentem faza wodna (Rys. 7. 9 A, a) ma zabarwienie jasno zielone, które może być spowodowane bezpośrednim utlenieniem mediatora przez atmosferyczny O_2 . Po 30 min. dwufazowej reakcji obserwuje się intensywny zielony kolor w pobliżu granicy faz ciecz|ciecz (Rys. 7. 9 A, b). To wskazuje, że enzym HRP jest nadal aktywny nawet w roztworze o pH 1 i w kontakcie z fazą organiczną. W próbie kontrolnej przeprowadzonej bez enzymu w fazie wodnej

nie zaobserwowano zwiększenia intensywności zabarwienia, co wyklucza hipotezę o bezpośrednim utlenianiu ABTS^{2-} przez DMFc^+ .



Rys. 7. 9 A Zdjęcia dwufazowego układu zawierającego: faza organiczna (dolna) - 50 mol dm^{-3} DMFc i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ THxAClO_4 w 1,2-DCE; faza wodna (górną) - $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ HRP i $1,82 \text{ mmol dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{ABTS}$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 . Zdjęcia wykonano natychmiast po dodaniu obu roztworów do zlewki (a) oraz po 30 min. (b). **B** Woltamperogram cykliczny zarejestrowany na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$), wykorzystanej jako sonda w metodzie SECM, w fazie wodnej z części A (a). Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

Wytwarzanie H_2O_2 na ITIES było również śledzone za pomocą metody SECM (w układzie z Rys. 7. 9 A). Do mikroelektrody Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$) przyłożono stały potencjał $0,35 \text{ V}$ (patrz woltamperogram cykliczny Rys. 7. 9 B) przy którym zachodzi redukcja $\text{ABTS}^{\cdot-}$ wytworzonego na granicy faz ciecz|ciecz przez świeżo powstały H_2O_2 pod wpływem HRP zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 7. 10 A. Następnie zarejestrowano krzywe zbliżeniowe do ITIES dla układu z HRP (Rys. 7. 10 B, a) oraz krzywą kontrolną bez enzymu (Rys. 7. 10 B, b). W pierwszym przypadku obserwuje się wzrost prądu katodowego wraz ze zbliżaniem się sondy do granicy faz ciecz|ciecz, co potwierdza obecność H_2O_2 . W drugim natomiast nie zaobserwowano sygnału od $\text{ABTS}^{\cdot-}$ (wzrostu katodowego prądu przy ITIES), co również potwierdza, że ABTS^{2-} nie jest utleniany bezpośrednio przez DMFc^+ . Biorąc pod uwagę, że reakcja enzymatyczna z HRP jest bardzo szybka (szybkość reakcji równa $10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)^[26] i powstały H_2O_2 jest natychmiastowo zredukowany do wody, z krzywej zbliżeniowej do ITIES można wyznaczyć pośrednio strumień H_2O_2 . Rodnik $\text{ABTS}^{\cdot-}$ powstaje bezpośrednio na granicy faz 1,2-DCE|woda i następnie dyfunduje liniowo w głąb fazy wodnej z taką samą szybkością, z jaką jest wytwarzany w stacjonarnych warunkach.



Rys. 7. 10 A Schemat enzymatycznej detekcji H₂O₂, wytwarzanego na granicy faz ciecz|ciecz, przeprowadzonej w układzie dwufazowym (z Rys. 7. 9) metodą SECM. B Krzywe zbliżeniowe do granicy faz ciecz|ciecz zmierzone dla układu (z Rys. 7. 9, oraz schematu A) zarejestrowane w obecności HRP (a) i bez dodatku enzymu (b). Potencjał sondy (Pt, $\phi = 25 \mu\text{m}$) wynosił 0,35 V a jej szybkość poruszania $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

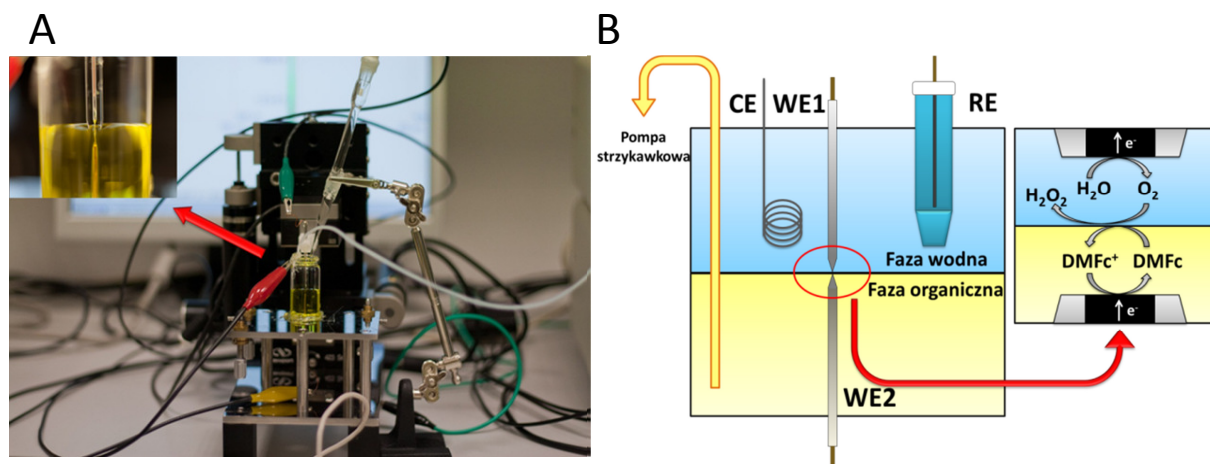
Gradient stężenia rodnika ABTS^{•-} jest proporcjonalny do jego strumienia zgodnie z pierwszym prawem Ficka. Nachylenie krzywej zbliżeniowej (Rys. 7. 10 B, a) wyznaczone dla odległości większej niż 10 promieni mikroelektrody Pt (aby wyeliminować efekt sprzężenia zwrotnego^[16] pochodzący od granicy faz ciecz|ciecz) wyniosło 152 pA cm^{-1} . Jest ono proporcjonalne do gradientu stężenia ABTS^{•-} oraz jego strumienia $J_{\text{ABTS}^{\bullet-}}$ wynoszącego $3,15 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, zgodnie z równaniem:

$$J_{\text{ABTS}^{\bullet-}} = \left(\frac{\partial i}{\partial z}\right) \left(\frac{1}{4nFr}\right) \quad 7.11$$

gdzie *i* to prąd a *z* to odległość sondy od ITIES. Uwzględniając stechiometrię procesu Rys. 7. 10 A) wyznaczono również strumień H₂O₂, który stanowi połowę strumienia ABTS^{•-} i wynosi: $1,58 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

7.1.5 Badanie regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM

Wytwarzanie H₂O₂ zachodzi wyłącznie wtedy, gdy wszystkie substraty (O₂, DMFc, H⁺) reakcji spotkają się jednocześnie na granicy faz 1,2-DCE|woda. Dlatego też regeneracja donora elektronu w pobliżu granicy faz ciecz|ciecz poprzez jego elektrochemiczną redukcję powinna zwiększyć wydajność tego procesu. W tym celu wykorzystano skaningowy mikroskop elektrochemiczny z dwoma mikroelektrodami ($\phi = 100 \mu\text{m}$), położonymi naprzeciwko siebie po obu stronach granicy faz ciecz|ciecz (Rys. 7. 11).

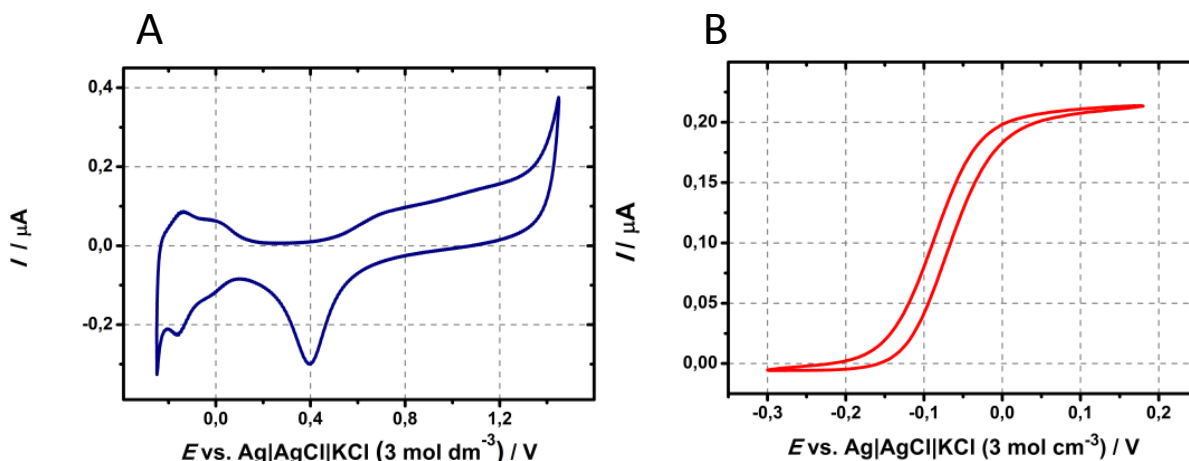


Rys. 7. 11 **A** Zdjęcia eksperymentalnego układu z dwoma mikroelektrodami umiejscowionymi przy granicy faz ciecz|ciecz, wykorzystanego do elektrochemicznej regeneracji DMFc. **B** Schemat elektrochemicznego naczynia z części **A** i procesów w nim zachodzących. Faza wodna: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$, faza organiczna: $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ DMFc}$, $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ THxAClO}_4$ w 1,2-DCE.

Precyzyjne umiejscowienie mikroelektrod w stosunku do granicy faz ciecz|ciecz jest kluczowe z punktu widzenia przeprowadzenia regeneracji DMFc. Elektroda umieszczona w fazie organicznej (WE2), została wklejona w otwór, w dnie naczynia. Natomiast elektrodę umieszczoną w fazie wodnej (WE1), przymocowano do mikropozycjonera (Rys. 7. 11). Zanim napełniono naczynie elektrochemiczne, za pomocą poziomo skierowanego mikroskopu optycznego ustalono zerową odległość między mikroelektrodami. WE1 podniesiono na znaną odległość i napełniono naczynie fazą organiczną tak, aby cała WE2 była w niej zanurzona. Wtedy dodano wodnego roztworu HClO_4 .

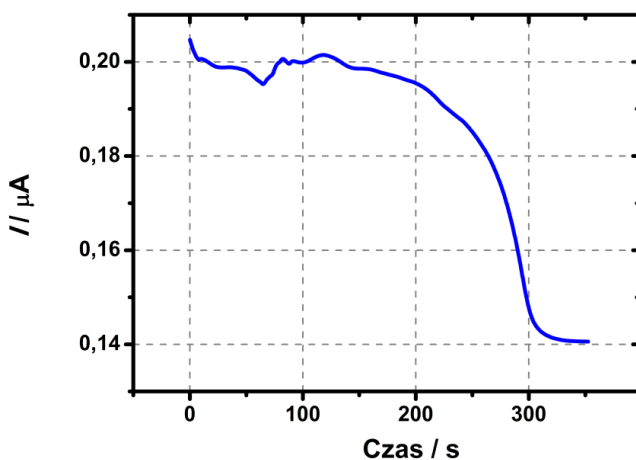
Następnie zarejestrowano krzywe woltamperometryczne na obu elektrodach (Rys. 7. 12). Woltamperogram cykliczny otrzymany na WE1 jest typowy dla Pt w środowisku kwaśnym z charakterystycznym prądem anodowym powyżej 1,4 V, pochodzącym od utleniania wody do O_2 (Rys. 7. 12 A). Na WE2 zarejestrowano sigmoidalną krzywą utlenienia DMFc w 1,2-DCE. Z potencjału połowy wysokości piku wyznaczono potencjał formalny układu redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$, który wyniósł $-0,08 \text{ V}$.

Poziom fazy organicznej regulowano z wykorzystaniem pompy strzykawkowej, do której podłączono szklaną pipetę. Jej koniec znajdował się w fazie organicznej, tym samym nadmiar tej fazy można było odpompować tak, aby granica faz ciecz|ciecz znajdowała się tuż przed WE2. Obniżająca się ze stałą szybkością granica faz ciecz|ciecz utrudnia dyfuzję DMFc do powierzchni WE2, co skutkuje zmniejszeniem się prądu rejestrowanego na tej elektrodzie (Rys. 7. 13). Odpompowywanie roztworu 1,2-DCE zostało zakończone, gdy prąd zmniejszył się do wartości $0,14 \mu\text{A}$. Utlenianie DMFc prowadzone było w warunkach prądu ograniczonego szybkością dyfuzji^[27] (potencjał WE2 wynosił $0,15 \text{ V}$). Korzystając z równania Cornut i Lefrou^[28] (rozdział 5.4 równanie 5.6) opisującego ujemne sprzężenie zwrotne w trybie FB wyznaczono odległość powierzchni WE2 od granicy faz ciecz|ciecz, która wyniosła $66 \mu\text{m}$.



Rys. 7. 12 Woltamperogramy cykliczne (2-gie cykle) zarejestrowane na elektrodzie **A**: WE1 umieszczonej w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ i **B**: WE2 umieszczonej w 1,2-DCE zawierającym $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ THxAClO}_4$. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} (**A**) i 20 mV s^{-1} (**B**).

W obliczeniach wykorzystano wartość znormalizowanego prądu mierzonego na WE2 (stosunek prądu mierzonego na końcu eksperymentu do wartości początkowej) równą 0,7 oraz pozostałe parametry, takie jak: $RG = 4$ (stosunek promienia szkła do promienia elektrody WE2), znormalizowaną heterogeniczną stałą szybkości reakcji bliską 0 (10^{-9}).

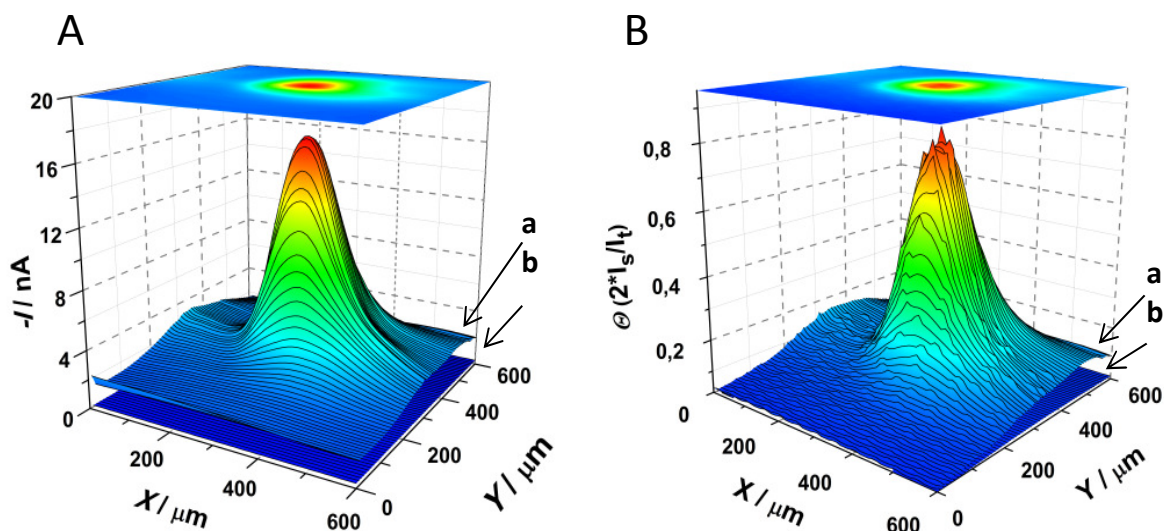


Rys. 7. 13 Zależność prądu mierzonego na elektrodzie WE2 (przy stałym potencjale równym $0,15 \text{ V}$) podczas odpompowywania fazy organicznej z naczynia elektrochemicznego przedstawionego na Rys. 7. 11.

Eksperyment ten pokazuje, że z wykorzystaniem prostej pompy strzykawkowej można precyzyjnie kontrolować poziom ITIES w naczyniu elektrochemicznym.

Następnie elektrodę WE1 zbliżono na odległość $30 \mu\text{m}$ do drugiej elektrody tak, aby ITIES znalazła się pomiędzy dwoma mikroelektrodami (Rys. 7. 11 B). Podczas zbliżania się mikroelektrody WE1 do granicy ciecz|ciecz, następowało niewielkie ugięcie granicy faz ciecz|ciecz (o około $36 \mu\text{m}$), ponieważ hydrofilowe szkło otaczające Pt nie jest dobrze zwilżalne przez hydrofobową fazę organiczną.^[29] Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na obu elektrodach miały zbliżony przebieg do tych zarejestrowanych w fazie wodnej na WE1 (Rys. 7. 12 A) i organicznej na WE2 (Rys.

7. 12 B). Obrazowanie metodą SECM prowadzono po przyłożeniu stałych potencjałów do obu elektrod. Do WE1 przyłożono potencjał 1,65 V, przy którym zachodzi utlenianie wody do O_2 .^[30] Następnie wytworzony tlen redukowany był do H_2O_2 na ITIES (równanie 7. 1), z utworzeniem kationu $DMFc^+$ w fazie organicznej w pobliżu powierzchni elektrody WE1. Powstały kation dekametyloferroceniowy redukowany na WE2 (przy stałym potencjale -0,3 V). Wyższy prąd katodowy mierzony na WE2 pochodzi od zwiększonej ilości $DMFc^+$ powstałego w reakcji tworzenia H_2O_2 , podczas obrazowania obszaru nad WE2 (Rys. 7. 14 A, a). W eksperymencie kontrolnym prowadzonym bez $DMFc$ nie widać zmian prądu (Rys. 7. 14 B, b), co dowodzi, że mierzony na WE2 prąd pochodzi od redukcji $DMFc^+$, a nierozpuszczonego O_2 w 1,2-DCE.



Rys. 7. 14 A Obraz uzyskany metodą SECM przedstawiający prąd od redukcji $DMFc^+$ zarejestrowany na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 100 \mu m$) w roztworze 1,2-DCE. $DMFc^+$ wytworzony był w reakcji dwuelektronowej redukcji tlenu zachodzącej w środowisku kwaśnym na ITIES. O_2 produkowany był miejscowo na mikroelektrodzie Pt (sonda, $\phi = 100 \mu m$) umieszczonej w fazie wodnej, która obrazowała obszar nad mikroelektrodą w fazie organicznej (a). Eksperyment kontrolny bez $DMFc$ w fazie organicznej, pozostałe parametry bez zmian (b). Szybkość poruszania sondy: $20 \mu m s^{-1}$. **B** Zależność obliczonej sprawności zbierania prądu wyznaczonej na podstawie prądu przedstawionego w części A oraz prądu zmierzonego na sondzie w funkcji jej położenia.

Przedstawione badania pokazują, że regeneracja donora elektronu umożliwia elektrokatalityczne generowanie H_2O_2 na ITIES. Wyznaczono również współczynnik wydajności, $\Theta = 2I_S/I_T$, gdzie I_S i I_T to prądy mierzone odpowiednio na elektrodach WE2 i WE1, a współczynnik 2 zastosowano, ponieważ wytwarzanie pojedynczej cząsteczki O_2 z wody jest procesem 4-elektronowym, natomiast redukcja O_2 do H_2O_2 jest procesem dwuelektronowym. Zależność Θ w funkcji położenia WE1 (Rys. 7. 14 B) ma podobny przebieg do obrazu przedstawionego na Rys. 7. 14 A.

7.1.6 Podsumowanie

W powyższym rozdziale pokazano, że H_2O_2 może być wytwarzany na granicy faz 1,2-DCE|woda, spolaryzowanej przez wspólny anion ClO_4^- rozpuszczony w obu fazach. W takich warunkach reakcja zachodzi najprawdopodobniej na ciekłej granicy fazowej. Z tego powodu

wydajność reakcji jest mniejsza niż dla procesów prowadzonych z wymuszonym przeniesieniem protonów^[1,5,31,32], gdzie redukcja tlenu prowadzona jest w całej objętości fazy organicznej.

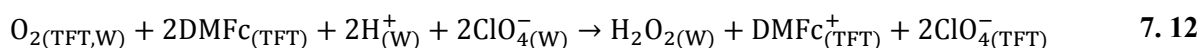
Za pomocą metody SECM przeprowadzono enzymatyczne oznaczanie H₂O₂ w pobliżu ITIES w środowisku kwaśnym. Okazało się, że HRP, katalizująca redukcję H₂O₂ przez ABTS²⁻ nie traci swojej aktywności nawet w pH równym 1.

Została również zaprezentowana regeneracja donora elektronu DMFc, która pozwala na zwiększenie wydajności procesu wytwarzania H₂O₂ na granicy faz ciecz|ciecz. Takie podejście daje nowe możliwości np. zmniejszenia objętości fazy organicznej poprzez unieruchomienie jej na elektrodzie^[3,4,33,34] w postaci np. małych kropeł, gdzie można byłoby regenerować elektrochemicznie DMFc i tym samym zapewnić ciągłość procesu.

7.2 Wytwarzanie H₂O₂ w układzie dwufazowym TFT|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

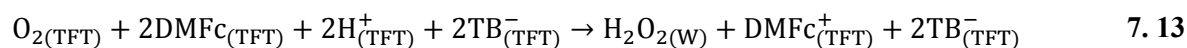
W niniejszym rozdziale pracy omówione zostanie wytwarzanie H₂O₂, na granicy faz TFT|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów rozpuszczonego w fazie organicznej, będącego w kontakcie z wodnym roztworem HClO₄, lub HClO₄ z LiTB.^[1,35] Faza organiczna początkowo nie zawiera elektrolitu podstawowego, dlatego też układy te różnią się od ITIES zastosowanego w rozdziale 7.1. W zależności od warunków reakcja przebiega heterogenicznie lub homogenicznie. W pierwszym przypadku jony H⁺ nie są przenoszone przez ITIES, a faza wodna zawiera jedynie HClO₄. Wówczas różnica potencjałów Galwaniego fazy wodnej i TFT ($\Delta_{W}^{TFT}\varphi$) jest wyższa niż standardowy potencjał przeniesienia H⁺ z fazy wodnej do TFT.

Heterogeniczną reakcję wytwarzania H₂O₂ można opisać równaniem:



W celu zubożenia dodatniego ładunku utworzonego w fazie organicznej podczas utlenienia DMFc w obecności anionów ClO₄⁻, w fazie wodnej obserwować można ich przeniesienie do TFT (rozdział 6.2). Granica dwóch faz ciecz|ciecz zapewnia rozdzielenie substratów od produktu reakcji. H₂O₂ ze względu na hydrofilowy charakter przechodzi samorzutnie do fazy wodnej.

Zastosowanie jonów TB⁻ umożliwia ułatwione przeniesienie H⁺ przez ITIES (rozdział 6.2), a co za tym idzie proces wytwarzania H₂O₂ może przebiegać również homogenicznie, zgodnie z równaniem:

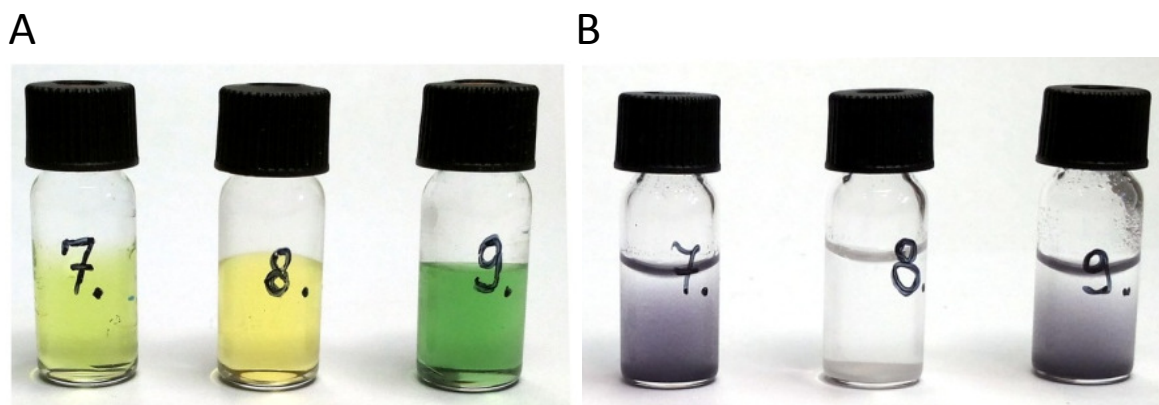


7.2.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H₂O₂

W celu sprawdzenia czy w układzie dwufazowym TFT|woda, zachodzi reakcja wytwarzania H₂O₂ zastosowano kolorymetrię. Dwa niemieszające się ze sobą roztwory (Rys. 7. 15) mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 24 godz. Roztwór DMFc w TFT tuż po przygotowaniu ma barwę żółtą, po 24 godz. kontaktu z roztworem wodnym HClO₄ (Rys. 7. 15 A, fiolka 7) lub HClO₄ z LiTB (Rys. 7. 15 A, fiolka 9) zmienia on barwę na zieloną, co wskazuje na obecność DMFc⁺. Przeprowadzono również reakcję kontrolną z wykorzystaniem wodnego roztworu NaClO₄, zamiast HClO₄ i nie zaobserwowano zmiany barwy roztworu organicznego (Rys. 7. 15 A, fiolka 8).^[36]

Po 24 godz. pobrano z fiolek fazę wodną, do której dodano roztwór KI ze skrobią. W przypadku kwaśnych roztworów wodnych (Rys. 7. 15 B, fiołki 7 i 9) widać fioletowe zabarwienie pochodzące od kompleksu skrobi z I₃⁻. Jod natomiast powstaje w reakcji z H₂O₂ opisanej równaniem:^[5]





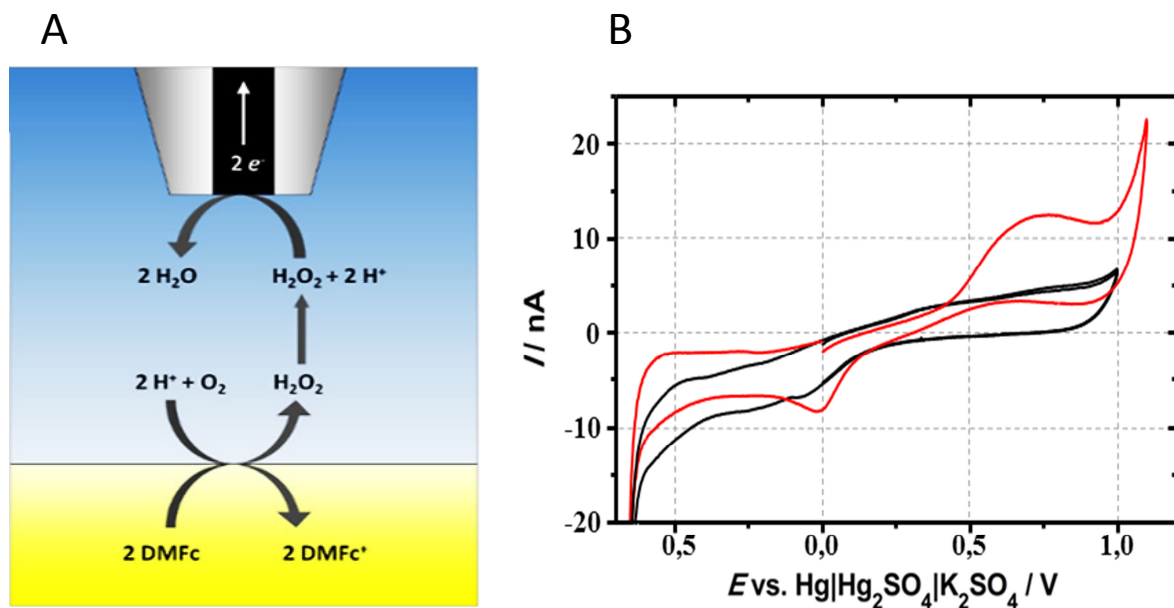
Rys. 7. 15 Zdjęcia układu TFT|woda po 24 godz. dwufazowej reakcji. **A** Faza dolna to roztwór TFT zawierający 5 mmol dm^{-3} DMFc. Górna faza fiołka 7 to $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 , fiołka 8: $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 , fiołka 9: 5 mmol dm^{-3} LiTB + $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 . **B** Faza wodna pobrana z fiołek z części A (0,5 ml) po dodaniu 200 μl roztworu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KI z 10 % skrobią.

W przypadku reakcji kontrolnej bez HClO_4 (Rys. 7. 15 B, fiołka 8), nie zaobserwowano zmiany barwy fazy wodnej. Powyższe wyniki pokazują, że proces redukcji O_2 do H_2O_2 w układzie TFT|woda może zachodzić jedynie w obecności H^+ w fazie wodnej.

7.2.2 Badanie wytwarzania H_2O_2 prowadzone za pomocą metod SECM oraz UV-Vis

Oznaczanie H_2O_2 wytwarzanego w warunkach stacjonarnych prowadzone było za pomocą metody SECM. W tym celu jako sondę SECM wykorzystano mikroelektrodę Pt (o średnicy $25 \mu\text{m}$), na której utleniało H_2O_2 . Schemat układu i procesów zachodzących w pobliżu ITIES został zamieszczony na Rys. 7. 16 A. Wykorzystując metodę SECM można prowadzić lokalne oznaczenie H_2O_2 w fazie wodnej, w zależności od odległości elektrody od granicy faz ciecz|ciecz. Na voltamperogramach cyklicznych zarejestrowanych na sondzie obserwuje się wyższe prądy anodowe od utleniania H_2O_2 (powyżej potencjału 0,4 V) dla układu, w którym proces wytwarzania H_2O_2 przebiega homogenicznie zgodnie z równaniem 7. 13 (krzywa czerwona, Rys. 7. 16 B), w porównaniu z układem bez LiTB, gdzie proces ma charakter heterogeniczny (opisany równaniem 7. 12, krzywa czarna na Rys. 7. 16 A).

Na powierzchni platyny przy 0,6 V względem elektrody siarczanowej oprócz utleniania H_2O_2 tworzą się tlenki platyny, które blokują jej powierzchnię, a tym samym zmniejszają rejestrowany sygnał.^[37] W celu zminimalizowania tego efektu można na takiej elektrodzie osadzić mezoporowatą Pt^[37] lub aktywować jej powierzchnię przy pomocy pulsów katodowych.^[38] W naszym przypadku, elektrodę Pt czyszczono za pomocą voltamperometrii cyklicznej polaryzując ją w szerokim zakresie potencjałów.

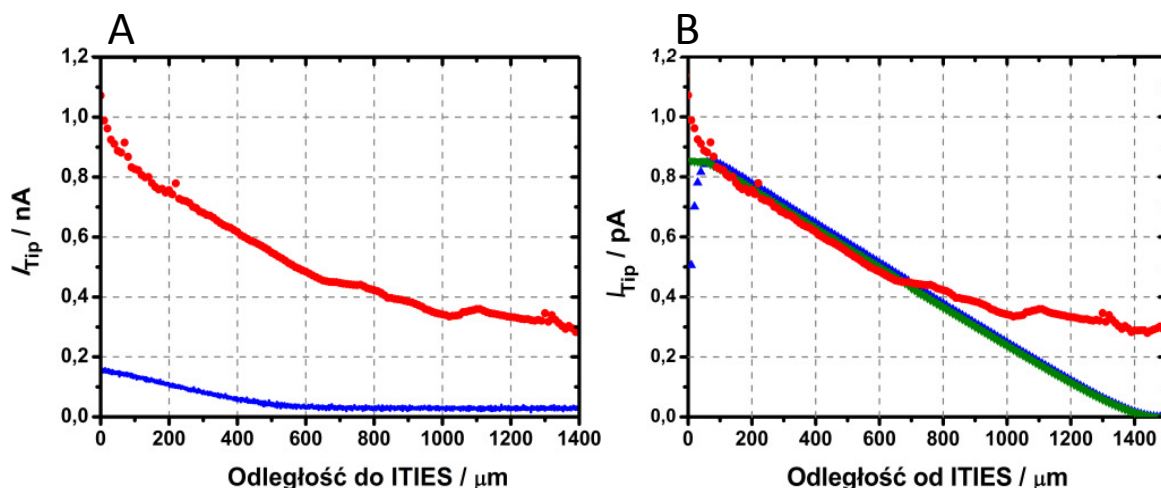


Rys. 7. 16 **A** Schemat układu SECM służącego do oznaczania H_2O_2 na granicy TFT|woda. **B** Woltamperometria cykliczna zarejestrowana około 1 mm nad ITIES. Fazą organiczną był $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ w TFT, natomiast fazą wodną $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ (krzywa czarna) lub $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ LiTB} + 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ (krzywa czerwona).

Zastosowano procedurę składającą się z poniższych etapów:

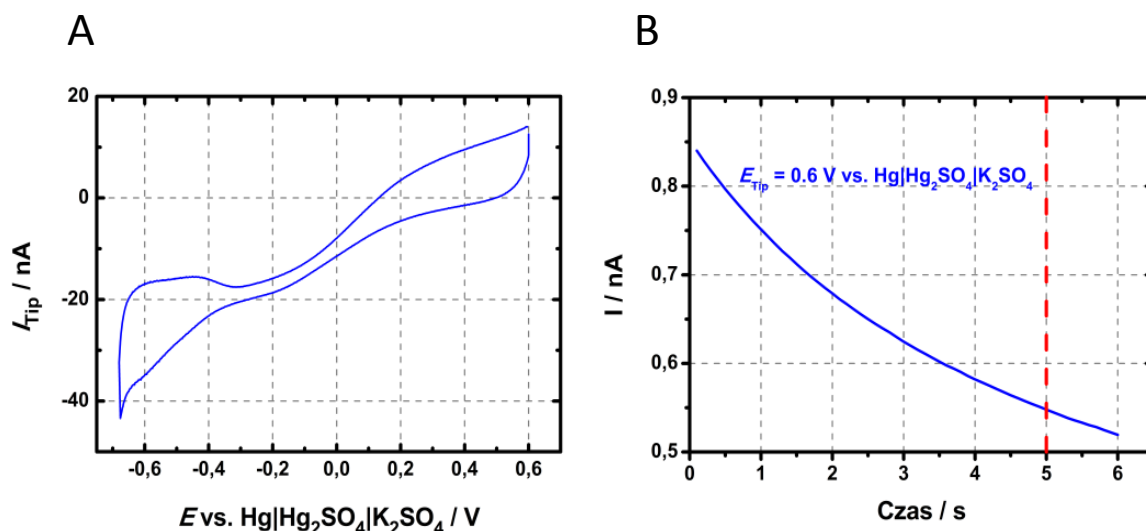
1. Woltamperometria cykliczna: od potencjału $+0,6 \text{ V}$ do $-0,6 \text{ V}$ i powrót do $0,6 \text{ V}$ z szybkością polaryzacji 500 mV s^{-1} (Rys. 7. 18A).
2. Chronoamperometria zarejestrowana tuż po aktywacji powierzchni Pt przy potencjale $0,6 \text{ V}$ (Rys. 7. 18 B). Przy tym potencjale prąd od utlenienia H_2O_2 na Pt jest ograniczony dyfuzyjnie, jego wartość dla czasu 5 sekund była wykorzystana do utworzenia krzywej zblizeniowej (Rys. 7. 17, krzywa czerwona).
3. Zbliżenie się sondy do ITIES o $10 \mu\text{m}$, następnie etapy od 1 do 3 były powtarzane aż do przejścia przez granicę faz ciecz|ciecz.

Na krzywej zblizeniowej otrzymanej za pomocą powyższej procedury, obserwuje się wzrost rejestrowanego sygnału wraz ze zmniejszaniem odległości do ITIES, co świadczy o tym, że H_2O_2 wytwarzany jest w układzie TFT|woda. Mierzony prąd tą metodą jest około 5 razy wyższy niż pomiar przy stałym potencjale (bez aktywacji Pt, krzywa niebieska na Rys. 7. 17 A), co stanowi zaletę zastosowanej metody.



Rys. 7. 17 A Krzywa zbliżeniowa do granicy faz TFT|woda, mierzona po 30 sekundach od wytworzenia ITIES. Czerwona krzywa zarejestrowana jest na elektrodzie Pt, która była aktywowana w trakcie pomiaru przy pomocy woltamperometrii cyklicznej (Rys. 7. 18 A), niebieska zaś przy stałym potencjale. B Porównanie pomiędzy krzywą zbliżeniową z części A (krzywa czerwona), a symulowaną krzywą zbliżeniową dla modelu z płaskim źródłem wytwarzającym H_2O_2 (krzywa niebieska) lub obszarem reakcji dwufazowej o grubości 50 μm (krzywa zielona). Faza organiczna: 5 mmol dm^{-3} DMFc w TFT, faza wodna: 0,1 mol dm^{-3} HClO_4 .

W celu wyznaczenia strumienia H_2O_2 ($\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$) wytwarzanego na ITIES, przeprowadzono symulację za pomocą programu COMSOL 5.0 Multiphysics. Wykorzystano model 2D o cylindrycznej symetrii. Geometria naczynia została dopasowana tak, żeby przypominała warunki pomiarowe z wykorzystaniem metody SECM (Rys. 7. 19 A).



Rys. 7. 18 A Woltamperogram cykliczny zarejestrowany na mikroelektrodzie Pt ($\phi = 25 \mu\text{m}$) – sondzie SECM (w tym przypadku 500 μm nad ITIES) w celu aktywacji powierzchni materiału elektrodowego, szybkość polaryzacji wynosiła 500 mV s^{-1} . B Chronowoltamperogram zarejestrowany tuż po aktywacji sondy Pt.

Wytwarzanie H_2O_2 zachodzi na ITIES lub w jego pobliżu, dlatego też do obliczeń $\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ wykorzystano uproszczony model, w którym uwzględniona została jedynie faza wodna. Reakcja zachodząca na sondzie (utlenianie H_2O_2) została zasymulowana jako reakcja ograniczona dyfuzją, której substratem jest H_2O_2 . Strumień H_2O_2 mierzony na sondzie opisuje równanie 7. 15.

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{sonda}} = k_{\text{EC}} c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad 7.15$$

gdzie $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ to stężenie H_2O_2 , a k_{EC} to stała szybkości reakcji. W symulacji opierano się na pierwszym prawie Ficka opisującym transport masy. Poniżej zamieszczone są parametry wykorzystane w symulacji (Tabela 7. 1).

Tabela 7. 1

Parametry wykorzystane w symulacji programu COMSOL 5.0

Parametr	Symbol	Wartość
Współczynnik dyfuzji H_2O_2	$D_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$8,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Strumień H_2O_2	$\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Stała szybkości objętościowa tworzenia H_2O_2	$R_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$0,6 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Promień sondy	r_E	$12,5 \times 10^{-6} \text{ m}$
Odległość sondy od ITIES	h_E	$1500-10 \times 10^{-6} \text{ m}$
Stosunek promienia szkła do promienia sondy	RG	3,5
Stała szybkości reakcji zachodzącej na sondzie	k_{EC}	10000 m s^{-1}
Grubość obszaru reakcji	RZ	$50 \times 10^{-6} \text{ m}$
Brzegi	Warunki brzegowe	
1	Strumień H_2O_2 : $-\hat{n} \cdot \vec{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \Phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$	
2, 3, 4, 6, 8	Bez strumienia H_2O_2 : $\hat{n} \cdot \vec{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0$	
5	Symetria osiowa	
7	Strumień H_2O_2 : $\hat{n} \cdot \vec{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{EC}} c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	

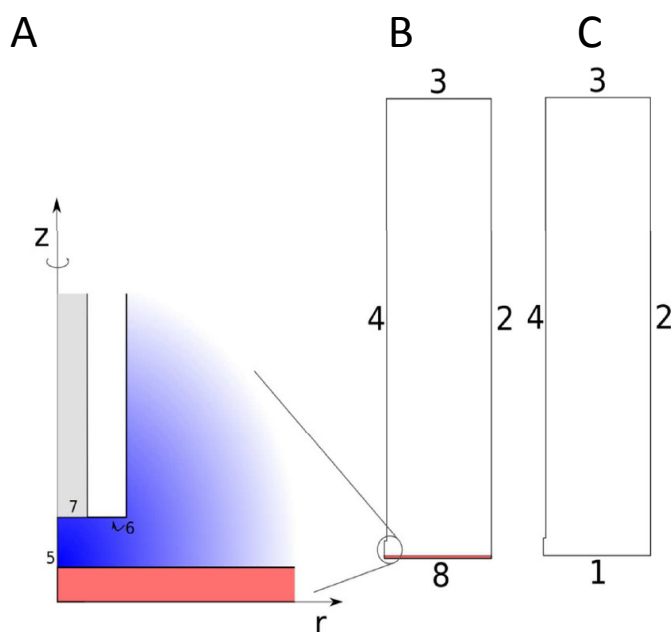
Symulację zaczęto dla sondy znajdującej się powyżej 1500 μm od ITIES i zbliżającej się do granicy faz ciecz|ciecz w krokach po 10 μm . Każdy krok symulacji zajął 37 sekund. Pierwsze 31 sekund to czas, w którym sonda zbliża się do ITIES o 10 μm . Oznaczanie H_2O_2 na sondzie zachodziło w 6 ostatnich sekundach kroku tak, aby symulacja była jak najbardziej zbliżona do pomiarów metodą SECM. Prąd na sondzie próbkowany był w 36 sekundzie każdego kroku. Prąd mierzony na sondzie można opisać równaniem:

$$i = \phi_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{sonda}} n F \quad 7.16$$

gdzie n to liczba elektronów biorących udział w reakcji na sondzie. Czyszczenie powierzchni Pt nie zostało uwzględnione w procedurze symulacji. Stężenie otrzymane na końcu każdego kroku było wykorzystane w warunkach początkowych w kolejnym kroku.

W tym modelu obserwuje się gwałtowny spadek prądu (niebieskie trójkąty na Rys. 7. 17 B) w okolicach granicy faz TFT|woda, co jest spowodowane ograniczeniem dyfuzji H_2O_2 do powierzchni sondy przez ITIES– ujemne sprzężenie zwrotne w klasycznym pomiarze SECM (rozdział 5.4)^[39]. Taki model przedstawiony został schematycznie na Rys. 7. 19 C jako płaskie źródło H_2O_2 .

Zależność opisana dla powyższego modelu nie jest obserwowana dla krzywej zmierzonej na sondzie Pt, co może oznaczać, że H_2O_2 dyfunduje do niej przez ITIES z fazy organicznej. W celu sprawdzenia takiego zachowania w kolejnym układzie uwzględniono obszar reakcji dwufazowej (o grubości $50 \mu\text{m}$) znajdujący się poniżej ITIES w TFT.^[40] W takim modelu zakłada się źródło o stałej szybkości tworzenia H_2O_2 (schemat na Rys. 7. 19 B). Obserwuje się w nim znacznie mniejszy spadek prądu w najbliższym otoczeniu ITIES (zielone trójkąty na Rys. 7. 17 B).

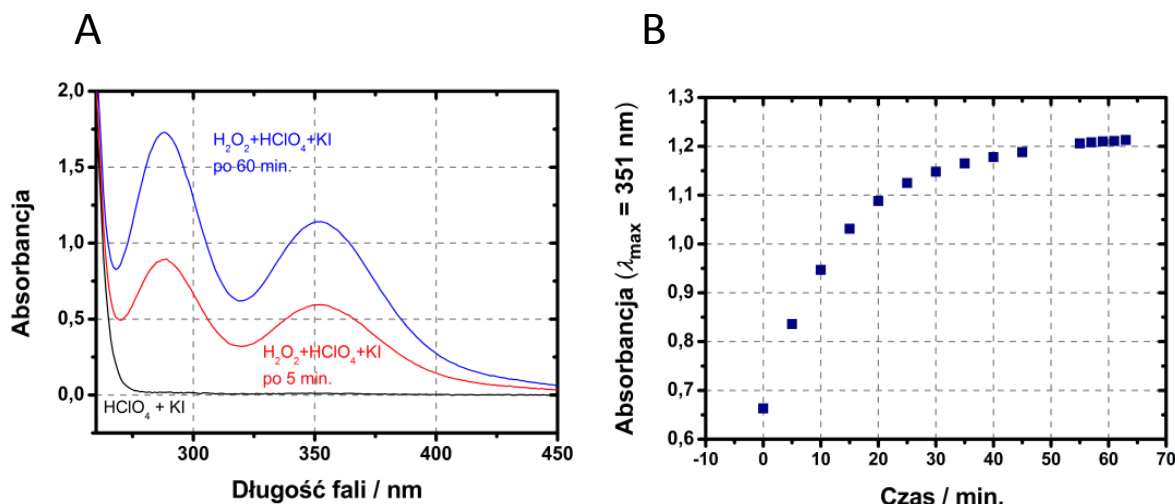


Rys. 7. 19 A Schemat ilustrujący geometrię wykorzystaną w symulacjach wykonanych z użyciem programu COMSOL. Sonda SECM została uproszczona do postaci prostego cylindra, na schemacie przedstawiona jest jej połowa przekroju poprzecznego wyznaczona przez linie 7 (powierzchnia aktywna), 6 (szkło otaczające powierzchnię aktywną), 4 (ściana elektrody zbudowana ze szkła). B Naczynie elektrochemiczne przedstawiające model z: obszarem reakcji dwufazowej o grubości $50 \mu\text{m}$ lub C płaskim źródłem wytwarzającym H_2O_2 .

Wartość $\phi_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{sonda}} = 3 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ otrzymano z dopasowania do wyników uzyskanych metodą SECM.

Dla odległości sondy od ITIES większej niż 800 μm , w wynikach uzyskanych metodą SECM (Rys. 7. 17 B) obserwuje się wyższe prądy anodowe niż w symulacji. Wyższy prąd tła może wynikać z tworzenia się tlenków na powierzchni Pt podczas prowadzenia pomiaru chronoamperometrycznego przy potencjale 0,6 V.^[41] W pobliżu ITIES, prąd rejestrowany na sondzie również jest znacznie wyższy niż otrzymany w symulacjach. Utleniany na sondzie H_2O_2 jest dodatkowym źródłem tlenu, czyli substratu w reakcji dwufazowej (pojawia się zatem dodatnie sprzężenie zwrotne, rozdział 5.4). Z drugiej strony szybkość reakcji wytwarzania H_2O_2 na ITIES jest niewielka i daleka od szybkości reakcji ograniczonej transportem O_2 . Została przeprowadzona symulacja, gdzie szybkość wytwarzania H_2O_2 zależałaby od stężenia tlenu, uwzględniając pseudopierwszorzędową reakcję ($\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, H^+ są obecne w nadmiarze). Prąd obliczony z modelu uwzględniającego dodatkowy strumień O_2 wytwarzanego na sondzie nie różnił się od prądu obliczonego z zastosowaniem modelu, który nie uwzględnia tego strumienia. Wynika z tego, że obserwowane dodatnie sprzężenie (krzywa czerwona na Rys. 7. 17) spowodowane jest wspomnianym wcześniej odkształceniem ITIES przez zbliżającą się sondę (rozdział 7.1).

W celu obliczenia współczynnika podziału H_2O_2 w układzie TFT |woda wykonano badania w fiolkach zawierających TFT (3 ml) i roztwór wodny (3 ml: 0,1 mmol dm^{-3} H_2O_2 + 0,1 mol dm^{-3} HClO_4). Roztwory były wytrząsane za pomocą wytrząsarki przez 1 min. do wytworzenia emulsji, następnie emulsja była mieszana przez 10 min. na mieszadle magnetycznym, po czym układ dwufazowy zostawiony był na 20 min., w celu rozdzielenia obydwu faz. Następnie, pobrano 1,5 ml fazy wodnej, do której dodano 1,5 ml roztworu KI o stężeniu 0,1 mol dm^{-3} . Utworzony roztwór (zawierał on H_2O_2 o stężeniu około 0,05 mmol dm^{-3} i HClO_4 oraz KI o stężeniach około 0,05 mol dm^{-3}) mieszano przez 10 min. Podczas mieszania zachodziła reakcja tworzenia I_3^- (równanie 7. 14). Wodny roztwór I_3^- ma barwę żółtą, dlatego też można go oznaczyć za pomocą spektroskopii UV-Vis. Po 10 min. mieszania roztwór przelano do kuwety i mierzono absorbancję pochodzącą od I_3^- przy długości fali 351 nm (Rys. 7. 20 A) przez ponad 1 godz., próbując co 5 min. (Rys. 7. 20 B). W dalszych obliczeniach wykorzystano maksymalną wartość absorbancji ($A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm})$) zmierzoną po upływie ok. 1 h od wytrząsania z TFT. Wartość tę porównano z wartością maksymalną absorbancji ($A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm})$) zmierzoną dla fazy wodnej (0,05 mmol dm^{-3} H_2O_2 + 0,05 mol dm^{-3} HClO_4 + 0,05 mol dm^{-3} KI) po ok. 1 godz. od przygotowania roztworu (roztwór ten nie był wytrząsany z TFT).



Rys. 7. 20 **A** Widmo UV-Vis wodnej fazy zawierającej 0,05 mmol dm⁻³ H₂O₂; 0,05 mol dm⁻³ HClO₄; 0,05 mol dm⁻³ KI zarejestrowane po 5 min. (czerwona krzywa) i 60 min. (niebieska krzywa) po dodaniu 1,5 ml roztworu KI (0,1 mol dm⁻³) do 1,5 ml roztworu H₂O₂ (0,1 mmol dm⁻³) HClO₄ (0,1 mol dm⁻³). Linia czarna przedstawia widmo zarejestrowane bez H₂O₂. **B** Zależność absorbancji mierzonej przy długości fali 351 nm od czasu pomiaru. Pomiary prowadzono w kuwetach o długości drogi optycznej 10 mm.

Równowagowe stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po wytrząsaniu z TFT prowadzonym w fiolce $c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W})$ obliczono z poniższej zależności:

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0(\text{W})}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W})} = \frac{A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm}) \text{ przed wytrząsaniem z TFT}}{A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm}) \text{ po wytrząsaniu z TFT}} \quad 7.17$$

gdzie stężenie $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0(\text{W})$ jest początkowym stężeniem H₂O₂ w fazie wodnej przed wytrząsaniem z TFT (około 0,1 mol dm⁻³). Następnie wyznaczono wartości absorbancji: $A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm})$ przed wytrząsaniem z TFT = 1,189 i $A(\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm})$ i po wytrząsaniu z TFT = 1,157, które posłużyły (równanie 7. 17) do obliczenia równowagowego stężenia H₂O₂ w fazie wodnej po wytrząsaniu z TFT, które wyniosło 0,0973 ± 0,0017 mmol dm⁻³. W powyższych pomiarach wykorzystano roztwór wodny i TFT o takich samych objętościach, wobec czego można wyznaczyć równowagowe stężenie H₂O₂ w TFT ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT})$, równanie 7. 18).

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT}) = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0(\text{W}) - c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W}) \quad 7.18$$

Obliczone $c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT})$ wynosi 0,0027 mmol dm⁻³, co oznacza, że 3% wytworzonego H₂O₂ na ITIES przechodzi samorzutnie do TFT.

W stanie równowagi, potencjały chemiczne H₂O₂ w wodzie i TFT są sobie równe:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT}) \quad 7.19$$

co można zapisać:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^0(\text{W}) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^0(\text{TFT}) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT}) \quad 7.20$$

gdzie $\mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}(\text{W})$ i $\mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}(\text{TFT})$ to standardowe chemiczne potencjały H_2O_2 odpowiednio, w wodzie i TFT, $a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W})$ i $a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT})$ to aktywności H_2O_2 odpowiednio, w wodzie i TFT. Wprowadzając standardową energię Gibbsa przeniesienia H_2O_2 z wody do TFT, $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} G_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}$:

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} G_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}(\text{TFT}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}(\text{W}) \quad 7.21$$

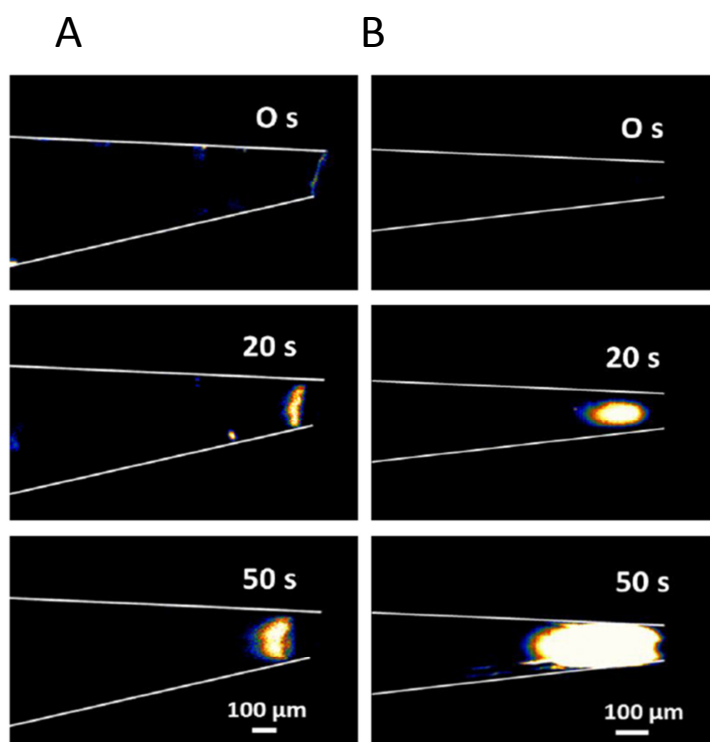
można przekształcić równanie 7.21:

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} G_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}} = RT \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{W})}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT})} \quad 7.22$$

Przyjmując, że aktywności H_2O_2 w wodzie i TFT są równe równowagowym stężeniom H_2O_2 w obu fazach ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{TFT})$ i $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}(\text{W})$) można wyznaczyć wartość $\Delta_{\text{W}}^{\text{TFT}} G_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}$, która wynosi $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.2.3 Fluorescencyjne badanie wytwarzania H_2O_2

Wytwarzanie H_2O_2 na ITIES zostało również potwierdzone za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego z wykorzystaniem fluoroforu (Amplex UltraRed®). Fluorofor ten ulega reakcji utlenienia katalizowanej przez peroksydazę chrzanową pod wpływem H_2O_2 .^[42] W tym pomiarze pipetę wypełnioną roztworem TFT z DMFc zanurzono do wodnego roztworu HClO_4 , peroksydazy chrzanowej i fluoroforu (Amplex UltraRed®). Na końcu pipety tym samym wytworzyła się granica faz TFT|woda. Intensywną fluorescencję można zaobserwować w pobliżu ITIES po kilku sekundach od zanurzenia pipety do wodnej fazy (Rys. 7.21 A), co wskazuje na obecność H_2O_2 .



Rys. 7.21 **A** Fluorescencja we wnętrzu mikropipety napełnionej TFT (zawierającym 5 mmol dm^{-3} DMFc), zanurzonej do wodnego roztworu AmplexUltraRed® i HClO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. **B** Fluorescencja po dodaniu do wodnego roztworu H_2O_2 . Pipeta wypełniona była TFT. Białymi liniami zaznaczono ściany pipet.

W sytuacji, gdy DMFc nie jest rozpuszczony w TFT, nie obserwuje się fluorescencji. Fluorescencja może być obserwowana jedynie w fazie organicznej, ze względu na to, że w fazie wodnej utleniona forma fluoroforu ulega protonowaniu, co prowadzi do zaniku fluorescencji.^[43] Hipoteza ta została potwierdzona po dodaniu H₂O₂ do fazy wodnej, w której zanurzona była pipeta wypełniona TFT (Rys. 7. 21 B). Fluorescencja podobnie jak w przypadku wytwarzania H₂O₂ na ITIES widoczna jest jedynie w fazie organicznej.

7.2.4 Mechanizm reakcji wytwarzania H₂O₂

Jak już wspomniano wcześniej, w celu zapewnienia elektroobojętności fazy organicznej podczas reakcji utlenienia DMFc do DMFc⁺ zachodzi przeniesienie ClO₄⁻ z fazy wodnej do TFT (równanie 7. 12) lub DMFc⁺ z TFT do wody. Jak widać na Rys. 7. 15 A (fiolka 7) barwa fazy organicznej zmienia się z żółtej na zieloną, co świadczy o obecności DMFc⁺. Natomiast, faza wodna nie zabarwia się, co potwierdza, że w tych warunkach DMFc⁺ do niej nie przechodzi.

Reakcja przeniesienia elektronu może zachodzić w fazie organicznej (homogenicznie) lub na ITIES (heterogenicznie). W pierwszym przypadku przeniesienie elektronu zachodzi po wcześniejszym przeniesieniu H⁺ do TFT. Początkowo protony obecne są jedynie w fazie wodnej jednak mogą przejść do fazy organicznej przez podział HClO₄ pomiędzy obie fazy. W przypadku, gdy objętości obu ciekłych faz są równe można obliczyć stężenie H⁺ w TFT z wyrażenia:

$$c_{H^+}(TFT) = c_{H^+}^0(W) - c_{H^+}(W) \quad 7. 23$$

gdzie $c_{H^+}(TFT)$ to równowagowe stężenie H⁺ w TFT, $c_{H^+}^0(W)$ początkowe i $c_{H^+}(W)$ stężenie H⁺ w fazie wodnej. Przyjmując, że współczynniki aktywności protonów w obu fazach są równe, równowagowe stężenie H⁺ w fazie wodnej można opisać równaniem:^[44]

$$c_{H^+}(W) = \frac{c_{H^+}^0(W)}{1 + e_{H^+}} \quad 7. 24$$

gdzie:

$$e_{H^+} = \exp \left[\left(\frac{F}{RT} \right) (\Delta_W^{TFT} \varphi_{H^+}^0 - \Delta_W^{TFT} \varphi) \right] \quad 7. 25$$

W powyższym wyrażeniu $\Delta_W^{TFT} \varphi_{H^+}^0$ to standardowy potencjał przeniesienia H⁺ z fazy wodnej do TFT. Wartość $\Delta_W^{TFT} \varphi$ można wyznaczyć z numerycznego wyrażenia:^[44]

$$\sum_{j=1} \frac{nc_j^0(W)}{1 + \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (\Delta_W^{TFT} \varphi_j^0 - \Delta_W^{TFT} \varphi) \right]} + \sum_{j=1} \frac{nc_j^0(TFT)}{1 + \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (\Delta_W^{TFT} \varphi_j^0 - \Delta_W^{TFT} \varphi) \right]} = 0 \quad 7. 26$$

gdzie j – oznacza wszystkie jony obecne w dwufazowym układzie (w naszym przypadku H⁺ i ClO₄⁻). Wykorzystując wartości $\Delta_W^{TFT} \varphi_{H^+}^0 = - 0,523$ V i $\Delta_W^{TFT} \varphi_{ClO_4^-}^0 = - 0,235$ V (wyznaczone w rozdziale 6.2), można obliczyć $\Delta_W^{TFT} \varphi$, którego wartość wynosi -0,144 V. Następnie z równań 7. 24, 7. 25 i 7. 26 można wyznaczyć stężenie H⁺ w TFT przed reakcją $c_{H^+}(TFT) = 30$ nmol dm⁻³. W trakcie trwania reakcji, faza wodna zapewnia ciągle dostarczanie protonów zużywanych w reakcji dwufazowej.

W celu wyznaczenia siły napędzającej homogeniczną reakcję przeniesienia elektronu można obliczyć standardowy potencjał redukcji O_2 w TFT, $[E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^{TFT}$ wykorzystując poniższe wyrażenie:^[45]

$$[E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^{TFT} = [E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^W - (\Delta_W^{TFT} G_{H_2O_2}^o - 2\Delta_W^{TFT} G_{H^+}^o)/2F \quad 7.27$$

gdzie $[E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^W = 0,695$ V to standardowy potencjał redoks pary O_2/H_2O_2 w wodzie względem SHE, $\Delta_W^{TFT} G_{H_2O_2}^o$ to standardowa energia Gibbsa przeniesienia H_2O_2 z wody do TFT, a $\Delta_W^{TFT} G_{H^+}^o = 50,5$ kJ mol⁻¹ (wyznaczona w rozdziale 6. 2) to standardowa energia Gibbsa przeniesienia H^+ z wody do TFT. Zatem wartość $[E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^{TFT} = 1,169$ V jest wyższa niż dla wody $[E_{O_2/H_2O_2}^o]_{SHE}^W$, co oznacza, że redukcja tlenu jest termodynamicznie bardziej uprzywilejowana w fazie organicznej niż w wodnej. Takie wartości mogą wskazywać, że homogeniczne przeniesienie elektronu jest reakcją dominującą w przypadku wytwarzania H_2O_2 na ITIES.

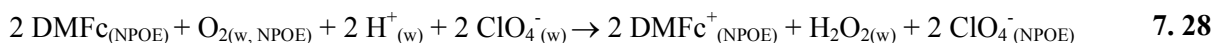
7.2.5 Podsumowanie

W tym rozdziale, pokazano, że O_2 może być zredukowany do H_2O_2 przez DMFc rozpuszczony w TFT. Przeniesienie protonów przez granicę faz ciecz|ciecz zapewnione było przez dodatek anionów TB^- do fazy wodnej. W takich warunkach proces wytwarzania H_2O_2 zachodzi homogenicznie we wnętrzu TFT. Reakcja zachodziła bez soli BATB, co znacznie uprościło układ (sól ta nie jest komercyjnie dostępna). Wytwarzanie H_2O_2 badano również w układzie, w którym granica faz ciecz|ciecz polaryzowana była chemicznie przez dodatek chloranów (VII) do obu faz. Obecność H_2O_2 potwierdzono woltamperometrycznie, metodą SECM oraz za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej.

Wyniki eksperymentów prowadzonych metodą SECM porównano z symulacjami wykonanymi za pomocą programu COMSOL. Wskazują one na homogeniczny przebieg reakcji przeniesienia elektronu, co zostało również potwierdzone obliczeniami termodynamicznymi.

7.3 Wytwarzanie H₂O₂ w układzie dwufazowym NPOE|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

W tym rozdziale przedstawiony zostanie proces wytwarzania H₂O₂ w układzie dwufazowym NPOE|woda z wykorzystaniem donora elektronów, jakim jest DMFc. Dwuelektronowej redukcji O₂ towarzyszy przeniesienie anionu, w tym przypadku ClO₄⁻ z fazy wodnej do fazy organicznej, celem zubożenia dodatniego ładunku powstałego wskutek utlenienia DMFc do DMFc⁺ w NPOE. Powyższy proces można przedstawić równaniem reakcji:



Dzięki temu, że utleniona forma DMFc zostaje w fazie organicznej, możliwa jest jego elektrochemiczna regeneracja. Takie podejście umożliwia zmniejszenie zużycia fazy organicznej, a tym samym jest korzystne z punktu widzenia ekonomicznego.

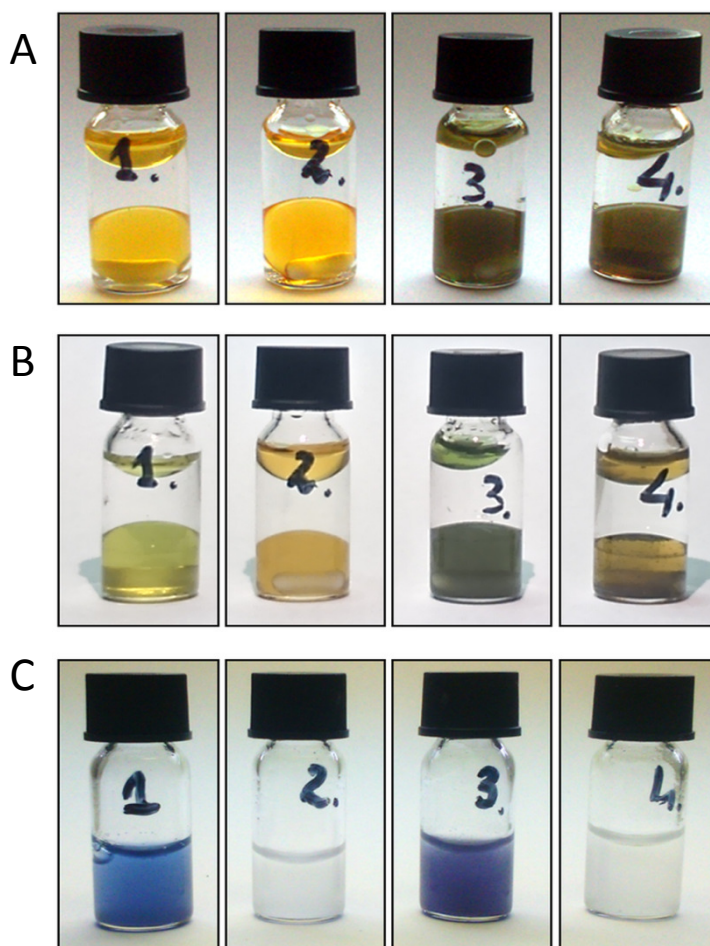
W tym szczególnym przypadku roztwór NPOE można wykorzystać jako substancję wiążącą przewodzącej węglowej pasty wykorzystywanej w CPE.^[46] NPOE ze względu na dużą lepkość (16,9 cP w 25 °C)^[47] i znikomą mieszalność z wodą jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do przygotowywania takich elektrod. Dużą zaletą NPOE jest jego niska lotność, dzięki temu łatwiej można kontrolować warunki prowadzenia reakcji i uzyskać lepszą powtarzalność, a wadą gęstość zbliżona do gęstości wody.

Zastosowanie CPE rozwiązuje problem z ograniczeniem transportu masy, który jest spowodowany dużą lepkością NPOE. Takie elektrody mogą być też prostą matrycą do testowania katalitycznych właściwości różnych stałych cząstek (nanomateriałów czy makrocząstek).^[46,48] Przez zastosowanie CPE w układach z ITIES wyeliminować można problemy z adsorpcją, agregacją czy sedymentacją struktur. Mając na uwadze właściwości CPE, postanowiono wykorzystać je także do badania efektu katalitycznego pochodzącego od cząstek MoS₂, na wytwarzanie H₂O₂ zachodzące na ITIES.

Katalityczne właściwości cząstek MoS₂ względem reakcji redukcji tlenu (*ang.* oxygen reduction reaction, ORR) znane były już wcześniej, ich efekt katalityczny przypisuje się adsorpcji O₂ na licznych defektach i krawędziach występujących w cząstkach.^[49,50] Nikt jednak do tej pory nie prowadził badań tego procesu z wykorzystaniem ich na granicy faz ciecz|ciecz. W poniższym rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań dotyczące wytwarzania H₂O₂ na granicy faz ciecz|ciecz i wpływu na ten proces cząstek MoS₂ ze szczególnym uwzględnieniem regeneracji DMFc. W tym celu przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem metody SECM oraz sprawdzono wpływ dodatku cząstek katalizatora na przebieg procesu przeniesienia jonów przez ITIES, ponieważ proces ten towarzyszy wytwarzaniu H₂O₂ (7. 28).^[5]

7.3.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H₂O₂

Prostą próbą pozwalającą potwierdzić wytwarzanie H₂O₂ w układzie NPOE|woda jest reakcja nadtlenu wodoru z KI w obecności skrobi. W tym celu przeprowadzono badania w fiolkach, do których dodano obie fazy. Dla zwiększenia kontaktu międzyfazowego roztwory były mieszane z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego (Rys. 7. 22). Na zdjęciach wykonanych po 8 godz. od zmieszania dwóch faz, widać zmianę koloru roztworu DMFc w NPOE z żółtej (Rys. 7. 22 A, fiolki 1 i 3, świeże roztwory) na zieloną (Rys. 7. 22 B, fiolki 1 i 3, po 8 godz.). Ta zmiana nie jest natomiast obserwowana (Rys. 7. 22 A i B, fiolki 2 i 4) w przypadku małego stężenia H⁺ w fazie wodnej (pH ~ 7; roztwór NaClO₄), co potwierdza udział protonów w reakcji dwufazowej (równanie 7. 28). Dodatkowo można zauważyć, że podczas kontaktu roztworu NPOE z kwaśnym wodnym roztworem, dochodzi do zmiany barwy, która jest bardziej intensywna dla układu zawierającego cząstki MoS₂ (Rys. 7. 22 A, B, fiolka 3), co może wskazywać na ich właściwości katalityczne w tej reakcji.



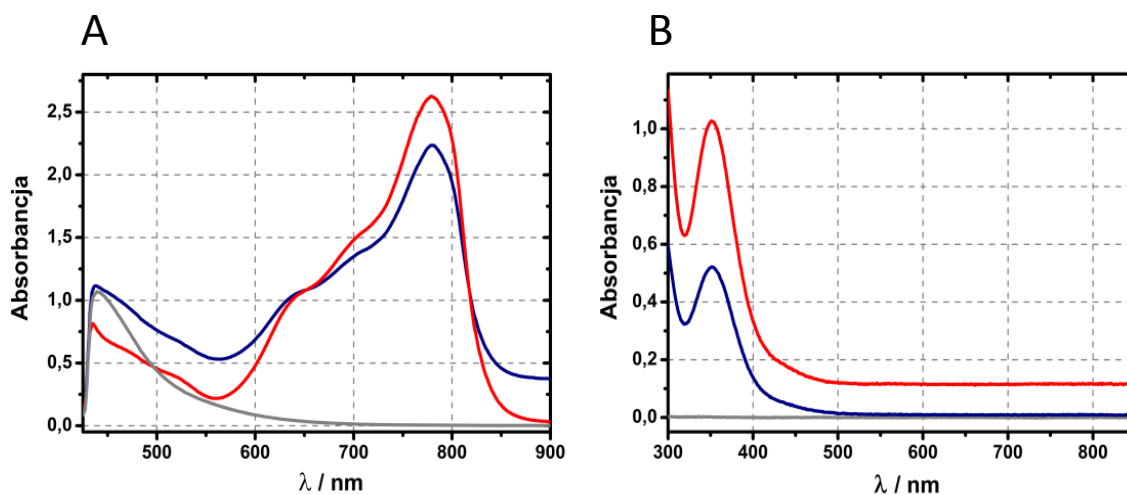
Rys. 7. 22 A i B Zdjęcia fiolek z dwufazowym układem zawierającym w fazie dolnej (0,75 ml) roztwór 5mmol dm⁻³ DMFc w NPOE, natomiast faza górna (0,75 ml) to wodny roztwór HClO₄ (fiolka 1 i 3) lub NaClO₄ (fiolka 2 i 4) o stężeniach 0,1 mol dm⁻³. Dodatkowo w fiolce 3 i 4 do fazy organicznej dodano mikrocząstki MoS₂ (0,5% waga/objętość; o średniej średnicy ziarna około 6 μm). Zdjęcia zostały wykonane **A** tuż po zmieszaniu ze sobą faz oraz **B** po 8 godz. dwufazowej reakcji. **C** Faza wodna pobrana z fiolek 1-4 (ze zdjęcia z części **B**) po dodaniu 200 μl roztworu KI o stężeniu 0,1 mol dm⁻³ i 10 % skrobi.

Po 8 godz. dwufazowej reakcji, do fazy wodnej pobranej z fiolek dodano roztworu KI ze skrobią (Rys. 7. 22 C). W fiolkach 1 i 3 (Rys. 7. 22 C), w których znajdował się HClO_4 , pojawia się fioletowe zabarwienie pochodzące od kompleksu I_3^- ze skrobią. I_3^- powstaje w wyniku utlenienia I^- przez świeżo powstały H_2O_2 na ITIES:^[5]



Wodny roztwór jodu jest barwy żółtej, ale ze skrobią tworzy kompleks o intensywnym zabarwieniu fioletowym. W reakcji kontrolnej, z fazą wodną zawierającą NaClO_4 , nie obserwowano zmiany barwy. Wyniki te pokazują, że protony biorą udział w wytwarzaniu H_2O_2 na ITIES.

Dodatkowo zarejestrowano widma UV-Vis fazy organicznej (Rys. 7. 23 A) i wodnej (Rys. 7. 23 B). Krzywa szara przedstawia widmo dla świeżego roztworu DMFc w NPOE (Rys. 7. 23 A), gdzie widoczne jest charakterystyczne dla DMFc pasmo absorpcji przy długości fali 425 nm.^[5] Po 8 godz. dwufazowej reakcji z kwaśnym roztworem wodnym widać, że te pasmo zanika (krzywa niebieska i czerwona) i pojawia się nowe pasmo przy długości fali 779 nm,^[5] które związane jest z obecnością DMFc^+ w NPOE. Obserwuje się, że w przypadku układu z cząstkami MoS_2 intensywność sygnału od utlenionej formy DMFc jest wyższa, co również potwierdza ich katalityczny efekt.



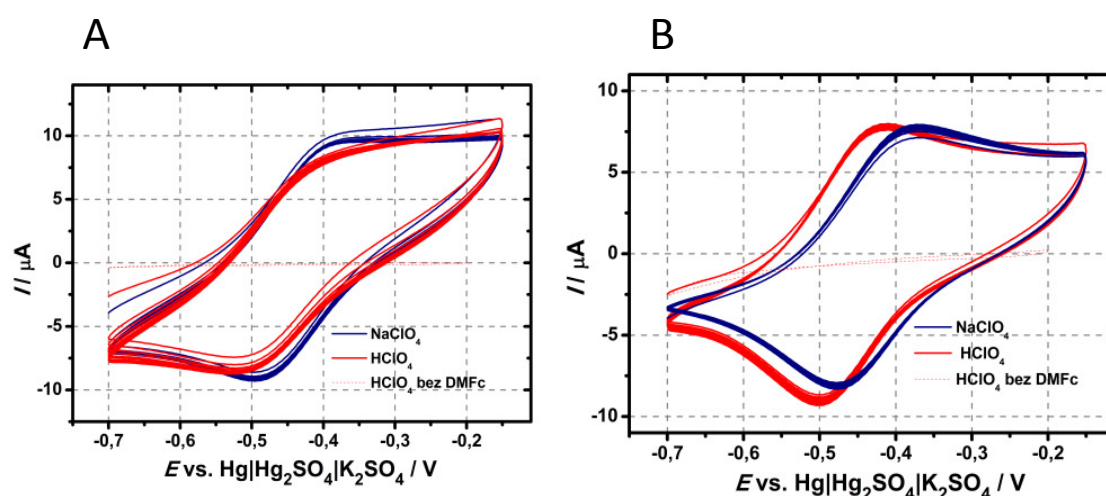
Rys. 7. 23 A Widma UV-Vis zmierzone dla fazy organicznej (z: fiołki 1 – krzywa niebieska, fiołki 3 – krzywa czerwona, Rys. 7. 22) po 8 godz. dwufazowej reakcji. Faza organiczna z fiołki 3 była filtrowana w celu oddzielenia cząstek MoS_2 . Szara krzywa przedstawia widmo zarejestrowane dla świeżo przygotowanego roztworu 5 mmol dm^{-3} DMFc w NPOE. **B** Widma UV-Vis dla faz wodnych pobranych po 8 godz. dwufazowej reakcji pobranych z fiołek: 1 (niebieska krzywa) i 3 (czerwona krzywa) po dodaniu roztworu KI. Szara krzywa została zarejestrowana dla $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu HClO_4 .

Obecność jodu w fazie wodnej po 8 godz. reakcji dwufazowej została również potwierdzona za pomocą spektroskopii UV-Vis. Na widmach (Rys. 7. 23 B) zmierzonych dla wodnych roztworów pobranych z fiołki 1 (niebieska krzywa) i 3 (czerwona krzywa), do których dodano KI można zaobserwować charakterystyczny pik dla I_3^- (długości fali 330 nm). Żadnego sygnału natomiast nie

obserwuje się przy tej długości fali w przypadku wodnego roztworu HClO_4 (krzywa szara). Powyższe wyniki potwierdzają wytwarzanie H_2O_2 na granicy faz NPOE|woda.

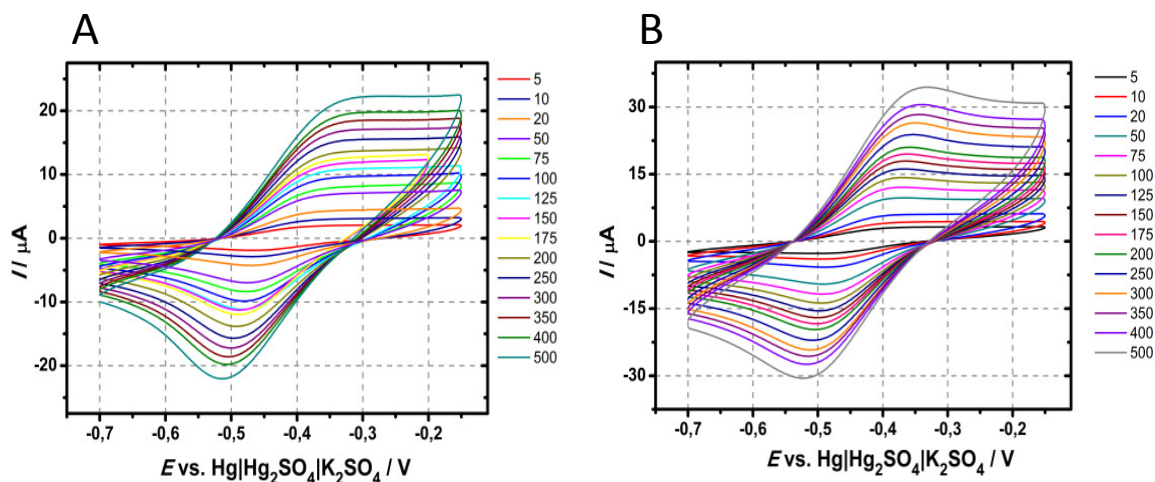
7.3.2 Woltamperometryczne badanie wytwarzania H_2O_2

DMFc jest donorem elektronów w reakcji wytwarzania H_2O_2 na granicy faz ciecz|ciecz i ulega, w tej reakcji zużyciu. W celu zapewnienia ciągłości procesu można go elektrochemicznie zregenerować poprzez redukcję wytworzonego w reakcji DMFc^+ . Ważne jest zatem znalezienie odpowiedniego podłoża elektrodowego, na którym regeneracja mogłaby zajść jak najszybciej i najwydajniej. W przypadku CPE, regeneracja DMFc może zachodzić w całej objętości pasty, dlatego też zastosowano ten typ elektrod.^[51] Dodatkowo takie elektrody zmodyfikowano cząstkami MoS_2 i badano wpływ tego materiału na wytwarzanie H_2O_2 na ITIES oraz na regenerację DMFc.



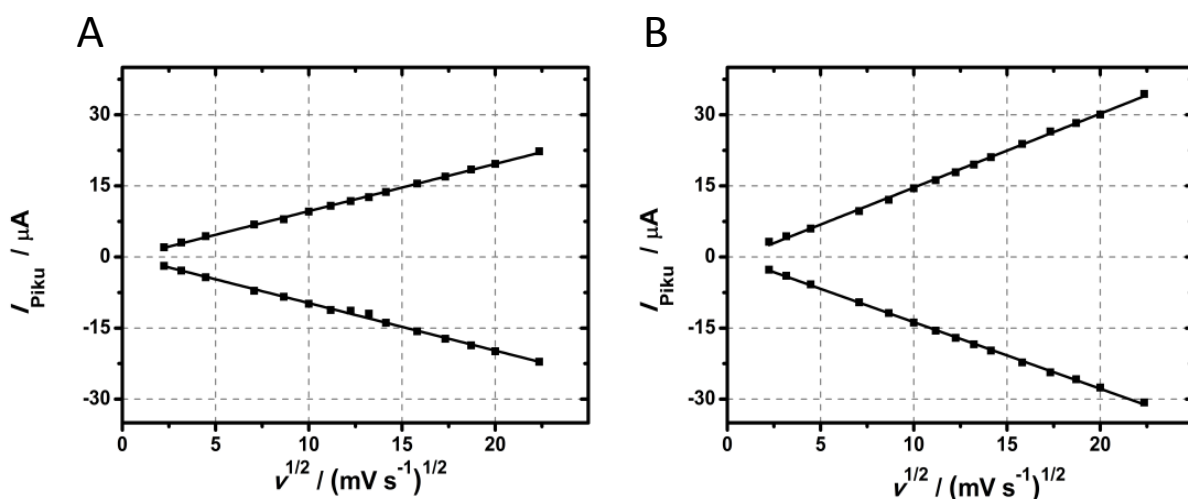
Rys. 7. 24 Woltamperometria cykliczna (10 cykli) zarejestrowana na: **A** CPE i **B** CPE- MoS_2 (substancją wiążącą był roztwór 5 mmol dm^{-3} DMFc w NPOE) zanurzonych do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ wodnych roztworów NaClO_4 (niebieska krzywa) lub HClO_4 (czerwona krzywa). Przerywane czerwone krzywe zostały zarejestrowane dla CPE, gdzie substancją wiążącą był czysty NPOE. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

Istotny jest mechanizm reakcji przeniesienia jonu przez granicę faz ciecz|ciecz towarzyszący wytwarzaniu kationu DMFc^+ w fazie organicznej. Cykliczne woltamperogramy (Rys. 7. 24) zarejestrowane w wodnych roztworach NaClO_4 (krzywe niebieskie) czy HClO_4 (krzywe czerwone) przedstawiają quasiodwracalne piki pochodzące od pary redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$. Można zaobserwować, że piki są symetryczne i prąd pików w kolejnych zarejestrowanych cyklach nie zmienia się znacząco. Świadczy to o tym, że kation DMFc^+ nie przechodzi do fazy wodnej podczas jego utleniania, dlatego też wybór kwasu HClO_4 wydaje się być odpowiedni, w przypadku prowadzenia dwuelektronowej redukcji O_2 na ITIES. Dodatek cząstek MoS_2 powoduje przesunięcie potencjałów pików o kilkanaście miliwoltów w kierunku bardziej ujemnych wartości dla kwaśnego roztworu wodnego (Rys. 7. 24 B, krzywa czerwona).



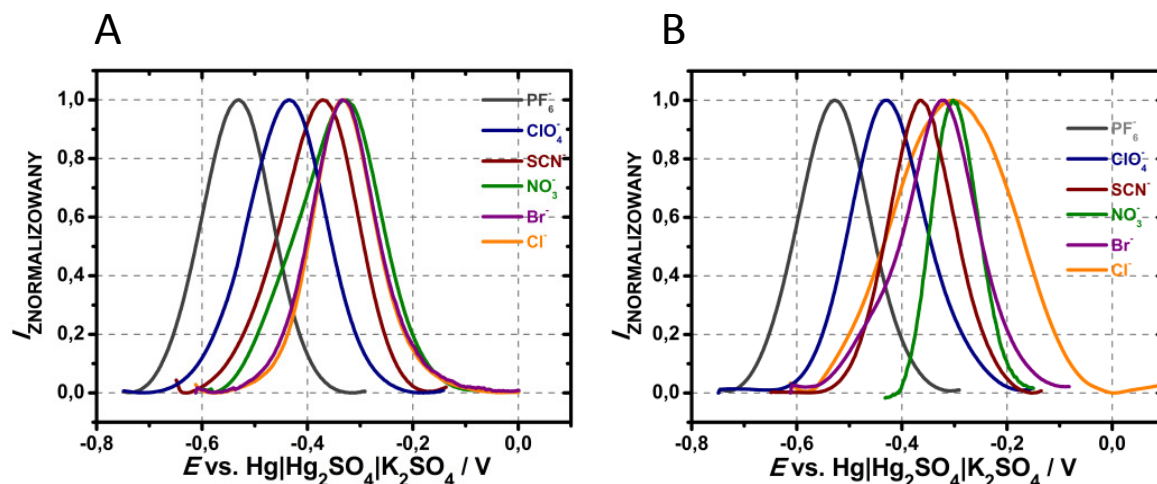
Rys. 7. 25 Voltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla **A** CPE i **B** CPE-MoS₂ wykonanych z użyciem pasty zawierającej DMFc o stężeniu 5 mmol dm⁻³ rozpuszczonej w NPOE, zanurzonych w 0,1 mol dm⁻³ NaClO₄. Szybkości polaryzacji w jednostkach mV s⁻¹ umieszczone są po prawej stronie na wykresach.

Dla obu typów elektrod CPE oraz CPE-MoS₂, prądy piku są liniowo zależne od pierwiastka z szybkości polaryzacji (Rys. 7. 25 oraz Rys. 7. 26), co oznacza, że cząstki MoS₂ nie zmieniają dyfuzyjnego charakteru procesu elektrochemicznego dla pary redoks DMFc⁺/DMFc.



Rys. 7. 26 Zależność prądów piku uzyskanych z voltamperogramów na Rys. 7. 25 zarejestrowanych na elektrodach: CPE (**A**) oraz CPE-MoS₂ (**B**) od pierwiastka z szybkości polaryzacji.

Woltamperometria fali prostokątnej zarejestrowana z wykorzystaniem CPE i CPE-MoS₂ w zależności od rodzaju soli w fazie wodnej, pozwala na przeprowadzenie badania mechanizmu reakcji przeniesienia jonu przez ITIES towarzyszącemu utlenianiu DMFc w fazie organicznej. Na zarejestrowanych voltamperogramach obserwuje się zależność potencjału piku pochodzącego od pary redoks DMFc⁺/DMFc od rodzaju anionu występującego w wodnym elektrolicie podstawowym (Rys. 7. 27).



Rys. 7. 27 Krzywe SWV obrazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał pikowy zarejestrowane z wykorzystaniem elektrod: CPE (A) oraz CPE-MoS₂ (B) wykonanych z użyciem DMFc rozpuszczonego w NPOE o stężeniu 5 mmol dm⁻³. Elektrody zanurzone były w 0,1 mol dm⁻³ roztworach soli elektrolitów zawierających różne aniony: PF₆⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻. Parametry pomiaru voltamperometrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.

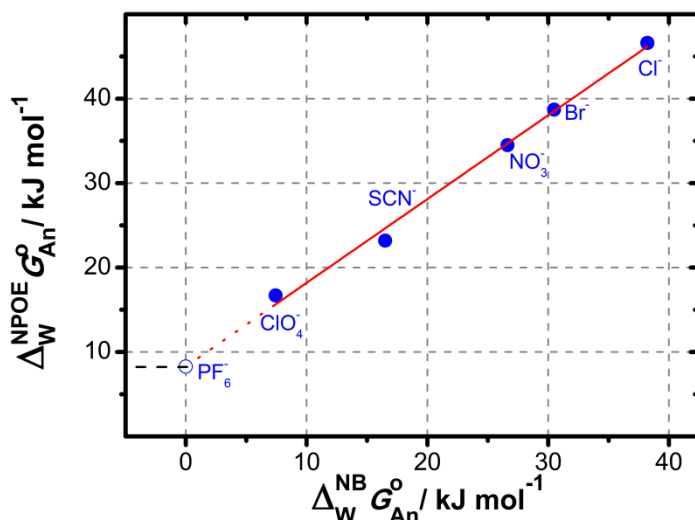
Potencjał pikowy jest niższy dla bardziej hydrofobowych anionów takich, jak: PF₆⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, co świadczy o tym, że DMFc jest łatwiej utleniany, gdy aniony z fazy wodnej mają większe powinowactwo do fazy organicznej. Dla bardziej hydrofilowych anionów (NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻) wartość potencjału pikowego jest zbliżona, taka zależność pokazuje, że w obecności tych anionów w elektrolicie podstawowym, najprawdopodobniej kation DMFc⁺ przechodzi z NPOE do fazy wodnej. Zależność otrzymana dla CPE nie zależy od rodzaju elektrody, co wskazuje na to, że cząstki MoS₂ nie wpływają na reakcję przeniesienia jonu.

W celu dokładniejszego porównania wpływu anionu na odpowiedź voltamperometryczną uzyskaną dla CPE oraz CPE-MoS₂ wykreślono zależności potencjałów pikowych, E_p , od standardowych potencjałów przeniesienia anionów przez granicę faz NPOE|woda, $\Delta_W^{\text{NPOE}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ (Rys. 7. 28), ich wartość jest liniowo zależna od standardowej energii Gibbsa przeniesienia anionu, $\Delta_W^{\text{NPOE}} G_{\text{An}^-}^0$, zgodnie z równaniem:

$$\Delta_W^{\text{NPOE}} \varphi_{\text{An}^-}^0 = \frac{\Delta_W^{\text{NPOE}} G_{\text{An}^-}^0}{nF} \quad 7. 30$$

gdzie n to ładunek anionu.

Z powodu braku danych literaturowych dla wartości potencjału przeniesienia jonu PF₆⁻ przez granicę faz woda|NPOE, postanowiono tę wartość oszacować. Wartość $\Delta_W^{\text{NPOE}} \varphi_{\text{PF}_6^-}^0$ można wyznaczyć z równania regresji liniowej, wykreślając zależności standardowej energii Gibbsa potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz woda|NPOE, $\Delta_W^{\text{NPOE}} G_{\text{An}^-}^0$, od standardowej energii Gibbsa potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz woda|NB, $\Delta_W^{\text{NB}} G_{\text{An}^-}^0$ (Rys. 7. 28).

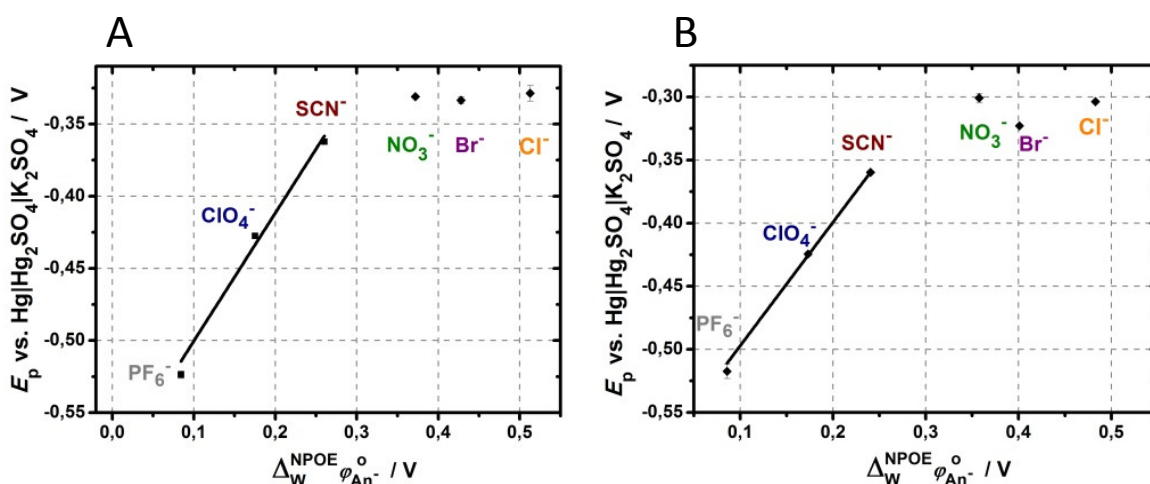


Rys. 7. 28 Zależność standardowej energii Gibbsa potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz woda|NPOE, $\Delta_W^{NPOE} G_{An}^o$,^[52] od standardowej energii Gibbsa potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz woda|NB, $\Delta_W^{NB} G_{An}^o$.^[4,17,51] Czerwona linia przedstawia regresję liniową opisaną równaniem 7. 31 ($R^2 = 0,994$).

Otrzymana zależność jest liniowa i można ją opisać równaniem:

$$\Delta_W^{NPOE} G^o (\text{kJ mol}^{-1}) = 0,992 \times \Delta_W^{NB} G^o (\text{kJ mol}^{-1}) + 8,3 \quad 7. 31$$

Wykorzystując równanie 7. 31 i wartość $\Delta_W^{NB} G_{\text{PF}_6^-}^o = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[17] wyznaczono $\Delta_W^{NPOE} G_{\text{PF}_6^-}^o = 8,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Następnie z równania 7. 30 obliczono wartość $\Delta_W^{NPOE} \varphi_{\text{PF}_6^-}^o = 0,086 \text{ V}$. Dla procesu, w którym utlenianiu DMFc towarzyszy jedynie przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej, zależność E_p w funkcji $\Delta_W^{NPOE} \varphi_{\text{An}^-}^o$ powinna być liniowa z nachyleniem równym 1.^[53] Jak przedstawiono na Rys. 7. 29 dla obu typów elektrod: CPE i CPE-MoS₂ zależność a jest liniowa z nachyleniem dla hydrofobowych anionów (PF_6^- , ClO_4^- , SCN^-) bliskim jedności, dla bardziej hydrofilowych anionów (NO_3^- , Br^- , Cl^-) bliskim zeru.



Rys. 7. 29 Zależność potencjału pikowego, E_p , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz woda|NPOE, $\Delta_W^{NPOE} \varphi_{\text{An}^-}^o$ dla elektrod CPE (A) i CPE-MoS₂ (B). Nachylenie krzywych wynosi odpowiednio: 1,05 (A) i 1,02 (B). Wykorzystano literaturowe wartości $\Delta_W^{NPOE} \varphi_{\text{An}^-}^o$,^[52] natomiast wartość $\Delta_W^{NPOE} \varphi_{\text{PF}_6^-}^o$ obliczono z równania 7. 31.

Te wyniki pokazują, że w przypadku wodnych roztworów elektrolitów podstawowych zawierających bardziej hydrofobowe aniony (PF_6^- , ClO_4^- , SCN^-) zachodzi proces opisany równaniem:



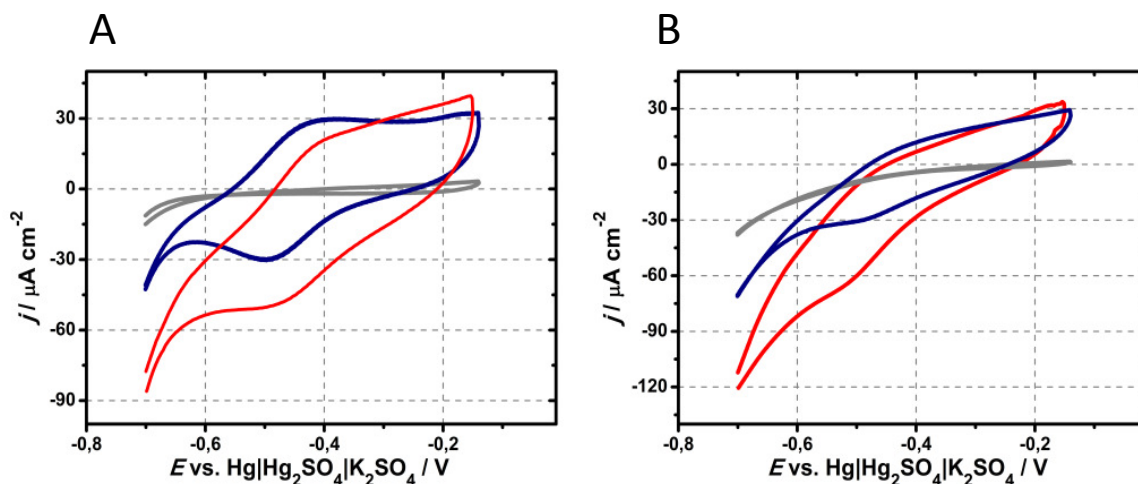
natomiast dla bardziej hydrofilowych, najprawdopodobniej kation DMFc^+ przechodzi z fazy organicznej do wodnej zgodnie z równaniem:^[22,51,54]



Roztwór NPOE nie zawiera początkowo elektrolitu podstawowego, a reakcja 7. 32 zachodzi wówczas na granicy trzech faz pomiędzy cząstkami grafitu, NPOE i fazą wodną.^[51] Całkowite pokrycie cząstek grafitu cienką warstwą NPOE, wydaje się mało prawdopodobne, ponieważ w tym przypadku przeniesienie elektronu powinno zachodzić na granicy faz grafit|NPOE, z równoczesnym przeniesieniem jonu przez granicę faz NPOE|woda. Ten mechanizm jest możliwy jedynie po przejściu anionów do NPOE. Zazwyczaj w kolejnych cyklach rejestrowany prąd pików (w metodzie woltamperometrii cyklicznej) rośnie, ponieważ zwiększa się stężenie elektrolitu podstawowego w fazie organicznej, w najbliższym sąsiedztwie ITIES. Niemniej jednak, brak wzrostu prądu w kolejnych cyklach (Rys. 7. 24) wskazuje, że w przypadku obu elektrod: CPE i CPE-MoS₂ reakcja zachodzi na złączu trzech faz woda|NPOE|grafit.

Podsumowując, w przypadku ClO_4^- obserwuje się przeniesienie anionu (równanie 7. 32) przez ITIES, a utleniona forma DMFc pozostaje we wnętrzu pasty, co pozwala na jego elektrochemiczną regenerację. Obecność cząstek MoS₂ w paście nie wpływa na ten proces.

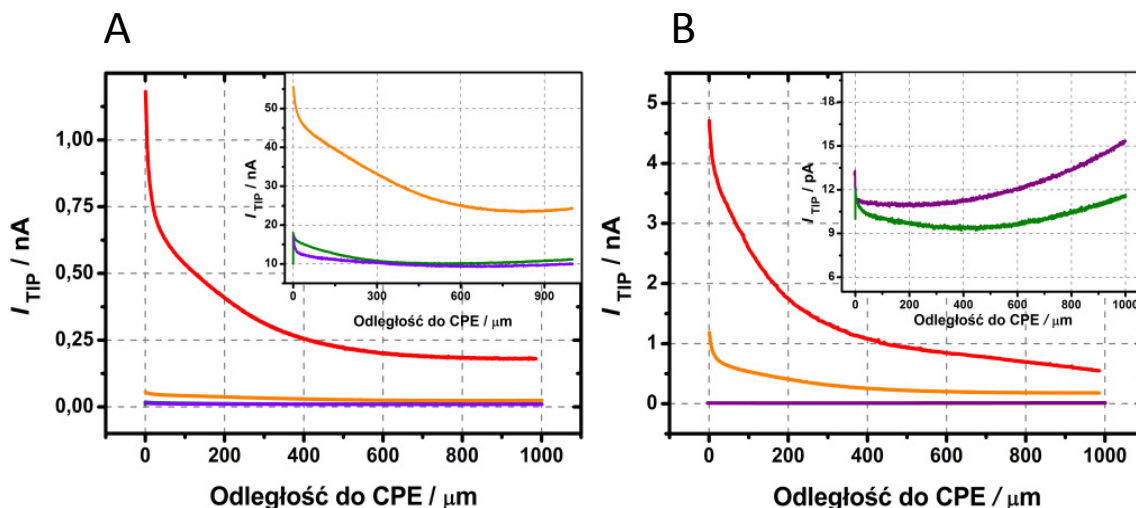
Prądy pików katodowych i anodowych w przypadku obu CPE (Rys. 7. 24) nie ulegały zmianie w kolejnych cyklach. W przypadku wytwarzania H₂O₂ w układzie NPOE|woda spodziewano się wzrostu prądu katodowego, a zmniejszenia prądu anodowego, ponieważ DMFc zużywany jest w reakcji dwufazowej. Ze względu na wolną kinetykę wytwarzania H₂O₂ na granicy faz ciecz|ciecz zmierzono woltamperogramy cykliczne przy niższych szybkościach polaryzacji. Woltamperogramy uzyskane dla małych szybkości polaryzacji w kwaśnych roztworach wodnych nasyconych O₂ (czerwone krzywe) lub Ar (niebieskie krzywe; Rys. 7. 30) się różnią. Piki anodowe związane z utlenianiem DMFc (reakcja 7. 33) są gorzej wykształcone w przypadku woltamperometrii zarejestrowanej w roztworze wodnym nasyconym O₂. Obserwuje się również większy prąd katodowy, co może wskazywać, że DMFc bierze udział w reakcji tworzenia H₂O₂ zachodzącej na ITIES (równanie 7. 28).^[55] Efekt ten jest wyraźniejszy dla CPE-MoS₂, jednakże piki nie są dobrze wykształcone, co jest powszechne w elektrokatalitycznych reakcjach (uzyskany kształt sigmoidalny zamiast piku w woltamperometrii cyklicznej). Powyższe obserwacje ze względu na powolną kinetykę procesu zachodzącego na ITIES, widoczne są jedynie dla niskich szybkości polaryzacji elektrod (1 mV s⁻¹).



Rys. 7. 30 Woltamperometria cykliczna zarejestrowana na: **A** CPE i **B** CPE-MoS₂ (substancją wiążącą był roztwór 5 mmol dm⁻³ DMFc w NPOE) zanurzonych do 0,1 mol dm⁻³ wodnego roztworu HClO₄ nasyconego O₂ (czerwona krzywa) lub Ar (niebieska krzywa). Szare krzywe zostały zarejestrowane dla CPE i CPE-MoS₂, w których substancją wiążącą był czysty NPOE (bez DMFc), w wodnym roztworze 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ nasyconym O₂. Szybkość polaryzacji wynosiła 1 mV s⁻¹.

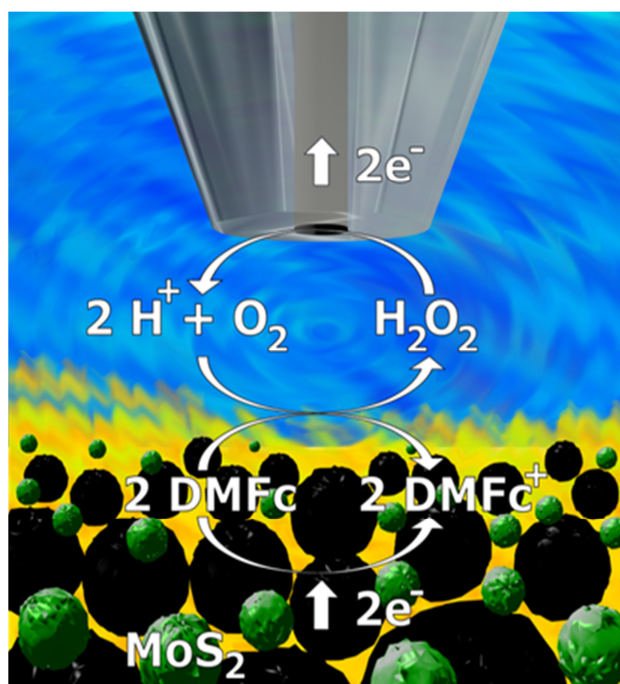
7.3.2 Badanie wytwarzania H₂O₂ i regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM

Wytwarzanie H₂O₂ na granicy faz NPOE|woda z wykorzystaniem CPE i CPE-MoS₂ było badane metodą SECM. Zarejestrowano krzywe zbliżeniowe do powierzchni elektrod węglowych (Rys. 7. 31) za pomocą sondy SECM (Pt o średnicy, $\phi = 25 \mu\text{m}$) przy stałym potencjale 0,6 V vs. Hg|Hg₂SO₄|K₂SO₄, odpowiadającym utlenianiu H₂O₂ (Rys. 7. 32).^[56,57]



Rys. 7. 31 A Porównanie krzywych zbliżeniowych do CPE (**A**) lub CPE-MoS₂ (**B**) zarejestrowanych na mikroelektrodzie Pt spolaryzowanej przy potencjale 0,6 V w 0,1 mol dm⁻³ HClO₄. Czysty NPOE (fioletowa i zielona krzywa) lub 5 mmol dm⁻³ roztwór DMFc w NPOE (pomarańczowa lub czerwona krzywa) był użyty jako substancja wiążąca pastę. Zielona i czerwona krzywa była zarejestrowana przy przyłożonym potencjale -0,65 V do CPE (**A**) lub CPE-MoS₂ (**B**) (potencjał ten odpowiada regeneracji DMFc). Szybkość zbliżania się mikroelektrody Pt do powierzchni pastowych elektrod wynosiła 10 $\mu\text{m s}^{-1}$.

Na zarejestrowanych krzywych zbliżeniowych obserwuje się wzrost prądu utleniania H_2O_2 wraz ze zmniejszaniem odległości do powierzchni CPE i CPE-MoS₂ zawierających DMFc w NPOE (Rys. 7. 31: krzywe pomarańczowe; Rys. 7. 33 A: krzywe czerwone).



Rys. 7. 32 Schematycznie przedstawienie oznaczania H_2O_2 metodą SECM z wykorzystaniem CPE-MoS₂.

Dodatkowo można zaobserwować, że po przyłożeniu do elektrod pastowych ujemnego potencjału odpowiadającego regeneracji DMFc $-0,65 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$, (Rys. 7. 32) prąd rejestrowany na sondzie jest znacznie wyższy niż w warunkach obwodu otwartego (Rys. 7. 31: krzywe czerwone; Rys. 7. 33 A: krzywe czarne). Takie pomiary wykonano również dla CPE i CPE-MoS₂ nie zawierających DMFc (Rys. 7. 31, krzywe zielone i fioletowe), dla których nie obserwuje się wzrostu prądu podczas zmniejszania odległości do powierzchni elektrod, co potwierdza, że proces wytwarzania H_2O_2 zachodzi na ITIES, a nie poprzez elektrochemiczną redukcję O_2 .

Następnie korzystając z poniższego wyrażenia oraz z krzywych zbliżeniowych (Rys. 7. 33) oszacowano profil stężenia H_2O_2 (Rys. 7. 33 B) przyjmując, że szybkość utleniania H_2O_2 na sondzie Pt jest ograniczona dyfuzją substratu:

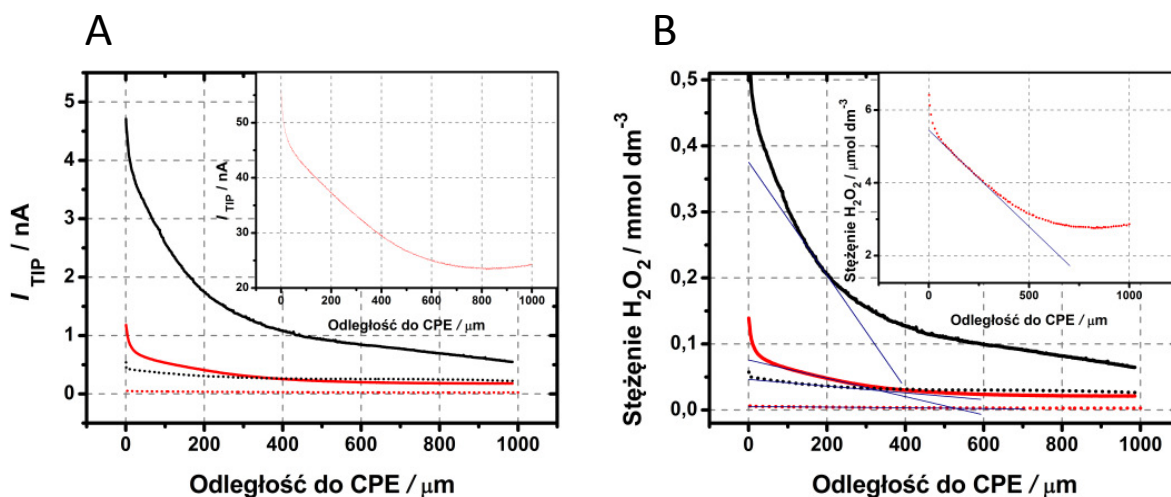
$$c = i_{\text{sonda}}/4nFDr_T \quad 7.34$$

gdzie c to stężenie analitu, n – liczba elektronów transportowanych przez cząsteczkę (w tym przypadku 2), D – współczynnik dyfuzji H_2O_2 w wodzie ($8,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), r_T to promień sondy ($12,5 \text{ }\mu\text{m}$). Krzywe zbliżeniowe rejestrowano po 5 min. od wytworzenia ITIES lub od przyłożenia potencjału regeneracji. Można założyć, że po tym czasie został osiągnięty quasi-stacjonarny stan w badanych układach, co za tym idzie pomiar profilu stężenia rejestrowany na sondzie (poruszającej się z szybkością $10 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$) jest rzetelny. Niebieskie krzywe (na Rys. 7. 33 B) przedstawiają regresję liniową, z której wyznaczono średni gradient stężenia H_2O_2 , $\frac{\delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\delta x}$ dla zakresu odległości

150 – 200 μm (wpływ sprężenia zwrotnego dla takich warunków jest zanedbywalny) do powierzchni CPE i CPE-MoS₂. Strumień wytwarzanego H₂O₂ ($J_{\text{H}_2\text{O}_2}$) obliczono wykorzystując pierwsze prawo dyfuzji Ficka:

$$J_{\text{H}_2\text{O}_2} = -D_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{\delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\delta x} \quad 7.35$$

gdzie $\frac{\delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\delta x}$ to gradient stężenia H₂O₂ równy nachyleniu zależności [H₂O₂] od odległości do CPE i CPE-MoS₂. Dla elektrody CPE bez przyłożonego do niej potencjału regeneracji (kropkowana krzywa czerwona na Rys. 7.33 B), wartość $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ wytwarzanego na jej powierzchni wyniosła około 0,46 pmol cm⁻² s⁻¹. Jest ona około 7 razy mniejsza niż wartość strumienia obserwowana dla układu dwufazowego 1,2-DCE|woda (rozdział 7.1). Różnica ta najprawdopodobniej spowodowana jest większą lepkością NPOE w stosunku do 1,2-DCE (Tabela 4.2 w rozdziale 4) utrudniającą transport masy.



Rys. 7.33 Porównanie: krzywych zbliżeniowych (A) bądź profili stężeniowych H₂O₂ uzyskanych na podstawie krzywych zbliżeniowych (B) do CPE (czerwona krzywa) lub CPE-MoS₂ (czarna krzywa) zarejestrowanych na sondzie Pt spolaryzowanej przy potencjale 0,6 V w 0,1 mol dm⁻³ HClO₄. 5 mmol dm⁻³ roztwór DMFc w NPOE użyty został jako substancja wiążąca pastę. Ciągłe linie zostały zarejestrowane przy potencjale -0,65 V (odpowiadającym regeneracji DMFc) przyłożonym do elektrod: CPE oraz CPE-MoS₂, natomiast kropkowane linie zostały zmierzone bez regeneracji DMFc. Szybkość zbliżania się mikroelektrody Pt do powierzchni elektrod wynosiła 10 $\mu\text{m s}^{-1}$. Wszystkie krzywe zbliżeniowe zostały zarejestrowane po 5 min. od zanurzenia CPE i CPE-MoS₂ do wodnych roztworów. B Krzywe niebieskie przedstawiają regresję liniową dla zakresu 150-200 μm .

Jednakże, kiedy do elektrody CPE przyłożono potencjał (ciągła krzywa czerwona na Rys. 7.33 B), przy którym zachodzi redukcja DMFc⁺ tworzącego się w reakcji dwufazowej (równanie 7.28), strumień H₂O₂ był prawie 30 razy większy od tego dla elektrody niespolaryzowanej i wyniósł ~13 pmol cm⁻² s⁻¹. Powyższe wyniki wskazują, że elektrochemiczna regeneracja DMFc, zwiększa wydajność wytwarzania H₂O₂ na granicy faz NPOE|woda.

Zmodyfikowanie CPE cząstkami MoS₂ powoduje dodatkowy wzrost strumienia wytwarzanego H₂O₂, bez regeneracji DMFc, $J_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 4,6$ pmol cm⁻² s⁻¹ (kropkowana krzywa czarna na Rys. 7.33 B) oraz z jego regeneracją, $J_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 81$ pmol cm⁻² s⁻¹ (ciągła krzywa czarna na Rys. 7.33 B). Ten wynik wskazuje na nieobserwowaną w literaturze katalityczną aktywność cząstek MoS₂

w procesie wytwarzania H_2O_2 , którą wcześniej zauważono w pomiarach kolorymetrycznych (Rys. 7. 22 B, fiolka 3, Rys. 7. 23) i tych wykonanych metodą woltamperometrii cyklicznej (Rys. 7. 30 B).

7.3.3 Podsumowanie

W powyższym rozdziale wykazano, że H_2O_2 może być wytwarzany na granicy faz NPOE|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronu. Cząstki MoS_2 powodują zwiększenie szybkości reakcji dwufazowej, co zaobserwowano za pomocą woltamperometrii cyklicznej, spektroskopii UV-Vis oraz metody SECM. Dodatkowo zwiększono wydajność wytwarzania H_2O_2 poprzez regenerację donora elektronu. Elektrochemiczne badanie procesu przeniesienia jonów przez granicę faz NPOE|woda z wykorzystaniem CPE- MoS_2 wykazało, że obecność cząstek MoS_2 nie wpływa na ten proces.

7. 4 Wytwarzanie H₂O₂ w układach dwufazowych RTIL|woda z wykorzystaniem DMFc jako donora elektronów

Nadtlenek wodoru w dwufazowych układach RTIL|woda może być wytwarzany poprzez dwuelektronową redukcję tlenu z użyciem donora elektronu DMFc:



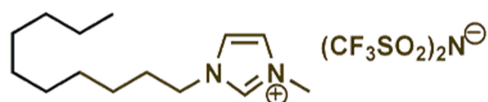
DMFc w procesie wytwarzania H₂O₂ ulega zużyciu i można go zregenerować elektrochemicznie poprzez redukcję DMFc⁺. W rozdziale 7.3 pokazano, że regeneracja z wykorzystaniem CPE, z fazą organiczną w postaci substancji wiążącej w paście węglowej, zwiększa wydajność otrzymywania H₂O₂ na ITIES. Takie podejście pozwala na przeprowadzenie regeneracji w całej objętości pasty węglowej, a w przypadku lepkich rozpuszczalników organicznych, jakimi są ciecz jonowe, eliminuje problem związany z powolnym transportem masy.^[46,58,59] Dodatkowo, unieruchomienie fazy organicznej na elektrodzie i regeneracja DMFc pozwala na zmniejszenie objętości tej fazy, a co za tym idzie jest korzystna z ekonomicznego punktu widzenia oraz bardziej wydajna, niż w przypadku planarnych elektrod pokrytych kroplą rozpuszczalnika organicznego. Niskotemperaturowe ciecz jonowe wydają się być odpowiednie do przygotowania węglowych past, ze względu na kilkadziesiąt czy kilkaset razy większą lepkość niż woda (tabela 4.2 w rozdziale 4) oraz znikomą prężność pary, dzięki czemu podłoże elektrodowe jest stabilne mechanicznie.^[59] Dodatkowo stosowanie cieczy jonowych w procesach przemysłowych ze względu na znikomą prężność par jest uważane za przyjazne środowisku. Zastosowanie RTIL zamiast lotnych 1,2-DCE (rozdział 7.1) czy TFT (rozdział 7.2) jest również korzystne dla zdrowia, ponieważ nie wywołują one podrażnienia dróg oddechowych.

Wytwarzanie H₂O₂ w układach RTIL|woda śledzono za pomocą kolorymetrii, mikroskopii fluorescencyjnej oraz metody SECM. Donor elektronu podczas reakcji dwufazowej ulega utlenieniu (równanie 7. 36), przez co w fazie organicznej tworzy się nadmiarowy ładunek dodatni. Wytworzony ładunek musi być zobojętniony poprzez przeniesienie jonu przez granicę faz RTIL|woda. W celu zbadania mechanizmu przeniesienia jonu przez ITIES towarzyszącemu wytwarzaniu H₂O₂ w układzie dwufazowym, zastosowano metody woltamperometryczne. Regeneracja DMFc śledzona była za pomocą metody SECM, która pozwala na lokalne kontrolowanie stężenia generowanego H₂O₂.

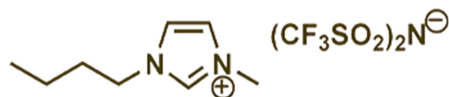
W celu znalezienia najbardziej korzystnego układu do wytwarzania H₂O₂ zbadano szereg hydrofobowych cieczy jonowych, które słabo mieszają się z wodą, dzięki czemu utworzone CPE są stabilne mechanicznie. Wybrane ciecz jonowe można podzielić na następujące klasy:

Imidazoliowe:

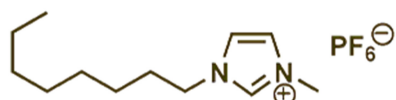
- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-decylo-3-etyloimidazoliowy, C₁₀mimN(Tf)₂
(ang. 1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide):



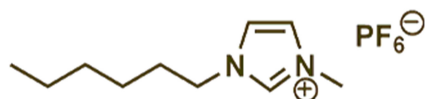
- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, $C_4mimN(Tf)_6$
(ang. 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide):



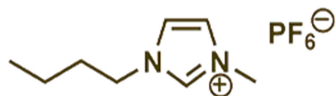
- heksafluorofosforan 1-metylo-3-octyloimidazoliowy, C_8mimPF_6
(ang. 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate):



- heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, C_6mimPF_6
(ang. 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate):

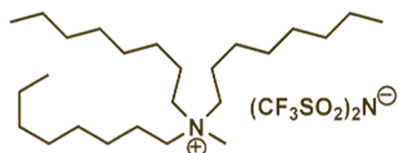


- heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, C_4mimPF_6
(ang. 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)

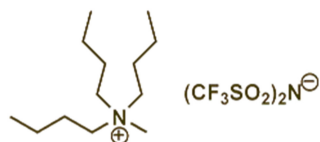


Teraalkiloamoniowe:

- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek metylotrioctyloamoniowy, $N_{(1,8,8,8)}N(Tf)_2$
(ang. methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)



- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek tributylometyloamoniowy, $N_{(1,4,4,4)}N(Tf)_2$
(ang. tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

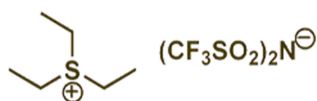


- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek butylotrimetyloamoniowy, $N_{(1,1,1,4)}N(Tf)_2$
(ang. butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)



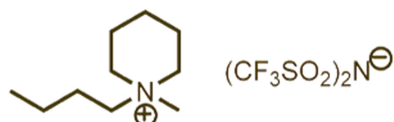
Sulfoniową:

- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek trietylosulfoniowy, $S_{(2,2,2)}N(Tf)_2$
(ang. triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)



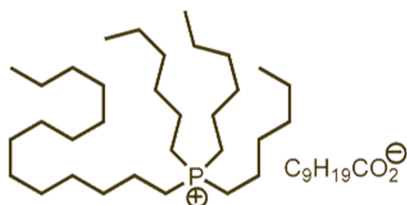
Piperydyniową:

- bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butyl-1-metylopiperydyny, $C_5H_{10}N_{(1,4)}N(Tf)_2$
(ang. 1-butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

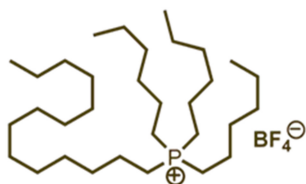


Tetraalkilofosfoniowe:

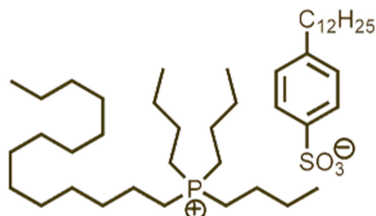
- dekanian triheksyloctetradecylofosfoniowy, $P_{(6,6,6,14)}C_9H_{19}CO_2$
(ang. trihexyltetradecylphosphonium decanoate)



- Tetrafluoroboran triheksyloctetradecylofosfoniowy, $P_{(6,6,6,14)}BF_4$
(ang. trihexyl tetradecyl phosphonium tetrafluoroborate)



- dodecylobenzenosulfonian tributyltetradecylofosfoniowy, $P_{(4,4,4,14)}C_6H_4(C_{12}H_{25})(SO_3)$
(ang. tributyltetradecylphosphonium dodecylbenzenesulfonate)



7.4.1 Kolorymetryczne badanie wytwarzania H_2O_2

Wstępnie, wytwarzanie H_2O_2 zbadano kolorymetrycznie w doświadczeniu z jodkiem potasu i skrobią (podobnie, jak to opisano w rozdziałach 7.1, 7.2 i 7.3). W tym celu sporządzono 5 mol dm^{-3} roztwór DMFc w RTIL i odmierzono 0,75 ml do fiolki o pojemności 2 ml, po czym dodano taką samą objętość fazy wodnej ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$). Roztwory były mieszane przez 24 godz. na mieszadle

magnetycznym. Następnie pobrano z nich fazę wodną, do której dodano roztworu KI ze skrobią. Fioletowe zabarwienie pojawiające się w roztworze świadczy o obecności H₂O₂: utlenia on jodki do jonów I₃⁻.^[5]

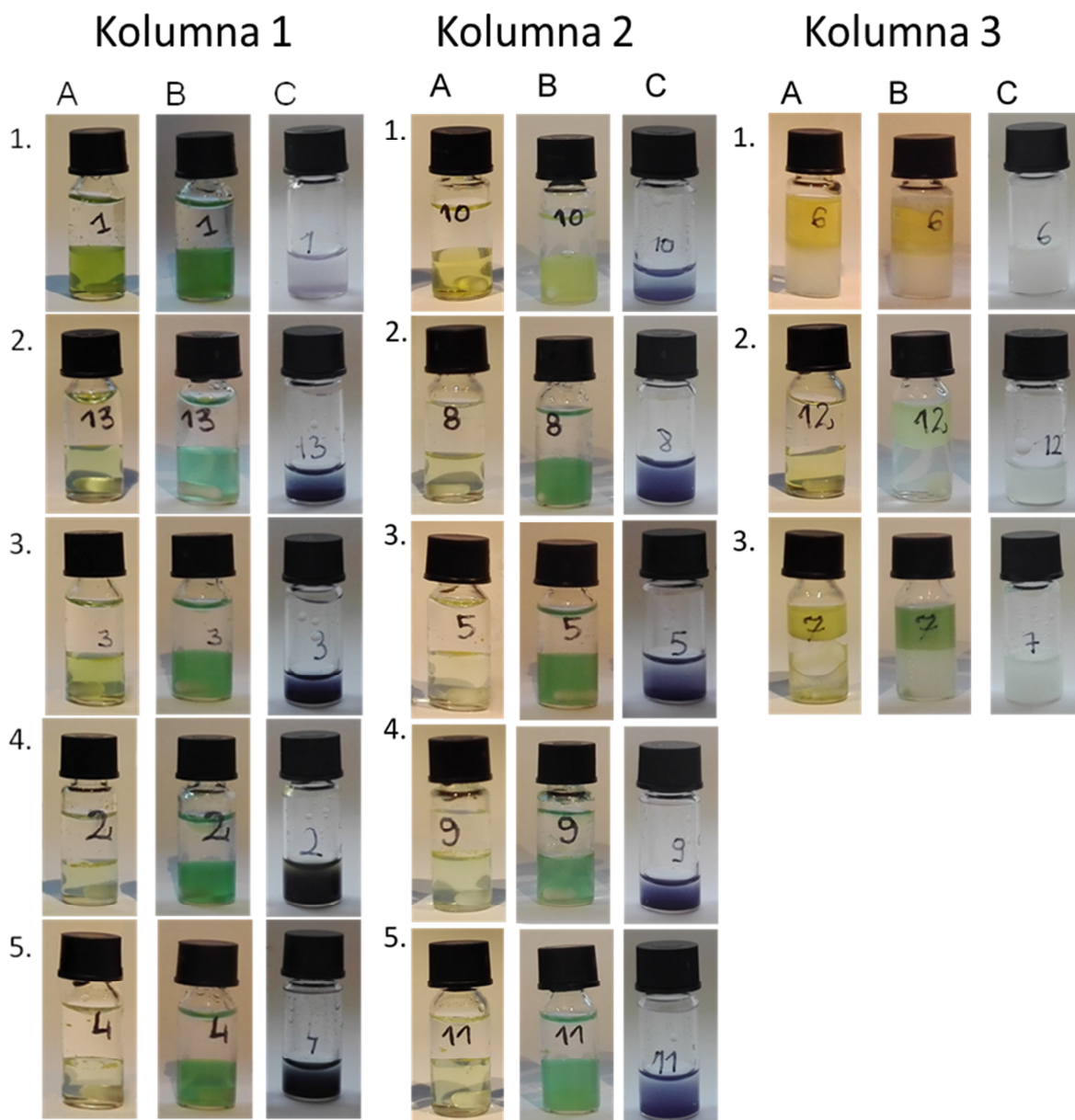


Jony I₃⁻ z kolei tworzą fioletowy kompleks ze skrobią.

Na Rys. 7. 34 (kolumna 1) znajdują się zdjęcia wykonane dla imidazoliowych cieczy jonowych. W świeżo przygotowanych układach dwufazowych, roztwór DMFc w RTIL (faza dolna w fiolce) jest barwy żółtej lub jasno zielonej (Rys. 7. 34 A, kolumna 1). Barwa ta świadczy o obecności zredukowanej formy donora elektronów. Po 24 godz. (Rys. 7. 34 B, kolumna 1), roztwory fazy organicznej zmieniają barwę na zieloną, co związane jest z pojawieniem się w roztworze DMFc⁺. W próbie KI ze skrobią dla wszystkich badanych układów obserwuje się fioletowe zabarwienie świadczące o obecności H₂O₂ w fazie wodnej. Dodatkowo można zaobserwować dla imidazoliowych cieczy jonowych o tych samych anionach (Tf)₂⁻ i PF₆⁻ zależność intensywności zabarwienia roztworu od ich lepkości. Dla RTIL o wyższej lepkości np. C₁₀mimN(Tf)₂ czy C₈mimPF₆ (Rozdział 4, tabela 4.2) intensywność barwy fioletowej jest mniejsza, co może być spowodowane utrudnieniem w transporcie masy.

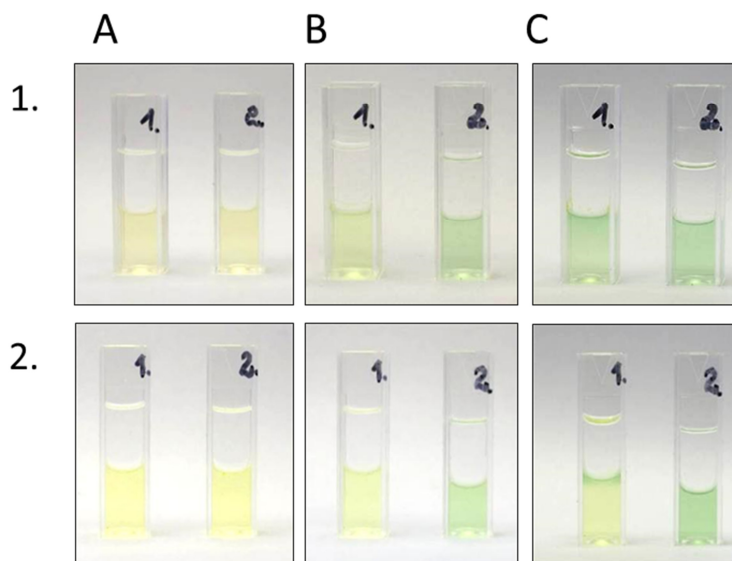
W przypadku kolejnej grupy cieczy jonowych: tetraalkiloamoniowych, sulfoniowej i piperydyniowej, po 24 godz. dwufazowej reakcji z mieszanym, również można zaobserwować (Rys. 7. 34 B, kolumna 2) zmianę barwy roztworu RTIL z żółtej na zieloną, świadczącą o obecności DMFc⁺. Podobnie, jak w przypadku imidazoliowych RTIL, próba z KI i skrobią wskazuje na obecność H₂O₂ w fazie wodnej. Jednakże intensywność fioletowego zabarwienia jest mniejsza niż w przypadku cieczy imidazoliowych (Rys. 7. 34 C, kolumna 2).

Dla tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych roztwory RTIL po 24 godz. mieszania z kwaśną fazą wodną nie zmieniają zabarwienia albo zmiana zabarwienia jest nieznaczna (Rys. 7. 34 B, kolumna 3). Również w próbie z KI i skrobią nie obserwuje się fioletowego zabarwienia, co wskazuje na to, że w tych układach wytwarzanie H₂O₂ nie zachodzi (Rys. 7. 34 C, kolumna 3). Częściowe utlenienie DMFc może być spowodowane obecnymi w RTIL zanieczyszczeniami o charakterze utleniającym. Ciecze jonowe są substancjami niezwykle trudnymi do oczyszczenia, ponieważ z powodu znikomej prężności par, w ich przypadku nie można zastosować destylacji tak, jak to się robi dla rozpuszczalników molekularnych.^[60]



Rys. 7. 34 Zdjęcia fiolek (2 ml) przedstawiające przebieg reakcji dwufazowych. Dolna faza (A, B): 5 mmol dm^{-3} DMFc w: **kolumna 1**: $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$ (wiersz 1), $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$ (wiersz 2), C_8mimPF_6 (wiersz 3), C_6mimPF_6 (wiersz 4), C_4mimPF_6 (wiersz 5); **kolumna 2**: $\text{N}_{(1,8,8,8)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (wiersz 1), $\text{N}_{(1,4,4,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (wiersz 2), $\text{N}_{(1,1,1,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (wiersz 3), $\text{S}_{(2,2,2)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (wiersz 4), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_{(1,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (wiersz 5); **kolumna 3**: $\text{P}_{(6,6,6,14)}\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2$ (wiersz 1), $\text{P}_{(6,6,6,14)}\text{BF}_4$ (wiersz 2), $\text{P}_{(4,4,4,14)}\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{SO}_3)$. Górna faza (A, B): $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 . A Zdjęcia zostały wykonane tuż po przygotowaniu mieszaniny dwufazowej oraz B po 24 godz. reakcji dwufazowej z mieszanym na mieszadle magnetycznym. C: $0,5 \text{ ml}$ fazy wodnej pobranej z fiołki B + $100 \mu\text{l}$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KI i 10% skrobi).

Wpływ lepkości RTIL na szybkość transportu masy jest lepiej widoczny w doświadczeniu prowadzonym w warunkach stacjonarnych. W tym celu wykonano eksperymenty z układami dwufazowymi z udziałem: $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$ i $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$ bez mieszania (Rys. 7. 35) i z mieszanym (Rys. 7. 35).

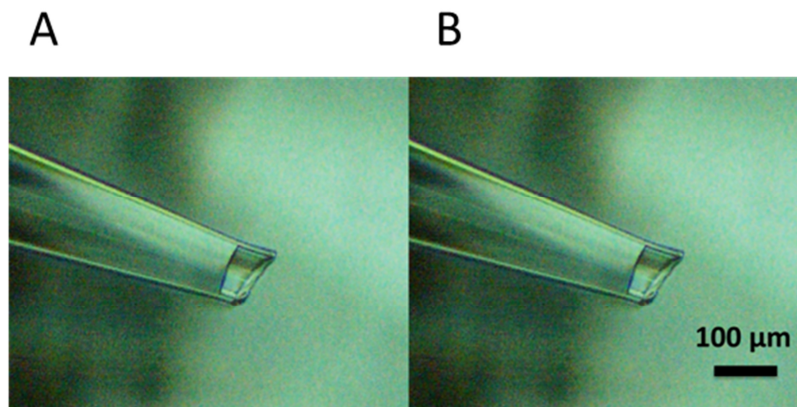


Rys. 7. 35 Zdjęcia kuwet przedstawiające przebieg reakcji dwufazowych. Dolna faza: 5 mol dm^{-3} DMFc w $\text{C}_4\text{mimN(Tf)}_2$ (wiersz 1) lub $\text{C}_{10}\text{mimN(Tf)}_2$ (wiersz 2). Górna faza: $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 . Zdjęcia zostały wykonane tuż po przygotowaniu mieszaniny dwufazowej (A), po 30 min. (B) lub 24 godz. (C) reakcji dwufazowej prowadzonej w warunkach stacjonarnych (kuweta 1) bądź z mieszaniem na mieszadle magnetycznym (kuweta 2).

Zarówno po 30 min. jak i 24 godz. dla $\text{C}_4\text{mimN(Tf)}_2$ zmiana barwy jest bardziej intensywna niż w przypadku bardziej lepkiej $\text{C}_{10}\text{mimN(Tf)}_2$. Po 24 godz. pomiaru prowadzonego w warunkach stacjonarnych obserwuje się intensywne zabarwienie fazy organicznej blisko ITIES, przy czym dla układów z mieszaniem cała faza organiczna ma barwę zieloną. Uzyskane wyniki wskazują, że w wykorzystanych RTIL szybkość wytwarzania H_2O_2 jest ograniczona głównie przez dyfuzję substratów do granicy faz ciecz|ciecz, a co za tym idzie zależy od lepkości RTIL.

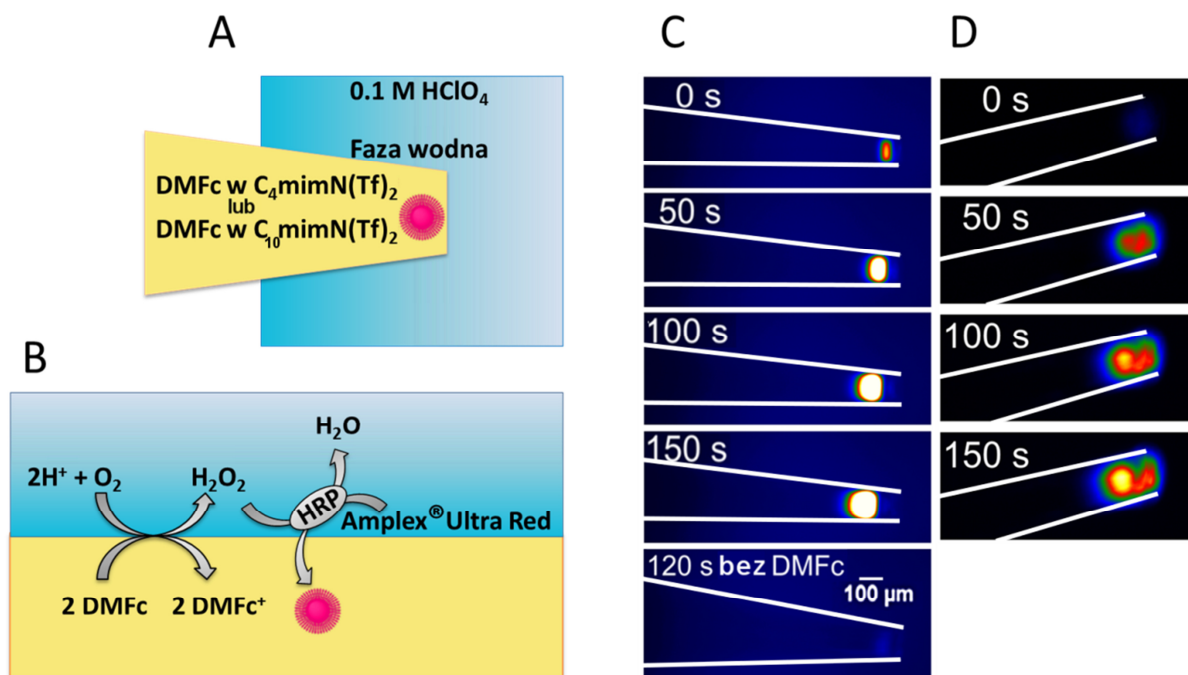
7.4.2 Fluorescencyjne badanie wytwarzania H_2O_2

W wybranych układach dwufazowych RTIL|woda wytwarzanie H_2O_2 śledzone było również za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej z wykorzystaniem fluoroforu AmplexUltraRed[®][42] oraz HRP. Pomiar przeprowadzono dla dwóch cieczy jonowych różniących się znacznie lepkością (tabela 4.2 w rozdziale 4) $\text{C}_{10}\text{mimN(Tf)}_2$ i $\text{C}_4\text{mimN(Tf)}_2$. Doświadczenie przeprowadzono z wykorzystaniem pipet o średnicy około $100 \mu\text{m}$ (Rys. 7. 36). Wnętrze pipet hydrofobizowano za pomocą par metylotrimetoksykrzemianu,^[61] dzięki czemu granica faz RTIL|woda wytworzona na końcu pipety, po uprzednim wypełnieniu pipety cieczą jonową i włożeniu do wodnego roztworu była stabilna w czasie. Można to zauważyć na zdjęciach wykonanych natychmiast po zanurzeniu pipety do roztworu wodnego i po 30 sekundach. Bez hydrofobizacji faza wodna ze względu na hydrofilowy charakter szkła przemieszczała się w głąb pipety, przesuując tym samym ITIES.



Rys. 7. 36 Zdjęcia z mikroskopu optycznego szklanej pipety wypełnionej $C_4mimN(Tf)_2$ i zanurzonej do wodnego roztworu 0,1 M $HClO_4$. Zdjęcie wykonane niezwłocznie po zanurzeniu pipety do fazy wodnej (A) oraz po 30 sekundach (B).

Po uzyskaniu stabilnej ITIES na końcu pipety wypełniano ją roztworem DMFc w RTIL. Następnie pipetę umieszczano na szkiełku mikroskopowym, na mikroskopie odwróconym, dzięki czemu w pierwszej kolejności ustawiano ostrość kamery na końcówkę pipety. Schemat układu z pipetą umieszczoną w fazie wodnej przedstawiony jest na Rys. 7. 37 A. Pomiar prowadzono przy użyciu mikroskopii fluorescencyjnej, przyjęto jako czas 0 sekund moment dodania jednej fazy do drugiej.



Rys. 7. 37 A Schemat układu użytego do oznaczania H_2O_2 . B Powiększony schemat pokazujący procesy zachodzące na granicy faz RTIL|woda. C i D Zdjęcia z mikroskopu fluorescencyjnego pipet szklanych wypełnionych roztworami RTIL zanurzonych do roztworów wodnych zawierających $0,1 \text{ mg cm}^{-3}$ HRP i 30 μmol dm^{-3} Amplex UltraRed[®] oraz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $HClO_4$. Intensywność światła rośnie od barwy granatowej do jasno żółtej. Wnętrze pipet wypełniono 5 mmol dm^{-3} DMFc (z wyjątkiem najniższej położonego zdjęcia w części C) roztworem $C_4mimN(Tf)_2$ (C) lub $C_{10}mimN(Tf)_2$ (D). Kontury pipety są zaznaczone białymi liniami.

W obecności DMFc w roztworach RTIL i O_2 w układzie pomiarowym obserwowano silną fluorescencję w pobliżu ITIES (Rys. 7. 37 C i D), której intensywność rosła w czasie trwania pomiaru.

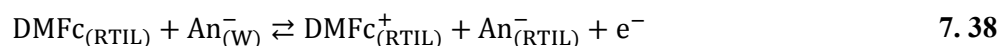
Fluorescencja spowodowana była utlenianiem fluoroforu (Amplex UltraRed[®]) przez H₂O₂ tworzący się na ITIES katalizowanym przez HRP. Utleniona forma fluoroforu silnie fluoryzuje w fazie organicznej w pobliżu ITIES (Rys. 7. 37 B). W warunkach pomiaru (pH 1) protonowana utleniona forma traci aktywność w fluorescencji, dlatego też widoczny jest jedynie sygnał pochodzący od utlenionej formy Amplex UltraRed[®] rozpuszczonej w RTIL. Obszar oraz intensywność fluorescencji są większe dla cieczy jonowej o mniejszej lepkości. Otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z pomiarami prowadzonymi w fiolkach w warunkach stacjonarnych (Rys. 7. 35) i świadczą o tym, że lepkość wpływa na kinetykę reakcji wytwarzania H₂O₂. Im mniejsza tym szybszy jest transport masy. Powolne przesuwanie się ITIES (około 0,5 μm s⁻¹) widoczne w przypadku C₄mimN(Tf)₂ (Rys. 7. 37 C) jest spowodowane najprawdopodobniej zmniejszeniem hydrofobowości wnętrza pipety, która może zachodzić pod wpływem świeżo wytworzonego H₂O₂.^[62]

7.4.3 Badanie mechanizmu przeniesienia jonu przez granicę faz RTIL|woda

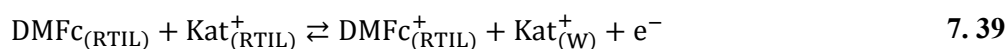
Jak już wspomniano we wstępie, utlenianiu DMFc towarzyszy przeniesienie jonu przez ITIES. W celu zbadania mechanizmu tego procesu przeprowadzono badania z wykorzystaniem CPE za pomocą voltamperometrii cyklicznej oraz metody SWV. Badania prowadzono w naczyniu trójelektrodowym, gdzie pracującą elektrodą była CPE, pomocniczą drut platynowy a elektrody siarczanowa lub chlorosrebrowa pełniły rolę elektrod odniesienia.

W badanych układach istnieją trzy możliwości zubożenia utworzonego dodatniego ładunku powstającego podczas utleniania DMFc w RTIL:

(1) Na drodze przeniesienia anionu przez ITIES z fazy wodnej do RTIL.^[3]



(2) W reakcji przeniesienia kationów z roztworu RTIL do fazy wodnej. W przypadku badanego układu w fazie organicznej występuje kation cieczy jonowej Kat⁺_(RTIL). Przeniesienie tego kationu towarzyszące reakcji elektrodowej można opisać poniższym równaniem:

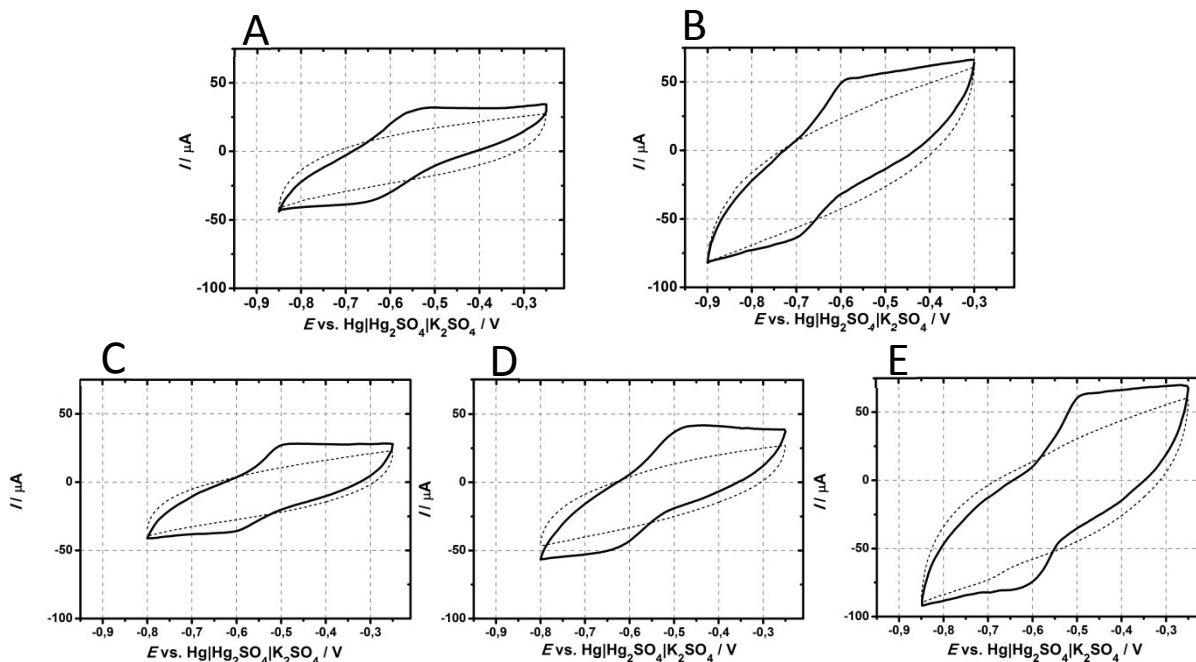


(3) Wytworzony kation DMFc⁺, może przejść z fazy organicznej do wodnej:



W przypadku wszystkich RTIL, uzyskane voltamperogramy były stabilne w czasie (prąd nie zmieniał się w kolejnych cyklach, wyników nie pokazano), również po utlenieniu DMFc do DMFc⁺ faza wodna w doświadczeniach w fiolkach (rozdział 7.4.1) była bezbarwna. Świadczy to o tym, że donator elektronu po utlenieniu pozostaje w roztworze RTIL. Dlatego też mechanizm przedstawiony w równaniu 7. 40 jest mało prawdopodobny. Różnica między potencjałami pików utlenienia i redukcji jest większa od teoretycznej wartości wynikającej z równania Nernsta (59 mV) i wynosi od 100 do 150 mV, co można zobaczyć na voltamperogramach zarejestrowanych dla imidazoliowych (Rys. 7. 38); tatraalkilamoniowych, sulfoniowej, piperydyniowej (Rys. 7. 39) oraz tetraalkilofosfoniowych cieczy

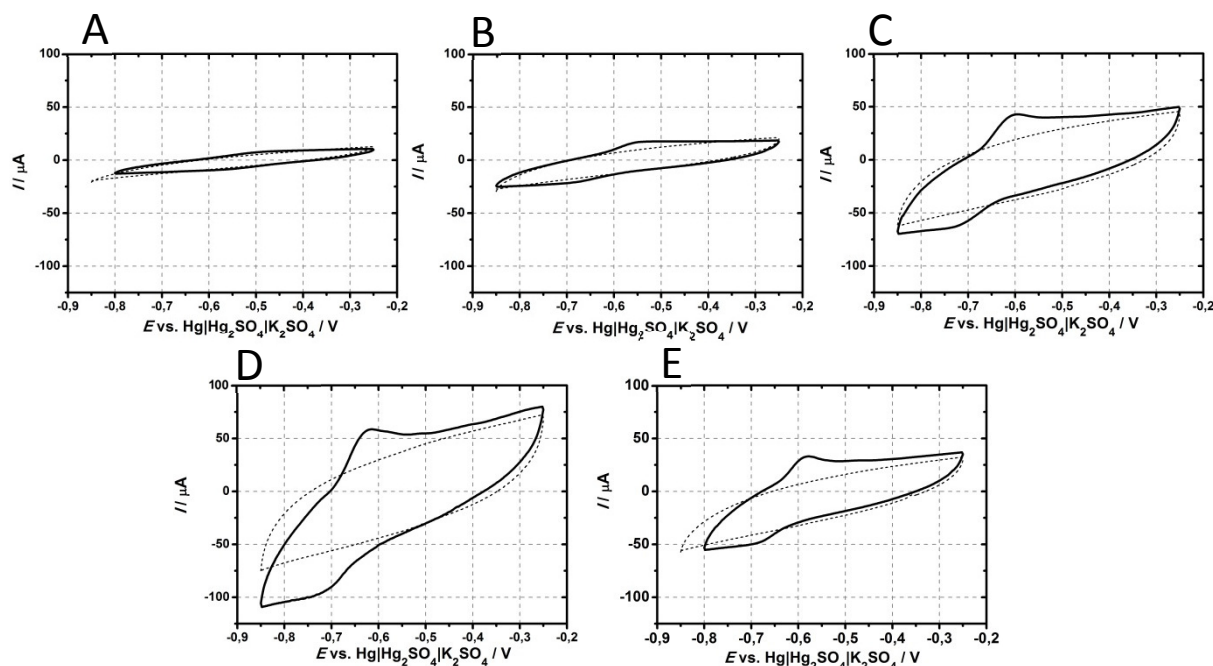
jonowych (Rys. 7. 40). Taki przebieg krzywych woltamperometrycznych może wskazywać, że reakcja elektrodowa dla DMFc jest quasi-odwracalna.



Rys. 7. 38 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CPE zanurzonych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$. Substancją wiążącą w CPE był roztwór 5 mol dm^{-3} DMFc w **A**: $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$, **B**: $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_6$, **C**: C_8mimPF_6 , **D**: C_6mimPF_6 , **E**: C_4mimPF_6 (ciągłe krzywe) lub RTIL bez DMFc (przerwane krzywe). Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

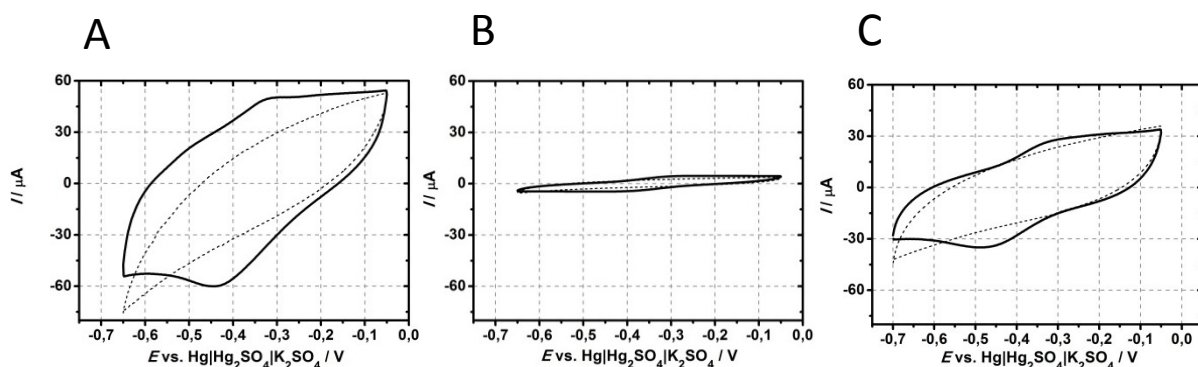
Można też zaobserwować, że E_f pary redoks DMFc^+/DMF zależy od klasy cieczy jonowych. W imidazoliowych cieczach jonowych (Rys. 7. 38) wartość ta wynosi około $-0,55 \text{ V}$, z wyjątkiem CPE, gdzie substancją wiążącą był roztwór $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, dla której E_f jest o około 80 mV niższy (Rys. 7. 38 B).

W przypadku kationów z dłuższymi łańcuchami węglowymi ($\text{N}_{(1,8,8,8)}\text{N}(\text{Tf})_2$) wartość E_f jest wyższa (około $-0,55 \text{ V}$ Rys. 7. 38 A) niż dla mniej hydrofobowych $\text{N}_{(1,4,4,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ ($-0,6 \text{ V}$) czy $\text{N}_{(1,4,4,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ ($-0,65 \text{ V}$). Dla $\text{S}_{(2,2,2)}\text{N}(\text{Tf})_2$ i $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_{(1,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ wartość E_f wynosi kolejno około $-0,65 \text{ V}$ i $-0,62 \text{ V}$. Z otrzymanych wyników widać, że potencjał ten zależy od kationu występującego w RTIL.



Rys. 7. 39 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CPE zanurzonych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$. Substancją wiążącą w CPE był roztwór $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ w **A**: $\text{N}_{(1,8,8,8)}\text{N}(\text{Tf})_2$, **B**: $\text{N}_{(1,4,4,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$, **C**: $\text{N}_{(1,1,1,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$, **D**: $\text{S}_{(2,2,2)}\text{N}(\text{Tf})_2$, **E**: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_{(1,4)}\text{N}(\text{Tf})_2$ (ciągłe krzywe) lub czyste RTIL (przerywane krzywe). Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

W przypadku woltamperogramów cyklicznych uzyskanych dla CPE, utworzonych z wykorzystaniem tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych, wartość potencjału formalnego wynosi około $-0,35 \text{ V}$. Kationy tych cieczy mają najdłuższe łańcuchy alkilowe, przez co są najbardziej hydrofobowe. Wyższy potencjał formalny pary redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$ świadczy o tym, że proces utleniania DMFc jest bardziej utrudniony niż w przypadku pozostałych cieczy jonowych, co może wyjaśniać, dlaczego nie obserwowano tworzenia H_2O_2 w tych układach (rozdział 7.4.1).



Rys. 7. 40 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CPE zanurzonych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$. Substancją wiążącą w CPE był roztwór $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ DMFc}$ w **A**: $\text{P}_{(6,6,6,14)}\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2$, **B**: $\text{P}_{(6,6,6,14)}\text{BF}_4$, **C**: $\text{P}_{(4,4,4,14)}\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{SO}_3)$, (ciągłe krzywe) lub czyste RTIL (przerywane krzywe). Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} .

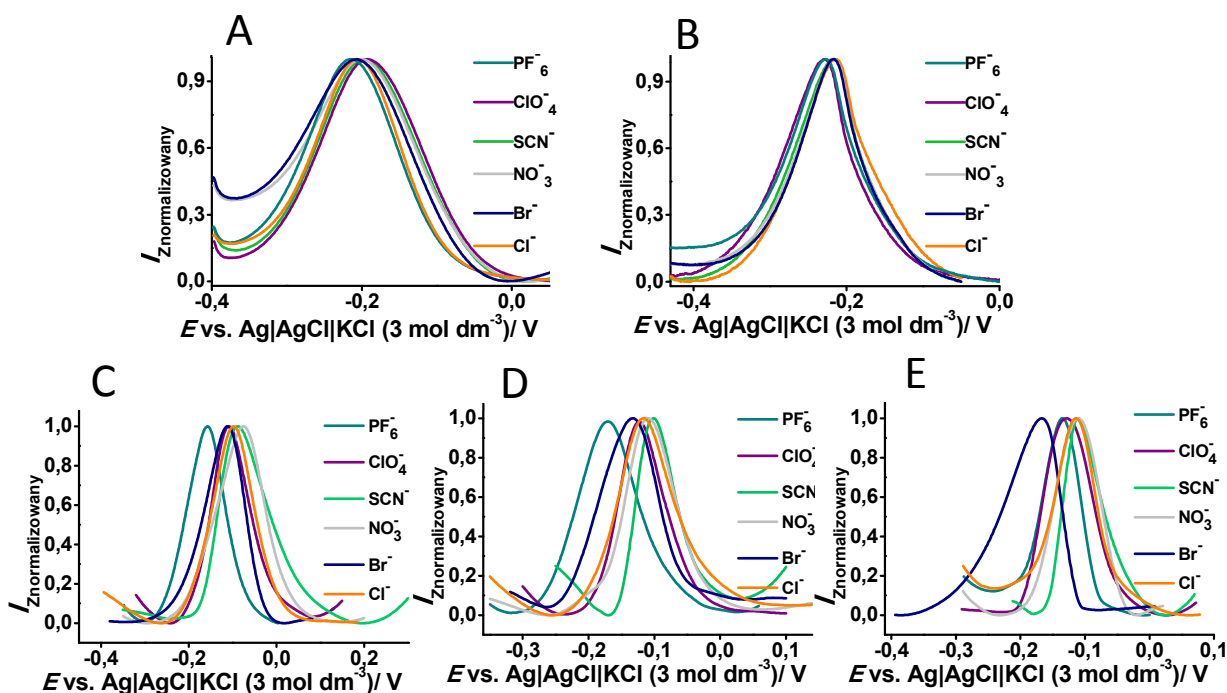
W celu określenia czy przeniesienie jonu zachodzi na drodze transportu anionu (równanie 7. 38) czy kationu cieczy jonowej (równanie 7. 39) przez ITIES, przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem

metody SWV, gdzie CPE umieszczano w roztworach wodnych zawierających sole elektrolitu podstawowego o tym samym stężeniu, ale z różnymi anionami. Zależność typu Nernsta opisuje wartość potencjału pikowego, E_p , w przypadku przeniesienia anionu z fazy wodnej do RTIL:^[3,4]

$$E_p = E_{\text{DMFc}^+/\text{DMFc}}^0 + \Delta_W^{\text{NB}} \varphi_{\text{An}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{An}^-}(\text{W}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{DMFc}}^*}{2} \quad 7.41$$

gdzie $\Delta_W^{\text{NB}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ to standardowy potencjał przeniesienia anionów z fazy wodnej do organicznej (wykorzystano wartość dla NB z powodu braku wartości literaturowych dla RTIL), $c_{\text{An}^-}(\text{W})$ stężenie anionów w fazie wodnej oraz c_{DMFc}^* - stężenie DMFc w RTIL. W przypadku reakcji z równania 7.38, zależność E_p w funkcji $\Delta_W^{\text{NB}} \varphi_{\text{An}^-}^0$ powinna mieć nachylenie równe jedności, natomiast, gdyby zachodziły procesy (7.39) czy (7.40), nachylenie takiej zależności powinno wynosić zero.

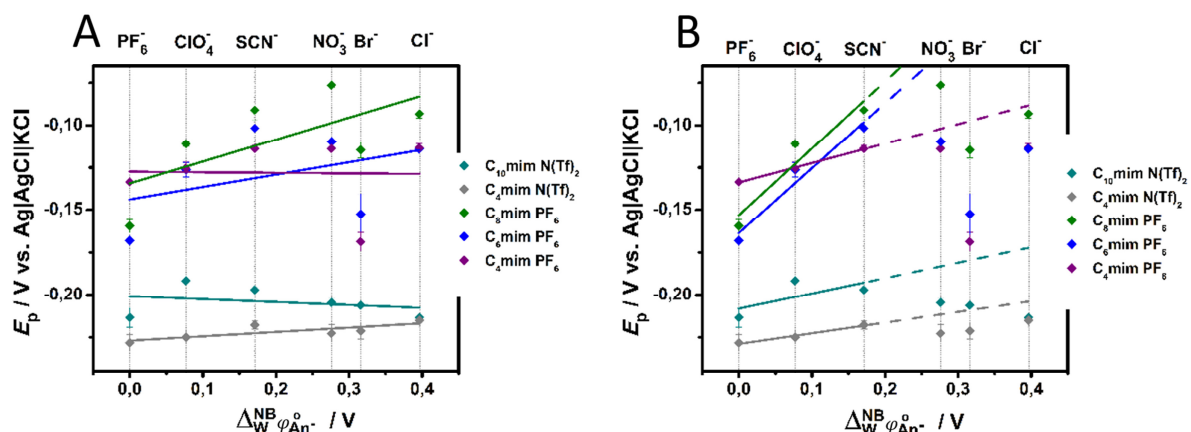
Jak widać w przypadku cieczy jonowych $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$ i $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$ E_p nie zależy od rodzaju anionu (A i B na Rys. 7.41 i krzywe morska i szara na Rys. 7.42). Dlatego też dla tych cieczy jonowych najbardziej prawdopodobny wydaje się przebieg reakcji opisanej równaniem 7.38. Dla C_8mimPF_6 , C_6mimPF_6 , C_4mimPF_6 (C, D i E na Rys. 7.41 oraz krzywe zielona, niebieska i fioletowa na Rys. 7.42) potencjał pikowy nieznacznie zmienia się w zależności od anionu rozpuszczonego w fazie wodnej.



Rys. 7.41 Krzywe SWV pokazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał pikowy, zarejestrowane z wykorzystaniem elektrod CPE wykonanych z użyciem roztworu 5 mol dm^{-3} DMFc rozpuszczonego w **A:** $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$, **B:** $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, **C:** C_8mimPF_6 , **D:** C_6mimPF_6 , **E:** C_4mimPF_6 . Elektrody zanurzone były w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworach soli elektrolitów zawierających różne aniony: PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Parametry pomiaru voltametrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.

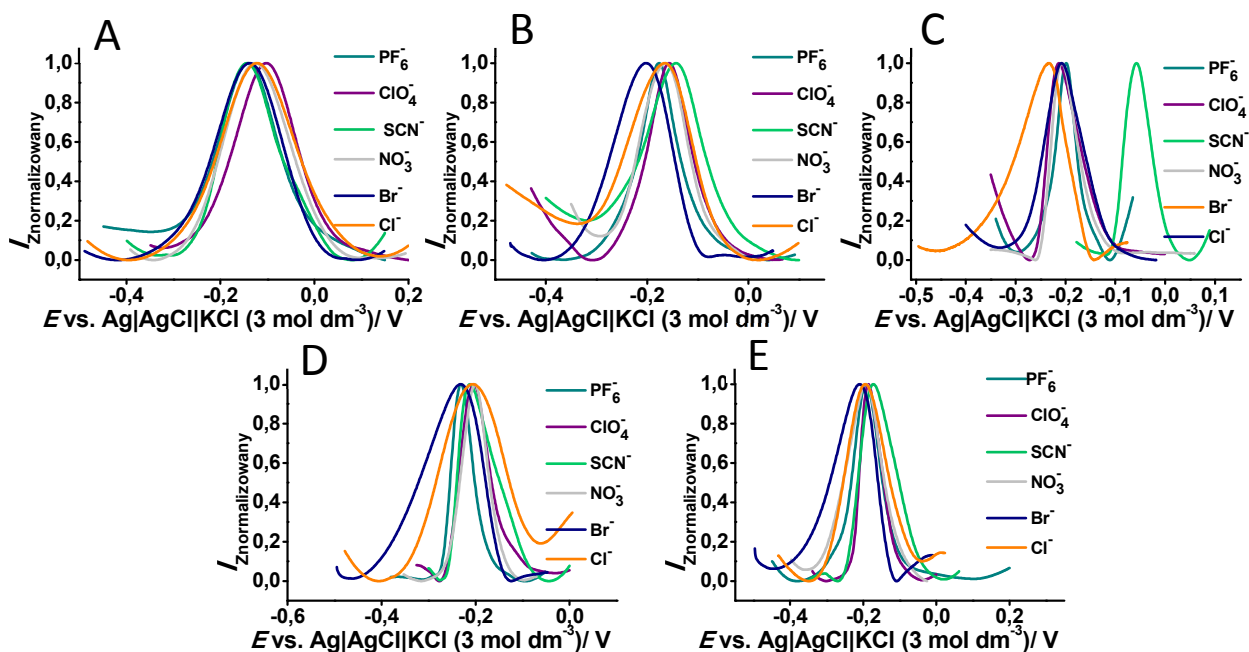
Reakcja zobojętniania ładunku może mieć przebieg mieszany i jednocześnie zachodzić wg. obu mechanizmów (7.38 i 7.39). Świadczy o tym uzyskane nachylenie zależności E_p od $\Delta_W^{\text{NB}} \varphi_{\text{An}^-}^0$

wykreślone dla trzech jonów PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- (Rys. 7. 42 B) w tych cieczach jonowych, które wyniosło odpowiednio 0,395 (C_8mimPF_6), 0,383 (C_6mimPF_6), 0,115 (C_4mimPF_6).



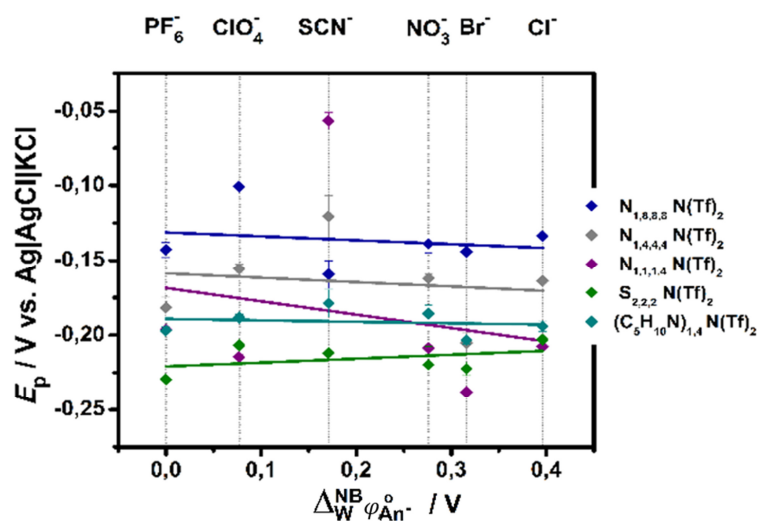
Rys. 7. 42 Zależność potencjału piku z krzywych SWV (z Rys. 7. 41), E_p , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz NB|woda, $\Delta_{\text{W}}^{\text{NB}} \phi_{\text{An}^-}^0$ - dla elektrod CPE (rodzaj RTIL widnieje w legendzie). Linie ciągłe przedstawiają korelację liniową poprowadzoną dla **A** wszystkich anionów bądź **B** PF_6^- , ClO_4^- i SCN^- . Nachylenie krzywych wynosi odpowiednio (A): -0,017 (krzywa morska), 0,026 (krzywa szara), -0,130 (krzywa zielona), 0,073 (krzywa niebieska), -0,003 (krzywa fioletowa) (B): 0,090 (krzywa morska), 0,063 (krzywa szara), 0,395 (krzywa zielona), 0,383 (krzywa niebieska), 0,115 (krzywa fioletowa). Wykorzystano literaturowe wartości $\Delta_{\text{W}}^{\text{NB}} \phi_{\text{An}^-}^0$ [4,17,51].

W przypadku tetraalkiloamoniowych, sulfoniowej i piperydyniowej cieczy jonowej nie obserwuje się zależności od anionu obecnego w fazie wodnej (Rys. 7. 43 i Rys. 7. 44).



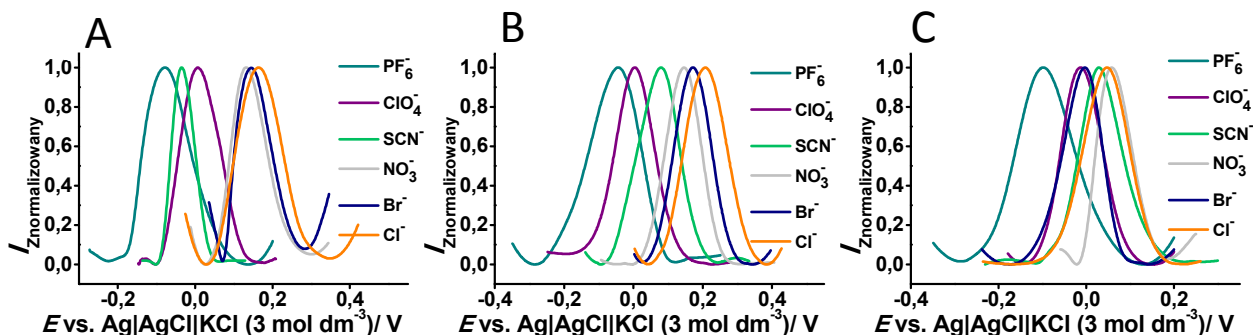
Rys. 7. 43 Krzywe SWV pokazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał piku zarejestrowane z wykorzystaniem elektrod CPE wykonanych z użyciem roztworu 5 mmol dm^{-3} DMFc rozpuszczonego w **A**: $\text{N}_{1,8,8,8}\text{N}(\text{Tf})_2$, **B**: $\text{N}_{1,4,4,4}\text{N}(\text{Tf})_6$, **C**: $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_6$, **D**: $\text{S}_{2,2,2}\text{N}(\text{Tf})_6$, **E**: $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_{1,4}\text{N}(\text{Tf})_6$. Elektrody zanurzone były w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworach soli elektrolitów zawierających różne aniony: PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Parametry pomiaru voltametrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.

Dlatego też najbardziej prawdopodobny wydaje się mechanizm zobojętnienia dodatniego ładunku wytworzonego w fazie organicznej na drodze przeniesienia kationu cieczy jonowej z RTIL do fazy wodnej (równanie 7. 39)

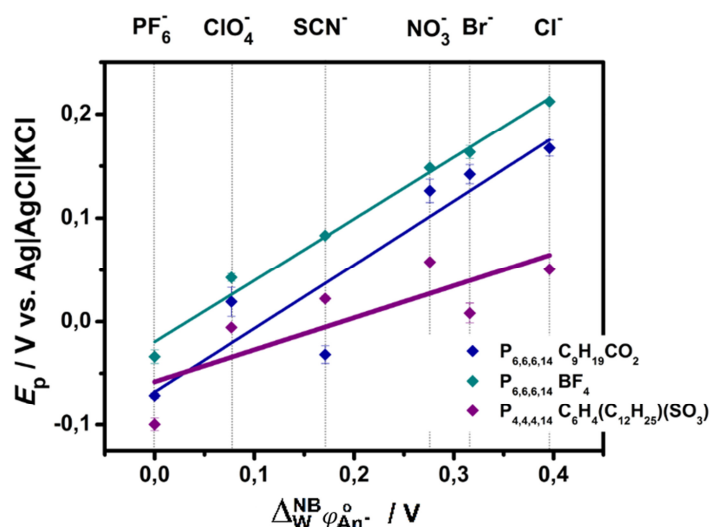


Rys. 7. 44 Zależność potencjału piku z krzywych SWV (z Rys. 7. 43), E_p , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz NB|woda, $\Delta_W^{NB} \phi_{An}^0$ - dla elektrod CPE (rodzaj RTIL widnieje w legendzie). Linie ciągłe przedstawiają korelację liniową. Nachylenie krzywych wynosi odpowiednio: -0,026 (krzywa niebieska), -0,029 (krzywa szara), -0,089 (krzywa fioletowa), 0,026 (krzywa zielona), -0,009 (krzywa morska). Wykorzystano literaturowe wartości $\Delta_W^{NB} \phi_{An}^0$.^[4,17]

W przypadku tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych można zaobserwować wyraźną zależność E_p od rodzaju anionu obecnego w fazie wodnej. Jest ona silniejsza dla bardziej hydrofobowych cieczy jonowych $P_{(6,6,6,14)}C_9H_{19}CO_2$, i $P_{(6,6,6,14)}BF_4$, o czym świadczy wyższa wartość nachylenia w zależności E_p od $\Delta_W^{NB} \phi_{An}^0$ - wynosząca odpowiednio 0,614; 0,593 niż w przypadku $P_{(4,4,4,14)}C_6H_4(C_{12}H_{25})(SO_3)$ dla której wartość ta równa jest 0,309. Odchylenia od jedności wskazują, że przeniesienie anionu z fazy wodnej nie jest jedynym mechanizmem zobojętniania dodatniego ładunku i jednocześnie może również zachodzić proces opisany równaniem 7. 39.

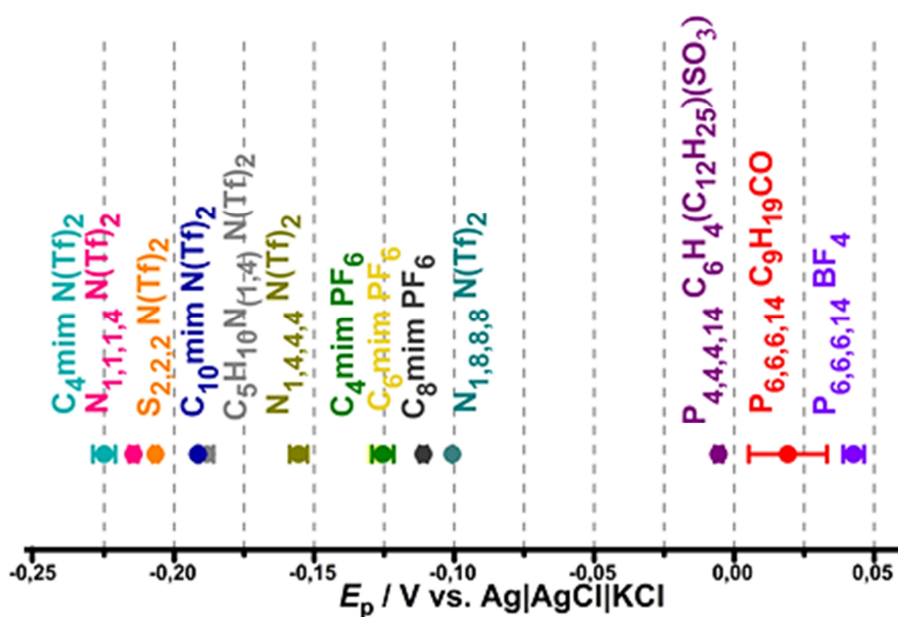


Rys. 7. 45 Krzywe SWV pokazujące wpływ anionu soli elektrolitu wodnego na potencjał piku zarejestrowane, z wykorzystaniem elektrod CPE wykonanych z użyciem roztworu 5 mol dm^{-3} DMFc rozpuszczonego w A: $P_{(6,6,6,14)}C_9H_{19}CO_2$, B: $P_{(6,6,6,14)}BF_4$, C: $P_{(4,4,4,14)}C_6H_4(C_{12}H_{25})(SO_3)$. Elektrody zanurzone były w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworach soli elektrolitów zawierających różne aniony: PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Parametry pomiaru voltametrycznego: krok potencjału: 1 mV, częstotliwość: 8 Hz, amplituda: 50 mV.



Rys. 7. 46 Zależność potencjału pików z krzywych SWV (z Rys. 7. 45), E_p , od standardowego potencjału przeniesienia anionów przez granicę faz NB|woda, $\Delta_{W}^{NB} \phi_{An}^{\circ}$ dla elektrod CPE (rodzaj RTIL widnieje w legendzie). Linie ciągłe przedstawiają korelację liniową. Nachylenie krzywych wynosi odpowiednio: 0,614 (krzywa niebieska), 0,593 (krzywa morska), 0,309 (krzywa fioletowa). Wykorzystano literaturowe wartości $\Delta_{W}^{NB} \phi_{An}^{\circ}$ [4,17,51].

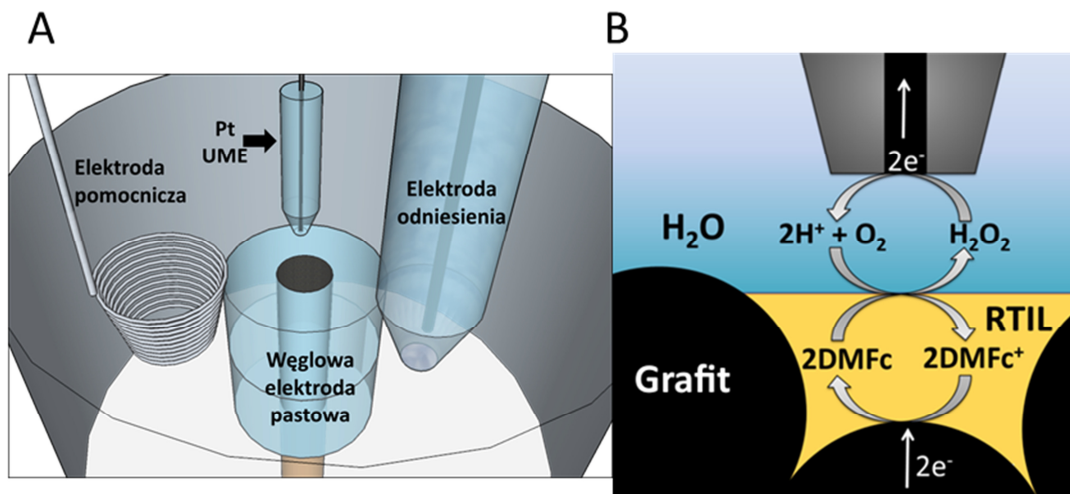
Na podstawie krzywych uzyskanych metodą SWV (Rys. 7. 41, Rys. 7. 43 i Rys. 7. 45) zestawiono E_p w wodnym roztworze ClO_4^- . Potencjał pików dla CPE wytworzonych z wykorzystaniem tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych jest o około 100 mV wyższy niż dla pozostałych RTIL. Oznacza to, że DMFc trudniej oddaje elektron (utlenia się) w tych rozpuszczalnikach lub przeniesienie jonu przez ITIES, jest trudniejsze. Może to wyjaśniać, dlaczego, w przypadku tetraalkilofosfoniowych RTIL redukcja O_2 do H_2O_2 na granicy faz RTIL|woda nie zachodzi.



Rys. 7. 47 Porównanie potencjału pików, E_p , z krzywych SWV zarejestrowanych na elektrodach CPE w wodnym roztworze ClO_4^- . Jako substancje wiążące w paście, w CPE wykorzystano 5 mmol dm^{-3} DMFc roztwory w RTIL (rodzaj RTIL zaznaczony jest na rysunku).

7.4.3 Badanie wytwarzania H_2O_2 i regeneracji donora elektronów prowadzone za pomocą metody SECM

W celu określenia ilości wytwarzanego H_2O_2 na granicy faz RTIL|woda oraz wpływu regeneracji DMFc na wydajność tego procesu, zastosowano metodę SECM z wykorzystaniem CPE (Rys. 7. 48 A).



Rys. 7. 48 A Schemat naczynia pomiarowego używanego w metodzie SECM z CPE umieszczoną na dnie naczynia. **B** Schemat procesów zachodzących w badanym układzie.

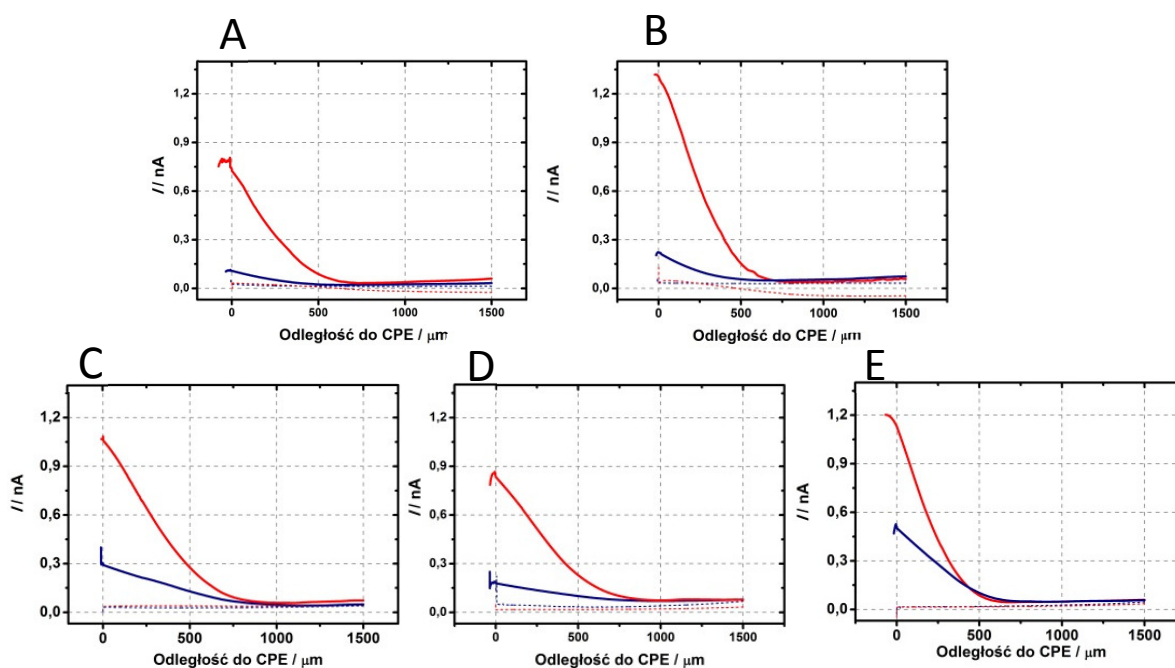
Wytwarzanie H_2O_2 na granicy faz RTIL|woda śledzone było przy pomocy sondy Pt (mikroelektroda dyskowa o średnicy $25\ \mu\text{m}$, Rys. 7. 48, Pt UME), podłączonej do mikroskopu SECM poruszającego się w trzech osiach. Taką elektrodę umieszczano centralnie nad CPE unieruchomioną w dnie naczynia elektrochemicznego (Rys. 7. 48 A).

Po dodaniu kwaśnego roztworu wodnego do naczynia elektrochemicznego po upływie około 5 min. zarejestrowano krzywe zbliżeniowe do powierzchni CPE, w których jako substancję wiążącą wykorzystano imidazoliowe, tetraalkiloamoniowe, sulfoniową i piperydyniową ciecz jonową. Na mikroelektrodzie Pt rejestrowano prąd od utleniania H_2O_2 (przy stałym potencjale $0,6\ \text{V}$ względem $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$) w funkcji odległości do CPE. Pomiar kończono, kiedy elektroda Pt dotykała CPE. Na Rys. 7. 48 B przedstawiony jest schematycznie proces zachodzący w pobliżu granicy faz RTIL|woda podczas oznaczania H_2O_2 za pomocą Pt mikroelektrody.

Następnie, sondę Pt podnoszono o $1500\ \mu\text{m}$ nad powierzchnię CPE i wykonywano ponownie krzywą zbliżeniową, przy przyłożonym do CPE stałym potencjale, przy którym zachodzi regeneracja DMFc ($-0,8\ \text{V}$) (Rys. 7. 48 B).

W przypadku imidazoliowych cieczy jonowych na krzywych zbliżeniowych można zaobserwować wzrost prądu wraz ze zmniejszaniem odległości Pt UME do CPE, co potwierdza, że H_2O_2 wytwarzany jest na granicy faz RTIL|woda (krzywe niebieskie na Rys. 7. 49). Po przyłożeniu

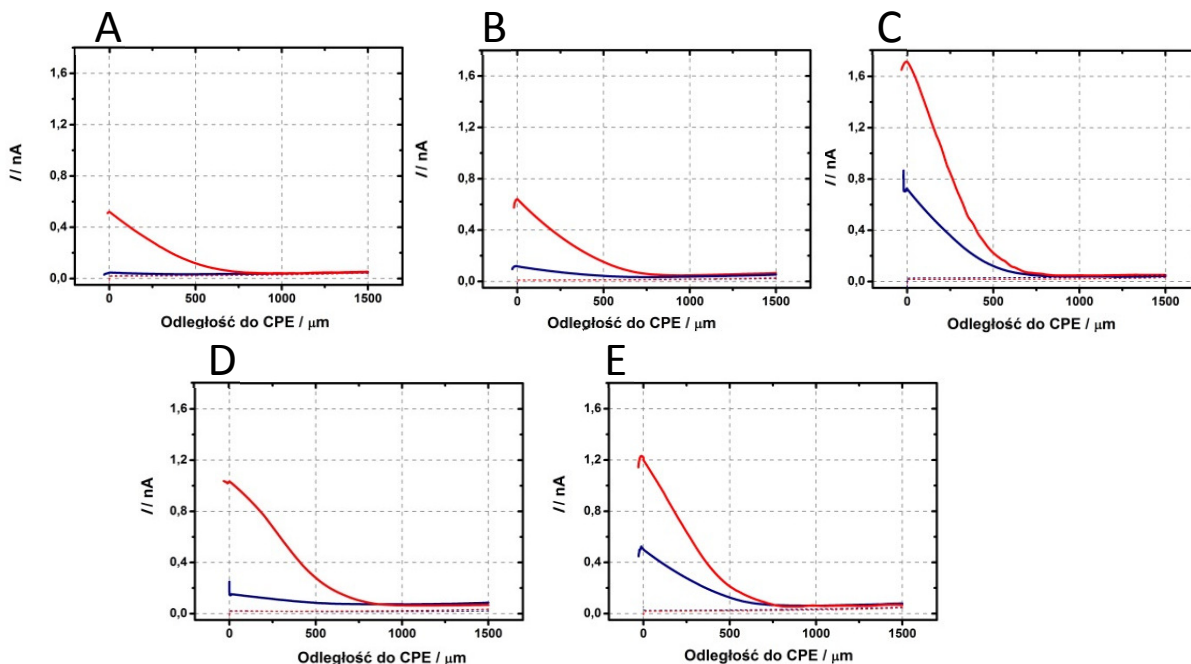
potencjału $-0,8$ V do CPE obserwuje się znacznie większy prąd od utleniania H_2O_2 co oznacza, że regeneracja DMFc zwiększa ilość wytwarzanego H_2O_2 (krzywe czerwone na Rys. 7. 49). W doświadczeniach prowadzonych dla CPE bez DMFc (krzywe przerywane Rys. 7. 49) nie obserwuje się wzrostu prądu podczas zbliżania do CPE, co świadczy o tym, że wytwarzanie H_2O_2 zachodzi w drodze reakcji chemicznej pomiędzy DMFc i O_2 (7. 36), a nie elektrochemicznie na CPE. Wielkość mierzonych prądów dla wszystkich cieczy jonowych jest porównywalna, przy czym najwyższą wartość uzyskuje dla $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, co może być spowodowane jej mniejszą lepkością w porównaniu do pozostałych, również potencjał formalny pary redoks $\text{DMFc}^+/\text{DMFc}$ jest bardziej ujemny (Rys. 7. 38), co może mieć wpływ na wydajność wytwarzania H_2O_2 w tym układzie.



Rys. 7. 49 Porównanie krzywych zbliżeniowych do CPE zarejestrowanych na Pt UME (przy stałym potencjale $0,6$ V (względem $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ nas.). Roztwory 5 mol dm^{-3} DMFc w **A**: $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$, **B**: $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, **C**: C_8mimPF_6 , **D**: C_6mimPF_6 , **E**: C_4mimPF_6 (krzywe ciągłe) lub RTIL bez DMFc (krzywe przerywane) były użyte jako spoiwa w CPE. Niebieskie krzywe zarejestrowane są bez potencjału przyłożonego do CPE, natomiast czerwone krzywe przy stałym potencjale odpowiadającym regeneracji DMFc ($-0,8$ V). Szybkość poruszania się Pt UME wynosiła $10 \mu\text{m s}^{-1}$. Wszystkie krzywe zbliżeniowe rejestrowane były po 5 min. od zanurzenia CPE do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 .

W przypadku tetraalkiloamoniowych, sulfoniowej i piperydiniowej RTIL obserwuje się podobny przebieg krzywych zbliżeniowych jak dla cieczy imidazoliowych, tzn. rejestrowany prąd na sondzie wzrasta wraz ze zmniejszaniem się odległości sonda-CPE. W przypadku tetraalkiloamoniowych cieczy jonowych widać, że lepkość poszczególnych cieczy ma wpływ na wydajność wytwarzania H_2O_2 na ITIES. Prądy utleniania H_2O_2 są odwrotnie proporcjonalne do lepkości RTIL w kolejności $\text{N}_{1,8,8,8}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,4,4,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$ (Rys. 7. 50 A, B i C, krzywe niebieskie i czerwone, tabela 4.2 w rozdziale 4). W przypadku sulfoniowej i piperydiniowej RTIL (Rys. 7. 50), mierzony sygnał jest zbliżony do tego dla imidazoliowych cieczy jonowych. W doświadczeniach prowadzonych z CPE

niezawierających DMFc nie obserwuje się wzrostu prądów podczas zbliżania do CPE (krzywe przerywane na Rys. 7. 50).



Rys. 7. 50 Porównanie krzywych zbliżeniowych do CPE zarejestrowanych na Pt UME (przy stałym potencjale 0,6 V (względem $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ nas.)). Roztwory 5 mol dm^{-3} DMFc w **A**: $\text{N}_{1,8,8,8}\text{N}(\text{Tf})_2$, **B**: $\text{N}_{1,4,4,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, **C**: $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, **D**: $\text{S}_{2,2,2}\text{N}(\text{Tf})_2$, **E**: $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_{1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$ (krzywe ciągłe) lub RTIL bez DMFc (krzywe przerywane) były użyte jako spoiwa w CPE. Niebieskie krzywe zarejestrowane są bez potencjału przyłożonego do CPE, natomiast czerwone krzywe przy stałym potencjale odpowiadającym regeneracji DMFc (-0,8 V). Szybkość poruszania się Pt UME wynosiła $10 \mu\text{m s}^{-1}$. Wszystkie krzywe zbliżeniowe rejestrowane były po 5 min. od zanurzenia CPE do $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$.

Stężenie H_2O_2 wyznaczono z prądu rejestrowanego na Pt UME.^[63]

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{RTIL}|\text{W}) = i_{\text{T}}/4nFDr_{\text{T}} \quad 7.42$$

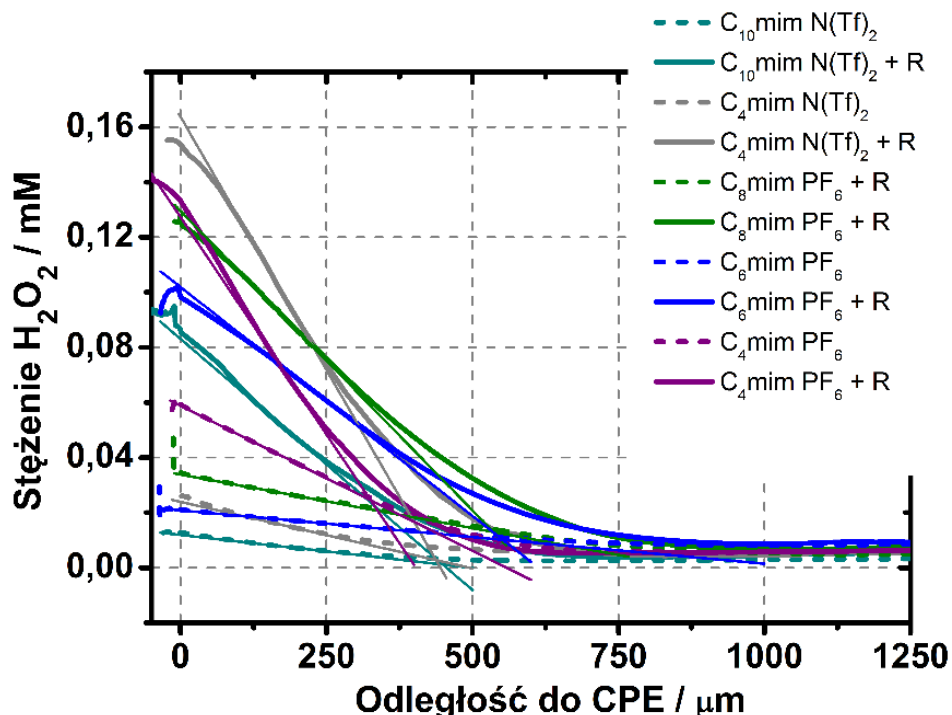
gdzie $C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{RTIL}|\text{W})$ to stężenie analitu, n – liczba wymienianych elektronów (w tym przypadku 2), D – współczynnik dyfuzji H_2O_2 w wodzie ($8,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), r_{T} – promień mikroelektrody platynowej ($12,5 \mu\text{m}$).

Z nachylenia zależności stężenia H_2O_2 dla odległości do 150-200 μm od CPE (w celu wyeliminowania wpływu pochodzącego od dodatniego sprzężenia zwrotnego opisanego w rozdziale 5.4 od CPE) oraz korzystając z pierwszego prawa Ficka, obliczono strumień generowanego H_2O_2 ($J_{\text{H}_2\text{O}_2}$) w każdym z badanych układów:^[63]

$$J_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{RTIL}|\text{W}) = -D_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{\delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\delta x} \quad 7.43$$

gdzie $\frac{\delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\delta x}$ to gradient stężenia H_2O_2 równy nachyleniu zależności $[\text{H}_2\text{O}_2]$ w funkcji odległości do CPE.

Poniżej zamieszczone są zależności stężenia H_2O_2 w funkcji odległości od CPE zestawione dla imidazoliowych cieczy jonowych. Jak widać w tej grupie najwyższe stężenie H_2O_2 uzyskuje się dla $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$ – cieczy jonowej o najmniejszej lepkości.



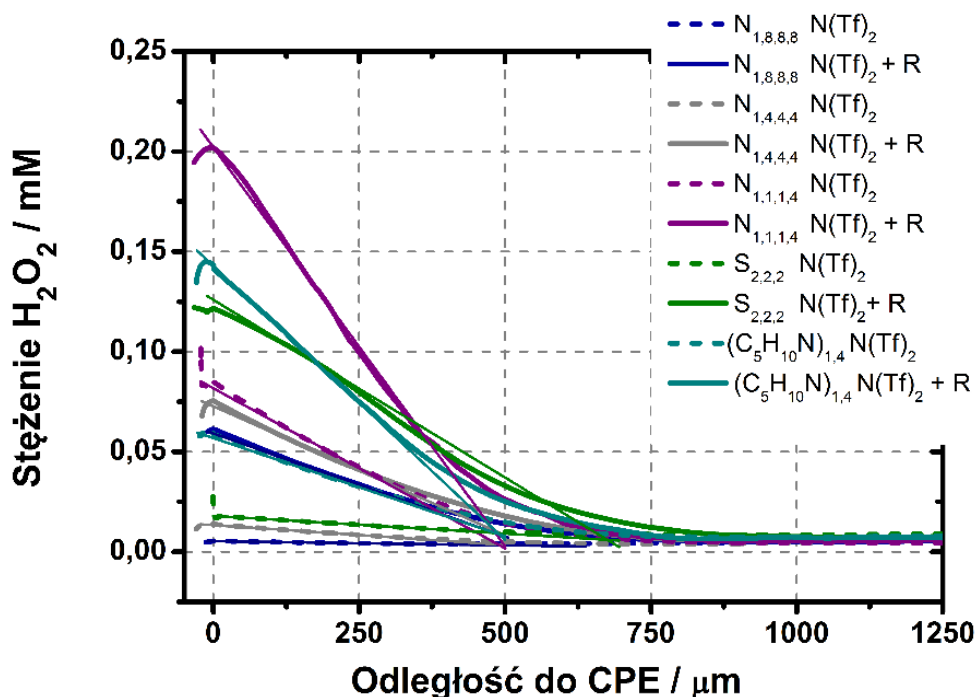
Rys. 7. 51 Porównanie profili stężeniowych H_2O_2 wyznaczonych z krzywych zbliżeniowych (Rys. 7. 49) do CPE dla różnych RTIL. Przerywane krzywe wyznaczone są dla niespolaryzowanej elektrody CPE (bez regeneracji), natomiast krzywe ciągłe z przyłożonym potencjałem do CPE równym $-0,8$ V (w legendzie oznaczone dodatkowo literą R). Pozostałe parametry takie same jak w opisie Rys. 7. 49. Linie proste przedstawiają dopasowanie do krzywych wyznaczone dla odległości $150\text{--}200$ μm do CPE.

Linie proste przedstawiają regresję liniową dopasowaną do obliczonej wartości stężenia H_2O_2 (na podstawie równania 7. 42) dla odległości $150\text{--}200$ μm od CPE. Z ich nachylenia oraz na podstawie równania 7. 43 wyznaczono strumień wytwarzanego H_2O_2 ($J_{\text{H}_2\text{O}_2}$), który wyniósł: $2,11$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $4,26$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $3,43$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $1,71$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $9,27$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ odpowiednio dla $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$, $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, C_8mimPF_6 , C_6mimPF_6 i C_4mimPF_6 .

Wyznaczono również wartości strumieni $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ dla spolaryzowanej CPE przy potencjale $-0,8$ V. Wynoszą one: $16,1$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $32,4$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $19,1$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $14,6$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $27,8$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ dla $\text{C}_{10}\text{mimN}(\text{Tf})_2$, $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$, C_8mimPF_6 , C_6mimPF_6 i C_4mimPF_6 . Wartości te są znacznie wyższe niż dla niespolaryzowanej CPE. Najwyższy generowany strumień ($32,4$ $\text{pmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) uzyskano dla spolaryzowanej CPE, gdzie substancją wiążącą była ciecz jonowa o najmniejszej lepkości: $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$.

Takie samo podejście zastosowano w przypadku tetraalkiloamoniowych, sulfoniowej i piperydyniowej RTIL. Poniżej przedstawione zależności stężenia H_2O_2 w funkcji odległości od CPE

zestawione dla CPE, w których substancjami wiążącymi były te ciecze jonowe. Jak widać w tej grupie najwyższe stężenie H_2O_2 uzyskuje się dla tetraalkiloamoniowej cieczy jonowej $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$ o najmniejszej lepkości.

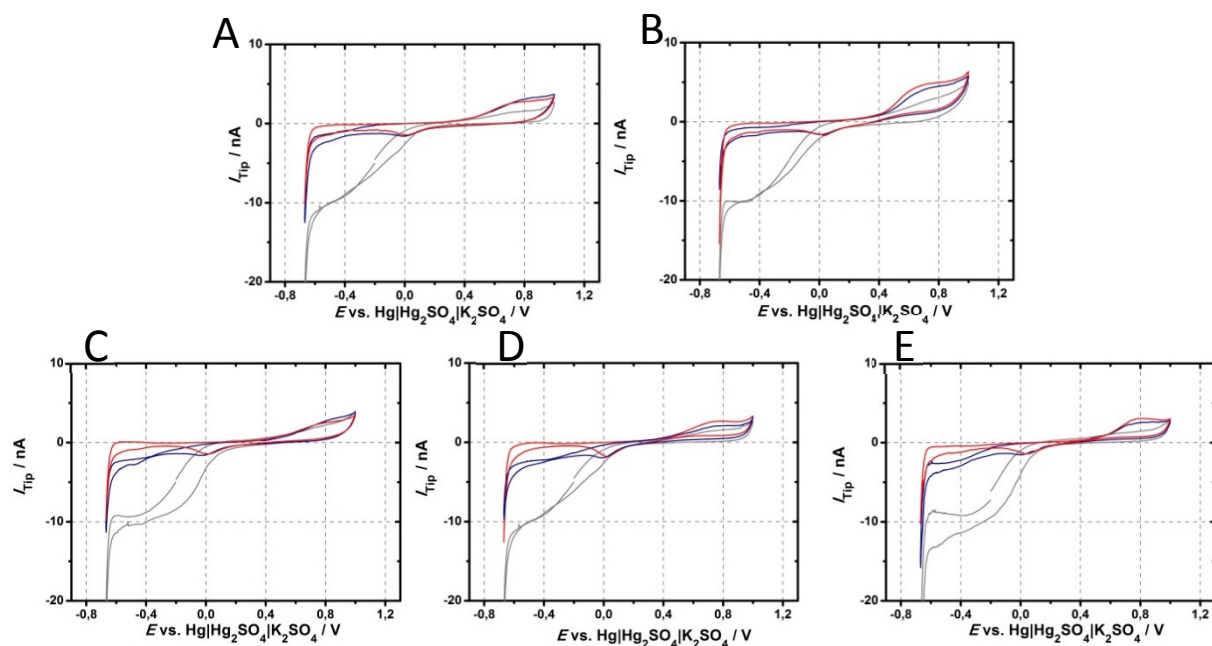


Rys. 7. 52 Porównanie profili stężeńowych H_2O_2 wyznaczonych z krzywych zbliżeniowych (Rys. 7. 50) do CPE dla różnych RTIL. Przerywane krzywe wyznaczone są dla niespolaryzowanej elektrody CPE (bez regeneracji), natomiast krzywe ciągłe z przyłożonym potencjałem do CPE równym $-0,8\text{ V}$ (w legendzie oznaczone dodatkowo literą R). Pozostałe parametry takie same jak w opisie rysunku Rys. 7. 50. Linie proste przedstawiają dopasowanie do krzywych wyznaczone dla odległości $150\text{--}200\ \mu\text{m}$ do CPE.

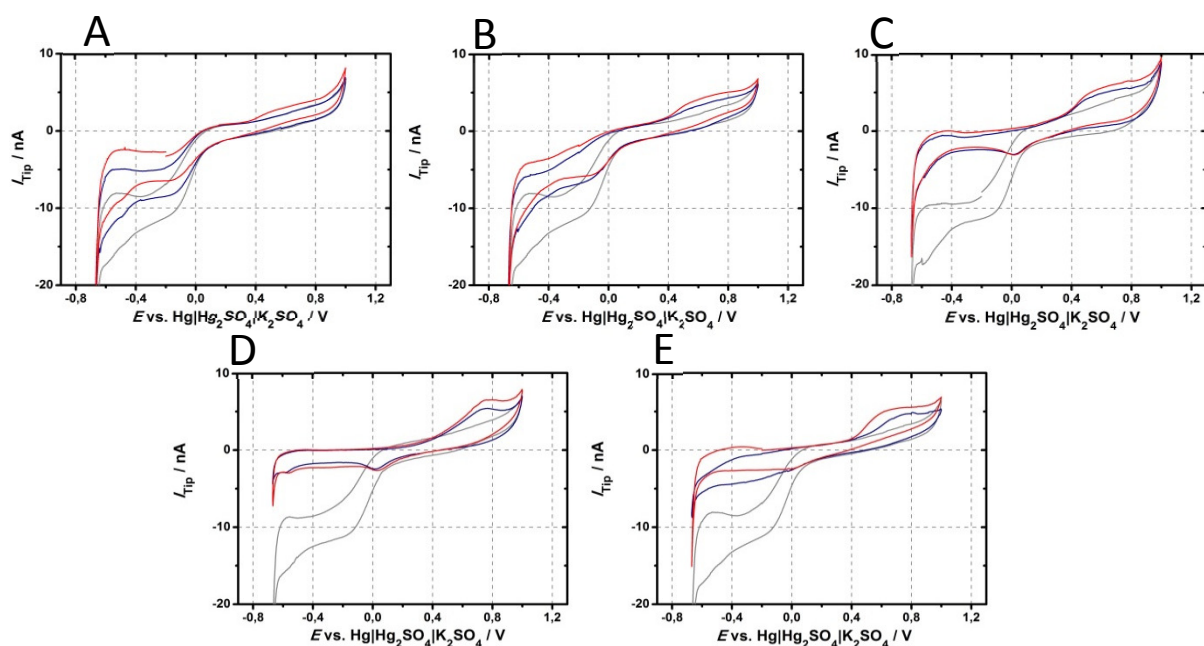
Analogicznie jak dla cieczy imidazoliowych wyznaczono strumień wytwarzanego H_2O_2 ($J_{\text{H}_2\text{O}_2}$), który wyniósł: $0,365\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $1,75\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $14,1\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $1,56\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $8,63\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ odpowiednio dla $\text{N}_{1,8,8,8}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,4,4,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{S}_{2,2,2}\text{N}(\text{Tf})_2$ i $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_{1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$.

Wartości strumieni $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ dla spolaryzowanej CPE przy potencjale $-0,8\text{ V}$ wynoszą: $9,06\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $11,3\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $35,1\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $15,6\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $24,1\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ dla $\text{N}_{1,8,8,8}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,4,4,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$, $\text{S}_{2,2,2}\text{N}(\text{Tf})_2$ i $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_{1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$. Podobnie, jak poprzednio polaryzacja elektrody zwiększa strumień H_2O_2 . Najwyższą wartość generowanego strumienia ($35,1\ \text{pmol cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$) uzyskano dla spolaryzowanej CPE, gdzie substancją wiążącą była tetraalkiloamoniowa ciecz jonowa $\text{N}_{1,1,1,4}\text{N}(\text{Tf})_2$. Wartość ta jest porównywalna z uzyskaną dla $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2$.

Na mikroelektrodzie Pt zostały również zarejestrowane voltamperogramy cykliczne w bliskiej odległości do CPE ($25\ \mu\text{m}$, krzywa niebieska i czerwona na Rys. 7. 53 i Rys. 7. 54). Powyżej $0,5\text{ V}$ można zaobserwować falę pochodzącą od utleniania H_2O_2 , który został wytworzony na granicy faz RTIL|woda. Natomiast na krzywej zarejestrowanej na elektrodzie umiejscowionej $2000\ \mu\text{m}$ od powierzchni CPE prąd anodowy w tym zakresie potencjału jest dużo niższy.



Rys. 7. 53 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na Pt UME 2000 μm od powierzchni CPE (krzywe szare), 25 μm nad powierzchnią CPE (krzywe niebieskie) oraz 25 μm nad powierzchnią CPE z przyłożonym do niej potencjałem (-0,8 V względem Hg|Hg₂SO₄|K₂SO₄ nas.). Roztwory 5 mol dm⁻³ DMFc w A: C₁₀mimN(Tf)₂, B: C₄mimN(Tf)₂, C: C₈mimPF₆, D: C₆mimPF₆, E: C₄mimPF₆ były użyte jako spoiwa w CPE. Elektrolitem podstawowym był wodny roztwór 0,1 mol dm⁻³ HClO₄. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s⁻¹.



Rys. 7. 54 Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na Pt UME 2000 μm od powierzchni CPE (krzywe szare), 25 μm nad powierzchnią CPE (krzywe niebieskie) oraz 25 μm nad powierzchnią CPE z przyłożonym do niej potencjałem (-0,8 V względem Hg|Hg₂SO₄|K₂SO₄ nas.). Roztwory 5 mol dm⁻³ DMFc w A: N_{1,8,8,8}N(Tf)₂, B: N_{1,4,4,4}N(Tf)₂, C: N_{1,1,1,4}N(Tf)₂, D: S_{2,2,2}N(Tf)₂, E: (C₅H₁₀N)_{1,4}N(Tf)₂ były użyte jako spoiwa w CPE. Elektrolitem podstawowym był wodny roztwór 0,1 mol dm⁻³ HClO₄. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s⁻¹.

Natomiast obserwuje się dużo wyższy prąd katodowy pochodzący od redukcji tlenu (fala poniżej 0 V), który w pobliżu granicy faz RTIL|ciecz jest zużywany przez reakcję chemiczną (7. 36).

Po przyłożeniu potencjału regeneracji do CPE (-0,8 V), obserwuje się wzrost sygnału od utleniania H₂O₂ (krzywa czerwona na Rys. 7. 53 i Rys. 7. 54).

Podsumowanie

W powyższym rozdziale zaprezentowano wyniki świadczące o tym, że tlen może być zredukowany dwuelektronowo do H₂O₂ w układzie dwufazowym z wykorzystaniem imidazoliowych, tetraalkiloamoniowych, sulfoniowej i piperydyniowej RTIL. Reakcja taka nie zachodzi w przypadku tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych, ponieważ w takich układach DMFc nie jest wystarczająco silnym reduktorem. Wyniki otrzymane metodami kolorymetrycznymi i mikroskopią fluorescencyjną są spójne i wskazują, że szybkość tworzenia H₂O₂ na ITIES zależy od szybkości transportu masy, co wynika z zależności od lepkości użytych cieczy jonowych. Regeneracja donora elektronów – DMFc, badana za pomocą metody SECM, prowadzona była z wykorzystaniem CPE. Otrzymane wyniki dotyczące regeneracji pokazują wzrost strumienia wytwarzanego H₂O₂ na ITIES w porównaniu do niespolaryzowanej CPE. Wprowadzenie regeneracji pozwala na zmniejszenie zużycia RTIL, co jest korzystne np. z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ energię pochodzącą na regenerację można uzyskać z odnawialnych źródeł energii.

Bibliografia

- [1] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2918–2919.
- [2] G. Shul, W. Adamiak, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1201–1204.
- [3] W. Adamiak, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 643, 82–88.
- [4] S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 508, 129–137.
- [5] B. Su, R. Partovi-Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H. H. Girault, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47, 4675–4678.
- [6] I. Hatay, B. Su, F. Li, R. Partovi-Nia, H. Vrabel, X. Hu, M. Ersoz, H. H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 5139–5142.
- [7] J. Czapkiewicz, B. B. Czapkiewicz-Tutaj, *J. Chem. Soc. Faraday I* **1980**, 76, 1663–1668.
- [8] E. N. Kadnikova, N. M. Kostić, *J. Mol. Catal. B-Enzymatic* **2002**, 18, 39–48.
- [9] A. Lindgren, T. Ruzgas, L. Gorton, E. Csoregi, G. B. Ardila, I. Y. Sakharov, I. G. Gazaryan, *Biosens. Bioelectron.* **2000**, 15, 491–497.
- [10] A. Morales, F. Cespedes, J. Munoz, E. Martinez-Fabregas, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 332, 131–138.
- [11] J. Yu, H. Ju, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3579–3583.
- [12] X. Cheng, L. Challier, A. Etcheberry, V. Noël, H. Perez, **2012**, 7, 6247–6264.
- [13] C. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3876–3893.
- [14] W. Zheng, Q. F. Li, L. Su, Y. M. Yan, J. Zhang, L. Q. Mao, *Electroanalysis* **2006**, 18, 587–594.
- [15] A. J. Bard, M. V Mirkin, Red., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, Nowy Jork, **2001**.
- [16] F. Li, B. Su, F. C. Salazar, R. Partovi-Nia, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 473–476.
- [17] A. Volkov, D. Deamer, D. Tanelian, V. Markin, *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*, John Wiley, Nowy Jork, **1998**.
- [18] A. J. Olaya, M. A. Méndez, F. Cortes-Salazar, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 644, 60–66.
- [19] M. Donten, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 324–329.
- [20] A. M. Bond, F. Marken, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 372, 125–135.
- [21] J. Hanzlík, Z. Samec, J. Hovorka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 216, 303–308.
- [22] G. Shul, W. Nogala, I. Zakorchemna, J. Niedziolka, M. Opallo, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1285–1291.
- [23] D. L. Goldfarb, H. R. Corti, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 509, 155–162.
- [24] B. Su, I. Hatay, P. Y. Ge, M. Mendez, C. Corminboeuf, Z. Samec, M. Ersoz, H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2918–2919.
- [25] A. Grotzky, T. Nauser, H. Erdogan, D. A. Schlüter, P. Walde, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11392–11395.
- [26] A. T. Smith, S. A. Sanders, R. N. F. Thorneley, J. F. Burke, R. R. C. Bray, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 207, 507–519.
- [27] A. J. Bard, M. V Mirkin, Red., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Taylor & Francis Group, Nowy Jork, **2012**.
- [28] R. Cornut, C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 621, 178–184.
- [29] A. L. Barker, J. V Macpherson, C. J. Slevin, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1586–1598.
- [30] K. Eckhard, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 1164–1169.
- [31] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15163–15171.
- [32] R. Partovi-Nia, B. Su, F. Li, C. P. Gros, J.-M. Barbe, Z. Samec, H. H. Girault, *Chemistry* **2009**, 15, 2335–2340.
- [33] Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, F. Scholz, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2001**, 66, 434–444.
- [34] V. Mirc, M. L. Her, M. Mladenov, F. Scholz, C. Elleouet, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13228–13236.
- [35] M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15163–15171.
- [36] B. Su, R. P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H. H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 4675–4678.
- [37] S. A. G. Evans, J. M. Elliott, L. M. Andrews, P. N. Bartlett, P. J. Doyle, G. Denuault, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 1322–1326.
- [38] J.-F. Huang, I.-W. Sun, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1829–1821.
- [39] C. Wei, A. J. Bard, M. V Mirkin, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16033–16042.
- [40] T. J. Stockmann, H. Deng, P. Peljo, K. Kontturi, M. Opallo, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 729, 43–52.

- [41] C.-C. Hu, K.-Y. Liu, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2727–2738.
- [42] M. Burchardt, G. Wittstock, *Langmuir* **2013**, *29*, 15090–15099.
- [43] A. Zhu, R. Romero, H. R. Petty, *Anal. Biochem.* **2010**, *403*, 123–125.
- [44] T. Kakiuchi, w: *Liq. Interfaces Theory Methods* (Red.: A.G. Volkov, D.W. Deamer), CRC Press, **1996**.
- [45] A. G. Volkov, Red. , *Liquid interfaces in chemical, biological, and pharmaceutical applications*, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, Basel, **2001**.
- [46] I. Švancara, K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 7–28.
- [47] M. Jorge, R. Gulaboski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12530–12538.
- [48] M. D. Rubianes, G. A. Rivas, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 689–694.
- [49] T. Wang, D. Gao, J. Zhuo, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, Y. Li, M. Li, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 11939–11948.
- [50] H. Huang, X. Feng, C. Du, S. Wu, W. Song, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16050–16056.
- [51] G. Shul, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 194–198.
- [52] F. Quentel, V. Mirčeski, C. Elleouet, M. L'Her, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15553–15561.
- [53] F. Scholz, R. Gulaboski, *Chemphyschem* **2005**, *6*, 16–28.
- [54] G. Shul, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1111–1114.
- [55] T. D. Chung, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 115–122.
- [56] C. M. Sanchez-Sanchez, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 3254–3260.
- [57] F. Li, B. Su, F. C. Salazar, R. P. Nia, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 473–476.
- [58] G. Shul, M. A. Murphy, G. D. Wilcox, F. Marken, M. Opallo, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 874–881.
- [59] M. Opallo, A. Lesniewski, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 2–16.
- [60] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 131–136.
- [61] Y. Shao, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9915–9921.
- [62] V. P. Ulin, N. V. Ulin, F. Y. Soldatenkov, A. V. Semenov, A. V. Bobyl, *Semiconductors* **2014**, *48*, 1211–1216.
- [63] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme, J. Mauzeroll, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13234–13278.

Podsumowanie i wnioski

W pracy doktorskiej poszukiwano nowych układów do wytwarzania wodoru i nadtlenu wodoru na granicy faz pomiędzy dwoma niemieszającymi się cieczami. Starano się również poznać mechanizmy tych reakcji. Uzyskane wyniki poszerzyły dotychczasową wiedzę w tym temacie, jednak nie wyczerpały wszystkich zagadnień, które w przyszłości mogą stać się celem kolejnych prac badawczych.

Otrzymane wyniki szczegółowo omówiono w części pracy zatytułowanej „Prezentacja i dyskusja wyników”. Większa część z nich została opublikowana w 7 artykułach naukowych, których listę umieszczono na końcu pracy. W rozdziale szóstym opisano wyniki dotyczące wytwarzania wodoru, natomiast w siódmym nadtlenu wodoru w ciekłych układach dwufazowych.

Najważniejsze spostrzeżenia i wnioski:

- Zaproponowano potencjometryczny czujnik wodoru, który wykorzystywano w badaniach reakcji wydzielania H_2 w ciekłych układach dwufazowych. Jego działanie opiera się na zależności potencjału obwodu otwartej elektrody platynowej od stężenia wodoru w fazie wodnej. W celu lokalnego oznaczenia wytwarzanego wodoru, zastosowano mikoelektrodę platynową jako sondę w skaningowym mikroskopie elektrochemicznym. Takie podejście pozwoliło na wyznaczenie strumienia wytwarzanego wodoru w układzie 1,2-dichloroetan|woda z dekametyloferrocenem jako donorem elektronów.
- Proces wytwarzania wodoru prowadzono w układzie α,α,α -trifluorotoluen|woda z wykorzystaniem dekametyloferrocenu jako donora elektronów. Okazało się, że w przypadku α,α,α -trifluorotoluenu proces przeniesienia protonów przez granicę faz ciecz|ciecz, który jest kluczowym etapem reakcji, zachodzi według innego mechanizmu niż dla układu 1,2-dichloroetan|woda. Chemiczna polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz, uzyskana przez dodatek do obu faz lub, do fazy wodnej soli tetrakis(pentafluorofenylo)boranowych, nie jest wystarczająca, aby wymusić przeniesienie protonów do fazy organicznej. Mimo to, zaobserwowano wytwarzanie wodoru w badanym układzie. Obliczenia termodynamiczne oraz badania procesów przeniesienia jonów przez ciekłą granicę fazową pozwoliły na ustalenie mechanizmu przeniesienia protonów do α,α,α -trifluorotoluenu. W fazie wodnej następuje asocjacja H^+ z anionami tetrakis(pentafluorofenylo)boranowymi. Utworzony kwas tetrakis(pentafluorofenylo)boranowy rozpuszcza się w obu fazach. W fazie organicznej kwas ten dysocjuje uwalniając protony. Te następnie redukowane są przez dekametyloferrocen z wytworzeniem wodoru. Stężenie wodoru oznaczano za pomocą zaproponowanego wcześniej czujnika potencjometrycznego.

- Wytwarzano wodór w układzie dwufazowym 1,2-dichloroetan|woda z wykorzystaniem dekametylorutenocenu jako donora elektronów w obecności światła. Dekametylorutenocen w stanie podstawowym jest słabym donorem elektronów, po wzbudzeniu światłem z zakresu ultrafioletu redukuje protony przeniesione do 1,2-dichloroetanu z utworzeniem wodoru. Przeniesienie protonów zapewnia chemiczna polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz uzyskana przez dodatek do obu ciekłych faz soli tetrakis(pentafluorofenylo)boranowych. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektrochemicznej stwierdzono, że regeneracja dekametylorutenocenu zwiększa ilość wytwarzanego wodoru. Wyniki te w przyszłości mogą posłużyć do zaprojektowania układu zdolnego magazynować energię elektryczną. Wytwarzanie wodoru w takim układzie mogłoby zachodzić w dzień, w godzinach szczytu i największego zapotrzebowania na energię, natomiast regeneracja metalocenu w godzinach nocnych, kiedy występują nadwyżki energii.
- Wytwarzano nadtlenek wodoru w układzie dwufazowym 1,2-dichloroetan|woda z wykorzystaniem dekametyloferrocenu jako donora elektronów, w warunkach niekorzystnych termodynamicznie dla procesów przeniesienia protonów do fazy organicznej. Proces prowadzono z chemiczną polaryzacją granicy faz ciecz|ciecz zapewnioną przez obecność chloranów (VII) w obu fazach. Zaproponowano enzymatyczne oznaczanie nadtlenu wodoru za pomocą skaningowej mikroskopii elektrochemicznej z wykorzystaniem peroksydazy chrzanowej. Enzym ten katalizuje elektrochemiczną redukcję nadtlenu wodoru w obecności mediatora 2,2'-azino-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonianu) amonu. Przeprowadzono również regenerację donora elektronu, która zwiększyła wydajność dwufazowego procesu. Zastosowanie regeneracji pozwala na zmniejszenie objętości fazy organicznej i zapewnia ciągłość reakcji wytwarzania nadtlenu wodoru.
- Wytwarzano nadtlenek wodoru w układzie α,α,α -trifluorotoluen|woda z wykorzystaniem dekametyloferrocenu jako donora elektronów. Proces prowadzono w obecności soli tetrakis(pentafluorofenylo)boranowych rozpuszczonych w fazie wodnej. W takich warunkach reakcja zachodzi homogenicznie w fazie organicznej po wcześniejszym przeniesieniu protonów do α,α,α -trifluorotoluenu. Proces prowadzono również w układzie, gdzie polaryzacja granicy faz ciecz|ciecz zapewniona była przez dodatek chloranów (VII). Wyniki otrzymane metodą skaningowej mikroskopii elektrochemicznej wskazują, że wytwarzanie nadtlenu wodoru w obu układach zachodzi homogenicznie. Taki mechanizm potwierdzają również obliczenia termodynamiczne.
- Wywarzano nadtlenek wodoru w ciekłym układzie dwufazowym eter 2-nitrofenylooktylowy|woda z wykorzystaniem dekametyloferrocenu jako donora elektronu. Do powyższego układu dodano cząstki MoS_2 , które powodowały zwiększenie szybkości procesu powstawania nadtlenu wodoru.

Wprowadzenie regeneracji donora elektronów z wykorzystaniem pastowych elektrod węglowych zwiększyło wydajność powstawania nadtlenu wodoru.

- Wytwarzano nadtlenek wodoru w układach dwufazowych z wykorzystaniem dekametyloferrocenu rozpuszczonego w cieczach jonowych: imidazoliowych, tetraalkiloamonowych, sulfoniowej i piperidyniowej, których roztwory były w kontakcie z rozcieńczonym kwasem chlorowym (VII). Okazało się, że nadtlenek wodoru nie powstawał w przypadku tetraalkilofosfoniowych cieczy jonowych najprawdopodobniej ze względu na niekorzystną polaryzację granicy faz ciecz|ciecz. Pomiarzy przebiegu procesu prowadzono za pomocą metod woltamperometrycznych, kolorymetrycznych, mikroskopią fluorescencyjną i skaningową mikroskopią elektrochemiczną. Uzyskane wyniki wskazują, że szybkość tworzenia nadtlenu wodoru w układach z cieczami jonowymi najprawdopodobniej zależy od szybkości transportu masy, która zależy od ich lepkości. Wykorzystanie pastowych elektrod węglowych do regeneracji donora elektronów powoduje wzrost wydajności wytwarzania nadtlenu wodoru we wszystkich badanych układach.

W niniejszej pracy na szczególną uwagę zasługują:

- Wytwarzanie nadtlenu wodoru w układach dwufazowych z cieczami jonowymi, które zostały zastosowane po raz pierwszy w takim procesie.
- Zaproponowany potencjometryczny czujnik pozwalający na lokalne oznaczanie wodoru w środowisku wodnym. Na taką metodę oznaczania wodoru Polski Urząd Patentowy przyznał patent w 2016.
- Regeneracja donora elektronów zastosowana po raz pierwszy w układach dwufazowych, prowadzona podczas wytwarzania:
 - wodoru z wykorzystaniem dekametylorutenocenu w układzie 1,2-dichloroetan|woda,
 - nadtlenu wodoru z wykorzystaniem dekametyloferrocenu w układach: 1,2-dichloroetan|woda, eter 2-nitrooktylofenylowy|woda, ciecze jonowe|woda.
- Oznaczanie enzymatyczne nadtlenu wodoru w układzie 1,2-dichloroetan|woda z wykorzystaniem peroksydazy chrzanowej.

Lista publikacji związanych z tematem pracy doktorskiej:

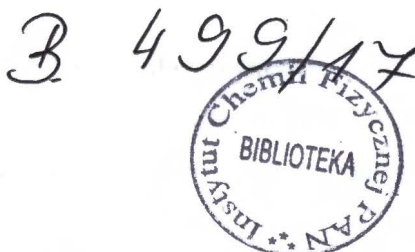
1. J. Jedraszko, W. Nogala, W. Adamiak, E. Rozniecka, I. Lubarska-Radziejewska, H. H. Girault, M. Opallo; *Hydrogen Peroxide Generation at Liquid|Liquid Interface under Conditions Unfavorable for Proton Transfer from Aqueous to Organic Phase*; J. Phys. Chem. C, **2013**, 117, 20681.
2. J. Jedraszko, W. Nogala, W. Adamiak, H. H. Girault, M. Opallo; *Scanning electrochemical microscopy determination of hydrogen flux at liquid|liquid interface with potentiometric probe*; Electrochem. Commun., **2014**, 43, 22.
3. W. Adamiak, J. Jedraszko, O. Krysiak, W. Nogala, J. C. Hidalgo-Acosta, H. H. Girault, M. Opallo; *Hydrogen and Hydrogen Peroxide Formation in Trifluorotoluene–Water Biphasic Systems*; J. Phys. Chem. C, **2014**, 118, 23154.
4. J. Jedraszko, W. Nogala, W. Adamiak, S. Dongmo, G. Wittstock, H. H. Girault, M. Opallo; *Catalysis at the room temperature ionic liquid|water interface: H₂O₂ generation*; Chem. Commun., **2015**, 51, 6851.
5. W. Adamiak, J. Jedraszko, W. Nogala, M. Jönsson-Niedziolka, S. Dongmo, G. Wittstock, H. H. Girault, M. Opallo; *A Simple Liquid–Liquid Biphasic System for Hydrogen Peroxide Generation*; J. Phys. Chem. C, **2015**, 119, 20011.
6. J. Jedraszko, O. Krysiak, W. Adamiak, W. Nogala, H. H. Girault, M. Opallo; *H₂O₂ Generation at a Carbon-Paste Electrode with Decamethylferrocene in 2-Nitrophenyloctyl Ether as a Binder: Catalytic Effect of MoS₂ Particles*; ChemElectroChem, **2016**, 3, 1400.
7. J. Jedraszko, W. Nogala, W. Adamiak, H. H. Girault, M. Opallo; *SECM study of hydrogen photogeneration in a 1,2-dichloroethane|water biphasic system with decamethylruthenocene electron donor regeneration*; **2017**, DOI 10.1016/J.JELECHEM.2017.09.026.

Lista pozostałych publikacji:

1. M. Michalak, M. Kurel, J. Jedraszko, D. Toczydlowska, G. Wittstock, M. Opallo, W. Nogala; *Voltammetric pH Nanosensor*; Anal. Chem., **2015**, 87, 11641.

Lista patentów:

1. PL 220929 B1, J. Jędraszko, W. Adamiak, W. Nogala, M. Opallo, *Sposób wyznaczania stężenia wodoru w roztworach wodnych*, Polska, 29.01.2016.
2. PL 224294 B1, M. Opallo, A. Celebańska, M. Sz. Filipiak, J. Jędraszko, A. Leśniewski, M. Jonsson-Niedziółka, *Węglowa, wielowarstwowa elektroda, jej przygotowanie i zastosowanie*, Polska, 30.12.2016.



F-B.499/17



90000000200953