



Modyfikacja elektrody złotej samoorganizującą się warstwą alkanotiolu i jej elektrochemiczna charakterystyka

(Chemia fizyczna II)

**Teresa Łuczak
Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii UAM**



Poznań, 2010

ZAGADNIENIA

Adsorpcja chemiczna i fizyczna, izoterma adsorpcji Langmuira. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej (model Helmholtza). Potencjał formalny układu red-ox. Podstawy chronowoltamperometrii cyklicznej (układ pomiarowy, przebieg woltamperogramu, elektrolit podstawowy, substancja elektroaktywna, dyfuzja, prąd pojemnościowy, prąd faradajowski, nadpotencjał, zależność Tafela).

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest chemiczna modyfikacja elektrody złotej oraz jej elektrochemiczna charakterystyka.

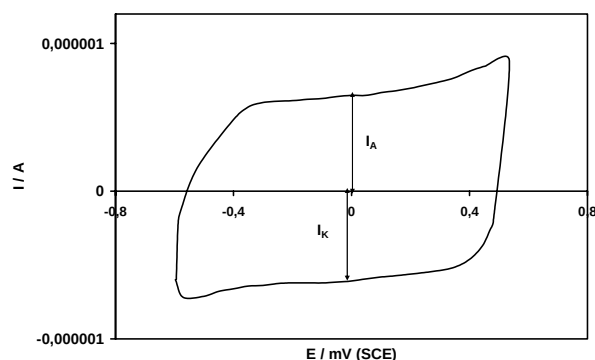
TEORIA

Alkanotiole o ogólnym wzorze RSH, gdzie R jest łańcuchem n-alkilowym, posiadają zdolność do tworzenia samoorganizujących się monowarstw (SAM z ang. Self Assembled Monolayer) na powierzchniach różnych metali. Proces samoorganizacji zachodzi spontanicznie dzięki chemisorpcji związku modyfikującego na metalu. Uporządkowane monowarstwy oparte na związkach tiolowych znajdują liczne zastosowania. Wykorzystuje się je między innymi do uzyskiwania powierzchni o charakterze katalitycznym, w szczególności biokatalitycznym i konstruowania elektrochemicznych sensorów. Tiolowe warstwy SAM spowalniają proces utleniania powierzchni metalu, co w praktyce oznacza, że mogą służyć jako materiały do zabezpieczania przed korozją.

Najczęściej wykorzystywanym podłożem metalicznym do otrzymywania tiolowych warstw SAM jest złoto, ze względu na bardzo duże powinowactwo do siarki. Między atomami Au i S tworzą się wiązania kowalencyjne, a proces tworzenia monowarstwy można opisać schematycznie następującym równaniem: $R-S-H + Au_n^0 \rightarrow RS^-Au_n^+ \cdot Au_n^0 + 1/2 H_2$. W praktyce przygotowanie SAM polega najczęściej na bezpośrednim zanurzeniu metalu, który ma zostać zmodyfikowany w rozcieńczonym roztworze odpowiedniego związku modyfikującego. Niskie stężenie stosowanych roztworów modyfikujących (zazwyczaj 1 mM) służy spowolnieniu adsorpcji cząsteczek na powierzchni, co z kolei sprzyja tworzeniu dobrze zorganizowanych monowarstw SAM. Jakość otrzymywanej monowarstwy zależy w dużym stopniu od rodzaju związku modyfikującego, zwłaszcza od długości łańcuchów węglowych cząsteczek. W przypadku n-alkanotiolei uporządkowanie monowarstwy jest tym lepsze, im dłuższy jest łańcuch alkilowy. Wiąże się to z tym, że energia oddziaływań van der Waalsa

zależy od ilości grup metylenowych w łańcuchu węglowodorowym. Proces samoorganizacji związków modyfikujących na powierzchni metalu zależy również od oddziaływań między grupami funkcyjnymi, które mogą znajdować się w łańcuchach alkilowych. Nie bez znaczenia na jakość otrzymywanych SAM wpływa czas, na jaki metal modyfikowany pozostaje zanurzony w roztworze modyfikującym. Zależy on od rodzaju związku i wynosi od kilku minut do kilkudziesięciu godzin. Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na otrzymywanie dobrze uporządkowanych monowarstw jest temperatura. Zazwyczaj proces samoorganizacji prowadzi się w temperaturze pokojowej. Poprzez podwyższenie temperatury do około 50 °C można osiągnąć obniżenie ilości defektów w otrzymywanej monowarstwie, jednak dalszy wzrost temperatury powoduje zazwyczaj pogorszenie uporządkowania, co może być związane z częściową desorpcją związku modyfikującego z powierzchni metalu.

Odpowiedni dobór omówionych powyżej parametrów pozwala na modyfikację powierzchni złota monowarstwą alkanotiolową o wysokim stopniu uporządkowania. Stosunkowo prostą i często stosowaną metodą weryfikacji jakości uzyskanych monowarstw jest elektrochemiczny pomiar pojemności podwójnej warstwy elektrycznej metodą cyklicznej woltamperometrii. Na granicy faz metal/roztwór elektrolitu występuje tzw. podwójna warstwa elektryczna, którą w uproszczeniu można przedstawić jako kondensator o przeciwnie naładowanych okładkach, przy czym jedną okładkę stanowi powierzchnia metalu, drugą natomiast nieruchoma warstwa jonów przylegająca do metalu od strony roztworu (tzw. model Helmholtza). W metodzie woltamperometrii cyklicznej do metalu (elektrody) zanurzonego w roztworze elektrolitu podstawowemu przykładamy potencjał zmieniający się w czasie. Potencjał zmienia się liniowo od wartości początkowej $E_{\min}$ do wartości końcowej $E_{\max}$, po czym ponownie wraca do $E_{\min}$. W efekcie zmiany potencjału elektrody pracującej następuje ładowanie warstwy podwójnej. Na cyklicznym woltamperogramie (zależność prąd-potencjał) obserwujemy tzw. prąd pojemnościowy, Rys. 1.



Rys.1. Zależność $I - E$ dla elektrody złotej w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej.

W związku z tym, że potencjał elektrody zmienia się cyklicznie według schematu: $E_{\min} \rightarrow E_{\max} \rightarrow E_{\min}$ rejestrujemy prąd pojemnościowy zarówno anodowy (I_A) jak i katodowy (I_K). Na podstawie wartości tych prądów możemy obliczyć pojemność całkowitą, C_{total} układu zgodnie z zależnością:

$$C_{total} \approx \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{|I_A| + |I_K|}{v} \right)}{A} [\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (1)$$

gdzie: I_A oraz I_K to odpowiednio prąd pojemnościowy anodowy i katodowy wyrażony w [A]; A oznacza powierzchnię elektrody pracującej [cm^2], natomiast v jest szybkością zmiany potencjału nakładanego na elektrodę [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$].

Cząsteczki alkanotiolu zaadsorbowane na powierzchni złota powodują znaczny spadek prądów pojemnościowych. Efekt ten jest związany z niską wartością stałej dielektrycznej warstwy oddzielającej metal elektrody od roztworu. W rezultacie mierzona pojemność jest o rząd wielkości niższa od pojemności uzyskiwanych dla niezmodyfikowanych elektrod złotych. W oparciu o model Helmholtza, całkowitą mierzoną pojemność możemy opisać poprzez układ szeregowo połączonych kondensatorów odpowiadających pojemności monowarstwy C_m oraz pojemności warstwy podwójnej C_{dl} (dl – skrót od ang. double layer). Przy wysokich stężeniach elektrolitu podstawowego (powyżej $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pojemność podwójnej warstwy elektrycznej jest zazwyczaj wysoka, co sprawia, że mierzona całkowita pojemność jest zdominowana przez pojemność monowarstwy. Ta ostatnia wyrażona się zależnością:

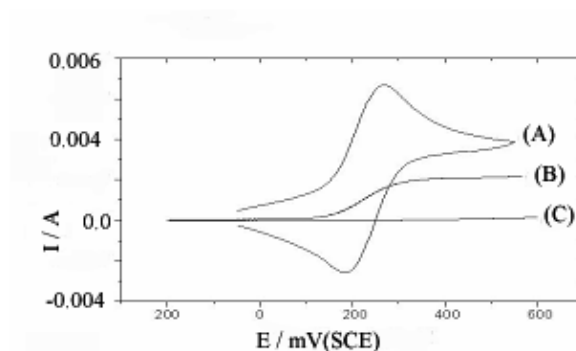
$$C_m = \frac{\epsilon_m \epsilon_0}{d} [\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (2)$$

gdzie ϵ_m jest względną stałą elektryczną monowarstwy (zwykle około 2,3 [Literatura-pozycja 2]); ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni równą $8,854 \cdot 10^{-12} [\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]$; d jest grubością warstwy dielektryka [m]. Powyższy wzór wiąże mierzoną pojemność z grubością warstwy i jej własnościami dielektrycznymi. Pojemność stanowi jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących monowarstwy pod względem ich jakości. Na podstawie pomiarów pojemnościowych możemy określić, w jakim stopniu monowarstwa jest penetrowana przez wodę lub jony. Na przykład, pojemność dla niezmodyfikowanej elektrody złotej zwykle wynosi około $22 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ [Literatura-pozycja 3], podczas gdy dla elektrod pokrytych dobrze

zorganizowaną monowarstwą alkanotiolową uzyskuje się wartości w zakresie $1\text{--}2\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pośrednie wartości pomiędzy $2\text{--}22\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ świadczą o obecności defektów w monowarstwie. Jako defekt należy rozumieć taki obszar na powierzchni zmodyfikowanej elektrody, w którym monowarstwa może być penetrowana przez jony elektrolitu bądź cząsteczki rozpuszczalnika. Im wartość mierzonej pojemności jest bliższa $22\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, tym więcej defektów zawiera monowarstwa.

Reakcje red-ox na elektrodach zmodyfikowanych samoorganizującą się warstwą

W przypadku cyklicznej woltamperometrii eksperyment wykonujemy zazwyczaj w układzie trójelektrodowym (elektroda pracująca, odniesienia i pomocnicza). Elektrody zanurzone są w roztworze elektrolitu podstawowego zawierającego substancję elektroaktywną, czyli substancję, która może ulegać redukcji bądź utlenieniu na elektrodzie pracującej. Jeżeli będziemy zmieniać potencjał elektrody pracującej w zakresie potencjałów, w którym substancja elektroaktywna może ulegać reakcji red-ox (przy założeniu odwracalności procesu), to typowy woltamperogram będzie wyglądał jak krzywa (A), przedstawiona na Rys. 2:



Rys. 2.

Obserwujemy, zatem pik anodowy i katodowy substancji elektroaktywnej odpowiadający odpowiednio jej utlenieniu i redukcji. Rejestrowany prąd jest kontrolowany dyfuzją substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody. Oznacza to, że dyfuzja do elektrody jest etapem wolniejszym niż proces przeniesienia elektronu pomiędzy substancją elektroaktywną, a elektrodą. Na podstawie cyklicznej krzywej woltamperometrycznej możemy wyznaczyć potencjał formalny (E_f^0) badanego układu red-ox. W tym celu korzystamy ze wzoru:

$$E_f^o \approx \frac{E_A^p + E_K^p}{2} \quad (3)$$

gdzie: E_A^p , E_K^p oznacza potencjał pików anodowego i katodowego.

W sytuacji, gdy elektroda zmodyfikowana jest monowarstwą alkanotiolową, transport elektronów zachodzi za pośrednictwem cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni elektrody, oczywiście pod warunkiem, że monowarstwa równomiernie pokrywa całą powierzchnię elektrody i nie posiada defektów. Modyfikacja monowarstwą alkanotiolową powoduje oddzielenie powierzchni elektrody od substancji elektroaktywnej znajdującej się w roztworze, na dystans określony grubością monowarstwy. Rozdzielenie donora i akceptora elektronów powoduje, że przeniesienie elektronów powinno zachodzić na zasadzie tunelowania za pośrednictwem cząsteczek tworzących monowarstwę. Elektron musi, zatem pokonać pewną barierę energetyczną, którą stanowi monowarstwa.

W przypadku modyfikacji elektrody monowarstwą o wysokim stopniu uporządkowania, proces elektrodowy jest kontrolowany kinetyką przeniesienia elektronu, zatem proces przeniesienia elektronu jest wolniejszy niż transport (dyfuzja) substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody. W takim przypadku krzywe woltamperometryczne charakteryzują się eksponencjalnym wzrostem prądu wraz z rosnącym nadpotencjałem. Jako nadpotencjał należy rozumieć różnicę pomiędzy potencjałem przyłożonym do elektrody pracującej a potencjałem formalnym układu redoks znajdującego się w roztworze. Przykładowa krzywa cykliczna wygląda wówczas jak krzywa (B) na Rys. 2. Obecność defektów w otrzymanej monowarstwie alkanotiolowej powoduje, że przeniesienie elektronu pomiędzy elektrodą, a znajdującą się w roztworze substancją elektroaktywną zachodzi nie tylko za pośrednictwem monowarstwy, ale również w wyniku bezpośredniego kontaktu substancji elektroaktywnej z powierzchnią elektrody. Zatem mechanizm wymiany elektronów jest mieszany – zachodzi zarówno na zasadzie tunelowania przez cząsteczki związku modyfikującego, jak również bezpośrednio pomiędzy elektrodą i substancją elektroaktywną. Wówczas przebieg cyklicznego woltamperogramu zależy od ilości defektów oraz ich rozmiarów. Gdy defekty są niewielkie, a odsłonięte fragmenty powierzchni elektrody są odpowiednio oddzielone od siebie, przebieg krzywej cyklicznej może być analogiczny jak dla zespołu submikroelektrod – uzyskujemy wówczas tzw. prąd stacjonarny (C, Rys. 2). Jednak sytuacja, gdy uzyskujemy prąd stacjonarny ma miejsce tylko wtedy, gdy obszary dyfuzyjne poszczególnych submikroelektrod są niezależne, czyli nie nakładają się. W przypadku przenikania się

obszarów dyfuzyjnych na woltamperogramie zaobserwujemy piki (krzywa A Rys. 2), co wynika ze zwiększonego udziału dyfuzji liniowej do powierzchni elektrody.

W celu określenia jakości monowarstwy, wprowadza się tak zwany współczynnik blokowania procesu elektrochemicznego, który określa, w jakim stopniu dostęp substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody jest „zablokowany”. Współczynnik blokowania procesu elektrochemicznego (*EBE*) oblicza się ze wzoru:

$$EBE = 1 - \left(\frac{I_{f(m)}}{I_{f(n)}} \right) \quad (4)$$

gdzie $I_{f(m)}$ oraz $I_{f(n)}$ to prąd faradajowski mierzony przy potencjale formalnym, odpowiednio na zmodyfikowanej i niezmodyfikowanej elektrodzie. Im wartość współczynnika jest bliższa jedności tym lepiej „zablokowany” jest dostęp substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody, zatem tym lepsze jest uporządkowanie otrzymanej monowarstwy.

Niezależnie od tego, czy monowarstwa jest dobrze uporządkowana, czy też zawiera dużą ilość defektów, możliwe jest wyznaczenie średniej stałej szybkości dla procesu przeniesienia elektronu. Aby wyznaczyć wspomnianą stałą, eksperyment woltamperometryczny powinien być wykonany tak, aby uzyskać kinetyczną kontrolę procesu elektrodowego. W praktyce rejestruje się woltamogramy dla kolejno zwiększających się szybkości nakładania potencjału na elektrodę, tak, aby uzyskać różnicę potencjałów pików katodowego i anodowego większą niż 300 mV, sporządzamy zależność $\ln(I_p) = f(E_p - E_f^0)$. Z przecięcia wykreślonej zależności z osią y możliwe jest wyznaczenie wartości standardowej stałej szybkości k^0 , zgodnie ze wzorem:

$$I^p = 0,227nFAc^0k^0 \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E^p - E_f^0) \right] \quad (5)$$

gdzie n - liczba wymienianych elektronów w procesie red-ox, F - stała Faradaya, A - powierzchnia elektrody, c^0 - stężeniem substancji elektroaktywnej, E^p - potencjał piku, E_f^0 - potencjałem formalnym, R -stała gazowa, T - temperatura, α - współczynnik przejścia (zazwyczaj $\alpha=0,5$). Uzyskana wartość standardowej stałej szybkości zależy od stopnia pokrycia elektrody monowarstwą i jest tym niższa im większa powierzchnia elektrody jest pokryta monowarstwą. Zależność tą wyraża wzór:

$$1 - \Theta = \frac{k_m^0}{k_n^0} \quad (6)$$

gdzie: Θ to stopień pokrycia elektrody monowarstwą, natomiast k_m^0 i k_n^0 to standardowe stałe szybkości przeniesienia elektronu uzyskane odpowiednio na zmodyfikowanej i niezmodyfikowanej elektrodzie.

APARATURA I ODCZYNNIKI

1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Analizator do pomiarów elektrochemicznych- μ AUTOLAB; butla z argonem, 3 elektrody złote (2 pracujące i 1 pomocnicza), elektroda odniesienia (NEK), naczynie elektrolityczne, 2 kolbki miarowe na 100 cm³, zlewka na 250 cm³, cylinder miarowy na 50 cm³, probówka z korkiem i skalą na 10 cm³, 2 probówki do przechowywania elektrod złotych, statyw, tryskawka (do wody), wąż i rurka do odpowietrzania roztworów,

2. Odczynniki

0.1 mol·dm⁻³ roztwór H₂SO₄, NaClO₄, 0,5 mol·dm⁻³ roztwór KCl, oktanotiol, K₄[Fe(CN)₆], alkohol etylowy, suspensja Al₂O₃, materiał do polerowania elektrody, roztwór „Piranii”(mieszanina stężonego roztworu H₂SO₄ i 30% roztworu H₂O₂ w stosunku objętościowym 3:1).

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotowanie urządzenia μ AUTOLAB do pomiarów elektrochemicznych.

Podłączyć analizator μ AUTOLAB do sieci, włączyć komputer, uruchomić program GPES (General Purpose Electrochemical System). Z menu programu wybrać opcję – woltamperometria cykliczna.

UWAGA: wszystkie czynności związane z przygotowaniem roztworów oraz myciem elektrod i naczynia elektrolitycznego wykonujemy w okularach i rękawiczkach ochronnych!

2. Przygotowanie złotych elektrod do pomiarów elektrochemicznych.

-Przed przystąpieniem do pomiarów elektrody złote należy wypolerować suspensją Al₂O₃ po czym przemyć obficie wodą destylowaną. Następnie elektrodę tę umieszczamy w zlewce z roztworem „Piranii” na okres 5 minut, po wyjęciu opłukujemy obficie wodą destylowaną i redestylowaną.

3. Elektrochemiczna aktywacja elektrod złotych.

Wypolerowane elektrody złote należy zaktywować elektrochemicznie.

-Do naczynia elektrolitycznego wlewamy 100 cm^3 wodnego roztworu H_2SO_4 o stężeniu $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

- W naczyniu umieszczamy pierwszą elektrodę badaną, elektrodę pomocniczą i elektrodę odniesienia.

-W celu odpowietrzenia roztworu przez 10 minut przepuszczamy argon przez roztwór.

-Do menu programu wpisujemy do odpowiedni zakres potencjału od -0.3 V do 1.5 V oraz szybkość zmiany potencjału $v = 0.10\text{ Vs}^{-1}$.

-Układ elektrod włączamy w obwód $\mu\text{AUTOLAB}$ wciskając na płycie czołowej odpowiedni przycisk, i po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy cykliczne krzywe woltamperometryczne do momentu uzyskania stabilnego woltamperogramu. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramów.**

- Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk. Elektrodę badaną wyjmujemy z naczynia elektrolitycznego, obficie opłukujemy wodą redestylowaną i umieszczamy w statywie.

Opisane wyżej czynności wykonujemy ponownie dla drugiej badanej elektrody złotej.

4. Przygotowanie modyfikowanej elektrody złotej

Przygotowujemy 10 cm^3 $0.001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu oktanotolu w alkoholu etylowym. W przygotowanym roztworze umieszczamy na okres **30 minut** jedną z dwóch zaktywowanych elektrochemicznie elektrod złotych.

5. Elektrochemiczna charakterystyka modyfikowanej elektrody

A. Pomiar pojemności podwójnej warstwy elektrycznej elektrody złotej niemodyfikowanej i modyfikowanej.

-Przygotowujemy 100 cm^3 wodnego roztworu NaClO_4 o stężeniu $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Roztwór wlewamy do czystego naczynia elektrolitycznego.

-Umieszczamy w nim elektrody: niemodyfikowaną elektrodę złotą, elektrodę pomocniczą oraz elektrodę odniesienia. Roztwór odpowietrzamy przez 10 minut argonem.

-Do menu programu wprowadzamy odpowiednie parametry pomiaru: zakres potencjału (-0.1 V do 0.5 V) oraz $v = 1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Podłączamy przygotowany układ wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB. Po wciśnięciu przycisku START w menu programu zarejestrować 5 woltamogramów w zadanym zakresie potencjału, po czym zmieniamy w menu programu granice zakresu zmiany potencjału: od 0.1 V do 0.8 V i po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy kolejnych 5 woltamogramów z menu $v = 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramów.** Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB odpowiedni przycisk.

Opisane wyżej czynności wykonujemy dla modyfikowanej elektrody złotej, pamiętając, aby elektrodę modyfikowaną po wyjęciu z roztworu modyfikującego (po upływie 30 minut modyfikacji) przepłukać etanolem oraz wodą redestylowaną. Dopiero tak przygotowaną elektrodę umieszczamy w naczyniu elektrolitycznym. Po wykonaniu pomiaru modyfikowaną elektrodę należy opłukać etanolem i ponownie umieścić w roztworze oktanotolu.

B. Wyznaczenie potencjału formalnego (E_f^0), współczynnika blokowania procesu elektrochemicznego (EBE), stałej szybkości przeniesienia elektronu (k^0), stopnia pokrycia elektrody warstwą modyfikującą (Θ).

-Przygotowujemy 100 cm^3 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ wodnego roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworze KCl. Roztwór wlewamy do czystego naczynia elektrolitycznego.

-Umieszczamy w nim elektrody: niemodyfikowaną elektrodę złotą, elektrodę pomocniczą oraz elektrodę odniesienia. Roztwór odpowietrzamy przez 10 minut a argonem.

-Do menu programu wprowadzamy odpowiednie parametry pomiaru: zakres potencjału (-0.5 V do 0.5 V) oraz $v = 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

-Przygotowany układ podłączamy do sieci wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB. Po wciśnięciu przycisku START w menu programu zarejestrować cykliczny woltamperogram. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu.** Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB odpowiedni przycisk.

- Opisane wyżej czynności wykonujemy ponownie dla modyfikowanej elektrody złotej, pamiętając, aby po wyjęciu modyfikowanej elektrody złotej z modyfikującego roztworu tiolowego przepłukać ją etanolem oraz wodą redestylowaną. Dopiero tak przygotowaną elektrodę umieszczamy w naczyniu elektrolitycznym.

-Po zarejestrowaniu cyklicznego woltamperogramu w zadanym zakresie potencjału z $v = 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ dla zmodyfikowanej elektrody złotej rejestrujemy kolejne woltamperogramy zwiększając stopniowo v (poprzez zmianę w menu programu) od $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ do coraz większych wartości, tak, aby uzyskać różnicę pomiędzy potencjałami pików anodowym i katodowym około 0.3 V .

6. Zakończenie pomiarów:

-Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk.

- Elektrody wyjmujemy z naczynia elektrolitycznego. Elektrody złote niemodyfikowaną i modyfikowaną opłukujemy obficie wodą destylowaną, następnie umieszczamy je w zlewce z roztworem „Piranii” na okres 5 minut, po wyjęciu opłukujemy obficie wodą destylowaną i redestylowaną. Elektrode pomocniczą opłukujemy obficie wodą destylowaną i redestylowaną. Elektrody złote i pomocniczą pozostawiamy w stanie suchym, natomiast elektrodę kalomelową umieszczamy w odpowiednim roztworze.

OBLICZENIA

1. Wyznaczenie powierzchni rzeczywistej elektrod badanych

Z wartości ładunku pików utleniania obserwowanych na cyklicznych woltamperogramach rejestrowanych w roztworze $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (**Punkt 3 - Wykonanie ćwiczenia**) obliczamy geometryczną powierzchnię elektrod badanych. W tym celu należy przyjąć, że ładunek dla elektrody o powierzchni 1 cm^2 wynosi $390 \mu\text{C}$ [literatura –pozycja 4].

2. Obliczenie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej elektrody złotej niemodyfikowanej i modyfikowanej.

Na podstawie każdej z zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych w roztworze $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ (**Punkt 5A- Wykonanie ćwiczenia**) obliczyć pojemność podwójnej warstwy zgodnie ze wzorem (1). Wyliczyć średnie wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej odpowiednio dla elektrody niemodyfikowanej i modyfikowanej.

3. Obliczenie grubości monowarstwy uzyskanej w wyniku modyfikacji elektrody złotej.

Wykorzystując dane eksperymentalne zebrane w punkcie 5A (**Wykonanie ćwiczenia**), dla elektrody zmodyfikowanej oktanotiolem, korzystając ze wzoru (2) obliczamy grubość monowarstwy, podstawiając obliczoną w punkcie 2 wartość pojemności w obecności

zaadsorbowanego oktanotiolu i uwzględniając, że względna stała elektryczna monowarstwy wynosi: $\epsilon_m = 2.3$, natomiast ϵ_0 dla próżni wynosi $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

4. Obliczenie potencjału formalnego (E_f^0) badanego układu, współczynnika blokowania procesu elektrochemicznego (EBE), stałej szybkości przeniesienia elektronu (k^0).

Do obliczeń wielkości wymienionych w punkcie 4 wykorzystujemy cykliczne woltamperogramy zarejestrowane w roztworze $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu KCl, (**Punkt 5B- Wykonanie ćwiczenia**).

A. Obliczenie potencjału formalnego (E_f^0) badanego układu.

Z zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych odczytujemy wartości potencjałów pików anodowego i katodowego i na ich podstawie obliczamy z równania 3 potencjał formalny badanego układu odpowiednio dla elektrod złotych niemodyfikowanej i modyfikowanej.

B. Obliczenie współczynnika blokowania procesu elektrochemicznego (EBE).

Wykorzystując cykliczne woltamperogramy zarejestrowane dla szybkości zmiany potencjału $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ odczytać wartości prądu przy potencjale formalnym dla elektrody złotej niemodyfikowanej i elektrody pokrytej monowarstwą tiolu, a następnie obliczyć współczynnik EBE zgodnie ze wzorem (4).

C. Obliczenie stałej szybkości przeniesienia elektronu (k^0).

Z zarejestrowanych woltamperogramów dla zwiększających się szybkości nakładania potencjału na elektrodę badaną odczytać wartości I^p oraz E^p . Następnie wykonać wykres zależności $\ln I^p$ od $(E^p - E_f^0)$, korzystając ze wzoru (5) wyznaczyć [z przecięcia zależności $\ln I^p$ od $(E^p - E_f^0)$ z osią rzędnych] standardową stałą szybkości elektronu odpowiednio dla elektrody modyfikowanej i niemodyfikowanej. Do wzoru podstawiamy wartość A wyliczoną w punkcie 1.

D. Obliczenie stopnia pokrycia elektrody warstwą modyfikującą.

Korzystając ze wzoru (6) obliczyć stopień pokrycia elektrody badanym tiolem. Jako wartość stałych szybkości przeniesienia elektronu uzyskanych w układzie ze zmodyfikowaną i niemodyfikowaną elektrodą złotą przyjąć wartości obliczone w punkcie 4C.

Literatura:

Powyższe zagadnienia są omówione m. in. w następujących podręcznikach:

- [1] F. Schulz, *Electroanalytical methods*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
- [2] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.
- [3] A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov and A. Popow, *J. Electroanal. Chem.* 145 (1983) 225.
- [4] G. S. Trasatti, O. A. Patrii, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 711