POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Imię i nazwisko autora rozprawy: **Anna Karólkowska**

Dyscyplina naukowa: **Inżynieria Chemiczna**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Wyznaczenie widm gęstości ładunku jako nowy sposób analizy granicy faz metal/roztwór**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Determination of charge density spectra as a new method for analysing the metal/solution interface**

Promotor *podpis*
Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Gdańsk, rok 2026

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: **Anna Karólkowska**

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:
„Wyznaczenie widm gęstości ładunku jako nowy sposób analizy granicy faz metal/roztwór" do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.[1]

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. dr hab. inż. Kazimierzem Darowickim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia ....

podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/nie wyrażam zgody* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia ....

podpis doktoranta

[1] Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotniać w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.
2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Anna Karólkowska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Wyznaczenie widm gęstości ładunku jako nowy sposób analizy granicy faz metal/roztwór

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Determination of charge density spectra as a new method for analysing the metal/solution interface

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: ładunek; pojemność różniczkowa; potencjał ładunku zerowego; adsorpcja; impedancja.

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: charge; differential capacitance; potential of zero charge; adsorption; impedance.

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona wyznaczeniu widm gęstości ładunku z wykorzystaniem zależności ładunku elektrody od pojemności różniczkowej. W pracy przybliżono rozwój modeli podwójnej warstwy elektrycznej oraz możliwości badań układów elektrochemicznych na podstawie analizy krzywych i widm pojemności różniczkowej. Przedstawiono znaczenie potencjału ładunku zerowego w kontekście wyznaczania krzywych gęstości ładunku metodą całkowania. Omówiono także najważniejsze aspekty pomiarów impedancyjnych, będących podstawą prowadzonych analiz. Zakres prac badawczych obejmował wyznaczenie symulowanych widm pojemności różniczkowej, a następnie opracowanie procedury wyznaczania widm gęstości ładunku. Scharakteryzowano kształty nowo wyznaczonych widm ładunkowych dla trzech rodzajów kontroli procesu adsorpcji. Opracowaną analizę zastosowano w badaniach kinetyki adsorpcji heksanolu na elektrodzie rtęciowej. Wyniki badań potwierdziły zgodność kształtów widm pojemności różniczkowej i widm ładunku, z jednoczesnym wykazaniem mniejszej czułości widm ładunkowych na zmianę parametrów adsorpcji heksanolu. Zastosowanie opracowanej analizy w badaniach formowania i redukcji tlenków platyny pozwoliło na wykrycie podstawowego warunku, umożliwiającego wyznaczenie widm gęstości ładunku. Finalnie sformułowano trzy kluczowe warunki, które muszą zostać spełnione, aby wyznaczyć widma ładunkowe.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: This doctoral thesis is devoted to determination of charge density spectra based on relationship between electrode charge and differential capacitance. The thesis outlines development of electrical double-layer models and the use of differential capacitance curves and spectra in the analysis of electrochemical systems. The role of the potential of zero charge in determining charge density curves by integration is discussed, together with the key aspects of impedance measurements. The scope of the research included determination of simulated differential capacitance spectra and development of a procedure for determining charge density spectra. Shapes of the newly determined charge spectra were characterised for three types of adsorption process control. The method was applied to studies of hexanol adsorption kinetics on a mercury electrode. The results confirmed consistency between the shapes of the differential capacitance spectra and the charge spectra, whilst demonstrating lower sensitivity of the latter to changes in adsorption parameters. Application of the developed analysis in studies on the formation and reduction of platinum oxides enabled identification of the fundamental condition necessary for determining charge density spectra. Finally, three key conditions were formulated which must be met in order to determine charge spectra.

Na wstępie pragnę podziękować wszystkim osobom, które swoim wsparciem umożliwiły mi realizację doktoratu.

Najserdeczniejsze podziękowania składam mojej mamie Ewie za ogromne wsparcie, wiele wyrzeczeń i zapewnienie mi możliwości realizowania się na wybranej przeze mnie drodze.

Dziękuję siostrze Marysi oraz bratu Marcinowi za wspieranie mnie w dążeniu do celu i pocieszanie w najtrudniejszych momentach.

Serdecznie dziękuję Szymonowi za nieocenione wsparcie w codziennej pracy naukowej i podnoszenie na duchu w chwilach zwątpienia.

Wyrazy wdzięczności kieruję do profesora Kazimierza Darowickiego za cenne dyskusje naukowe, wprowadzenie w środowisko naukowe oraz pomoc w realizacji doktoratu.

Pragnę również podziękować pracownikom Katedry Korozji i Elektrochemii za pomoc w sprawach naukowych oraz niezastąpioną atmosferę pracy.

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń 8
Wstęp 10
1.1. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej 12
1.2. Początek badań adsorpcji 13
1.3. Pojemność różniczkowa 15
1.4. Widma pojemności różniczkowej 19
1.5. Potencjał ładunku zerowego 25
1.6. Ładunek elektrody 30
1.7. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna 34
1.7.1. Impedancja układu 34
1.7.2. Warunki pomiarów impedancyjnych 37
1.7.3. Równania Kramersa-Kroniga 39
1.7.4. Elektryczne obwody zastępcze 41
1.7.5. Graficzna reprezentacja danych impedancyjnych 42
1.8. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna 43
1.8.1. Opis pomiarów DEIS 44
2. Cel i zakres pracy 47
3. Część eksperymentalna 50
3.1. Przetwarzanie i analiza danych pomiarowych 50
3.2. Procedury pomiarowe 50
3.2.1. Adsorpcja heksanolu na elektrodzie rtęciowej 50
3.2.2. Formowanie i redukcja tlenków platyny 51
4. Wyniki i dyskusja 53
4.1. Symulacja adsorpcji neutralnej substancji organicznej 53
4.1.1. Symulacja widm impedancyjnych 53
4.1.2. Symulacja widm pojemności różniczkowej 57
4.1.3. Symulacja widm gęstości ładunku 63
4.2. Kinetyka adsorpcji heksanolu 70
4.2.1. Impedancja elektrody 70
4.2.2. Analiza obwodem zastępczym 73
4.2.3. Pojemność różniczkowa 78
4.2.4. Gęstość ładunku 80

4.2.5. Wnioski 83
4.3. Formowanie i redukcja tlenków platyny 85
4.3.1. Woltamperometria cykliczna 85
4.3.2. Impedancja elektrody 86
4.3.3. Analiza obwodem zastępczym 90
4.3.4. Pojemność różniczkowa 96
4.3.5. Ładunek elektrody 106
4.3.6. Wnioski 110
Wnioski końcowe 112
Literatura 115
Wykaz rysunków 126
Wykaz tabel 131
Dorobek naukowy 132

Wykaz skrótów i oznaczeń

$AC-CV$	Zmiennoprądowa woltamperometria cykliczna
AFM	Mikroskopia sił atomowych
C_{ad}	Pojemność adsorpcyjna
C_d	Pojemność różniczkowa
$C_{diffuse}$	Pojemność warstwy dyfuzyjnej
C_{dl}	Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej
C_{inner}	Pojemność wewnętrznej warstwy EDL
C_{tot}	Pojemność całkowita
CO_2RR	Reakcja redukcji dwutlenku węgla
CV	Woltamperometria cykliczna
$DEIS$	Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
DFT	Teoria funkcjonału gęstości
E	Potencjał
EDL	Podwójna warstwa elektryczna
EIS	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
E_m	Potencjał maksymalnej adsorpcji
f	Częstotliwość
FMG	Frumkin– Melik–Gaikazyan
GCS	Gouy-Chapman-Stern
H_{upd}	Hydrogen underpotential deposition
I	Prąd
I_0	Amplituda sygnału prądowego
IHP	Inner Helmholtz plane
$IUPAC$	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
j	Jednostka urojona
j_{total}	Gęstość prądu całkowitego
$K-K$	Kramers – Kronig
LSV	Woltamperometria liniowa
NEK	Nasycona elektroda kalomelowa
OER	Reakcja wydzielania tlenu
OHP	Outer Helmholtz plane
ORR	Reakcja redukcji tlenu

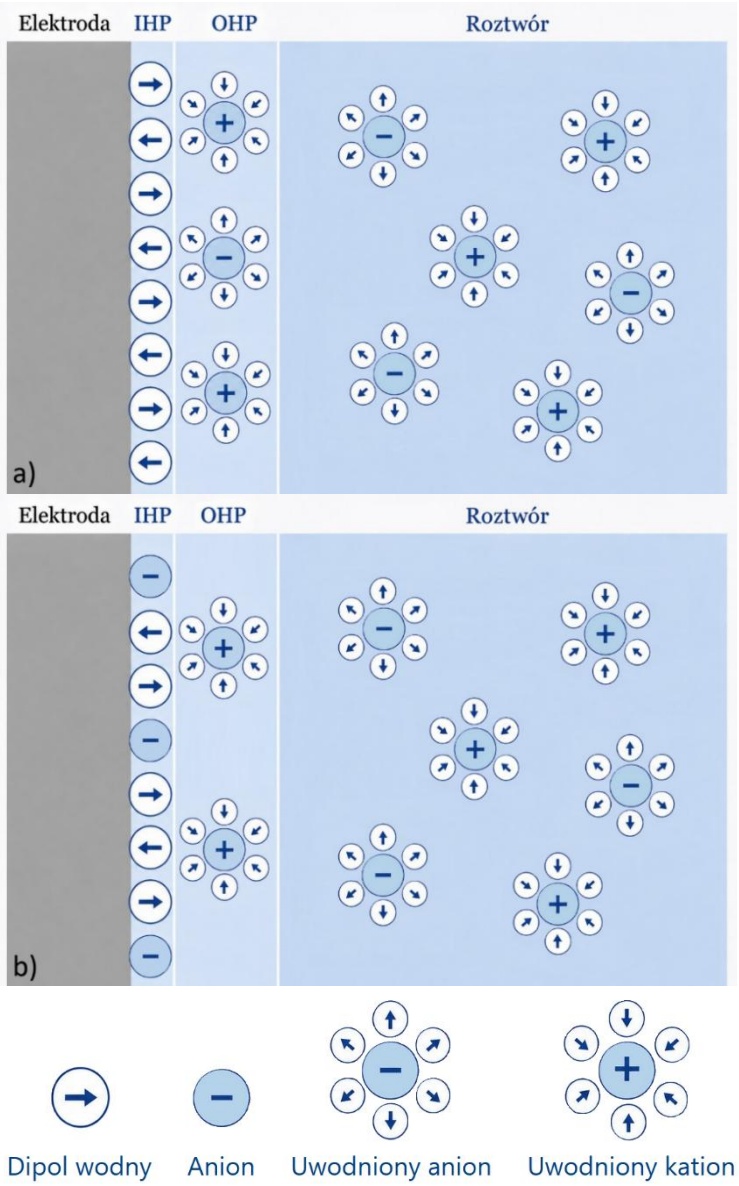
PZC	Potencjał ładunku zerowego
PZFC	Potencjał zerowego ładunku swobodnego
PZTC	Potencjał zerowego ładunku całkowitego
q	Ładunek
$\mathrm{q_m}$	Ładunek maksymalnej adsorpcji
$\mathrm{R_{ad}}$	Rezystancja adsorpcji
$\mathrm{R_{ct}}$	Rezystancja przeniesienia ładunku
$\mathrm{R_e}$	Rezystancja elektrolitu
STFT	Krótkookresowa transformacja Fouriera
v	Szybkość skanowania
V	Napięcie
$\mathrm{V_a}$	Szybkość adsorpcji
$\mathrm{V_0}$	Amplituda sygnału napięciowego
W	Parametr Warburga
$\mathrm{Z_W}$	Impedancja Warburga
γ	Napięcie powierzchniowe
φ	Kąt fazowy
σ	Gęstość ładunku powierzchniowego
σ_{free}	Ładunek swobodny
σ_{M}	Ładunek elektronowy po stronie metalu
σ_S	Ładunek jonowy
θ	Stopień pokrycia powierzchni
ε	Względna przenikalność elektryczna

Wstęp

Dynamiczny rozwój technologii na przełomie XX i XXI wieku wiązał się ze wzrostem zapotrzebowania na nowe materiały stosowane w zaawansowanych technologiach. Skutkowało to wzrostem zainteresowania właściwościami i potrzebą charakteryzacji tych materiałów, kosztem rozważań teoretycznych[1]. Szczególną uwagę skierowano na badanie podwójnej warstwy elektrycznej (ang. *electrical double layer*, EDL), która odgrywa fundamentalną rolę w przemianach chemicznych czy mechanizmach elektrochemicznego przechowywania energii[2], wpływając na reakcje przeniesienia ładunku oraz transport jonów[3]. EDL składa się z jonów, elektronów oraz cząstek elektrolitu, których lokalne stężenie i ułożenie zmienia się wraz z oddalaniem się od granicy faz metal/elektrolit[4]. Nazwa EDL wywodzi się z pierwszej teorii opisującej ten koncept, którą opracował Helmholtz w 1853 roku[5] i odnosi się do podstawowego założenia, iż nadmiar ładunku po stronie powierzchni metalu jest kompensowany przez jony o przeciwnym znaku obecne w roztworze. EDL odzwierciedla więc kondensator, w którym jedną z okładek tworzy powierzchnia elektrody, a drugą jony zgromadzone na jej powierzchni. Odległość pomiędzy obiema płaszczyznami EDL jest porównywalna do promienia jonów stanowiących część drugiej okładki tworzonego kondensatora.

Niemal 60 lat później Gouy[6] oraz Chapman[7] niezależnie opracowali kolejny model EDL, tzw. model warstwy dyfuzyjnej (ang. *diffuse-layer model*), w którym zamiast warstwy jonów na granicy faz metal/elektrolit występuje rozkład ładunku wraz z oddalaniem się od elektrody w kierunku elektrolitu. W 1924 Stern[8] połączył oba modele, w wyniku czego proponowana struktura EDL składa się z warstwy nadmiaru ładunku, a część ładunku potrzebna do skompensowania ładunku powierzchniowego metalu rozmyta jest w objętości roztworu. Zgodnie z teorią GCS (Gouy-Chapman-Stern) pojemność EDL (C_{dl}) można przedstawić w postaci dwóch kondensatorów połączonych szeregowo, odzwierciedlających rozkład ładunku w warstwie wewnętrznej (ang. *inner layer*, C_{inner}) i warstwie dyfuzyjnej ($C_{diffuse}$):

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{inner}} + \frac{1}{C_{diffuse}} \quad (1)$$



Rys. 1. Struktura EDL w obecności jonów adsorbujących się a) niespecyficznie b) specyficznie. Rysunek wzorowany na literaturze[9].

Bazując na modelu Sterna, Grahame[10] podzielił jony znajdujące się najbliżej elektrody na dwie warstwy: wewnętrzną (ang. *inner Helmholtz plane*, IHP) i zewnętrzną (*outer Helmholtz plane*, OHP), stanowiącą granicę pomiędzy IHP i warstwą dyfuzyjną. OHP zawiera zaadsorbowane niespecyficznie jony uwodnione, przyciągane do elektrody na drodze sił elektrostatycznych[11]. Jony znajdujące się w OHP mają zatem jedynie pośredni kontakt z elektrodą poprzez otoczkę hydratacyjną[4,12], natomiast jony pozbawione otoczki hydratacyjnej znajdują się w bezpośrednim kontakcie z elektrodą w IHP. W 1952 roku Bockris i Potter[13] wskazali, iż ze względu na właściwości dipolowe wody, w pierwszej warstwie znajdują się jej cząsteczki, których orientacja zależy od ładunku

powierzchniowego elektrody, zatem w trakcie polaryzacji elektrody może dochodzić do ich reorientacji[14]. Omówiona struktura EDL w obecności jonów adsorbujących się niespecyficznie i specyficznie jest przedstawiona odpowiednio na Rys. 1 a) oraz 1 b).

1.1. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej

Spośród czynników wpływających na strukturę EDL wyróżnić można materiał elektrodowy, jego skład i strukturę, a także rodzaj elektrolitu i jonów w nim zawartych[15]. Struktura elektrody jest kluczowa z punktu widzenia właściwości katalitycznych, ponieważ różne płaszczyzny elektrody wykonanej z tego samego materiału mogą wykazywać odmienne właściwości. W zależności od docelowego obszaru zastosowania pożądane są różne parametry układu elektrochemicznego. W przypadku urządzeń do konwersji bądź magazynowania energii dąży się do znormalizowania aktywności katalitycznej, natomiast w przypadku superkondensatorów do zmaksymalizowania pojemności EDL. Ważne jest zatem prawidłowe wyznaczenie C_{dl} badanego układu.

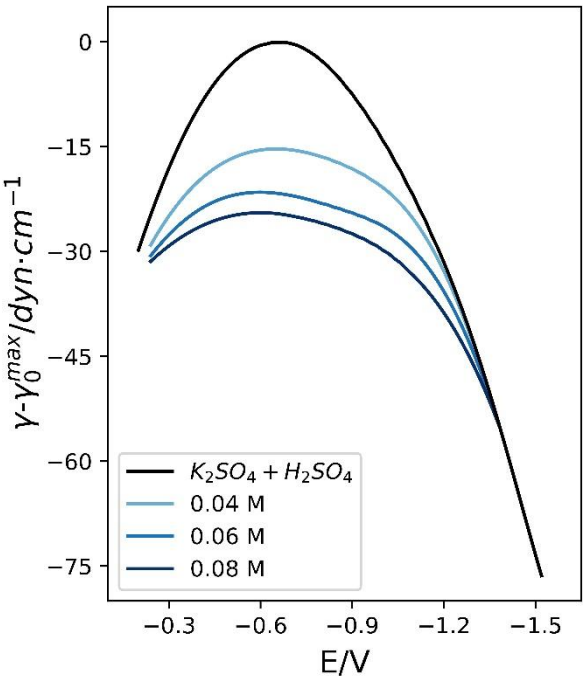
Do najczęściej wykorzystywanych technik elektrochemicznych umożliwiających wyznaczanie C_{dl} należy woltamperometria cykliczna (CV) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Technika CV pozwala na badanie procesów utleniania i redukcji poprzez zmianę potencjału elektrody w sposób liniowy, przez określoną ilość cykli i pomiędzy zdefiniowanymi granicami skanowania. Dzięki tej technice możliwe jest wyznaczenie szczegółowej krzywej, ukazującej zależność pojemności EDL od potencjału elektrody. Jednakże poważnym ograniczeniem tej techniki jest możliwość stosowania jej jedynie w tzw. obszarze EDL, ze względu na brak możliwości odróżnienia prądu faradajowskiego od niefaradajowskiego. Kluczowym parametrem pomiaru jest szybkość skanowania, czyli szybkość zmian potencjału elektrody. Stosowanie wysokich szybkości skanowania prowadzi do zmniejszenia grubości warstwy dyfuzyjnej, powodując wzrost rejestrowanych prądów[16]. W przypadku EIS do pobudzenia układu stosuje się sygnał prądowy lub napięciowy o charakterze sinusoidalnym dla szerokiego zakresu częstotliwości, a następnie rejestruje się sygnał odpowiedzi odpowiednio napięciowy lub prądowy. Technika EIS ma ogromne znaczenie dla współczesnej elektrochemii, umożliwiając wyznaczenie różnorodnych parametrów układu, w tym rezystancji elektrolitu R_e, rezystancji przeniesienia ładunku R_{ct}, parametru Warburga związanego z oporem

dyfuzji cząsteczek W, czy pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl}. Jednakże, aby pomiar EIS został wykonany prawidłowo, konieczne jest spełnienie określonych warunków, które zostaną omówione szczegółowo w dalszej części pracy. Ponadto informację na temat pojemności EDL uzyskuje się najczęściej jedynie dla kilku/kilkunastu punktów, np. w różnych potencjałach elektrody. Rzadziej do wyznaczenia C_{dl} stosuje się zmiennoprądową woltamperometrię cykliczną ($AC-CV$), która analogicznie do stałoprądowej CV wykorzystuje liniową zmianę potencjału w czasie, ale z dodatkowo nałożonym sygnałem sinusoidalnym o określonej częstotliwości. W ostatnim czasie badacze coraz częściej zwracają jednak uwagę na brak możliwości bezpośredniego porównywania wartości C_{dl}, nawet jeśli zostały wyznaczone dla takich samych układów, ale z wykorzystaniem innych parametrów pomiaru. Jako jedną z przyczyn różnych wartości C_{dl} wskazano: wykorzystanie różnych technik do jej wyznaczenia[17,18], stosowanie różnych szybkości skanowania[3,17,19], czy różnych częstotliwości sygnału pobudzającego[3,18–20].

1.2. Początek badań adsorpcji

Opracowane modele EDL umożliwiły interpretację różnorodnych procesów zachodzących na granicy faz elektroda/roztwór, w tym zjawiska adsorpcji. Pojęcie *adsorpcja* odnosi się do zjawiska, w którym następuje zmiana stężenia substancji ulegającej adsorpcji w pobliżu granicy faz, w odniesieniu do jej stężenia w głębi roztworu. Adsorpcja różnorodnych substancji chemicznych ma ogromne znaczenie dla wielu dziedzin nauki, jak również dla wielu gałęzi przemysłu, w tym rozwiązań związanych z ochroną środowiska[21]. W wielu przypadkach adsorpcja reagentów jest pierwszym etapem procesów katalitycznych. Zjawisko to jest powszechnie wykorzystywane w przemyśle do rozdzielania mieszanin, uzdatniania wody, oczyszczania gazów czy gleby. Adsorpcja substancji organicznych na powierzchni elektrody może być analizowana poprzez pomiar różnorodnych wielkości, w tym napięcia powierzchniowego γ, ładunku elektrody q, czy pojemności różniczkowej C_d podwójnej warstwy elektrycznej[22]. Pomiar spadku stężenia substancji w roztworze umożliwia natomiast bezpośrednią analizę adsorpcji tej substancji, np. technikami spektrofotometrycznymi. W przypadku adsorpcji substancji organicznych, najważniejsze informacje uzyskano poprzez analizę krzywych elektrokapilarnych i krzywych pojemności różniczkowej.

W drugiej połowie XIX w. Lippmann wykazał, iż napięcie powierzchniowe na granicy faz rtęci i wodnego roztworu jest funkcją potencjału przyłożonego w poprzek tej granicy[21,23]. Zależność ta jest przedstawiana w postaci krzywych elektrokapilarnych, ukazujących zmiany napięcia powierzchniowego wraz ze zmianą potencjału elektrody. W roztworach wodnych niezawierających związków aktywnych powierzchniowo, krzywe te tworzą kształt paraboli formując tzw. maksimum elektrokapilarne wskazujące na potencjał ładunku zerowego (PZC)[12]. Gouy wykazał później, iż krzywe elektrokapilarne zmieniają swój kształt po dodaniu niewielkiej ilości substancji aktywnej powierzchniowo, np. oktanolu, która powoduje obniżenie krzywej, a często również przesunięcie PZC na osi potencjałowej[24]. Badania elektrokapilarne były powszechnie stosowane dla elektrod w stanie ciekłym[12]. Obecna wiedza dotycząca struktury EDL opiera się na badaniach prowadzonych głównie na elektrodach rtęciowych[4], które wykazują wiele zalet względem elektrod stałych. Rtęć cechuje niska aktywność chemiczna, a dzięki wysokim nadpotencjałom wydzielania wodoru możliwe jest prowadzenie badań w szerokim zakresie potencjałowym, bez ryzyka redukcji elektrolitu[10]. Przeważającą jednak zaletą elektrody rtęciowej jest stan ciekły rtęci, dzięki czemu powierzchnia jest wolna od naprężeń mechanicznych, jest łatwo odtwarzalna, a pomiar napięcia powierzchniowego jest nieutrudniony[25]. W związku z tym, gdy w trakcie polaryzacji elektrony wpływają lub wypływają z ciekłej elektrody, następuje niewielka zmiana jej powierzchni, zmienia się napięcie powierzchniowe, nie powodując przy tym powstawania naprężeń[4]. W przypadku elektrod stałych, generowane są naprężenia o nieznanych parametrach, co często utrudnia bezpośredni pomiar napięcia powierzchniowego na tych elektrodach. Na Rys. 2. przedstawiono przykładowe krzywe elektrokapilarne uzyskane na elektrodzie bizmutowej.



Rys. 2. Krzywe elektrokapilarne elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach 1 N K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12]. Parametr γ_0^{max} stanowi stałą całkowania przyjętą przez autorów.

1.3. Pojemność różniczkowa

Ze względu na trudności w pomiarach napięcia powierzchniowego elektrod stałych, badacze zaczęli zwracać coraz większą uwagę na badanie pojemności różniczkowej[12]. Przewagą krzywych pojemnościowych, przedstawianych jako zależność pojemności różniczkowej od potencjału $C_d - E$, nad krzywymi elektrokapilarnymi jest także większa czułość krzywych pojemnościowych na zmiany parametrów adsorpcji[26]. Teoretyczne analizy zależności pojemności różniczkowej i adsorpcji zostały opracowane przez Grahame'a, Parsons'a oraz Delahay'a i in.[10,27,28]. Pojemność różniczkowa jest bezpośrednio związana z ładunkiem, który kolejno związany jest z napięciem powierzchniowym poprzez równanie Lippmann'a[12,25,29]:

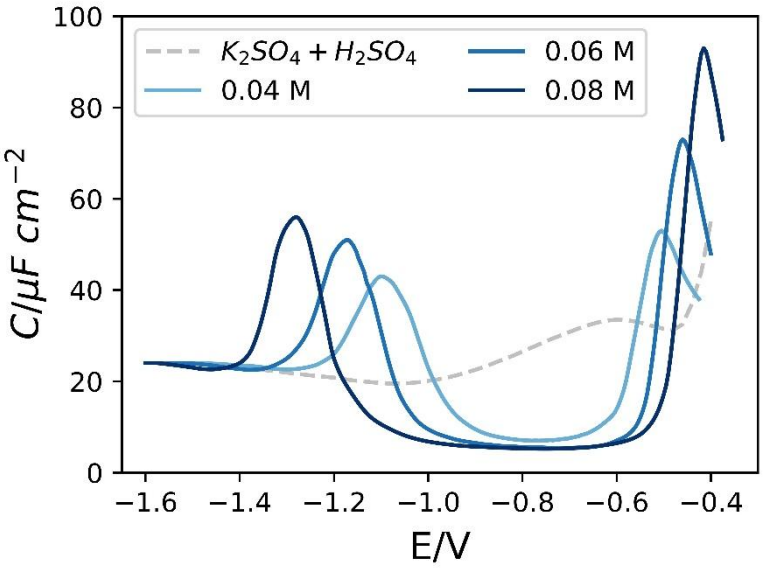
$$C_d = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{T,p,\mu_i} = -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2}\right)_{T,p,\mu_i} \quad (2)$$

Gdzie: E – potencjał elektrody, T – temperatura, p – ciśnienie, μ_i – potencjał chemiczny i-tego składnika.

Zgodnie z tą zależnością, całkując pojemność po potencjale elektrody możliwe jest uzyskanie krzywej ładunkowej, a dalsze całkowanie krzywej ładunkowej po potencjale

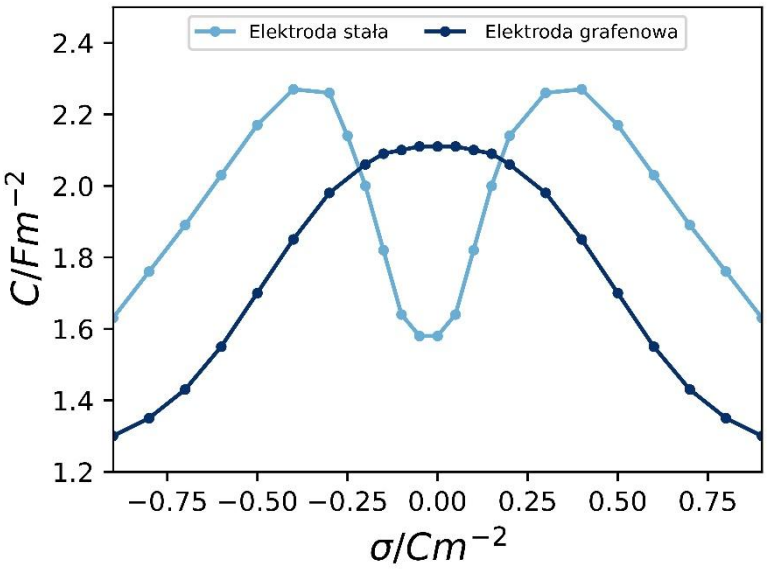
wyznacza krzywą elektrokapilarną, przy czym niezbędna jest znajomość dwóch stałych całkowania, z czego jedną stanowi PZC, a drugą wartość γ w tym potencjale[12]. Pojemność jest wielkością zespoloną, zatem krzywe pojemnościowe mogą przedstawiać zależność części rzeczywistej bądź urojonej od potencjału elektrody[30]. Najczęściej analizowane są jednak krzywe części rzeczywistej pojemności, ponieważ część urojona bardziej charakteryzuje straty niż magazynowanie ładunku.

Kształt krzywych pojemnościowych zależy od natury elektrody, elektrolitu, a także warunków pomiaru, m.in. temperatury[31]. Krzywe te mogą przybierać różnorodne kształty w zależności od charakteru badanego układu, w tym kształt U, dzwonu, czy tzw. *camel-shaped curves*, czyli krzywe w kształcie wielbłądziego grzbietu (Rys. 3). Ostatni rodzaj krzywych jest typowym kształtem uzyskiwanym w układach z adsorbującą się neutralną substancją organiczną[32]. Nazwa ta odnosi się do obecności dwóch wyraźnych pików adsorpcyjno-desorpcyjnych, występujących na końcach krzywej. Adsorpcja substancji organicznych powoduje obniżenie przenikalności elektrycznej ε EDL, a także wzrost odległości pomiędzy okładkami kondensatora, prowadząc do spadku C_{dl} i formowania obszaru minimum pojemnościowego na krzywych. W obszarze tym ulokowany jest PZC, co umożliwia adsorpcję substancji na elektrodzie w potencjałach bliskich PZC. Wynika to z konkurencyjnej adsorpcji wody i neutralnych substancji organicznych, np. alkoholi[12,14], a dodatkowo efekt ten jest wzmacniany przez słabe oddziaływanie pomiędzy wodą a rtęcią[25]. Ułożenie dipoli wodnych zależy bezpośrednio od ładunku powierzchniowego elektrody. Gdy ładunek powierzchniowy jest ujemny woda skierowana jest wodorem w stronę elektrody, natomiast gdy elektroda naładowana jest dodatnio – tlenem. W potencjałach bliskich PZC cząsteczki wody są słabo związane z powierzchnią elektrody, zmieniają swoje ułożenie, dzięki czemu cząsteczki organiczne słabo oddziałujące z powierzchnią mogą ulec adsorpcji. Wraz z polaryzacją elektrody i oddalaniem się od PZC, woda coraz silniej wiąże się z powierzchnią, wypierając zaadsorbowane cząsteczki organiczne, w wyniku czego formowane są piki pojemnościowe. Piki te są najczęściej asymetryczne ze względu na różnice w rozmiarach kationów i anionów[18]. Pik anodowy jest tym większy od katodowego, im anion jest mniejszy w stosunku do kationu[33].



Rys. 3. Krzywe pojemności różniczkowej elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach 1 N K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12].

Kształt krzywej zależy również w znacznej mierze od stężenia elektrolitu. Krzywe zawierające dwa wyraźne piki rozdzielone obszarem minimum pojemnościowego występują w układach roztworów rozcieńczonych. Im większe stężenie elektrolitu, tym bliżej położone są piki adsorpcyjno-desorpcyjne. W układach cieczy jonowych obserwowane jest przekształcenie krzywej pojemnościowej w krzywą dzwonową. W roztworach rozcieńczonych przeciwjony przyciągane są do naładowanej powierzchni elektrody, zmniejszając grubość EDL, powodując tym samym wzrost C_{dl} oraz paraboliczny kształt krzywej pojemnościowej. W układach o wysokiej gęstości jonowej, np. cieczach jonowych, jony znajdujące się najbliżej elektrody tworzą gęstą warstwę, utrudniając zbliżenie się przeciwjonów do powierzchni elektrody w trakcie polaryzacji elektrody[34]. Ponadto zbliżenie się jonów utrudnione jest przez siły odpychające pomiędzy jonami[35]. W związku z tym przeciwjony zlokalizowane są w dalszych warstwach, powodując zmniejszenie pojemności wraz z oddalaniem się od PZC, formując finalnie krzywą dzwonową przedstawioną na Rys. 4.



Rys. 4. Zmiany pojemności różniczkowej w funkcji ładunku powierzchniowego elektrody grafenowej i elektrody stałej (*hard-surface electrode*). Rysunek odtworzony z danych literaturowych[35].

Polaryzacja elektrody może powodować zmiany ułożenia cząsteczek w EDL, co prowadzi do generowania bardziej skomplikowanych kształtów krzywych $\mathrm{C_d - E}$[12]. W takiej sytuacji krzywe mogą ujawniać obecność dodatkowych pików, wskazujących na reorientację cząsteczek[36,37]. Obserwowane mogą być również nagłe spadki pojemności, które wskazują na występowanie skondensowanych warstw adsorpcyjnych[38]. Brak formowania pików adsorpcyjno-desorpcyjnych może z kolei wskazywać na nieodwracalną adsorpcję, bądź na powolne zachodzenie tego procesu[39]. Przyczyną nieodwracalnej adsorpcji mogą być defekty powierzchniowe obecne na elektrodach stałych, np. zagłębienia czy dyslokacje. W niektórych układach kształt krzywych pojemnościowych zależy dodatkowo od kierunku polaryzacji elektrody, ujawniając efekt histerezy[40]. Krzywe pojemnościowe umożliwiają także wyznaczenie stopnia pokrycia elektrody przez adsorbat, czy wyznaczenie izoterm adsorpcji i ich parametrów[22]. Pośród wielu kluczowych informacji, jakie można uzyskać z analizy krzywych pojemności różniczkowej znajduje się również wartość PZC. Ponadto na podstawie odległości katodowego piku desorpcyjnego od położenia PZC można wnioskować na temat właściwości hydrofilowych metali[12,41]. Mniejsza odległość piku od PZC wskazuje na silniejsze właściwości hydrofilowe materiału elektrodowego.

Krzywe pojemnościowe zapewniają więc wiele cennych informacji na temat badanych układów i były wykorzystane w analizach adsorpcji ketonów, estrów, kationów

organicznych, związków o wysokiej masie cząsteczkowej, czy substancji biologicznie czynnych, w tym DNA, koadsorpcji różnych związków organicznych, oraz w badaniach wpływu stężenia elektrolitu podstawowego na adsorpcję związków organicznych[12]. Badania te prowadzono przede wszystkim na rtęci, ze względu na jej liczne zalety opisane w rozdziale 1.2, jednakże po ulepszeniu metod oczyszczania metali i polerowania powierzchni możliwe było prowadzenie analiz adsorpcji związków organicznych na bazie krzywych $C_d - E$ również na innych metalach. W tym celu wykorzystano inne elektrody ciekłe, w tym galu, amalgamatu talu, czy stopu galu i tytanu. Analizy przeprowadzono również na elektrodach stałych, jednakże w tym wypadku krzywe $C_d - E$ często różniły się od tych uzyskiwanych na elektrodach ciekłych. W przypadku elektrod polikrystalicznych, ze względu na niejednorodność powierzchni, piki adsorpcyjne są mniejsze i szersze niż piki na elektrodach monokrystalicznych. Ponadto, na elektrodach stałych najczęściej obserwowany jest jedynie katodowy pik adsorpcyjno-desorpcyjny, ponieważ pik anodowy znajduje się w obszarze elektrochemicznego roztwarzania materiału elektrodowego. Należy mieć również na uwadze problemy z powtarzalnością pomiarów na elektrodach stałych[42], ze względu na trudność odtworzenia tego samego stanu powierzchni elektrody. Do pierwszych zbadanych elektrod stałych należy bizmut, na którym Palm i współpracownicy przeprowadzili badania adsorpcji związków alifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych[12]. W kolejnych latach badania przeprowadzono m.in. na srebrze, ołowiu, kadmie, cynku, cynie, talu, antymonie, czy indzie.

1.4. Widma pojemności różniczkowej

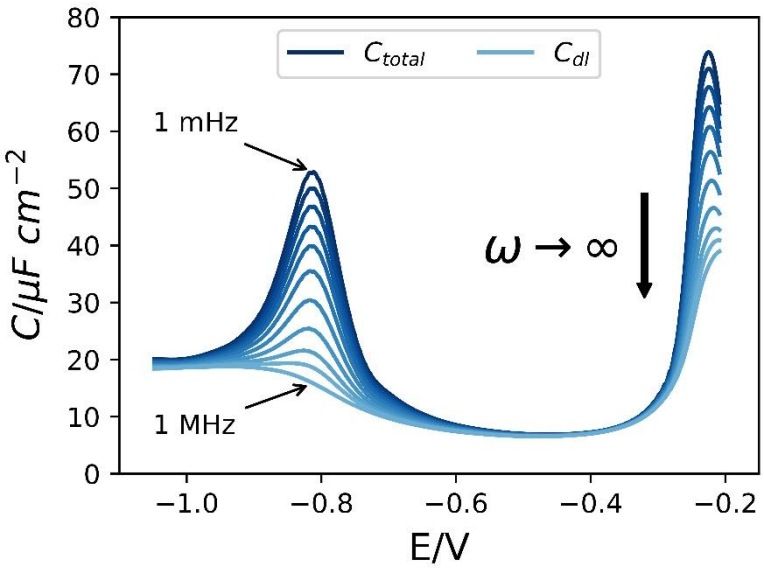
Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej ma fundamentalne znaczenie w elektrochemii, jednakże prawidłowe wyznaczenie C_{dl} wiąże się z określonymi wymaganiami, co niejednokrotnie stanowi wyzwanie. Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w poprzednich rozdziałach, część problemów wynika ze stosowania różnych technik pomiarowych lub różnych parametrów pomiaru do wyznaczania C_{dl}. Dodatkowo, przy wykorzystaniu technik woltamperometrycznych do wyznaczania krzywych $C_{dl} - E$, z których dalej można wyznaczyć PZC, analizy są ograniczone do obszaru EDL, w którym jedynym zachodzącym procesem jest ładowanie/rozładowanie warstwy podwójnej. Dzięki stosowaniu technik CV, czy $AC - CV$ możliwe jest uzyskanie szczegółowego przebiegu krzywej, pozwalającego na wykrycie dodatkowych pików, czy

gwałtownych spadków pojemności. Jednocześnie uzyskiwana wartość pojemności odpowiada jednej wartości częstotliwości $\mathrm{f}: \mathrm{f} = 0\ \mathrm{Hz}$ przy wykorzystaniu technik stałoprądowych, lub określonej częstotliwości $\mathrm{f} \neq 0\ \mathrm{Hz}$ w przypadku $\mathrm{AC} - \mathrm{CV}$. W wielu przypadkach osiągnięcie rzeczywistego obszaru EDL jest znacznie utrudnione, lub wręcz niemożliwe ze względu na obecność narastającej pseudopojemności. Wielkość ta różni się od „klasycznej" pojemności EDL, w której ładunki magazynowane są na drodze oddziaływań elektrostatycznych. Pseudopojemność narasta w zupełnie innych okolicznościach, wykazując odmienny mechanizm przechowywania ładunku od EDL. Pseudopojemność ma źródło np. w reakcjach faradajowskich, jest zatem związana z przeniesieniem ładunku przez granicę faz, a pojemność narasta w wyniku zmiany ładunku (dq) przy zmianie potencjału (dE)[43]. Możliwe jest więc wyznaczenie i zmierzenie pochodnej $\mathrm{dq/dE}$, która odpowiada pojemności. Skoro pseudopojemność ma źródło w procesach faradajowskich, należy mieć również na uwadze, iż poza innym mechanizmem generowania pojemności, w układzie zachodzą również zmiany stanu chemicznego reagentów, np. w przypadku pary redoks $\mathrm{Pt^{2+}/Pt^{4+}}$ [44]. Pseudopojemność generowana jest również przez procesy adsorpcyjne związane z częściowym przeniesieniem ładunku adsorbujących się jonów, w tym m.in. jonów $\mathrm{Cl^-}$, $\mathrm{Br^-}$, $\mathrm{I^-}$[43], $\mathrm{HSO_4^-}$, $\mathrm{HClO_4^-}$ [44], $\mathrm{OH^-}$ [45], a także w wyniku adsorpcji wodoru[46]. Pseudopojemność narasta również w układach z interkalującymi jonami $\mathrm{Li^+}$ [43], czy w wyniku adsorpcji/desorpcji substancji zachodzącej bez przeniesienia ładunku[47]. Wyróżnia się również pseudopojemność związaną z procesami kontrolowanymi dyfuzyjnie[43].

Liczne źródła narastania pseudopojemności są znaczącą przeszkodą z punktu widzenia wyznaczania $\mathrm{C_{dl}}$. Z drugiej jednak strony, generowana pseudopojemność niesie wiele informacji na temat procesów będących jej źródłem. Pomiar i analiza obu pojemności dostarcza zatem pełniejszych informacji na temat badanego układu, kluczowe jest jednak odróżnienie obu pojemności. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu odmiennej charakterystyki częstotliwościowej $\mathrm{C_{dl}}$ i pseudopojemności[48]. Pojemność EDL zależy od częstotliwości tylko w niewielkim stopniu[19], natomiast pseudopojemność wykazuje silne zmiany wraz ze zmianą częstotliwości sygnału. Wykonanie pomiarów w szerokim zakresie częstotliwości umożliwia zatem wyznaczenie zarówno $\mathrm{C_{dl}}$, jak i pseudopojemności na podstawie różnic ich stałych czasowych. W tym celu wykorzystywana jest najczęściej

technika EIS, która poza odróżnieniem obu pojemności, zapewnia również informacje o pozostałych parametrach układu elektrochemicznego, np. o oporach dyfuzji czy wielkości rezystancji adsorpcji. Pojemność różniczkowa zmierzona dla odpowiednio wysokich częstotliwości odpowiada $\mathrm{C_{dl}}$, natomiast pojemność różniczkowa zmierzona dla bardzo niskich częstotliwości odpowiada całkowitej pojemności układu $\mathrm{C_{tot}}$. Pomiary impedancyjne były więc wykorzystywane w analizie adsorpcji substancji obojętnych i jonów, również na elektrodzie rtęciowej[49].

Nieodłącznym elementem pomiarów impedancyjnych jest dopasowanie elektrycznego obwodu zastępczego, reprezentującego badany układ poprzez odpowiednie połączenie m.in. rezystorów czy kondensatorów. Powszechnie wykorzystywanym obwodem w analizie EDL w obecności pseudopojemności jest tzw. model Frumkin−Melik−Gaikazyan (FMG). To Frumkin i Melik−Gaikazyan jako pierwsi zwrócili uwagę na możliwość analizy kinetyki adsorpcji substancji organicznych na elektrodach za pomocą technik zmiennoprądowych[50,51]. Wykazali, iż pseudopojemność adsorpcyjna $\mathrm{C_{ad}}$ jest funkcją częstotliwości, a jej wartość maleje wraz ze zwiększaniem częstotliwości, finalnie osiągając wartość zerową, gdy $\omega \to \infty$[22]. Najczęściej $\mathrm{C_{ad}}$ ma znacznie większe wartości niż $\mathrm{C_{dl}}$, dominując całkowitą pojemność mierzoną w obecności chemisorpcji. Konsekwencją zależności pseudopojemności od częstotliwości jest zanik piku adsorpcyjno/desorpcyjnego na krzywych $\mathrm{C_d - E}$ wraz ze zwiększaniem częstotliwości sygnału. Krzywa pojemnościowa przekształca się finalnie w krzywą $\mathrm{C_{dl} - E}$, gdy $\omega \to \infty$, co zobrazowano na Rys. 5. Zanik piku pojemnościowego jest tym wyraźniejszy, im mniejsze jest stężenie substancji adsorbującej się.



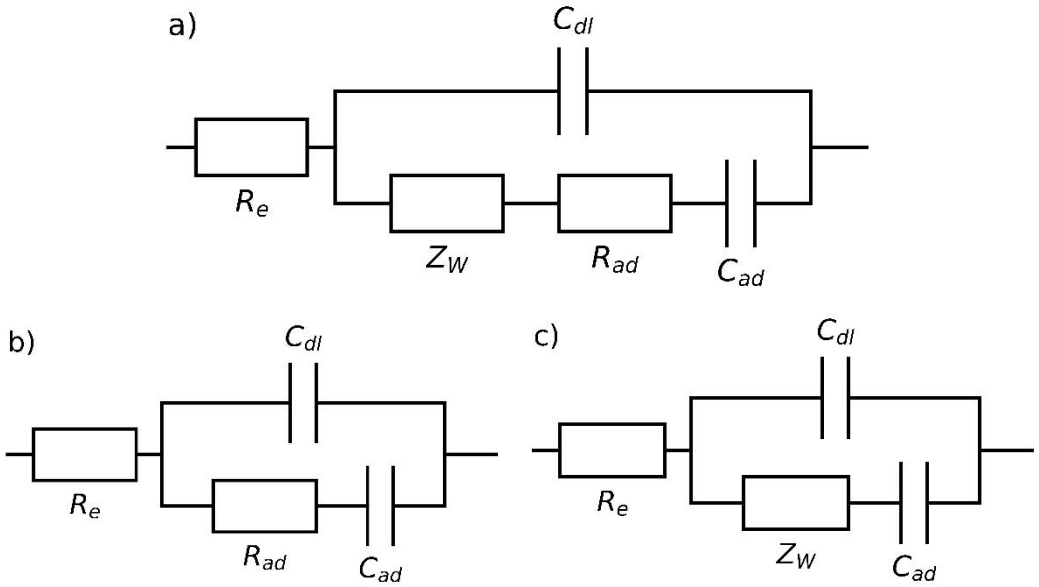
Rys. 5. Zależność kształtu krzywych pojemności różniczkowej od częstotliwości sygnału.

Silna zależność pseudopojemności od częstotliwości może być dalej wykorzystana w analizie procesu adsorpcji. Charakter zależności C_{ad} od ω określa etap kontrolujący szybkość całego procesu adsorpcji. Początkowo uwzględniano dwa graniczne przypadki: proces adsorpcji może być kontrolowany przez szybkość dyfuzji lub przez samą szybkość adsorpcji. Berzins i Delahay w swoim opracowaniu uwzględnili zarówno szybkość adsorpcji, jak i dyfuzji, tworząc bardziej uniwersalny opis[27]. Gdy szybkość etapu adsorpcji i dyfuzji jest porównywalna, występuje kontrola mieszana. Obwód FMG, przedstawiony na Rys. 6, zawiera różne elementy, które odzwierciedlają trzy rozważane rodzaje kontroli. W każdym przypadku występują trzy wspólne elementy: pojemność EDL, pseudopojemność i rezystancja elektrolitu. Kontrola adsorpcyjna zawiera dodatkowo rezystor reprezentujący rezystancję adsorpcji R_{ad}. Kontrola dyfuzyjna, poza wspólnymi elementami zawiera dodatkowo impedancję Warburga Z_W, która odzwierciedla opory dyfuzji w układzie. Kontrola mieszana zawiera wszystkie wymienione elementy, zatem impedancja układu przedstawiona jest przez równanie (3):

$$Z(j\omega) = R_e + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_W(j\omega) + R_{ad} + \frac{1}{j\omega C_{ad}}}} \qquad (3)$$

Gdzie: Z – impedancja, j – jednostka urojona, ω – częstość kołowa.

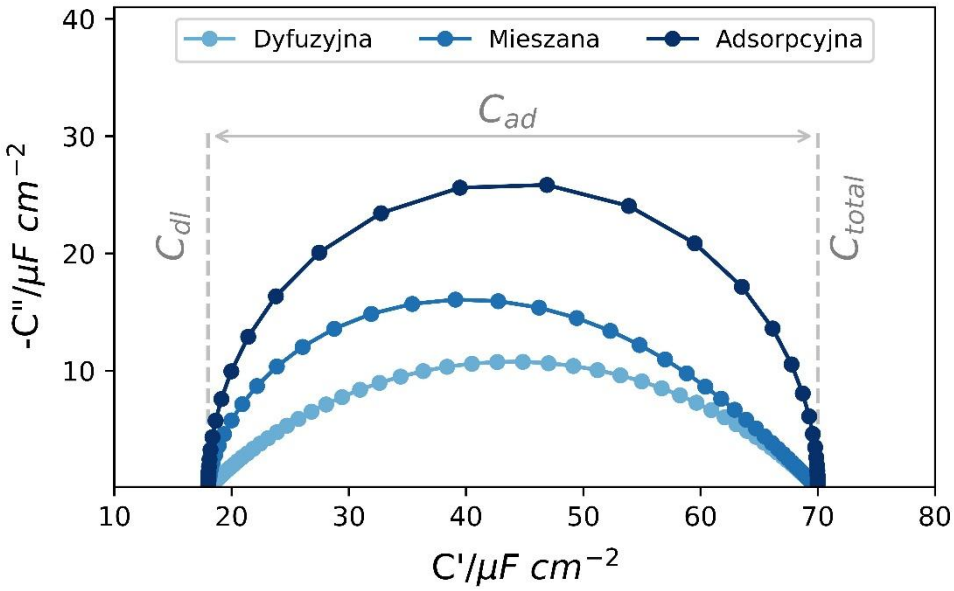
Model FMG stosowany jest zarówno w analizie adsorpcji substancji organicznych[36], chemisorpcji[19], jak i w analizie platyny w obszarze adsorpcji/desorpcji wodoru i jonów OH^- [30,52,53].



Rys. 6. Obwód FMG reprezentujący granicę faz w obecności adsorpcji substancji neutralnej lub chemisorpcji. Obwód FMG występuje w 3 wersjach odpowiadających kontroli a) mieszanej b) adsorpcyjnej c) dyfuzyjnej.

Informacje o najwolniejszym etapie procesu adsorpcji zawarte są w kształcie widm pojemności różniczkowej, czyli zależności pojemności od częstotliwości. Kształt widm pojemnościowych jest dobrze udokumentowany w literaturze i zapewnia informacje na temat kinetyki i rodzaju kontroli badanych procesów[19,30,54]. Zgodnie z możliwymi rodzajami kontroli procesu adsorpcji, wyróżnić można trzy charakterystyczne kształty widm pojemnościowych przedstawionych na Rys. 7. Kontrola adsorpcyjna występuje, gdy najwolniejszym etapem całego procesu adsorpcji jest sama adsorpcja substancji na elektrodzie. W takiej sytuacji widmo pojemnościowe przyjmuje kształt półokręgu. Jeśli najwolniejszym etapem jest dyfuzja cząsteczek do powierzchni elektrody, proces kontrolowany jest dyfuzyjnie. W obwodzie FMG nie występuje rezystancja adsorpcji, a widmo pojemnościowe jest spłaszczone i przyjmuje formę symetrycznego łuku. Kształt widma odpowiadającego kontroli mieszanej jest najbardziej złożony. W zakresie wysokich częstotliwości widmo ma kształt zbliżony do półokręgu, a spłaszczenie widma postępuje wraz ze zmniejszaniem ω. Niezależnie jednak od rodzaju kontroli, widma pojemnościowe przecinają oś części rzeczywistej w dwóch punktach. Wysokoczęstotliwościowy punkt

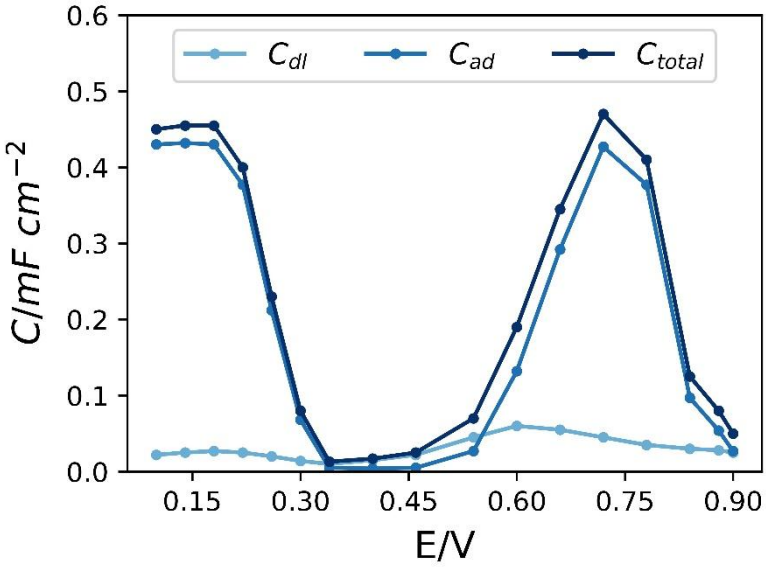
przecięcia wskazuje na C_{dl}, natomiast niskoczęstotliwościowy wskazuje na sumę C_{dl} i C_{ad}, zatem średnica widma odpowiada wartości C_{ad}.



Rys. 7. Widma pojemności różniczkowej przedstawiające trzy rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę dyfuzyjną, mieszaną i adsorpcyjną.

Widma pojemności różniczkowej pozwalają na uzyskanie informacji nie tylko na temat kinetyki procesu kontrolującego adsorpcję, ale także na temat wartości obu rodzajów pojemności. Dzięki temu możliwa jest weryfikacja, czy teoretyczny obszar EDL nie zawiera wpływu procesów pseudopojemnościowych. Jednakże pojemność uzyskiwana jest z pomiarów EIS, zatem wynikiem pomiaru jest widmo impedancyjne/pojemnościowe dla jednej, określonej wartości potencjału. Możliwe jest oczywiście wykonanie serii pomiarów impedancyjnych dla różnych wartości potencjału, jednak konieczne jest spełnienie warunku stacjonarności pomiarów EIS, co zostanie omówione w dalszej części pracy. Uzyskane w ten sposób krzywe pojemnościowe niosą bogatszy zestaw informacji na temat parametrów układu, przedstawiają jednak jedynie ogólny kształt krzywej, składającej się z kilkunastu punktów, często dla blisko jednowoltowego zakresu skanowania[30,52], co przedstawiono na Rys. 8. Ponadto wydłużony czas pomiaru dodatkowo zwiększa prawdopodobieństwo adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni elektrody. Z drugiej strony wyznaczenie pojemności różniczkowej z pomiarów stałoprądowych, np. CV, zapewnia szczegółowy kształt krzywej $C_d - E$, jednak zmierzona pojemność stanowi całkowitą pojemność układu o niemożliwym do zdefiniowania udziale obu pojemności. Ponadto uzyskane wartości nie są ze sobą zgodne, ze względu na różny charakter pomiaru technik

stało– i zmiennoprądowych, przy czym pojemność uzyskana z pomiarów CV jest znacznie wyższa, niż pojemność uzyskana z pomiarów EIS[18].



Rys. 8. Krzywe pojemności różniczkowej elektrody Pt(111) uzyskane w roztworze 0.1 M $KClO_4$ + 0.1 mM $HClO_4$ odtworzone z danych literaturowych[30].

1.5. Potencjał ładunku zerowego

Układy elektrochemiczne mogą być scharakteryzowane za pomocą odmiennych wielkości, w tym wartości różnych rodzajów potencjałów, spośród których wyróżnić można dwa najważniejsze: potencjał równowagowy reakcji zachodzącej na elektrodzie oraz potencjał ładunku zerowego materiału elektrodowego[4]. Koncepcja PZC została opracowana niemal 100 lat temu przez Frumkina[55] i dalej rozwijana była przez Antropov'a[56], natomiast swoje źródło znajduje w równaniu Lippmann'a zawartym w zależności (2). Koncepcja ta ma fundamentalne znaczenie w analizie parametrów elektrochemicznych metali, a od czasów jej opracowania dowiedziono niepomijalnego znaczenia PZC dla struktury EDL, zjawiska elektrokapilarnego, adsorpcji jonów i substancji organicznych na elektrodach, kinetyki elektrochemicznej, fotoemisji elektronów z metalu do roztworu, czy zwilżalności elektrod[12]. Wielkość ta zawiera również informacje o sile wiązań na powierzchni katalizatora i ma kluczowe znaczenie dla wielu reakcji magazynowania i konwersji energii, w tym reakcji redukcji (ORR)[57] czy wydzielania tlenu (OER)[58], a także reakcji redukcji dwutlenku węgla (CO_2RR)[59]. Ponadto PZC odgrywa ważną rolę w badaniach korozji materiałów[60], poprzez wyznaczenie potencjału korozyjnego Antropov'a, który stanowi różnicę pomiędzy potencjałem obwodu otwartego i PZC[61]. Jeżeli

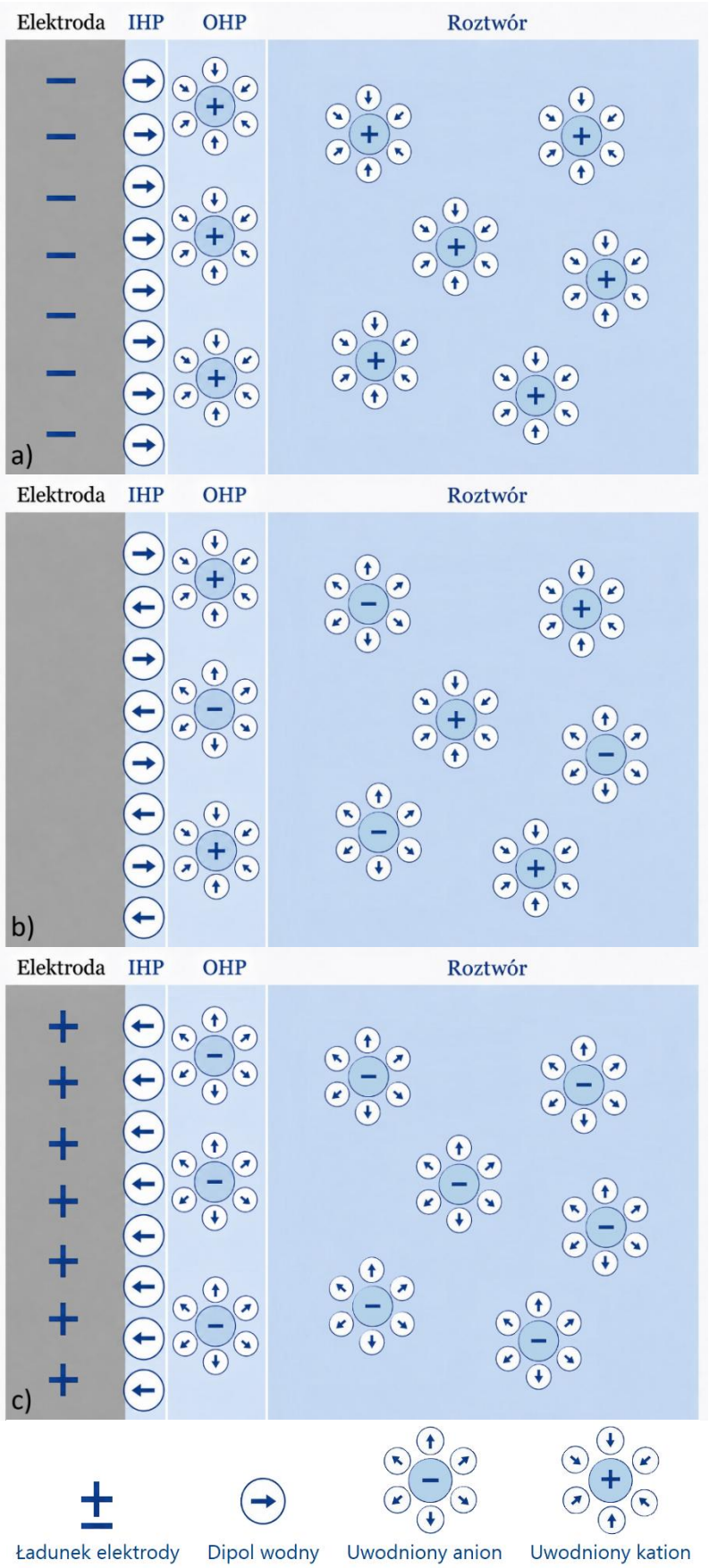
różnica ta jest ujemna preferowana jest adsorpcja kationu, a w przypadku dodatniej wartości – anionu. Na tej podstawie możliwe jest określenie mechanizmu inhibicji procesów korozyjnych[62]. Znajomość PZC jest więc kluczowa w wielu dziedzinach elektrochemii, również w kontekście projektowania nowych materiałów stosowanych w różnorodnych dziedzinach katalizy.

PZC zdefiniowany jest jako potencjał, w którym ładunek powierzchniowy elektrody zanika[12,63]. Potencjał ten określa tendencję materiału do oddawania elektronów, przy czym materiały charakteryzujące się wyższymi wartościami PZC wykazują mniejszą tendencję do oddawania elektronów[58]. Jednym ze sposobów wyznaczania PZC są krzywe pojemności różniczkowej w roztworach rozcieńczonych, których wyraźne minimum wskazuje na położenie PZC. Metoda ta została zaproponowana przez Vorsina i Frumkina[64], jednakże warunkiem jej stosowania jest brak obecności pseudopojemności, zatem mierzona pojemność musi odpowiadać pojemności EDL i wykazywać minimalną zależność od częstotliwości[4]. Spełnienie tego warunku jest szczególnie problematyczne dla metali przejściowych, w tym platyny, w związku z adsorpcją wodoru i brakiem wytworzenia rzeczywistego obszaru EDL. Frumkin zasugerował również, iż w przypadku elektrod polikrystalicznych ładunek powierzchniowy różni się w zależności od płaszczyzny krystalograficznej, co wpływa także na kształt krzywych $C_d - E$[65]. Zostało to potwierdzone przez Valette'a i Hamelin'a[66], którzy wykazali, iż krzywa pojemnościowa dla polikrystalicznej elektrody srebrowej może być odtworzona poprzez nałożenie na siebie krzywych uzyskanych na monokryształach o różnych płaszczyznach krystalograficznych, z uwzględnieniem ich udziału w powierzchni elektrody. W związku ze złożonością interpretacji zjawiska adsorpcji na elektrodach polikrystalicznych, coraz większą uwagę przyciągały badania prowadzone na elektrodach monokrystalicznych, zwiększając obecną wiedzę na temat procesów powierzchniowych różnych metali.

Interpretacja PZC jako osiągnięcie stanu obojętności elektrycznej przez elektrodę jest intuicyjna w przypadku elektrod doskonale polaryzowalnych. Elektroda jest doskonale polaryzowalna, gdy nie ma możliwości przeniesienia ładunku przez granicę faz, a na powierzchni metalu zachodzi jedynie reorientacja cząsteczek rozpuszczalnika i redystrybucja elektronów powierzchniowych metalu[25]. W takiej sytuacji ładunek ma unikalną wartość w określonych warunkach i jest zlokalizowany na granicy faz, określany

jako gęstość ładunku powierzchniowego σ. Granica faz jest więc reprezentowana przez kondensator. Gdy elektroda jest niepolaryzowalna, jedynie część ładunku zlokalizowana jest na granicy faz, formując EDL. Pozostała część ładunku przekracza granicę faz, zatem elektroda niepolaryzowalna reprezentowana jest przez równoległe połączenie kondensatora i rezystora, a ładunek oznaczany jest jako q. Im wyższa rezystancja, tym bliższe są właściwości do elektrody doskonale polaryzowalnej. Z punktu widzenia termodynamiki wszystkie granice faz metal/roztwór są niepolaryzowalne – różnicuje je jedynie bardzo powolna kinetyka wymiany ładunków. W związku z tym elektrody polaryzowalne są granicznym przypadkiem elektrod niepolaryzowalnych, gdy $\mathrm{R} \to \infty$. Zatem jedynie elektrody spełniające ten warunek wykazują unikalną wartość PZC w danych warunkach.

W związku z tym powstała konieczność rozróżnienia ładunku swobodnego, który zlokalizowany jest na powierzchni elektrody i jest równoważony przez jony obecne w roztworze, od ładunku całkowitego płynącego w obwodzie[67]. Konsekwencją tego rozróżnienia jest podział PZC na potencjał zerowego ładunku całkowitego (PZTC) i potencjał zerowego ładunku swobodnego (PZFC), który wprowadził Frumkin i Petrii[68]. PZTC odpowiada potencjałowi, w którym całkowity ładunek jest zerowy, wliczając również ładunek przetransferowany przez granicę faz, np. w wyniku procesów chemisorpcji[4,60]. PZFC jest natomiast zdefiniowany jako potencjał, w którym swobodny ładunek elektrody jest zerowy[65]. To właśnie ten potencjał jest związany z mikroskopowymi parametrami granicy faz, takimi jak praca wyjścia, czy orientacja dipoli[67]. Jeśli potencjał jest niższy od PZFC, elektroda posiada nadmiar elektronów, jest więc naładowana ujemnie, a ładunek ten jest równoważony przez kationy obecne w roztworze. W potencjałach wyższych od PZFC elektroda naładowana jest dodatnio, zatem to aniony uczestniczą w równoważeniu ładunku powierzchniowego. Budowa struktury EDL w zależności od ładunku powierzchniowego elektrody została przedstawiona na Rys. 9. Gdy elektroda jest doskonale polaryzowalna, $\mathrm{PZTC} = \mathrm{PZFC}$ i oznaczany jest dla ułatwienia jako PZC.



Rys. 9. Struktura EDL dla a) ujemnego ładunku powierzchniowego b) PZFC c) dodatniego ładunku powierzchniowego wzorowana na literaturze[9].

Wartość PZFC może być wyznaczona za pomocą technik elektrochemicznych jeśli nie występuje częściowe przeniesienie ładunku związane z adsorpcją jonów, czyli w roztworach zawierających jony słabo adsorbujące się na powierzchni elektrody. W takiej sytuacji PZFC posiada charakterystyczną wartość w danych warunkach, np. w przypadku elektrody platynowej w obecności jonów Na^+, Li^+, czy F^- [68]. W obecności chemisorpcji, pomiędzy jonami a powierzchnią elektrody występują silne wiązania kowalencyjne, utrudniające wyznaczanie PZFC. W takiej sytuacji mierzony prąd stanowi sumę prądu pojemnościowego, związanego z ładowaniem EDL, oraz prądu faradajowskiego związanego z reakcjami redoks. Na podstawie minimum krzywych pojemności różniczkowej możliwe jest więc wyznaczenie PZFC, jednak tylko w przypadku nieobecności chemisorpcji[67]. W przeciwnym wypadku minimum na krzywej wskazuje potencjał, w którym całkowity mierzony ładunek jest zerowy, czyli wskazuje wartość PZTC[9]. Istnieje możliwość wyznaczenia PZFC znając PZTC, przy czym konieczna jest także znajomość parametrów chemisorpcji, co dodatkowo komplikuje analizy. Poza chemisorpcją jonów, również obecność zanieczyszczeń powierzchniowych i chropowatość powierzchni utrudniają eksperymentalne wyznaczenie PZFC. Z tego względu badacze coraz chętniej wykorzystują analizy teoretyczne, w tym teorię funkcjonału gęstości (DFT) do wyznaczania wartości PZFC[59,69], czy pomiary niebezpośrednie, np. z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni do lokalizacji potencjału, w którym zachodzi reorientacja cząsteczek wody[70]. Analizy te zakładają, że dla dodatnio naładowanej powierzchni woda jest skierowana tlenem w kierunku granicy faz, bądź tlenem w kierunku roztworu dla ujemnie naładowanej powierzchni[71]. Po przekroczeniu PZFC oczekiwana jest więc zmiana preferencyjnego ułożenia wody na powierzchni elektrody. Obecnie badacze zwracają jednak uwagę, iż ułożenie wody na powierzchni elektrody nie zależy tylko od oddziaływań woda/metal, ale także od oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody w wyniku wiązań wodorowych.

Ze względu na właściwości katalityczne platyny, w ostatnich latach znaczna część opracowań naukowych poświęcona jest kwestii wyznaczania położenia PZC na platynie. Szczególna uwaga poświęcana jest elektrodzie Pt(111), ponieważ płaszczyzna ta jako jedyna wykazuje obecność tzw. rzeczywistego obszaru EDL, w którym zakłada się doskonałą polaryzowalność elektrody, dzięki nieobecności chemisorpcji jonów czy innych

procesów pseudopojemnościowych[17]. Jednakże pomimo wielu lat badań poświęconych tej elektrodzie, raportowane wartości zarówno PZC, jak i wartości $\mathrm{C_{dl}}$ uzyskiwane w tym punkcie są niezgodne. Jako jedną z przyczyn wskazywanych przez badaczy jest wcześniej omówione stosowanie różnych technik pomiarowych do wyznaczenia tych wielkości. Kolejnym problemem jest brak wytworzenia wyraźnego minimum pojemnościowego w roztworach rozcieńczonych, przewidywanego przez teorię GCS, które wskazywałoby na położenie PZC. Zamiast tego, dla roztworów o stężeniu powyżej $1\ \mathrm{mM}$ obserwowany jest pik pojemnościowy[18]. Obniżanie stężenia roztworu poniżej tej wartości prowadzi z kolei do wysokich rezystancji elektrolitu rzędu $80 \div 100\ \mathrm{k\Omega}$. Ponieważ $\mathrm{C_{dl}}$, podobnie jak rezystancja elektrolitu, wyznaczana jest w wysokich częstotliwościach, wprowadza to dodatkowe błędy pomiarowe, zwiększające niepewność interpretacji uzyskanych danych[17].

1.6. Ładunek elektrody

Definicja ładunku powierzchniowego, znajdująca podstawy w termodynamice, została sformułowana przez Lippmann'a wraz z opracowaniem podstaw teorii o elektrokapilarności, odzwierciedlonej w równaniu Lippmann'a:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mathrm{E}} = -\mathrm{q} \tag{4}$$

Z przedstawionej zależności wynika, iż q oznacza ilość prądu elektrycznego, jaka musi być dostarczona do elektrody aby zachować stały potencjał, kiedy jej powierzchnia wzrasta o jednostkę. Umieszczenie metalu w roztworze powoduje powstanie pola elektrycznego wzdłuż granicy faz metal/roztwór, które formuje się w sposób spontaniczny lub wymuszony przez obwód zewnętrzny[72]. W odpowiedzi na powstałe pole elektryczne, elektrony wpływają lub wypływają z elektrody, powodując powstanie nadmiaru ładunku elektronowego w regionie powierzchniowym. Jednocześnie jony z roztworu oddziałują z naładowaną elektrodą, formując finalnie EDL. Można zatem wyróżnić kilka rodzajów ładunku. Nadmiar ładunku elektronowego po stronie metalu jest sumą ładunku elektronów i jąder atomowych metalu, oznaczony jako σ_{M}. Gdy jony obecne w roztworze nie adsorbują się specyficznie, ładunek po stronie roztworu σ_{S} musi mieć przeciwny znak, ale być równy co do wartości ładunkowi σ_{M}, zapewniając obojętność elektryczną, zatem $\sigma_{\mathrm{M}} = -\sigma_{\mathrm{S}}$. Jednakże, gdy w roztworze obecne są jony adsorbujące się specyficznie na elektrodzie, odróżnienie ładunku warstwy adsorpcyjnej od ładunku metalu jest

problematyczne. Jeśli warstwa adsorbatu jest silnie związana z powierzchnią elektrody ładunek σ_S musi zrównoważyć zarówno ładunek związany z metalem, jak i ten z warstwą adsorbatu. W tym wypadku suma nadmiaru ładunku metalu i adsorbatów definiuje ładunek swobodny σ_{free}, który odpowiada wartości $-\sigma_S$. W przypadku, gdy elektroda jest doskonale polaryzowalna $\sigma_M = \sigma_{free}$. Ładunek swobodny decyduje o oddziaływaniach elektrostatycznych pomiędzy naładowaną elektrodą i jonami w warstwie dyfuzyjnej, a także o stężeniu jonów w EDL. Wpływa na pole elektryczne i orientację cząsteczek wody na powierzchni elektrody, co w konsekwencji może prowadzić do zmiany energii adsorpcji produktów pośrednich reakcji katalitycznych, a nawet spowodować zmiany ścieżki reakcji. Kluczowym punktem rozróżniającym stan naładowania EDL jest więc $PZFC$.

W układach elektrochemicznych bardzo często zachodzą procesy związane z częściowym przeniesieniem ładunku, co powoduje przepływ dodatkowego ładunku poza σ_{free}. Generowany ładunek może być zatem związany również z procesami pseudopojemnościowymi, co zwiększa wartość całkowitego mierzonego ładunku q_{total}. Ładunek całkowity jest więc sumą ładunku swobodnego i pseudopojemnościowego q_{ad}:

$$q_{total} = \sigma_{free} + q_{ad} \tag{5}$$

Ładunek q_{total} jest ładunkiem kulombowskim, który wpływa do metalu przez obwód zewnętrzny, istnieje więc możliwość bezpośredniego pomiaru tej wielkości, np. poprzez pomiar gęstości prądu płynącego w układzie, za pomocą technik woltamperometrycznych:

$$j_{total} = \frac{dq_{total}}{dE} \cdot v \tag{6}$$

Gdzie: j_{total} – gęstość prądu całkowitego, v – szybkość skanowania.

Ładunek całkowity informuje o sumie wszystkich ładunków płynących przez zewnętrzny obwód elektryczny, zarówno tych o charakterze faradajowskim, jak i ładunków o charakterze pojemnościowym. Punktem granicznym, rozróżniającym znak ładunku całkowitego jest więc $PZTC$.

Wykorzystując wpływ ładunku powierzchniowego na procesy adsorpcyjne, Frumkin opracował model adsorpcji cząsteczek organicznych na granicy faz elektroda/roztwór[73]. Według modelu Frumkina granica faz w obecności adsorbującej się substancji może być przedstawiona za pomocą dwóch równoległych kondensatorów. Dalsze połączenie

modelu dwóch równoległych kondensatorów z izotermą adsorpcji Frumkina i równaniem adsorpcji Gibbs'a pozwoliło Frumkinowi na ilościowe opisanie krzywych elektrokapilarnych na elektrodzie rtęciowej[26]. Teoria Frumkina o adsorpcji substancji organicznych była rozwijana w kolejnych latach, umożliwiając również interpretację krzywych pojemnościowych w układach zawierających związki alifatyczne. Model ten uwzględnia zależność pomiędzy ładunkiem, a stopniem pokrycia powierzchni:

$$q = q_0(1 - \theta) + q_1\theta \tag{7}$$

Gdzie: θ – pokrycie powierzchni elektrody przez zaadsorbowaną substancję, q_0 – wartość ładunku gdy $\theta = 0$, q_1 – wartość ładunku gdy $\theta = 1$.

W modelu dwóch równoległych kondensatorów, jeden z kondensatorów wypełniony jest cząsteczkami wody, zatem $\theta = 0$. Drugi z nich wypełniony jest zaadsorbowaną substancją. Związek ładunku z potencjałem oraz pojemnością EDL dla różnych stopni pokrycia powierzchni przedstawiają zależności (8) i (9):

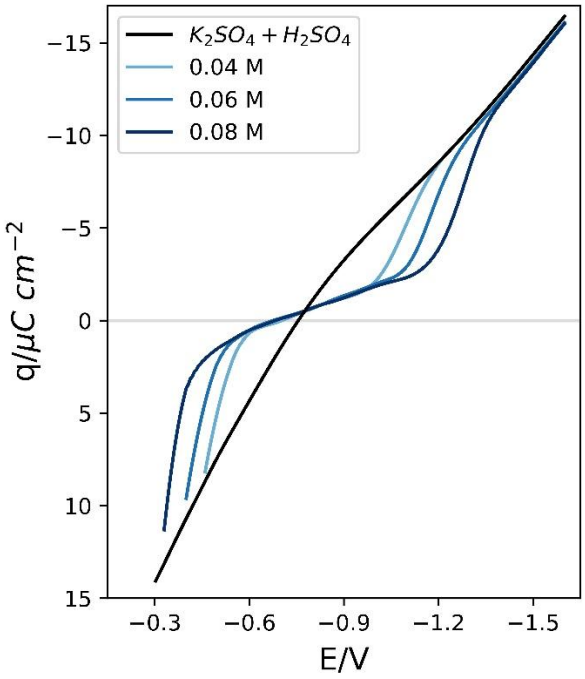
$$q_0 = C_0E \tag{8}$$

$$q_1 = C_1(E - E_N) \tag{9}$$

Gdzie: C_0 – pojemność EDL gdy $\theta = 0$, C_1 – pojemność EDL gdy $\theta = 1$, E – potencjał elektrody względem PZC, E_N – wartość PZC dla elektrody pokrytej adsorbatem.

Adsorpcja substancji organicznej na elektrodzie powoduje przesunięcie PZC względem jego położenia w elektrolicie podstawowym. Wynika to ze zmiany elektrycznego momentu dipolowego warstwy powierzchniowej, w związku z substytucją cząsteczek wody przez substancję organiczną[22]. Zgodnie z modelem dwóch równoległych kondensatorów można więc wyróżnić dwa skrajne przypadki krzywych, przedstawiających zależność ładunku od potencjału elektrody, czyli krzywych ładunkowych $q - E$. Krzywa $q_0 - E$ przedstawia zależność ładunku od potencjału dla czystego elektrolitu podstawowego, natomiast krzywa $q_1 - E$ przedstawia tę zależność dla pokrycia powierzchni $\theta = 1$. W roztworach zawierających związki alifatyczne o różnych stężeniach, krzywe $q - E$ formują charakterystyczny kształt przedstawiony na Rys. 10. Krzywe ładunkowe uzyskane w roztworach zawierających daną substancję organiczną o różnych stężeniach przecinają się w jednym punkcie, wyznaczając potencjał E_m i ładunek q_m maksymalnej adsorpcji[74]. Zgodnie z teorią Frumkina, krzywe $q_1 - E$, a zatem i E_m, zależą od rodzaju adsorbującej się

substancji organicznej, rozmiaru jej cząsteczki, wartości elektrycznego momentu dipolowego, a także sposobu ułożenia dipoli organicznych na elektrodzie. W przypadku wielu związków organicznych potencjał ten obserwowany jest dla ujemnych wartości ładunku. Obserwacja ta jest sprzeczna z oczekiwaną obecnością maksymalnej adsorpcji w PZC, zgodnie z wcześniej omówioną konkurencyjną adsorpcją substancji organicznych z cząsteczkami wody. Gdy substancja organiczna słabo oddziałuje z powierzchnią elektrody, maksymalna adsorpcja spodziewana jest w punkcie, w którym występuje minimalne oddziaływanie wody z powierzchnią elektrody[14]. Jest to związane ze zmianą orientacji cząsteczek wody na powierzchni elektrody, wraz ze zmianą ładunku powierzchniowego w PZC. Naturalnym jest więc oczekiwanie, iż to właśnie PZC stanowi również potencjał maksymalnej adsorpcji. Z tego założenia wynikałoby jednak, iż oddziaływania chemiczne pomiędzy elektrodą a cząsteczkami wody są takie same dla obu możliwych sposobów ułożenia wody na powierzchni elektrody – skierowanych wodą lub tlenem w kierunku granicy faz. Dane eksperymentalne wskazują jednak, iż E_m jest przesunięty względem PZC, zazwyczaj w kierunku ujemnych potencjałów. Wynika to z odmiennych energii swobodnych dla obu możliwych stanów wody na powierzchni elektrody, powodując przesunięcie E_m.



Rys. 10. Krzywe ładunkowe elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12].

Koncepcja dwóch równoległych kondensatorów wykazuje zgodność z danymi eksperymentalnymi związków alifatycznych, jednak w wielu przypadkach służy jedynie jako przybliżenie. W dalszym etapie prac nad teorią Frumkina, Damaskin opracował model trzech równoległych kondensatorów[75]. Model ten umożliwia jakościową analizę układów z występującą silną zależnością orientacji zaadsorbowanych dipoli od ładunku elektrody. Dla różnych wartości ładunków, adsorbat nie różni się tylko sposobem ułożenia na elektrodzie, ale także energią swobodną adsorpcji i oddziaływaniami pomiędzy zaadsorbowanymi dipolami. Ponadto model trzech równoległych kondensatorów odzwierciedla koadsorpcję dwóch różnych związków alifatycznych. W odróżnieniu do modelu dwóch kondensatorów, zakłada występowanie dwóch granicznych zależności ładunku od potencjału, gdy $\theta = 1$, odzwierciedlających jedną z dwóch możliwych pozycji cząsteczki na elektrodzie, bądź adsorpcję jednego z dwóch różnych związków[37].

Ponieważ ładunek elektrody jest bezpośrednio związany zarówno z pojemnością różniczkową, jak i napięciem powierzchniowym, może być wyznaczony poprzez całkowanie pierwszej wielkości, bądź poprzez różniczkę drugiej wielkości. Przedstawiany i analizowany może być w formie krzywych ładunkowych ładunku całkowitego bądź swobodnego. Ze względu na związek z pojemnością różniczkową, ładunek obarczony jest analogicznymi trudnościami związanymi z odróżnieniem poszczególnych ładunków od siebie. Jeśli w danym zakresie potencjałowym odróżnienie pojemności EDL od pseudopojemności jest problematyczne, utrudnione będzie również odróżnienie ładunku swobodnego od ładunku mającego źródło w procesach pseudopojemnościowych. W przypadku pojemności różniczkowej rozwiązaniem tego problemu jest analiza widm pojemności różniczkowej, które dzięki różnej charakterystyce częstotliwościowej obu pojemności umożliwiają ich odróżnienie. W przypadku ładunku elektrody, nie opracowano dotychczas widm ładunkowych, które pozwoliłyby na analogiczne odróżnienie ładunku swobodnego od ładunku pseudopojemnościowego.

1.7. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

1.7.1. Impedancja układu

Oliver Heaviside wprowadził termin impedancji w 1886, wprowadzając również jej koncepcję do obwodów prądu przemiennego[76]. W dalszych latach Arthur Kennelly zastosował liczby zespolone do opisu impedancji, co zapoczątkowało rozwój analiz

impedancyjnych, w tym rozwój badań elektrochemicznych. Opracowanie i rozwój teorii podwójnej warstwy elektrycznej przez Frumkina i Grahame'a doprowadziło do opracowania przez Randlesa i Warburga elektrycznych obwodów zastępczych reprezentujących układy elektrochemiczne. Badania impedancyjne zyskiwały coraz większe znaczenie w analizie nie tylko EDL, ale także zjawiska dyfuzji, adsorpcji, czy wpływu porowatości powierzchni na kinetykę elektrochemiczną. Nawet najprostsze układy elektrochemiczne wykazują obecność szeregu procesów o różnym charakterze, jednak odróżnienie i charakterystyka poszczególnych zjawisk nie jest łatwa, lecz analitycznie pożądana. Obecnie elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest techniką powszechnie wykorzystywaną w charakterystyce różnorodnych układów elektrochemicznych, w tym półprzewodników, układów konwersji energii takich jak ogniwa paliwowe czy baterie, badaniach procesów korozyjnych czy elektrod porowatych[77]. Technika ta stosowana jest w diagnostyce nieinwazyjnej, gdzie układ elektrochemiczny pobudzany jest sygnałem napięciowym lub prądowym o charakterze sinusoidalnym, o określonej amplitudzie i częstotliwości. Następnie rejestrowany jest sygnał odpowiedzi układu, odpowiednio prądowy lub napięciowy, przesunięty w fazie, jednak o niezmienionej częstotliwości, zgodnie z Rys. 11. Najczęściej jako sygnał pobudzający wykorzystywany jest sygnał napięciowy:

$$\mathrm{V(t)} = \mathrm{V_0}\sin(\omega \mathrm{t}) \tag{10}$$

Gdzie: V – sygnał napięciowy, $\mathrm{V_0}$ – amplituda sygnału napięciowego, t – czas.
Zatem prądowy sygnał odpowiedzi opisany jest przez zależność:

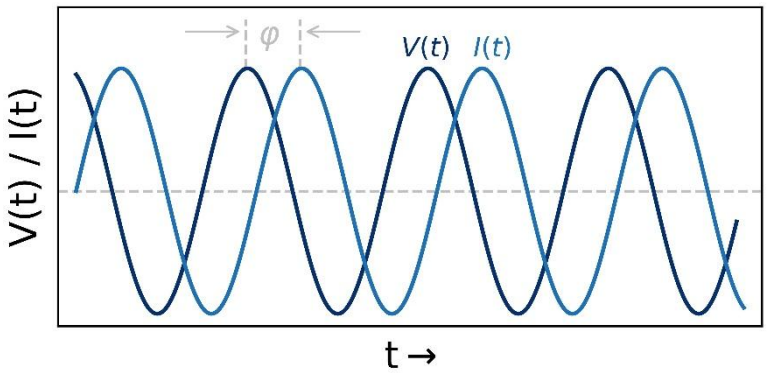
$$\mathrm{I(t)} = \mathrm{I_0}\sin(\omega \mathrm{t} + \varphi) \tag{11}$$

Gdzie: I – prądowy sygnał odpowiedzi, $\mathrm{I_0}$ – amplituda sygnału prądowego, φ – kąt fazowy pomiędzy prądem i napięciem zdefiniowany jako:

$$\varphi = \arctan\frac{\mathrm{Z''}}{\mathrm{Z'}} \tag{12}$$

Analogicznie do prawa Ohma, stosunek sygnału napięciowego do mierzonego sygnału prądowego wyznacza impedancję układu[76]:

$$\mathrm{Z(j\omega)} = \frac{\mathrm{V(t)}}{\mathrm{I(t)}} = \frac{\mathrm{V_0}\sin(\omega \mathrm{t})}{\mathrm{I_0}\sin(\omega \mathrm{t} + \varphi)} \tag{13}$$



Rys. 11. Sinusoidalny sygnał napięciowy $V(t)$ o określonej częstotliwości i prądowy sygnał odpowiedzi $I(t)$ o przesunięciu fazowym φ.

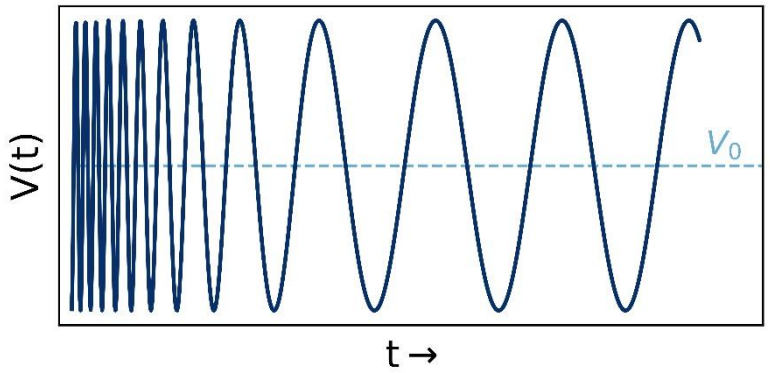
Impedancja mierzona dla danej częstotliwości ω jest liczbą zespoloną, której część rzeczywista stanowi rezystancję, a część urojona reaktancję[78]:

$$Z(j\omega) = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (14)$$

Gdzie: $Z(j\omega)$ – impedancja zespolona dla częstotliwości ω, $|Z|$ – moduł impedancji, Z' – część rzeczywista impedancji, Z'' – część urojona impedancji.

Układ pobudzany jest następnie kolejnym sygnałem o innej częstotliwości i ponownie rejestrowany jest sygnał odpowiedzi. Pomiar wykonywany jest więc sekwencyjnie, stosując sygnały pobudzenia o różnych częstotliwościach, zaczynając od częstotliwości najwyższych, kończąc na najniższych, co zwizualizowano na Rys. 12. Taki charakter pomiaru pozwala na odróżnienie procesów przebiegających w badanym układzie, które wykazują się odmiennymi charakterystykami czasowymi. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie i analiza rezystancji elektrolitu, ładowania/rozładowania EDL, kinetyki reakcji przeniesienia ładunku, czy oporów dyfuzji. Dzięki pomiarom w dziedzinie częstotliwości możliwe jest więc rozdzielenie złożonego procesu na poszczególne etapy i ich dalsza analiza. Konieczne jest jednak zastosowanie odpowiednio szerokiego zakresu częstotliwości, aby móc wyznaczyć poszczególne parametry układu. Szybkie procesy ujawniają się bowiem w zakresie wysokich częstotliwości, natomiast procesy powolne mierzone są w zakresie niskich częstotliwości. W rzeczywistości możliwy do zastosowania zakres częstotliwości jest ograniczony przez dwa czynniki: charakterystykę sprzętu pomiarowego oraz parametry układu elektrochemicznego. Typowe sprzęty do pomiarów impedancyjnych oferują częstotliwości z zakresu $10\ \mu Hz - 1\ MHz$. W praktyce pomiary wykonuje się najczęściej w węższym zakresie częstotliwościowym wynoszącym $1\ mHz - 100\ kHz$. W obszarze

wysokich częstotliwości ograniczeniem stosowanych częstotliwości są przewody aparatury pomiarowej[79]. Dla większości układów udział okablowania jest pomijalny, jednakże w przypadku układów wykazujących się niską impedancją, stosowanie długich przewodów może prowadzić do błędów pomiarowych, generowanych przez indukcyjność wzajemną przewodów[77]. W zakresie niskich częstotliwości to stabilność układu elektrochemicznego decyduje o minimalnej częstotliwości pomiaru. Jest to związane z czasem trwania pomiaru określonej częstotliwości. Im niższa częstotliwość sygnału, tym dłużej trwa pomiar, co jest problematyczne szczególnie w analizie dynamicznych procesów. Stacjonarność badanego układu jest jednym z podstawowych warunków, jaki musi być spełniony, aby pomiar impedancyjny został prawidłowo przeprowadzony.



Rys. 12. Napięciowy sygnał pobudzenia V(t) w trakcie trwania pomiaru impedancyjnego. Układ pobudzany jest sekwencyjnie, zaczynając od największych częstotliwości sygnału. Wykres wzorowany na danych literaturowych[77].

1.7.2. Warunki pomiarów impedancyjnych

Przystąpienie do analizy danych impedancyjnych jest możliwe dopiero po spełnieniu określonych warunków, które zapewniają poprawność przeprowadzonego pomiaru. Dane impedancyjne są zmierzone poprawnie jeśli spełniają warunek liniowości, przyczynowości, stacjonarności i skończoności:

I. *Liniowość*

Warunek liniowości jest spełniony, kiedy sygnał odpowiedzi jest funkcją liniową sygnału pobudzającego. W układach elektrochemicznych prąd nie jest jednak liniową funkcją potencjału, co wynika np. z równania Butlera–Volmera, dlatego konieczne jest stosowanie niewielkich amplitud sygnału pobudzającego. Pozwala to na przybliżone spełnienie warunku liniowości. Jednocześnie amplituda sygnału powinna być na tyle

duża, aby zapewnić odpowiedni stosunek sygnału do szumu. Dla większości układów elektrochemicznych amplitudy stosowane w pomiarach mieszczą się w zakresie $5 - 15\ \mathrm{mV}$. Jednakże w przypadku układów wykazujących się wysoką impedancją i/lub wysokim poziomem szumów konieczne jest stosowanie wysokich amplitud sygnału sięgających $1\ \mathrm{V}$ w badaniach cieczy o wysokich rezystywnościach[77] czy nawet $2\ \mathrm{V}$ w pomiarach impedancyjnych połączonych z mikroskopią sił atomowych (AFM)[80]. Wybór amplitudy pobudzenia musi zatem stanowić kompromis pomiędzy wymogiem liniowości, a wysokim stosunkiem sygnału do szumu.

II. *Przyczynowość*

Warunek przyczynowości wymaga, aby sygnał odpowiedzi był wywołany wyłącznie przez zastosowany sygnał pobudzenia, zatem sygnał odpowiedzi nie może poprzedzać sygnału pobudzenia. Oznacza to, iż badany układ elektrochemiczny nie może generować sygnału niezwiązanego z sygnałem pobudzenia, dzięki czemu szum pomiarowy nie jest rejestrowany[78]. Warunek ten jest szczególnie ważny w pomiarach elektrochemicznych, które w zależności od doboru zakresu częstotliwości mogą trwać nawet kilka godzin. Przyczynowość jest bezpośrednio związana z warunkiem stacjonarności. Brak zachowania stacjonarności układu prowadzi do braku przyczynowości mierzonego sygnału.

III. *Stacjonarność*

Układ jest stacjonarny, jeśli mierzona impedancja nie jest zależna od czasu. W związku z tym, parametry układu nie mogą zmieniać się w czasie trwania pomiaru, a sygnał odpowiedzi nie może wzrastać w czasie. Niestacjonarność układu może wynikać z formowania warstw powierzchniowych, zmiany stężenia reagentów w roztworze, czy zmiany aktywności powierzchniowej materiału[81]. Spełnienie warunku stacjonarności można zweryfikować poprzez powtórzenie pomiarów impedancyjnych – uzyskane wartości powinny być takie same dla każdego powtórzenia. Wybór bardzo niskich częstotliwości wydłuża znacznie czas pomiaru (np. pomiar dla $10\ \mu\mathrm{Hz}$ trwa $\sim 28\ \mathrm{h}$), co może skutkować brakiem wewnętrznej spójności widma impedancyjnego. Wartości impedancji uzyskane w zakresie wysokich częstotliwości mogą odnosić się do odmiennego stanu układu, niż wartości impedancji dla niskich częstotliwości. Choć najczęściej brak stacjonarności obserwowany jest w zakresie niskich częstotliwości,

jeśli zmiany parametrów układu są gwałtowne, mogą być obserwowane również w zakresie wysokich częstotliwości.

IV. Skończoność

Warunek skończoności jest spełniony, gdy część rzeczywista i urojona impedancji mają skończone wartości w całym zakresie częstotliwości: $0 < \omega < \infty$.

1.7.3. Równania Kramersa-Kroniga

Wraz z rozwojem teorii o impedancji układów elektrochemicznych nastąpił rozwój matematycznych metod analizy danych, w tym równań opracowanych niezależnie przez Kramersa i Kroniga[82]. Równania Kramersa-Kroniga $(\mathrm{K}-\mathrm{K})$ są równaniami całkowymi, które dotyczą pomiarów prowadzonych w dziedzinie częstotliwości. Bode wykorzystał te zależności w analizie danych impedancyjnych, co pozwoliło na określenie zależności pomiędzy częścią rzeczywistą i urojoną impedancji układu spełniającego warunki liniowości, stacjonarności, przyczynowości i skończoności w całym zakresie częstotliwości[83]:

$$\mathrm{Z}'(\omega) = \mathrm{Z}'(\infty) + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{xZ}''(\mathrm{x}) - \omega \mathrm{Z}''(\omega)}{\mathrm{x}^2 - \omega^2}\,\mathrm{dx} \tag{15}$$

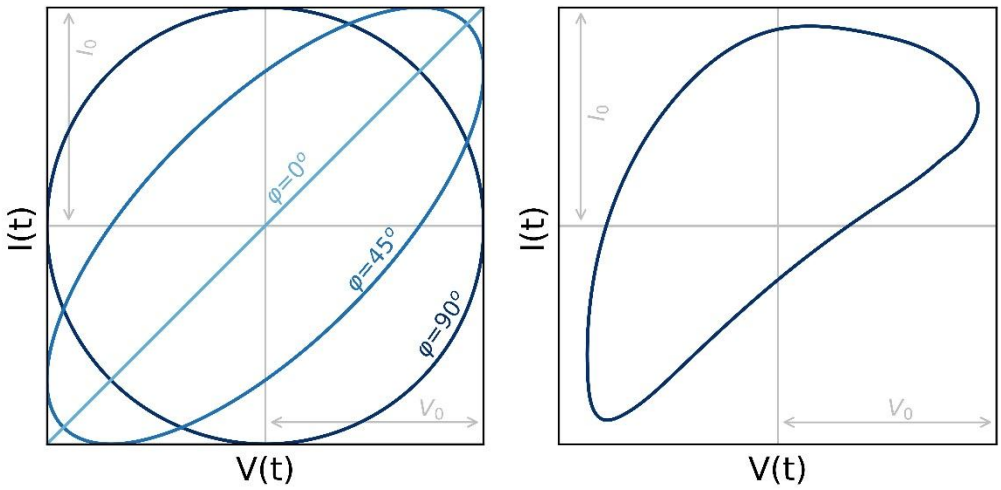
$$\mathrm{Z}''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{Z}'(\mathrm{x}) - \mathrm{Z}'(\omega)}{\mathrm{x}^2 - \omega^2}\,\mathrm{dx} \tag{16}$$

Gdzie: x – zmienna niezależna reprezentująca uogólnioną częstotliwość.

Równania $\mathrm{K}-\mathrm{K}$ są powszechnie wykorzystywane w analizie pomiarów impedancyjnych jako narzędzie służące do walidacji danych impedancyjnych, ustalając jaki zakres częstotliwościowy zapewnia prawidłowe dane. W tym celu, po wykonaniu pomiarów impedancyjnych, z jednej części impedancji wyznaczonej eksperymentalnie oblicza się drugą część impedancji i porównuje z danymi eksperymentalnymi. Poziom rozbieżności wskazuje na spełnienie lub brak spełnienia warunków pomiarów impedancyjnych. Przeprowadzenie analizy Kramersa–Kroniga jest jednak problematyczne ze względu na brak wystarczająco szerokiego zakresu częstotliwości, który pozwoliłby na całkowanie w granicach $0-\infty$. Może to prowadzić do rozbieżności pomiędzy wartościami eksperymentalnymi, a tymi przewidywanymi przez analizę $\mathrm{K}-\mathrm{K}$[82]. Aby ominąć ten problem zaproponowano wiele różnych rozwiązań polegających na ekstrapolacji danych

do częstotliwości nieosiągalnych pomiarowo, np. Macdonald i in. zaproponowali całkowanie wielomianów przybliżających funkcję impedancji[84,85]. Jednakże ekstrapolacja wielomianów w szerokim zakresie częstotliwości także może prowadzić do błędnych wyników[78]. Kolejnym rozwiązaniem, niewymagającym ekstrapolacji danych poza dostępny zakres, jest dopasowanie obwodów zastępczych[86]. Obwody zastępcze zawierają „idealne" elementy takie jak rezystory czy kondensatory, zatem spełniają wymagania równań $\mathrm{K-K}$, a pozytywny wynik dopasowania świadczy o spełnieniu wymagań analizy $\mathrm{K-K}$. Nieprawidłowe dopasowanie obwodu w zakresie wysokich częstotliwości jest często związane z brakiem spełnienia warunku przyczynowości w wyniku artefaktów aparaturowych, a w zakresie niskich częstotliwości w wyniku zmian parametrów termodynamicznych układu, czyli brakiem stacjonarności[87]. Analiza $\mathrm{K-K}$ okazuje się być jednak nieczuła na spełnienie warunku liniowości, ponieważ zależy od wielkości sinusoidalnego sygnału pobudzenia, zastosowanego zakresu częstotliwości, czy stosunku rezystancji omowej i rezystancji przeniesienia ładunku.

Weryfikacja spełnienia warunku liniowości może być przeprowadzona za pomocą analizy kształtów figur Lissajous. Figury Lissajous formowane są na wykresach przedstawiających zależność sinusoidalnego sygnału prądowego od sinusoidalnego sygnału napięciowego. Kształt uzyskanej figury zależy od wielkości sygnałów i przesunięcia fazowego. Gdy przesunięcie fazowe wynosi $0°$ na wykresie formowana jest przekątna, natomiast gdy $\varphi = 90°$ formowane jest koło, zgodnie z Rys. 13. Obecne sprzęty pomiarowe pozwalają na obserwację figur Lissajous w trakcie trwania pomiaru, a ich zniekształcenie świadczy o braku liniowej zależności pomiędzy sygnałami. Dodatkowo przesuwanie się figur w trakcie pomiaru informuje o niestabilności układu w czasie.

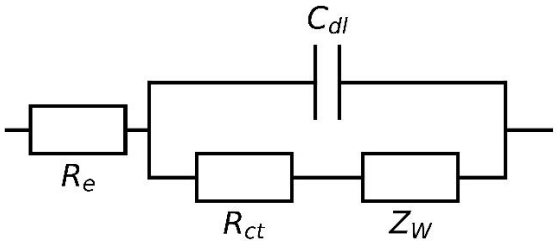


Rys. 13. Kształt figur Lissajous a) w zależności od wartości przesunięcia fazowego φ b) przy braku spełnienia warunku liniowości. Rysunek wzorowany na literaturze[88].

1.7.4. Elektryczne obwody zastępcze

Kształt widma impedancyjnego dostarcza wstępne informacje na temat charakteru badanego procesu, co pozwala na dalsze analizy umożliwiające wyznaczenie konkretnych wartości parametrów układu. Powszechną praktyką w analizie danych impedancyjnych jest stosowanie elektrycznych obwodów zastępczych, składających się z prostych elementów pasywnych połączonych ze sobą szeregowo i/lub równolegle. Widma impedancyjne zmierzone dla układu o nieznanych parametrach mogą być zatem porównane do znanych kształtów widm impedancyjnych, formowanych przez określone obwody zastępcze, które zapewnią zarówno najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych, jak i najlepszą interpretację badanych zjawisk[89]. Stosowanie obwodów zastępczych pozwala zatem dokonać dekompozycji układu elektrochemicznego na poszczególne procesy, np. ładowanie/rozładowanie EDL, transport masy do powierzchni elektrody, czy opór przeniesienia ładunku w danej reakcji. Jakość dopasowania obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych jest wyznaczana przez wartość χ^2, która określa poziom odchylenia od modelu. Do jednych z najczęściej stosowanych obwodów zastępczych należy obwód Randles'a przedstawiony na Rys. 14, reprezentujący układ elektrochemiczny w obecności procesu redoks. Wiele układów elektrochemicznych wykazuje większą złożoność i często wymaga stosowania obwodów zastępczych zawierających więcej elementów. Choć obwody zastępcze zapewniają niezbędne dane w postaci wartości parametrów układu, umożliwiając śledzenie ich zmian w różnych warunkach, czy porównywanie do innych układów, analiza ta musi być prowadzona z odpowiednią

ostrożnością. Niektóre obwody zastępcze są matematycznie nieodróżnialne, zatem jedno widmo impedancyjne może być reprezentowane przez różne obwody zastępcze. W związku z tym analiza danych impedancyjnych za pomocą wybranego obwodu zastępczego musi wiązać się z dogłębną znajomością badanego procesu, aby wybrać obwód najlepiej odwzorowujący dany układ elektrochemiczny. Ponadto jakość dopasowania wzrasta wraz ze wzrostem ilości elementów obwodu zastępczego, co może prowadzić do błędnej interpretacji procesu elektrochemicznego i nieprawidłowego wyznaczenia jego parametrów, przy jednoczesnej wysokiej jakości dopasowania.



Rys. 14. Elektryczny obwód zastępczy Randles'a.

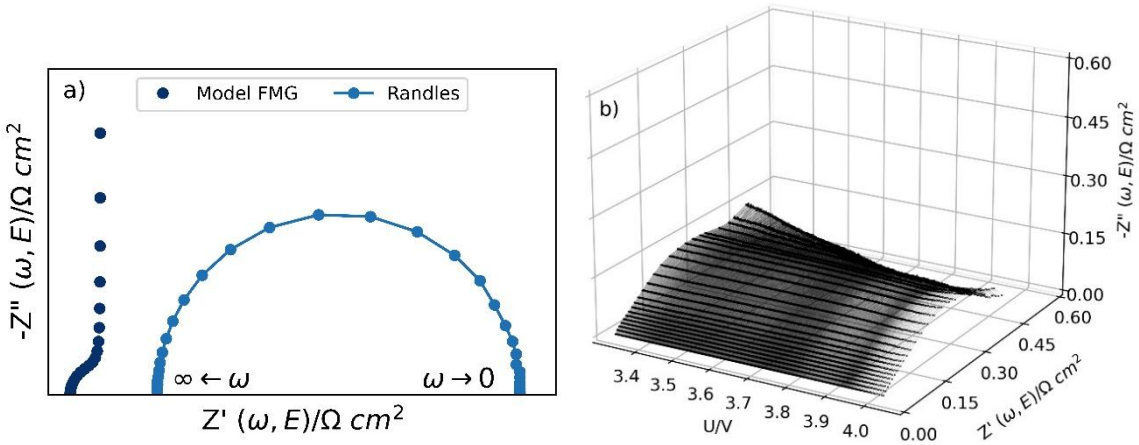
1.7.5. Graficzna reprezentacja danych impedancyjnych

Wartość i charakter mierzonej impedancji zależy od badanego układu elektrochemicznego. Nawet złożone układy elektrochemiczne można zdekomponować na poszczególne procesy reprezentowane przez proste elementy takie jak rezystory, kondensatory czy cewki indukcyjne. Każdy z tych elementów zapewnia inną odpowiedź na stosowany sygnał pobudzenia. Impedancja idealnego rezystora ma charakter czysto rezystancyjny, a mierzona impedancja odpowiada wartości jego rezystancji niezależnie od częstotliwości. Impedancja idealnego kondensatora o pojemności C ma charakter czysto pojemnościowy i wykazuje zależność od częstotliwości zgodnie z równaniem:

$$\mathrm{Z} = \frac{1}{\mathrm{j}\omega\mathrm{C}} \tag{17}$$

Rzeczywiste układy elektrochemiczne, reprezentowane przez elementy elektryczne połączone w różnorodny sposób, wykazują zarówno właściwości pojemnościowe, jak i rezystancyjne. Aby podkreślić konkretną cechę lub zachowanie wykorzystywane są różne formaty reprezentacji impedancji. Najczęściej stosowanym sposobem wizualizacji danych impedancyjnych jest wykres Nyquist'a, który obrazuje zależność części urojonej impedancji od części rzeczywistej, a każdy punkt widma przedstawia wartość impedancji dla każdej zmierzonej częstotliwości. Kształt widma impedancyjnego umożliwia oszacowanie

parametrów układu, ilości stałych czasowych oraz charakteru zachodzących procesów[90]. Wykres Nyquist'a nie zawiera jednak informacji na temat konkretnych wartości częstotliwości, którym odpowiadają zmierzone impedancje. Dodatkowo wgląd w impedancje zmierzone dla wysokich częstotliwości jest utrudniony. Informacje te uzupełnia wykres Bode'go, który przedstawia zależność przesunięcia fazowego i logarytmu z impedancji w funkcji logarytmu z częstotliwości. Gdy badany układ elektrochemiczny wykazuje charakter niemal czysto pojemnościowy, tak jak np. układy dielektryczne, najlepszą reprezentacją danych są widma pojemnościowe[44,77]. Przy wyznaczaniu wielu widm impedancyjnych w funkcji zmiennej niezależnej, np. czasu czy potencjału elektrody, korzystne jest przedstawianie danych w formie spektrogramów, tzn. wykresów trójwymiarowych ukazujących „klasyczne" widma impedancyjne w formacie Nyquist'a, widma admitancyjne czy pojemnościowe w funkcji tej zmiennej, pozwalające na śledzenie globalnych zmian tej wielkości, zarówno pod względem kształtów, jak i wartości (Rys. 15).



Rys. 15. Przedstawienie danych impedancyjnych w formie a) widm impedancyjnych odzwierciedlających obwód FMG oraz Randles'a w formacie Nyquist'a b) spektrogramu impedancyjnego przedstawiającego rozładowywanie akumulatora litowo-jonowego.

1.8. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Restrykcyjne wymagania pomiarów impedancyjnych, wyrażone przez omówione cztery warunki, niejednokrotnie są trudne do spełnienia w praktyce. Najczęstszym problemem jest spełnienie warunku stacjonarności, który zakłada brak zmian parametrów układu w trakcie trwania pomiaru. Wiele układów wykazuje charakter niestacjonarny, np. w wyniku tworzenia warstw tlenkowych, a niektóre układy nigdy nie osiągają stanu równowagi, m.in.

w związku z powolną kinetyką procesów pośrednich[86]. Często istnieje również potrzeba scharakteryzowania układu w zmiennych warunkach pracy, co jest szczególnie istotne w układach konwersji czy magazynowania energii. Konieczność oczekiwania na ustalenie stabilności układu wiąże się z utratą informacji na temat początkowych etapów danego procesu, np. formowania warstw tlenkowych na elektrodzie, czy zmian impedancji po dodaniu inhibitorów korozji do roztworu. Warunek stacjonarności wymuszony jest trybem pomiaru impedancji w technice EIS. Układ pobudzany jest sekwencyjnie sygnałami o coraz mniejszych wartościach częstotliwości, zatem każde z pobudzeń wykonywanych niezależnie musi dotyczyć tego samego stanu układu, aby widmo impedancyjne było spójne. Alternatywny sposób pobudzenia układu zapewnia dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (DEIS) opracowana przez Darowickiego i in.[91,92]. Technika ta łączy zalety technik stałoprądowych z „klasyczną" techniką EIS. W pomiarach DEIS układ pobudzany jest nie pojedynczym sygnałem o danej częstotliwości, ale tzw. paczką sygnałów o różnych częstotliwościach i amplitudach. Dzięki temu impedancja mierzona jest jednocześnie dla każdej częstotliwości, a nie sekwencyjnie, jak w przypadku EIS. W tak uzyskanym chwilowym widmie impedancyjnym każdy punkt widma odnosi się do tego samego stanu układu, a czas trwania pomiaru jest skrócony. Otwiera to zatem możliwość analizy układów niestacjonarnych, a więc analizę parametrów układu w trakcie zmiennych warunków pracy.

1.8.1. Opis pomiarów DEIS

Układ elektrochemiczny pobudzany jest przez paczkę sygnałów o charakterze sinusoidalnym, o określonej amplitudzie i częstotliwości, która w przypadku jednakowych amplitud wszystkich sygnałów przedstawiona jest w postaci wektora[91]:

$$V = V_0 \begin{bmatrix} \exp[-j(\omega_1 t + \Phi_1])) \\ \exp[-j(\omega_i t + \Phi_i]) \\ \exp[-j(\omega_n t + \Phi_n])) \end{bmatrix} \tag{18}$$

Gdzie: V – wektor napięciowego sygnału pobudzenia, n – ilość sygnałów w paczce, $\omega_{i/n}$ – częstość kołowa $i/n-$ tego sygnału, $\Phi_{i/n}$ – początkowy kąt fazowy $i/n-$ tego sygnału pobudzenia.

Sygnał odpowiedzi również stanowi paczkę sygnałów opisaną przez wektor:

$$\mathrm{I} = \begin{bmatrix} \mathrm{I}_1 \exp[-\mathrm{j}(\omega_1 \mathrm{t} + \Phi_1 + \varphi_{1)]} \\ \mathrm{I}_\mathrm{i} \exp[-\mathrm{j}(\omega_\mathrm{i} \mathrm{t} + \Phi_\mathrm{i} + \varphi_{\mathrm{i})]} \\ \mathrm{I}_\mathrm{n} \exp[-\mathrm{j}(\omega_\mathrm{n} \mathrm{t} + \Phi_\mathrm{n} + \varphi_{\mathrm{n})]} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Gdzie: I – wektor prądowego sygnału odpowiedzi, $\mathrm{I}_{\mathrm{i/n}}$ – amplituda $\mathrm{i/n}$ –tego sygnału odpowiedzi, $\varphi_{\mathrm{i/n}}$ – przesunięcie fazowe $\mathrm{i/n}$ –tego sygnału odpowiedzi.

Rozróżnienie poszczególnych sygnałów o określonej częstotliwości w paczce sygnału odpowiedzi jest możliwe dzięki zastosowaniu transformacji Fouriera. Podstawowa transformacja Fouriera nie ukazuje zmian w funkcji czasu, które są charakterystyczne dla procesów niestacjonarnych. Aby analizować zmiany impedancji zarówno w funkcji czasu, jak i częstotliwości konieczne jest zastosowanie krótkookresowej transformacji Fouriera (STFT), będącej odmianą klasycznej transformacji Fouriera. W ramach STFT z analizowanego sygnału odpowiedzi wydziela się tzw. okno analizujące, czyli krótki fragment sygnału, w którym wykonywana jest lokalna transformacja Fouriera. Po przeprowadzeniu analizy w jednym fragmencie sygnału, okno jest przesuwane i analizowany jest kolejny fragment sygnału. Operacja ta jest powtarzana aż do momentu przeanalizowania wszystkich fragmentów zarejestrowanego sygnału, a ilość uzyskanych widm zależy od czasu trwania pomiaru impedancyjnego i szerokości okna analizującego. W wyznaczonym oknie analizującym warunek stacjonarności wciąż musi być spełniony. Wybór rozmiaru okna stanowi kompromis pomiędzy rozdzielczością częstotliwościową a czasową. Im szersze okno analizujące, tym niższe częstotliwości można zarejestrować, jednak uśrednienie mierzonej impedancji jest większe. Zawężanie okna analizującego zapewnia szczegółową analizę czasową, co odbywa się kosztem najniższej możliwej do zastosowania częstotliwości pomiarowej. Dynamika badanych procesów determinuje więc wybór zakresu częstotliwości sygnałów paczki.

Alternatywny sposób pobudzania układu w technice DEIS umożliwia więc badanie procesów niestacjonarnych. Dzięki połączeniu technik stałoprądowych z pomiarami impedancyjnymi możliwe jest wyznaczanie parametrów układu w funkcji zmiennej niezależnej, w tym czasu czy potencjału elektrody. Technika DEIS wykazuje szerokie

możliwości zastosowania, i była stosowana m.in. w badaniach korozji wżerowej[93–96], korozji międzykrystalicznej[97,98], korozji naprężeniowej[99–101], badaniach skuteczności inhibitorów korozji[102,103], parametrów ogniw paliwowych[104,105], a także w impedancyjnym mapowaniu powierzchni w połączeniu z techniką AFM[106,107]. Prowadzenie pomiarów impedancyjnych w trakcie polaryzacji elektrody umożliwia zastosowanie techniki DEIS również w badaniach adsorpcji, opierających się na analizie krzywych $C - E$, z jednoczesnym wyznaczeniem tej zależności dla wielu częstotliwości, czyli wyznaczeniem widm pojemności różniczkowej w funkcji potencjału elektrody. Znając zależność pomiędzy pojemnością różniczkową, a ładunkiem elektrody możliwe jest również wprowadzenie nowej charakterystyki EDL w postaci widm gęstości ładunku.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest wyznaczenie po raz pierwszy widm gęstości ładunku, przedstawiających ładunek jako wielkość zespoloną w funkcji częstotliwości sygnału pomiarowego. Założona koncepcja wyznaczenia widm ładunkowych opierała się na wykorzystaniu zależności pomiędzy pojemnością różniczkową a ładunkiem elektrody. Analogicznie do badań prowadzonych w początkach etapach analizy zjawiska adsorpcji, wyznaczenie ładunku opierało się na całkowaniu pojemności różniczkowej po potencjale elektrody. W tym celu konieczne było wyznaczenie jak najbardziej szczegółowej zależności pojemności różniczkowej od potencjału elektrody dla szerokiego zakresu częstotliwości. Wszelkie prowadzone analizy opierano więc w pełni na pomiarach prowadzonych z wykorzystaniem techniki dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w połączeniu z technikami stałoprądowymi, w tym woltamperometrii liniowej (LSV) oraz cyklicznej. Analiza widm ładunkowych została podzielona na dwa główne etapy: wyznaczenie i charakterystyka symulowanych widm ładunkowych oraz zbadanie możliwości zastosowania opracowanej analizy w badaniach elektrod ciekłych i stałych:

I. Symulacja widm

Widma pojemności różniczkowej

Opracowanie symulowanych widm ładunkowych było pierwszym i fundamentalnym krokiem, umożliwiającym pełną charakterystykę ładunkową układu elektrochemicznego. Etap ten opierał się na wyznaczeniu w pierwszej kolejności widm pojemności różniczkowej o określonych kształtach, zgodnych z widmami opisanymi w literaturze, wyróżnianych dla procesu adsorpcji neutralnych substancji organicznych. Analogicznie do opisów literaturowych rozważono trzy rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę mieszaną, adsorpcyjną i dyfuzyjną. Symulację widm przygotowano na bazie literaturowych wartości C_{dl} oraz C_{ad} w maksimum katodowego piku adsorpcyjno-desorpcyjnego, ze względu na największe wartości pseudopojemności, czyli największą średnicę widma pojemnościowego w tym punkcie. Na podstawie trzech wariantów obwodu FMG, reprezentującego układ z adsorbującą się neutralną substancją, wyznaczono pojemność różniczkową i przedstawiono ją w postaci widm. Głównym celem tego etapu było potwierdzenie kształtów widm pojemności różniczkowej dla określonych rodzajów kontroli procesu adsorpcji z literaturą. Poszerzono również analizy kształtów widm

pojemnościowych do przypadków pośrednich, tak aby stworzyć bazę kształtów w zależności od stopnia kontrolowania procesu przez określony jego etap.

Widma gęstości ładunku

Aby wyznaczyć docelowe widma ładunkowe, przygotowano symulowane krzywe pojemności różniczkowej dla szerokiego zakresu częstotliwości, określając wartości C_{dl}, C_{ad} oraz C_{total} w poszczególnych potencjałach elektrody, a następnie przeprowadzono ich całkowanie w celu uzyskania odpowiadających im krzywych ładunkowych. Po wykonaniu transpozycji krzywych ładunkowych uzyskano widma ładunkowe w funkcji potencjału elektrody. Widmo ładunkowe wybrane do analizy odpowiadało ponownie potencjałowi maksimum piku katodowego. Celem tego etapu było wyznaczenie po raz pierwszy widm gęstości ładunku oraz analiza ich kształtów dla rozważanych rodzajów kontroli. Na bazie znanych kształtów widm pojemnościowych przypisano odpowiadające im kształty widm ładunkowych, również dla przypadków pośrednich. Poza poznaniem kształtów widm ładunkowych, kluczowe było również określenie możliwości odróżnienia ładunku zgromadzonego w EDL od ładunku generowanego przez procesy pseudopojemnościowe.

II. Analiza elektrod ciekłych i stałych

Adsorpcja heksanolu na elektrodzie rtęciowej

Scharakteryzowanie widm gęstości ładunku dla określonych rodzajów kontroli oraz przypadków pośrednich umożliwiło zastosowanie opracowanej analizy w badaniach adsorpcji heksanolu na elektrodzie rtęciowej. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem techniki DEIS w trakcie polaryzacji elektrody techniką LSV. Zakres prowadzonych badań zawierał wyznaczenie spektrogramów impedancyjnych, spektrogramów pojemności różniczkowej oraz spektrogramów ładunkowych w trakcie polaryzacji elektrody w zakresach potencjałowych obejmujących obszar EDL, położenie PZC, oraz katodowy pik adsorpcyjno-desorpcyjny. Celem prowadzonych badań było określenie rodzaju kontroli procesu adsorpcji heksanolu na elektrodzie rtęciowej na podstawie kształtów widm pojemności różniczkowej dla całego zakresu badanych potencjałów, oraz analogiczne wyznaczenie widm ładunkowych i porównanie ich kształtów do widm pojemnościowych, a także symulowanych widm ładunkowych. Celem badań było także zbadanie udziału

poszczególnych rodzajów pojemności w całkowitej pojemności układu, oraz określenie udziału odpowiadających im ładunków w całkowitym ładunku płynącym w układzie.

Formowanie i redukcja tlenków platyny

Kolejnym etapem prowadzonych analiz było zbadanie efektu histerezy występującego w trakcie formowania i redukcji warstw tlenkowych na polikrystalicznej elektrodzie platynowej. Badania prowadzono w trakcie polaryzacji elektrody platynowej z wykorzystaniem techniki DEIS w połączeniu z techniką CV. Głównym celem prowadzonych badań było określenie możliwości wyznaczenia widm gęstości ładunku, a także przedstawienie kluczowych warunków, których spełnienie jest niezbędne do wyznaczenia widm ładunkowych. Badania miały także na celu określenie rodzaju kontroli, zarówno procesu formowania, jak i redukcji tlenków platyny w środowisku zasadowym. Poświęcono również uwagę problematyce wyznaczania położenia PZTC oraz PZFC na elektrodzie platynowej. Dodatkowym celem było określenie zależności parametrów układu od kierunku skanowania elektrody w odniesieniu do efektu histerezy obserwowanego na profilach CV elektrody platynowej.

3. Część eksperymentalna

3.1. Przetwarzanie i analiza danych pomiarowych

Wszystkie pomiary wykonane w ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono z wykorzystaniem techniki DEIS, która w przypadku każdego pomiaru generowała setki lub tysiące widm impedancyjnych o określonym zakresie częstotliwościowym. Do wczytywania, przetwarzania i analizowania uzyskanych danych pomiarowych wykorzystano język programowania Python. Przygotowano kilka skryptów obliczeniowych przeznaczonych do realizacji poszczególnych etapów analizy danych. Funkcją pierwszego skryptu było wyznaczenie symulowanych widm pojemności różniczkowej oraz widm ładunkowych. Kolejny skrypt służył wczytywaniu surowych danych impedancyjnych z pomiarów DEIS, przeliczaniu ich na pojemność różniczkową oraz całkowaniu izoczęstotliwościowych krzywych pojemnościowych, wyznaczając krzywe ładunkowe, a finalnie widma ładunkowe. Kluczową funkcją była również analiza danych impedancyjnych za pomocą określonego obwodu zastępczego. Nieodłącznym elementem każdego skryptu była wizualizacja danych pomiarowych w postaci dwu− lub trójwymiarowych wykresów. Do przeprowadzenia kompleksowych analiz danych pomiarowych korzystano z bibliotek *NumPy, Pandas, SciPy, Math, Scikit-learn, Matplotlib*, oraz *Impedancefitter*.

3.2. Procedury pomiarowe

Pomiary DEIS prowadzono w trybie potencjostatycznym w układach trójelektrodowych z wykorzystaniem potencjostatu/galwanostatu *Autolab PGSTAT 302N*. Do generowania i akwizycji danych służyły karty pomiarowe *PXI 4462* oraz *PXI 4461* firmy *National Instruments*. Zarządzanie pomiarem impedancyjnym odbywało się za pomocą aplikacji przygotowanej w środowisku *LabView*, wykorzystującej STFT do analizy sygnałów odpowiedzi układu. Sygnał pobudzenia stanowiły dobrane do każdego układu paczki częstotliwości.

3.2.1. Adsorpcja heksanolu na elektrodzie rtęciowej

Badania kinetyki adsorpcji heksanolu prowadzono w 4 roztworach $1\,\mathrm{M}$ KCl zawierających $0, 2, 5$ oraz $10\,\mathrm{mM}$ heksanolu, przygotowanych z odczynników czystych do analizy. Roztwory odtleniano przed pomiarami za pomocą azotu. Elektroda rtęciowa wypełniana była rtęcią firmy *Thermo Scientific Chemicals* o deklarowanym przez

producenta minimalnym poziomie czystości wynoszącym $99{,}99\%$. Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodę pracującą stanowiła wisząca kroplowa elektroda rtęciowa, a przeciwelektrodę spirala wykonana z drutu platynowego owiniętego wokół elektrody pracującej. Elektrodę odniesienia stanowił drut srebrny pokryty chlorkiem srebra. Wybór elektrody wynikał z konieczności wyeliminowania przegrody porowatej, występującej w standardowych elektrodach odniesienia, np. nasyconej elektrodzie kalomelowej (NEK) czy elektrodzie chlorosrebrowej ($Ag/AgCl/Cl^-$), która wpływa na mierzoną dyfuzję układu. W pomiarach DEIS polaryzację elektrody prowadzono z wykorzystaniem techniki LSV w granicach od $-0.2\ V$ do $-1.3\ V$ z szybkością skanowania wynoszącą $1\ mV/s$. Sygnał pobudzający stanowił paczkę 22 sygnałów sinusoidalnych o częstotliwościach od $23\ Hz$ do $45\ kHz$, oraz amplitudach z zakresu $2.8 - 2.3\ mV$. Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) wybrane amplitudy są niskie ze względu na silną zależność pseudopojemności od potencjału elektrody, szczególnie w obszarze pików adsorpcyjno/desorpcyjnych[108].

3.2.2. Formowanie i redukcja tlenków platyny

Badania formowania i redukcji tlenków platyny prowadzono w $0.1\ M$ roztworach $NaOH$ i KOH, przygotowanych z odczynników czystych do analizy oraz wody demineralizowanej I-go stopnia czystości według normy $PN - EN\ 3696{:}\ 1999$. Roztwory odtleniano za pomocą argonu $6N$ przed każdym pomiarem. Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym zawierającym elektrodę pracującą w postaci polikrystalicznej elektrody platynowej, siatkę wykonaną z tytanu platynowanego, stosowaną jako przeciwelektrodę oraz drut srebrny pełniący funkcję elektrody referencyjnej. Wybór elektrody referencyjnej wynikał ponownie z konieczności wyeliminowania przegrody porowatej, ale także z konieczności wyeliminowania jonów chlorkowych z układu, które promują roztwarzanie platyny[109], zakłócają analizy elektrochemii tlenu na platynie poprzez inhibicję ORR, ale także poprzez konkurowanie z tlenem o centra aktywne na platynie[44,110]. Elektroda pracująca była każdorazowo polerowana z wykorzystaniem zawiesin diamentowych o rozmiarach ziarna $1\ \mu m$ oraz $0.5\ \mu m$, a następnie poddana czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej przez $10\ min.$ kolejno w acetonie, etanolu oraz wodzie

demineralizowanej I st. czystości. Elektroda referencyjna i przeciwelektroda zostały poddane analogicznej procedurze czyszczenia.

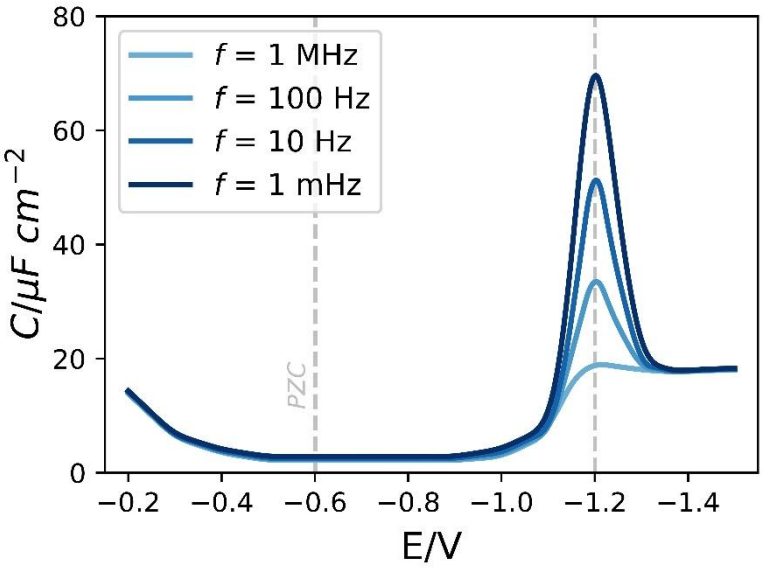
Właściwy pomiar DEIS był każdorazowo poprzedzony skanowaniem elektrody badanej, z wykorzystaniem techniki CV, z szybkością skanowania wynoszącą 100 $\mathrm{mV/s}$ w zakresie od $-0.85\,\mathrm{V}$ do $+0.85\,\mathrm{V}$ przez $20-30$ cykli. Etap ten stanowił weryfikację czystości układu pomiarowego oraz służył jako elektrochemiczne czyszczenie i aktywacja próbki. W trakcie pomiaru DEIS również wykorzystywano technikę CV do polaryzacji próbki, tym razem z obniżoną szybkością skanowania wynoszącą 1 $\mathrm{mV/s}$, która wynikała z konieczności spełnienia warunku liniowości w trakcie pomiarów DEIS, jak i z powodu samej natury badanego układu. Ponadto aby osiągnąć równowagę w trakcie formowania tlenków na powierzchni elektrody zalecane jest stosowanie szybkości skanowania wynoszących maksymalnie $1\ \mathrm{mV/s}$[111]. Skutkiem tego jest wydłużenie całej procedury pomiarowej, wymagającej przeprowadzenia wstępnego skanowania CV, oraz przeprowadzenia skanów w trakcie DEIS w obu kierunkach, co zwiększa ryzyko adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni platyny. W związku z tym granice polaryzacji w trakcie pomiarów DEIS zostały maksymalnie ograniczone, tak aby uniknąć również wydzielania tlenu oraz wodoru. Ustalone granice polaryzacji mieściły się w zakresie od $-0.8\,\mathrm{V}$ do $+0.3\,\mathrm{V}$. Sygnał pobudzenia stanowił paczkę 21 sygnałów sinusoidalnych o częstotliwościach od $11\,\mathrm{Hz}$ do $4.5\,\mathrm{kHz}$ oraz amplitudach z zakresu $2.8-2.3\,\mathrm{mV}$.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Symulacja adsorpcji neutralnej substancji organicznej

4.1.1. Symulacja widm impedancyjnych

Kształt widm pojemności różniczkowej uzyskanych w układzie z adsorbującą się neutralną substancją organiczną jest dobrze znany i zdefiniowany w literaturze. Ponieważ gęstość ładunku zależy bezpośrednio od pojemności różniczkowej zgodnie z zależnością (2), korzystne jest przeanalizowanie nowo wyznaczonych widm ładunkowych w oparciu o znane kształty widm pojemnościowych. Symulacja widm gęstości ładunku została opracowana w oparciu o model FMG, rozważając trzy możliwe rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę adsorpcyjną, kontrolę dyfuzyjną oraz mieszaną. Impedancję układu obliczono zgodnie z zależnością (3). Wartości C_{total} oraz C_{dl} przyjęto na podstawie literaturowej krzywej pojemnościowej uzyskanej w roztworze $1\ M\ KCl\ +\ 5\ mM$ heksanolu[22] odtworzonej i przedstawionej na Rys. 16.



Rys. 16. Krzywe pojemności różniczkowej uzyskane w roztworze $1M\ KCl\ +\ 5\ mM$ heksanolu obejmujące obszar EDL oraz obszar katodowego piku adsorpcyjno-desorpcyjnego. Krzywe przygotowano na bazie wartości pojemności C_{total} i C_{dl} odczytanych z danych literaturowych[22].

Przyjęto stałą wartość R_e, natomiast wartość R_{ad} wyznaczano zgodnie z zależnością:

$$R_{ad} = \frac{\tau_A}{C_{ad}} \tag{20}$$

Gdzie: τ_A – czas relaksacji adsorpcji.

Wartość impedancji Warburga również zależy od wartości pseudopojemności i opisana jest wzorem:

$$Z_W(j\omega) = \frac{\tau_D^{\frac{1}{2}}}{C_{ad}(j\omega)^{\frac{1}{2}}} = \frac{W}{(j\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (21)$$

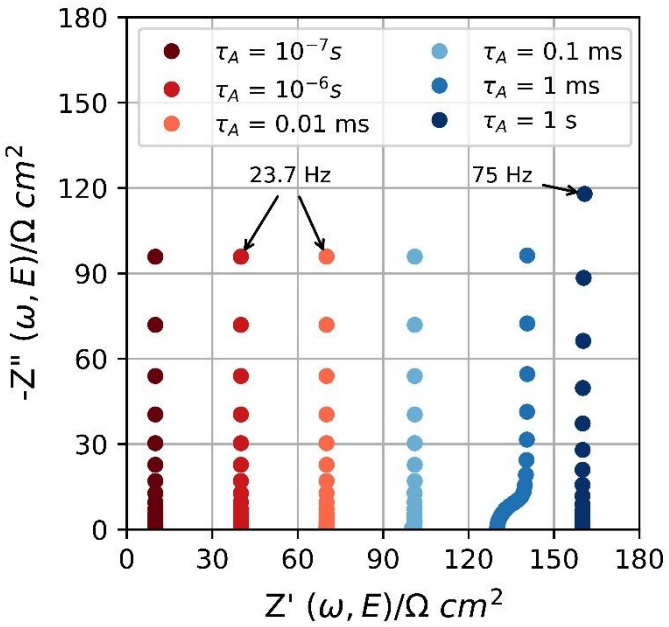
Gdzie: τ_D – czas relaksacji dyfuzji, $W = \tau_D^{\frac{1}{2}} C_{ad}{}^{-1}$ – adsorpcyjny parametr Warburga.

Czas relaksacji jest kluczowym parametrem, bezpośrednio wpływającym na szybkość procesu adsorpcji, a zatem również na rodzaj kontroli analizowanego procesu. Im wyższy jest czas relaksacji, tym wolniej zachodzi dany proces. Wartość obu czasów relaksacji determinuje więc rodzaj kontroli procesu adsorpcji. W symulacji uwzględniono graniczne przypadki, czyli tzw. „czystą" kontrolę dyfuzyjną, kiedy $\tau_A = 0$, i „czystą" kontrolę adsorpcyjną, kiedy $\tau_D = 0$. Jednakże w praktyce najczęściej występują przypadki pośrednie, tzn. nie da się całkowicie pominąć udziału rezystancji adsorpcji czy oporów dyfuzji. Ponadto pomimo wytypowania w literaturze trzech rodzajów kontroli, nie określono granic ich występowania, co ma znaczenie szczególnie w przypadku kontroli mieszanej. Przedstawiane opisy oraz kształty widm dotyczące tych rodzajów kontroli, najczęściej rozważają kontrolę mieszaną dla $\tau_D = \tau_A$. Korzystne jest więc szczegółowe przeanalizowanie różnych kombinacji obu czasów relaksacji, obserwując jednocześnie zmiany kształtów widm pojemnościowych. Wartości parametrów przyjęte do obliczeń przedstawiono w Tab. 1. Przyjęte wartości C_{ad} i C_{dl} odpowiadają maksimum katodowego piku adsorpcyjno−desorpcyjnego.

Tab. 1. Wartości parametrów obwodu FMG wykorzystane do wyznaczenia widm pojemnościowych i ładunkowych dla trzech rodzajów kontroli procesu adsorpcji, warunkowanych wartościami τ_A i τ_D.

Parametr	**Wartość**	
$\mathbf{R_e}$	$10\ \Omega cm^2$	Stała
$\mathbf{C_{dl}}$	$18\ \mu F/cm^2$	Stała, literaturowa[22]
$\mathbf{C_{ad}}$	$52\ \mu F/cm^2$	
$\boldsymbol{\tau_A}$	$10^{-7} - 1\ s$	Zmienna
$\boldsymbol{\tau_D}$	$10^{-7} - 1\ s$	
$\mathbf{R_{ad}}$	$2\ m\Omega - 20\ k\Omega$	Zmienna, obliczana z C_{ad} i $\tau_{A/D}$
$\mathbf{W}$	$6 - 20\ k\Omega/\sqrt{s}cm^2$	

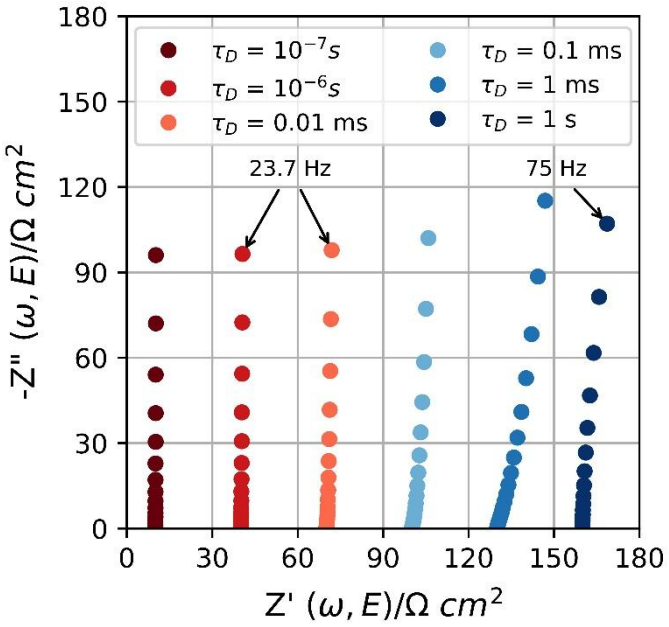
Widma impedancyjne ograniczono w zakresie niskich częstotliwości do 23.7 Hz, aby uwidocznić kształty widm w zakresie średnich i wysokich częstotliwości. W przypadku kontroli adsorpcyjnej widma impedancyjne przedstawione na Rys. 17 wykazują zbliżone kształty dla różnych rozważanych wartości czasu relaksacji τ_A. Gdy proces adsorpcji jest bardzo szybki, co odpowiada niskim wartościom τ_A, kształt widm odzwierciedla linię prostą z niemal stałą wartością części rzeczywistej impedancji. Jedynym wyróżniającym się widmem jest widmo impedancyjne dla $\tau_A = 1$ ms. Widmo formuje wyraźny fragment półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości, a wraz ze zmniejszaniem częstotliwości uwidacznia wyraźny charakter pojemnościowy. Podobny kształt występuje dla $\tau_A = 0.1$ ms, jednakże fragment półokręgu jest mniejszy i jest formowany przy wyższych częstotliwościach. Gdy proces adsorpcji jest bardzo powolny ($\tau_A = 1$ s) widmo ponownie formuje linię prostą, jednakże część urojona impedancji osiąga ponad trzykrotnie wyższe wartości w rozważanym zakresie częstotliwości od pozostałych widm, dlatego najniższa częstotliwość dla tego widma została dodatkowo ograniczona do 75 Hz.



Rys. 17. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli adsorpcyjnej dla określonych wartości czasu relaksacji adsorpcji τ_A. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z′ o + 30 Ωcm^2, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Widmo odpowiadające $\tau_A = 1$ s zostało ograniczone do 75 Hz, natomiast pozostałe widma do 23.7 Hz.

Jeśli kinetyka procesu adsorpcji kontrolowana jest przez dyfuzję cząsteczek, a proces ten jest szybki (niskie wartości τ_D), obserwowane widmo ujawnia ponownie czysty charakter pojemnościowy tworząc pionową linię zgodnie z Rys. 18. Wraz ze spadkiem

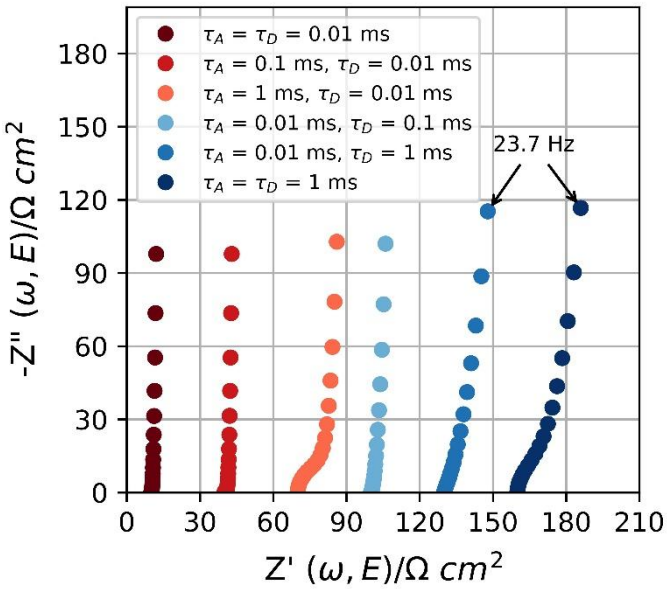
szybkości dyfuzji, widma impedancyjne ulegają przekształceniu, a wraz ze zmniejszaniem częstotliwości, wzrasta nie tylko część urojona impedancji, ale także część rzeczywista, co najwyraźniej przedstawia widmo dla $\tau_D = 1\ \mathrm{ms}$. Ponownie, gdy szybkość rozważanego procesu jest najmniejsza, część urojona impedancji osiąga kilkukrotnie wyższe wartości, dlatego dodatkowo ograniczono zakres częstotliwości widma.



Rys. 18. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli dyfuzyjnej dla określonych wartości czasu relaksacji dyfuzji τ_D. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z′ o + 30 $\Omega\mathrm{cm}^2$, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Widmo odpowiadające $\tau_D = 1$ s zostało ograniczone do 75 Hz, natomiast pozostałe widma do 23.7 Hz.

Niezależnie od rodzaju kontroli, kształty widm impedancyjnych dla wartości czasów relaksacji do $0.01\ \mathrm{ms}$ nie ujawniają żadnych cech charakterystycznych, pozwalających na odróżnienie określonych rodzajów kontroli, co podkreśla również widmo impedancyjne przedstawione na Rys. 19 dla $\tau_A = \tau_D = 0.01\ \mathrm{ms}$, którego kształt jest zgodny z widmami dla czystej kontroli adsorpcyjnej i dyfuzyjnej dla takich samych czasów relaksacji. Jeśli oba czasy relaksacji mają wciąż taką samą wartość, ale oba procesy są wolniejsze ($\tau_A = \tau_D = 1\ \mathrm{ms}$), widmo impedancyjne formuje kształt pośredni pomiędzy widmami dla czystej kontroli adsorpcyjnej i dyfuzyjnej dla tego samego czasu relaksacji. Kolejne cztery widma impedancyjne reprezentują kontrolę mieszaną, gdy jeden z czasów relaksacji jest co najmniej $10-$krotnie większy. Gdy dominującą rolę odgrywa etap adsorpcji, tj. $\tau_A > \tau_D$, kształt widma impedancyjnego jest zgodny z kształtem uzyskanym dla czystej kontroli adsorpcyjnej o danym czasie relaksacji adsorpcji. Analogiczna sytuacja występuje

w przypadku dominującej roli etapu dyfuzji cząsteczek, gdy $\tau_D > \tau_A$. Na kształt widm impedancyjnych w takim układzie nie wpływa wartość drugiego, mniejszego czasu relaksacji, gdyż uzyskane widmo przy 10 – krotnej różnicy wartości τ_D i τ_A jest w pełni zdominowane przez etap o większym czasie relaksacji, kontrolującym kinetykę całego procesu adsorpcji.



Rys. 19. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli mieszanej dla określonych wartości czasu relaksacji adsorpcji τ_A i dyfuzji τ_D. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z' o + 30 Ωcm^2, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Wszystkie widma ograniczono do 23.7 Hz.

4.1.2. Symulacja widm pojemności różniczkowej

Widma impedancyjne wyznaczone dla poszczególnych rodzajów kontroli procesu adsorpcji wykazywały niemal czysty charakter pojemnościowy. Określenie rodzaju kontroli może być w wielu przypadkach wyraźnie utrudnione, dlatego też korzystne jest przeprowadzenie analizy widm pojemności różniczkowej. Impedancja układu, wyznaczona dla każdego rodzaju kontroli i kombinacji czasów relaksacji, została przeliczona na pojemność zgodnie z poniższą zależnością:

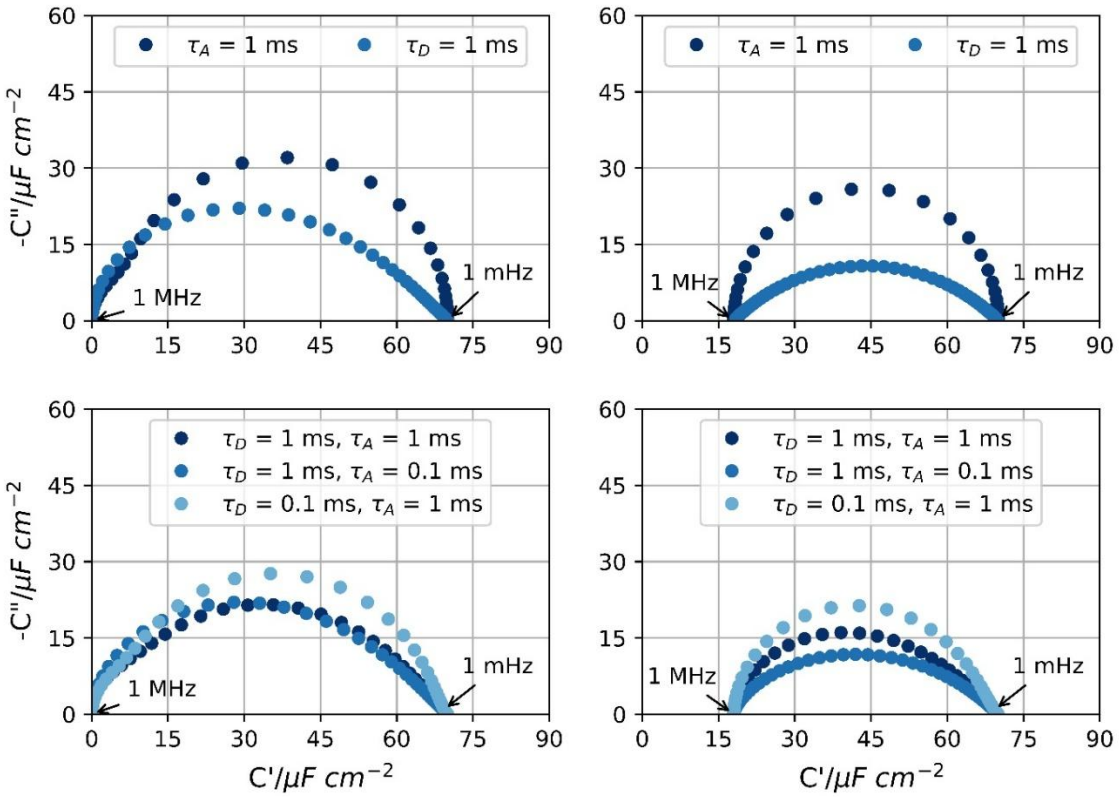
$$C(j\omega, E) = C'(\omega, E) + jC''(\omega, E) = \frac{1}{j\omega Z(j\omega)} \qquad (22)$$

Gdzie: $C(j\omega, E)$ – pojemność zespolona, $C'(\omega, E)$ – część rzeczywista pojemności, $C''(\omega, E)$ – część urojona pojemności.

Biorąc pod uwagę zależność (3), pojemność elektrody, na której adsorbuje się niejonowa substancja jest określona jako:

$$C(j\omega) = C_{dl} + \frac{C_{ad}}{1 + (j\omega\tau_D)^{\frac{1}{2}} + j\omega\tau_A} \tag{23}$$

W powyższej zależności nie uwzględniono rezystancji elektrolitu, ponieważ kluczowym etapem poprzedzającym analizę kształtu widm pojemnościowych jest odjęcie R_e. Dopiero po odjęciu R_e uzyskiwane kształty widm wskazują na określony rodzaj kontroli procesu, co uwidacznia Rys. 20.

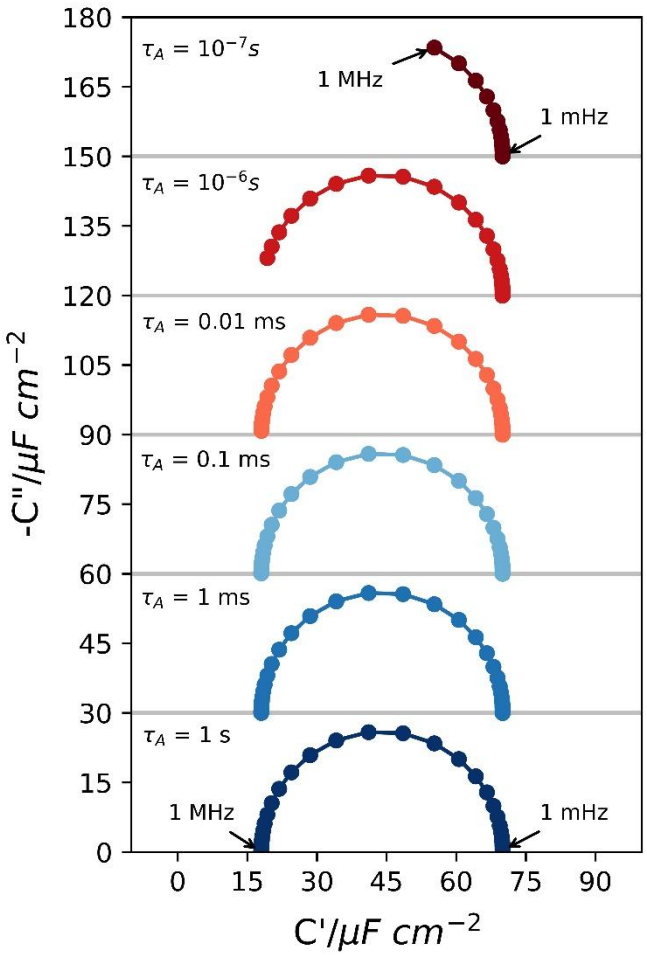


Rys. 20. Symulowane widma pojemności różniczkowej dla kontroli adsorpcyjnej, kontroli dyfuzyjnej (górne wykresy) i mieszanej (dolne wykresy). Widma po lewej stronie uzyskane zostały przed odjęciem R_e, a widma po prawej stronie po odjęciu R_e od danych impedancyjnych.

Kształty widm pojemności różniczkowej dla poszczególnych rodzajów kontroli, uzyskane przed odjęciem rezystancji elektrolitu różnią się znacznie od charakterystycznych kształtów widm pojemnościowych opisywanych w literaturze. Niezależnie od rodzaju kontroli, widma wykazują nieregularny kształt. Widmo ukazujące kontrolę adsorpcyjną i dyfuzyjną jest zniekształcone w obszarze wysokich częstotliwości. Ponadto wysokoczęstotliwościowy punkt przecięcia widm z osią części rzeczywistej znajduje się w okolicy początku układu współrzędnych, nie wyznacza zatem wartości C_{dl}. Położenie punktu przecięcia w obszarze niskich częstotliwości jest zgodne z jego położeniem po odjęciu R_e, wyznaczając wartość

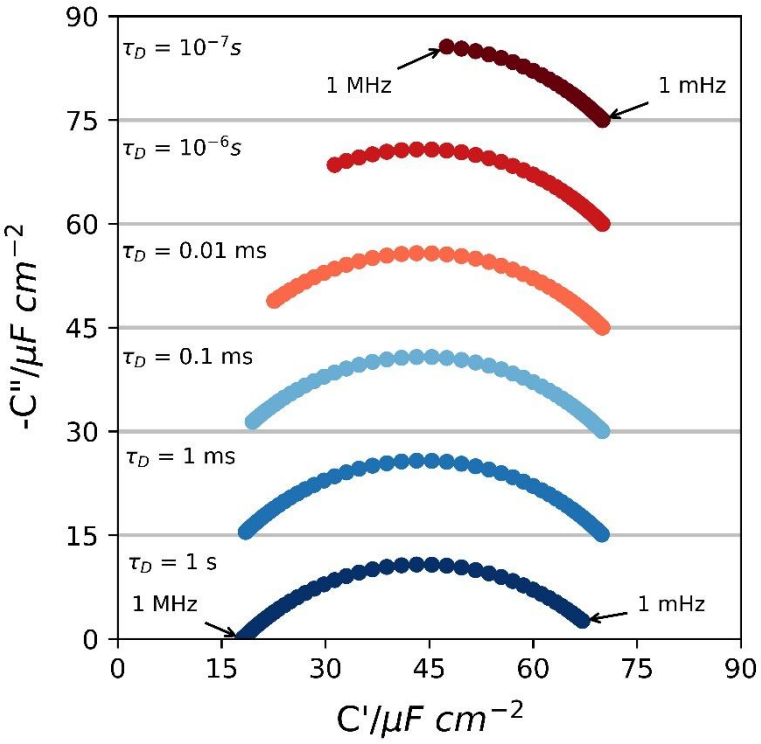
C_{total}, jednak średnica widma nie odpowiada wartości C_{ad}. Odjęcie R_e zmienia rozkład częstotliwościowy pojemności, powodując zmniejszenie średnicy widma i odsunięcie go od początku układu współrzędnych. Obserwowane są wyraźne zmiany kształtu widm, zwłaszcza w przypadku kontroli dyfuzyjnej lub dominującego udziału etapu dyfuzji w kontroli mieszanej. W przypadku kontroli adsorpcyjnej przekształceniu ulega przede wszystkim obszar wysokich częstotliwości, a uzyskane widmo formuje półokrąg. Gdy $\tau_D = \tau_A = 1\ \mathrm{ms}$ oraz, gdy $\tau_D = 1\ \mathrm{ms}$, $\tau_A = 0.1\ \mathrm{ms}$, widma pojemności różniczkowej przed odjęciem R_e mają bardzo zbliżony kształt, różniący się w niewielkim stopniu jedynie w obszarze wysokich częstotliwości. Po odjęciu R_e widma uwidaczniają tym większe spłaszczenie, im większy jest wpływ etapu dyfuzji na kinetykę procesu adsorpcji, tzn. im większa jest wartość τ_D względem τ_A. Niezależnie od rodzaju kontroli widma przecinają oś X w C_{dl} gdy $\omega \to \infty$ oraz w C_{total} gdy $\omega \to 0$.

Brak odjęcia R_e od danych impedancyjnych umożliwia wyznaczenie wyłącznie wartości C_{total}. Trafne określenie rodzaju kontroli jest możliwe jedynie dla kontroli adsorpcyjnej, dla której widmo ma najbardziej wyróżniający się kształt. W związku z tym, dalsze analizy kształtów widm pojemności różniczkowej prowadzone były zawsze po odjęciu R_e od impedancji układu, poprzez odjęcie Z' dla $\omega \to \infty$. Aby uwidocznić zmiany kształtów widm wraz ze zmianą kinetyki poszczególnych etapów procesu adsorpcji, przeanalizowano każdy z rodzajów kontroli dla różnych wartości czasów relaksacji. Widma odpowiadające kontroli adsorpcyjnej przedstawia Rys. 21.



Rys. 21. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli adsorpcyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji adsorpcji τ_A. Widma przesunięte są względem siebie na osi Y, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm.

Zmiana wartości czasu relaksacji adsorpcji wpływa na rozkład częstotliwości analizowanej pojemności. Jeśli etap adsorpcji jest bardzo szybki ($\tau_A = 10^{-7}$ s) wybrany zakres częstotliwości $1\,\mathrm{mHz} - 1\,\mathrm{MHz}$ nie pozwala na uzyskanie pełnego widma pojemnościowego w zakresie wysokich częstotliwości. Wraz ze zwiększaniem wartości τ_A, tj. zmniejszaniem szybkości etapu adsorpcji, wybrany zakres częstotliwości ujawniał pełniejszy kształt widma. Finalnie widmo przecina oś X w obszarze niskich i wysokich częstotliwości. Ponadto formowany jest półokrąg, którego kształt nie ulega zmianie niezależnie od wartości τ_A. Analogiczne analizy przeprowadzono dla procesu adsorpcji kontrolowanego przez etap dyfuzji cząsteczek. Uzyskane kształty widm pojemności różniczkowej przedstawiono na Rys. 22.

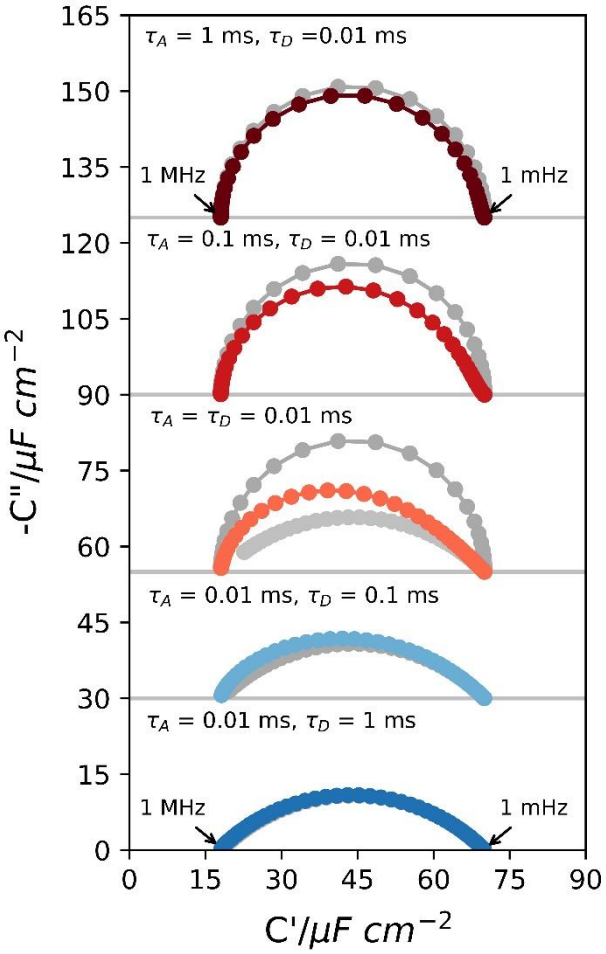


Rys. 22. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli dyfuzyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D. Widma przesunięte są względem siebie na osi Y, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm.

Podobnie jak w przypadku kontroli adsorpcyjnej, dla bardzo niskich wartości τ_D, odpowiadających szybkiemu procesowi dyfuzji, stosowany zakres częstotliwościowy nie pozwala na wykształcenie pełnego widma w zakresie wysokich częstotliwości. Wraz ze spadkiem szybkości dyfuzji widmo formuje coraz pełniejszy kształt, przecinając finalnie oś X w dwóch charakterystycznych punktach. Powolna dyfuzja (przy wysokich wartościach τ_D) ponownie powoduje brak wykształcenia pełnego widma pojemnościowego, jednakże w zakresie niskich częstotliwości. Niezależnie od szybkości dyfuzji, widmo pojemnościowe jest spłaszczone w całym zakresie częstotliwości, formując charakterystyczny łuk.

Kontrola mieszana, w zależności od stosunku obu czasów relaksacji, ujawnia bardziej złożone kształty widm pojemnościowych, co przedstawiono na Rys. 20, a także na Rys. 23. Rozważając w pierwszej kolejności kontrolę mieszaną z dominującym wpływem etapu adsorpcji można dostrzec, iż kształt widma zależy od stosunku τ_A/τ_D. Im większy jest ten stosunek, tym bardziej kształt widma przypomina widmo czystej kontroli adsorpcyjnej (dodatkowe widmo oznaczone szarymi punktami), niemal pokrywając się gdy $\tau_A = 1\ \text{ms}, \tau_D = 0.01\ \text{ms}$. Gdy stosunek $\tau_A/\tau_D = 10$, widmo wykazuje większy poziom

spłaszczenia, jednak w obszarze średnich i wysokich częstotliwości nadal kształtem przypomina półokrąg. W obszarze niskich częstotliwości widmo jest zniekształcone i wykazuje większe spłaszczenie, o kształcie zbliżonym do tego samego obszaru dla kontroli dyfuzyjnej. Porównanie kształtu tego widma z widmem przedstawionym na Rys. 20 dla $\tau_A = 1\ \mathrm{ms}, \tau_D = 0.1\ \mathrm{ms}$ wskazuje, iż o kształcie decyduje stosunek obu czasów relaksacji, a nie konkretny dobór ich wartości, ponieważ oba widma formują identyczny kształt w całym zakresie częstotliwości.



Rys. 23. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli mieszanej dla różnych kombinacji wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D oraz adsorpcji τ_A. Do każdego widma reprezentującego kontrolę mieszaną dodano widmo kontroli dyfuzyjnej/adsorpcyjnej dla wartości czasu relaksacji równej etapowi o dominującym wpływie na kinetykę adsorpcji.

Analogiczna sytuacja występuje, gdy szybkość procesu adsorpcji kontrolowana jest szybkością dyfuzji cząsteczek. W tym wypadku o kształcie widma decyduje stosunek τ_D/τ_A. Gdy różnica pomiędzy czasami relaksacji wynosi dwa rzędy wielkości, widmo pojemnościowe pokrywa się niemal całkowicie z widmem dla czystej kontroli dyfuzyjnej.

Przy $10-$krotnej różnicy czasów widmo pojemnościowe jest spłaszczone, jednak w mniejszym stopniu niż widmo dla czystej kontroli. Ponownie, wpływ na kształt widma ma stosunek τ_D/τ_A, a nie konkretne wartości czasów relaksacji, co potwierdza kształt widma na Rys. 20 dla $\tau_D = 1\ \mathrm{ms}, \tau_A = 0.1\ \mathrm{ms}$. Najsilniejsze zniekształcenie widma obserwowane jest gdy $\tau_A = \tau_D$. Kształt ten odpowiada opisom literaturowym odnoszącym się do kontroli mieszanej. W zakresie wysokich częstotliwości ujawnia się wpływ etapu adsorpcji – widmo kształtem przypomina półokrąg. W zakresie niskich częstotliwości dominuje odpowiedź związana z dyfuzją cząsteczek, gdyż widmo wykazuje spłaszczenie charakterystyczne dla kontroli dyfuzyjnej. Ponownie kształt widma nie zależy od konkretnych wartości obu czasów relaksacji, a od stosunku ich wartości.

4.1.3. Symulacja widm gęstości ładunku

Kształty wyznaczonych widm pojemności różniczkowej odpowiadają kształtom literaturowym dla każdego z rozważanych rodzajów kontroli, potwierdzając poprawność wykonanych obliczeń. Kolejnym etapem jest więc wyznaczenie widm gęstości ładunku wykorzystując zależność ładunku od pojemności różniczkowej. Dla doskonale polaryzowalnej elektrody, na której adsorbuje się neutralna substancja organiczna, gęstość ładunku powierzchniowego zależy od potencjału elektrody i nadmiaru powierzchniowego:

$$\sigma = \sigma(E, \Gamma) \tag{24}$$

Zmiana ładunku jest więc opisana równaniem:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_\Gamma dE + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right)_E d\Gamma \tag{25}$$

Szybkość adsorpcji (V_a) również zależy od potencjału elektrody i nadmiaru powierzchniowego:

$$V_a = V_a(E, \Gamma)$$

$$dV_a = \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma dE + \left(\frac{\partial V_a}{\partial\Gamma}\right)_E d\Gamma \tag{26}$$

i może być opisana jako zmiana nadmiaru powierzchniowego w czasie:

$$dV_a = \frac{d\Gamma}{dt} = j\omega\, d\Gamma \tag{27}$$

W zależności od rodzaju kontroli, szybkość adsorpcji jest ograniczana przez szybkość dyfuzji cząsteczek lub przez szybkość adsorpcji cząsteczek na powierzchni elektrody. W przypadku rozważanej czystej kontroli adsorpcyjnej, szybkość adsorpcji jest związana z τ_A:

$$-\left(\frac{\partial V_a}{\partial \Gamma}\right)_E = \frac{1}{\tau_A} \tag{28}$$

Podstawiając równanie (27) do równania (26) uzyskujemy:

$$j\omega\, d\Gamma - \left(\frac{\partial V_a}{\partial \Gamma}\right)_E d\Gamma = \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma dE$$

Podstawiając dalej zależność (28) uzyskujemy:

$$d\Gamma = \frac{\tau_A \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma}{(1 + j\omega\tau_A)}\, dE \tag{29}$$

Podstawiając kolejno równanie (29) do równania (25) uzyskujemy finalnie:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\Gamma dE + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_E \frac{\tau_A \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma}{(1 + j\omega\tau_A)}\, dE \tag{30}$$

Wyznaczona zależność składa się więc z dwóch części. Pierwsza z części jest niezależna od częstotliwości i opisuje zmianę gęstości ładunku spowodowaną bezpośrednio zmianą potencjału elektrody. Druga część równania zależy od częstotliwości i opisuje zmianę ładunku wywołaną zmianą nadmiaru powierzchniowego. Mnożąc część równania zależną od częstotliwości przez $(1 - j\omega\tau_A)$ uzyskujemy:

$$d\sigma(\omega) = \frac{\tau_A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_E \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma dE - j\omega{\tau_A}^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_E \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma dE}{1 + \omega^2{\tau_A}^2}$$

Po uwzględnieniu pierwszej części równania (30) uzyskujemy równanie opisujące część rzeczywistą $d\sigma$:

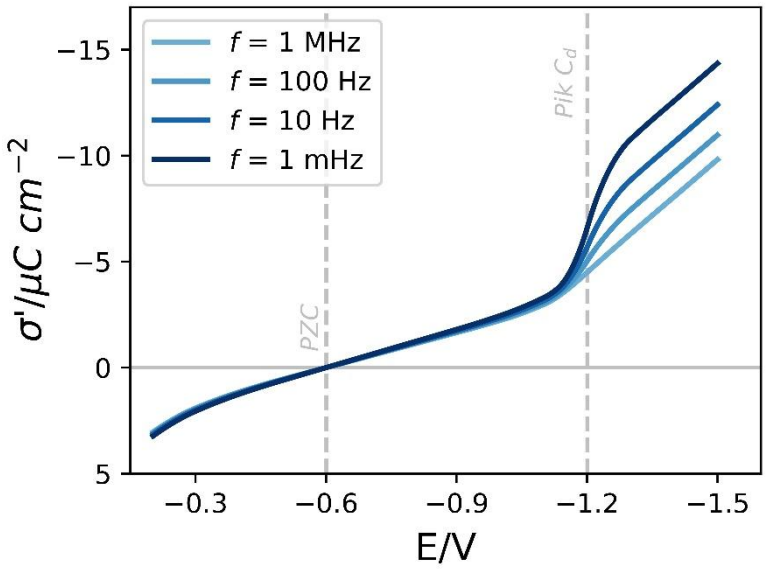
$$d\sigma'(\omega) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\Gamma dE + \frac{\tau_A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_E \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma}{1 + \omega^2{\tau_A}^2}\, dE \tag{31}$$

oraz część urojoną $d\sigma$:

$$d\sigma''(\omega) = \frac{\omega{\tau_A}^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_E \left(\frac{\partial V_a}{\partial E}\right)_\Gamma}{1 + \omega^2{\tau_A}^2}\, dE \tag{32}$$

Podzielenie uzyskanych zależności przez $\mathrm{d}E$ prowadzi do równań opisujących część rzeczywistą i urojoną pojemności różniczkowej zgodnie z równaniem (2), zgodnych z równaniami, które wyprowadził Frumkin i Melik-Gaikazyan[50,54]. Gdy kinetyka adsorpcji zależy od szybkości dyfuzji cząsteczek, w równaniach należy uwzględnić τ_D, zgodnie ze wskazanymi publikacjami.

Znając zależność ładunku od pojemności różniczkowej, wyrażoną w równaniu (2), ładunek wyznacza się poprzez całkowanie krzywych pojemnościowych, czyli zależności pojemności od potencjału elektrody. Pierwotnym założeniem związanym z wyznaczaniem ładunku elektrody było przeprowadzenie analizy wielomianowej krzywych $C_d - E$, zgodnie z procedurą opisaną w jednej ze współautorskich publikacji[112]. Analiza wielomianowa polega na dopasowaniu odpowiedniego zestawu wielomianów, który najlepiej opisuje spektrogramy impedancyjne czy pojemnościowe. Dla każdej zmierzonej częstotliwości wyznaczane są dwa wielomiany: jeden z nich opisuje część rzeczywistą analizowanej wielkości, natomiast drugi część urojoną. Zaletą stosowania analizy wielomianowej jest możliwość odtworzenia pełnych widm w analizowanym zakresie zmiennej niezależnej, np. potencjału czy czasu. Ponadto na poprawnie dopasowanych wielomianach można wykonać operacje matematyczne, ujawniające dodatkowe informacje o analizowanym układzie, np. różniczkowanie, dzielenie, czy całkowanie. Z tego względu podjęto próbę zastosowania analizy wielomianowej w celu wyznaczenia wielomianów dopasowanych do krzywych $C_d - E$, dla części rzeczywistej i urojonej pojemności, osobno dla każdej częstotliwości. Następnym krokiem było całkowanie wyznaczonych wielomianów, z których następnie obliczano część rzeczywistą i urojoną ładunku. Podjęte próby szybko ujawniły problemy związane z analizą wielomianową w rozpatrywanych układach. W tym wypadku, krzywe $C_d - E$ formują wyraźne piki pojemnościowe, które znacząco utrudniały dopasowanie wielomianu, wymuszając stosowanie coraz wyższych stopni wielomianu. Prowadziło to finalnie do zjawiska nadmiernego dopasowania (ang. *overfitting*) i widocznie niskiej jakości dopasowania wielomianów. W związku z tym, do wyznaczenia krzywych ładunkowych wykorzystano całkowanie numeryczne metodą trapezów, uwzględniając stosowanie wąskiego kroku potencjałowego w trakcie polaryzacji elektrody, wynoszącego $2.4\ \mathrm{mV}$.

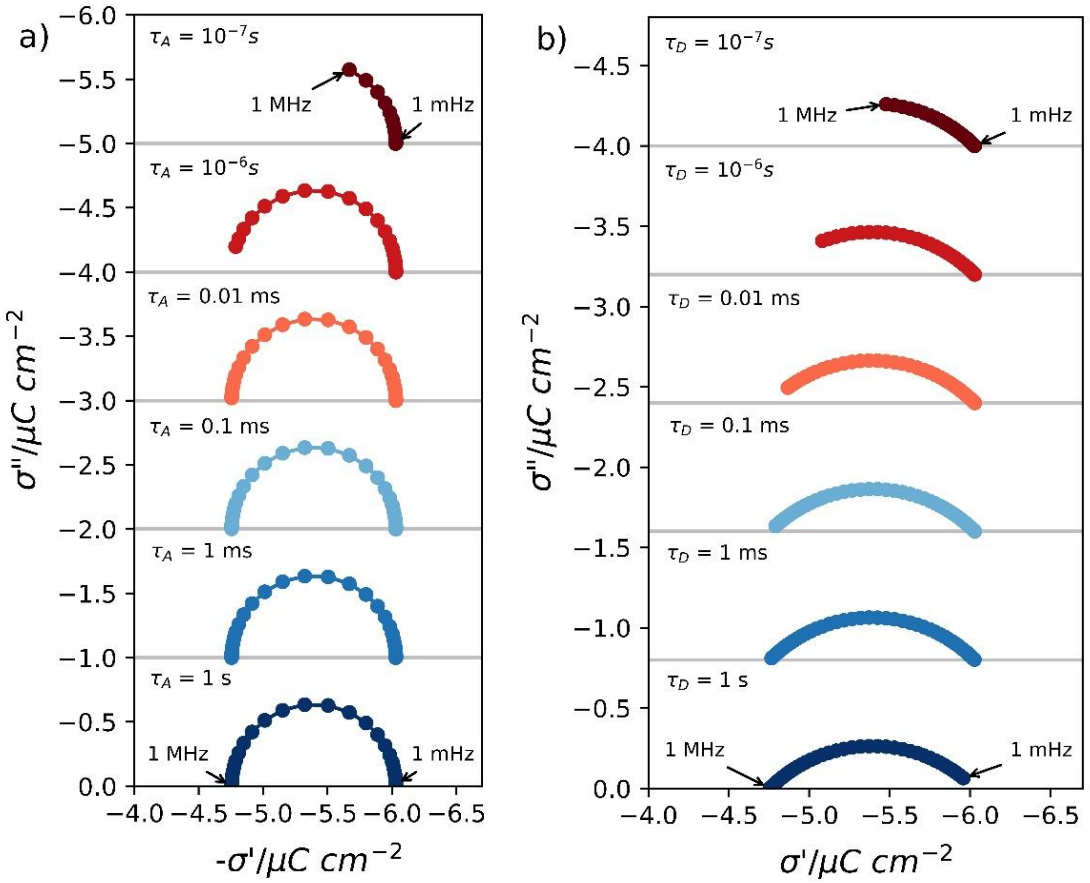


Rys. 24. Krzywe części rzeczywistej ładunku uzyskane w roztworze $1\mathrm{M\ KCl} + 5\ \mathrm{mM}$ heksanolu obejmujące obszar EDL oraz obszar katodowego piku adsorpcyjno-desorpcyjnego, uzyskane w wyniku całkowania krzywych pojemnościowych odtworzonych z danych literaturowych[22].

Całkowanie numeryczne prowadzone jest osobno dla każdej częstotliwości z analizowanego zakresu, odpowiednio dla części rzeczywistej i urojonej pojemności, zatem całkowane są krzywe $\mathrm{C_f'} - \mathrm{E}$ oraz $\mathrm{C_f''} - \mathrm{E}$. Wynikiem całkowania jest analogiczny zestaw krzywych ładunkowych dla części rzeczywistej i urojonej ładunku dla każdej analizowanej częstotliwości: $\sigma_\mathrm{f}' - \mathrm{E}$ oraz $\sigma_\mathrm{f}'' - \mathrm{E}$. Krzywe wyznaczone dla części rzeczywistej ładunku, po całkowaniu literaturowych krzywych $\mathrm{C_d} - \mathrm{E}$ (Rys. 16) zostały przedstawione na Rys. 24. Uzyskany zestaw krzywych ładunkowych dla części rzeczywistej, i oddzielny zestaw krzywych dla części urojonej, jest następnie transponowany, ujawniając wartości σ' i σ'' dla określonego potencjału i wszystkich analizowanych częstotliwości, formując finalnie widma ładunkowe w funkcji potencjału elektrody.

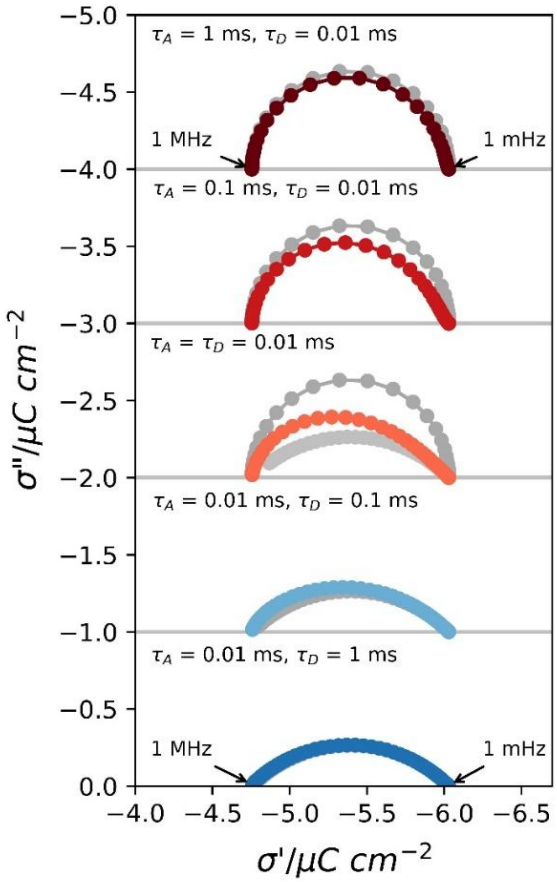
Opisaną procedurę zastosowano dla trzech rozważanych rodzajów kontroli procesu adsorpcji, uwzględniając identyczne kombinacje czasu relaksacji adsorpcji i dyfuzji, jak w przypadku analizy kształtów widm pojemności różniczkowej. Widma ładunkowe zwizualizowano po podjęciu $\mathrm{R_e}$ dla tego samego potencjału elektrody, w którym analizowano widma pojemnościowe, tzn. dla potencjału maksimum katodowego piku pojemnościowego. Uzyskane w ten sposób widma ładunkowe odpowiadają kształtem widmom pojemności różniczkowej dla każdego rozważanego rodzaju kontroli. Widma formują półokrąg charakterystyczny dla czystej kontroli adsorpcyjnej (Rys. 25a). Ponownie, gdy etap adsorpcji jest bardzo szybki ($\tau_\mathrm{A} = 10^{-7}\ \mathrm{s}$) wybrany zakres częstotliwości nie

pozwala na uzyskanie pełnego widma. Gdy o kinetyce procesu adsorpcji decyduje szybkość dyfuzji cząsteczek (Rys. 25b), widma formują łuk, który jest niepełny w zakresie wysokich częstotliwości w przypadku szybkiego etapu dyfuzji, bądź w zakresie niskich częstotliwości, gdy dyfuzja jest powolna ($\tau_D = 1$ s).



Rys. 25. Zestawienie symulowanych widm gęstości ładunku odpowiadających a) kontroli adsorpcyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji adsorpcji τ_A b) kontroli dyfuzyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D.

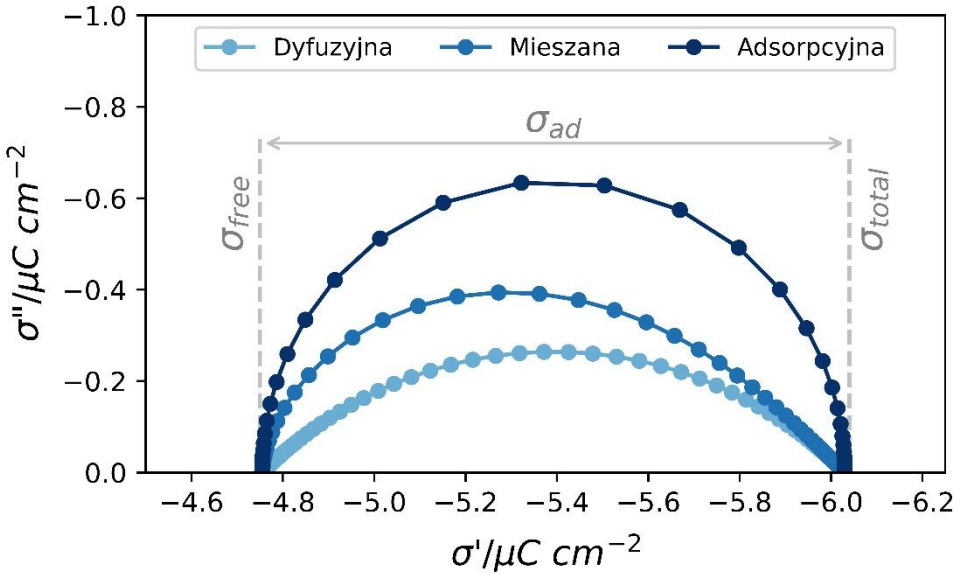
Kontrola mieszana ujawnia kształty silnie zależne od stosunku obu czasów relaksacji. Jeśli różnica pomiędzy nimi wynosi dwa rzędy wielkości, widma ładunkowe wykazują jedynie niewielkie odchylenie od widm odpowiadających czystej kontroli adsorpcyjnej/dyfuzyjnej o takiej samej wartości danego czasu relaksacji. Najbardziej złożony kształt występuje w przypadku kontroli mieszanej, gdy oba czasy relaksacji wykazują równe wartości (Rys. 26). W zakresie wysokich częstotliwości kształt jest zbliżony do półokręgu, natomiast w zakresie niskich częstotliwości ujawnia się dominujący wpływ etapu dyfuzji. Uzyskane wyniki ujawniają zatem możliwość zastosowania analizy kształtu widm ładunkowych do określenia rodzaju kontroli procesu adsorpcji.



Rys. 26. Zestawienie symulowanych widm gęstości ładunku odpowiadających kontroli mieszanej dla różnych kombinacji wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D oraz adsorpcji τ_A. Do każdego widma reprezentującego kontrolę mieszaną dodano widmo kontroli dyfuzyjnej/adsorpcyjnej dla wartości czasu relaksacji równej etapowi o dominującym wpływie na kinetykę adsorpcji.

Niezależnie od etapu kontrolującego proces adsorpcji, widma ładunkowe przecinają oś części rzeczywistej w dwóch punktach. Widma ładunkowe wyznaczają więc trzy rodzaje ładunku, zgodnie z Rys. 27. Punkt przecięcia w obszarze wysokich częstotliwości wyznacza ładunek swobodny σ_{free}, związany z pojemnością EDL. Gdy $\omega \to 0$ punkt przecięcia widma z osią X wyznacza całkowity mierzony ładunek σ_{total}. Ładunek generowany przez procesy pseudopojemnościowe σ_{ad} stanowi więc średnicę widma ładunkowego. Zatem już na etapie analizy widma ładunkowego istnieje możliwość jednoznacznego odróżnienia ładunku gromadzonego w EDL od ładunku mającego źródło w procesach pseudopojemnościowych, a także możliwość przeprowadzenia niezależnej analizy każdego z ładunków w funkcji potencjału elektrody. Wyznaczenie zmian σ_{free} w trakcie polaryzacji zapewnia informacje na temat ładowania powierzchni elektrody w określonych warunkach. Ładunek ten, wskazując na stan naładowania elektrody, determinuje jednocześnie rodzaj oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy elektrodą,

a jonami w warstwie dyfuzyjnej, co jest szczególnie kluczowe w badaniach kinetyki reakcji katalitycznych.

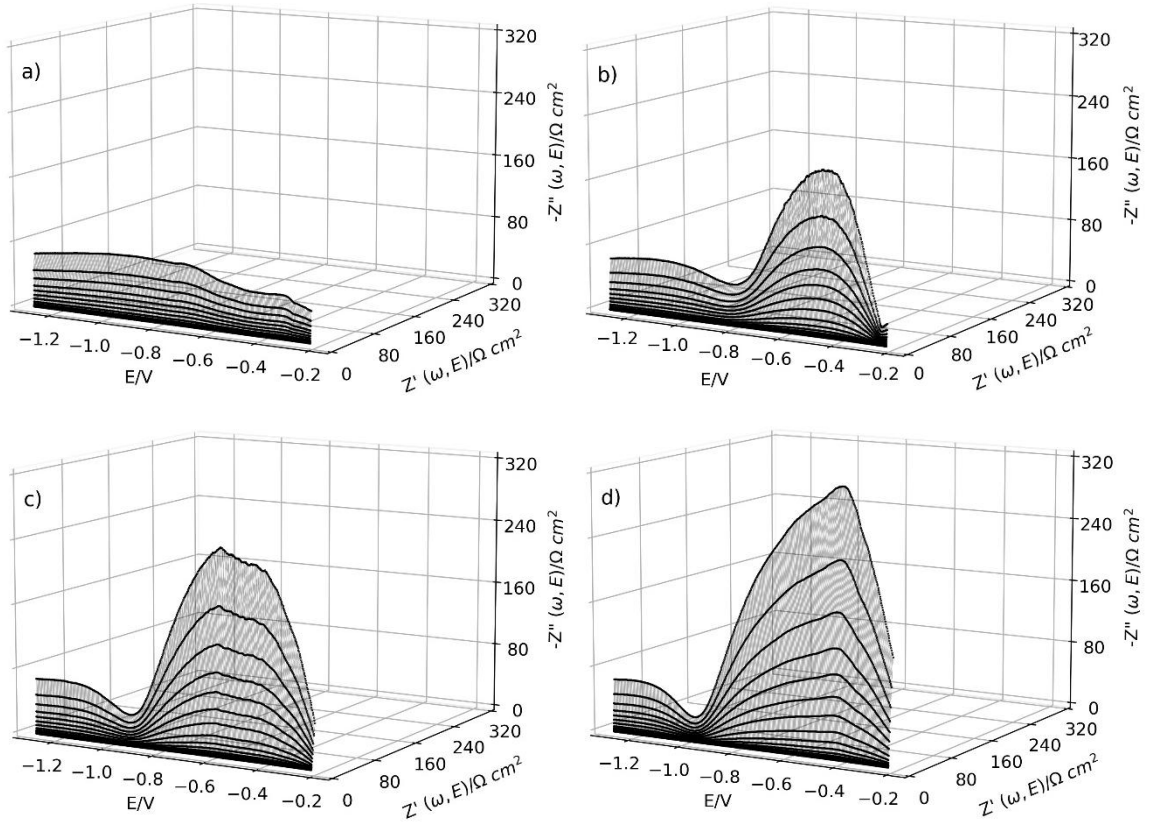


Rys. 27. Widma ładunkowe przedstawiające trzy rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę dyfuzyjną, mieszaną i adsorpcyjną wraz z charakterystycznymi punktami przecięcia widma z osią części rzeczywistej.

4.2. Kinetyka adsorpcji heksanolu

4.2.1. Impedancja elektrody

Badania kinetyki adsorpcji heksanolu na elektrodzie rtęciowej prowadzono z wykorzystaniem techniki DEIS w roztworze $1\ \mathrm{M}$ chlorku potasu zawierającego $0, 2, 5$ oraz $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu, zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 3.2.1. Najniższa mierzona częstotliwość w paczce wynosiła $23\ \mathrm{Hz}$, jednakże w dalszej analizie pojemności różniczkowej i ładunkowej wykorzystywany zakres częstotliwości ograniczał się do $113\ \mathrm{Hz}$. Wszelkie prezentowane wyniki są więc ograniczone do tej częstotliwości. Wynikiem pomiaru są spektrogramy impedancyjne, przedstawiające globalne zmiany impedancji w trakcie polaryzacji elektrody rtęciowej przedstawione na Rys. 28.

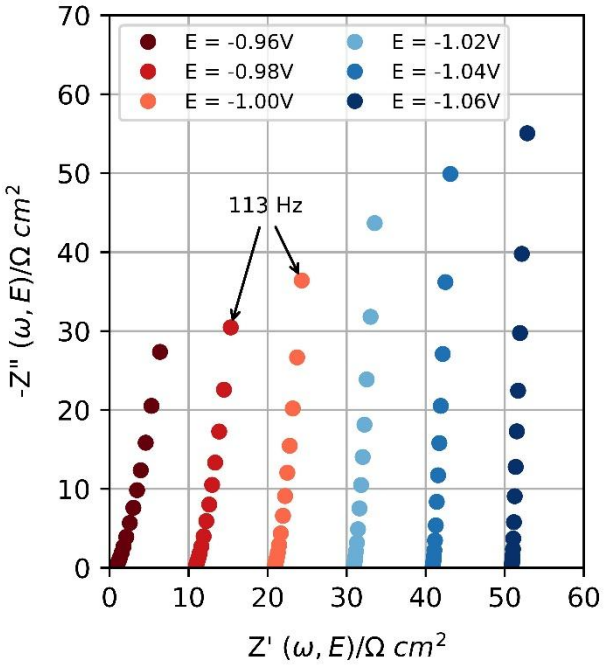


Rys. 28. Spektrogramy impedancyjne elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M}$ KCl zawierającym a) $0\ \mathrm{mM}$ b) $2\ \mathrm{mM}$ c) $5\ \mathrm{mM}$ d) $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu.

Impedancja zmierzona w roztworze podstawowym zależy w niewielkim stopniu od potencjału elektrody. Dodatek heksanolu do roztworu chlorku potasu powoduje znaczny wzrost impedancji elektrody, związany z adsorpcją heksanolu na powierzchni kropli rtęci. Polaryzacja katodowa elektrody od potencjału $-0.2\ \mathrm{V}$ powoduje wzrost impedancji

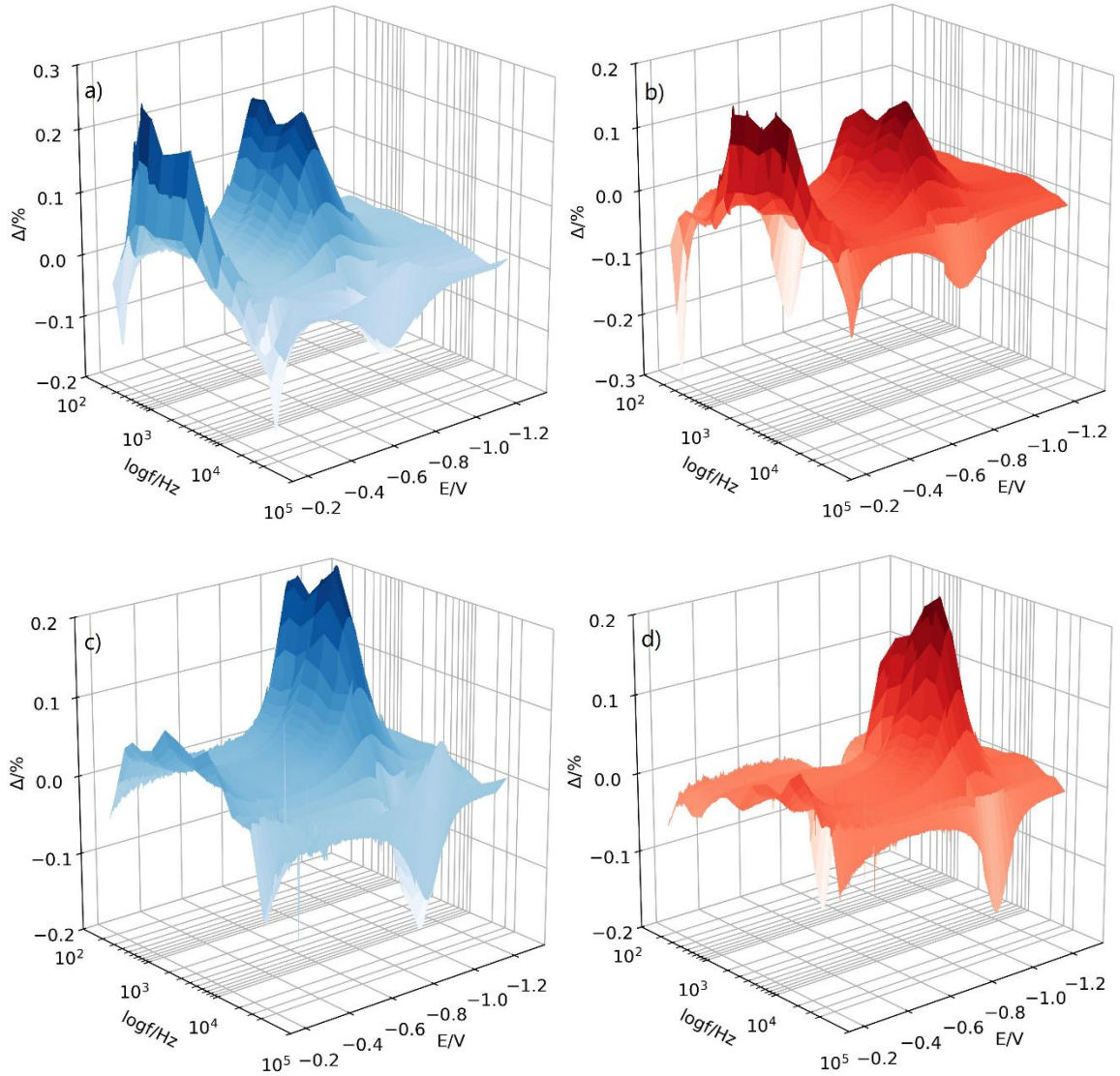
elektrody, formując szeroki pik impedancyjny, tym szerszy i wyższy, im większe jest stężenie heksanolu w roztworze. Po osiągnięciu maksimum piku, dalsza polaryzacja powoduje spadek impedancji, która formuje wyraźne minimum, ponownie tym głębsze, im większe jest stężenie heksanolu. Wraz z dalszym obniżaniem potencjału elektrody, impedancja ponownie wzrasta, osiągając wartości odpowiadające impedancji uzyskanej w roztworze podstawowym, niezależnie od stężenia heksanolu w roztworze. W roztworze zawierającym $2\,\mathrm{mM}$ heksanolu występuje dodatkowe minimum impedancyjne w $-0.24\,\mathrm{V}$, nieobecne w pozostałych roztworach.

Aby zaobserwować kształt poszczególnych widm impedancyjnych, wyselekcjonowano kilka widm dla różnych potencjałów elektrody z okolicy minimum impedancyjnego roztworu zawierającego $10\,\mathrm{mM}$ heksanolu, ze względu na największe zmiany impedancji wraz z polaryzacją elektrody (Rys. 29). Wybrane widma impedancyjne podkreślają szybki wzrost części urojonej impedancji wraz z polaryzacją katodową elektrody. Widma impedancyjne uzyskane w $-0.96\,\mathrm{V}$, $-0.98\,\mathrm{V}$ oraz $-1.00\,\mathrm{V}$ wykazują zbliżony kształt, zgodny z kształtem symulowanego widma impedancyjnego dla czystej kontroli dyfuzyjnej ($\tau_D \sim 1\,\mathrm{ms} - 0.1\,\mathrm{ms}$) bądź kontroli mieszanej z dominującym wpływem etapu dyfuzji (Rys. 18 i Rys. 19). Widma uzyskane w niższych potencjałach ujawniają typowy charakter pojemnościowy w zakresie niskich częstotliwości. Kształt widm wskazuje na prawdopodobne występowanie dominującego wpływu etapu adsorpcji cząsteczek heksanolu na kinetykę całego procesu adsorpcji.



Rys. 29. Porównanie widm impedancyjnych uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody przed odjęciem R_e. Widma impedancyjne są przesunięte względem siebie o $+10\ \Omega\mathrm{cm}^2$ aby uwidocznić zmiany kształtów widm.

Dane impedancyjne poddano analizie $\mathrm{K-K}$, aby zweryfikować spełnienie warunków liniowości i stacjonarności pomiarów impedancyjnych. Każde z widm impedancyjnych zweryfikowano metodą $\mathrm{Lin-KK}$, którą opisał Schönleber i in.[113]. Metoda ta polega na walidacji impedancji na podstawie jej odtwarzalności za pomocą obwodu równoważnego, zgodnego z modelem KK. Odtwarzalność widma impedancyjnego jest więc określana za pomocą tzw. *residual errors*, opisanych oddzielnie dla części rzeczywistej i urojonej impedancji, oznaczonych jako Δ. Przedstawione na Rys. 30 spektrogramy uwidaczniają obszar względnie wysokich wartości Δ, znajdujący się w okolicy minimum impedancyjnego w poszczególnych roztworach. W przypadku spektrogramów Δ uzyskanych w roztworze zawierającym $2\ \mathrm{mM}$ heksanolu widoczne są dwa obszary wzrostu wartości Δ, ze względu na występowanie dodatkowego, wyraźnego minimum impedancyjnego. Wartości uzyskane w roztworze zawierającym $5\ \mathrm{mM}$ wykazały analogiczne zależności do wyników uzyskanych w roztworze o największym stężeniu heksanolu. W każdym przypadku wartości nie przekroczyły jednak $0.2\ \%$, potwierdzając spełnienie wymaganych warunków.



Rys. 30. Spektrogramy zmian Δ, odpowiadających różnicy pomiędzy przewidywaną i mierzoną wartością impedancji zgodnie z metodą Lin-KK, uzyskane w roztworze 1 M KCl zawierającym 2 mM heksanolu dla części a) rzeczywistej b) urojonej oraz w roztworze zawierającym 10 mM heksanolu dla części c) rzeczywistej d) urojonej.

4.2.2. Analiza obwodem zastępczym

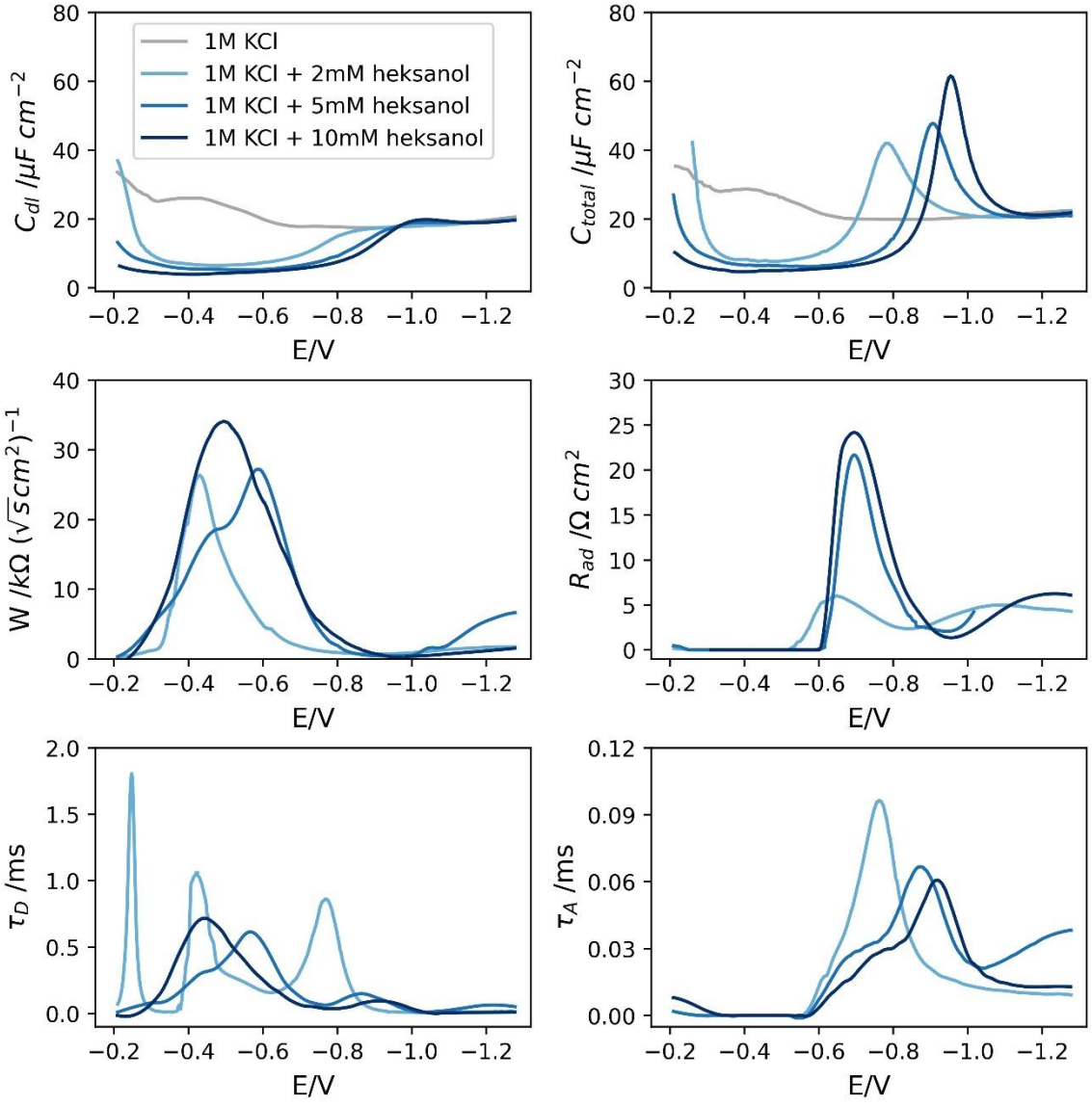
W trakcie każdego pomiaru impedancyjnego uzyskano ponad 1000 widm impedancyjnych, co umożliwiło szczegółowe zbadanie zmian parametrów układu w wyniku polaryzacji elektrody. Uzyskane spektrogramy impedancyjne poddano analizie obwodem FMG uwzględniającym kontrolę mieszaną, czyli zawierającym zarówno rezystancję adsorpcji, jak i impedancję Warburga (Rys. 6a). Jakość dopasowania obwodu wyrażona parametrem χ^2, była najlepsza w obszarze pików adsorpcyjno-desorpcyjnych i wzrastała wraz ze wzrostem stężenia alkoholu w roztworze osiągając kolejno $9 \cdot 10^{-5}$,

$6 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$. W obszarze minimum pojemnościowego wartość χ^2 oscylowała wokół $2 \cdot 10^{-4}$.

Analiza obwodem FMG, ujawniając zmiany $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$ w trakcie polaryzacji próbki, wyznaczyła jednocześnie krzywe pojemnościowe (Rys. 31). Dodanie heksanolu do roztworu chlorku potasu powoduje znaczy spadek pojemności $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$ w potencjałach od ok. $-0.3\ \mathrm{V}$ do ok. $-0.7\ \mathrm{V}$, który jest skutkiem wyparcia wody z powierzchni elektrody i zastąpienia jej cząsteczkami alkoholu. Heksanol wykazuje znacznie niższą wartość przenikalności elektrycznej niż woda (13.3 w $25\ °\mathrm{C}$[114]), a ze względu na rozmiar cząsteczki, powoduje dodatkowo zwiększenie grubości EDL. Zmniejszenie pojemności jest więc wypadkową obu cech heksanolu, a obszar minimum pojemności bezpośrednio obrazuje zakres potencjałowy jego adsorpcji. Ze względu na konkurencyjną adsorpcję wody i heksanolu, obszar ten jednocześnie wskazuje na zakres potencjałowy, w którym woda jest słabo związana z powierzchnią, w związku ze zmianą ułożenia cząsteczki wody z pozycji skierowanej wodorem/tlenem w kierunku elektrody w okolicach PZC. Obszar minimum pojemnościowego jest tym szerszy, a wartości zarówno $\mathrm{C_{dl}}$, jak i $\mathrm{C_{total}}$ osiągają tym niższe wartości, im większe jest stężenie heksanolu w roztworze, zgodnie z literaturą. Wynika to z większego stopnia pokrycia elektrody przez cząsteczki heksanolu, a zatem zastąpienie większej ilości cząsteczek wody, powodując dalsze zmniejszanie pojemności. Polaryzacja elektrody w którymkolwiek z kierunków powoduje desorpcję heksanolu, w wyniku coraz silniejszego wiązania się wody z powierzchnią elektrody. Przeprowadzona polaryzacja katodowa ujawnia znaczny wzrost $\mathrm{C_{total}}$, wynikający z silnego wzrostu pseudopojemności generowanej w trakcie desorpcji heksanolu z powierzchni elektrody, formującej piki katodowe w $-0.79\ \mathrm{V}$, $-0.91\ \mathrm{V}$ oraz $-0.96\ \mathrm{V}$ odpowiednio w roztworach zawierających $2,5$ oraz $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. Wraz ze wzrostem stężenia alkoholu pik katodowy jest wyższy i węższy oraz ulega przesunięciu w kierunku ujemnych potencjałów. Pojemność EDL także wzrasta w trakcie polaryzacji elektrody, osiągając wartość odpowiadającą pojemności uzyskanej w roztworze podstawowym. Po przekroczeniu ok. $-1.1\ \mathrm{V}$ desorpcja heksanolu jest zakończona, a wartości pojemności są zgodne z wartościami zmierzonymi w roztworze podstawowym.

Rtęć jest elektrodą doskonale polaryzowalną, zatem możliwe jest wyznaczenie położenia PZC poprzez wyznaczenie minimum na krzywych $\mathrm{C_{dl}} - \mathrm{E}$[25]. Wartość PZC

w $1\ \mathrm{M\ KCl}$ przyjęto jako $-0.55\ \mathrm{V}$ na bazie danych literaturowych dla tego samego stężenia roztworu[115]. Wartości PZC odczytane z minimum krzywych $\mathrm{C_{dl}} - \mathrm{E}$ dla roztworów zawierających $2,\ 5$ oraz $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu wynoszą odpowiednio $-0.48,\ -0.44$ oraz $-0.41\ \mathrm{V}$. Wzrost stężenia alkoholu powoduje zatem przesunięcie PZC w kierunku dodatnich potencjałów. Wynika to ze zmiany momentu elektrycznego warstwy powierzchniowej w związku z zastąpieniem dipoli wodnych przez cząsteczki heksanolu, zwróconego łańcuchem węglowym w kierunku granicy faz[22].



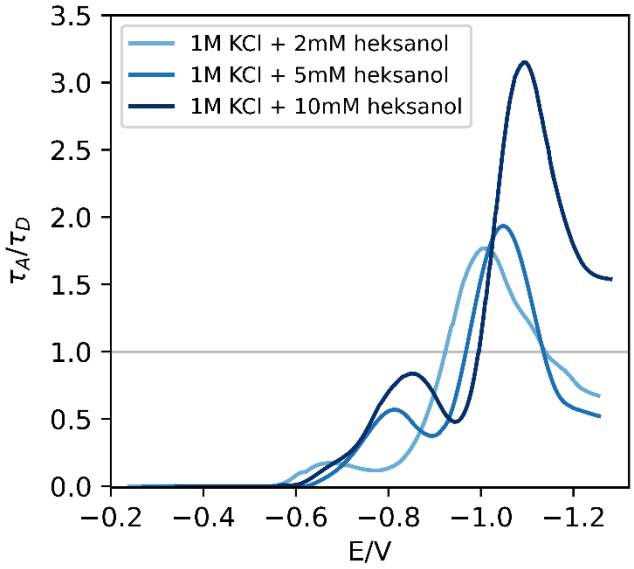
Rys. 31. Zmiana parametrów obwodu FMG w trakcie polaryzacji elektrody rtęciowej w każdym badanym roztworze. Czas relaksacji adsorpcji wyznaczono jako $\tau_A = C_{ad}R_{ad}$, natomiast czas relaksacji dyfuzji jako $\tau_D = {C_{ad}}^2W^2$.

Parametr Warburga W wykazuje odwrotne od pojemności różniczkowej zmiany wraz ze zmianą potencjału elektrody, ujawniając piki w zakresie potencjałowym, odpowiadającym minimum pojemnościowemu. W obszarze tym powierzchnia elektrody pokryta jest zaadsorbowanymi cząsteczkami heksanolu, zatem obecność pików W wskazuje na utrudnioną dyfuzję alkoholu z objętości roztworu do elektrody. Szerokość piku W jest tym większa, im szerszy jest potencjałowy zakres adsorpcji heksanolu. Maksymalna wartość parametru Warburga jest zbliżona w roztworach zawierających 2 i $5\ \mathrm{mM}$ heksanolu osiągając odpowiednio 25.1 oraz $26.3\ \mathrm{k\Omega/(\sqrt{s}\ cm^2)}$, po czym wzrasta do $35.4\ \mathrm{k\Omega/(\sqrt{s}\ cm^2)}$ w roztworze zawierającym $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. Opory dyfuzji zaczynają widocznie spadać, kiedy rozpoczyna się relaksacja zaadsorbowanych cząsteczek alkoholu. Wartości R_{ad} również ujawniają obecność wyraźnych pików, przesuniętych względem pików C_{total} w kierunku dodatnich potencjałów. Rezystancja wzrasta więc tuż przed rozpoczęciem desorpcji alkoholu, osiągając maksymalne wartości w potencjałach $-0.65, -0.70$ oraz $-0.69\ \mathrm{V}$ w roztworach zawierających 2, 5 oraz $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. Rezystancja uzyskana w roztworze zawierającym $2\ \mathrm{mM}$ heksanolu znacznie odbiega od wartości uzyskanych w pozostałych roztworach, co może wynikać z niskiego stopnia pokrycia elektrody w tym roztworze. Wraz z dalszą polaryzacją katodową elektrody, piki R_{ad} zaczynają zanikać. Jednocześnie formują się piki C_{total} w związku z rozpoczęciem desorpcji heksanolu.

Kolejne dwa parametry są kluczowe w ustaleniu rodzaju kontroli procesu adsorpcji heksanolu w badanym zakresie potencjałów. Oba czasy relaksacji obliczono z wartości parametrów uzyskanych na drodze analizy obwodem zastępczym. Czas relaksacji dyfuzji wyznaczono jako $\tau_D = {C_{ad}}^2 W^2$, a zmiany jego wartości wraz z polaryzacją elektrody ujawniają najbardziej złożone zależności. Wyróżnić można dwa obszary, w których formowane są piki τ_D: pierwszy pik występuje w obszarze odpowiadającym minimum pojemnościowemu, a drugi pik pojawia się w potencjale odpowiadającym pikowi desorpcyjnemu. Piki występujące w obszarze minimum pojemnościowego są wyższe niż piki w obszarze pików desorpcyjnych, zatem szybkość dyfuzji cząsteczek zmienia się wraz z różnymi etapami polaryzacji elektrody, osiągając najmniejszą wartość w obszarze adsorpcji heksanolu. Roztwór o najmniejszym stężeniu heksanolu wykazuje również

najmniejszą szybkość dyfuzji oraz ujawnia obecność dodatkowego, najwyższego piku związanego z pojemnościowym pikiem anodowym.

Czas relaksacji adsorpcji wyznaczono zgodnie z równaniem $\tau_A = C_{ad}R_{ad}$, a jego zależność od potencjału elektrody ujawnia obecność pików o malejącej wysokości wraz ze wzrostem stężenia heksanolu. Piki τ_A występują w potencjałach zgodnych z potencjałami pików C_{total}, z wyjątkiem roztworu zawierającego $2\,mM$ heksanolu. W tym roztworze pik τ_A jest przesunięty względem piku C_{total} w kierunku dodatnich potencjałów o $20\,mV$, co wynika z położenia piku R_{ad} w tym roztworze. Najwyższy pik uzyskany w roztworze o najmniejszym stężeniu alkoholu, wskazuje, iż szybkość desorpcji jest najwolniejsza w tym roztworze. Wzrost szybkości desorpcji wraz ze wzrostem stężenia alkoholu jest potwierdzony także przez zmianę kształtu pików C_{total} na wyższe i węższe. Określenie etapu determinującego kinetykę procesu adsorpcji możliwe jest dzięki wyznaczeniu stosunku obu czasów relaksacji. Aby zobrazować zmianę etapu kontrolującego adsorpcję heksanolu wyznaczono stosunek τ_A/τ_D i przedstawiono na Rys. 32.



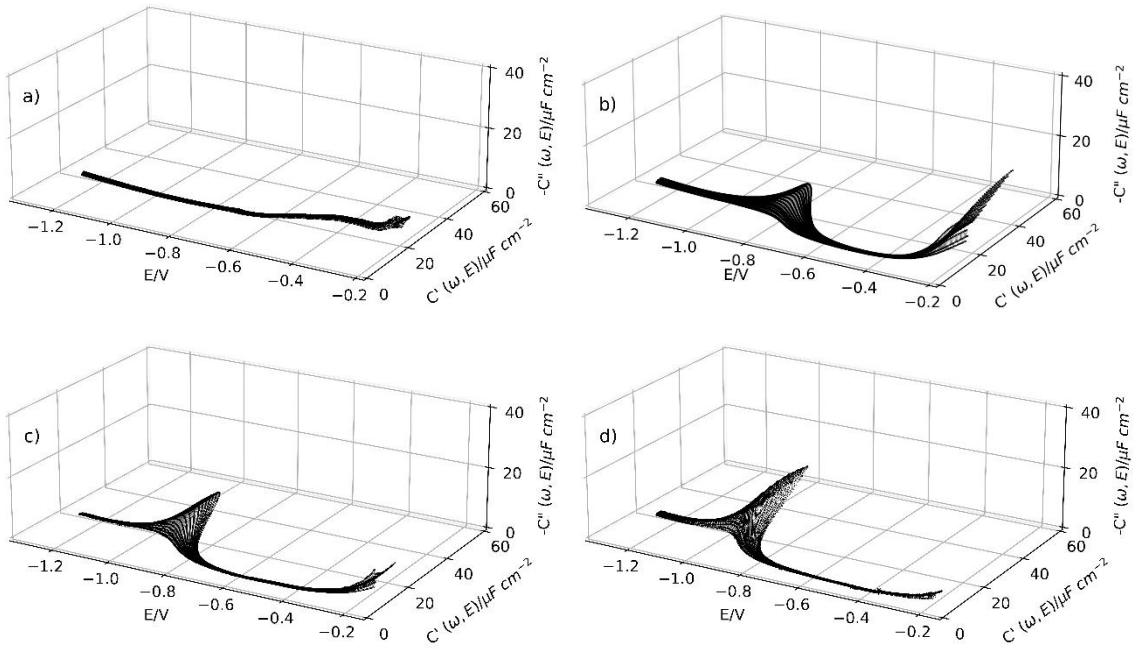
Rys. 32. Stosunek czasu relaksacji adsorpcji τ_A do czasu relaksacji dyfuzji τ_D, ujawniający zmianę kontroli procesu adsorpcji z kontroli dyfuzyjnej na kontrolę adsorpcyjną w trakcie polaryzacji elektrody.

Kinetyka adsorpcji heksanolu jest kontrolowana dyfuzyjnie do niemal $-0.6\,V$, co odpowiada regionowi o największych oporach dyfuzji i wartościach τ_D. Wzrost stosunku τ_A/τ_D obserwowany jest najszybciej w roztworze o najmniejszym stężeniu heksanolu, ze względu na najwęższy zakres potencjałowy minimum pojemnościowego. Poza roztworem o największej zawartości heksanolu, kontrola dyfuzyjna odgrywała dominującą rolę aż do

ok $-0.9\,\mathrm{V}$. W tym obszarze, w roztworze zawierającym $2\,\mathrm{mM}$ heksanolu, nastąpiła już niemal całkowita desorpcja alkoholu z powierzchni elektrody, natomiast w roztworze zawierającym $5\,\mathrm{mM}$ obszar ten odpowiada maksimum piku pojemnościowego. W każdym z roztworów występują dwa obszary wzrostu wartości stosunku τ_A/τ_D, oddzielone wyraźnymi minimami, odpowiadającymi potencjałom piku desorpcyjnego. Wartości osiągane w tym obszarze wzrastają wraz ze wzrostem stężenia heksanolu, osiągając 0.11, 0.37 oraz 0.43 w roztworach zawierających odpowiednio 2, 5 oraz $10\,\mathrm{mM}$ heksanolu. Pomimo, iż wartość τ_A jest najmniejsza w roztworze o największym stężeniu alkoholu, wpływ τ_A na kontrolę procesu adsorpcji jest największy w tym roztworze. Wraz z polaryzacją katodową elektrody rtęciowej, stosunek τ_A/τ_D wzrasta, wskazując na wzmocnienie znaczenia etapu adsorpcji, również wraz ze wzrostem stężenia alkoholu. Niezależnie jednak od stężenia alkoholu, aż do momentu zdesorbowania cząsteczek alkoholu z powierzchni elektrody, kinetyka procesu adsorpcji jest wyraźnie zdominowana przez kinetykę dyfuzji cząsteczek alkoholu, zgodnie z ustaleniami literaturowymi[22,36].

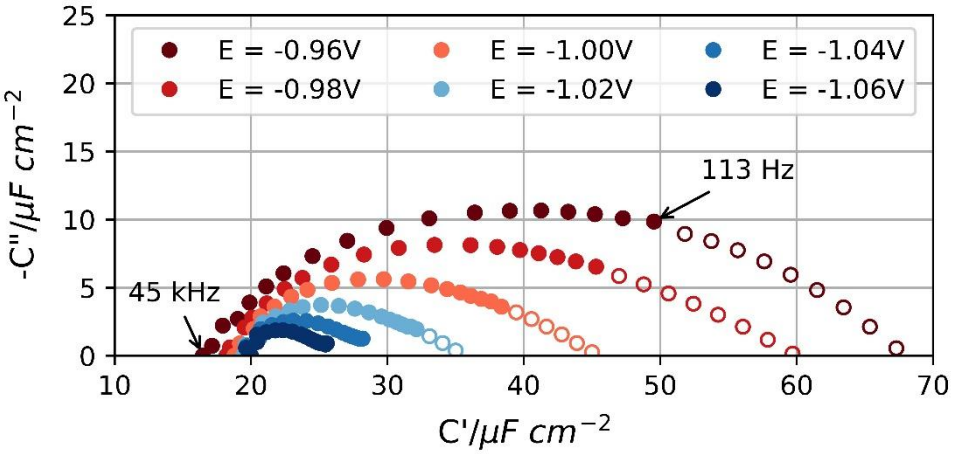
4.2.3. Pojemność różniczkowa

Dalsza analiza kinetyki adsorpcji heksanolu została przeprowadzona po odjęciu rezystancji elektrolitu od danych impedancyjnych. Impedancję elektrody dla każdego mierzonego potencjału przeliczono następnie na pojemność różniczkową zgodnie z zależnością (22). Uzyskane w ten sposób spektrogramy pojemności różniczkowej przedstawiono na Rys. 33. dla każdego badanego roztworu. Spektrogramy pojemności różniczkowej pozwalają na obserwację globalnych zmian widm pojemnościowych w wyniku polaryzacji elektrody oraz podkreślają wpływ stężenia heksanolu na generowaną pseudopojemność adsorpcyjną w obrębie pików adsorpcyjno-desorpcyjnych. Spektrogram uzyskany w roztworze podstawowym uwidacznia słabą zależność pojemności od częstotliwości w całym analizowanym zakresie potencjałowym. Dodatek heksanolu do roztworu chlorku potasu powoduje spadek pojemności i formowanie obszarów minimum pojemnościowego, a także pojawienie się pików pojemnościowych, zgodnie z krzywymi C_{total} oraz C_{dl} przedstawionymi na Rys. 31. W roztworze zawierającym $2\,\mathrm{mM}$ heksanolu widoczny jest również fragment anodowego piku adsorpcyjno-desorpcyjnego.



Rys. 33. Spektrogramy pojemności różniczkowej elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym a) $0\ \mathrm{mM}$ b) $2\ \mathrm{mM}$ c) $5\ \mathrm{mM}$ d) $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu.

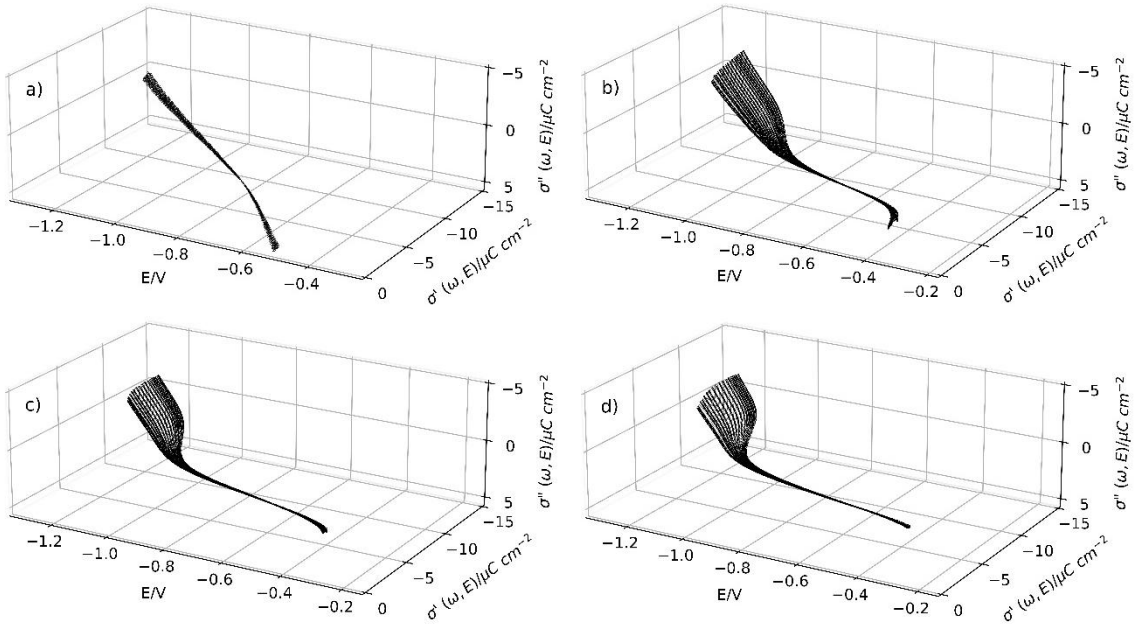
Aby zaobserwować zmianę kształtu widm pojemnościowych, uzyskanych w określonych potencjałach elektrody, wybrano kilka widm z obszaru piku desorpcyjnego, uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu, ze względu na największe wartości pseudopojemności adsorpcyjnej (Rys. 34). Polaryzacja elektrody powoduje znaczne zmiany wartości $\mathrm{C_{ad}}$ oraz ujawnia jej zależność od częstotliwości. Pseudopojemność reprezentowana przez średnicę widma wzrasta aż do $-0.96\ \mathrm{V}$, co odpowiada maksimum pojemności w piku desorpcyjnym. Dalsza polaryzacja elektrody powoduje spadek średnicy widma, a więc i $\mathrm{C_{ad}}$. Widma uzyskane w obrębie maksimum piku ujawniają spłaszczenie w całym zakresie częstotliwościowym, zgodnie z widmami kontroli mieszanej o dominującym wpływie etapu dyfuzji (Rys. 23) oraz niskim stosunku $\tau_\mathrm{A}/\tau_\mathrm{D}$ (Rys. 32). Dalsza polaryzacja katodowa elektrody powoduje wyraźną zmianę kształtu widm pojemnościowych. Spłaszczenie widma jest największe w zakresie niskich częstotliwości, natomiast obszar wysokich częstotliwości formuje kształt coraz bliższy półokręgu. Podkreśla to rosnący wpływ etapu adsorpcji na kinetykę całego procesu, odzwierciedlając widmo kontroli mieszanej, najpierw o zbliżonych wartościach τ_A i τ_D (Rys. 23), a następnie o zwiększającym się stosunku $\tau_\mathrm{A}/\tau_\mathrm{D}$ dla coraz niższych potencjałów (Rys. 32). Finalnie widma formują kształt zbliżony do półokręgu potwierdzając zmianę rodzaju kontroli na kontrolę mieszaną.



Rys. 34. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane na podstawie analizy obwodem FMG dla $\omega \to 0$ jako punkty bez wypełnienia).

4.2.4. Gęstość ładunku

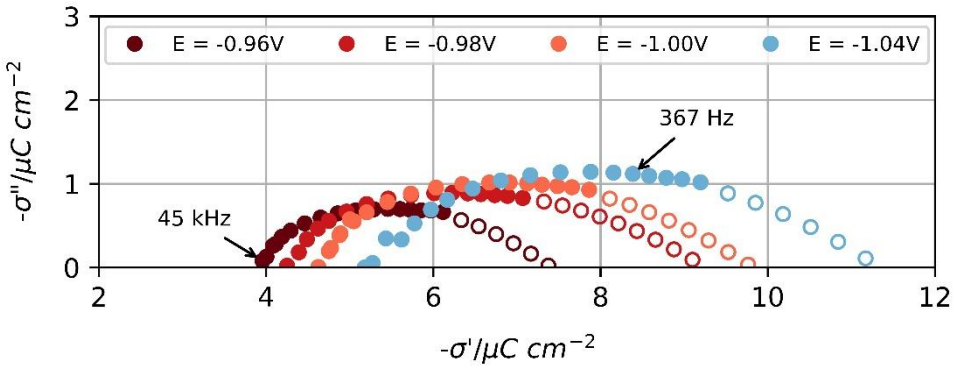
Procedura wyznaczania widm ładunkowych, opracowana na etapie symulacji widm pojemnościowych, została zastosowana po raz pierwszy w praktyce w analizie kinetyki adsorpcji heksanolu. Całkowanie krzywych pojemności różniczkowej przeprowadzono w całym analizowanym zakresie potencjałowym. Następnie wykorzystano wcześniej ustalone wartości PZC jako stałe całkowania. Wyznaczone spektrogramy ładunkowe (Rys. 35) uwidaczniają zmiany chwilowych widm ładunkowych w trakcie polaryzacji elektrody. Spektrogram uzyskany w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$, podobnie jak w przypadku spektrogramu pojemnościowego, ujawnia niewielką zależność ładunku od częstotliwości w analizowanym zakresie potencjałowym. Dodatek heksanolu do roztworu powoduje jednak odmienne zmiany widm ładunkowych w trakcie polaryzacji od zmian widm pojemnościowych. Spektrogramy ładunkowe, zamiast obecności pików związanych z desorpcją heksanolu, ujawniają ciągły wzrost średnicy widm ładunkowych od momentu przekroczenia PZC w każdym roztworze. W każdym roztworze zawierającym heksanol, średnice widm ładunkowych niemal nie zmieniają się w szerokim zakresie potencjałów, a finalny wzrost średnicy widma następuje gwałtownie w obszarze ujemnych potencjałów. Wraz ze zwiększeniem stężenia heksanolu, wzrost średnicy widm σ następuje dla coraz bardziej ujemnych potencjałów.



Rys. 35. Spektrogramy gęstości ładunku elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze 1 M KCl zawierającym a) 0 mM b) 2 mM c) 5 mM d) 10 mM heksanolu.

Ponownie, aby zaobserwować zmiany kształtu widm ładunkowych, zestawiono kilka widm ładunkowych uzyskanych w roztworze zawierającym $10\,\mathrm{mM}$ heksanolu dla potencjałów z obszaru piku pojemnościowego (Rys. 36). Wyznaczone widma ładunkowe potwierdzają wcześniejsze obserwacje. Widma są spłaszczone, formując charakterystyczny łuk, jednakże zmiana kształtu widm dla coraz niższych potencjałów elektrody nie jest tak wyraźnie widoczna, jak w przypadku widm pojemności różniczkowej. Damaskin przedstawił analogiczne wnioski w odniesieniu do krzywych pojemnościowych, które wykazują większą czułość na parametry adsorpcji niż krzywe elektrokapilarne[26]. Widma ładunkowe podkreślają jednak zmiany trzech rodzajów ładunków wraz z polaryzacją elektrody. Wartość bezwzględna ładunku σ_{free} zgromadzonego w EDL, ładunku σ_{ad} generowanego przez procesy pseudopojemnościowe oraz całkowitego generowanego ładunku σ_{total}, będącego sumą dwóch poprzednich, sukcesywnie wzrasta wraz z polaryzacją elektrody, nawet po przekroczeniu potencjałów maksimum piku pojemnościowego w każdym roztworze zawierającym heksanol. Szczegółowe zmiany ładunków σ_{free} oraz σ_{total} przedstawiono na Rys. 37. Krzywe uzyskane w roztworach zawierających 2 i $10\,\mathrm{mM}$ heksanolu ujawniają odmienne zmiany σ_{free} oraz σ_{total} w trakcie polaryzacji elektrody. W każdym z roztworów, krzywe σ_{total} pokrywają się z krzywymi σ_{free} w zakresie potencjałów odpowiadających minimom pojemnościowym. Nagły wzrost ujemnego

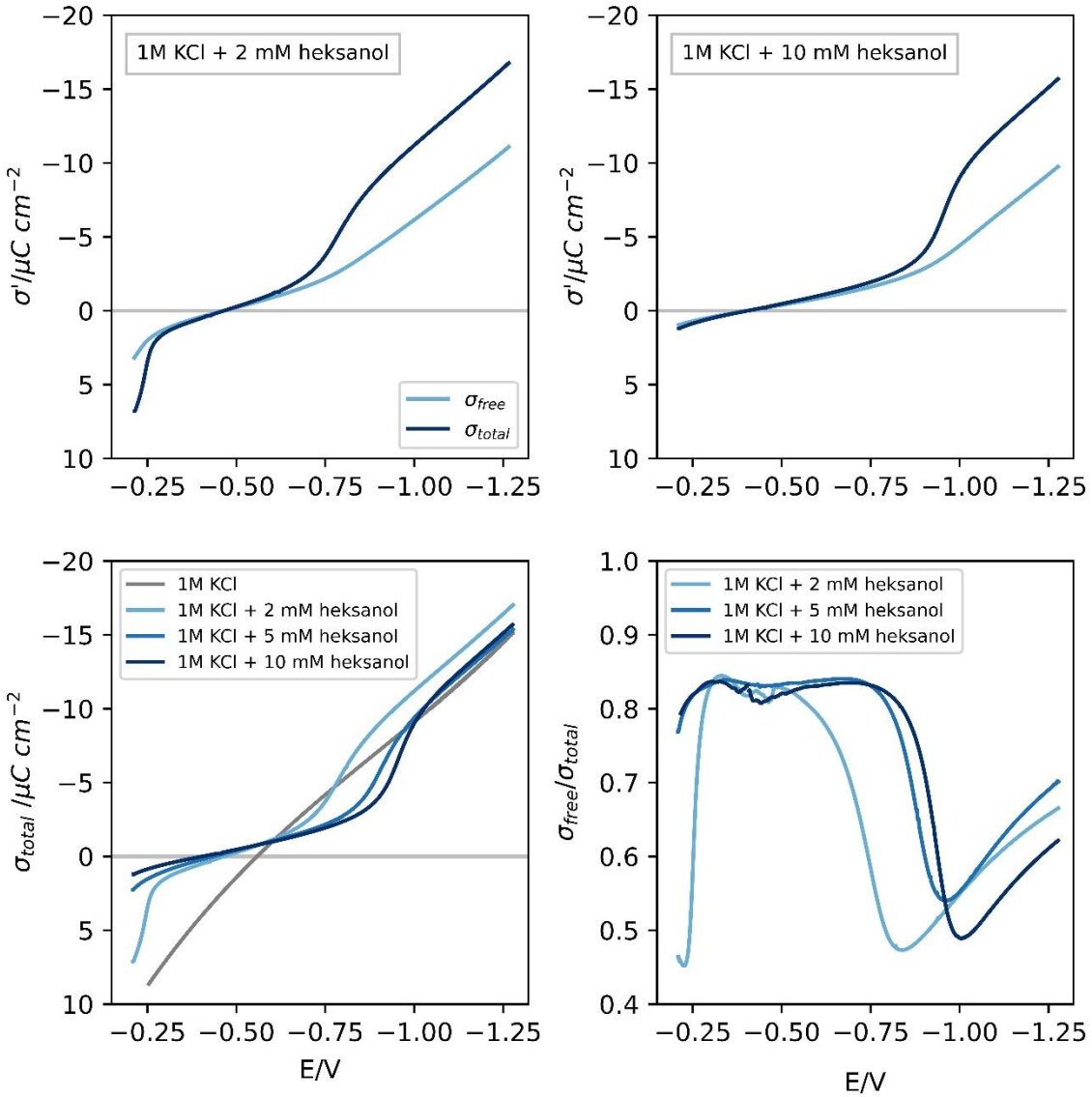
ładunku σ_{total} występuje w wyniku narastania pseudopojemności związanej z desorpcją heksanolu. Jednocześnie obserwowany jest wzrost ładunku σ_{free}, jednakże zmiana nie jest tak wyraźna jak w przypadku σ_{total}. Krzywe $\sigma_{total} - E$ uzyskane w roztworach zawierających 5 oraz $10\ mM$ heksanolu pokrywają się z krzywą uzyskaną w roztworze podstawowym po przekroczeniu potencjałów pików pojemnościowych, co wskazuje na całkowitą desorpcję heksanolu z powierzchni elektrody. Krzywa uzyskana w roztworze zawierającym $2\ mM$ odbiega jednak od pozostałych krzywych, co może być związane z nieodwracalną adsorpcją. Ponieważ w pozostałych roztworach o większym stężeniu heksanolu nastąpiła jego całkowita desorpcja, nieodwracalna adsorpcja w roztworze zawierającym $2\ mM$ heksanolu może wynikać z obecności zanieczyszczeń roztworu, które po desorpcji heksanolu wciąż utrzymywały się na powierzchni rtęci, powodując wzrost C_{ad}, a zatem C_{total} i finalnie σ_{total}. Krzywe σ_{total} przecinają się w jednym punkcie, wyznaczając potencjał maksymalnej adsorpcji $E_{max} = -0.59\ V$ oraz ładunek $\sigma_{max} = -1.02\ \mu C/cm^2$.



Rys. 36. Porównanie widm gęstości ładunku uzyskanych w roztworze $1\ M\ KCl + 10\ mM$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \to 0$ jako punkty bez wypełnienia).

Dzięki możliwości oddzielenia σ_{free} od σ_{ad} możliwe jest również przeanalizowanie udziału obu ładunków w całkowitym generowanym ładunku w trakcie polaryzacji elektrody (Rys. 37). Udział σ_{free} w σ_{total} wykazuje względnie stałą wartość w obszarze adsorpcji heksanolu, wynoszącą ok. 0.84 w każdym roztworze. Gdy następuje wzrost pseudopojemności, stosunek $\sigma_{free}/\sigma_{total}$ maleje osiągając minimum w potencjałach odpowiadających pikom pojemnościowym. Wzrost zawartości heksanolu w roztworze powoduje zgodny z oczekiwaniami spadek udziału σ_{free} w σ_{total}, ze względu na większe wartości pseudopojemności w roztworach o większym stężeniu alkoholu. Wartości $\sigma_{free}/\sigma_{total}$ w roztworze zawierającym $2\ mM$ heksanolu odbiegają jednak od tej zależności,

co może wynikać z możliwej obecności zanieczyszczeń w roztworze, co uwidacznia zwłaszcza porównanie krzywych σ_{total}, skutkując mniejszym udziałem σ_{free} w całkowitym ładunku. Desorpcja heksanolu z powierzchni elektrody powoduje ponowny wzrost stosunku $\sigma_{free}/\sigma_{total}$, spowodowany spadkiem pseudopojemności w każdym roztworze.



Rys. 37. Krzywe ładunkowe uzyskane w roztworze 1 M KCl zawierającym 2 oraz 10 mM heksanolu (górne wykresy), zestawienie krzywych σ_{total} (dolny lewy wykres) oraz udział ładunku σ_{free} w całkowitym generowanym ładunku (dolny prawy wykres).

4.2.5. Wnioski

Zastosowanie analizy pojemnościowo-ładunkowej z wykorzystaniem techniki DEIS pozwoliło na szczegółowe analizy procesu adsorpcji neutralnej substancji na elektrodzie rtęciowej. Przeprowadzono analizę układu z wykorzystaniem obwodu FMG, wyznaczając parametry układu w funkcji potencjału elektrody. Dzięki wykorzystaniu procedury

opracowanej na bazie symulowanych widm pojemności różniczkowej, po raz pierwszy wyznaczono widma gęstości ładunku dla rzeczywistego układu elektrochemicznego. Ponadto odseparowano ładunek zakumulowany w EDL od ładunku generowanego przez pseudopojemnościowy proces desorpcji heksanolu. Na podstawie analizy czasów relaksacji adsorpcji i dyfuzji, a także kształtów widm pojemności różniczkowej, ujawniono zmianę etapu kontrolującego proces adsorpcji heksanolu z kontroli dyfuzyjnej na kontrolę adsorpcyjną. Kształt wyznaczonych widm ładunkowych był zgodny z obserwacjami dokonanymi na podstawie czasów relaksacji i kształtów widm pojemności różniczkowej, jednakże kształty widm ładunkowych okazały się być mniej czułe na zmianę parametrów adsorpcji heksanolu niż odpowiadające im widma pojemnościowe. Uzyskane spektrogramy i widma ładunkowe umożliwiają jednak niezależną analizę ładunków σ_{free}, σ_{total} oraz σ_{ad}. Przeprowadzone analizy zapewniają lepsze zrozumienie wpływu poszczególnych etapów procesów elektrodowych na generowany ładunek. Zdecydowaną zaletą przeprowadzonej analizy jest możliwość wyznaczenia wielu parametrów układu z pojedynczego pomiaru, unikając problematyki porównywania wyników uzyskanych na drodze pomiarów z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych, np. techniki EIS oraz CV.

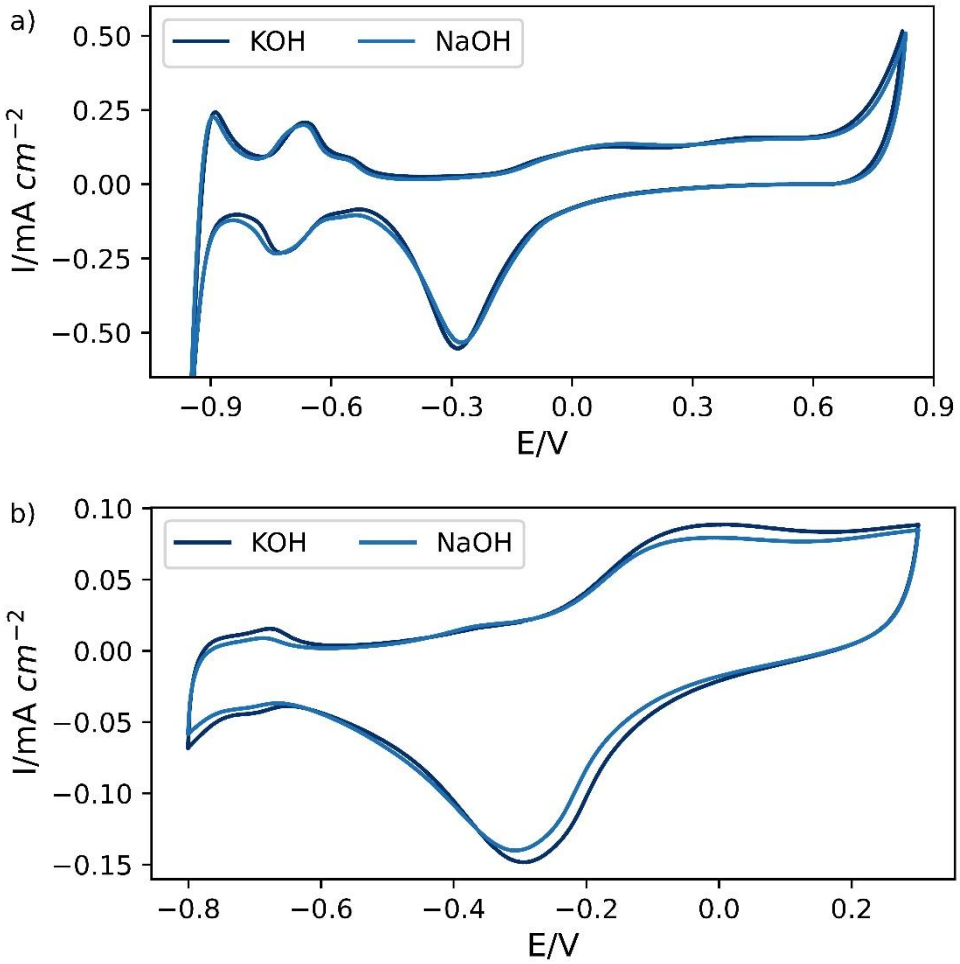
4.3. Formowanie i redukcja tlenków platyny

Wyznaczenie kształtów widm ładunkowych dla określonych rodzajów kontroli na elektrodzie rtęciowej potwierdziło poprawność opracowanej procedury wyznaczania widm, przedstawiając jednocześnie jej bogate możliwości analityczne. Następnym etapem było więc zastosowanie tej procedury w analizie elektrod stałych. Jako kolejny obiekt badań wybrano elektrodę platynową, stanowiącą katalizator wielu reakcji, w tym reakcji katodowej i anodowej ogniw paliwowych. Elektroda platynowa od wielu lat jest przedmiotem zainteresowań badaczy, zapewniających liczne opracowania na temat jej właściwości elektrochemicznych. Badania przeprowadzono na elektrodzie polikrystalicznej ze względu na jej znacznie powszechniejsze zastosowanie niż monokryształów platyny. Do roztworów alkalicznych, mających szczególne znaczenie w procesach elektrochemicznych, np. w reakcji elektroredukcji tlenu[116], należą wodorotlenek potasu i sodu, dlatego pomiary prowadzono w $0.1\ \mathrm{M}$ roztworach obu związków, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2. Kluczowym etapem przed rozpoczęciem pomiarów DEIS było przeprowadzenie elektrochemicznego oczyszczania i aktywacji elektrody z wykorzystaniem techniki CV.

4.3.1. Woltamperometria cykliczna

Profile CV uzyskane w obu roztworach alkalicznych są zgodne i wykazują obecność obszarów charakterystycznych dla polikrystalicznej platyny w środowisku zasadowym[109,116–118] (Rys. 38a). Piki występujące w potencjałach poniżej $-0.5\ \mathrm{V}$ wyznaczają obszar $\mathrm{H_{upd}}$ (ang. *hydrogen underpotential deposition*) i odpowiadają procesowi adsorpcji/desorpcji wodoru. Obszar minimum prądowego występującego od ok. $-0.5\ \mathrm{V}$ do $-0.2\ \mathrm{V}$ w trakcie skanu anodowego wyznacza tzw. obszar EDL. W tym zakresie potencjałowym, jedynym spodziewanym procesem jest ładowanie/rozładowanie EDL. Wraz z dalszym zwiększaniem potencjału, elektroda wkracza w tzw. obszar tlenkowy, w którym następuje adsorpcja jonów $\mathrm{OH^-}$, utlenianie platyny, a finalnie dochodzi do wydzielania tlenu na elektrodzie. Profile CV ujawniają charakterystyczny dla platyny efekt histerezy, wskazujący na nieodwracalność procesu formowania i redukcji tlenków platyny poprzez przesunięcie piku katodowego, odpowiadającego redukcji tlenków, w kierunku ujemnych potencjałów. Pomiary DEIS wykonywano w ograniczonym zakresie potencjałów, a zmiana granic polaryzacji wpływa na formę uzyskiwanego profilu CV, w tym na

wykształcenie obszaru H_{upd}. W związku z tym przedstawiono również profile CV uzyskane w granicach skanowania zgodnych z granicami stosowanymi w trakcie pomiarów DEIS (Rys. 38b). Największą zmianę w wysokości i położeniu pików wykazuje obszar H_{upd}, który ujawnia znacznie niższe piki adsorpcji/desorpcji wodoru. Ponadto, niezależnie od kierunku skanowania rejestrowany był zawsze pojedynczy pik wodorowy. Wszelkie porównania w dalszych częściach pracy, odnośnie położenia poszczególnych obszarów na profilach CV, dotyczą skanu uzyskanego w zawężonych granicach polaryzacji.

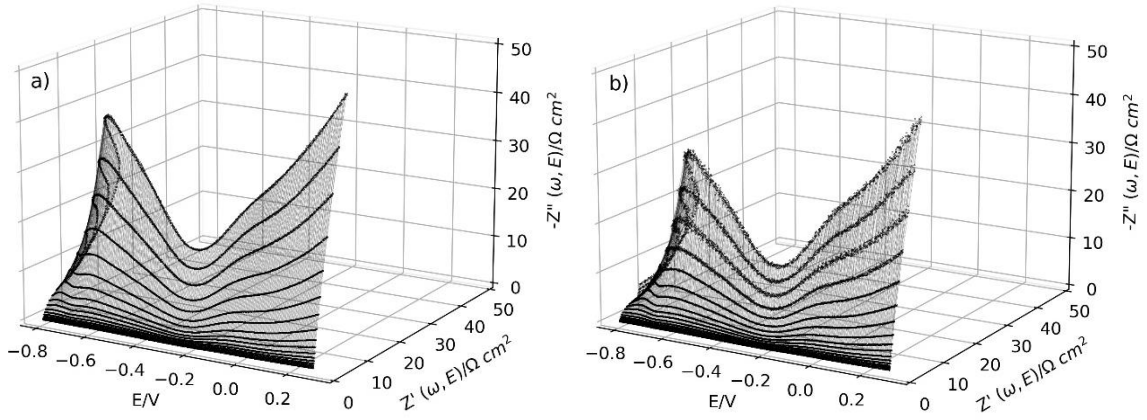


Rys. 38. Profile CV uzyskane na polikrystalicznej elektrodzie platynowej w odtlenionym 0.1 M roztworze NaOH oraz KOH dla szybkości skanowania a) 100 mV/s b) 1 mV/s w ograniczonym zakresie potencjałowym.

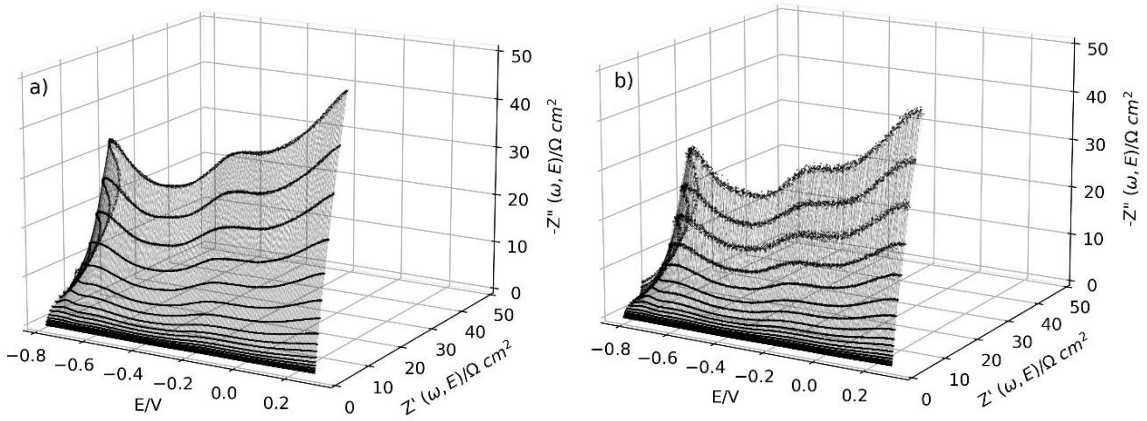
4.3.2. Impedancja elektrody

Spektrogramy impedancyjne uzyskane w obu roztworach ujawniają silną zależność impedancji elektrody od kierunku skanowania. W trakcie polaryzacji anodowej (Rys. 39), najniższa mierzona impedancja występuje poniżej -0.6 V w związku z desorpcją cząsteczek wodoru z powierzchni elektrody, wyznaczając obszar H_{upd}. Dalsza polaryzacja elektrody

poza obszar H_{upd} powoduje wzrost impedancji aż do $-0.6\,V$, a następnie wytworzenie wyraźnego minimum impedancyjnego w obu roztworach w ok. $-0.2\,V$. Na skanach CV wartość ta odpowiada obszarowi wzrostu prądu, wynikającemu z adsorpcji jonów OH^- na powierzchni elektrody. Potencjały te stanowią granicę teoretycznego obszaru EDL, w którym jedynym spodziewanym procesem jest ładowanie EDL. Potencjały powyżej $-0.2\,V$ należą do obszaru tlenkowego, który na skanie CV uwidacznia się jako obszar w przybliżeniu stałego prądu, a na spektrogramach wykazuje ciągły wzrost impedancji w analizowanym zakresie potencjałowym.



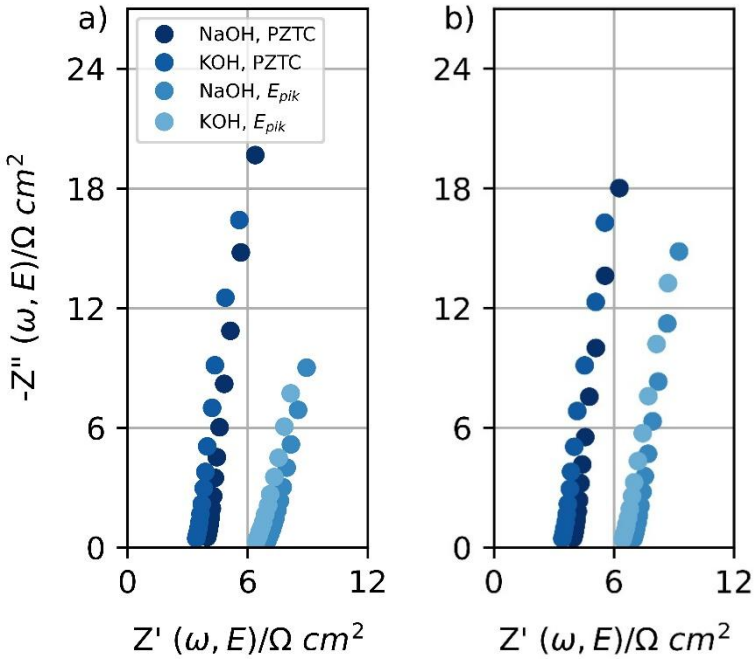
Rys. 39. Spektrogramy impedancyjne polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji anodowej w odtlenionym $0.1\,M$ roztworze a) $NaOH$ b) KOH.



Rys. 40. Spektrogramy impedancyjne polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji katodowej w odtlenionym $0.1\,M$ roztworze a) $NaOH$ b) KOH.

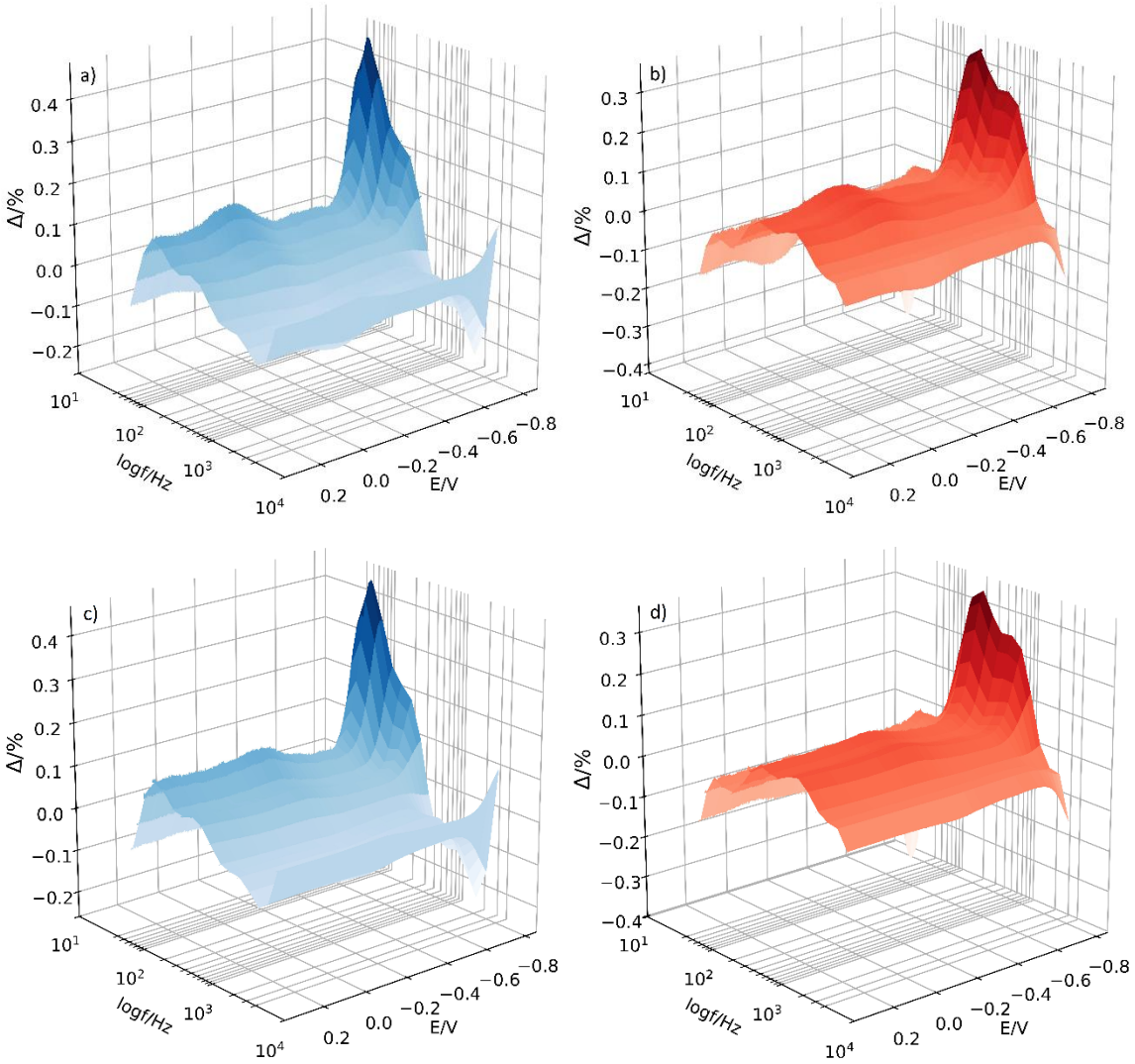
Skany katodowe (Rys. 40) nie uwidaczniają tak wyraźnych zmian impedancji w trakcie polaryzacji elektrody, ujawniając znacznie płytsze minimum impedancyjne występujące w obu roztworach w okolicach $-0.4\,V$, zatem przesunięte w kierunku ujemnych potencjałów w porównaniu do minimum obserwowanego w trakcie formowania

tlenków platyny. Położenie minimum impedancyjnego odpowiada położeniu katodowego piku na profilach CV. Wkroczenie w obszar H_{upd} powoduje wyraźny spadek impedancji spowodowany adsorpcją wodoru. Zatem ponownie wyróżnić można trzy obszary, tj. obszar H_{upd} poniżej $-0.6\,V$, teoretyczny obszar EDL pomiędzy $-0.6\,V$ i $-0.4\,V$, oraz obszar powyżej $-0.4\,V$, gdzie następuje redukcja tlenków platyny. Pojedyncze widma impedancyjne przedstawione na Rys. 41, wybrane dla potencjałów zidentyfikowanych w dalszych analizach jako PZTC, oraz potencjały pików pojemności całkowitej (E_{pik}), wykazują niemal czysty charakter pojemnościowy. Kształty widm uzyskanych w trakcie utleniania są bardziej zróżnicowane niż kształty widm uzyskanych w trakcie skanu katodowego. Widma uzyskane w piku pojemności całkowitej w trakcie skanu anodowego wykazują wyraźny spadek części urojonej impedancji. W trakcie skanu katodowego różnica ta nie jest tak wyraźna. Niezależnie jednak od kierunku skanowania, kształty widm impedancyjnych wstępnie wskazują na dominujący wpływ etapu dyfuzji. Dokładne porównania będą jednak możliwe dopiero po wyznaczeniu widm pojemności różniczkowej.



Rys. 41. Widma impedancyjne uzyskane w PZTC oraz pikach pojemności całkowitej (E_{pik}) w roztworach 0.1 M NaOH i KOH w trakcie skanu a) anodowego b) katodowego. Widma uzyskane w E_{pik} są przesunięte o +3 Ωcm^2 dla poprawy widoczności kształtu widm.

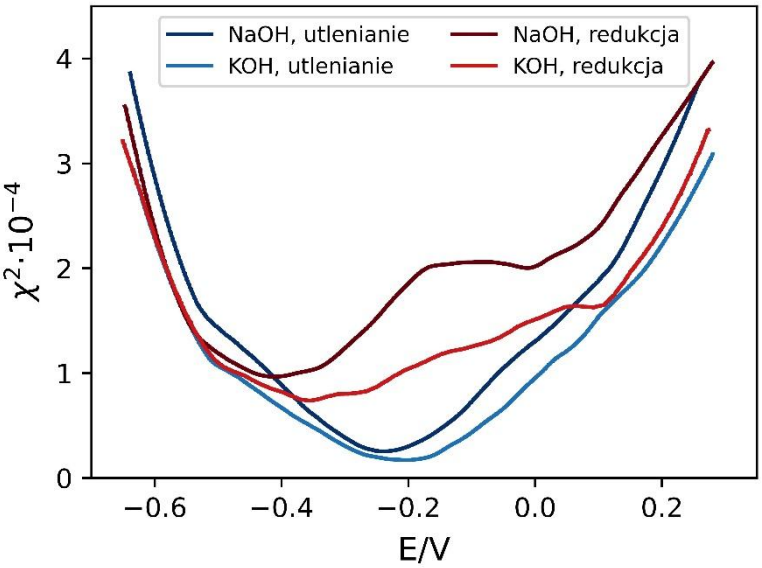
Dane impedancyjne poddano także analizie $\mathrm{Lin-KK}$, aby zweryfikować spełnienie warunków liniowości i stacjonarności pomiarów impedancyjnych. Wartości Δ wyznaczone dla obu kierunków skanowania, dla części rzeczywistej i urojonej były niemal identyczne w obu roztworach, dlatego też wyniki analizy przedstawiono jedynie dla roztworu wodorotlenku sodu (Rys. 42). Przedstawione spektrogramy uwidaczniają obszar o wartościach Δ wyższych niż w pozostałych zakresach potencjałowych, odpowiadający obszarowi $\mathrm{H_{upd}}$ dla obu kierunków skanowania. Wzrost wartości Δ w tym obszarze może wynikać ze znacznie niższych wartości impedancji mierzonych w tym obszarze, niż wartości impedancji w obszarze tlenkowym czy obszarze EDL. Wartości Δ nie przekraczają jednak $0.5\ \%$, potwierdzając spełnienie wymaganych warunków pomiarów impedancyjnych.



Rys. 42. Spektrogramy zmian Δ, odpowiadających różnicy pomiędzy przewidywaną i mierzoną wartością impedancji zgodnie z metodą Lin-KK, uzyskane w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$ w trakcie skanu anodowego dla części a) rzeczywistej b) urojonej, oraz katodowego dla części c) rzeczywistej d) urojonej.

4.3.3. Analiza obwodem zastępczym

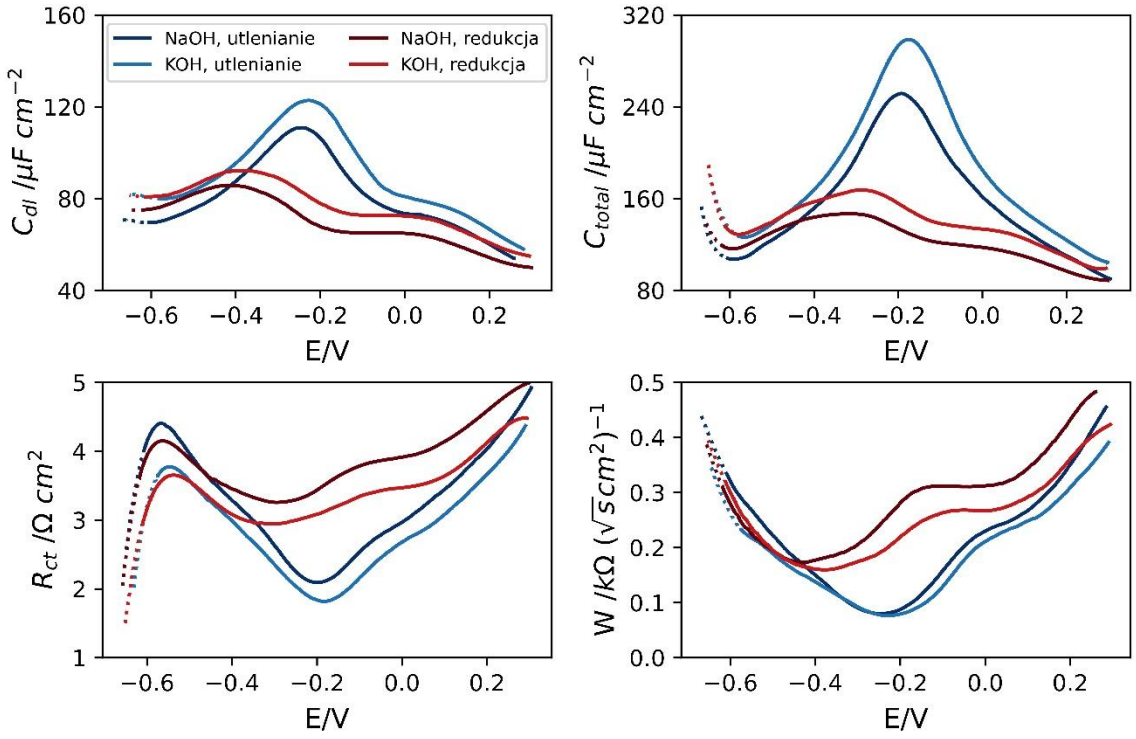
Uzyskane spektrogramy impedancyjne poddano analizie obwodem FMG odpowiadającemu kontroli mieszanej (Rys. 6a), który poza analizą EDL w obecności adsorpcji fizycznej, odzwierciedla również EDL w obecności chemisorpcji[19,119] i był wykorzystywany w analizie elektrody platynowej w obszarze adsorpcji/desorpcji wodoru oraz jonów OH^- [30,52,53]. Rezystancję związaną z adsorpcją oznaczono jednak jako $\mathrm{R_{ct}}$ ze względu na proces częściowego przeniesienia ładunku w trakcie adsorpcji jonów OH^-. Jakość dopasowania obwodu do danych impedancyjnych oceniano na podstawie parametru χ^2. Jakość dopasowania obwodu FMG była najlepsza w obszarach EDL oraz $\mathrm{E_{pik}}$, osiągając wartość $2 \cdot 10^{-5}$ w pobliżu $\mathrm{E_{pik}}$ i nie przekroczyła $4 \cdot 10^{-4}$ w badanym zakresie potencjałowym, zgodnie z Rys. 43.



Rys. 43. Zmiana parametru χ^2 w trakcie anodowej i katodowej polaryzacji elektrody platynowej, przedstawiająca jakość dopasowania obwodu zastępczego.

Pojedynczy cykl utleniania i redukcji zawiera ponad 2000 widm impedancyjnych, zapewniając wgląd w szczegółowe zmiany wszystkich parametrów obwodu zastępczego, przedstawione na Rys. 44. Część danych oznaczona jest linią przerywaną, co wynika z podejrzenia konieczności zastosowania innego obwodu zastępczego do analizy danych w tych zakresach potencjałowych, co zostanie omówione w rozdziale 4.3.4 na podstawie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w tym zakresie potencjałowym. Rozważając w pierwszej kolejności parametry wyznaczone dla skanu anodowego, w obu roztworach pojemność EDL ujawnia obecność wyraźnego piku w potencjałach ok. $-0.24\,\mathrm{V}$, czyli

w pobliżu granicy pomiędzy obszarem EDL i tlenkowym, tuż przed wzrostem prądu widocznym na profilach CV. Śledząc zmiany C_{dl} wraz ze zmianą potencjału, możliwe jest wyznaczenie położenia PZC. Jednakże ze względu na proces częściowego przeniesienia ładunku, zamiast PZC należy wyróżnić PZTC oraz PZFC. W PZTC atomy wodoru i jony znajdujące się w EDL mają taką samą wartość bezwzględną, dzięki czemu całkowity ładunek jest zerowy[120]. Gdy w danym zakresie potencjałowym pseudopojemność nie jest generowana, tzn. krzywe C_{total} oraz C_{dl} się pokrywają, całkowity mierzony ładunek składa się jedynie z ładunku swobodnego[121]. Ponadto, jeśli PZTC jest ulokowany w obszarze EDL, oznacza to brak ładunku związanego z adsorpcją wodoru w tym potencjale, zatem PZTC = PZFC[67]. W badanym układzie minima na krzywych C_{dl} znajdują się na granicy pomiędzy obszarem EDL i H_{upd}. Ponadto zestawienie krzywych C_{dl} i C_{total} (Rys. 45) uwidacznia brak pokrycia obu krzywych niezależnie od kierunku skanowania, nawet w zakresie potencjałowym, który powinien odpowiadać obszarowi EDL. Sugeruje to, iż minimum zaobserwowane na krzywych C_{dl} wskazuje na położenie PZTC.

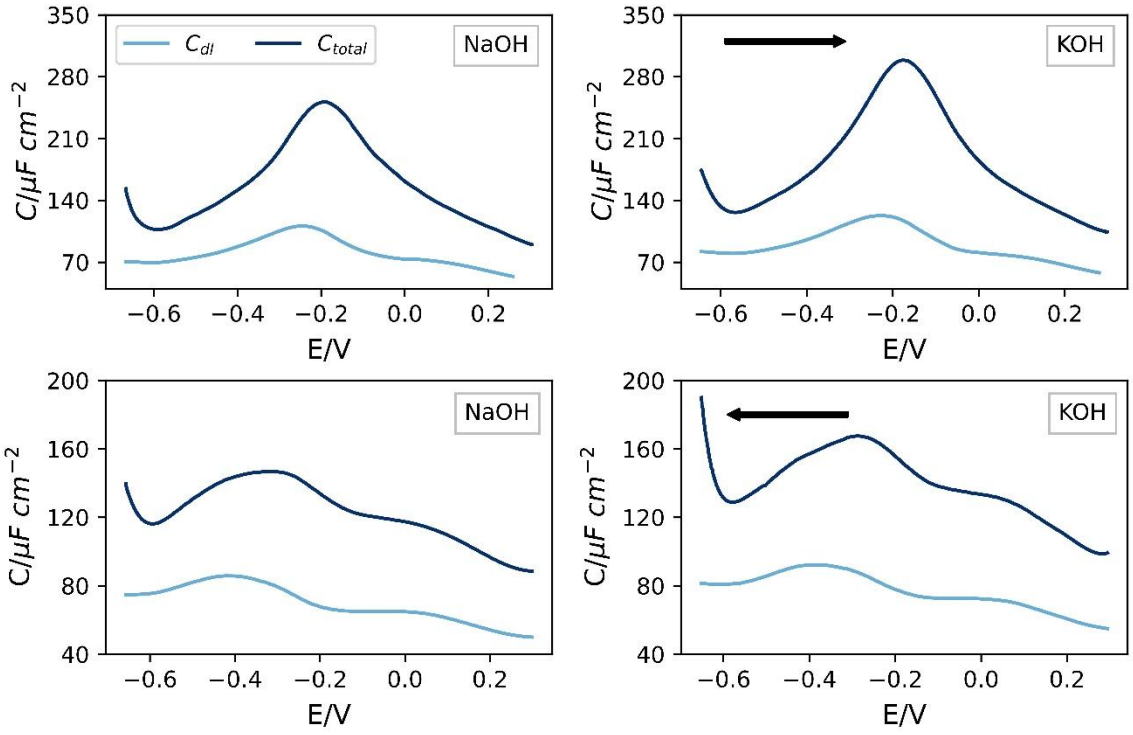


Rys. 44. Zmiany parametrów obwodu FMG w trakcie polaryzacji elektrody platynowej. Pojemność C_{total} stanowi sumę C_{dl} oraz C_{ad} wyznaczonych z analizy obwodem.

Określenie położenia PZFC jest problematyczne, a wyniki uzyskane przez innych badaczy są bardzo zróżnicowane nawet na monokryształach platyny, co szczegółowo omówił Pajkossy i Kolb[30]. Zgodnie z teorią Gouy'a-Chapman'a, minimum na krzywych pojemnościowych powinno wskazywać na położenie PZFC. Jednakże minimum zgodne z teorią może być obserwowane jedynie w bardzo rozcieńczonych roztworach, a w układzie składającym się z elektrody Pt(111) umieszczonej w roztworze $1\ \mathrm{mM}\ \mathrm{KClO_4}$, gdzie obszar wodorowy i tlenkowy są od siebie najbardziej odseparowane poprzez szeroki obszar EDL, minimum zgodne z teorią wciąż nie zostało zaobserwowane[122]. Zamiast minimum pojemnościowego, obserwowany jest pik, który może wskazywać na reorientację cząsteczek wody[123], zachodzącą w wyniku zmiany znaku ładunku powierzchniowego, czyli w PZFC. Pik ten może zatem wskazywać na położenie PZFC, jednak wciąż pozostaje to kwestią sporną. Potencjały, przy których obserwowane są piki na krzywych $\mathrm{C_{dl}}$ w obu roztworach są przesunięte w stronę dodatnich potencjałów względem PZTC o ~ 350 mV, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi na Pt(111) w roztworze $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$[67]. W trakcie skanu katodowego przesunięcie pomiędzy pikami jest mniejsze, osiągając $\sim 200\ \mathrm{mV}$. Zatem piki $\mathrm{C_{dl}}$ mogą rzeczywiście wskazywać położenie PZFC, jednakże aby zwrócić uwagę na poruszone problemy, wyznaczone w ten sposób położenie PZFC będzie oznaczane jako $\mathrm{PZFC^*}$. Wyznaczone w ten sposób wartości PZTC, $\mathrm{PZFC^*}$ oraz $\mathrm{E_{pik}}$ dla procesu utleniania i redukcji są przedstawione w Tab. 2.

Krzywe $\mathrm{C_{total}}$ również ujawniają obecność wyraźnych pików przesuniętych w kierunku dodatnich potencjałów o $\sim 50\ \mathrm{mV}$ w obu roztworach, w porównaniu do położenia pików $\mathrm{C_{dl}}$, występując w obszarze wzrostu prądu na profilach CV w obszarze tlenkowym. Piki te są dwukrotnie większe od pików $\mathrm{C_{dl}}$, wskazując na obecność znacznej pseudopojemności w tym obszarze, której źródłem jest formowanie tlenków platyny poprzez bezpośrednią adsorpcję jonów wodorotlenkowych z roztworu[45], czemu towarzyszy przepływ ładunku[65]. Jednakże, ze względu na brak wytworzenia rzeczywistego obszaru EDL poprzez nakładanie się obszaru tlenkowego i wodorowego w roztworach alkalicznych[68], piki $\mathrm{C_{total}}$ nie wskazują początku adsorpcji jonów $\mathrm{OH^-}$, wskazując na potencjał, w którym ten proces zachodzi najintensywniej. Szybki wzrost $\mathrm{C_{total}}$ tuż po przekroczeniu PZTC potwierdza te założenie, sugerując początek adsorpcji jonów $\mathrm{OH^-}$ już w obszarze, który powinien odpowiadać obszarowi EDL. Jednakże, pokrycie elektrody

przez zaadsorbowane jony wodorotlenkowe w tym obszarze jest niskie[111]. Przedstawione zależności uwidaczniają również problematykę związaną z wyznaczaniem EDL za pomocą technik stałoprądowych. Uzyskane profile CV (Rys. 38) nie wskazują na obecność pseudopojemności związanej z adsorpcją jonów $\mathrm{OH^-}$ w teoretycznym obszarze EDL, natomiast zestawienie krzywych $\mathrm{C_{dl}}$ i $\mathrm{C_{total}}$ wyraźnie wskazuje na obecność wysokich wartości pseudopojemności już w obszarze EDL. Widoczne są również bardzo wyraźne minima $\mathrm{C_{total}}$ występujące w PZTC. Wzrost potencjału powyżej $\mathrm{PZFC^*}$ i $\mathrm{E_{pik}}$ powoduje obniżenie obu pojemności, po czym pojemność ponownie wzrasta w niewielkim stopniu. W przypadku $\mathrm{C_{dl}}$ obserwowany ponowny wzrost pojemności występuje w ok. $0.05\ \mathrm{V}$, czyli powyżej położenia $\mathrm{E_{pik}}$, co może wskazywać na zapełnienie monowarstwy przez zaadsorbowane jony $\mathrm{OH^-}$[123]. W wyższych potencjałach formowana jest warstwa zaadsorbowanego O lub $\mathrm{Pt(OH)_2}$[111]. W potencjałach poniżej PZTC, odpowiadających obszarowi $\mathrm{H_{upd}}$, obserwowany jest gwałtowny wzrost $\mathrm{C_{total}}$, który wynika z desorpcji cząsteczek wodoru z powierzchni elektrody, generując $\mathrm{C_{ad}}$.



Rys. 45. Krzywe pojemności $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$ uzyskane w roztworach $0.1\ \mathrm{M}$ NaOH oraz KOH w trakcie utleniania (górne wykresy) i redukcji (dolne wykresy).

Rezystancja przeniesienia ładunku jest niska i osiąga podobne wartości w obu roztworach. Obecne w roztworach alkalicznych jony $\mathrm{OH^-}$ adsorbują się bezpośrednio

z roztworu[45,52], co skutkuje niskimi wartościami rezystancji. R_{ct} osiąga najwyższe wartości w okolicy PZTC, formując pik, a wraz ze zwiększaniem potencjału następuje spadek rezystancji, która osiąga minimalne wartości w E_{pik}. Wkroczenie w obszar tlenkowy prowadzi do szybkiego wzrostu rezystancji. Parametr W wykazuje analogiczne zmiany wartości wraz z polaryzacją elektrody, ujawniając najniższe opory dyfuzji w okolicach E_{pik}, promując najintensywniejszą adsorpcję jonów w tym potencjale. Wzrost potencjału powoduje również wzrost oporów dyfuzji. Jest to związane ze wzrostem stopnia pokrycia elektrody przez warstwy tlenkowe, zmniejszając jednocześnie ilość dostępnej powierzchni platyny, co jest odzwierciedlone w dalszym wzroście oporów dyfuzji po zapełnieniu monowarstwy.

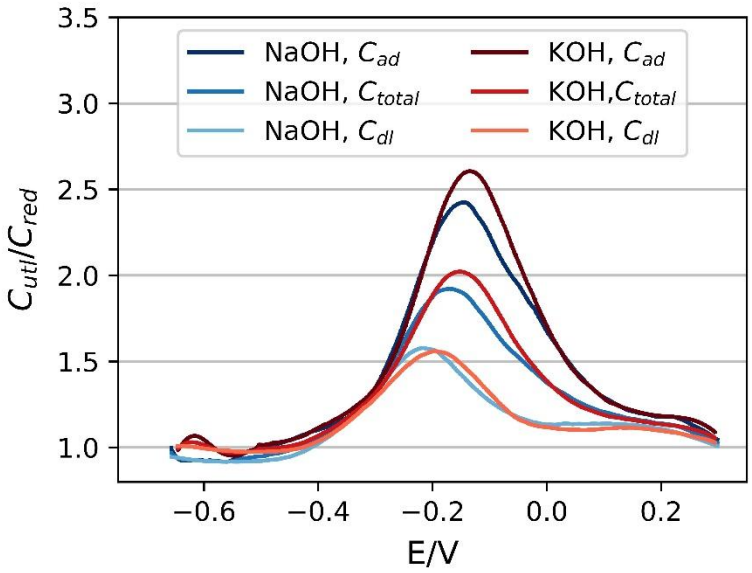
Tab. 2. Porównanie potencjałów zerowego ładunku całkowitego (PZTC) i swobodnego ($PZFC^*$) oraz potencjałów pików C_{total} (E_{pik}) wyznaczonych w trakcie skanu anodowego i katodowego.

	NaOH	KOH
PZTC/V		
Utlenianie	-0.606	-0.575
Redukcja	-0.616	-0.609
PZFC*/V		
Utlenianie	-0.242	-0.228
Redukcja	-0.419	-0.380
E_{pik}/V		
Utlenianie	-0.193	-0.176
Redukcja	-0.324	-0.288

Zależność parametrów obwodu FMG od potencjału w trakcie skanu katodowego wykazuje przesunięcie ekstremów w kierunku ujemnych potencjałów, podkreślając efekt histerezy badanego procesu. Obserwowany efekt wynika z nieodwracalności procesów zachodzących w trakcie skanu anodowego, co jest widoczne również na profilach CV[124,125], czy przy analizie pokrycia powierzchni platyny przez tlenki w trakcie polaryzacji anodowej i katodowej[126]. Pojemność EDL ponownie ujawnia obecność piku w obu roztworach, jednakże obserwowany pik jest spłaszczony w porównaniu do piku skanu anodowego.

Wartości C_{dl} uzyskane w trakcie redukcji ($C_{dl,red}$) i utleniania ($C_{dl,utl}$) są do siebie zbliżone aż do $-0.4\,V$, jednakże w wyższych potencjałach, stosunek $C_{dl,utl}/C_{dl,red}$ wynosi ok. 1.6 w obu roztworach (Rys. 46). Zarówno w trakcie utleniania, jak i redukcji, C_{dl} finalnie maleje wraz ze wzrostem potencjału, wbrew oczekiwaniom. W wysokich potencjałach, oddziaływanie pola elektrycznego z jonami zgromadzonymi w EDL jest silniejsze, czego skutkiem powinno być zmniejszenie jej grubości na drodze elektrostrykcji, prowadząc zatem do wzrostu C_{dl}[44]. Odnotowane zjawisko spadku C_{dl} nie jest jednak odosobnione, gdyż inni autorzy zaobserwowali je także na platynie w środowisku $1\,M\,HClO_4$ czy na elektrodzie tytanowej[3], jako przyczynę wskazując na wytworzenie słabo przewodzących tlenków. Pojemność całkowita również wykazuje znacznie mniejsze wartości w trakcie redukcji, a zarejestrowane piki są ponownie spłaszczone. W obu roztworach piki C_{total} są przesunięte w kierunku ujemnych potencjałów o ponad $100\,mV$ w porównaniu do pików uzyskanych w trakcie utleniania. Stosunek $C_{total,utl}/C_{total,red}$ w obszarze E_{pik} (skanu anodowego) wskazuje, iż pojemność całkowita w trakcie utleniania jest niemal dwukrotnie większa niż w trakcie redukcji. Analogiczne porównanie wartości pseudopojemności wskazuje na 2.5 −krotnie większą wartość w trakcie utleniania. W teoretycznym obszarze EDL obie pojemności wykazują podobne wartości, niezależnie od kierunku skanowania. Wartości R_{ct} utrzymują się na niskim poziomie w obu roztworach. Ponownie obserwowane jest lokalne maksimum w $PZTC$, jednak minima obecne w E_{pik} są słabiej wykształcone. Opory dyfuzji są najmniejsze w okolicy E_{pik}, jednakże osiągają większe wartości niż w trakcie utleniania.

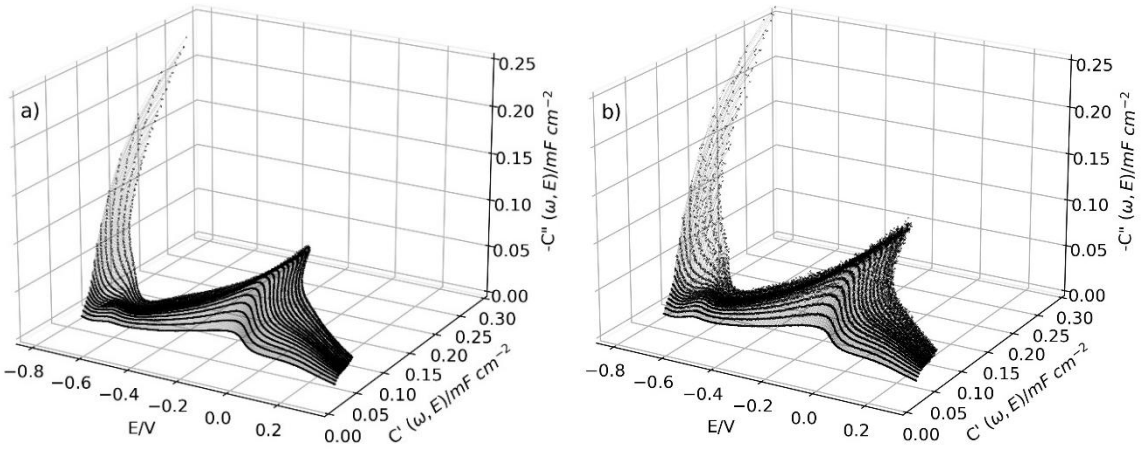
Porównanie położenia $PZTC$ oraz $PZFC^*$ w trakcie redukcji do ich położenia w trakcie utleniania, uwidacznia odmienną zależność obu potencjałów od kierunku skanowania. W przypadku położenia $PZTC$ wpływ ma także rodzaj kationu obecnego w roztworze. W trakcie skanu katodowego, $PZTC$ w roztworze $NaOH$ jest przesunięty w kierunku ujemnych potencjałów o $\sim 10\,mV$, natomiast w roztworze KOH o $\sim 30\,mV$. Wpływ kierunku skanowania na położenie $PZFC^*$ jest znacznie silniejszy. Ponownie obserwowane jest przesunięcie w kierunku ujemnych potencjałów – w roztworze KOH o ok. $150\,mV$, natomiast w $NaOH$ o ok. $180\,mV$.



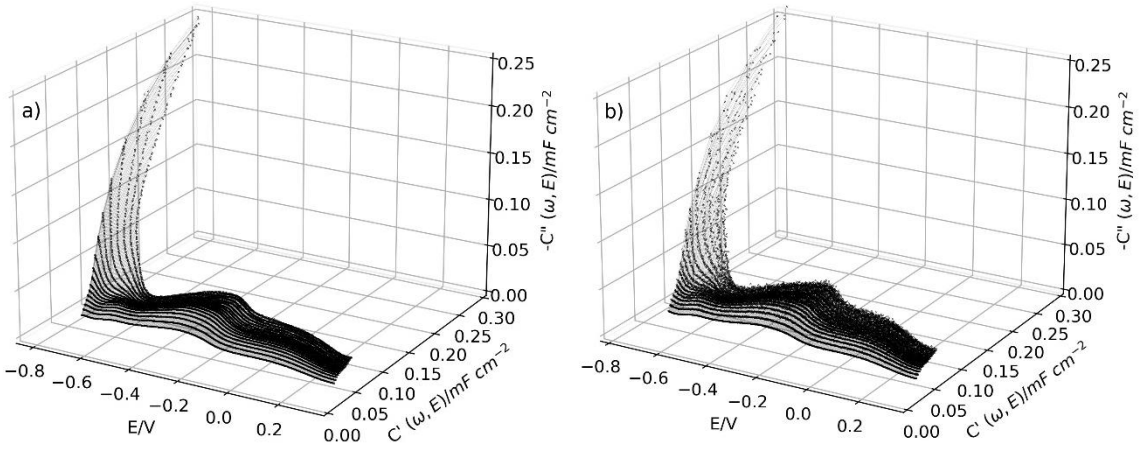
Rys. 46. Zmiana stosunku pojemności $C_{dl,utl}/C_{dl,red}$, $C_{total,utl}/C_{total,red}$ oraz $C_{ad,utl}/C_{ad,red}$ w funkcji potencjału elektrody platynowej w roztworach 0.1 M NaOH i KOH.

4.3.4. Pojemność różniczkowa

Po odjęciu rezystancji elektrolitu spektrogramy impedancyjne zostały przekształcone w spektrogramy pojemnościowe ujawniające globalne zmiany pojemności w trakcie formowania (Rys. 47) i redukcji tlenków platyny (Rys. 48). Spektrogramy uzyskane w trakcie skanu anodowego podkreślają występowanie znacznej dyspersji pojemnościowej w obszarze pików C_{total}. Widma wyraźnie zmniejszają swoją średnicę w zakresie teoretycznego obszaru EDL, a także wraz ze zwiększaniem potencjału w obszarze tlenkowym. Spektrogramy uwidaczniają także dominującą pseudopojemność w obszarze H_{upd}, znacznie przewyższającą pseudopojemność obserwowaną nawet w obszarze pików C_{total}. Zmiany widm pojemnościowych w trakcie polaryzacji elektrody są niemal identyczne w obu roztworach, z nieznacznie większymi pojemnościami osiąganymi w roztworze KOH. Spektrogramy uzyskane w trakcie redukcji ujawniają mniejsze zmiany widm pojemności różniczkowej w trakcie polaryzacji elektrody, ze znacznie obniżonymi wartościami pseudopojemności. Pseudopojemność uzyskana w obszarze H_{upd} nie zależy jednak od kierunku skanowania, znacznie przewyższając wartości osiągane również w trakcie redukcji tlenków platyny.



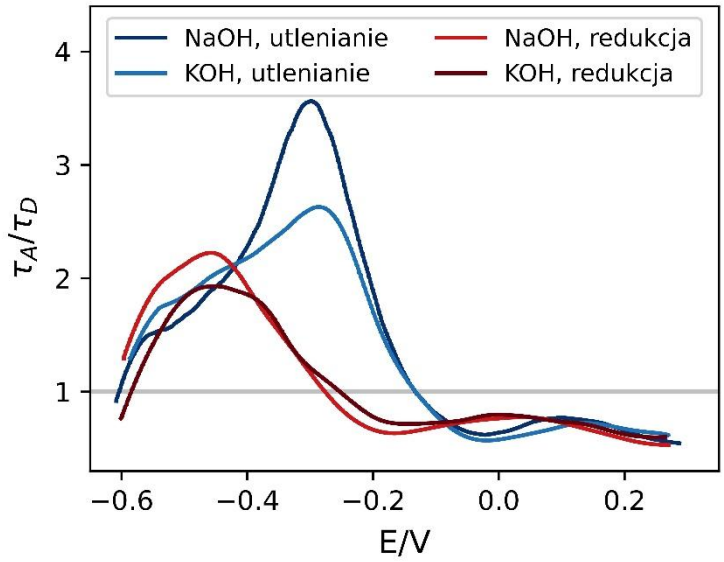
Rys. 47. Spektrogramy pojemności różniczkowej polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji anodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH.



Rys. 48. Spektrogramy pojemności różniczkowej polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji katodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH.

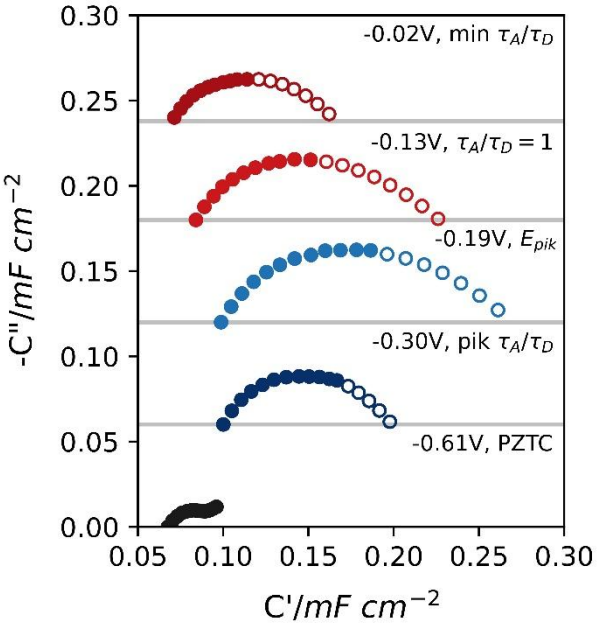
Określenie wpływu etapu aktywacji i dyfuzji na kinetykę formowania i redukcji tlenków platyny może zostać przeprowadzone dzięki wyznaczeniu parametrów obwodu FMG. W przypadku elektrody platynowej, analiza ta jest jednak utrudniona. W przypadku rtęci sposób wyznacza wartości czasu relaksacji adsorpcji i dyfuzji dotyczył adsorpcji fizycznej heksanolu, podczas gdy w trakcie adsorpcji jonów wodorotlenkowych na platynie zachodzą procesy faradajowskie, w tym nieodwracalne, co znacznie utrudnia wyznaczenie τ_A i τ_D. Jednakże, wartości te mają bezpośredni wpływ na kształt widm pojemnościowych, co przedstawiono na bazie symulacji widm w rozdziale 4.1. Określenie rodzaju kontroli jedynie na podstawie wizualnej oceny kształtu widm również jest utrudnione, zwłaszcza ze względu na niepełne wykształcenie widm w zakresie niskich częstotliwości, co szczególnie utrudnia wykrycie kontroli mieszanej dla $\tau_A \approx \tau_D$. Znając jednak wpływ obu czasów relaksacji na kształt widm pojemności różniczkowej, wyznaczono je zgodnie

z zależnościami (20) oraz (21) i traktowano jako wskaźniki kształtu widm pojemności różniczkowej w postaci stosunku τ_A/τ_D (Rys. 49). W trakcie skanu anodowego, w obszarze granicznym pomiędzy obszarem H_{upd} i EDL stosunek τ_A/τ_D jest bliski jedności, wskazując na zbliżony wpływ obu etapów na kinetykę procesu, co jest odzwierciedlone również przez wysokie opory dyfuzji i R_{ct} na Rys. 44. W obszarze EDL pokrycie powierzchni elektrody przez tlenki jest niskie, zatem ze względu na wysoką dostępność jej powierzchni, dyfuzja jonów i ich adsorpcja nie powinna być utrudniona. Wysokie opory dyfuzji w tym obszarze mogą być jednak związane z nakładaniem się obszaru tlenkowego i obszaru H_{upd}, a wodór desorbujący z powierzchni może utrudniać transport jonów wodorotlenkowych do powierzchni elektrody. Wraz ze zwiększaniem potencjału elektrody stosunek τ_A/τ_D szybko wzrasta, formując wyraźny pik o maksymalnej wartości 3.56 w $-0.30\ V$ w roztworze $NaOH$ oraz 2.63 w $-0.29\ V$ w roztworze KOH, czyli ponad $100\ mV$ przed szczytem piku C_{total}, który wskazuje na intensywną adsorpcję jonów OH^-, przy jednoczesnym spadku oporów dyfuzji i przeniesienia ładunku. Na granicy pomiędzy obszarem EDL i obszarem tlenkowym, τ_A jest niemal $3-$krotnie większe od τ_D, wskazując na wolniejszy etap aktywacji kontrolujący szybkość procesu formowania tlenków platyny. Dalsza polaryzacja anodowa prowadzi do równie szybkiego spadku stosunku τ_A/τ_D, wskazując na wzrastający wpływ dyfuzji na kinetykę formowania tlenków platyny. Kontrola mieszana, dla $\tau_A = \tau_D$ występuje w $-0.13\ V$, a potencjał ten jest oddalony o ok. $50\ mV$ od piku C_{total} w obu roztworach, gdzie mierzone pseudopojemności nadal są wysokie, zatem adsorpcja jonów OH^- wciąż zachodzi intensywnie. Pomimo szybkiego spadku udziału τ_A w kontroli kinetyki formowania tlenków platyny, szybkość dyfuzji jest porównywalna do szybkości aktywacji w okolicach piku C_{total}. Dopiero dla potencjałów wyższych niż $-0.13\ V$ wpływ dyfuzji przewyższa wpływ aktywacji, ponieważ $\tau_A/\tau_D < 1$. W tym zakresie potencjałowym pokrycie powierzchni tlenkami platyny znacząco wzrasta, ograniczając ilość dostępnej powierzchni platyny. Stosunek τ_A/τ_D maleje aż do $-0.02\ V$, po czym ponownie wzrasta, co odpowiada drugiemu pikowi C_{dl}, gdzie dochodzi do zapełnienia monowarstwy przez zaadsorbowane jony OH^-.



Rys. 49. Zmiana stosunku τ_A/τ_D w trakcie polaryzacji elektrody platynowej w 0.1 M $NaOH$ i KOH.

W trakcie skanu katodowego stosunek τ_A/τ_D osiąga mniejsze wartości, a etap aktywacji jest ponownie wolniejszy w obszarze EDL, przy maksymalnym stosunku τ_A/τ_D wynoszącym 2.23 w roztworze $NaOH$ oraz 1.93 w roztworze KOH. Szybkość obu procesów osiąga równą wartość w ok. -0.28 V, zatem w niższym potencjale niż w trakcie skanu anodowego. Dyfuzja ma wyraźnie większy udział, co wyrażane jest nie tylko przez niższe wartości τ_A/τ_D, ale także przez szerszy zakres potencjałowy, w którym $\tau_A/\tau_D < 1$. Zmiany stosunku τ_A/τ_D w trakcie polaryzacji elektrody w obu kierunkach, wyraźnie wskazują na zmianę kinetyki poszczególnych etapów, podkreślając również efekt histerezy badanego procesu. Zależność τ_A/τ_D w roztworze KOH wykazuje analogiczne zmiany w trakcie polaryzacji, jednak o mniejszych wartościach w porównaniu do $NaOH$, wskazując na większy udział dyfuzji w kontroli kinetyki badanych procesów formowania i redukcji tlenków. Powyższe obserwacje znajdują odzwierciedlenie w widmach pojemności różniczkowej, wyselekcjonowanych ze spektrogramów pojemnościowych dla charakterystycznych potencjałów zidentyfikowanych na bazie krzywych pojemnościowych i zmian τ_A/τ_D.

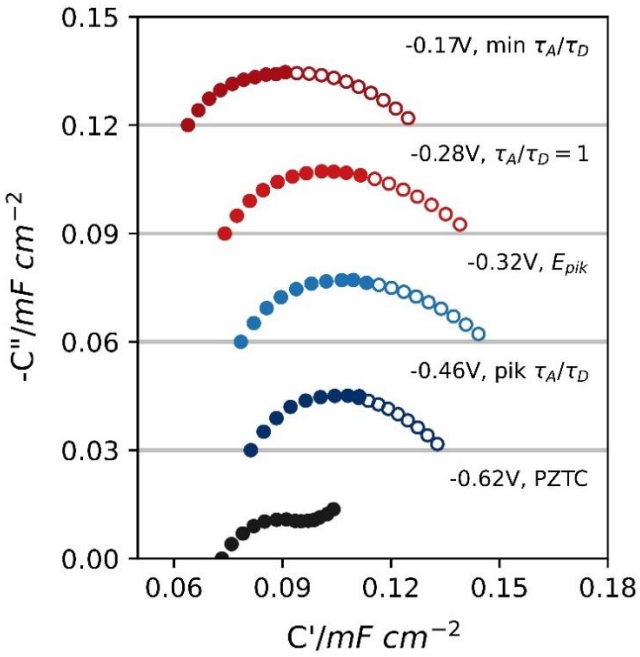


Rys. 50. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze 0.1 M NaOH w trakcie skanu anodowego (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \to 0$ na podstawie analizy obwodem FMG jako punkty bez wypełnienia). Widma zostały przesunięte względem siebie na osi Y.

Widmo pojemnościowe uzyskane w PZTC w trakcie skanu anodowego w roztworze NaOH wykazuje znacznie mniejszą średnicę niż pozostałe widma, jednak pseudopojemność jest wciąż obserwowana (Rys. 50). Może to wynikać z bliskiej obecności obszaru wodorowego, w którym $\mathrm{C_{ad}}$ wzrasta bardzo gwałtownie, co uwidaczniają spektrogramy pojemnościowe (Rys. 47). Pseudopojemność ta może wynikać więc z pokrywania się obszaru wodorowego i tlenkowego, ale także może być skutkiem przejścia z obszaru $\mathrm{H_{upd}}$ do obszaru tlenkowego[127]. Pozostałe widma wykazują wzrost średnicy spowodowany obecnością wysokich pseudopojemności. Aby poszerzyć opis kształtu widm wyznaczono dodatkowo poziom spłaszczenia widma, wskazujący na większy udział kontroli dyfuzyjnej, jako stosunek wysokości widma do jego średnicy $(\mathrm{h/d})$. Wartość $\mathrm{h/d}$ na poziomie 0.5 wskazuje zatem na brak spłaszczenia widma. Widmo uzyskane w piku $\mathrm{\tau_A/\tau_D}$ jest najmniej spłaszczone osiągając wartość $\mathrm{h/d}$ równą 0.31. Polaryzacja anodowa powoduje stopniowe pogłębianie spłaszczenia widma wraz ze spadkiem stosunku $\mathrm{\tau_A/\tau_D}$ osiągającego minimum w -0.02 V, gdzie widmo wykazuje największy poziom spłaszczenia wynoszący 0.25.

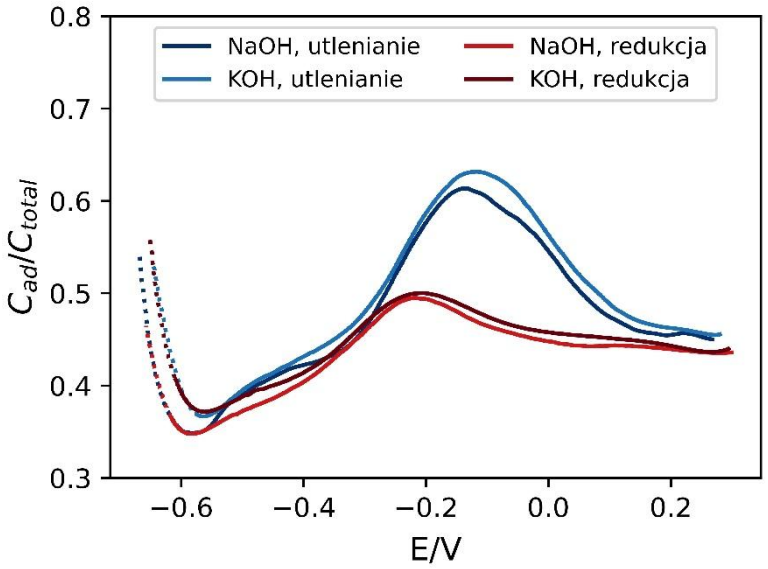
Widma uzyskane w trakcie redukcji wykazują mniejsze średnice, a także mniejsze zmiany wielkości średnic wraz ze zmianą potencjału. Widmo uzyskane w PZTC wykazuje stosunkowo dużą średnicę w porównaniu do pozostałych widm, w tym widma uzyskanego

w piku C_{total} (Rys. 51). Wynika to ze bliższego położenia piku C_{total} i PZTC, a dzięki mniejszym różnicom średnicy widm, obserwacja różnic ich kształtów oraz poziomu spłaszczenia jest łatwiejsza. Największe różnice widoczne są pomiędzy widmami uzyskanymi w piku i minimum τ_A/τ_D. Widmo uzyskane w piku τ_A/τ_D wykazuje najmniejsze spłaszczenie spośród wszystkich widm, a stosunek h/d wynosi 0.29. W wyższych potencjałach widma mają coraz większy poziom spłaszczenia, osiągający maksimum w $-0.17\,V$ z wartością h/d równą 0.23. Każde z widm uzyskanych w trakcie redukcji wykazuje nieznacznie większy poziom spłaszczenia niż w trakcie skanu anodowego. Wyraźne spłaszczenie widm obserwowane w obszarze tlenkowym dla obu kierunków skanowania jest charakterystyczne dla dominującego etapu dyfuzji. Przeniesienie ładunku towarzyszące adsorpcji jonów OH^- jest więc procesem szybkim, a większy wpływ na kinetykę formowania tlenków ma szybkość dyfuzji reagentów. Odzwierciedlają to również bardzo niskie wartości R_{ct}. Widma uzyskane w PZTC, niezależnie od kierunku skanowania, wykazują nieregularny kształt, co może wskazywać na początek formowania kształtów widm uzyskanych w obszarze H_{upd}, które zostaną przedstawione w dalszych analizach.



Rys. 51. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze $0.1\ M\ NaOH$ w trakcie skanu katodowego (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \to 0$ na podstawie analizy obwodem FMG jako punkty bez wypełnienia). Widma zostały przesunięte względem siebie na osi Y.

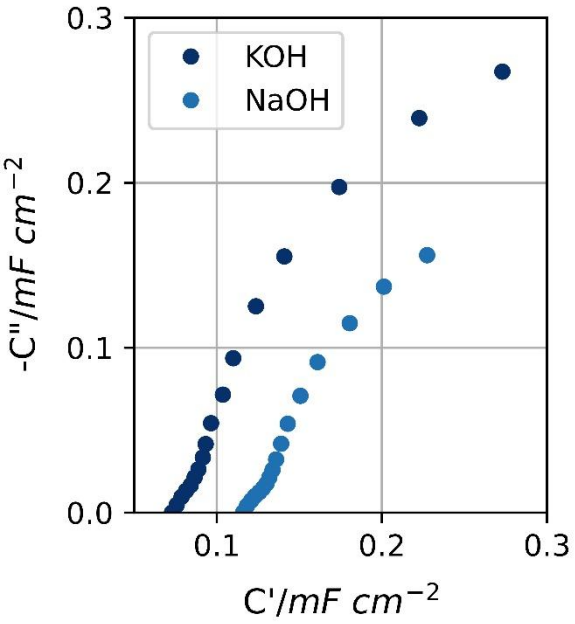
Dzięki możliwości odróżnienia C_{dl} od C_{ad} w szerokim zakresie potencjałowym, możliwe jest śledzenie zmian udziału tych pojemności w całkowitej pojemności układu (Rys. 52). W trakcie formowania tlenków platyny, udział C_{ad} w obszarze E_{pik} jest zbliżony w obu roztworach, pomimo większych wartości C_{ad} mierzonych w roztworze KOH, co widoczne jest na krzywych pojemnościowych na Rys. 44. Udział C_{ad}/C_{total} w $PZTC$ jest niezależny od kierunku skanowania i wynosi ok. 35% w roztworze $NaOH$, natomiast w KOH jest większy o dwa punkty procentowe. W teoretycznym obszarze EDL udział C_{ad}/C_{total} zaczyna wzrastać, osiągając 40%. Wysoki udział C_{ad}/C_{total} podkreśla brak uzyskania rzeczywistego obszaru EDL, w którym występowałoby jedynie ładowanie/rozładowanie EDL, wskazując jednocześnie na wczesne rozpoczęcie adsorpcji jonów wodorotlenkowych, nawet przed widocznym wzrostem prądu na profilach CV. Należy mieć także na uwadze, iż adsorpcja jonów OH^- na polikrystalicznej platynie nie zachodzi równomiernie na całej powierzchni. Początek adsorpcji jonów wodorotlenkowych zaczyna się w znacznie niższych potencjałach na Pt(100) oraz Pt(110) niż na Pt(111)[45]. W okolicy pików C_{total}, gdzie adsorpcja przebiega najintensywniej, stosunek C_{ad}/C_{total} wzrasta znacząco, osiągając zbliżone wartości w obu roztworach, wynoszące 61% oraz 63% odpowiednio w roztworze $NaOH$ oraz KOH. Interesujący jest spadek udziału pseudopojemności wraz ze wzrostem potencjału, pomimo trwającego procesu formowania warstw tlenkowych. W trakcie skanu katodowego, stosunek C_{ad}/C_{total} osiąga maksymalnie 50% w obu roztworach. Porównując zatem krzywe pojemnościowe w obu roztworach, można dostrzec, iż wzrastają one z różną intensywnością w $NaOH$ i KOH, dając różne wartości C_{dl} i C_{total}, jednakże stosunek C_{ad}/C_{total} utrzymuje się na podobnym poziomie w obu roztworach.



Rys. 52. Zmiana udziału C_{ad}/C_{total} w trakcie polaryzacji elektrody platynowej w roztworze $0.1\ M\ NaOH$ i KOH.

Analiza obwodem FMG została przeprowadzona jedynie dla potencjałów niewiele niższych od $PZTC$, omijając większość obszaru H_{upd} z powodu odmiennej charakterystyki pojemnościowej w obszarze wodorowym, wykrytej na podstawie analizy widm pojemności różniczkowej z tego obszaru. Aby uwidocznić odmienne kształty widm w obszarze H_{upd}, zestawiono widma uzyskane w $-0.76\ V$ w roztworach $NaOH$ i KOH (Rys. 53). Opracowana symulacja widm pojemności różniczkowej nie przewidywała ujawnionego kształtu widm dla żadnej z kombinacji czasów relaksacji. Pajkossy i Kolb, wykazali, iż w kwaśnym środowisku ($pH \approx 4$) w obszarze adsorpcji wodoru, widma pojemnościowe na dla Pt(111) formują spłaszczenie charakterystyczne dla kontroli dyfuzyjnej[30]. W środowisku kwaśnym, adsorpcja wodoru jest szybkim procesem, ponieważ wodór adsorbuje się bezpośrednio z roztworu, podobnie do jonów wodorotlenkowych w środowiskach zasadowych. W obu przypadkach występuje więc kontrola dyfuzyjna. W środowiskach alkalicznych, R_{ct} powinno wykazywać wyższe wartości w obszarze H_{upd}, ponieważ wodór nie jest adsorbowany bezpośrednio z roztworu, mając swoje źródło w cząsteczkach wody[52]. Spodziewaną obserwacją byłby więc wzrost wpływu procesu aktywacji, na co wskazywałby kształt widm pojemnościowych na Rys. 53 po wykluczeniu obszaru wysokich częstotliwości. Ze względu na zaobserwowane niezgodności, obszar H_{upd} w roztworach alkalicznych wymaga prawdopodobnie zastosowania innego obwodu zastępczego i dalszej analizy poświęconej wyłącznie temu obszarowi. Konieczne było jednak przeprowadzenie częściowej analizy obszaru poniżej $PZTC$, w celu wyznaczenia minimów na krzywych C_{dl},

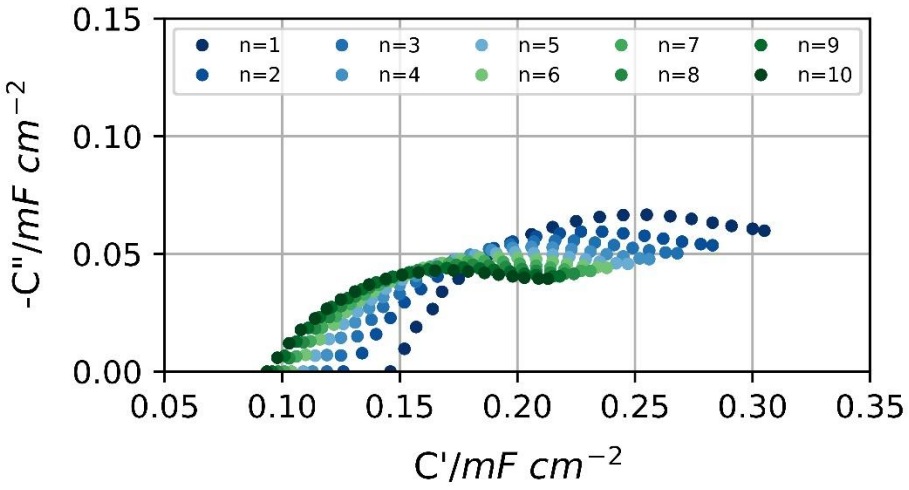
wyznaczonych wstępnie na bazie spektrogramów pojemności różniczkowej. Dane uzyskane poniżej PZTC są oznaczone linią przerywaną, aby zwrócić uwagę na odmienną charakterystykę układu w tym obszarze.



Rys. 53. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w trakcie skanu anodowego w roztworach 0.1 M NaOH i KOH w obszarze H_{upd} dla potencjału -0.76 V. Widmo uzyskane w roztworze NaOH jest przesunięte o $+0.05$ mF/cm^2.

Spektrogramy pojemnościowe uwidoczniły dynamiczne zmiany widm pojemności różniczkowej w trakcie polaryzacji próbki, zwłaszcza w trakcie skanu anodowego. Kinetyka formowania tlenków jest zmienna nie tylko w trakcie polaryzacji próbki, ale także w czasie. Literatura wskazuje, iż początkowe etapy utleniania powierzchni platyny są postrzegane jako szybkie, natomiast całkowite pokrycie powierzchni przez tlenki jest czasochłonne[111]. Ma to szczególny wpływ na wybór techniki pomiarowej. Zgodnie z informacjami omówionymi w części teoretycznej, krzywe pojemnościowe uzyskuje się najczęściej z wykorzystaniem pomiarów CV lub techniki EIS, mierząc impedancję w określonych potencjałach i wyznaczając następnie C_{dl} oraz C_{total}. Poza ogólnym kształtem krzywej, problematyczny jest także pomiar impedancji w obszarze dynamicznych zmian układu, nie tylko ze względu na spełnienie warunku stacjonarności. Pomiary EIS wykonywane są zazwyczaj kilka minut po zmianie potencjału, aby spełnić warunek stacjonarności. Nieunikniona jest więc utrata informacji na temat początkowych etapów badanego procesu, np. formowania tlenków platyny. Aby podkreślić znaczenie wyboru techniki

pomiarowej, który rzutuje dalej na uzyskane wyniki pomiarowe, przeprowadzono dodatkowe badania formowania tlenków z wykorzystaniem techniki EIS. Zakres częstotliwości pomiaru EIS był zgodny z pomiarem DEIS $(11\ \mathrm{Hz} - 4.5\ \mathrm{kHz})$, podobnie proces oczyszczania i elektrochemicznej aktywacji próbki techniką CV. Wykonano 10 sekwencyjnych pomiarów impedancyjnych w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$, w potencjale $-0.1\ \mathrm{V}$, czyli w obszarze tlenkowym. Pomiar impedancji rozpoczęto natychmiast po zmianie potencjału, a wyniki przedstawiono w formie widm pojemności różniczkowej na Rys. 54. Widma zmieniają się znacząco z każdym kolejnym powtórzeniem pomiaru. Pierwsze widmo najbardziej różni się od pozostałych, wykazując jednocześnie największą wartość $\mathrm{C_{dl}}$ wynoszącą niemal $150\ \mu\mathrm{F/cm^2}$, oraz największą wartość $\mathrm{C_{total}}$ szacowaną na ok. $350\ \mu\mathrm{F/cm^2}$. Widma pojemnościowe uzyskane w dalszych powtórzeniach wykazują coraz niższą pojemność $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$. Ostatnie powtórzenie wykazuje wartość $\mathrm{C_{dl}}$ o blisko $50\ \mu\mathrm{F/cm^2}$ mniejszą, natomiast w przypadku $\mathrm{C_{total}}$ różnica wynosi najprawdopodobniej ponad 100 µF/cm^2 względem pierwszego widma.

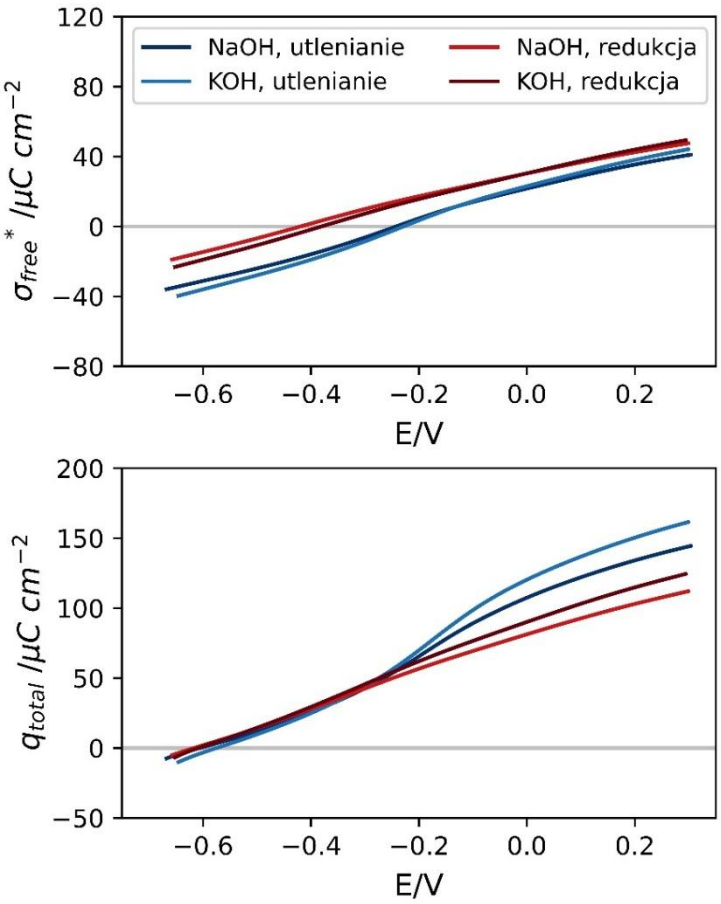


Rys. 54. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych techniką EIS w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$ dla stałej wartości napięcia $\mathrm{DC} = -0.1\ \mathrm{V}$. Oznaczenie „n" opisuje kolejność, w której uzyskano widma impedancyjne po rozpoczęciu pomiaru. Pomiar pojedynczego widma impedancyjnego trwał $43\ \mathrm{s}$, zatem „n" wyznacza jednocześnie czas pomiaru $\mathrm{t} = 43\mathrm{n}$.

Po upływie ponad $340\ \mathrm{s}$ od początku pomiarów $(\mathrm{n} = 8)$ obserwowana jest pewna stabilizacja obu wartości pojemności. Przeprowadzone pomiary wskazują więc na silną zależność uzyskiwanych wartości pojemności od czasu stabilizacji układu, ze względu na dynamicznie zmieniający się stan układu w związku z formowaniem tlenków platyny na powierzchni elektrody.

4.3.5. Ładunek elektrody

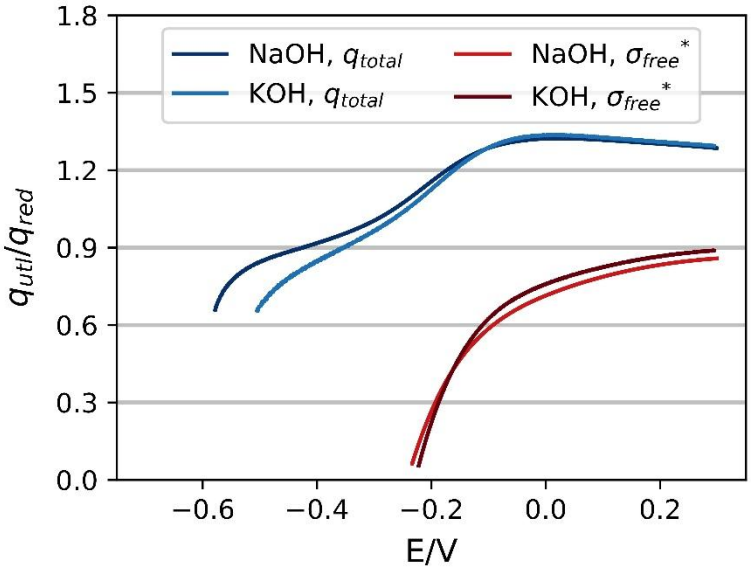
Wyznaczenie widm ładunkowych zgodnie z opracowaną procedurą, opierającą się na zależności ładunku od pojemności różniczkowej, przeprowadzane jest poprzez całkowanie wszystkich izoczęstotliwościowych krzywych pojemnościowych, analogicznie dla części rzeczywistej i urojonej. Uzyskane w ten sposób krzywe ładunkowe dla każdej częstotliwości mają wartość zerową w punkcie, od którego rozpoczęto całkowanie numeryczne. Konieczna jest zatem znajomość stałej całkowania, tzn. wartości ładunku w określonym potencjale, aby uzyskać faktyczne wartości ładunku elektrody, a nie wartości zależne od granic całkowania. Naturalnym wyborem stałej całkowania jest więc PZC, który ma charakterystyczną wartość dla określonego układu. Gdy elektroda jest doskonale polaryzowalna, $\mathrm{PZTC} = \mathrm{PZFC}$, więc ładunek dla każdej mierzonej częstotliwości jest zerowy w tym punkcie. W takiej sytuacji każda z krzywych ładunkowych jest odpowiednio przeliczona, ujawniając prawidłowe wartości ładunku dla określonej częstotliwości i potencjału, umożliwiając tym samym zbadanie zależności ładunku od częstotliwości w formie widm ładunkowych. Jednakże, jeśli $\mathrm{PZTC} \neq \mathrm{PZFC}$, każda izoczęstotliwościowa krzywa wykazuje ładunek zerowy dla innych częstotliwości. Nawet jeśli wartości PZTC oraz PZFC zostały wyznaczone dla danego układu, możliwe jest wyskalowanie jedynie dwóch krzywych ładunkowych. W badanym układzie zaobserwowano wysokie pseudopojemności w całym badanym zakresie potencjałowym, a położenie PZTC i PZFC^* było odległe, uniemożliwiając wyznaczenie widm ładunkowych. Możliwe jest jednak przeprowadzenie analizy ładunku swobodnego oraz całkowitego. Przeprowadzono zatem całkowanie krzywych $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$ wyznaczonych z analizy obwodem FMG, uzyskując w ten sposób odpowiednio krzywe $\sigma_{\mathrm{free}}{}^*$ oraz $\mathrm{q_{total}}$. Następnie krzywe ładunkowe wyskalowano, ustalając wartość zerową ładunku w PZFC^* dla krzywej $\sigma_{\mathrm{free}}{}^*$, oraz w PZTC dla krzywej $\mathrm{q_{total}}$, uzyskując finalnie krzywe przedstawione na Rys. 55.



Rys. 55. Krzywe ładunku swobodnego $\sigma_{free}{}^{*}$ oraz ładunku całkowitego q_{total} uzyskane w roztworze 0.1 M $NaOH$ oraz KOH w trakcie utleniania i redukcji.

Ładunek całkowity zawiera ładunek generowany przez procesy pseudopojemnościowe, takie jak adsorpcja jonów OH^{-} czy proces adsorpcji/desorpcji wodoru. Ładunek ten uczestniczy w tworzeniu wiązań kowalencyjnych pomiędzy powierzchnią i adsorbatami[67]. Podobnie jak w przypadku pojemności, ładunek całkowity wygenerowany w trakcie skanu anodowego jest większy niż w trakcie skanu katodowego, jednakże różnica ta jest mniejsza niż w przypadku pojemności, co uwidacznia stosunek $q_{total,utl}/q_{total,red}$ (Rys. 56). Wartość tego stosunku po wkroczeniu w obszar tlenkowy wynosi ok. 1.4 w obu roztworach, natomiast stosunek $C_{total,utl}/C_{total,red}$ w obszarze piku C_{total} skanu anodowego wynosił ok. 2.0 (Rys. 46). Obserwowana różnica pomiędzy ładunkiem uzyskanym w trakcie utleniania i redukcji może mieć różne źródła. Jedną z możliwych przyczyn jest niekompletna redukcja warstw tlenkowych lub utlenianie zanieczyszczeń organicznych[128]. Pomiary $DEIS$ były jednak prowadzone dopiero po kilkudziesięciu cyklach utleniania/redukcji w trakcie skanów CV, co minimalizuje wpływ utleniania ewentualnych zanieczyszczeń w roztworze. Należy wziąć także pod uwagę odmienną kinetykę procesów

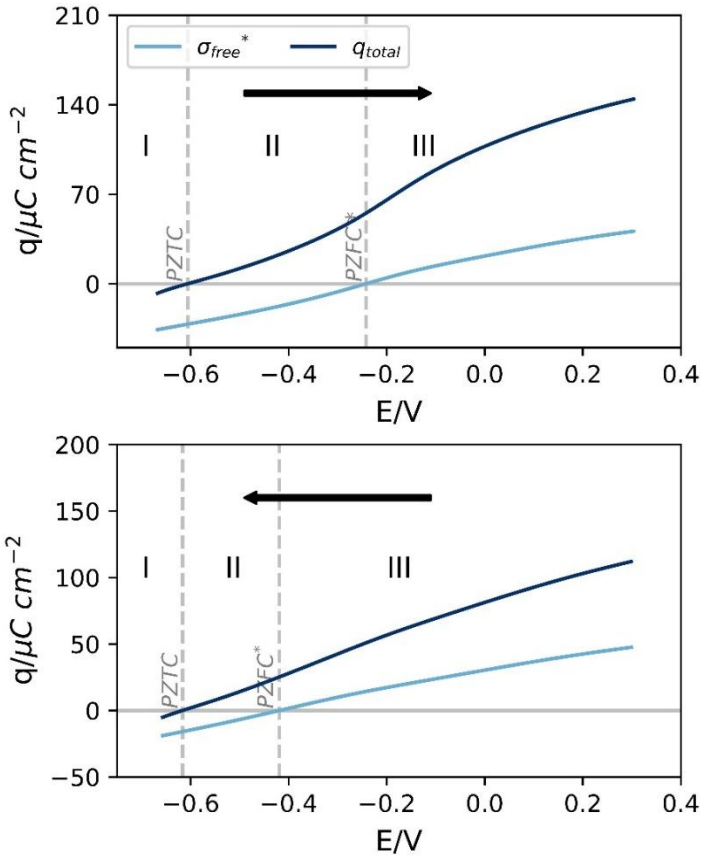
formowania i redukcji warstw tlenkowych, którą wykazano w roztworach kwaśnych[129]. W badaniach tych stwierdzono, iż formowanie tlenków platyny jest procesem powolnym, natomiast redukcja monowarstwy tlenków jest osiągalna już podczas pojedynczego skanu CV, przeprowadzonego z szybkością $50\ \mathrm{mV/s}$. Wpływ na rejestrowany ładunek ma również możliwość redukcji warstw tlenkowych nawet w obszarze $\mathrm{H_{upd}}$[111]. W prowadzonych badaniach polaryzacja platyny w trakcie pomiarów DEIS nie obejmowała obszaru $\mathrm{H_{upd}}$, zatem część tlenków platyny mogła nie zostać zredukowana, obniżając jednocześnie ładunek wygenerowany w trakcie skanu katodowego. Należy również wziąć pod uwagę roztwarzanie platyny, które może zachodzić zarówno w trakcie polaryzacji anodowej, jak i katodowej. W roztworach zasadowych $(\mathrm{pH} = 12.7)$, roztwarzanie katodowe odpowiada za ponad 90% całkowitego roztwarzania[109]. Istotne jest również uwzględnienie warunków pomiarowych, które wpływają na uzyskiwany ładunek. Szybkość skanowania w trakcie pomiarów DEIS wynosiła $1\ \mathrm{mV/s}$, zatem była znacznie mniejsza niż w przypadku pomiarów CV $(100\ \mathrm{mV/s})$. Przy powolnej polaryzacji elektrody, pokrywanie jej powierzchni tlenkami zachodzi wolno, co promuje anodowe roztwarzanie platyny, zwiększając tym samym ładunek anodowy. Jeśli w trakcie następującego skanu katodowego nie następuje ponownie osadzenie roztworzonych substancji na powierzchni elektrody, mierzony ładunek katodowy jest mniejszy niż oczekiwany.



Rys. 56. Zmiana stosunku $q_{total,utl}/q_{total,red}$ oraz $\sigma_{free,utl}^*/\sigma_{free,red}^*$ wraz ze zmianą potencjału elektrody platynowej w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH\ I\ KOH}$.

Niezależnie od kierunku skanowania, ładunek $\sigma_{free}{}^{*}$ jest zbliżony w obu roztworach. Ładunek swobodny jest wyjątkowo niższy w trakcie utleniania niż w trakcie redukcji, co wynika z przesunięcia PZFC^{*} w kierunku ujemnych potencjałów w trakcie redukcji. Zestawienie krzywych ładunku swobodnego i całkowitego pozwala wyróżnić trzy obszary (Rys. 57):

- $\mathrm{I} - \mathrm{q_{total}}$ i $\sigma_{free}{}^{*} < 0$, kiedy $\mathrm{E} < \mathrm{PZTC}$;
- $\mathrm{II} - \mathrm{q_{total}} > 0$, ale $\sigma_{free}{}^{*} < 0$, kiedy $\mathrm{PZTC} < \mathrm{E} < \mathrm{PZFC}^{*}$;
- $\mathrm{III} - \mathrm{q_{total}}$ i $\sigma_{free}{}^{*} > 0$, kiedy $\mathrm{E} > \mathrm{PZFC}^{*}$.



Rys. 57. Zestawienie krzywych ładunku swobodnego i całkowitego uzyskanego na elektrodzie platynowej w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$. Strzałki wskazują kierunek polaryzacji.

W obszarze I oba ładunki wykazują ujemne wartości, zatem w obszarze adsorpcji/desorpcji wodoru (poniżej PZTC) ładunek jest ujemny niezależnie od częstotliwości. Obszar II stanowi etap przejściowy, gdzie całkowity ładunek jest dodatni, ponieważ $\mathrm{E} > \mathrm{PZTC}$, jednakże ładunek swobodny wciąż jest ujemny. Ten zakres potencjałowy odpowiada niskim wartościom prądu na profilach CV w trakcie utleniania, czyli teoretycznemu obszarowi EDL, który nie został osiągnięty przez nakładanie się obszaru tlenkowego

i wodorowego. W tym obszarze rozpoczyna się także adsorpcja jonów OH^-. Szerokość tego obszaru zależy od kierunku skanowania, ulegając znacznemu zwężeniu w trakcie redukcji. Wynika to z omówionego wcześniej odmiennego wpływu kierunku skanowania na położenie $PZTC$ oraz $PZFC^*$. W trakcie skanu katodowego $PZFC^*$ ulega znacznemu przesunięciu w kierunku ujemnych potencjałów, zbliżając się do $PZTC$, powodując jednocześnie zwężenie obszaru II. W obszarze III oba ładunki wykazują dodatnie wartości. W tym zakresie potencjałowym zachodzi intensywna adsorpcja jonów OH^-, formujących warstwy tlenkowe, a także ich redukcja w trakcie skanu katodowego. Zestawienie krzywych uzyskanych w roztworze KOH jest analogiczne ze względu na zbliżone kształty krzywych i położenie $PZTC$ oraz $PZFC^*$ w obu roztworach.

4.3.6. Wnioski

Analiza widm i krzywych pojemności różniczkowej wykazała nakładanie się obszaru tlenkowego i wodorowego, co uniemożliwiło osiągnięcie rzeczywistego obszaru EDL, w którym jedynym obserwowanym procesem byłoby ładowanie/rozładowanie warstwy podwójnej. Wysoki udział pseudopojemności już w teoretycznym obszarze EDL wskazuje na początek adsorpcji jonów OH^- po przekroczeniu $PZTC$. Piki C_{total} wskazywały potencjały, w których adsorpcja jonów wodorotlenkowych zachodziła najbardziej intensywnie, co potwierdziły jednocześnie niskie wartości oporów przeniesienia ładunku i dyfuzji w tych potencjałach. Widma pojemności różniczkowej uzyskane w obszarze H_{upd} ujawniły nietypowe kształty, nieprzewidziane przez symulację obwodu FMG dla żadnego z rodzajów kontroli i kombinacji czasów relaksacji. Kinetyka etapu aktywacji i dyfuzji zmieniała się w trakcie polaryzacji elektrody platynowej. W teoretycznym obszarze EDL aktywacja była wolniejsza od dyfuzji, jednakże wraz ze zbliżaniem się do obszaru tlenkowego, udział dyfuzji w kontrolowaniu szybkości formowania tlenków platyny wzrastał.

Uzyskane wyniki ujawniły brak możliwości wyznaczenia widm gęstości ładunku elektrody platynowej za pomocą opracowanej metody. Przeprowadzone analizy pozwoliły jednak na zidentyfikowanie i przedstawienie podstawowego warunku, jaki musi spełniać elektroda badana, aby możliwe było wyznaczenie widm ładunkowych. Jeśli elektroda nie jest doskonale polaryzowalna, $PZTC \neq PZFC$, a w wyniku braku znajomości stałych całkowania, nie ma możliwości wyznaczenia ładunku dla częstotliwości pośrednich,

tj. $0 < \omega < \infty$. Przeprowadzona analiza pozwoliła jednak na wyznaczenie położenia PZTC oraz PZFC^* oraz analizę zależności ich położenia od kierunku skanowania. Zaobserwowano większy wpływ kierunku skanowania na położenie PZFC^* niż na położenie PZTC w obu roztworach. Analiza wyznaczonych ładunków ujawniła znaczną dysproporcję pomiędzy ładunkiem wygenerowanym w trakcie utleniania i redukcji tlenków platyny. Jako przyczynę wskazano zwiększenie ładunku anodowego w wyniku niskich szybkości skanowania. Jednocześnie niski poziom osadzania wcześniej utlenionych substancji powodował ograniczenie ładunku katodowego. Położenie PZTC oraz PZFC^* wyróżniło trzy obszary na krzywych ładunkowych, definiujące znak ładunku swobodnego i całkowitego, powiązane jednocześnie z obszarem $\mathrm{H_{upd}}$, teoretycznym obszarem EDL oraz obszarem tlenkowym.

Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość uzyskania widm gęstości ładunku, przedstawiających ładunek jako wielkość zespoloną w funkcji częstotliwości. W tym celu wykorzystano znaną zależność ładunku elektrody od pojemności różniczkowej. Wyznaczenie widm ładunkowych wymaga znajomości zależności pojemności różniczkowej od częstotliwości, a także od potencjału elektrody. Przygotowana procedura wyznaczania widm ładunkowych została oparta na technice DEIS, spełniającej postawione warunki. Opracowana w pierwszej kolejności symulacja widm pojemności różniczkowej i widm gęstości ładunku wykazały zgodność kształtów obu widm dla trzech rozważanych rodzajów kontroli: czystej kontroli adsorpcyjnej, czystej kontroli dyfuzyjnej oraz kontroli mieszanej. Stwierdzono więc możliwość wykorzystania widm gęstości ładunku do określenia rodzaju kontroli na podstawie ich kształtu. Badania kinetyki adsorpcji heksanolu na elektrodzie rtęciowej potwierdziły obserwacje dotyczące symulowanych widm ładunkowych. Jednocześnie kształty widm ładunkowych okazały się być mniej czułe na zmianę parametrów adsorpcji heksanolu niż odpowiadające im widma pojemnościowe. Spektrogramy i widma ładunkowe umożliwiły niezależną analizę ładunku zgromadzonego w EDL, ładunku generowanego przez procesy pseudopojemnościowe, w tym przypadku adsoprcję/deosprcję heksanolu, a także całkowitego ładunku generowanego w badanym układzie.

Opracowana procedura, opierająca się na pomiarach DEIS, umożliwia przeprowadzenie kompleksowej analizy układu poprzez analizę widm impedancyjnych, widm pojemności różniczkowej, a także widm gęstości ładunku. W zależności od potrzeb możliwe jest wyznaczenie różnorodnych wielkości, ich stosunku, a także zmian w trakcie polaryzacji elektrody. Konieczne jest jednak spełnienie określonych warunków związanych z wymaganiami samych pomiarów DEIS, oraz związanych z charakterem opracowanej analizy pojemnościowo-ładunkowej. Dzięki wykorzystaniu techniki DEIS unika się problemów związanych z powtarzalnością pomiarów przy próbie tworzenia krzywej pojemnościowej z sekwencyjnie wykonanych pomiarów EIS. Unika się jednocześnie trudności związanych ze spełnieniem warunku stacjonarności oraz nieodwracalną utratą informacji o początkowych etapach badanego procesu, wynikającą z konieczności stabilizacji układu przed wykonaniem pomiaru EIS, co przedstawiono na bazie widm

pojemności różniczkowej uzyskanych w trakcie formowania tlenków platyny. Pomiary wykonane za pomocą techniki EIS uwidoczniły silną zależność mierzonej pojemności od czasu stabilizacji układu, co znacząco może wpływać na interpretację wyników. W przypadku pomiarów DEIS kluczowy jest jednak dobór odpowiedniej paczki sygnałów pobudzenia, a także szybkości skanowania. Szczególnie ważny jest zakres wysokich częstotliwości, który powinien umożliwić prawidłowe wyznaczenie pojemności EDL oraz rezystancji elektrolitu, której odjęcie umożliwia interpretację kształtów widm pojemności różniczkowej i widm gęstości ładunku. Badania przeprowadzone na polikrystalicznej elektrodzie platynowej potwierdziły, iż dobór odpowiedniego obwodu zastępczego powinien opierać się na znajomości badanego układu, oraz być weryfikowany z uzyskanym kształtem widm, w tym wypadku pojemności różniczkowej. W prowadzonych analizach obwód zastępczy zapewnił nie tylko charakterystykę zmian parametrów obwodu w trakcie polaryzacji elektrody, ale umożliwiał także wyznaczenie niskoczęstotliwościowego punktu przecięcia widma pojemnościowego z osią części rzeczywistej, wyznaczając całkowitą pojemność układu.

Zastosowanie opracowanej analizy na polikrystalicznej elektrodzie platynowej pozwoliło na zbadanie kształtu widm pojemności różniczkowej i wykrycie zmiany etapu kontrolującego szybkość formowania i redukcji tlenków platyny, podkreślając jednocześnie efekt histerezy badanego procesu. Na drodze prowadzonych analiz uwidoczniono wysokie pseudopojemności w całym zakresie potencjałowym, niezależnie od kierunku skanowania elektrody, co jasno wskazało na brak osiągnięcia rzeczywistego obszaru EDL. Konsekwencją tych obserwacji był brak możliwości wyznaczenia widm gęstości ładunku. Jednocześnie, badania przeprowadzone na elektrodzie platynowej ujawniły kolejny kluczowy warunek, jaki musi spełniać elektroda badana, aby istniała możliwość wyznaczenia widm gęstości ładunku, który wynika bezpośrednio ze sposobu obliczania krzywych, a dalej widm ładunkowych. Niezależnie od charakteru badanej elektrody, analizę pojemnościową można przeprowadzić zawsze, przeliczając jedynie impedancję układu na pojemność po odjęciu rezystancji elektrolitu. Analiza ładunku elektrody wymaga jednak znajomości położenia PZC, pełniącego rolę stałej całkowania. Jeśli elektroda nie jest doskonale polaryzowalna, zamiast PZC wyróżnia się PZTC oraz PZFC, które stanowią odrębne stałe całkowania jedynie dla krzywych ładunku całkowitego i swobodnego,

uniemożliwiając jednocześnie przeliczenie ładunku dla częstotliwości pośrednich, tj. częstotliwości z zakresu $0 < \omega < \infty$. Dzięki przeprowadzonym badaniom wyłoniono zatem trzy warunki, których spełnienie umożliwia wyznaczenie widm gęstości ładunku z wykorzystaniem opisanej procedury:

I. Impedancja układu musi mieć charakter niemal czysto pojemnościowy, który pozwala na formowanie charakterystycznych kształtów widm pojemności różniczkowej i widm gęstości ładunku dla trzech rozpatrywanych rodzajów kontroli.
II. Impedancja układu musi być wyznaczona w funkcji potencjału elektrody, a wybrane zakresy polaryzacji muszą obejmować położenie potencjału ładunku zerowego.
III. $\mathrm{PZTC} = \mathrm{PZFC}$, dzięki czemu ładunek przyjmuje wartość zerową w tym samym potencjale, niezależnie od częstotliwości. W przypadku, gdy $\mathrm{PZTC} \neq \mathrm{PZFC}$ konieczna jest znajomość stałych całkowania dla każdej analizowanej częstotliwości.

Opracowana procedura wyznaczania widm gęstości ładunku jest kompleksową analizą, stanowiącą rozszerzenie dotychczas prowadzonych analiz impedancyjnych i pojemnościowych. Na bazie opracowanej analizy wprowadzono nowe pojęcie widm gęstości ładunku, które ukazują zależność ładunku od częstotliwości, a także potencjału elektrody, ujawniając spektrogramy ładunkowe. Jednocześnie, możliwa jest analiza pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, pseudopojemności o różnych źródłach, pojemności całkowitej, oraz ładunków bezpośrednio z nimi związanych, a także relacji pomiędzy wyznaczonymi wielkościami w funkcji potencjału elektrody. Analiza ta umożliwia określenie kinetyki badanego procesu, poprzez wyznaczenie czasów relaksacji dyfuzji i aktywacji, a także ich wzajemnego stosunku. Pomimo występowania określonych ograniczeń stosowalności, opracowana analiza zapewnia informacje na temat wielu różnorodnych parametrów układu. W zależności od badanego układu i potrzeb analitycznych uzyskane informacje mogą być przydatne w projektowaniu materiałów elektrodowych, stosowanych w katalizie różnorodnych reakcji elektrochemicznych, czy w technologiach konwersji i magazynowania energii.

Literatura

1. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, Historical development of theories of the electrochemical double layer, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1317–1334, doi: 10.1007/s10008-011-1294-y.
2. J. Wu, Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics, Chem. Rev. 122 (2022) 10821–10859, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
3. M. Schalenbach, V. Selmert, A. Kretzschmar, L. Raijmakers, Y. E. Durmus, H. Tempel, R.-A. Eichel, How microstructures, oxide layers, and charge transfer reactions influence double layer capacitances. Part 1: impedance spectroscopy and cyclic voltammetry to estimate electrochemically active surface areas (ECSAs), Phys. Chem. Chem. Phys. 26 (2024) 14288–14304, doi: 10.1039/d3cp04743a.
4. J. O. Bockris, S. U. M. Khan, Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach, Springer US, Boston, MA, 1993, doi: 10.1007/978-1-4615-3040-4.
5. H. Helmholtz, Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche, Annalen der Physik 165 (1853) 211–233.
6. M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, J. Phys. Theor. Appl. 9 (1910) 457–468.
7. D. L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 25 (1913) 475–481.
8. O. Stern, Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 30 (1924) 508–516.
9. J. L. Ochoa, P. Saha, I. V. Zenyuk, Observation of monotonic surface charging at polycrystalline platinum-electrolyte interface using streaming current method, Electrochim. Acta 506 (2024) 145000, doi: 10.1016/j.electacta.2024.145000.
10. D. C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, Chem. Rev. 41 (1947) 441–501.
11. D. Strmcnik, K. Kodama, D. Van Der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Marković, The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum, Nature Chem. 1 (2009) 466–472, doi: 10.1038/nchem.330
12. J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Springer US, Boston, MA, 1980, doi: 10.1007/978-1-4615-6684-7.
13. J. O. Bockris, E. C. Potter, The Mechanism of Hydrogen Evolution at Nickel Cathodes in Aqueous Solutions. J. Chem. Phys. 20 (1952) 614–628, doi: 10.1063/1.1700503.
14. J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Springer US, Boston, MA, 1973, doi:10.1007/978-1-4613-4560-2.

15. S. Xue, P. Chaudhary, M. R. Nouri, E. Gubanova, B. Garlyyev, V. Alexandrov, A. S. Bandarenka, Impact of Pt(hkl) Electrode Surface Structure on the Electrical Double Layer Capacitance. J. Am. Chem. Soc. 146 (2024) 3883–3889, doi: 10.1021/jacs.3c11403.

16. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley: Hoboken, NJ, 2001.

17. N. L. Fröhlich, J. J. J. Eggebeen, M. T. M. Koper, Measurement of the double-layer capacitance of Pt(111) in acidic conditions near the potential of zero charge, Electrochim. Acta 494 (2024) 144456, doi: 10.1016/j.electacta.2024.144456.

18. J. Huang, Zooming into the Inner Helmholtz Plane of Pt(111)−Aqueous Solution Interfaces: Chemisorbed Water and Partially Charged Ions, J. Am. Chem. Soc. Au, 3 (2023) 550-564, doi: 10.1021/jacsau.2c00650.

19. L. Zhang, J. Huang, Measurement and interpretation of the double layer capacitance of Pt(111)/aqueous solution interfaces, Curr. Opin. Electrochem. 42 (2023) 101419, doi: 10.1016/j.coelec.2023.101419.

20. C. Gu, L. Yin, S. Li, B. Zhang, X. Liu, T. Yan, Differential Capacitance of Ionic Liquid and Mixture with Organic Solvent, Electrochim. Acta, 367 (2021) 137517, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137517.

21. A. Dąbrowski, Adsorption — from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci. 93 (2001) 135– 224, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

22. A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, Adsorption of Organic Compounds at Electrodes, in: J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Modern Aspects of Electrochemistry No. 3, London, Butterworths (1964) 149-223.

23. G. Lippmann, Beziehungen zwischen den capillaren und elektrischen Erscheinungen, Annalen der Physik und Chemie 149 (1873) 546–561.

24. G. Gouy, Sur la fonction électrocapillaire, Ann. Chim. Phys. 29 (1903) 149.

25. S. Trasatti, E. Lust, The Potential of Zero Charge, in: R.E. White, J. O. Bockris, B. E. Conway, Modern Aspects of Electrochemistry, vol 33, Springer, Boston, MA (2002) 1-215.

26. B. B. Damaskin, Adsorption of Organic Molecules on Electrodes: 2005 Frumkin Memorial Medal Award Lecture, Russ. J. Electrochem., 43 (2007) 243–250, doi: 10.1134/S1023193507030019.

27. T. Berzins, P. Delahay, Electrochemical Method for the Kinetic Study of Fast Adsorption Processes, J. Phys. Chem. 59 (1955) 906–909, doi: 10.1021/j150531a024.

28. R. Parsons, The Relation Between the Capacity of the Electrode Double Layer and the Adsorption of Surface-Active Material, Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 999-1006, doi: 10.1039/tf9595500999.

29. B.-I. Tamamushi, Adsorption, in: K. Shinoda, B.-I. Tamamushi, T. Nakagawa, T. Isemura, Colloidal Surfactants, Physical Chemistry: A Series of Monographs 12 (1963) 179–250.

30. T. Pajkossy, D. M. Kolb, Double Layer Capacitance of Pt(111) Single Crystal Electrodes, Electrochim. Acta, 46 (2001) 3063–3071, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00597-7.

31. E. Keshavarzi, S. Rabiei-Jildani, M. Abareghi, A new regularity used to predict the camel-bell shape transition in the capacitance curve of electric double layer capacitors, J. Appl. Electrochem. 51 (2021) 1229–1240, doi: 10.1007/s10800-021-01571-z.

32. M. J. Sottomayor, V. Coelho, A. P. Ferreira, F. Silva, O. A. Baturina, V.A. Safonov, B.B. Damaskin, Parameters of n-hexanol adsorption on Au (111). Comparison between differential capacity and chronocoulometry results. Electrochim. Acta 45 (1999) 775–787, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00256-X.

33. M. Wu, W. Li, S. Li, G. Feng, Capacitive Performance of Amino Acid Ionic Liquid Electrolyte-Based Supercapacitors by Molecular Dynamics Simulation, RSC Adv. 7 (2017) 28945–28950, doi: 10.1039/C7RA00443E.

34. S. Lamperski, C. W. Outhwaite, L. B. Bhuiyan, The Electric Double-Layer Differential Capacitance at and near Zero Surface Charge for a Restricted Primitive Model Electrolyte, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 8925–8929, doi: 10.1021/jp900037h.

35. R. Górniak, S. Lamperski, Investigation of the Electrical Double Layer with a Graphene Electrode by the Grand Canonical Monte Carlo Simulation, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 3156–3161, doi: 10.1021/jp411698w.

36. K. Takahashi, Application of the Cole-Cole Plot to the Study of Adsorption Kinetics at the Mercury-Electrolyte-Solution Interface, Electrochim. Acta 13 (1968) 1609-1621, doi: 10.1016/0013-4686(68)80145-8.

37. B. B. Damaskin, A. N. Frumkin, On the role of polarity of adsorbate and solvent molecules in adsorption of organic substances on electrodes, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 34 (1972) 191–199, doi: 10.1016/S0022-0728(72)80514-X.

38. R. Sokolová, M. Hromadová, L. Pospíšil, Adsorption of s-triazine pesticides, terbutylazine and atrazine: environmental risk parallels differences in compact film formation, J. Electroanal. Chem. 552 (2003) 53–58, doi: 10.1016/S0022-0728(03)00022-6.

39. M. L. Foresti, M. Innocenti, R. Guidelli, Adsorption of n-hexanol on Ag(100) and Ag(110) from aqueous 0.05 M $KClO_4$, J. Electroanal. Chem. 376 (1994) 85–95, doi: 10.1016/0022-0728(94)03504-0.

40. M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of

temperature on interfacial dynamics, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 5090, doi: 10.1039/c2cp40288b.

41. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya, Potentials of Zero Charge, Interaction of Metals with Water and Adsorption of Organic Substances—I. Potentials of Zero Charge and Hydrophilicity of Metals, Electrochim. Acta 19 (1974) 69–74, doi: 10.1016/0013-4686(74)85058-9.

42. L. M. Doubova, A. De Battisti, S. Daolio, S. Trasatti, Adsorption of n-pentanol from KPF_6 aqueous solution on the (100) and (110) faces of Ag single crystal electrodes, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 134–146, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00314-4.

43. B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

44. W. G. Pell, A. Zolfaghari, B. E. Conway, Capacitance of the double-layer at polycrystalline Pt electrodes bearing a surface-oxide film, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 13–23, doi: 10.1016/s0022-0728(02)00676-9.

45. N. Markovic, H. Gasteiger, P. N. Ross, Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1591–1597, doi: 10.1149/1.1837646.

46. M. Schalenbach, Y. E. Durmus, H. Tempel, H. Kungl, R.-A. Eichel, The role of the double layer for the pseudocapacitance of the hydrogen adsorption on platinum, Sci. Rep. 12 (2022) 3375, doi: 10.1038/s41598-022-07411-0.

47. B. B. Damaskin, Differential Capacity And Structure of the Electrical Double Layer at the Mercury/Electrolyte Interface, Russ. Chem. Rev. 30 (1961) 78–90 doi: 10.1070/RC1961v030n02ABEH002954.

48. J. O. Bockris, S. U. M. Khan, Quantum Electrochemistry, Plenum Press, New York, London, 1979.

49. D. R. Whitehouse, Analysis and Interpretation of the Interfacial Impedance in Adsorption Kinetics, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 32 (1971) 265-270, doi: 10.1016/S0022-0728(71)80192-4 .

50. A. N. Frumkin, V. I. Melik-Gaikazyan, "Determination of the kinetics of adsorption of organic substances by a.c. measurements of the capacity and the conductivity at the boundary electrode–solution", Dokl. Akad. Nauk SSSR 77 (1951) 855-858.

51. V. I. Melik-Gaikazyan, "The study of the kinetics of adsorption of surface-active substances on the mercury electrode", Zh. Fiz. Khim. 26 (1952) 560-580.

52. K. J. P. Schouten, M. J. T. C. Van Der Niet, M. T. M. Koper, Impedance spectroscopy of H and OH adsorption on stepped single-crystal platinum electrodes in alkaline and acidic media, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 15217-15224, doi: 10.1039/c0cp00104j.

53. R. Oelgeklaus, J. Rose, H. Baltruschat, On the rate of hydrogen and iodine adsorption on polycrystalline Pt and Pt(111), J. Electroanal. Chem. 376 (1994) 127-133, doi: 10.1016/0022-0728(94)03439-7.

54. R. D. Armstrong, W. P. Prace, H. R. Thirsk, The kinetics of Adsorption of Neutral Organic Compounds at a Mercury Electrode, J. Electroanal. Chem. 16 (1968) 517-529.

55. A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, Electrocapillarity Phenomena on Amalgams. I. Thallium Amalgam. Z. Phys. Chem, 136 (1928) 451.

56. L. I. Antropov, Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals, Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 1960.

57. Y. Wang, E. Gordon, H. Ren, Mapping the Potential of Zero Charge and Electrocatalytic Activity of Metal–Electrolyte Interface via a Grain-by-Grain Approach, Anal. Chem. 92 (2020) 2859–2865, doi:10.1021/acs.analchem.9b05502.

58. C. E. Finke, S. T. Omelchenko, J. T. Jasper, M. F. Lichterman, C. G. Read, N. S. Lewis, M. R. Hoffmann, Enhancing the activity of oxygen-evolution and chlorine-evolution electrocatalysts by atomic layer deposition of TiO2, Energy Environ. Sci. 12 (2019) 358–365, doi: 10.1039/C8EE02351D.

59. S. Ringe, The importance of a charge transfer descriptor for screening potential CO_2 reduction electrocatalysts, Nat. Commun. 14 (2023) 2598, doi: 10.1038/s41467-023-37929-4.

60. J. J. Hinsch, J. J. White, Y. Wang, Theoretical investigation on potential of zero free charge of (111) and (100) surfaces of Group 10 and 11 metals, Comput. Theor. Chem. 1232 (2024) 114462, doi: 10.1016/j.comptc.2024.114462.

61. Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution, Corros. Sci. 133 (2018) 6–16, doi: 10.1016/j.corsci.2018.01.008.

62. A. O. Yüce, G. Kardaş, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, Corros. Sci. 58 (2012) 86–94, doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.013.

63. P. Li, J. Huang, Y. Hu, S. Chen, Establishment of the Potential of Zero Charge of Metals in Aqueous Solutions: Different Faces of Water Revealed by Ab Initio Molecular Dynamics Simulations, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 3972–3979, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c11089.

64. M. A. Vorsina, A. N. Frumkin, "Capacity of the Double Layer of the Mercury Electrode in Dilute Solutions of Hydrochloric Acid and of Potassium Chloride", C. R. (Dokl.) Acad. Sci. (USSR) 24 (1939) 918.

65. O. A. Petrii, Zero charge potentials of platinum metals and electron work functions (Review), Russ. J. Electrochem. 49 (2013) 401–422, doi: 10.1134/S1023193513050145..

66. G. Valette, A. Hamelin, Structure et propriétés de la couche double électrochimique à l'interphase argent/solutions aqueuses de fluorure de sodium, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 45 (1973) 301–319.

67. R. Rizo, E. Sitta, E. Herrero, V. Climent, J. M. Feliu, Towards the understanding of the interfacial pH scale at Pt(111) electrodes, Electrochim. Acta 162 (2015) 138–145, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.069.

68. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, Potentials of zero total and zero free charge of platinum group metals, Electrochim. Acta 20 (1975) 347–359, doi: 10.1016/0013-4686(75)90017-1.

69. S.-J. Shin, D. H. Kim, G. Bae, S. Ringe, H. Choi, H.-K. Lim, C. H. Choi, H. Kim, On the importance of the electric double layer structure in aqueous electrocatalysis, Nat. Commun. 13 (2022) 174, doi: 10.1038/s41467-021-27909-x.

70. T. Iwasita, X. Xia, Adsorption of water at Pt(111) electrode in $HClO_4$ solutions. The potential of zero charge, J. Electroanal. Chem. 411 (1996) 95–102, doi: 10.1016/0022-0728(96)04576-7.

71. M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeské, A. Yamakata, Structure of Water at the Electrified Platinum−Water Interface: A Study by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4248–4256, doi: 10.1021/jp710386g.

72. M.-K. Zhang, J. Cai, Y.-X. Chen, On the Electrode Charge at the Metal/Solution Interface with Specific Adsorption, Curr. Opin. Electrochem., 36 (2022) 101161, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101161.

73. B. Damaskin, A. Frumkin, A. Chizhov, Generalized model of the surface layer for the case of adsorption of organic molecules on the electrode, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 28 (1970) 93–104, doi: 10.1016/S0022-0728(70)80285-6.

74. B. B. Damaskin, Comparison of Thermodynamic and Molecular Theories of the Effect of Electric Field on Adsorption of Organic Compounds, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 23 (1969) 431-440.

75. B. B. Damaskin, Model of mercury/solution interface in the presence of organic compounds adsorbed in two different positions, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 21 (1969) 149–156.

76. V. F. Lvovich, Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, Wiley, Hoboken, NJ, 2012, 1–21.

77. S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M. E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, Nat. Rev. Methods Primers 1 (2021) 41, doi: 10.1038/s43586-021-00039-w.

78. A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, in: B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Modern Aspects of Electrochemistry, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, 143-248.

79. C. Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Technical Report No. 004/83, Issue 3, Solartron Analytical: Farnborough, UK, 1998.

80. K. Darowicki, M. Szociński, A. Zieliński, Assessment of organic coating degradation via local impedance imaging, Electrochim. Acta 55 (2010) 3741–3748, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.081.

81. M. E. Orazem, B. Tribollet, Error Structure of Impedance Measurements, in: Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008, 405–425.

82. M. E. Orazem, B. Tribollet, The Kramers-Kronig Relations, in: Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008, 427–445.

83. V. F. Lvovich, Impedance Instrumentation, Testing, and Data Validation, in: Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2012, 163–204.

84. D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Application of Kramers–Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2316–2319.

85. M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D. D. Macdonald, Applications of Kramers–Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data—III. Stability and Linearity, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1559–1566.

86. N. Hallemans, D. Howey, A. Battistel, N. F. Saniee, F. Scarpioni, B. Wouters, F. La Mantia, A. Hubin, W. D. Widanage, J. Lataire, Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity—A critical review, Electrochim. Acta 466 (2023) 142939, doi: 10.1016/j.electacta.2023.142939.

87. B. Hirschorn, M. E. Orazem, On the Sensitivity of the Kramers–Kronig Relations to Nonlinear Effects in Impedance Measurements, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) C345-C351, doi: 10.1149/1.3190160.

88. A. Ch. Lazanas, M. I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, ACS Meas. Sci. Au 3 (2023) 162–193, doi: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.

89. V. F. Lvovich, Equivalent Circuits Modeling of the Impedance Phenomenon, in: Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2012, 37-47.

90. V. F. Lvovich, Graphical Representation of Impedance Spectroscopy Data, in: Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2012, 23-35.

91. K. Darowicki, Theoretical Description of the Measuring Method of Instantaneous Impedance Spectra, J. Electroanal. Chem. 486 (2000) 101–105, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00110-8.

92. K. Darowicki, J. Orlikowski, G. Lentka, Instantaneous Impedance Spectra of a Non-Stationary Model Electrical System, J. Electroanal. Chem. 486 (2000) 106–110, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00111-X.

93. K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta 49 (2004) 2909–2918, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.070.

94. S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance of metastable pitting corrosion, J. Electroanal. Chem. 575 (2005) 33–38, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.09.001.

95. S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state, Electrochim. Acta 50 (2005) 2699–2704, doi: 10.1016/j.electacta.2004.11.015.

96. J. Orlikowski, A. Jażdżewska, R. Mazur, K. Darowicki, Determination of pitting corrosion stage of stainless steel by galvanodynamic impedance spectroscopy, Electrochim. Acta 253 (2017) 403–412, doi: 10.1016/j.electacta.2017.09.047.

97. A. Arutunow, K. Darowicki, DEIS evaluation of the relative effective surface area of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion, Electrochim. Acta 54 (2009) 1034–1041, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.045.

98. A. Arutunow, K. Darowicki, Impact of sensitization on dissolution process of AISI 304 stainless steel during intergranular corrosion evaluated using DEIS technique, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 1687–1694, doi: 10.1007/s10008-008-0642-z.

99. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Investigations of the passive layer cracking by means of Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochim. Acta 48 (2003) 4189–4196, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00604-2.

100. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Detection of stress corrosion cracking dynamics by dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Engineering, Science and Technology 39 (2004) 255–260, doi: 10.1179/147842204X2844 .

101. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 352–359, doi: 10.1007/s10008-003-0470-0 .

102. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Ślepski, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS, Corros. Sci. 51 (2009) 2573–2579, doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.040.

103. K. Darowicki, S. Wysmułek, J. Orlikowski, S. Krakowiak, Dynamic impedance-based evaluation of inhibition efficiency using benzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor, Corrosion 81 (2025) 598-608, doi: 10.5006/4679.

104. K. Darowicki, E. Janicka, M. Mielniczek, A. Zieliński, Ł. Gaweł, J. Mitzel, J. Hunger, The influence of dynamic load changes on temporary impedance in hydrogen fuel cells, selection and validation of the electrical equivalent circuit, Appl. Energy 251 (2019) 113396, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113396.

105. E. Janicka, M. Mielniczek, Ł. Gaweł, K. Darowicki, P. Landowska, The impact of air humidity on the operation of proton exchange membrane fuel cells determined using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta 341 (2020) 136036, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136036.

106. K. Darowicki, A. Zieliński, K. J. Kurzydłowski, Application of dynamic impedance spectroscopy to atomic force microscopy, Sci. Tech. Adv. Mat. 9 (2008) 045006, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/045006.

107. A. Zieliński, K. Darowicki, Implementation and Validation of Multisinusoidal, Fast Impedance Measurements in Atomic Force Microscope Contact Mode. Microsc. Microanal. 20 (2014) 974–981, doi: 10.1017/S1431927614000531.

108. M. Sluyters-Rehbach, Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation - Part I: Cells With Metal Electrodes and Liquid Solutions, Pure Appl. Chem. 66 (IUPAC Recommendations 1994) 1831-1891, doi: 10.1515/iupac.66.0930.

109. V. Briega-Martos, K. Stojanovski, M. Zlatar, C. Göllner, S. Cherevko, pH dependence of noble metals dissolution: Platinum, Electrochim. Acta 501 (2024) 144793, doi: 10.1016/j.electacta.2024.144793.

110. N. Fröhlich, J. Fernández-Vidal, F. V. Mascaró, A. J. Shih, M. Luo, M. T. M. Koper, Effect of trace impurities in perchloric acid on blank voltammetry of Pt(111), Electrochim. Acta 466 (2023) 143035, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143035.

111. G. K. H. Wiberg, M. Arenz, Establishing the potential dependent equilibrium oxide coverage on platinum in alkaline solution and its influence on the oxygen reduction, J. Power Sources 217 (2012) 262–267, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.019.

112. K. Darowicki, S. Wysmułek, A. Karólkowska, Polynomial Analysis as a New Way of Describing Dynamic Impedance Spectra – Differential and Relative Impedance Spectra, Electrochem. Commun. 150 (2023) 107476, doi: 10.1016/j.elecom.2023.107476.

113. M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, Electrochim. Acta 131 (2014) 20–27, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.034.

114. E. Drougkas, M. Bache, X. Liang, N. von Solms, G. M. Kontogeorgis, Evaluation of infrared spectroscopic methods for the study of structural properties of liquid alcohols, J. Mol. Liq. 391 (2023) 123279, doi: 10.1016/j.molliq.2023.123279.

115. D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, M. A. Poth, The Potential of the Electrocapillary Maximum of Mercury. II, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1207–1211, doi: 10.1021/ja01125a021.

116. W. Jin, H. Du, S. Zheng, H. Xu, Y. Zhang, Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between NaOH and KOH Solutions on a Pt Electrode: The Electrolyte-Dependent Effect, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 6542–6548, doi: 10.1021/jp102367u.

117. S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, G. P. Keeley, K. J. J. Mayrhofer, A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) H822–H830, doi: 10.1149/2.0881412jes.

118. A. Sun, D. D. Macdonald, Growth and Properties of Oxide Films on Platinum II. pH Dependence in Alkaline Solutions, ECS Trans. 2 (2007) 1–10, doi: 10.1149/1.2408974.

119. A. Frumkin, V. I. Melik-Gaikazyan, Determination of the Kinetics of Adsorption of Organic Substances by Measurements of the Differential Capacity and the Conductance of the Boundary Between Electrodes and Solutions, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. (1951) 77:855.

120. O. A. Petrii, T. Ya. Safonova, Zero charge potentials and work function of rhodium, J. Electroanal. Chem. 688 (2013) 336–348, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.09.029.

121. N. Garcia-Araez, V. Climent, J. Feliu, Separation of Temperature Effects on Double-Layer and Charge-Transfer Processes for Platinum|Solution Interphases. Entropy of Formation of the Double Layer and Absolute Molar Entropy of Adsorbed Hydrogen and OH on Pt(111), J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19913–19925, doi: 10.1021/jp904638d.

122. T. Pajkossy, D. M. Kolb, On the origin of the double layer capacitance maximum of Pt(111) single crystal electrodes, Electrochem. Commun. 5 (2003) 283–285, doi: 10.1016/S1388-2481(03)00046-8.

123. N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, J. Lipkowski, Thermodynamic approach to the double layer capacity of a Pt(111) electrode in perchloric acid solutions, Electrochim. Acta 51 (2006) 3787–3793, doi: 10.1016/j.electacta.2005.10.043.

124. B. Jayasankar, K. Karan, O_2 electrochemistry on Pt: A unified multi-step model for oxygen reduction and oxide growth, Electrochim. Acta 273 (2018) 367–378, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.191.

125. H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 43 (1973) 9–36, doi: 10.1016/S0022-0728(73)80307-9.

126. N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu, R. Makharia, Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) B531–B540, doi: 10.1149/2.088205jes.

127. J. P. Carr, N. A. Hampson, Differential capacitance of the platinum/aqueous-solution interphase, Electrochim. Acta 17 (1972) 2117–2128, doi: 10.1016/0013-4686(72)87003-8.

128. D. A. J. Rand, R. Woods, A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry, J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 35 (1972) 209-218, doi: 10.1016/S0022-0728(72)80308-5.

129. J. A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob, Theoretical Investigations of the Oxygen Reduction Reaction on Pt(111), ChemPhysChem 11 (2010) 2779–2794, doi: 10.1002/cphc.201000286.

Wykaz rysunków

Rys. 1. Struktura EDL w obecności jonów adsorbujących się a) niespecyficznie b) specyficznie. Rysunek wzorowany na literaturze[9]..... 11

Rys. 2. Krzywe elektrokapilarne elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach 1 N K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12]. Parametr $\gamma_0^{\max}$ stanowi stałą całkowania przyjętą przez autorów..... 15

Rys. 3. Krzywe pojemności różniczkowej elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach 1 N K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12.]. 17

Rys. 4. Zmiany pojemności różniczkowej w funkcji ładunku powierzchniowego elektrody grafenowej i elektrody stałej (hard-surface electrode). Rysunek odtworzony z danych literaturowych[35]..... 18

Rys. 5. Zależność kształtu krzywych pojemności różniczkowej od częstotliwości sygnału. 22

Rys. 6. Obwód FMG reprezentujący granicę faz w obecności adsorpcji substancji neutralnej lub chemisorpcji. Obwód FMG występuje w 3 wersjach odpowiadających kontroli a) mieszanej b) adsorpcyjnej c) dyfuzyjnej. 23

Rys. 7. Widma pojemności różniczkowej przedstawiające trzy rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę dyfuzyjną, mieszaną i adsorpcyjną..... 24

Rys. 8. Krzywe pojemności różniczkowej elektrody Pt(111) uzyskane w roztworze 0.1 M $KClO_4$ + 0.1 mM $HClO_4$ odtworzone z danych literaturowych[30]..... 25

Rys. 9. Struktura EDL dla a) ujemnego ładunku powierzchniowego b) PZFC c) dodatniego ładunku powierzchniowego wzorowana na literaturze[9]. 28

Rys. 10. Krzywe ładunkowe elektrody bizmutowej uzyskane w rozworach K_2SO_4 + H_2SO_4 zawierających n-C_4H_9COOH w ilości: 0 M, 0.04 M, 0.06 M oraz 0.08 M. Rysunek odtworzony z danych literaturowych[12]. 33

Rys. 11. Sinusoidalny sygnał napięciowy $\mathrm{V(t)}$ o określonej częstotliwości i prądowy sygnał odpowiedzi $\mathrm{I(t)}$ o przesunięciu fazowym φ. 36

Rys. 12. Napięciowy sygnał pobudzenia V(t) w trakcie trwania pomiaru impedancyjnego. Układ pobudzany jest sekwencyjnie, zaczynając od największych częstotliwości sygnału. Wykres wzorowany na danych literaturowych[77]..... 37

Rys. 13. Kształt figur Lissajous a) w zależności od wartości przesunięcia fazowego φ b) przy braku spełnienia warunku liniowości. Rysunek wzorowany na literaturze[88]..... 41

Rys. 14. Elektryczny obwód zastępczy Randles'a. 42

Rys. 15. Przedstawienie danych impedancyjnych w formie a) widm impedancyjnych odzwierciedlających obwód FMG oraz Randles'a w formacie Nyquist'a b) spektrogramu impedancyjnego przedstawiającego rozładowywanie akumulatora litowo-jonowego. 43

Rys. 16. Krzywe pojemności różniczkowej uzyskane w roztworze $1\mathrm{M\ KCl\ +\ 5\ mM}$ heksanolu obejmujące obszar EDL oraz obszar katodowego piku adsorpcyjno-

desorpcyjnego. Krzywe przygotowano na bazie wartości pojemności C_{total} i C_{dl} odczytanych z danych literaturowych[22]. 53

Rys. 17. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli adsorpcyjnej dla określonych wartości czasu relaksacji adsorpcji τ_A. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z′ o + 30 Ωcm^2, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Widmo odpowiadające $\tau_A = 1$ s zostało ograniczone do 75 Hz, natomiast pozostałe widma do 23.7 Hz. 55

Rys. 18. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli dyfuzyjnej dla określonych wartości czasu relaksacji dyfuzji τ_D. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z′ o + 30 Ωcm^2, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Widmo odpowiadające $\tau_D = 1$ s zostało ograniczone do 75 Hz, natomiast pozostałe widma do 23.7 Hz. 56

Rys. 19. Symulowane widma impedancyjne odpowiadające kontroli mieszanej dla określonych wartości czasu relaksacji adsorpcji τ_A i dyfuzji τ_D. Widma są przesunięte względem siebie na osi Z′ o + 30 Ωcm^2, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. Wszystkie widma ograniczono do 23.7 Hz. 57

Rys. 20. Symulowane widma pojemności różniczkowej dla kontroli adsorpcyjnej, kontroli dyfuzyjnej (górne wykresy) i mieszanej (dolne wykresy). Widma po lewej stronie uzyskane zostały przed odjęciem R_e, a widma po prawej stronie po odjęciu R_e od danych impedancyjnych. 58

Rys. 21. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli adsorpcyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji adsorpcji τ_A. Widma przesunięte są względem siebie na osi Y, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. 60

Rys. 22. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli dyfuzyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D. Widma przesunięte są względem siebie na osi Y, aby uwidocznić kształty poszczególnych widm. 61

Rys. 23. Zestawienie symulowanych widm pojemności różniczkowej odpowiadających kontroli mieszanej dla różnych kombinacji wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D oraz adsorpcji τ_A. Do każdego widma reprezentującego kontrolę mieszaną dodano widmo kontroli dyfuzyjnej/adsorpcyjnej dla wartości czasu relaksacji równej etapowi o dominującym wpływie na kinetykę adsorpcji. 62

Rys. 24. Krzywe części rzeczywistej ładunku uzyskane w roztworze $1M\ KCl + 5\ mM$ heksanolu obejmujące obszar EDL oraz obszar katodowego piku adsorpcyjno-desorpcyjnego, uzyskane w wyniku całkowania krzywych pojemnościowych odtworzonych z danych literaturowych[22]. 66

Rys. 25. Zestawienie symulowanych widm gęstości ładunku odpowiadających a) kontroli adsorpcyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji adsorpcji τ_A b) kontroli dyfuzyjnej dla różnych wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D. 67

Rys. 26. Zestawienie symulowanych widm gęstości ładunku odpowiadających kontroli mieszanej dla różnych kombinacji wartości czasów relaksacji dyfuzji τ_D oraz adsorpcji τ_A. Do każdego widma reprezentującego kontrolę mieszaną dodano widmo kontroli dyfuzyjnej/adsorpcyjnej dla wartości czasu relaksacji równej etapowi o dominującym wpływie na kinetykę adsorpcji. 68

Rys. 27. Widma ładunkowe przedstawiające trzy rodzaje kontroli procesu adsorpcji: kontrolę dyfuzyjną, mieszaną i adsorpcyjną wraz z charakterystycznymi punktami przecięcia widma z osią części rzeczywistej. 69

Rys. 28. Spektrogramy impedancyjne elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym a) $0\ \mathrm{mM}$ b) $2\ \mathrm{mM}$ c) $5\ \mathrm{mM}$ d) $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. 70

Rys. 29. Porównanie widm impedancyjnych uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody przed odjęciem $\mathrm{R_e}$. Widma impedancyjne są przesunięte względem siebie o $+10\ \Omega cm^2$ aby uwidocznić zmiany kształtów widm. 72

Rys. 30. Spektrogramy zmian Δ, odpowiadających różnicy pomiędzy przewidywaną i mierzoną wartością impedancji zgodnie z metodą Lin-KK, uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym $2\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla części a) rzeczywistej b) urojonej oraz w roztworze zawierającym $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla części c) rzeczywistej d) urojonej.. 723

Rys. 31. Zmiana parametrów obwodu FMG w trakcie polaryzacji elektrody rtęciowej w każdym badanym roztworze. Czas relaksacji adsorpcji wyznaczono jako $\tau_A = \mathrm{C_{ad}R_{ad}}$, natomiast czas relaksacji dyfuzji jako $\tau_D = {\mathrm{C_{ad}}}^2\mathrm{W}^2$ 75

Rys. 32. Stosunek czasu relaksacji adsorpcji τ_A do czasu relaksacji dyfuzji τ_D, ujawniający zmianę kontroli procesu adsorpcji z kontroli dyfuzyjnej na kontrolę adsorpcyjną w trakcie polaryzacji elektrody. 77

Rys. 33. Spektrogramy pojemności różniczkowej elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym a) $0\ \mathrm{mM}$ b) $2\ \mathrm{mM}$ c) $5\ \mathrm{mM}$ d) $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. 79

Rys. 34. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane na podstawie analizy obwodem FMG dla $\omega \rightarrow 0$ jako punkty bez wypełnienia). 80

Rys. 35. Spektrogramy gęstości ładunku elektrody rtęciowej uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym a) $0\ \mathrm{mM}$ b) $2\ \mathrm{mM}$ c) $5\ \mathrm{mM}$ d) $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu. 81

Rys. 36. Porównanie widm gęstości ładunku uzyskanych w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl} + 10\ \mathrm{mM}$ heksanolu dla różnych potencjałów elektrody (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \rightarrow 0$ jako punkty bez wypełnienia). 82

Rys. 37. Krzywe ładunkowe uzyskane w roztworze $1\ \mathrm{M\ KCl}$ zawierającym 2 oraz $10\ \mathrm{mM}$ heksanolu (górne wykresy), zestawienie krzywych σ_{total} (dolny lewy wykres) oraz udział ładunku σ_{free} w całkowitym generowanym ładunku (dolny prawy wykres). 83

Rys. 38. Profile CV uzyskane na polikrystalicznej elektrodzie platynowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze NaOH oraz KOH dla szybkości skanowania a) $100\ \mathrm{mV/s}$ b) $1\ \mathrm{mV/s}$ w ograniczonym zakresie potencjałowym.. 836

Rys. 39. Spektrogramy impedancyjne polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji anodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH. 87

Rys. 40. Spektrogramy impedancyjne polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji katodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH..... 87

Rys. 41. Widma impedancyjne uzyskane w PZTC oraz pikach pojemności całkowitej $(\mathrm{E_{pik}})$ w roztworach $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ i KOH w trakcie skanu a) anodowego b) katodowego. Widma uzyskane w $\mathrm{E_{pik}}$ są przesunięte o $+3\ \Omega cm^2$ dla poprawy widoczności kształtu widm..... 88

Rys. 42. Spektrogramy zmian Δ, odpowiadających różnicy pomiędzy przewidywaną i mierzoną wartością impedancji zgodnie z metodą Lin-KK, uzyskane w roztworze $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ w trakcie skanu anodowego dla części a) rzeczywistej b) urojonej, oraz katodowego dla części c) rzeczywistej d) urojonej. 89

Rys. 43. Zmiana parametru χ^2 w trakcie anodowej i katodowej polaryzacji elektrody platynowej, przedstawiająca jakość dopasowania obwodu zastępczego. 90

Rys. 44. Zmiany parametrów obwodu FMG w trakcie polaryzacji elektrody platynowej. Pojemność $\mathrm{C_{total}}$ stanowi sumę $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{ad}}$ wyznaczonych z analizy obwodem. 91

Rys. 45. Krzywe pojemności $\mathrm{C_{dl}}$ oraz $\mathrm{C_{total}}$ uzyskane w roztworach $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ oraz KOH w trakcie utleniania (górne wykresy) i redukcji (dolne wykresy)..... 93

Rys. 46. Zmiana stosunku pojemności $\mathrm{C_{dl,utl}/C_{dl,red}}$, $\mathrm{C_{total,utl}/C_{total,red}}$ oraz $\mathrm{C_{ad,utl}/C_{ad,red}}$ w funkcji potencjału elektrody platynowej w roztworach $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ i KOH. 96

Rys. 47. Spektrogramy pojemności różniczkowej polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji anodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH..... 97

Rys. 48. Spektrogramy pojemności różniczkowej polikrystalicznej elektrody platynowej uzyskane w trakcie polaryzacji katodowej w odtlenionym $0.1\ \mathrm{M}$ roztworze a) NaOH b) KOH..... 97

Rys. 49. Zmiana stosunku $\mathrm{\tau_A/\tau_D}$ w trakcie polaryzacji elektrody platynowej w $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ i KOH..... 99

Rys. 50. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ w trakcie skanu anodowego (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \to 0$ na podstawie analizy obwodem FMG jako punkty bez wypełnienia). Widma zostały przesunięte względem siebie na osi Y. 100

Rys. 51. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w roztworze $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ w trakcie skanu katodowego (dane pomiarowe przedstawione są jako pełne punkty, a dane ekstrapolowane dla $\omega \to 0$ na podstawie analizy obwodem FMG jako punkty bez wypełnienia). Widma zostały przesunięte względem siebie na osi Y. 101

Rys. 52. Zmiana udziału $\mathrm{C_{ad}/C_{total}}$ w trakcie polaryzacji elektrody platynowej w roztworze $0.1\ \mathrm{M}\ \mathrm{NaOH}$ i KOH. 103

Rys. 53. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych w trakcie skanu anodowego w roztworach $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$ i KOH w obszarze $\mathrm{H_{upd}}$ dla potencjału $-0.76\ \mathrm{V}$. Widmo uzyskane w roztworze NaOH jest przesunięte o $+0.05$ mF/cm^2. 104

Rys. 54. Porównanie widm pojemności różniczkowej uzyskanych techniką EIS w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$ dla stałej wartości napięcia $\mathrm{DC} = -0.1\ \mathrm{V}$. Oznaczenie „n" opisuje kolejność, w której uzyskano widma impedancyjne po rozpoczęciu pomiaru. Pomiar pojedynczego widma impedancyjnego trwał $43\ \mathrm{s}$, zatem „n" wyznacza jednocześnie czas pomiaru $\mathrm{t} = 43\mathrm{n}$. 105

Rys. 55. Krzywe ładunku swobodnego $\sigma_{\mathrm{free}}{}^*$ oraz ładunku całkowitego $\mathrm{q_{total}}$ uzyskane w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$ oraz KOH w trakcie utleniania i redukcji..... 1057

Rys. 56. Zmiana stosunku $\mathrm{q_{total,utl}}/\mathrm{q_{total,red}}$ oraz $\sigma_{\mathrm{free,utl}}{}^*/\sigma_{\mathrm{free,red}}{}^*$ wraz ze zmianą potencjału elektrody platynowej w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH\ I\ KOH}$. 108

Rys. 57. Zestawienie krzywych ładunku swobodnego i całkowitego uzyskanego na elektrodzie platynowej w roztworze $0.1\ \mathrm{M\ NaOH}$. Strzałki wskazują kierunek polaryzacji. 109

Wykaz tabel

Tab. 1. Wartości parametrów obwodu FMG wykorzystane do wyznaczenia widm pojemnościowych i ładunkowych dla trzech rodzajów kontroli procesu adsorpcji, warunkowanych wartościami τ_A i τ_D. 54

Tab. 2. Porównanie potencjałów zerowego ładunku całkowitego (PZTC) i swobodnego (PZFC^*) oraz potencjałów pików C_{total} (E_{pik}) wyznaczonych w trakcie skanu anodowego i katodowego. 94

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe związane z rozprawą doktorską:

1. K. Darowicki, **A. Karólkowska**, S. Wysmułek, Surface charge density spectra: complex analysis of the electrical double layer developed from measurements of hexanol adsorption kinetics, J. Phys. Chem. C 129 (2025) 801–811, DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c06824.

   IF_{2025}: 3.4; Q1, MNiSW: 140

2. **A. Karólkowska**, K. Darowicki, Formation and reduction of platinum oxides on polycrystalline platinum in alkaline solutions studied by dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta 571 (2026) 149106, DOI: 10.1016/j.electacta.2026.149106.

   IF_{2025}: 5.8; Q1, MNiSW: 100

Pozostałe publikacje naukowe:

1. K. Darowicki, S. Wysmułek, **A. Karólkowska**, Polynomial Analysis as a New Way of Describing Dynamic Impedance Spectra - Differential and Relative Impedance Spectra, Electrochem. Commun. 150 (2023) 107476, DOI: 10.1016/j.elecom.2023.107476.

   IF_{2023}: 4.7; Q2, MNiSW: 100

2. J. Orlikowski, K. Jurak, K. Darowicki, M. Szociński, **A. Karólkowska**, S. Wysmułek, M. Kalinowski, Application of galvanodynamic impedance spectroscopy for studying passive film cracking under mechanical strain, Electrochim. Acta 469 (2023)143252, DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143252.

   IF_{2023}: 5.5; Q1, MNiSW: 100

3. K. Darowicki, S. Wysmułek, **A. Karólkowska**, Ł. Gaweł, Validation of dynamic electrochemical impedance spectrograms using autocorrelation function, J. Electroanal. Chem. 962 (2024) 118255, DOI: 10.1016/j.jelechem.2024.118255.

   IF_{2024}: 4.1; Q2, MNiSW: 70

Aktywność konferencyjna:

1. **A. Królkowska**, K. Darowicki, S. Wysmułek, Widma zespolonej gęstości ładunku powierzchniowego jako nowy sposób analizy układów elektrochemicznych, 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 16–20.09.2024, Poznań, Polska. Wystąpienie ustne.

2. **A. Królkowska**, K. Darowicki, Capacitance-charge analysis in investigation of oxygen electrochemistry on platinum in alkaline environments, 3rd Global Conference on Research in Chemistry and Chemical Engineering, 18–20.09.2025, Praga, Czechy. Wystąpienie ustne.

Pozostała aktywność naukowa:

1. Wystawca na Edukacyjnych Targach Kariery *EDU OFFSHORE WIND*, 04-05.03.2024, Gdańsk.
2. Realizacja prac w ramach umowy „System monitoringu korozji ogólnej i kruchości wodorowej Instalacji Hydrokraking", Orlen S. A. 2023.
3. Realizacja prac w ramach umowy „Implementacja zintegrowanego systemu monitoringu korozji ogólnej i wodorowej na Instalacji Hydroodsiarczania Gudronu", Orlen S. A. 2024.
4. Realizacja zajęć w ramach projektu „‚Z Elbląga na Politechnikę Gdańską – ekologiczne źródła energii i nie tylko", Uranium, 06.05.2024–30.04.2025.
5. Wystawca na „Dniach Przemysłu" Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, 18.02.2026, Politechnika Gdańska.
6. Realizacja prac w ramach umowy „Analiza przyczyny korozji w dolnej części kolumny parowej 11C-03. Korozja półek, wsporników półek oraz płaszcza", Orlen S. A. 2026.