



Faculteit Wetenschappen

Vakgroep Analytische Chemie

**Elektrochemische studie van een
goudelektrodeoppervlak gemodificeerd door
het immobiliseren van
transitiemetaalionftalocyanines en -porfyrynes**

Karolien De Wael

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde

Academiejaar 2004-2005

Promotor: Prof. Dr. A. Adriaens
Copromotor: Em. Prof. Dr. E. Temmerman



Faculteit Wetenschappen

Vakgroep Analytische Chemie

**Elektrochemische studie van een
goudelektrodeoppervlak gemodificeerd door
het immobiliseren van
transitiemetaalionftalocyanines en -porfyrynes**

Karolien De Wael

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde

Academiejaar 2004-2005

Promotor: Prof. Dr. A. Adriaens
Copromotor: Em. Prof. Dr. E. Temmerman

Bij het beëindigen van dit onderzoek wil ik een woord van dank richten aan iedereen die heeft bijgedragen tot de verwezenlijking ervan.

Em. Prof. Dr. E. Temmerman, Prof. Dr. A. Adriaens en Dr. P. Westbroek wens ik te bedanken voor de wetenschappelijke begeleiding, de voortdurende interesse, de tips van onschatbare waarde, de verrijkende discussies, de aanmoedigingen, de goede zorgen,... Elk van hen vervulde één of meerdere aspecten en droeg op die manier bij tot het welslagen van dit werk. Tevens gaat mijn erkentelijkheid uit naar alle medewerkers van de onderzoeksgroep Elektrochemie.

Dit onderzoek kwam tot stand door de goede samenwerking met personen uit andere onderzoeksgroepen van de Universiteit Gent, waaronder Dr. P. Vandenabeele (Raman-metingen), Prof. Dr. D. Depla (XPS-metingen) en Prof. Dr. P. Bultinck (DFT-metingen). Het belang van een efficiënte samenwerking is bij deze nogmaals aangetoond.

Tot slot ben ik het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek-Vlaanderen zeer erkentelijk voor de financiële ondersteuning van dit doctoraatsonderzoek.

Inhoud

Inleiding	1
Hoofdstuk 1 Porfyrynes en ftalocyanines	5
1.1 Porfyrynes	5
1.2 Ftalocyanines	7
1.2.1 Structurele en redoxeigenschappen van ftalocyanines	8
1.2.2 Elektronische structuur van metaalftalocyanines	9
1.3 Wateroplosbare porfyrynes en ftalocyanines	11
Hoofdstuk 2 Porfyryne- en ftalocyaninegemodificeerde elektroden en hun elektrokatalytische eigenschappen	15
2.1 Gemodificeerde elektroden	15
2.2 Elektrokatalyse	17
2.3 Elektrokatalytische detectie met metaalftalocyanines (MPc's) en -porfyrynes (MPor's)	19
2.4 Dithioniet als doelmolecule in het elektrokatalytisch proces	21
Hoofdstuk 3 Electrochemische en spectroscopische analysetechnieken	25
3.1 Inleiding	25
3.2 Electrochemische analysemethode: Voltammetrie met triangulaire potentiaalvariatie (cyclische voltammetrie, CV)	25
3.2.1 (Ir)reversibiliteit van een reactie van een reagens uit oplossing	28
3.2.2 (Ir)reversibiliteit van een reactie van een geadsorbeerd deeltje	31
3.3 Spectroscopische analysemethode: Ramanspectroscopie	35
3.4 Spectroscopische analysemethode: X-straal fotoelektron spectroscopie (XPS)	37
Hoofdstuk 4 Experimentele opstelling	41
4.1 Celconfiguratie	41
4.2 Cel en elektroden	42
4.2.1 De electrochemische cel	42
4.2.2 De referentie-elektrode	43
4.2.3 De tegenelektrode	43
4.2.4 De werkelektrode	44
4.3 Reagentia	46

4.4 Meetapparatuur	46
Hoofdstuk 5 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in alkalisch milieu	49
5.1 Inleiding	49
5.2 Metastabiele metaalaten en hun elektrokatalytisch vermogen	50
5.3 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in alkalisch milieu	52
5.4 Voltammetrisch gedrag van goudatomen en hydroxiden in alkalisch milieu	57
Hoofdstuk 6 Elektrodepositie van CoTSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu	65
6.1 Inleiding	65
6.2 Elektrochemisch gedrag van H ₂ TSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu	66
6.3 Elektrochemisch gedrag van CoTSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu	70
6.3.1 Elektrochemisch gedrag van CoTSPc in functie van het aantal scans	73
6.3.2 Optredende oxidatie- en reductieprocessen van CoTSPc: verklaring en verbanden	83
6.3.3 Experimenten met verschillende CoTSPc-concentraties	91
6.3.3.1 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 8,07 mmol L ⁻¹ CoTSPc-oplossing	92
6.3.3.2 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 4,04 en 2,02 mmol L ⁻¹ CoTSPc-oplossing	96
6.3.3.3 Vergelijkende studie van de keerpuntscans	97
6.3.4 Stabiliteit en gedrag van een CoTSPc gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing	100
6.4 Bewijs van afzetting met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken	103
6.4.1 Elektrochemische bewijsvoering	103
6.4.2 Spectroscopische bewijsvoering	110
6.4.2.1 Ramanmetingen	110
6.4.2.2 XPS-metingen	117
Hoofdstuk 7 Elektrodepositie van CoTSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu	127
7.1 Inleiding	127
7.2 Elektrochemisch gedrag van H ₂ TSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu	

milieu	128
7.3 Elektrochemisch gedrag van CoTSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu	131
7.3.1 Elektrochemisch gedrag van CoTSPor in functie van het aantal scans	131
7.3.2 Optredende oxidatie- en reductieprocessen van CoTSPor: verklaring en verbanden	139
7.3.3 Experimenten met verschillende CoTSPor-concentraties	146
7.3.3.1 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 5,92 mmol L ⁻¹ CoTSPor-oplossing	146
7.3.3.2 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 3,95 en 1,97 mmol L ⁻¹ CoTSPor-oplossing	150
7.3.3.3 Vergelijkende studie van de keerpuntscans	150
7.3.4 Stabiliteit en gedrag van een CoTSPor gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing	153
7.4 Bewijs van afzetting met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken	155
7.4.1 Elektrochemische bewijsvoering	155
7.4.2 Spectroscopische bewijsvoering	162
7.4.2.1 Ramanmetingen	162
7.4.2.2 XPS-metingen	166
Hoofdstuk 8 Elektrodepositie van andere MTSPc's aan een goudelektrode in alkalisch milieu	171
8.1 Inleiding	171
8.2 Elektrodepositie van Cu(II)TSPc	171
8.2.1 Elektrochemisch gedrag van CuTSPc	171
8.2.2 Ramanmetingen van CuTSPc gemodificeerde goudelektroden	177
8.2.3 XPS-metingen van CuTSPc gemodificeerde goudelektroden	181
8.3 Elektrodepositie van Fe(III)TSPc	185
8.3.1 Elektrochemisch gedrag van FeTSPc	185
8.3.2 Ramanmetingen van FeTSPc gemodificeerde goudelektroden	189
8.3.3 XPS-metingen van FeTSPc gemodificeerde goudelektroden	190
8.4 Elektrodepositie van Al(III)TSPc	193
8.4.1 Elektrochemisch gedrag van AlTSPc	193
8.4.2 Ramanmetingen van AlTSPc gemodificeerde goudelektroden	195

8.4.3 XPS-metingen van AITSPc gemodificeerde goudelektroden	196
Hoofdstuk 9 Elektrokatalytische oxidatie van dithioniet aan gemodificeerde goudelektroden in alkalisch milieu	199
9.1 Inleiding	199
9.2 Elektrodepositie van de katalysator	199
9.3 Elektrokatalyse van de oxidatie van natriumdithioniet	200
9.3.1 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door CoTSPc gemodificeerde goudelektrode	201
9.3.2 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door CoTSPor gemodificeerde goudelektrode	208
9.3.3 Vergelijkende studie van de elektrokatalytische eigenschappen van CoTSPc en CoTSPor gemodificeerde goudelektroden	211
9.3.4 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door Cu/Fe/AITSPc gemodificeerde goudelektrode	211
Hoofdstuk 10 Samenvatting en besluit	213
Chapter 11 Summary and conclusions	221
Literatuurlijst	227

Inleiding

Toen in 1933 Linstead een patent nam op de synthese van ftalocyanines, was de eerste stap gezet naar het veelvuldig gebruik van ftalocyanines als kleurstof en als component in 'high-tech' toepassingen. De moleculaire structuur is afgeleid van de in de natuur voorkomende porfyrynes. Vandaar dat ze gebruikt worden om de eigenschappen van de porfyrynes na te bootsen. Sinds hun ontwikkeling worden ze hoofdzakelijk gebruikt als kleurstof. Heden ten dage worden ze vaak gebruikt omdat ze unieke en niet-conventionele eigenschappen vertonen op diverse gebieden. Ze worden bijvoorbeeld gebruikt in medische toepassingen zoals de vernietiging van tumoren, in laserprinters en in elektro- en fotokatalytische processen. In de inleidende hoofdstukken van dit werk wordt een algemeen overzicht van de elektronische structuur en de structurele en redoxeigenschappen van porfyrynes en ftalocyanines gegeven.

Een belangrijke karakteristiek van ftalocyanines en porfyrynes is het vermogen om te functioneren als redox- of elektrontransfermediatorsysteem (ook elektrokatalysator genoemd). In het licht van deze eigenschap worden de moleculen aangewend in dit onderzoek. De ringstructuren zijn uitermate geschikt door hun tweedimensionaal π -elektronen geconjugeerd systeem. Het opzet van dit onderzoek is gemodificeerde elektroden te creëren door het immobiliseren van ftalocyanines of porfyrynes op een elektrodeoppervlak. Niettegenstaande het reeds verrichte onderzoek is het inzicht in de materie nog relatief beperkt. De oorzaak hiervan is de uitgebreidheid van het studiegebied. De redoxchemie van de ftalocyanines en porfyrynes is sterk afhankelijk van solvent, concentratie, centraal metaalion, substituent,... Door aanpassing van één van deze parameters kan het redoxgedrag sterk veranderen. Dit is een strategie om de activiteit voor een bepaalde reactie te optimaliseren.

In dit werk wordt elektrodepositie als modificatietechniek gehanteerd. Onder elektrodepositie verstaat men de afzetting van een component, in dit geval een ftalocyanine of -porfyryne, vanuit de oplossing op het elektrodeoppervlak door middel van een lineaire en continue variatie van de aangelegde potentiaal. In tegenstelling tot drop-drying en spontane adsorptie laat deze modificatietechniek een makkelijke controle van de opbouw van de geadsorbeerde laag toe. Deze controle komt tot stand door de mogelijkheid de stroom of potentiaal te volgen in functie van het adsorptieproces. In dit werk wordt een goud elektrode in alkalisch milieu

gemodificeerd door het aanbrengen van wateroplosbare ftalocyanines en porfyrynes. Als transitie-metaalion werd kobalt geselecteerd wegens zijn beloftevolle perspectieven. De aandacht gaat hoofdzakelijk uit naar kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine tetranatriumzout (CoTSPc) (hoofdstuk 6) en 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)-kobalt(II)porfyryne tetranatriumzout (CoTSPor) (hoofdstuk 7). In hoofdstuk 8 zal tevens aandacht besteed worden aan de elektrodepositie van tetrasulfoftalocyanines met een ander ingebouwd metaalion, waaronder koper(II), ijzer(III) en aluminium(III) (MTSPc).

Alvorens het elektrochemisch gedrag van de ftalocyanines en porfyrynes aan een goudelektrode te bestuderen, werd het stroompotentiaalgedrag van een blanco goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing onderzocht. Deze studie wordt in hoofdstuk 5 voorgesteld.

De studie van het elektrochemisch gedrag van CoTSPc wordt aangevat met de analyse van het stroompotentiaalgedrag van het ligand (H_2TSPc). Het elektrochemisch gedrag van CoTSPc wordt in een tweede fase bestudeerd door de opname van achtereenvolgende cyclische voltammogrammen. Gebaseerd op de afname van de goudoxidepiek en de toename van stromen geassocieerd met enkele typische adsorptieprocessen, waaronder het Co(III)/Co(II) redoxkoppel, zal een waarde voor de bedekkingsgraad en een hypothese betreffende de wijze van afzetting geformuleerd kunnen worden. Tot op heden werd weinig aandacht besteed aan de wijze van afzetting als dusdanig. Het uitgevoerde werk is in het licht van dit aspect innoverend. Tevens zal, met behulp van elektrochemische experimenten, de elektrodepositie worden aangetoond. Dit kan door het verband te analyseren tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid. Ook spectroscopische technieken, waaronder Raman en XPS, zullen het bewijs van adsorptie leveren. De XPS-metingen zullen tevens de waarden voor de bedekkingsgraad, berekend op basis van de af- en toename van de stroompotentiaalcurven, bevestigen.

Dezelfde opbouw zal gerespecteerd worden bij de studie van het elektrochemisch gedrag van CoTSPor. Door de aanwezigheid van vier, loodrecht georiënteerde, benzylgroepen op de ringstructuur, zal een dichte pakking van de CoTSPor-moleculen bemoeilijkt worden. Dit fenomeen kan een invloed hebben op het stroompotentiaalgedrag in functie van het aantal scans. Het is dan ook om deze reden dat, ondanks de gelijkaardige structuur, aandacht wordt besteed aan de studie van deze CoTSPor-molecule. Een laatste deel in het hoofdstuk

betreffende CoTSPor levert het bewijs van adsorptie met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken.

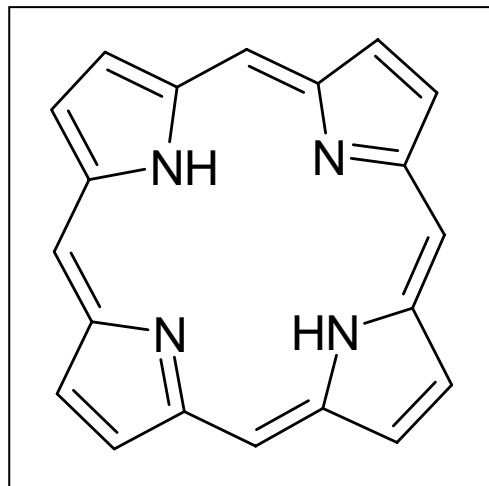
In hoofdstuk 9 zal ten slotte het elektrokatalytisch gedrag van de CoTSPc en CoTSPor gemodificeerde goudelektroden bestudeerd worden. De doelmolecule, die in dit werk centraal staat, is natriumdithioniet. In hoofdstuk 2 wordt het belang van natriumdithioniet in de bleek- en textielindustrie uitvoerig beschreven. In de textielindustrie wordt het aangewend als reducerend reagens voor kleurstoffen of om eerder geverfde stoffen te ontkleuren of te bleken. De vergelijking van de oxidatie van natriumdithioniet aan een blanco goudelektrode en aan een gemodificeerde elektrode zal aantonen dat met de laatste elektrode een verbeterde ladingstransferkinetiek gepaard gaat. De kalibratiecurve, waarbij de piekstroom van de dithionietoxidatie uitgezet wordt in functie van de dithionietconcentratie, is belangrijk voor de analytische detectie van natriumdithioniet.

Hoofdstuk 1

Porfyrynes en ftalocyanines

1.1 Porfyrynes

Porfyrynes (Grieks voor ‘violet’) zijn alom verspreid in de natuur. De kleuren aanwezig in de natuur kunnen vaak toegekend worden aan de aanwezigheid van porfyrynes. Porfyrynes, waarvan de structuur in figuur 1.1 wordt voorgesteld, zijn essentieel voor het leven [1]. Ze katalyseren belangrijke enzymatische reacties zoals bijvoorbeeld de afbraak van waterstofperoxide met vorming van water en zuurstof. Het ijzer(II)protoporfyrine-IX complex is de prosthetische groep in hemoglobine en myoglobine, die beiden verantwoordelijk zijn voor het zuurstoftransport in levende wezens.



Figuur 1.1: Structuur van porfyryne.

Reductie van één van de vier pyrrooleenheden van de porfyrynering leidt tot de klasse van de chlorinoderivaten. Chlorofyl, aanwezig in groene planten, behoort tot deze categorie en speelt een belangrijke rol in het fotosyntheseproces [2]. Verdere reductie van de chlorines met vorming van twee diagonaal tegenover elkaar gelegen gereduceerde pyrrooleenheden, geeft

aanleiding tot een nieuw type porfyrienderivaten, namelijk bacteriochlorines. Bacteriochlorofyl-a is een natuurlijk voorkomend bacteriochlorine dat aangetroffen wordt in fotosynthetische bacteriën.

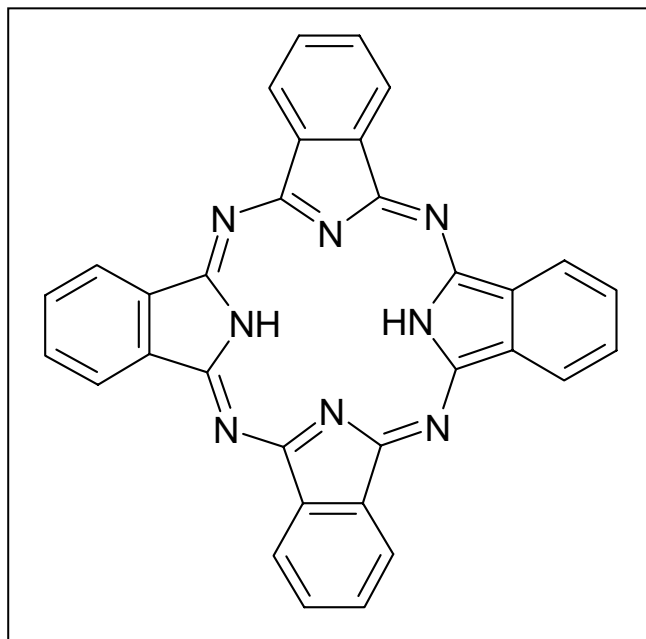
De basisstructuur van porfyriene, voorgesteld in figuur 1.1, omvat vier pyrrooleenheden die met elkaar verbonden zijn door vier methinebindingen. De porfyriene-eenheid is geometrisch planair en bevat 22 π -elektronen, waarvan er 18 deel uitmaken van een gedelokaliseerd gesloten π -systeem. Volgens de regel van Hückel kan de porfyriering daardoor beschouwd worden als een aromatisch systeem. De mogelijkheid tot delokalisatie van de elektronen in de rigide moleculaire structuur is van fundamenteel belang voor de chemische activiteit en de biologische functie in de macromolecule. De porfyriering wordt gekenmerkt door een grote stabiliteit, zelfs in aanwezigheid van geconcentreerde zuren. Sterke basen zijn in staat de twee protonen op de binnenste stikstoffen te verwijderen met vorming van een dianion als gevolg. Daar tegenover staat dat de twee stikstoffen uit de pyrroolring geprotoneerd kunnen worden door een sterk zuur.

Porfyrienes kunnen een aantal chemische reacties, kenmerkend voor aromatische systemen, zoals elektrofile substitutie, ondergaan. Hierin treden de methinekoolstoffen en de bèta-pyrroolkoolstoffen op als ankerpunt. Modificatie van deze ring met verschillende substituenten leidt tot een grote variëteit aan porfyrienes. De meeste ervan zijn weinig oplosbaar in waterig milieu; door de aanwezigheid van bepaalde substituenten, zoals sulfonaatgroepen, kan het geheel wateroplosbaar gemaakt worden. Een andere belangrijke eigenschap is de mogelijkheid van het porfyriineligand om een metaalion in te sluiten. Mogelijkheid tot insertie van een groot aantal metaalionen en variatie van de substituenten geeft aanleiding tot duizenden moleculen die behoren tot de klasse van de porfyrienes [3-4]. De interesse van dit onderzoek gaat uit naar wateroplosbare porfyrienes, meer bepaald naar 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)porfyriene kobalt(II) tetranatrium zout.

In het volgende hoofdstukdeel komen de ftalocyanines, waarvan de algemene redox-eigenschappen en elektronische structuur meer uitgebreid besproken worden, aan bod. Door de analogie van de porfyrienestructuur met de ftalocyaninestructuur wordt voor de redoxeigenschappen en de elektronische structuur van de porfyrienes verwezen naar de literatuur [1,4]. Waar nodig worden in het volgende hoofdstukdeel aspecten van de porfyrienes belicht om de analogie of verschillen met de ftalocyanines aan te duiden.

1.2 Ftalocyanines

Het woord ftalocyanine (Grieks: naphtha (petroleum) en cyanine (blauw)) duikt voor het eerst op in de geschiedenis in het jaar 1933 om een nieuwe klasse organische componenten te beschrijven. Ftalocyanine werd wellicht bij toeval ontdekt in 1907 als nevenproduct bij de synthese van o-cyanobenzamide [5]. Het was pas een twintigtal jaar later dat een patent voor de productie ervan werd ingediend. De structuur van ftalocyanine wordt in figuur 1.2 voorgesteld en werd door Linstead voor het eerst beschreven [6]. De systematische naam van deze molecule, tetraazatetrabenzoporfyrine (TABP), geeft aan dat de structuur is afgeleid van de porfyriestructuur. Wegens hun analoge structuur worden ftalocyanines gebruikt om de eigenschappen na te bootsen van in de natuur voorkomende porfyrienes.



Figuur 1.2: Structuur van ftalocyanine.

De diepblauwe of violette ftalocyanines zijn extreem stabiel ten opzichte van warmte, licht, sterke zuren en basen. Hun intense kleur zorgt voor een efficiënte energieabsorptie. Ze krijgen wegens hun opmerkelijke eigenschappen veel aandacht waardoor ze in verschillende toepassingsgebieden nuttig blijken. Sinds de ontdekking in 1933 door Linstead, worden ftalocyanines en hun derivaten hoofdzakelijk gebruikt als kleurstof. Tegenwoordig worden ze ook aangewend in 'high-tech' toepassingen zoals in medische technieken voor de vernietiging

van tumoren, in laserprinters als fotogeleidend materiaal, in het zelfabsorberend laagje van CD-R's en in elektro- en fotokatalytische processen zoals bijvoorbeeld zonne-energie-conversie. De meeste van deze toepassingen steunen op de redoxeigenschappen van de (metallo)ftalocyanines [7-9].

1.2.1 Structurele en redoxeigenschappen van ftalocyanines

De ftalocyanine-eenheid is een symmetrisch en aromatisch 18 π -elektronen systeem. Verwijdering of additie van een elektron uit dit geconjugeerd π -systeem zal nagenoeg geen effect hebben op de stabiliteit van de moleculaire structuur. Zoals bij porfyriene kan het ftalocyanineligand meer dan zeventig verschillende metaalionen herbergen in de holte van het aromatisch π -systeem [10]. De molecuule is opgebouwd uit vier isoindoolgroepen die verbonden zijn door vier aza-stikstoffen. De zwakke azidebindingen worden verbroken wanneer een centraal metaalion wordt ingebouwd. Door substitutie van groepen en insertie van verschillende metaalionen bekomt men een brede waaier aan derivaten van ftalocyanines. Dit maakt dat de synthese en de daarbij horende toepassingen een dynamisch en multidisciplinair onderzoeksgebied is.

Verschiedende metaalftalocyanines (MPc's) beschikken over de mogelijkheid één of twee liganden axiaal te binden [11-14]. De structuren die hierbij gevormd worden, worden voorgesteld als LMPc of L₂MPc. De plaats van het symbool L voor M duidt aan dat het ligand L axiaal gebonden is aan het metaalion M. De meeste niet gesubstitueerde MPc's vertonen een extreem lage oplosbaarheid in de meeste organische en waterige solventen. Ringsubstitutie kan de oplosbaarheid aanzienlijk vergroten. Tetraneopentoxifytalocyanine bijvoorbeeld is goed oplosbaar in organische solventen [10], terwijl tetrasulfonaatgroepen ervoor zorgen dat ftalocyanines goed oplosbaar zijn in waterig milieu [10]. De oplosbaarheid kan tevens bevorderd worden door een donorsolvent te gebruiken als oplosmiddel. Het donorsolvent kan axiaal interageren met het metaalcentrum. Deze vaststelling is hoofdzakelijk van toepassing bij metaalionen die een zes-coördinatie verkiezen boven een vier-coördinatie. Ijzer(II) en kobalt(II)ftalocyanine zijn bijvoorbeeld goed oplosbaar in aanwezigheid van een donorsolvent, terwijl koper(II)ftalocyanine veel minder goed oplosbaar is omdat het een vier-coördinatie verkiest [10]. De redoxchemie van een MPc in aanwezigheid van een

donorsolvent, dat kan ageren als een axiaal ligand, kan volledig of gedeeltelijk verschillen van de redoxchemie van hetzelfde MPc in een niet-donorsolvent. Naast het solvent dat kan optreden als een axiaal ligand, kunnen ook de anionen van de aanwezige elektrolyt als donor fungeren en aanleiding geven tot een andere redoxchemie [15-16].

Aggregatie van ftalocyanines, een vaak voorkomend fenomeen, wordt beïnvloed door verschillende factoren zoals pH, ionensterkte, temperatuur, concentratie elektrolyt, nettolading van het ftalocyanine, ... [17-18]. Mononucleair MPc en aggregaten van MPc's vertonen beide hun eigen redoxeigenschappen, zoals ook de aanwezigheid van axiale liganden een invloed kan hebben op de redoxeigenschappen.

Doorgaans zal de ftalocyanine-eenheid worden voorgesteld als dianion Pc^{2-} . De ringeenheid kan zowel geoxideerd als gereduceerd worden [19-21]. De ringoxidatie kan verlopen met afgifte van één of twee elektronen met vorming van Pc^{1-} of Pc^0 als gevolg. Reductief kunnen maximaal vier elektronen worden opgenomen met vorming van Pc^{3-} , Pc^{4-} , Pc^{5-} of Pc^{6-} . Het centraal metaalion M zal, in het geval het een hoofdgroepmetaalion is, in de regel geen redoxproces ondergaan, terwijl de meeste transitmetaalitionen daarentegen een oxidatie- of reductieproces kunnen ondergaan.

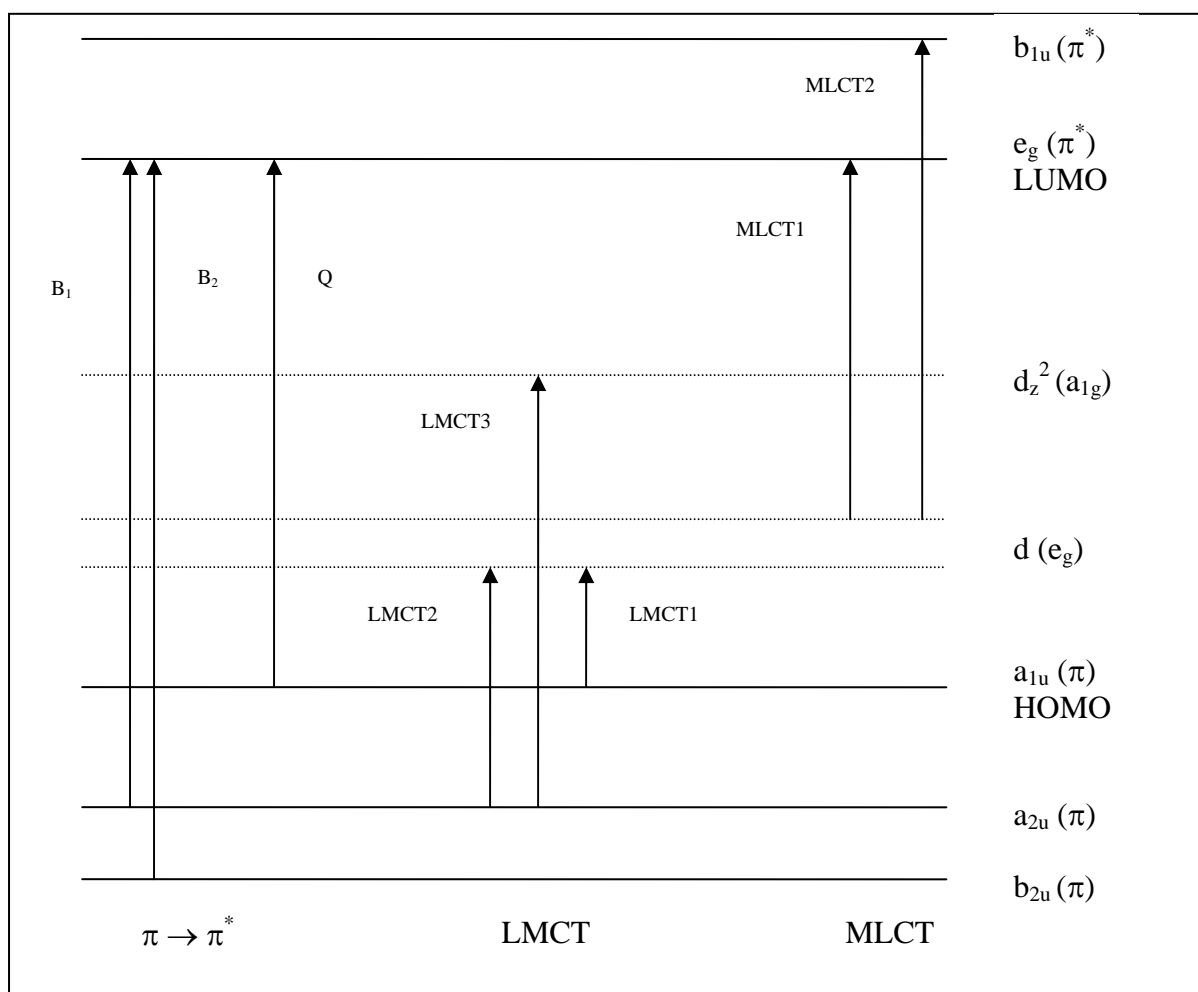
De redoxchemie van porfyrienes en ftalocyanines is sterk afhankelijk van solvent, concentratie, pH, temperatuur, metaalion, substituenten,... Door aanpassing van een van deze parameters kan de redoxpotentiaal veranderen en dit is als het ware een strategie om de activiteit voor een bepaalde reactie te optimaliseren.

1.2.2 Elektronische structuur van metaalftalocyanines

Wanneer na inbreng van een metaalion in de ftalocyaninering de planaire structuur van de molecule behouden blijft, zal de symmetrie toenemen van D_{2h} voor H_2Pc naar D_{4h} voor MPc. De symmetrie zal afnemen tot de puntgroep C_{4v} voor metaalitionen die niet in de holte van de ftalocyaninering passen [22]. Wanneer sulfonaatgroepen aanwezig zijn op het ftalocyanineligand, zoals het geval is in dit werk, zakt de symmetrie voor metaaltetrasulfoftalocyanines (MTSPc) naar C_{4h} , in aanwezigheid van een out-of-plane metaalion ('domed' structuur) wordt dat C_4 [23-24]. De diagonale afstand tussen twee

stikstofatomen is kleiner voor ftalocyanines (396 pm) dan voor de meeste porfyrynes (402 pm). Dit heeft als implicatie dat in sommige gevallen incorporatie van metaalionen aanleiding geeft tot een planair porfyrynecomplex maar een vierkant pyramidale configuratie voor het ftalocyaninecomplex.

Het schema van de energieniveaus van MPC's is voorgesteld in figuur 1.3 [10]. Het hoogst bezette molecuulorbitaal (HOMO) is $1a_{1u}(\pi)$. Het orbitaal dat er zich net onder bevindt, is $1a_{2u}(\pi)$. Het laagst niet bezette molecuulorbitaal (LUMO) is $1e_g(\pi^*)$, het orbitaal er net boven is $1b_{1u}(\pi^*)$. Transitie van de bovenste gevulde π -orbitalen naar $1e_g(\pi^*)$ geeft aanleiding tot de zogenaamde Q-band (600-750 nm) en Soret (B)-band (300-450 nm). Bij porfyrynes liggen de a_{1u} en a_{2u} orbitalen dicht bij elkaar waardoor overlap van de twee banden mogelijk wordt [10].



Figuur 1.3: Schema van de energieniveaus in MPC en de verschillende transitie. De stippellijnen stellen de energieniveaus (d-orbitalen) van de transitie metaalionen voor.

Bij de oxidatie van hoofdgroep metaalfalocyanines worden succesief elektronen verwijderd uit de HOMO $1a_{1u} (\pi)$. Reductie komt overeen met de additie van één tot vier elektronen aan het LUMO $1e_g (\pi^*)$ niveau, wat in het geval van vier uitgewisselde elektronen resulteert in de vorming van Pc^{6-} . De grondtoestand van de na reductie gevormde deeltjes Pc^{3-} , Pc^{4-} , Pc^{5-} , Pc^{6-} is respectievelijk $(a_{1u})^2 e_g^1$; $(a_{1u})^2 e_g^2$; $(a_{1u})^2 e_g^3$ en $(a_{1u})^2 e_g^4$ [10].

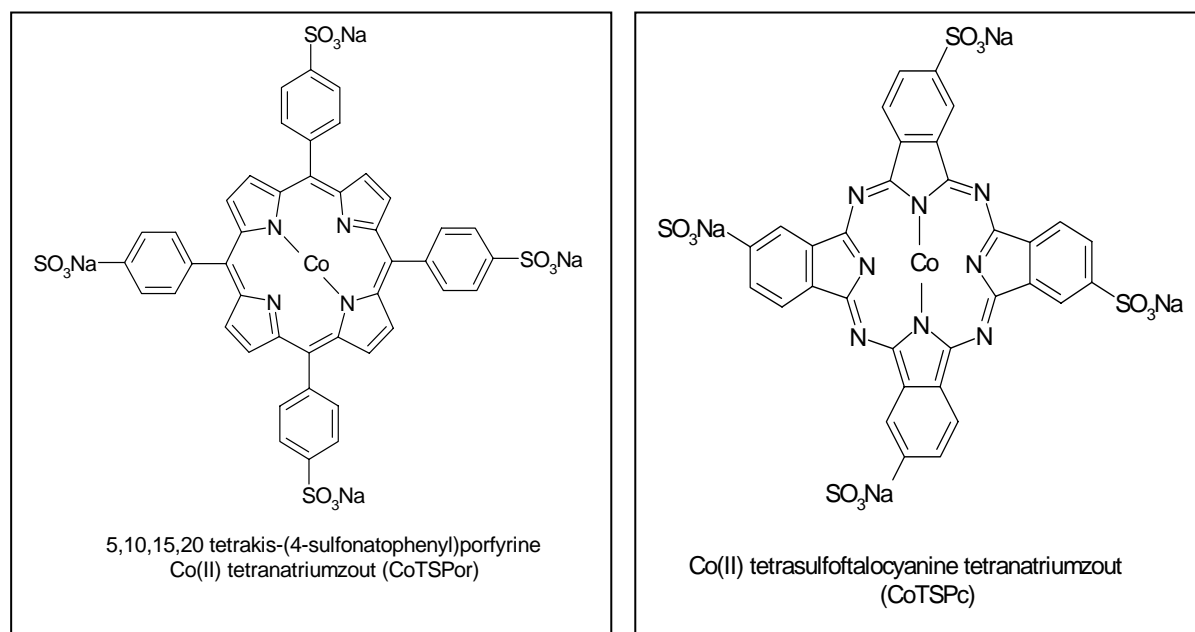
De redoxeigenschappen van transitietaalftalocyanines zijn verschillend aan die van hoofdgroep metaalfalocyanines [10]. De oorzaak hiervan ligt bij het feit dat d-orbitalen, eigen aan transitietaalionen, gelegen kunnen zijn tussen de HOMO (π)- en LUMO (π^*)-orbitalen van het ftalocyanineligand. Een spectroscopische implicatie is dat ladingsoverdrachten van metaal tot ligand (MLCT-Metal to Ligand Charge Transfer) en van ligand tot metaal (LMCT-Ligand to Metal Charge Transfer) kunnen voorkomen in het visueel-nabij IR gebied. MLCT en LMCT komen respectievelijk met oxidatie en reductie van het metaalion overeen. Een elektrochemische implicatie is dat oxidatie en reductie van het centraal metaalion kunnen voorkomen bij analoge potentialen waarbij de ring geoxideerd of gereduceerd kan worden, terwijl bij hoofdgroep metaalfalocyanines enkel oxidatie of reductie van de ring mogelijk is. Tevens is het zo dat metaalionredoxprocessen een grote invloed kunnen hebben op de potentialen van de ringredoxprocessen. Verder zal het optreden van het redoxproces van ofwel het transitietaalion ofwel de ring afhangen van het solvent (donor/geen donor) waarin het complex zich bevindt.

Wanneer de d-orbitalen van het transitietaalion niet liggen tussen de HOMO- en LUMO-orbitalen van het ftalocyaninesysteem, zal de redoxchemie van het transitietaalion-ftalocyanine gelijkenissen vertonen met de redoxchemie van een hoofdgroepmetaalfalocyanine. De nikkel-, palladium- en platinagroep vertonen dit verschijnsel [10].

1.3 Wateroplosbare porfyrynes en ftalocyanines

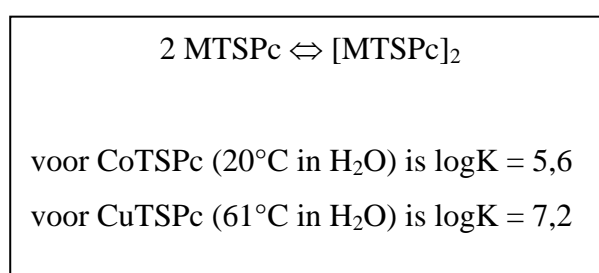
De porfyryne- en ftalocyaninestructuren, die in dit werk bestudeerd worden, zijn natrium-sulfonaatgroep bevattende en dus wateroplosbare porfyrynes en ftalocyanines (MTSPor en MTSPc). De vier sulfonaatgroepen zijn symmetrisch gesubstitueerd op het porfyryne- of ftalocyanineligand en maken het geheel wateroplosbaar. Elektrochemische experimenten in

waterig midden worden verkozen boven experimenten in organisch milieu, daar organische solventen vaak gekenmerkt worden door een hoge elektrische weerstand en dus een gering geleidingsvermogen. Dit kan praktische problemen in verband met hoge ohmse potentiaalval met zich meebrengen. De moleculen centraal in dit werk zijn het tetranatriumzout van 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl) kobalt(II)porfyrine (CoTSPor) en het analoog derivaat zonder het centraal metaalion (H_2TSPor). Voor de ftalocyaninederivaten wordt gewerkt met het tetranatriumzout van kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine (CoTSPc) en het derivaat zonder het centraal metaalion (H_2TSPc). De structuur van beide kobaltmoleculen wordt voorgesteld in figuur 1.4. Tevens zullen in dit werk tetrasulfoftalocyanines met andere metaalionen, zoals koper(II), ijzer(III) en aluminium(III), aan bod komen. Voor de synthese van deze ftalocyanines wordt verwezen naar de literatuur [25]. Uit UV-Vis metingen werd reeds vastgesteld dat verschillende MTSPc's in staat zijn met zuurstof een adduct te vormen [26-27]. De zuurstof kan opnieuw vrijgesteld worden via doorborrelen met stikstof. Deze oxygenatie/deoxygenatie kan reversibel herhaald worden. Analoog aan de natuurlijke zuurstofdragers zijn er twee types adducten gekend, namelijk 1:1 en 2:1 M:O₂ verhouding. In niet waterig midden zal voornamelijk de 1:1 vorm optreden, in waterig milieu zal de zuurstof hoofdzakelijk gebonden zijn tussen twee metaalionen [26]. Niettegenstaande een zuurstofadduct kan gevormd worden, zal het metaalion zijn oorspronkelijke oxidatietoestand behouden wegens de enorme stabiliteit van de MTSPc complexen [27]. Het is slechts in aanwezigheid van sterke extraplanaire liganden dat de auto-oxidatie van het centraal metaalion kan doorgaan.



Figuur 1.4: Wateroplosbaar porfyrine en ftalocyanine.

Zoals vele wateroplosbare kleurstoffen vertonen MTSPc-complexen aggregaten in waterig midden [28-30]. Dissociatie van deze dimeren is slechts mogelijk bij temperatuursverhoging. De planaire moleculaire geometrie van ftalocyanines maakt aggregatie mogelijk door een sterke π - π interactie waardoor de kolomnaire aggregaten gestabiliseerd worden. De sterkte van de associatie is afhankelijk van de aard van het metaalion, bij CuTSPc is het bijvoorbeeld zo dat zelfs bij relatief lage concentraties zoals 10^{-6} mol L⁻¹ associatie optreedt waardoor CuTSPc veel minder oplosbaar is dan andere MTSPc's [22]. Een illustratie hiervan wordt weergegeven in figuur 1.5.



Figuur 1.5: Monomeer/dimeer evenwicht van CoTSPc en CuTSPc in waterig milieu.

De vorming van deze dimeren en hogere associatie werd reeds uitvoerig beschreven en aangetoond met UV-Vis metingen [21,31-32]. Deze metingen geven immers twee karakteristieke pieken weer, namelijk één bij 630 en één bij 670 nm, corresponderend met een dimere en monomere vorm van het ftalocyanine. In alkalisch milieu is de associatie en dus de piek bij 630 nm minder sterk aanwezig dan in zuur milieu, door de repulsieve werking tussen de sulfonaatgroepen en hydroxide. In waterig midden zullen de axiale plaatsen van de monomere vorm ingenomen worden door watermoleculen. Een of beide liganden kunnen uitgewisseld worden door sterker bindende liganden. De uitwisseling van de liganden is dissociatief bij porfyriene en ftalocyanine complexen resulterend in de vorming van een reactief vijfgecoördineerd intermediair [33].

Hoofdstuk 2

Porfyrine- en ftalocyaninegemodificeerde elektroden en hun elektrokatalytische eigenschappen

2.1 Gemodificeerde elektroden

Wanneer op een geleidend substraat een elektroactieve monolaag of een dunne film (tot enkele micrometer dik) wordt aangebracht, heeft men het over chemisch gemodificeerde elektroden. Dit onderzoeksgebied binnen de elektrochemie kent de laatste tientallen jaren enorm veel aandacht [34-37]. De modificatie van de elektroden kan op verschillende manieren plaatsgrijpen, namelijk via chemisorptie, fysische verankering of eventueel covalente binding.

Gemodificeerde elektroden kunnen andere en/of betere eigenschappen hebben dan niet gemodificeerde elektroden. Bepaalde processen zullen niet meer kunnen doorgaan (blokkering), andere zullen versneld (elektrokatalyse) of vertraagd (inhibitie) worden. De interesse in modificatie van elektroden is bijgevolg meestal gebaseerd op de verworven eigenschappen. Voornamelijk de modificatie van elektrodeoppervlakken door immobilisering van elektrontransfermediatoren kent veel aandacht in de wetenschappelijke literatuur [38-39]. Processen die aanvankelijk moeilijk of in sommige gevallen zelfs helemaal niet doorgaan aan niet gemodificeerde elektroden, kunnen met behulp van een elektrontransfermediatorsysteem makkelijker doorgaan aan gemodificeerde elektrodeoppervlakken (elektrokatalyse). Door een enorme variatie aan mogelijke elektrontransfermediatoren en een ruim aanbod aan elektrodeoppervlakken zijn nog lang niet alle mogelijkheden bestudeerd en gekend. Een andere toepassing van de modificatie is het beschermen van de onderliggende laag tegen corrosie of chemische aantasting.

Metaalfalocyanines of -porfyrynes, geschikte elektrontransfermediatorsystemen voor elektrokatalytische processen, kunnen worden afgezet op elektrodeoppervlakken met behulp van verschillende technieken, waaronder drop-drying, spin-coating, spontane afzetting, inclusie, elektrodepositie... [38,40]. Daar de wijze van afzetting voor falocyanines en porfyrynes analoog is, wordt in dit hoofdstukdeel enkel gerefereerd naar falocyanines. De meest eenvoudige methode om te modificeren is drop-drying. Hierbij wordt een druppel van een oplossing, die het metaalfalocyanine in een bepaalde concentratie (meestal ongeveer 10^{-3} mol L⁻¹) bevat, op de elektrode gebracht en gedroogd aan de lucht of in een stikstofatmosfeer. Spin-coating is op hetzelfde principe gebaseerd met dit verschil dat de elektrode roteert waardoor de overtollige hoeveelheid oplossing wordt weggeslingerd. Onder spontane afzetting verstaat men de vorming van 'self-assembled monolayers' (SAM's). Gedurende een bepaalde periode wordt de elektrode ondergedompeld in een oplossing die een bepaalde concentratie metaalfalocyanine bevat. In het geval van goudelektroden gaat het meestal om thiolbevattende componenten [41]. Spontane afzetting van silaanbevattende moleculen is een ander voorbeeld [42]. Een andere modificatietechniek is de inclusie van reagentia in het elektrodemateriaal zoals bijvoorbeeld koolstofpasta [43]. Elektrodepositie is de afzetting van een metaalfalocyanine vanuit de oplossing op het elektrodeoppervlak door middel van een lineaire en continue variatie van de aangelegde potentiaal. De graduele opbouw van een geïmmobiliseerde laag wordt vaak bevorderd met behulp van cyclische potentiaalvariatie. Door tegelijk de stroom te meten is het mogelijk het hechtproces in situ te volgen. In dit werk wordt dan ook getracht de afzetting met behulp van deze meest controleerbare techniek te bekomen. De term elektrodepositie wordt in dit werk niet gehanteerd in zijn oorspronkelijke betekenis maar slaat op de potentiaalafhankelijke adsorptiefenomenen.

Ondanks het reeds verrichte onderzoek is het inzicht in de materie nog relatief beperkt. Dit heeft te maken met het feit dat het studiegebied zeer breed is. Enerzijds kunnen in de macrocyclische molecule meer dan zeventig metaalionen uit het periodiek systeem geïncorporeerd worden. Anderzijds kunnen zijketens gesubstitueerd worden op de vele perifere plaatsen van de falocyanine- of metaalionfalocyaninering. Deze twee modificatiemogelijkheden, namelijk zowel van ligand als van metaal, laten toe metaalfalocyanines te bekomen met een sterk verschillend redoxgedrag. Dit is eveneens geldig voor porfyrynes. Tevens kunnen verschillende elektrodematerialen fungeren als substraat en zal de dikte en bijgevolg ook de eigenschappen van de laag afhangen van de gebruikte modificatietechniek.

Karakterisering van de gemodificeerde elektroden kan gebeuren met behulp van elektrochemische, spectroscopische en microscopische technieken. In volgend hoofdstuk zal aan deze technieken aandacht besteed worden.

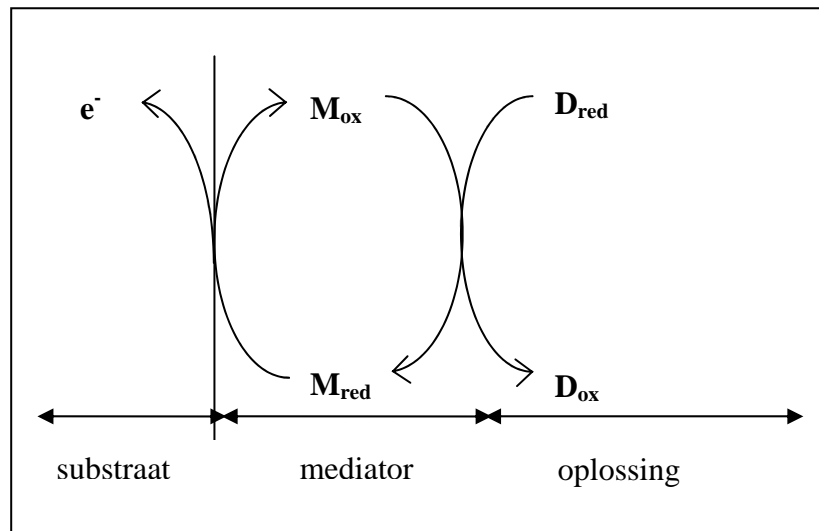
2.2 Elektrokatalyse

Vele chemische, thermodynamisch interessante, reacties verlopen vrij traag. Om de snelheid van deze reacties te verhogen en deze reacties nuttig te maken, wordt vaak gezocht naar een katalysator waarbij de reactie ofwel homogeen (katalysator en reactanten verdeeld over één fase) ofwel heterogeen (katalysator vormt afzonderlijke fase en reactie gebeurt aan een grenslaag) kan plaatsgrijpen. De katalysator is een stof die de reactiesnelheid beïnvloedt zonder zelf te worden verbruikt; dit komt omdat hij deelneemt aan een van de reactiestappen, doch geregenereerd wordt in een volgende stap. De hoeveelheid katalysator zal tijdens de reactie bijgevolg niet veranderen, vandaar dat slechts een kleine hoeveelheid volstaat om een merkbare invloed op de reactiesnelheid uit te oefenen. De invloed zal groter zijn wanneer de concentratie van de katalysator in het geval van homogene katalyse of het aantal actieve plaatsen in het geval van heterogene katalyse groter is. Belangrijke toepassingen [44] situeren zich in het gebied van de petrochemie (katalytisch kraken met behulp van zeolieten, hydrogenering met behulp van CoMoS of NiMoS, reforming met behulp van Pt, Pt-Re, Pt-Ir,...) en productie van fijn- en bulkchemicaliën zoals ammoniak, methanol,...

Elektrokatalyse is de wetenschap waarbij de elektrontransfersnelheid van een elektrochemische reactie wordt opgevoerd door het aanbrengen van een film op het elektrodeoppervlak zodat selectiviteit, gevoeligheid, opbrengst en efficiëntie worden geoptimaliseerd [45]. Daar het een elektrochemische reactie betreft, is men geïnteresseerd in de elektrontransfer die plaatsgrijpt tussen de elektrode en de elektrolyt. Als drijvende kracht voor de reactie wordt in dit geval eerder de elektrodepotentiaal gehanteerd in plaats van temperatuur en/of druk. Het principe van elektrokatalyse wordt in figuur 2.1 voorgesteld.

M_{ox} stelt de geoxideerde component in de afgezette film op het elektrodeoppervlak voor, terwijl D_{ox} de geoxideerde vorm van de doelmolecule uit de oplossing voorstelt. Aanleggen van een geschikte potentiaal aan het elektrodeoppervlak kan een elektrontransfer van

component M_{red} veroorzaken, met oxidatie als gevolg, waardoor component M_{ox} gevormd wordt. Vervolgens kan de doelmolecule, D_{red} , geoxideerd worden op dit oppervlak met vorming van D_{ox} , terwijl het elektron, dat vrijkomt, gebruikt wordt om M_{ox} terug te reduceren tot M_{red} .



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van een heterogeen elektrokatalytisch oxidatieproces (M staat voor mediator en D voor doelmolecule).

In afwezigheid van een katalysator zijn er vele elektrode reacties die slechts bij een grote overpotentiaal plaatsgrijpen (grote activeringsenergie). Deze elektrode reacties worden gekenmerkt door een kleine uitwisselingsstroomdichtheid. Het doel van elektrokatalyse is dan ook om alternatieve reactiewegen met een lagere activeringsenergie te ontwikkelen zodat de elektrode reactie kan doorgaan dichtbij de evenwichtspotentiaal en met een hoge stroomdichtheid. Elektrokatalyse is van groot belang voor verscheidene toepassingen in de elektrochemie daar de energie-efficiëntie deels bepaald wordt door de vereiste overpotentiaal [46].

Elektrokatalysatoren moeten voldoen aan enkele eigenschappen om als een bruikbare katalysator bestempeld te worden.

- De elektrokatalysator moet elektrisch geleidend zijn.
- De elektrokatalysator moet actief zijn en selectiviteit vertonen voor de gewenste reactie.
- De elektrokatalysator moet duurzaam zijn.

De katalysator kan ofwel het elektrodemateriaal op zich zijn, ofwel een geadsorbeerd deeltje uit de oplossing. Vaak worden transitimetaalioncomplexen als ideale elektrokatalysatoren bestempeld [47-48]. Ftalocyanines en porfyrynes zijn uitermate geschikt vanwege hun rigide, equatoriale structuur en worden dan ook vaak vanuit de oplossing geïmmobiliseerd op een elektrodeoppervlak. Dit biedt uitgebreide perspectieven voor de studie van redoxreacties van bestanddelen waarvan de rechtstreekse oxidatie of reductie bijvoorbeeld kinetisch gehinderd wordt. In een verder stadium van dit werk zal aan bod komen dat ook metastabiele atomen van het elektrodemateriaal als elektrontransfermediator kunnen ageren.

2.3 Elektrokatalytische detectie met metaalionftalocyanines (MPc's) en -porfyrynes (MPor's)

In dit hoofdstukdeel wordt aandacht besteed aan de in de literatuur reeds beschreven elektrokatalytische oxidatie of reductie van doelmoleculen met MPc's of MPor's geïmmobiliseerd op een elektrodeoppervlak. Zoals in vorig hoofdstuk werd aangehaald, bestaan tal van ftalocyanine- en porfyrynestructuren. De mogelijkheid tot integratie van verschillende metaalionen en de aanwezigheid van verschillende substituenten zorgen voor een grote diversiteit binnen de klasse van de ftalocyanines en porfyrynes. Ieder derivaat van één van deze klassen, gekenmerkt door een eigen metaalion, substituent, solvent, pH en temperatuur, geeft aanleiding tot een uniek redoxgedrag. Variatie van één of meerdere van deze parameters is een strategie om de activiteit, in het bijzonder de elektrokatalytische, aan te passen.

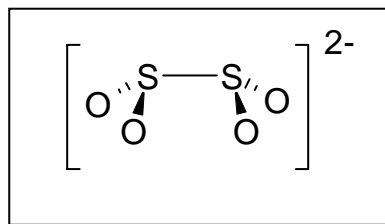
Een overzicht van de activiteit van doelmoleculen aan MPc of MPor gemodificeerde elektroden wordt, om bovenstaande reden van complexiteit, gegeven op basis van de aard van de doelmoleculen in plaats van de aard van de MPc's en MPor's. De doelmoleculen kunnen opgedeeld worden in vier subgroepen: anorganische deeltjes (I), organische moleculen (II), neurotransmitters (III) en biologische en farmaceutische moleculen (IV). In tabel 2.1 wordt een overzicht gegeven van enkele in de literatuur beschreven elektrokatalytische reacties van doelmoleculen behorende tot één van deze subgroepen. Zowel het materiaal van de drager (elektrode), het type MPc of MPor geïmmobiliseerd op de drager als de literatuurreferentie worden in deze tabel voorgesteld.

Tabel 2.1: Overzicht van enkele elektrokatalytische reacties.

doelmolecule	MPc of MPor	drager	referentie
I. Anorganische deeltjes			
NO ₃ ⁻ en NO ₂ ⁻	Mn, Fe, Co, Ni, Cu en ZnPc	C	[49]
NO	Co en FePc	C	[50]-[51]
O ₂	poly-FeTAPc (TAPc= tetraaminoftalocyanine)	C	[52]
	CoTSPc	C	[53]
	CoPor	C	[54]
	CoPc	C	[55]
SO ₂	FeTSPc	C	[56]
CO ₂	CoPc	C	[57]
	CuTAPc	C	[58]
I. Organische moleculen			
2-mercaptoethanol	FePc	C	[59]
	poly-CoPor	C	[60]
	CoTAPc	C	[61]
fenol	Fe, Co en CuPc	zeoliet	[62]
	CoPc	C	[63]
cresol, chlorofenol	CoPc	C	[63]
III. Neurotransmitters			
serotonine, dopamine	FeTSPc	C-pasta	[64]-[65]
IV. Biologische en farmaceutische moleculen			
ascorbinezuur	FePc	C-pasta	[66]
vitamine B1	MnPc	C-pasta	[67]
L-cysteïne	CoTAPc	C	[61]
	Co-octabutylthioPc	Au	[68]
	NiTSPc	silica gel + TiO ₂	[69]
	CoPc	C	[70]

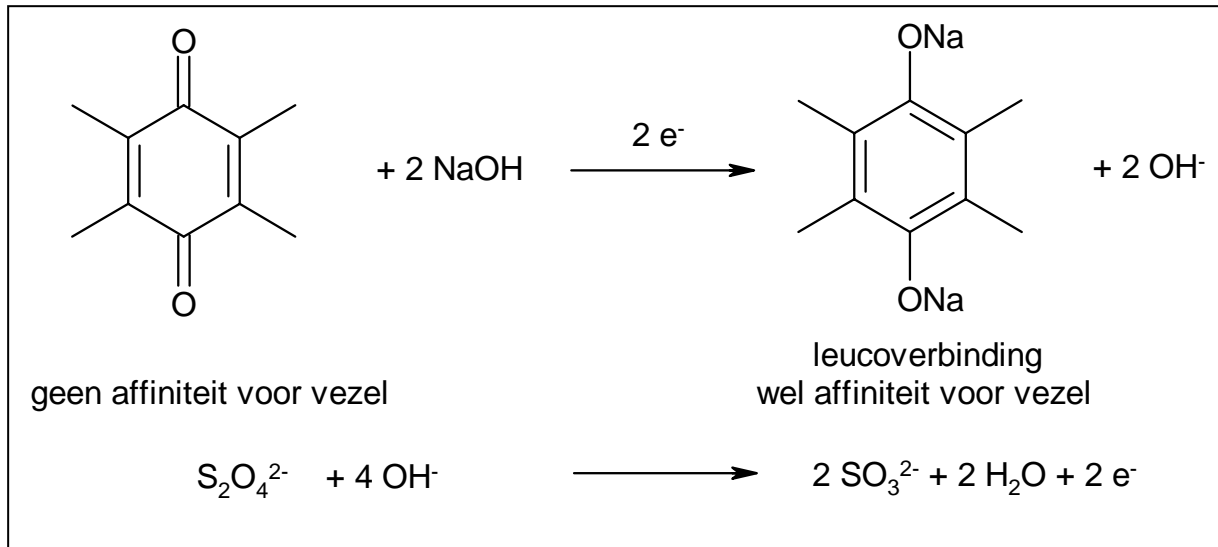
2.4 Dithioniet als doelmolecule in het elektrokatalytisch proces

Het elektrontransfermediatorvermogen van de gemodificeerde elektrode kan getest worden aan de hand van het kwalitatief en kwantitatief voltammetrisch gedrag van doelmoleculen. Deze bestanddelen, zoals dithioniet in dit onderzoek, kunnen makkelijker geoxideerd of gereduceerd worden door de aanwezigheid van een katalysator op het elektrodeoppervlak.



Figuur 2.2: Structuurformule van dithioniet.

Dithioniet, voorgesteld in figuur 2.2, is reeds lange tijd gekend als een veel gebruikt reductans in voornamelijk de papier- en textielindustrie [71-73]. In de papierindustrie heeft dithioniet belang bij het bleken van papierpulp. In de textielindustrie wordt het aangewend als oplosmiddel voor kleurstoffen of om eerder geverfde stoffen te ontkleuren of te bleken. Natriumdithioniet wordt als reducerend middel gebruikt om wateroplosbare kleurstoffen om te zetten in wateroplosbare leucoverbindingen, die affiniteit vertonen voor de cellulosevezel. Kleurstoffen zoals bijvoorbeeld indigo en indantreen bevinden zich initieel in pigmentvorm, die geen affiniteit voor de vezel vertoont. Deze toepassing van dithioniet wordt geïllustreerd in figuur 2.3. Natriumdithioniet reduceert carbonylgroepen tot alcoholen en quinonen tot fenolen, wat de vernietiging van chromoforen impliceert. Onder bleken verstaat men de chemische vernietiging van de chromoforen in organische of anorganische verbindingen, met de bedoeling de helderheid te verhogen door het afzwakken of verwijderen van de kleur. Alle toepassingen waarvoor het gebruikt wordt, zijn gebaseerd op de sterk reducerende eigenschappen van dithioniet te wijten aan de lange en zwakke S-S binding in deze verbinding. Deze zwakke binding laat een relatief vlotte splitsing toe in SO_2^- -radicalen die verantwoordelijk zijn voor het reducerend effect.



Figuur 2.3: Omzetting van een kleurstof in zijn leucovorm.

Natriumdithioniet, alsook gekend onder de naam van natriumsulfoxylaate, natriumhydrosulfiet of natriumhyposulfiet, komt voor onder twee vormen: als dihydraat en als het watervrije zout. Dithionietoplossingen zijn niet stabiel en ontbinden traag bij lage en snel bij hoge temperaturen met vorming van verschillende producten, al naargelang het milieu.

Bij neutrale pH kan ontbinding optreden met vorming van waterstofsulfoxylaate en waterstofsulfiet (vgl. 2.1) [74]. De gevormde producten kunnen geïdentificeerd worden door toevoegen van aldehyden of ketonen waarbij natrium-1-hydroxyalkaan sulfinaat en sulfonaat ontstaan (vgl. 2.2 en 2.3) [75-77]:



In zuur milieu ($\text{pH} < 5$) is de ontbinding snel en wordt thiosulfaate en waterstofsulfiet gevormd (vgl. 2.4) [78-80].



In sterk alkalische oplossingen ontbindt dithioniet in sulfide en sulfiet (vgl. 2.5) [76,79-80].



vgl. 2.5

Dithioniet wordt in zwak basische oplossingen ($8 < \text{pH} < 13$) gestabiliseerd, waardoor de dithionietoplossingen gedurende enkele weken bewaard kunnen worden bij voldoende lage temperatuur ($< 283 \text{ K}$). Afwezigheid van zuurstof is een vereiste, zo niet worden sulfaat en sulfiet gevormd.

Voor de toepassing van dithioniet als oplosmiddel voor kleurstoffen (figuur 2.3) heeft de instabiliteit van dithioniet als gevolg dat de werkelijke concentratie van de gereduceerde kleurstof moeilijk te bepalen is. Door dit fenomeen is het moeilijk de kwaliteit en reproduceerbaarheid van het gekleurde textielproduct te waarborgen.

Verschillende methoden ter bepaling van de natriumdithionietconcentratie werden reeds uitvoerig beschreven in de literatuur. De natriumdithioniet-concentratie kan bepaald worden via volumetrische titratie met jodium [81-83] of met $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [84]. De eindpuntdetectie van deze titraties kan visueel [83,85-86] of potentiometrisch [85-86]. De voltammetrische bepaling van natriumdithioniet werd eveneens beschreven in de literatuur [87-89]. De detectie is gebaseerd op de oxidatiereactie van natriumdithioniet aan verschillende elektrodematerialen zoals platina, glasachtig koolstof, palladium, goud,... zowel in zuur, neutraal of alkalisch milieu. De analyse aan platina en goud gaven tot op heden de beste resultaten voor een kwalitatieve bepaling. Rekening houdend met het feit dat de stabiliteit van dithioniet samenhangt met de pH, kiest men er voor te werken in alkalisch milieu waarin de stabiliteit het hoogst is. De variatie van de stroom in functie van de concentratie, bij een experimenteel bepaalde potentiaal, laat een concentratiebepaling toe.

Hoofdstuk 3

Elektrochemische en spectroscopische analysetechnieken

3.1 Inleiding

Naast de elektrontransferstap zijn massatransport, chemische processen en oppervlakreacties (zoals adsorptie) vaak betrokken in het globale elektrochemische proces. Een volledige analyse van het elektrochemisch proces onderstelt de identificatie en kwantificatie van iedere stap. Een brede waaier van technieken laat de elektrochemicus toe de kinetiek en thermodynamica van de elektrodereacties te ontrafelen. In dit onderzoek wordt cyclische voltammetrie aangewend. Met behulp van deze techniek kan de potentiaalafhankelijkheid van de optredende processen vaak achterhaald worden. Tevens kunnen een aantal parameters, waaronder polarisatiesnelheid, gevarieerd worden om een beter inzicht in het elektrochemisch proces te verwerven. In een verder stadium van het onderzoek worden spectroscopische methoden gehanteerd om de hypothesen, geformuleerd op basis van de elektrochemische resultaten, te staven. In dit hoofdstuk worden de theoretische aspecten van de verschillende aangewende analysetechnieken kort besproken. Enkel de betrekkingen, die relevant zijn voor de verdere analyse, worden hierin weergegeven. Voor een volledige bespreking van de verschillende technieken wordt telkens verwezen naar gespecialiseerde literatuur.

3.2 Elektrochemische analysemethode: Voltammetrie met triangulaire potentiaalvariatie (cyclische voltammetrie, CV)

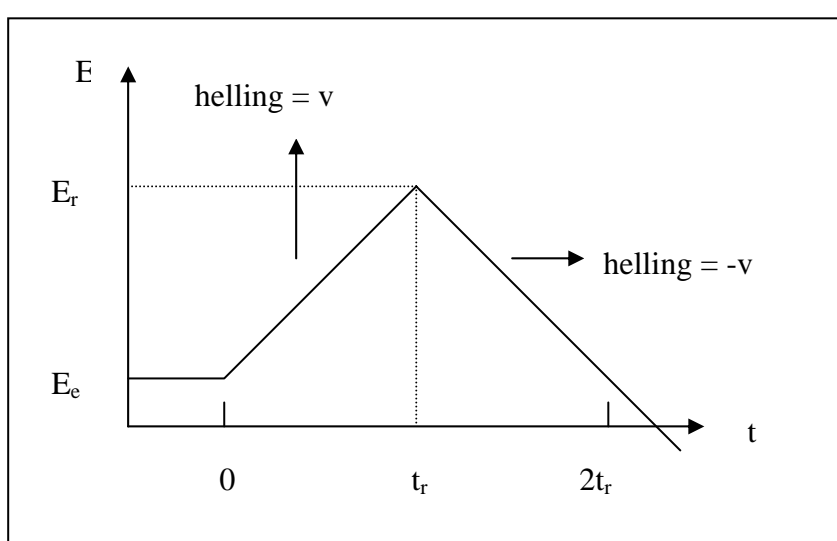
Cyclische voltammetrie is een uitbreiding van chronoamperometrie met lineaire potentiaalvariatie [90-92]. Bij deze laatste wordt de potentiaal slechts in één richting gevarieerd, zoals weergegeven in vergelijking 3.1.

$$E = E_e + vt$$

vgl. 3.1

waarin E_e de beginpotentiaal (V), meestal zodanig gekozen dat aanvankelijk geen reactie optreedt, v de snelheid van potentiaalvariatie of polarisatiesnelheid ($V s^{-1}$) en t de tijd (s) is.

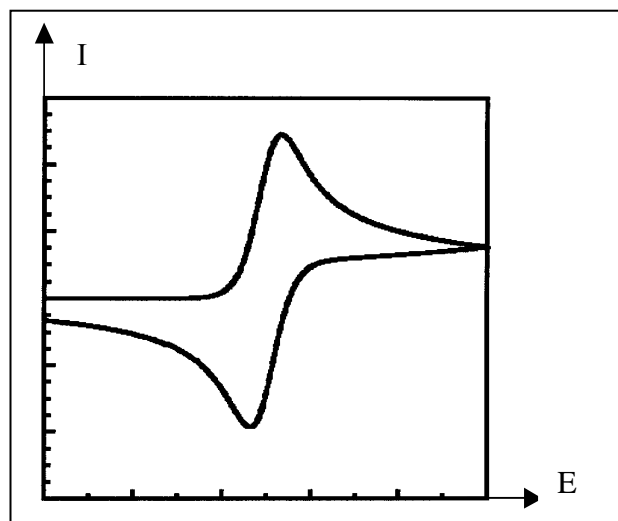
Bij cyclische voltammetrie wordt bij de eindpotentiaal van de voorwaartse scan de zin van de potentiaalvariatie omgekeerd. De potentiaal waarbij dit gebeurt, wordt de omkeerpotentiaal E_r genoemd. Het aangelegde excitatiesignaal wordt voorgesteld in figuur 3.1.



Figuur 3.1: Triangulaire potentiaalvariatie kenmerkend voor cyclische voltammetrie.

Het cyclisch voltammogram bekomen voor een reversibel systeem aan een stationaire elektrodeconfiguratie met semi-oneindige lineaire diffusie wordt in figuur 3.2 schematisch weergegeven. Stel dat een oplossing wordt beschouwd die enkel reductans bevat dan kan de bekomen piekstroom verklaard worden als het gevolg van de competitie tussen twee effecten. In eerste instantie zal bij een meer positieve potentiaal de oxidatiesnelheid van het reductans R continu gaan toenemen met een stroomstijging tot gevolg. Op het zelfde moment treedt een verarming op van bestanddeel R in de buurt van het elektrodeoppervlak, die de stroomstijging afremt en uiteindelijk ook de bovenhand zal nemen met een daling van de stroom tot gevolg. Na het bereiken van de omkeerpotentiaal E_r zal de oxidatie van R nog doorgaan, totdat een voldoende negatieve potentiaal bereikt wordt om de reductie van het in de buurt van het elektrodeoppervlak geaccumuleerde oxidans O te bewerkstelligen. Dit resulteert in een

toename van de kathodische stroom en verandering in polariteit van de totale stroom. De verarming van bestanddeel O zal uiteindelijk een kathodische piek veroorzaken. Cyclische voltammetrie wordt vaak als belangrijke initiële techniek in een onderzoek toegepast daar het meestal een aantal kwalitatieve aspecten van het elektrodeproces onthult. In het kader van dit onderzoek wordt cyclische voltammetrie aangewend met als doel enerzijds de modificatie van een elektrode (elektrodepositie) en anderzijds het ontrafelen van het afzettingsproces.



Figuur 3.2: Schematisch verband tussen stroom I en potentiaal E voor een reversibel systeem.

Een faradaystroom I_f wordt geregistreerd bij potentialen waarbij een elektrodereactie (ladingstransfer) optreedt. Tevens is er een capacitieve bijdrage doordat de lading van de dubbellaag verandert. Het grensvlak tussen de elektrode en de oplossing gedraagt zich immers als een elektrische condensator met capaciteit C_d (enkele tientallen $\mu\text{F cm}^{-2}$, afhankelijk van de elektrodepotentiaal). Dit effect uit zich in het optreden van een capacitieve stroom I_c . De totale stroom omvat bijgevolg twee bijdragen, namelijk een capacitieve en faradaybijdrage, uitgedrukt in vergelijking 3.2.

$$I = I_c + I_f = C_d \left(\frac{dE}{dt} \right) + I_f \quad \text{vgl. 3.2}$$

waarin I de totale stroom (A), I_c de capacitieve stroom (A), I_f de faradaystroom (A), C_d de dubbellaagcapaciteit (F) en $dE/dt = v$ de polarisatiesnelheid (V s^{-1}) is.

Wanneer een elektrode reactie plaatsgrijpt zullen zowel faraday- als capacatieve processen optreden. De interesse bij het optreden van een elektrode reactie gaat uit naar het faradayproces, vandaar dat men tracht de capacatieve bijdrage te minimaliseren. Uit bovenstaande vergelijking kan worden afgeleid dat de capacatieve bijdrage te verwaarlozen is wanneer de polarisatiesnelheid v voldoende klein blijft.

3.2.1 (Ir)reversibiliteit van een reactie van een reagens uit oplossing

Of de elektrontransfer aan de werkelektrode met als reagens een deeltje uit oplossing reversibel is, kan worden nagegaan met behulp van diagnostische criteria. Een volledige beschrijving van deze criteria is terug te vinden in de literatuur [93]. Voor een reversibele elektrochemische reactie geldt dat bij iedere potentiaal in het voltammogram de potentiaalbetrekking van Nernst, voorgesteld in vergelijking 3.3, geldig is [94].

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_o}{a_r} \right) \quad \text{vgl. 3.3}$$

waarin E de potentiaal (V), E° de standaardpotentiaal (V), T de temperatuur (K), R de universele gasconstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol^{-1}), a_o de activiteit van het oxidans en a_r de activiteit van het reductans aan het elektrodeoppervlak is.

Dit houdt in dat de elektrontransfer voldoende snel moet verlopen, zodat bij elke aangelegde potentiaal de concentratie van het oxidans en reductans aan het elektrodeoppervlak overeenkomen met de verhouding uit de vergelijking van Nernst. Het massatransport, met andere woorden de aanvoer van elektroactief bestanddeel naar het elektrodeoppervlak, is voor een reversibele reactie snelheidsbepalend bij alle potentialen of in ieder geval trager dan de snelheid van de elektrontransfer. Het stroompotentiaalgedrag van een reversibel systeem werd reeds voorgesteld in figuur 3.2.

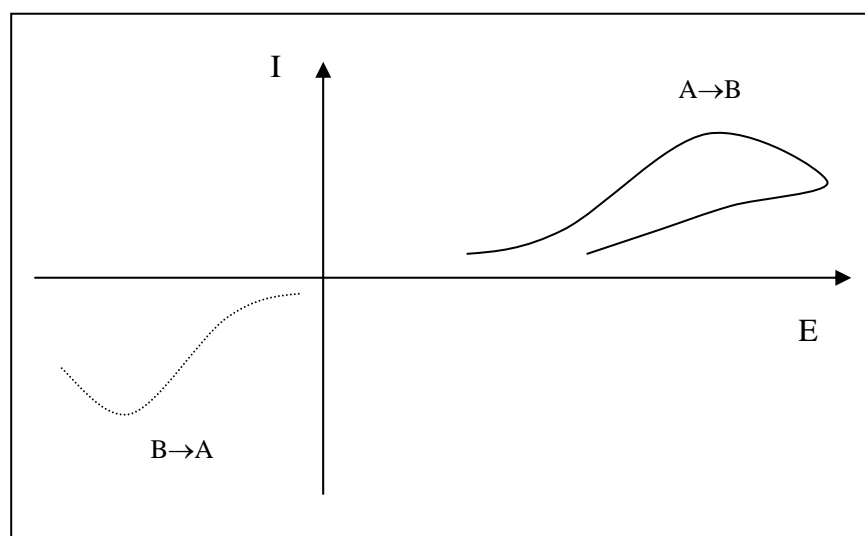
Het verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid voor een reversibel systeem bij 298 K wordt weergegeven in vergelijking 3.4, volgens Sevcik-Randles [95-96]. Een lineair

verband tussen de piekstroom en de wortel van de polarisatiesnelheid is eigen aan de reactie van een deeltje uit oplossing. Voor de afleiding van deze vergelijking wordt verwezen naar de literatuur [90,93].

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_i^{1/2} c_i v^{1/2} \quad \text{vgl. 3.4}$$

waarin I_p de piekstroom (A), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, A de elektrodeoppervlakte (cm^2), D_i de diffusiecoëfficiënt van het elektroactief bestanddeel O of R ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), c_i de concentratie van het elektroactief bestanddeel O of R (mol cm^{-3}) en v de polarisatiesnelheid (V s^{-1}) is.

Wanneer de snelheid van de elektrontransfer snelheidsbepalend wordt, zal de vergelijking van Nernst niet meer geldig zijn en spreekt men van een irreversibele reactie. Voor een volledige theoretische behandeling wordt verwezen naar meer gespecialiseerde literatuur [90,93]. Het karakteristieke verloop van een volledig irreversibele oxidatiereactie ($A \rightarrow B$) wordt voorgesteld in figuur 3.3. De terugkerende piek, die bij een reversibele reactie zichtbaar is ($B \rightarrow A$), wordt niet langer geobserveerd. Enkel het oxidatieproces zal bijgevolg zichtbaar zijn in de stroompotentiaalcurve.



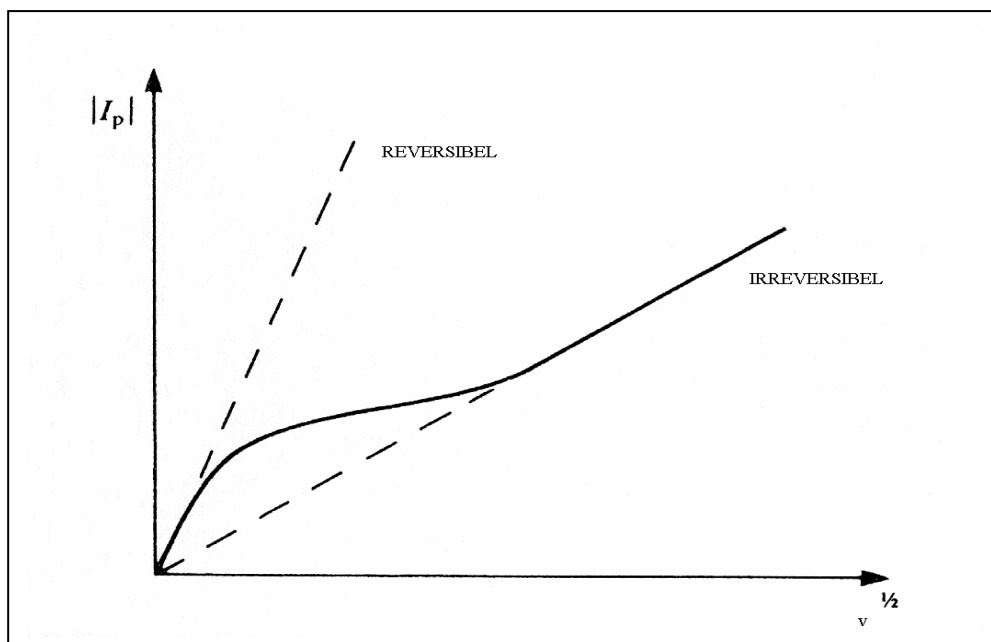
Figuur 3.3: Schematisch verband tussen stroom I en potentiaal E voor een volledig irreversibel systeem.

Voor een irreversibele elektrochemische reactie bij 298 K wordt het verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid weergegeven door vergelijking 3.5 [97].

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 n(\alpha n')^{1/2} A D_i^{1/2} c_i v^{1/2} \quad \text{vgl. 3.5}$$

waarin I_p de piekstroom (A), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, α de transfercoëfficiënt, n' het aantal elektronen uitgewisseld tot en met de snelheidsbepalende stap, A de elektrodeoppervlakte (cm^2), D_i de diffusiecoëfficiënt van het elektroactief bestanddeel O of R ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), c_i de concentratie van het elektroactief bestanddeel O of R (mol cm^{-3}) en v de polarisatiesnelheid (V s^{-1}) is.

Een quasi-reversibel systeem situeert zich tussen het reversibele en irreversibele en kan slechts optreden in een bepaald polarisatiesnelheidsgebied. De stroom wordt zowel bepaald door de reactiesnelheid van de elektrontransfer als door het massatransport. Voor een quasi-reversibel systeem zijn de vergelijkingen ingewikkeld. Daar deze vergelijkingen niet relevant zijn voor deze studie wordt hiervoor verwezen naar de literatuur [90,92-93].



Figuur 3.4: Schematische voorstelling van de overgang van een reversibel naar een irreversibel systeem bij vergroten van de polarisatiesnelheid.

Het algemene verband tussen piekstroom en polarisatiesnelheid voor de reacties van deeltjes uit oplossing wordt schematisch voorgesteld in figuur 3.4. Hierin is duidelijk dat de polarisatiesnelheid een invloed kan hebben op het al dan niet reversibel gedrag van een elektrochemische reactie. Het is bijgevolg mogelijk dat een bepaalde elektrochemische reactie zich reversibel gedraagt bij een lagere polarisatiesnelheid, terwijl bij hogere polarisatiesnelheden de reactie een quasi-reversibel of irreversibel gedrag vertoont.

3.2.2 (Ir)reversibiliteit van een reactie van een geadsorbeerd deeltje

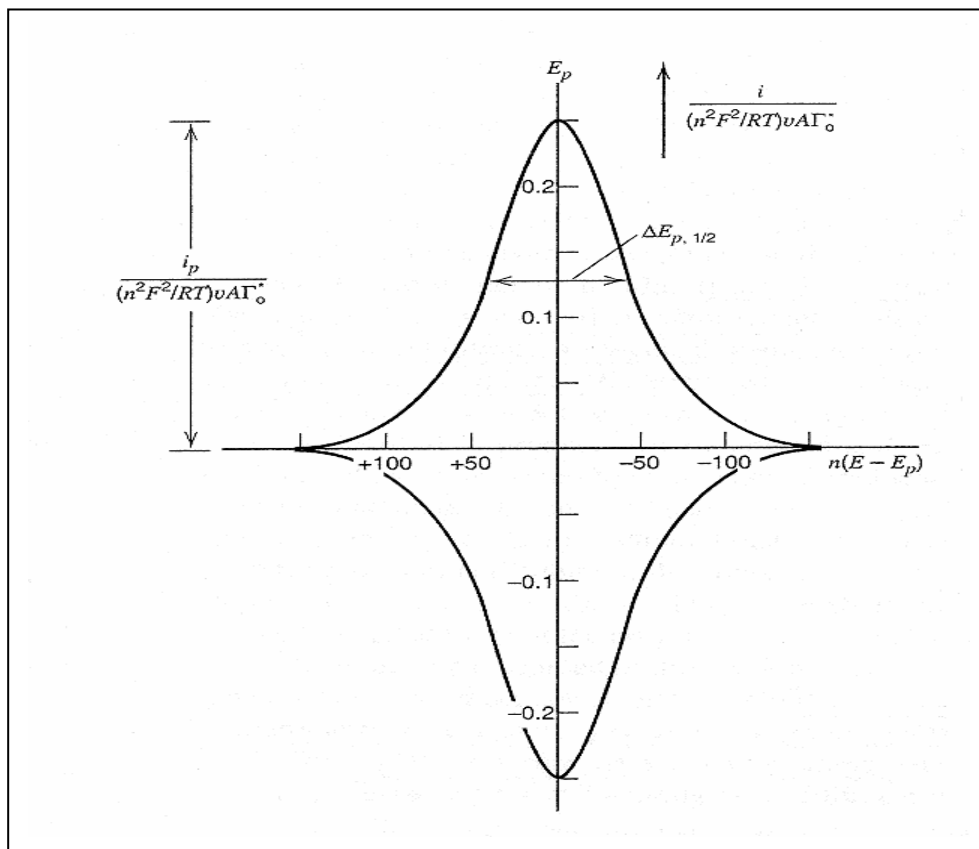
Wanneer het reagens en/of het product van de elektrodereactie geadsorbeerd wordt aan het elektrodeoppervlak, kan dit het voltammetrisch signaal beïnvloeden. Drie situaties kunnen zich voordoen:

- de reactiesnelheid van de geadsorbeerde deeltjes is veel groter dan de reactiesnelheid van de deeltjes in oplossing.
- zowel de reactie van de geadsorbeerde deeltjes als de reactie van de deeltjes in oplossing moeten in rekening gebracht worden.
- de reactiesnelheid van de geadsorbeerde deeltjes is het kleinst en bijgevolg snelheidsbepalend.

De interpretatie van de voltammogrammen is niet evident wanneer adsorptieprocessen aanwezig zijn. Adsorptie is dan ook een fenomeen dat in het doorsnee elektrochemisch onderzoek eerder dient vermeden te worden door bijvoorbeeld het solvent of de concentraties te wijzigen. Toch is adsorptie van een component aan het elektrodeoppervlak in sommige situaties net wel gewenst om bijvoorbeeld, zoals in dit werk, de elektrontransfer te versnellen. Bijgevolg ligt een theoretische behandeling van adsorptieprocessen voor de hand. Alvorens hier verder op in te gaan dient opgemerkt dat, nog meer dan het geval van reacties van deeltjes uit oplossing, de werkelijk opgenomen stroompotentiaalcurven afwijken van de theoretisch beschreven situatie. Tevens wordt de theoretische behandeling complex wanneer het gaat om de vorming van een multilaag in plaats van een monolaag; in het geval van een dunne film zijn de eigenschappen analoog aan die van een monolaag. Factoren zoals inhomogeniteit van de film, beperkte ladingstransfer door de film, structurele veranderingen in de multilaag gedurende de oxidatie en/of reductie,... kunnen een rol spelen in het

elektrochemisch gedrag en zich uit in een verandering van de opgenomen stroompotentiaalcurven.

Omwille van de hierboven beschreven complexiteit van adsorptieprocessen wordt voor een volledige theoretische behandeling verwezen naar de literatuur [98-100]. Enkel het meest eenvoudige en ideale geval wordt hier besproken, namelijk dat waarbij enkel geadsorbeerd oxidans O elektroactief is (O in oplossing is niet electroactief) en reversibel reageert. Er wordt in dit geval tevens aangenomen dat gevormd reductans R geadsorbeerd is aan het oppervlak en dat geen laterale interacties optreden (Langmuir isotherm). Een voorbeeld is de situatie waarbij, eens het adsorptie-evenwicht is ingesteld, de adsorptie zo sterk is dat de geadsorbeerde laag O gevormd wordt zelfs wanneer de concentratie in oplossing zo klein is dat de stroombijdrage van opgelost O te verwaarlozen is. De volledige theoretische afleiding van de vergelijkingen, die karakteristiek zijn voor deze situatie, is terug te vinden in de literatuur [90]. De stroompotentiaalcurve horende bij deze situatie wordt in figuur 3.5 voorgesteld.



Figuur 3.5: Schematische voorstelling van een cyclisch voltammogram voor de reductie en de daaropvolgende heroxidatie van een geadsorbeerd deeltje [90].

Een belangrijke karakteristiek van de vergelijkingen die het verband tussen de stroom en de potentiaal beschrijven is de afwezigheid van transportparameters vermits de reagerende bestanddelen O en R geïmmobiliseerd zijn op het elektrodeoppervlak.

Vergelijking 3.6 geeft het verband weer tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid.

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_o^*}{4RT} v \quad \text{vgl. 3.6}$$

waarin I de piekstroom (A), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol^{-1}), R de universele gasconstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T de temperatuur (K), v de polarisatiesnelheid (V s^{-1}), A de elektrodeoppervlakte (cm^2) en Γ_o^* de totale oppervlakconcentratie van de geadsorbeerde deeltjes (mol cm^{-2}) is.

Uit vergelijking 3.6 kan worden afgeleid dat de piekstroom in functie van de polarisatiesnelheid een lineair verband vertoont, in tegenstelling tot de situatie voor een deeltje in oplossing waarbij een lineair verband tussen de piekstroom en de wortel van de polarisatiesnelheid waargenomen wordt (zie vergelijking 3.4). Het verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid, geldend voor een adsorptieproces, is analoog aan dat voor een zuivere capacatieve stroom, vandaar de opvatting om adsorptie in termen van een pseudocondensator te behandelen.

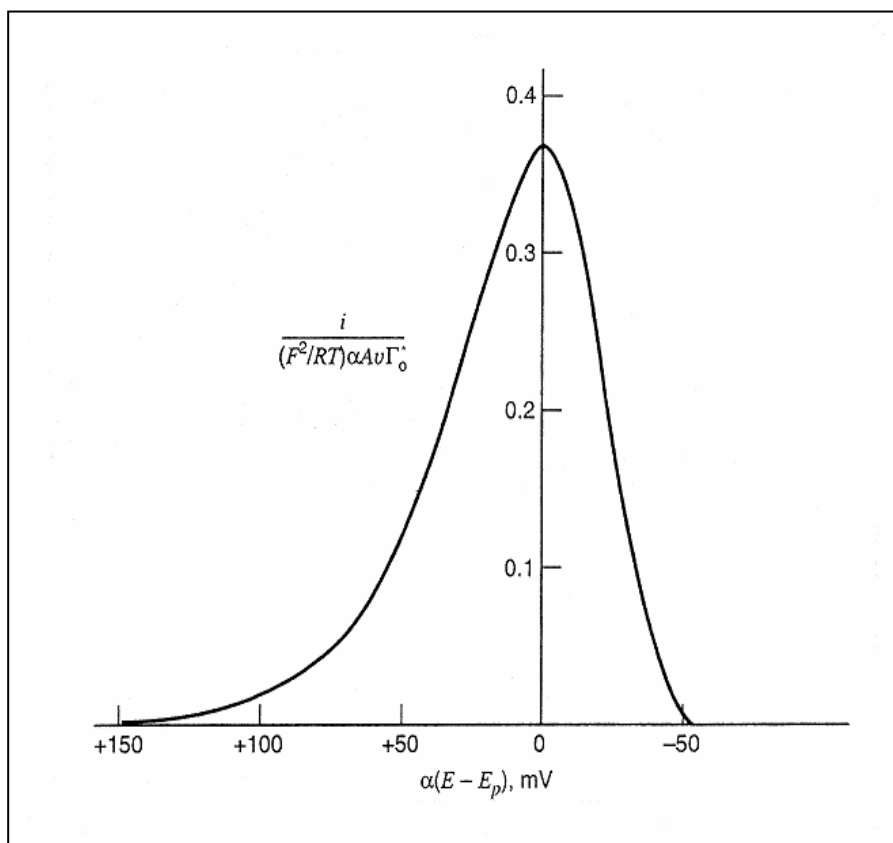
Bij adsorptie-evenwicht is een welbepaalde hoeveelheid van reagens aanwezig op het elektrodeoppervlak. Vandaar dat de stroom eerst zal toenemen, vervolgens een maximum bereiken om uiteindelijk opnieuw de reststroomwaarde te bereiken. De lading die hierbij verbruikt wordt is constant, vandaar dat bij verhogen van de polarisatiesnelheid de stroom op een analoge manier moet toenemen om de lading constant te houden.

Het oppervlak onder de reductiegolf, na correctie voor een eventuele reststroom, komt overeen met de lading Q nodig om de laag volledig te reduceren ($Q = nF\Gamma_o^*$). De anodische golf is het spiegelbeeld van de kathodische ten opzichte van de potentiaal-as. Afwijkingen op deze theoretische situatie komen frequent voor, wanneer bijvoorbeeld de ene component sterker geadsorbeerd wordt dan de andere of wanneer laterale interacties tussen O en R in de film opduiken. Een perfect symmetrische stroompotentiaalcurve, zoals voorgesteld in figuur

3.5, is dan ook een theoretisch gegeven en zal in de praktijk zelden voorkomen. Ondanks het afwijkend gedrag van de stroompotentiaalcurve in de reële situaties, blijft het verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid lineair.

Ook voor adsorptieprocessen kan een irreversibele situatie beschouwd worden, namelijk diegene waarbij enkel geadsorbeerd O elektroactief is en gereduceerd wordt in een irreversibele, éénstaps- en één-elektronreactie. De schematische voorstelling van de stroompotentiaalcurve is weergegeven in figuur 3.6.

Zoals figuur 3.6 aantoont, treedt geen terugkeerpiek op en is de stroompotentiaalcurve asymmetrisch. Een volledige theoretische behandeling is terug te vinden in gespecialiseerde literatuur [90].



Figuur 3.6: Schematische voorstelling van een cyclisch voltammogram voor een irreversibel adsorptieproces [90].

Het verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid voor een irreversibele situatie is, analoog aan het reversibele gedrag, lineair en wordt in vergelijking 3.7 weergegeven.

$$I_p = \frac{\alpha F^2 A \Gamma_o^*}{2,718RT} v \quad \text{vgl. 3.7}$$

waarin I_p de piekstroom (A), α de transfercoëfficiënt, F de constante van Faraday (96485 C mol⁻¹), A de elektrodeoppervlakte (cm²), v de polarisatiesnelheid (V s⁻¹), Γ_o^* de totale oppervlakconcentratie van de geadsorbeerde deeltjes (mol cm⁻²), R de universele gasconstante (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) en T de temperatuur (K) is.

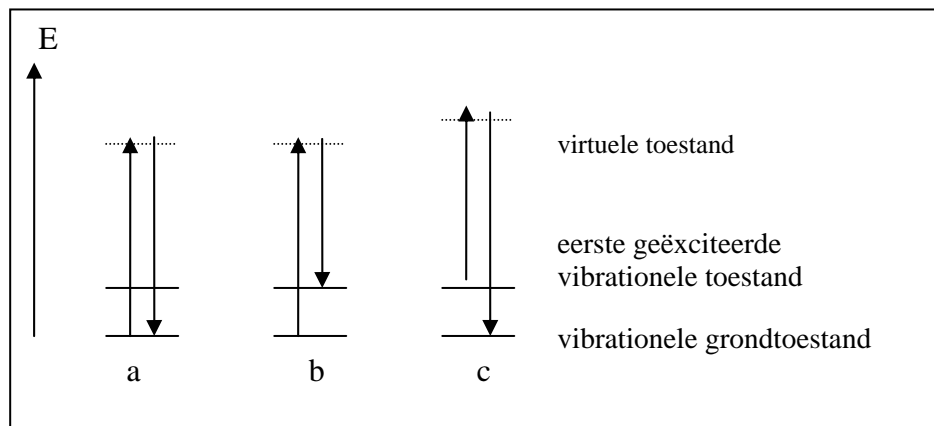
Voor de quasi-reversibele situatie is er wel een terugkeerpiek, maar beide pieken zijn sterk asymmetrisch. Een meer gedetailleerde beschrijving is terug te vinden in de literatuur daar de vergelijkingen horende bij deze situatie niet relevant zijn voor deze studie [101-103].

Nogmaals wordt benadrukt dat de hierboven beschreven situaties de meest ideale zijn. De Langmuir isotherm die de basis vormt voor de afgeleide formules houdt echter geen rekening met enerzijds laterale interacties en anderzijds het feit dat de verschillende sites van het elektrodeoppervlak gekenmerkt worden door een verschillende vrije energie. Indien men één van deze aspecten in rekening brengt, zullen andere vergelijkingen het stroompotentiaal gedrag beschrijven. De basis voor de afgeleide formules zijn dan Frumkin en Temkin isothermen. Hiervoor wordt verwezen naar de literatuur [90,100,104]. Opmerkelijk en relevant voor dit onderzoek is het feit dat een aantal verbanden tussen grootheden ongewijzigd blijven, waaronder het lineaire verband tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid, bij het optreden van bepaalde interacties.

3.3 Spectroscopische analysemethode: Ramanspectroscopie

Het Ramaneffect kan opgevat worden als een inelastische verstrooiing van licht door materie [105]. Een foton met een energie die onvoldoende is om een elektronische transitie te bewerkstelligen, kan interageren met een molecule en verstrooid worden. De molecule gaat

hierbij over van een stationaire naar een virtuele toestand die een distortie van de elektronendistributie van een covalente binding inhoudt. Deze toestand is echter niet stabiel en de molecule relaxeert naar een stationaire energietoestand. Deze relaxatie kan op drie verschillende manieren gebeuren en wordt voorgesteld in figuur 3.7.



Figuur 3.7: Energieniveaus en voorstelling van ontstaan van Rayleigh (a), Stokes (b) en anti-Stokes (c) verstrooiing.

Wanneer de molecule relaxeert en terugkeert naar de vibrationele grondtoestand, dan heeft het verstrooide foton eenzelfde energie en golflengte als het initiërende foton. Dit is beter gekend als Rayleigh verstrooiing (figuur 3.7a). Als de molecule relaxeert en terugvalt naar de eerste geëxciteerde toestand (figuur 3.7b) zal het verstrooide foton minder energie bezitten en bijgevolg een langere golflengte hebben dan het initiële foton. De vibratie-energie van de molecule is toegenomen. Dit proces wordt Stokes (Raman) verstrooiing genoemd. Wanneer de molecule zich bevindt in de eerste geëxciteerde toestand en een foton met energie E absorbeert, dan wordt de molecule geëxciteerd naar een virtueel energieniveau met een iets hogere energie dan in het geval van Rayleigh en Stokes verstrooiing. De molecule relaxeert en kan terugkeren naar de vibrationele grondtoestand. Het verstrooide foton zal meer energie bezitten dan het initiële foton en bijgevolg een kortere golflengte. Dit fenomeen wordt anti-Stokes Raman verstrooiing genoemd (figuur 3.7c).

De energie wordt in Ramanspectroscopie uitgedrukt als het Ramangolfgetal of Ramanshift, de verschuiving ten opzichte van de Rayleigh verstrooiing (cm^{-1}). Voor analytische doeleinden wordt hoofdzakelijk Stokes verstrooiing gebruikt daar de Stokes Ramanintensiteit groter is

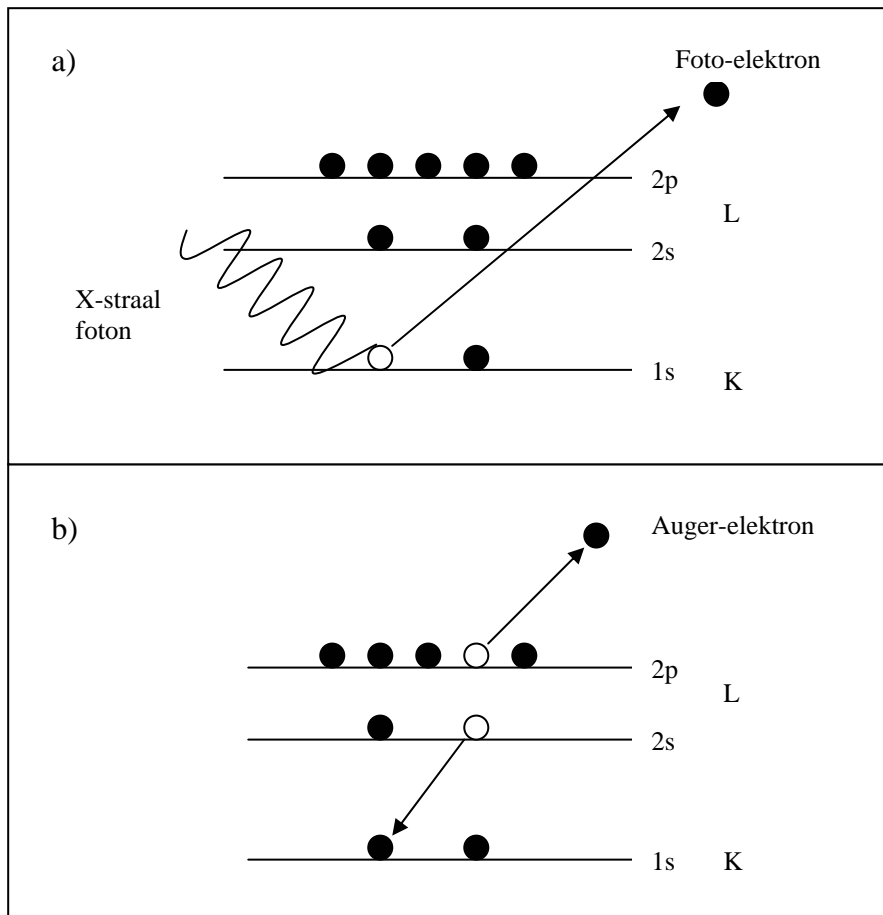
dan de anti-Stokes Ramanintensiteit. Het is namelijk zo dat de intensiteit van het Stokes Ramanverstrooid licht proportioneel is met het aantal moleculen in de initiële grondtoestand, terwijl de intensiteit van het anti-Stokes Ramanverstrooid licht proportioneel is met het aantal moleculen in de eerste aangeslagen vibratietoestand. Volgens Boltzmann is het zo dat het aantal moleculen in een hogere vibratietoestand steeds kleiner is dan het aantal bij een lagere vibratietoestand, vandaar dat het Stokes Ramanverstrooid licht gekenmerkt wordt door een grotere intensiteit.

In realiteit is een Ramanspectrum meestal gesuperponeerd op een continuüm aan fluorescentie. Wanneer fotonen met voldoende energie invallen op een molecule, kan deze molecule overgaan naar geëxciteerde elektronische toestanden. De toestand heeft een beperkte levensduur met een terugval naar lager gelegen toestanden en uitzenden van licht ($E = h\nu$) als gevolg. Dit proces wordt fluorescentie genoemd. Als de energie van het geëmitteerde foton dezelfde waarde heeft als de energie van het geabsorbeerde foton, dan is er sprake van resonantiefluorescentie.

3.4 Spectroscopische analysemethode: X-straal fotoelektron spectroscopie (XPS)

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) of ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) is een spectroscopische techniek gebaseerd op het foto-elektrisch effect [106-107]. Een monster wordt met mono-energetische X-stralen bestraald wat aanleiding geeft tot de emissie van karakteristieke foto-elektronen (afkomstig uit K of L-schillen). De geëjecteerde elektronen worden geanalyseerd voor kwalitatieve en semi-kwantitatieve doeleinden. In figuur 3.8 wordt het proces voorgesteld dat optreedt bij een XPS-analyse.

Naast de foto-elektronen geproduceerd bij XPS kunnen Auger-elektronen vrijgesteld worden. Dit fenomeen is een twee-elektron proces dat kan optreden na de verwijdering van een elektron uit de K of L-schil en voor een complicatie van de interpretatie van de XPS-spectra kan zorgen. Figuur 3.8a stelt het ontstaan van foto-elektronen voor (XPS), terwijl figuur 3.8b het ontstaan van Auger-elektronen illustreert (AES).



Figuur 3.8: Voorstelling van de processen optredend bij XPS (a) en AES (b).

De kinetische energie, E_k , van deze foto-elektronen wordt bepaald door zowel de energie van de X-stralen, $h\nu$, als de bindingsenergie van de elektronen, E_b . Het verband wordt voorgesteld in vergelijking 3.8.

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{sp} \quad \text{vgl. 3.8}$$

waarin E_k de kinetische energie van de foto-elektronen (eV), h de constante van Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J s), ν de frequentie van de straling (Hz), E_b de bindingsenergie van de elektronen is en ϕ_{sp} de werkfunctie van de spectrometer waarvoor elektronisch gecompenseerd kan worden.

Elk element, gekenmerkt door zijn eigen bindingsenergie, geeft aanleiding tot een set karakteristieke lijnen met een bepaalde kinetische energie in het foto-elektronspectrum. In het spectrum wordt de elektronintensiteit uitgezet in functie van de bindingsenergie. Doordat de

bindingsenergie van de elektronen afhankelijk is van de chemische omringing van het atoom, kan XPS gehanteerd worden om de oxidatietoestand van het atoom te bepalen.

Een belangrijke eigenschap van XPS, in tegenstelling tot X-straaldiffractie, is het feit dat de techniek erg oppervlakgevoelig is. De indringdiepte van de X-stralen in vaste materialen is vrij groot. Echter, de geëjecteerde elektronen hebben een attenuatielengte van ongeveer 5 nm (afhankelijk van de energie) en moeten doorheen het monster naar het oppervlak bewegen. Enkel de elektronen afkomstig van atomen, dicht bij het oppervlak gelegen, hebben de kans om zonder energieverlies vrij te komen en gedetecteerd te worden. Ontsnappende elektronen die van ver onder het oppervlak moeten komen, ondergaan een sterke interactie met het monstermateriaal, gepaard gaande met een groot energieverlies waardoor ze niet gedetecteerd kunnen worden. Vandaar dat deze techniek uitermate interessant is bij het bestuderen van oppervlakken van vaste materialen, zoals katalysatoroppervlakken, dunne coatings en oppervlakbeschadigingen. Een diepteprofiel kan opgenomen worden wanneer het toestel gekoppeld wordt aan een sputterbron die oppervlaktelagen kan verwijderen. Een voorwaarde voor de opname van een diepteprofiel is de aanwezigheid van een homogene, vlakke geadsorbeerde laag.

Hoofdstuk 4

Experimentele opstelling

4.1 Celconfiguratie

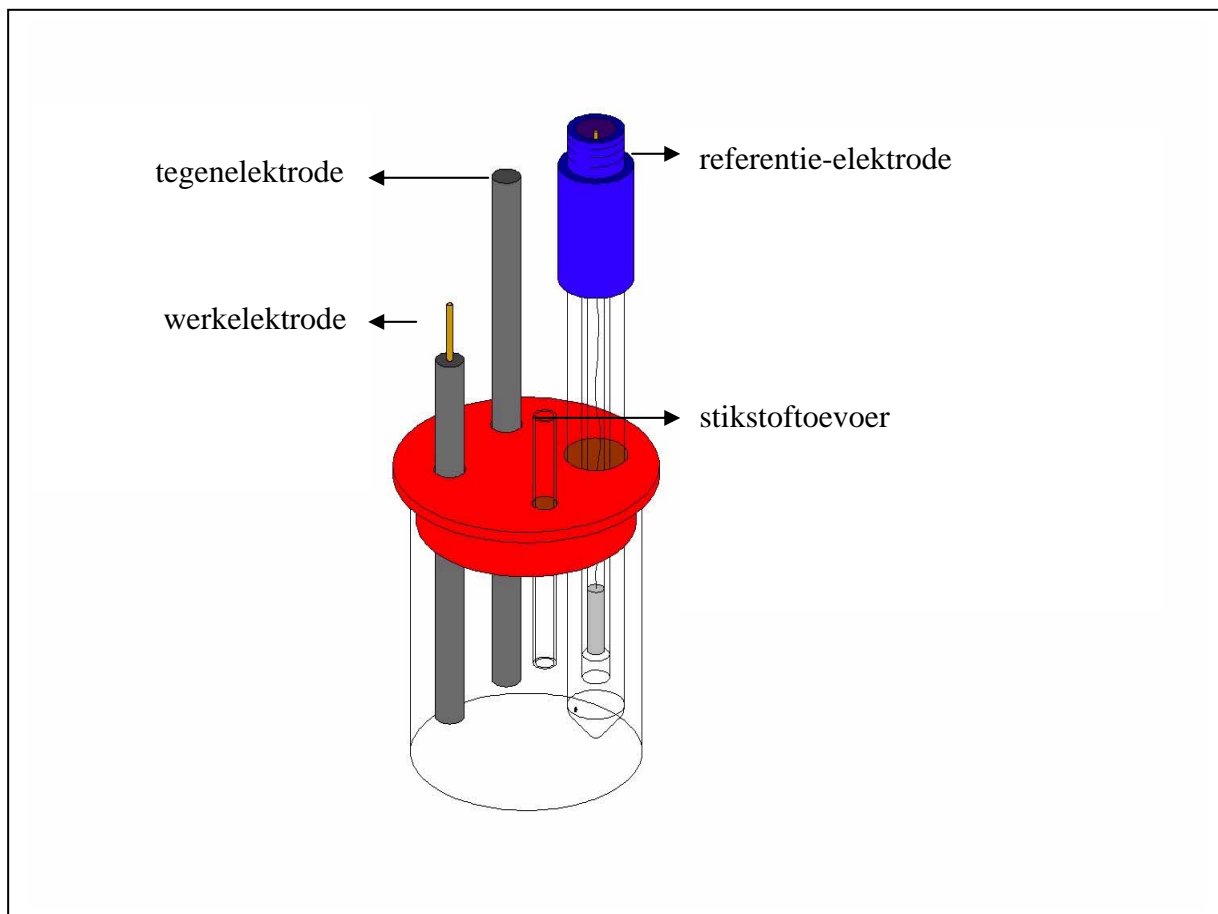
Voor de meting van evenwichtspotentialen of potentiometrische experimenten volstaan twee elektroden. Bij metingen onder stroomdoorgang is echter een drie-elektrodensysteem gewenst [45]. Wanneer men de potentiaal doet afwijken van zijn openklemwaarde dan zal, in het geval van een twee-elektrodensysteem, de overpotentiala zich verdelen over de twee elektroden. Het is echter van belang de overpotentiala aan een welbepaalde elektrode, de werkelektrode, te kennen. Bovendien is het van belang dat de referentie-elektrode geen stroomdoorgang te verwerken krijgt daar anders zijn referentie-potentiaal niet langer constant is, een cruciale voorwaarde om aan elektrochemie te doen. Dit kan opgevangen worden door te werken met een drie-elektrodensysteem.

Tussen de werkelektrode en de tegenelektrode wordt een variabel potentiaalverschil aangelegd en de stroom vloeiend tussen deze twee elektroden wordt gemeten. Tussen de referentie- en werkelektrode bevindt zich een hoogohmige voltmeter waardoor de potentiaal van de werkelektrode ten opzichte van de referentie-elektrode gemeten wordt in een circuit waardoor nagenoeg geen stroom vloeit. Bijgevolg zal de gemeten potentiaal op een constante na (evenwichtswaarde van de referentie-elektrode) die van de werkelektrode zijn. In dit onderzoek wordt een drie-elektrodensysteem gehanteerd met als tegenelektrode een grafietstaaf, als werkelektrode een goud-elektrode en als referentie-elektrode een verzadigde kalomelektrode met twee compartimenten. Dit hoofdstuk geeft een korte beschrijving van de gehanteerde cel en elektroden, de gebruikte reagentia en de meetapparatuur.

4.2 Cel en elektroden

4.2.1 De elektrochemische cel

Doordat de gebruikte reagentia relatief duur zijn, werd geopteerd om de celinhoud zo klein mogelijk te houden. De in dit werk gehanteerde elektrochemische meetcel is een glazen, cilindervormige cel met een maximale inhoud van 45 mL en wordt voorgesteld in figuur 4.1. Omdat een zuurstofvrije atmosfeer noodzakelijk was voor de experimenten, werd de cel afgesloten met een deksel voorzien met voldoende openingen voor stikstoftoevoer en werk-, tegen- en referentie-elektrode. De experimenten besproken in dit proefschrift werden uitgevoerd bij kamertemperatuur. In de volgende paragrafen worden de verschillende elektroden besproken.



Figuur 4.1: Elektrochemische cel.

4.2.2 De referentie-elektrode

Een betrouwbare referentie-elektrode is een essentiële vereiste voor elektrochemisch onderzoek. De rol van de referentie-elektrode is enerzijds het realiseren van een vaste potentiaal welke niet varieert gedurende het experiment en anderzijds het vervolledigen van het circuit voor de potentiaalmeting.

De verzadigde kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, verzadigd KCl) is wellicht de meest gehanteerde referentie-elektrode in waterig milieu. Deze elektrode wordt gekenmerkt door een referentiepotentiaal van 0,241 V versus de standaard waterstofelektrode [45]. Ze bestaat uit een kwikmetaalfase, waarop een pasta van het weinig oplosbare zout Hg_2Cl_2 (kalomel) gemengd met kwik zit, in contact met een chloridebevattende oplossing (doorgaans waterig KCl). In dit onderzoek werd een verzadigde kalomelektrode gehanteerd met twee compartimenten, die verzadigd kaliumchloride bevatten, om eventuele contaminatie vanuit de celoplossing naar de referentie-elektrode te vermijden. Dit soort elektroden is commercieel verkrijgbaar bij tal van firma's, in dit werk werd gekozen voor elektroden van het bedrijf Radiometer.

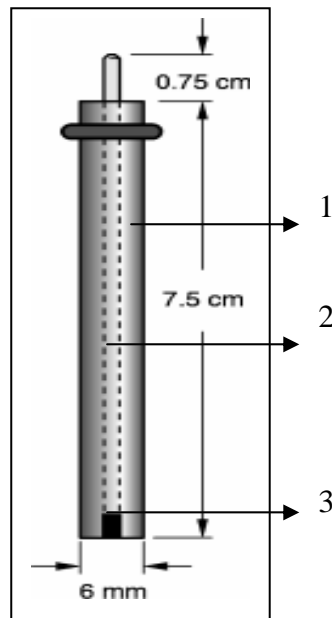
4.2.3 De tegenelektrode

Zoals eerder werd aangehaald, wordt tussen de tegenelektrode en de werkelektrode de stroom gemeten. De stroom die in de oplossing komt via de werkelektrode, verlaat de oplossing via de tegenelektrode. De tegenelektrode is een geleider, vaak grafiet of platina, die het elektrisch circuit vervolledigt. De reacties aan de tegenelektrode kunnen bijvoorbeeld een afbraak van de elektrolyt zijn of de oxidatie of reductie van een component aanwezig in de oplossing. In geen geval mag het gevormde reactieproduct aan de tegenelektrode de reacties aan de werkelektrode beïnvloeden. De tegenelektrode kent geen speciale voorbehandeling zoals de werkelektrode.

In dit werk werd een grafietstaaf van de firma Le Carbone Lorraine aangewend.

4.2.4 De werkelektrode

Als werkelektrode werd in dit werk gekozen voor een commerciële goudelektrode van de firma BasInstruments (USA). In figuur 4.2 wordt de werkelektrode schematisch voorgesteld.



Figuur 4.2: Werkelektrode met (1) CTFE omhulsel, (2) metaal voor elektrische geleiding en (3) goudelektrodemateriaal.

Deze werkelektroden zijn opgebouwd uit een CTFE (chloro-trifluoroethyleen) polymeer omhulsel ($l = 7,5$ cm en $d = 6$ mm) dat weerstand biedt tegen de meeste solventen. In het omhulsel is het elektrodemateriaal, in dit geval polykristallijn goud, ingebed. De diameter van de schijfelektrode is 1,6 mm. Een metalen pin is in het omhulsel geïncorporeerd om voor het elektrisch contact te zorgen tussen het elektrodemateriaal en de kabels van de potentiostaat.

Met het oog op het bekomen van reproduceerbare resultaten was een mechanische en elektrochemische voorbehandeling van de werkelektroden onontbeerlijk. Een eerste fase in de procedure van voorbehandeling van de werkelektrode was het manueel kortstondig (ongeveer 5 s) schuren op SiC-schuurpapier, type 1200-grit (Buehler) om alle sporen van afgezette deeltjes van vorige experimenten te verwijderen en bijgevolg te zorgen voor een nieuw goudoppervlak. Om dit relatief ruwe oppervlak gladder te maken werd de elektrode onderworpen aan een tweede polijstfase. Achtereenvolgens werd de elektrode gepolijst

gedurende 5, 10 en 20 minuten op 1; 0,3 en 0,05 μm Al_2O_3 , dat werd aangebracht op verschillende polijstdoeken. Ten slotte werden de restanten Al_2O_3 verwijderd door grondig spoelen met dubbel gedeïoniseerd water en via ultrasone trillingen in een ultrasoon bad (Branson 3210) gedurende twee minuten. Finaal werd de werkelektrode telkens elektrochemisch behandeld door de opname van een aantal cyclische voltammogrammen in een blanco bufferoplossing tot wanneer vijf achtereenvolgende identieke stroompotentialaalcourven werden bekomen.

Van alle metalen heeft goud het minst de neiging om te reageren met lucht met vorming van goudoxiden. De neiging van een stof om te reageren met zuurstof wordt uitgedrukt als de vrije energie die gepaard gaat met de vorming van hun oxiden. De meeste metalen hebben een negatieve vrije energie en reageren bijgevolg makkelijk met zuurstof, terwijl goud gekenmerkt wordt door een positieve waarde en stabiel is wanneer het wordt blootgesteld aan lucht. Goud wordt om deze reden gecatalogeerd als een edel metaal dat stabiel is in de aanwezigheid van water, vocht of droge lucht. Het is een zacht, geel metaal met de hoogste smeedbaarheid van alle elementen. Goud behoort tot groep 1B in de tabel van Mendeljev en wordt gekenmerkt door een 'face-centered cubic' (fcc) roosterstructuur met als dichtste metallische internucleaire afstand 288,4 pm. Goudoxiden zijn onstabiele componenten en worden slechts gevormd via indirecte methoden [108].

De keuze om goud als werkelektrode te hanteren in dit werk, is gebaseerd op eigen experimenten. Het elektrochemisch gedrag van de in dit werk bestudeerde ftalocyanines en porfyrynes werd preliminair nagegaan aan platina, goud en glasachtige koolstof en bleek het best bestudeerbaar aan een goudelektrode. Een bijkomend argument was dat het gedrag van deze moleculen aan goud nooit eerder uitvoerig werd beschreven. In de literatuur wordt anderzijds veel gepubliceerd betreffende de spontane afzetting van ftalocyanines en porfyrynes aan andere elektrodematerialen, zoals glasachtig koolstof of zilver [23,109-110]. In het licht hiervan is de studie met goud als werkelektrode een uitdaging.

4.3 Reagentia

Als indifferente elektrolyt werd een commerciële pH 12 (NaOH/Na₂HPO₄) bufferoplossing van de firma Sigma-Aldrich aangewend. Vanuit het oogpunt van de stabiliteit van de (doel)molecule in dit werk en de efficiëntie van de elektrodepositie, werd verkozen te werken in een alkalisch milieu. Kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine tetranatriumzout 2H₂O (CoTSPc, Mm = 1015,6734 g mol⁻¹) werd aangekocht bij Midcentury (USA). De andere tetrasulfoftalocyanines met Cu(II), Fe(III) en Al(III) als centraal metaalion, alsook het ftalocyaninederivaat zonder metaalion, werden bij dezelfde firma aangekocht. Het product 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)-kobalt(II)porfyrine tetranatriumzout (CoTSPor, Mm = 1079,8426 g mol⁻¹) en het analoog derivaat zonder metaalion werden aangekocht bij Porphyrin Systems, een Duitse firma. In het laatste hoofdstuk wordt natriumdithioniet als doelmolecule gehanteerd. Dit product werd aangekocht bij Sigma-Aldrich. Alle oplossingen werden zuurstofvrij gemaakt door het borrelen van stikstof (Messer 5.0) door de celoplossing, dit om adductvorming van zuurstof met het ftalocyanine of porfyrine te belemmeren en om eventuele interferentie van de zuurstofreductie in het cyclisch voltammogram te vermijden. Alle experimenten werden uitgevoerd bij kamertemperatuur.

4.4 Meetapparatuur

Een volledig geautomatiseerde potentiostaat met softwarebediening werd aangewend voor het aanleggen van een gecontroleerd, al dan niet variërend, potentiaalverschil en het meten van de stroom tussen werk- en tegenelektrode. In dit werk werd een Autolab potentiostaat van Eco Chemie B.V. gehanteerd, meer bepaald de types PGSTAT 10 en 20. Voor beide systemen verloopt de besturing via het softwarepakket GPES (General Purpose Electrochemical System), versie 4.9 [111].

Meting van de pH van de celoplossing gebeurde met een Orion Benchtop pH-meter, model 420A.

Het in dit werk gebruikte Ramantoestel is het Renishaw System 1000 (Renishaw, Wotton Under Edge, UK) met als monochromatische lichtbron een diode laser met een vermogen van

50 mW en een golflengte van 785 nm. Het laserlicht werd rechtstreeks gefocuseerd op het elektrodeoppervlak door middel van een Olympus 50X objectief, waardoor deeltjes met een diameter van ongeveer 2 μm diameter bestudeerd konden worden. De detector was een Peltier CCD (charge coupled device), bestaande uit lichtgevoelige cellen.

Het XPS-toestel, dat gebruikt werd in dit werk, is het Perkin Elmer 5500 Multi-Technique System. De verwerking van de gegevens gebeurde met het computerprogramma 'Physical Electronics Multipak' versie 6.0 en 'XPS-peak'.

Hoofdstuk 5

Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in alkalisch milieu

5.1 Inleiding

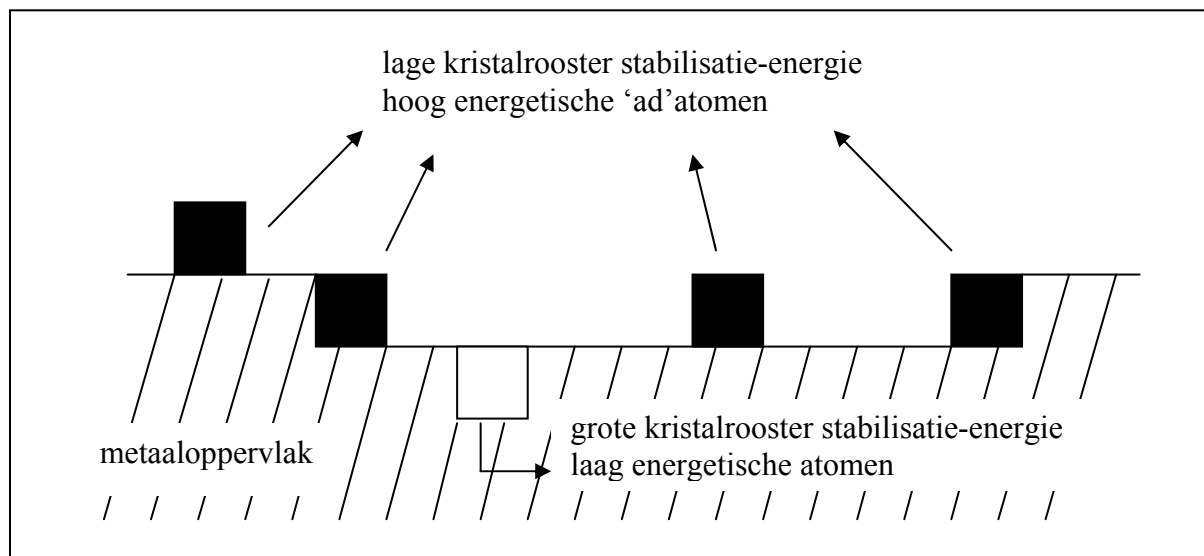
Vele elektrochemische experimenten betreffende het voltammetrisch gedrag van mono- en polykristallijn goud werden in het verleden reeds uitgevoerd. Het elektrochemische gedrag van een goudelektrode hangt van verschillende factoren af zoals de kristalliniteit van het oppervlak, de pH van de oplossing, de temperatuur,... [112-113]. Dit hoofdstuk omvat de studie van een polykristallijn goudoppervlak in een pH 12 NaOH/Na₂HPO₄ bufferoplossing bij kamertemperatuur. Kenmerkend voor deze omstandigheden is de mogelijkheid tot anodische filmvorming op de goudelektrode en premonolaag oxidatie [112,114-116].

Anodische filmvorming op edele metalen is een belangrijk onderzoeksgebied binnen de elektrochemische oppervlakstudie. Oxide- en hydroxidefilmvorming op nobele metalen, bijvoorbeeld goud en platina, is een veel voorkomend fenomeen. In het geval van goud, het meest edele der metalen, stelt men vast dat de oxidatie van het oppervlak met vorming van een monolaag bestaande uit oxiden en hydroxiden slechts bij een relatief sterk positieve potentiaal mogelijk is. Toch bleek uit onderzoek dat sommige goudatomen aan de grenslaag oxidatie kunnen ondergaan bij potentialen negatiever dan die waarbij de oxide- en hydroxidemonolaag tot stand komt, met vorming van goudhydroxide (premonolaag oxidatie). Deze oxidatieprocessen werden aanvankelijk toegeschreven aan onzuiverheden [117-118]. Dit ongewone gedrag werd eind de jaren tachtig-begin de jaren negentig van vorige eeuw toegeschreven aan goudatomen met een lage kristalrooster stabilisatie-energie, ook wel adatomen genoemd. Deze kleine fractie goudatomen, gekenmerkt door een hoge energie en dus reactief karakter, kunnen oxidatie ondergaan bij negatievere potentialen. Deze deeltjes zijn belangrijk wegens hun potentiële elektrokatalytische eigenschappen ten opzichte van

verschillende elektrochemische processen [114,119-120]. In dit hoofdstuk worden theoretische begrippen in verband met de vorming van goudoxiden en -hydroxiden, metastabiele adatomen en hun elektrokatalytisch vermogen uiteengezet en geïllustreerd met eigen experimentele resultaten.

5.2 Metastabiele metaalatomen en hun elektrokatalytisch vermogen

De metastabiele toestand van metalen is welgekend in de metallurgie, maar wordt vaak genegeerd in elektrochemische toepassingen. Deze toestand wordt gekenmerkt door een ongewoon hoge chemische potentiaal of molaire vrije energiewaarde en is aanwezig onder de vorm van verschillende types van defecten. Onder puntdefecten kan men het ontbreken van een atoom op een roosterpunt of de aanwezigheid van een atoom op een plaats tussen de roosterpunten verstaan. Adatomen zijn hoogenergetische mobiele metaalatomen op het vaste oppervlak, die de kristalrooster stabilisatie-energie van de bulk of welgedefinieerde oppervlakatomen, moeten missen. Deze superactieve oppervlakatomen worden voorgesteld door M^* en worden in figuur 5.1 voorgesteld door een zwart blokje [100,121].

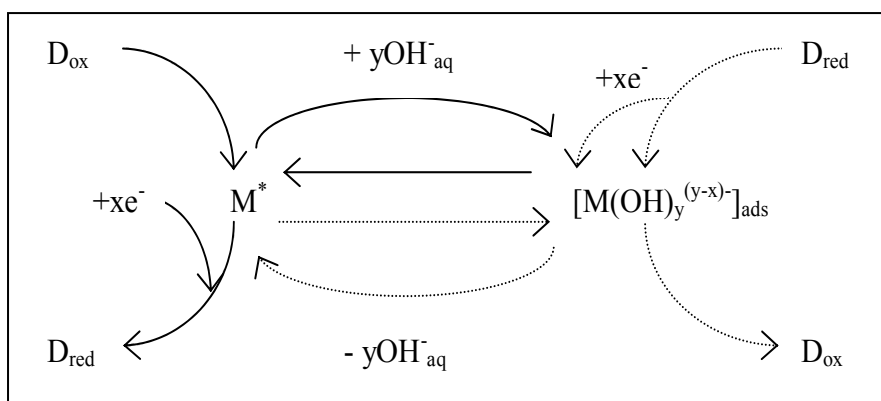


Figuur 5.1: Voorstelling van een metaaloppervlak met defecten die kunnen ageren als hoog energetische 'ad'atomen.

Naast de klassieke methoden om metastabiele metalen en legeringen te produceren [122-123], zijn er heel wat alternatieve procedures die leiden tot een metastabiele toestand, zoals

verschillende types van gasdepositie, elektrodepositie, cycliseren, laserbehandeling en ion- of elektronbombardementen [123].

In hoofdstuk twee werd de term elektrokatalyse uitvoerig besproken. Er werd reeds aangehaald dat de aanwezigheid van metastabiele oppervlakatomen en hun geoxideerde vorm kan leiden tot een elektrokatalytische reductie of oxidatie van moleculen in de oplossing [120]. Met behulp van onafhankelijke technieken, zoals cyclische voltammetrie [124-125], Raman [124] en XPS [126-127], kan immers aangetoond worden dat oxidatie van deze adatomen M^* kan plaatsgrijpen bij potentialen in het reststroomgebied met vorming van hydroxiden (MOH_{ads}). Goud, zilver, koper en platina zijn typische voorbeelden waarbij dit fenomeen kan optreden. De hydroxiden MOH_{ads} , gevormd in het reststroomgebied en dus bij een minder positieve potentiaal dan die van de eigenlijke oxidevorming, zijn in staat als mediator te fungeren bij oxidatiereacties en als inhibitor bij reductiereacties. De hydroxiden (MOH_{ads}) zijn efficiënte elektrontransfermediatoren bij reacties die thermodynamisch mogelijk maar kinetisch traag zijn. Dit fenomeen wordt het IHOAM-model (Incipient Hydrus Oxide-Adatom Mediator) genoemd en wordt schematisch in figuur 5.2 voorgesteld [128].



Figuur 5.2: De routes voor de elektrokatalytische reductie (M^* als mediator / volle lijn) en de elektrokatalytische oxidatie ($[M(OH)_y^{(y-x)-}]_{ads}$ als mediator / stippellijn) in aanwezigheid van metastabiele ‘ad’atomen.

In tegenstelling tot het klassieke elektrokatalytische proces aan een gemodificeerde elektrode waarbij de mediator een geadsorbeerde laag is, zal in het IHOAM-model een metaaladatom M^* aanwezig op het elektrodeoppervlak een redoxtransitie ondergaan (premonolaag oxidatie) met vorming van hydroxiden. Dit is de eerste stap in het elektrokatalytische oxidatieproces.

Deze oxidatie gebeurt in het potentiaalgebied gelegen voor de eigenlijke monolaagvorming, vandaar dat dit concept premonolaag oxidatie genoemd wordt. Het elektrochemisch signaal horende bij deze premonolaag oxidatie is zwakker in zuur dan in alkalisch milieu omdat de hydroxydeeltjes minder stabiel zijn in oplossingen met een lage OH^- activiteit. Toch heeft men met behulp van EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) in zuur milieu een faradaystroom (afkomstig van de MOH vorming) kunnen waarnemen [129]. De gevormde hydroxiden kunnen vervolgens als mediator optreden voor de oxidatie van reactieve deeltjes uit de oplossing. Hetzelfde principe geldt voor de elektrokatalytische reductie waarbij het metaaladatoom en niet het metaalhydroxide als mediator fungeert. De elektrokatalytische activiteit van een metaaloppervlak is variabel. De activiteit wordt gecontroleerd door de natuur en de graad van bedekking door de actieve sites. Deze aspecten zijn op hun beurt afhankelijk van verschillende factoren zoals fabricatie van de elektroden, voorbehandeling ervan, tijd tussen de voorbehandeling en eigenlijke elektrochemische meting, ...

5.3 Voltammetrisch gedrag van een goud elektrode in alkalisch milieu

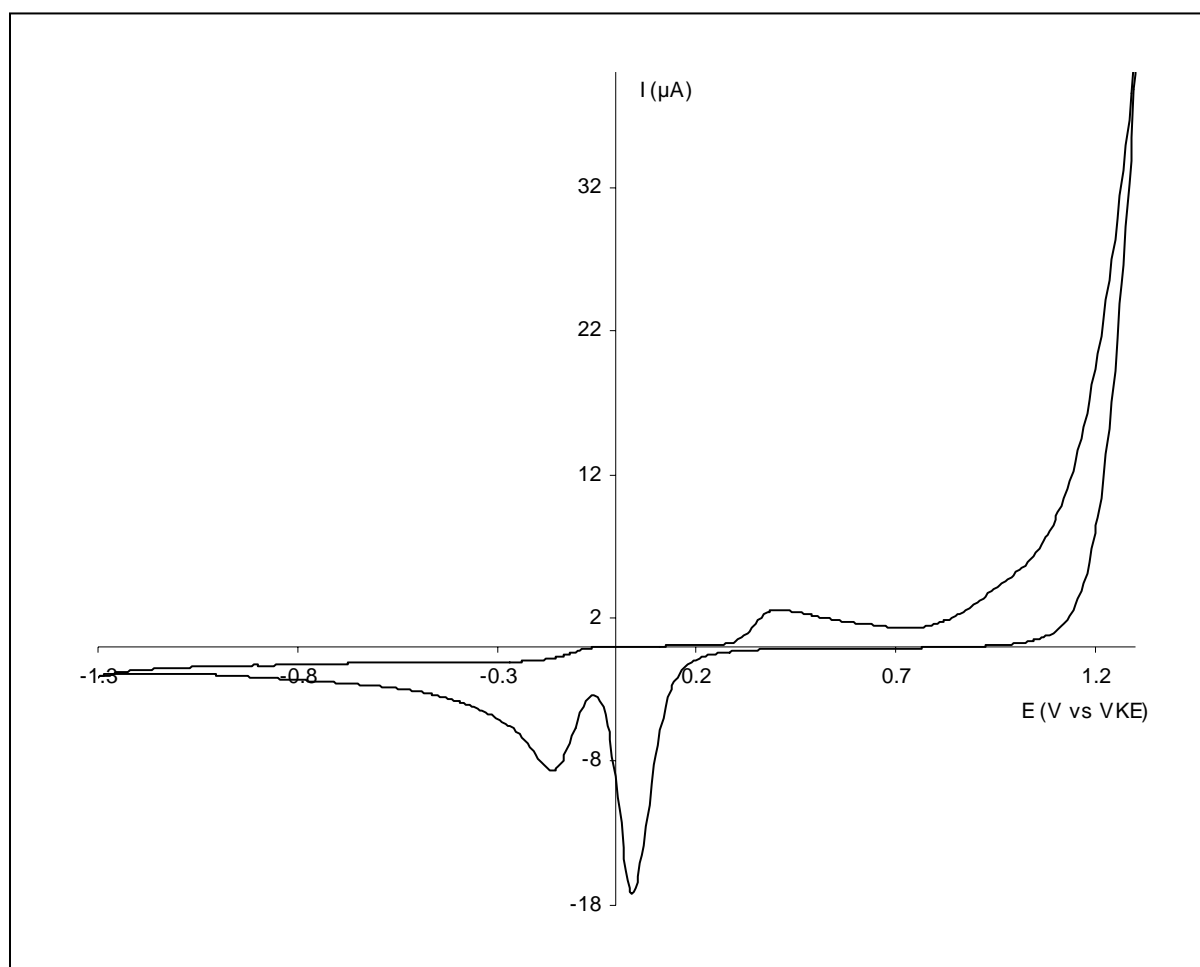
Om een stabiele pH zowel in de oplossing als aan een elektrische grenslaag, gedurende de elektrochemische processen, te behouden werd in dit onderzoek gewerkt met een bufferoplossing. Vanuit het standpunt van de stabiliteit van de doelmoleculen (zie hoofdstuk 9) werd verkozen om te werken in een commercieel verkrijgbare pH 12 bufferoplossing met als componenten NaOH en Na_2HPO_4 . In een eerste reeks experimenten werd het maximaal bruikbare potentiaalbereik bepaald en de invloed van de buffercomponenten op het stroompotentiaalgedrag van een goud elektrode bestudeerd. Deze elektrode wordt verder blanco goud elektrode genoemd om ze te onderscheiden van de verder aan bod komende elektroden met gemodificeerd oppervlak. Het stabiliteitsgebied van de bufferoplossing zal immers het potentiaalgebied bepalen waarbinnen de elektrochemische reacties van goud kunnen onderzocht worden.

De redoxprocessen optredend aan een gepolijste niet roterende goud elektrode in een pH 12 bufferoplossing worden voorgesteld in figuur 5.3. Deze figuur stelt tevens het maximale potentiaalvenster voor. Hiervoor werden achtereenvolgende cyclische voltammogrammen

(scans) opgenomen in de pH 12 bufferoplossing tot wanneer een stabiele stroompotentiaalcurve bekomen werd. Na een goed doorlopen polijstprocedure bereikt men reeds na enkele scans een stabiele curve. In figuur 5.3 wordt scan tien, de voorstelling van een stabiele stroompotentiaalcurve, van een blanco goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing weer-gegeven. De parameterinstellingen voor dit experiment worden in tabel 5.1 voorgesteld.

Tabel 5.1: Parameterinstellingen bij de opname van cyclische voltammogrammen in de pH 12 bufferoplossing in het volledige, bruikbare potentiaalgebied.

startpotentiaal	-0,9 V vs VKE
eerste omkeerpotentiaal	1,3 V vs VKE
tweede omkeerpotentiaal	-1,3 V vs VKE
polarisatiesnelheid	50 mV s ⁻¹



Figuur 5.3: Cyclisch voltammogram aan een stationaire goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing. Opnamevoorwaarden: zie tabel 5.1.

In figuur 5.3 zijn de verschillende oxidatie- en reductieprocessen van een blanco goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing duidelijk zichtbaar. De potentiaalvariatie in kathodische zin wordt begrensd door de reductie van water met vorming van waterstofgas volgens vergelijking 5.1. De waterstofvorming grijpt plaats vanaf ongeveer -1,3 V versus VKE.



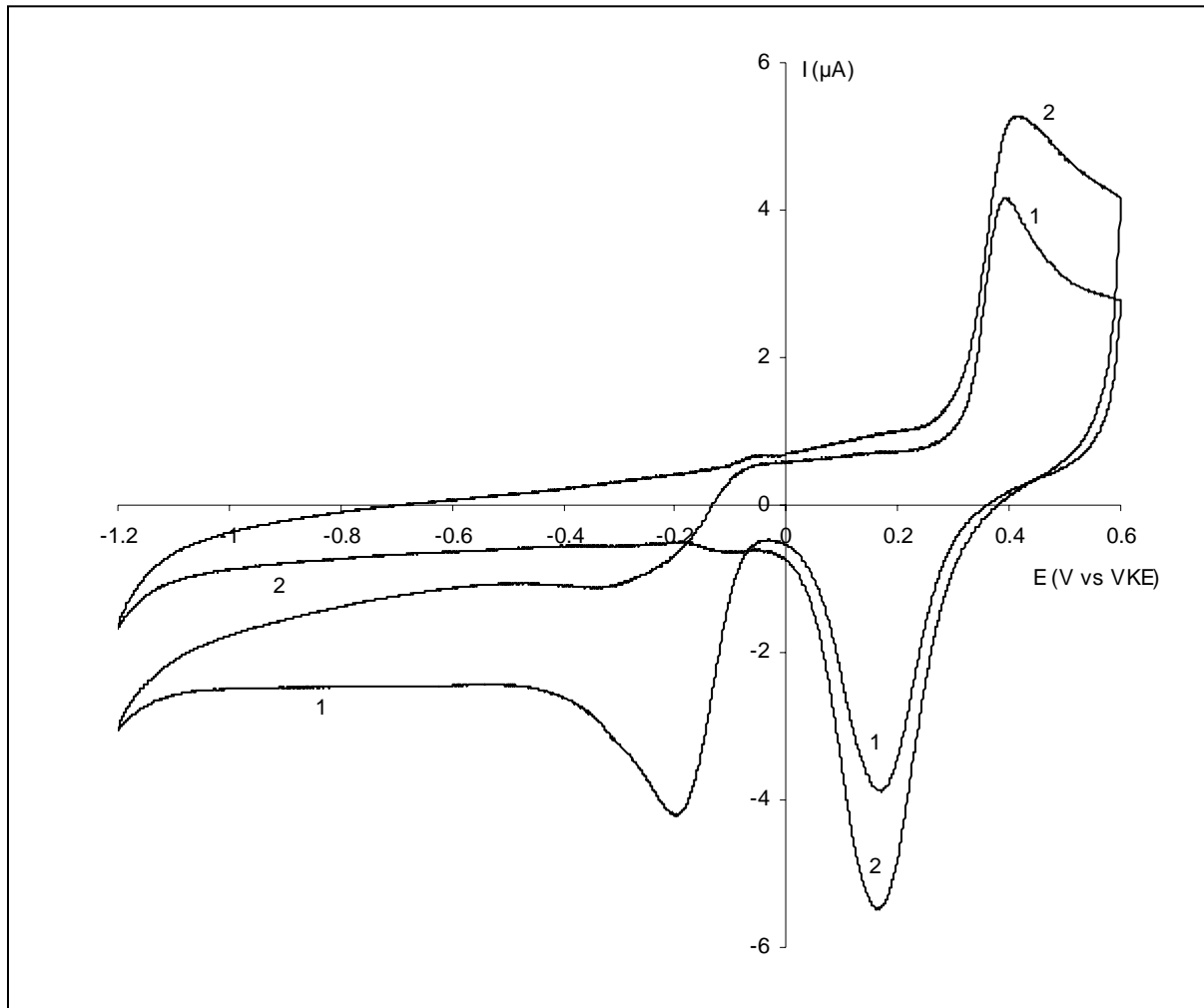
De oxidatieve begrenzing wordt toegekend aan de oxidatie van hydroxylionen met vorming van zuurstofgas volgens vergelijking 5.2.



De twee oxidatiegolven in het gebied 0,40-0,62 en bij ongeveer 0,95 V vs VKE kunnen worden toegekend aan de vorming van verschillende goudspecies [119,130]. Bij 0,40 tot 0,60 V vs VKE wordt het goudoppervlak geoxideerd met vorming van goud(I)hydroxide (AuOH) en goud(II)oxide (AuO, α -oxiden); bij 0,95 V vs VKE wordt het goud in oxidatietoestand III gebracht onder de vorm van Au(OH)₃ en Au₂O₃ (β -oxiden). Bij de potentiaalvariatie in kathodische zin is de piek bij ongeveer 0,05-0,10 V vs VKE de reductie van de tijdens oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden. De reductiepiek bij ongeveer -0,18 V vs VKE is de reductie van zuurstof in oplossing en zuurstof gevormd tijdens de oxidatie (vergelijking 5.2). Dit wordt in figuur 5.4 geïllustreerd. Wanneer dezelfde experimenten uitgevoerd werden in een pH 12 natriumhydroxide oplossing, in afwezigheid van Na₂HPO₄, werden analoge processen waargenomen. Een mogelijke adsorptie van fosfaationen aan goud kan met behulp van cyclische voltammetrie bijgevolg niet worden aangetoond. Wellicht is er geen of weinig adsorptie van de fosfaationen daar dit in de literatuur voor deze experimentele omstandigheden niet werd teruggevonden. De voorkeur gaat echter uit naar het gebruik van een pH 12 NaOH/Na₂HPO₄ bufferoplossing omdat zijn bufferende werking voor een meer stabiele pH zorgt zowel in de oplossing als aan de elektrode/elektrolyt interfase tijdens de elektrochemische processen.

Het potentiaalgebied, dat bestudeerd wordt in het verdere onderzoek in aanwezigheid van ftalocyanines en porfyrienes, is kleiner dan het potentiaalgebied uit figuur 5.3. De opnamevoorwaarden voor de cyclische voltammogrammen die in het verdere verloop van het

werk worden opgenomen, worden in tabel 5.2 voorgesteld. De reden om in een kleiner potentiaalgebied te werken wordt in een verder stadium van dit onderzoek duidelijk. In figuur 5.4 worden de cyclische voltammogrammen voorgesteld van een blanco goudelektrode opgenomen in dit kleinere potentiaalgebied. Dezelfde figuur geeft de invloed van de aanwezigheid van zuurstof weer.



Figuur 5.4: Cyclische voltammogrammen van een blanco goudelektrode opgenomen in een pH 12 bufferoplossing. Curve 1 is opgenomen in aanwezigheid van zuurstof, curve 2 werd opgenomen na doorborreling van de oplossing met stikstof. Opnamevoorwaarden: zie tabel 5.2.

Om de invloed van de aanwezigheid van zuurstof in de celoplossing na te gaan, werd een cyclisch voltammogram opgenomen van een goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing die niet werd afgeschermd van luchtzuurstof (curve 1). Na deze opname werd de oplossing gedurende twintig minuten doorborreld met stikstof. In deze zuurstofvrije oplossing werd

vervolgens een cyclisch voltammogram opgenomen (curve 2). Beide cyclische voltammogrammen worden in figuur 5.4 weergegeven.

Tabel 5.2: Voorwaarden bij de opname van cyclische voltammogrammen in de pH 12 bufferoplossing.

startpotentiaal	0 V vs VKE
eerste omkeerpotentiaal	0,6 V vs VKE
tweede omkeerpotentiaal	-1,2 V vs VKE
polarisatiesnelheid	50 mV s ⁻¹

De processen waargenomen in figuur 5.4 zijn kwalitatief analoog aan de processen uit figuur 5.3. De oxidatiepiek gelegen bij een potentiaal van ongeveer 0,40-0,60 V vs VKE, zowel voor curve 1 als 2, werd reeds toegeschreven aan de vorming van verschillende species zoals goud(I)hydroxide en goud(II)oxide [130]. De reductiepiek bij 0,13 V vs VKE kan verklaard worden als de reductie van de tijdens de oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden. Na de reductiepiek valt de stroom terug op zijn reststroomwaarde, eigen aan oppervlakreacties. De reactie valt volledig stil als gevolg van een uitputting van het reagerend bestanddeel, in dit geval de gevormde oxide- en hydroxidel laag. In vergelijking met figuur 5.3 ligt de piekpotentiaal van dit reductieproces bij een meer positieve potentiaal en is de lading horende bij de reductiepiek kleiner. Dit fenomeen werd reeds in de literatuur beschreven. Naarmate de anodische omkeerpotentiaal positiever wordt gekozen, schuift de piekpotentiaal van het reductieproces op naar minder positieve potentialen en neemt de lading toe [112,131-133].

Uit figuur 5.4 kan tevens worden afgeleid dat een extra reductieproces optreedt in aanwezigheid van zuurstof. De reductie bij ongeveer -0,19 V vs VKE is toe te schrijven aan de reductie van de in oplossing aanwezige hoeveelheid zuurstof. Daar uit verder onderzoek in aanwezigheid van ftalocyanines en porfyrynes zal blijken dat in het potentiaalgebied waar zuurstof gereduceerd wordt een ander proces, relevant voor deze studie, optreedt, worden alle oplossingen vooraf doorborreld met stikstof om interferentie van de zuurstofreductiepiek tegen te gaan.

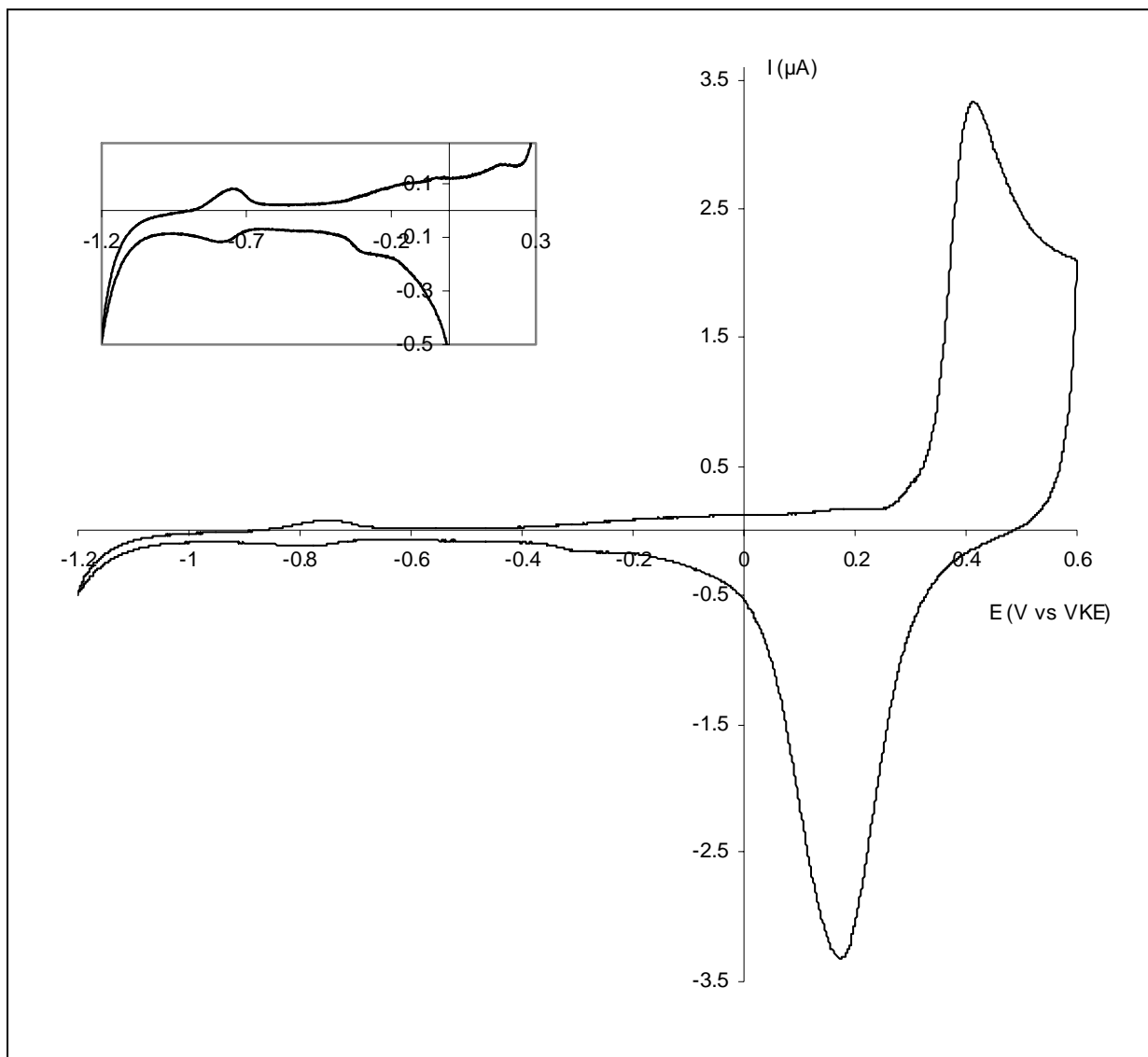
5.4 Voltammetrisch gedrag van goudadatomen en hydroxiden in alkalisch milieu

Zoals eerder aangehaald, kunnen adatomen aanleiding geven tot faradaystromen in het premonolaaggebied. Adatomen missen de normale kristalrooster stabilisatie-energie waardoor ze, met hun weinige burens, beter bereikbaar zijn voor deeltjes uit de oplossing en bijgevolg meestal heel reactief zijn zowel vanuit thermodynamisch als kinetisch oogpunt. Controle en reproduceerbaarheid van deze metastabiele toestand is moeilijk door het onstabiele karakter van de adatomen. Het is virtueel onmogelijk een ongeordende toestand te reproduceren daar deze toestand verandert met de tijd en met het gebruik, bijvoorbeeld cycliseren in een bepaald potentiaalgebied. Er zijn tevens verschillende soorten metastabiele atomen met een verschillende energie (terrace adatoms, steps, ledge en kink atoms) [104,134]. Een recente ontwikkeling in de grenslaag-elektrochemie is het gebruik van steps en terrace adatoms als een 'template' voor de selectieve hechting van moleculen aan oppervlakken.

Tot voor de jaren negentig van vorige eeuw was men ervan overtuigd dat geen andere faradayprocessen optraden dan de goudoxide monolaagvorming. Het voltammetrisch gedrag van de in de jaren negentig ontdekte goudhydroxiden in het premonolaaggebied was daarvoor meestal moeilijk te detecteren of werd verwaarloosd of toegekend aan de aanwezigheid van onzuiverheden [117-118]. De lage respons is te wijten aan het feit dat de adatoomtoestand gekenmerkt wordt door een hoge energie (kortlevende adatomen). De meeste van de goudatomen kunnen tevens aan de interfase relaxeren tot metaalatomen met een grote kristalrooster stabilisatie-energie ($\text{Au}^* \leftrightarrow \text{Au}$).

In de volgende figuren wordt het elektrochemisch gedrag van de adatomen voorgesteld en getracht hun aantal te laten toenemen door middel van cycliseren in een bepaald potentiaalgebied. Deze alternatieve techniek om een metastabiele toestand te creëren werd in dit hoofdstuk reeds aangehaald [114,123]. Door de lage concentratie van goudadatomen zijn de signalen in de stroompotentiaalcurve vaak niet of slecht zichtbaar. In figuur 5.4 kan voor de curve opgenomen in afwezigheid van zuurstof bij ongeveer -0,05 V vs VKE een redoxtransitie worden waargenomen eigen aan adatomen. Het mag dan ook duidelijk zijn dat in aanwezigheid van zuurstof de kans op vaststellen van adatoomprocessen gering tot quasi nihil is. De concentratie van de adatomen hangt, in het geval van polykristallijn goud, sterk af

van de polijstprocedure. Een minder goed gedefinieerd goudoppervlak zal over meer defecten beschikken dan een mooi gepolijst goudoppervlak. Toch is het zo dat de aanwezigheid van adatomen beter kan waargenomen worden aan een goed gedefinieerd goudoppervlak daar de capaciteve bijdrage in deze gevallen kleiner is, resulterend in een kleinere achtergrondstroom, waardoor een beter gedefinieerde stroompotentiaalcurve verkregen wordt. In figuur 5.4 wordt het premonolaaggebied gekenmerkt door een grote capaciteve bijdrage. In figuur 5.5 daarentegen wordt een stroompotentiaalcurve van een goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing voorgesteld waar de capaciteve bijdrage gering is en de adatoom-faradayprocessen beter zichtbaar worden.

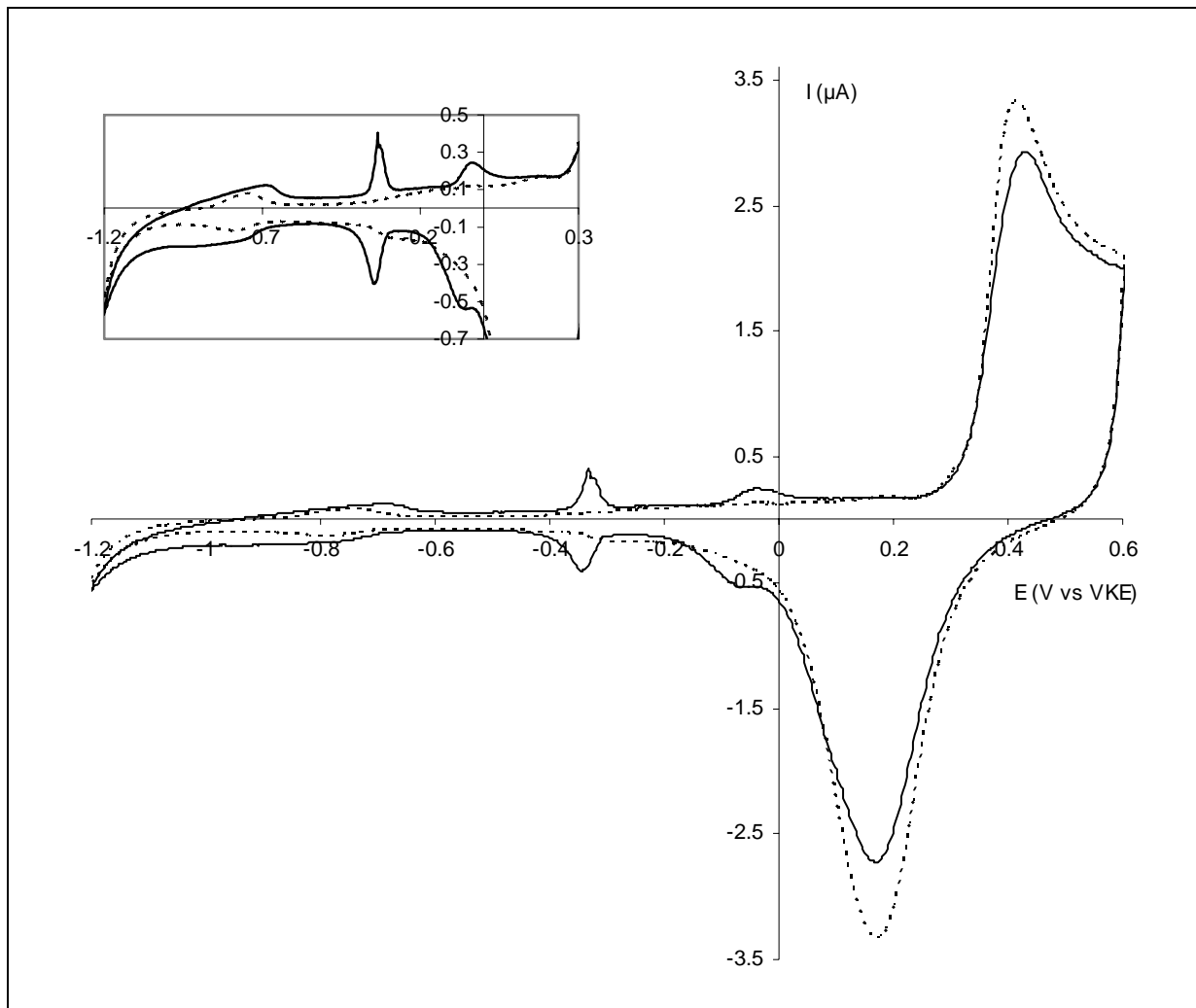


Figuur 5.5: Cyclisch voltammogram van een goudelektrode opgenomen in een pH 12 bufferoplossing gekenmerkt door een minimale capaciteve bijdrage (tiende scan). Het premonolaaggebied wordt uitvergroet. Opnamevoorwaarden: zie tabel 5.2.

Nogmaals wordt benadrukt dat de opnameomstandigheden van figuur 5.4 en 5.5 identiek zijn, waardoor de stroompotentiaalcurven dezelfde oxidatie- en reductieprocessen vertonen (vorming van α -oxiden en de reductie ervan). Het enige merkbare verschil is het feit dat in figuur 5.5 de capacatieve bijdrage in het premonolaaggebied toevallig merkbaar kleiner is, als gevolg hiervan zijn de adatoomprocessen duidelijker zichtbaar. De reproduceerbaarheid van de stroompotentiaalcurven opgenomen aan een blanco goudelektrode is beperkt, voornamelijk in het premonolaaggebied, doordat het elektrochemisch gedrag van een polykristallijn goudoppervlak een functie is van verschillende factoren zoals de constructie, voorbehandeling, rusttijd (tijd tussen voorbehandeling en elektrochemische meting) van de elektrode, aard van de kristallijne vlakken aan het oppervlak op dat moment [103].

Het premonolaaggebied uit figuur 5.5 wordt uitvergroet in dezelfde figuur. Hieruit kan afgeleid worden dat in dit gebied enkele redoxtransities optreden, die toegeschreven kunnen worden aan de deelname van reactieve goudatomen met vorming van hydroxiden. Deze hydroxidevorming grijpt plaats op sites met verschillende activiteit, energie of geometrie, vandaar dat de adatoom oxidatie optreedt binnen een ruim potentiaalgebied. Om deze reden is het onmogelijk één welbepaalde potentiaal toe te kennen aan het fenomeen van 'premonolaagoxidatie'. De meest reactieve goudatomen met laagste kristalrooster stabilisatie-energie worden, op een reversibele manier, het gemakkelijkst geoxideerd, de minst reactieve worden bij meer anodische potentialen geoxideerd. Het feit dat toch een discreet aantal duidelijk waarneembare pieken kan worden vastgesteld in het premonolaaggebied wijst erop dat er toch een voorkeur is voor een welbepaalde kristalrooster stabilisatie-energie. De redoxtransities bij de meest negatieve potentialen (hier ongeveer -0,75 en -0,30 V vs VKE) worden toegekend aan $\text{Au}^*/\text{Au(I)}$ overgangen. Bij meer positieve potentialen (hier ongeveer -0,05 en 0,18 V vs VKE) treedt, op de adatoom sites, submonolaag goud(III)hydroxidevorming op [119,130].

Zoals eerder vermeld kan het doorlopen van een bepaald potentiaalgebied een invloed hebben op de concentratie van de adatoom. Er werd reeds gesuggereerd dat dit een techniek kan zijn om de adatoomconcentratie te laten toenemen. In een volgende experimentenreeks werd dit fenomeen onderzocht door een goudelektrode gedurende 960 scans te cycliseren in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE in een stikstofatmosfeer. In figuur 5.6 wordt zowel scan 10 (stippellijn) als 960 (volle lijn) weergegeven. Scan tien is de curve uit figuur 5.5. De parameterinstellingen zijn terug te vinden in tabel 5.2.

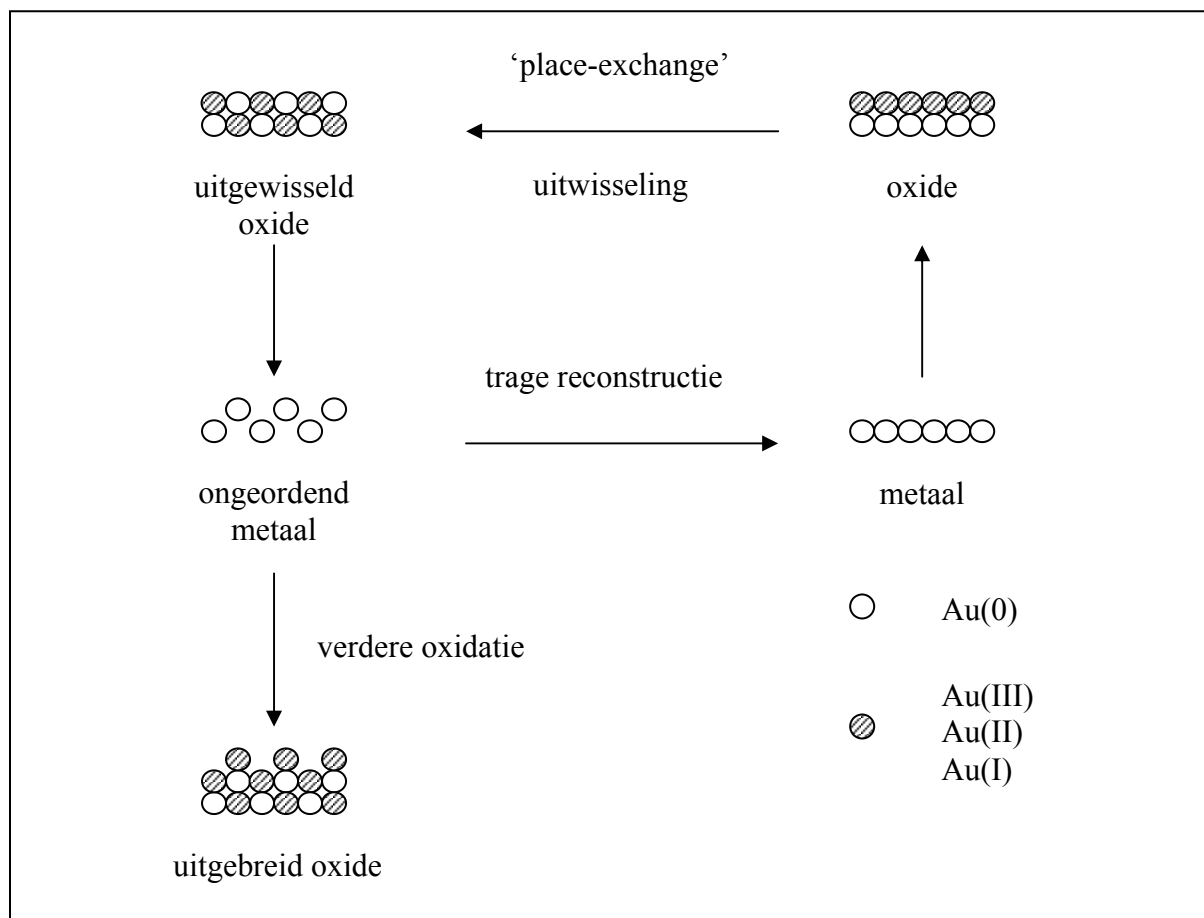


Figuur 5.6: Cyclische voltammogrammen van een goudelektrode opgenomen in pH 12 bufferoplossing, scan 10 (stippellijn) en scan 960 (volle lijn) gekenmerkt door een minimale capaciteve bijdrage. Het premonolaaggebied wordt uitvergroet. Opnamevoorwaarden: zie tabel 5.2.

Figuur 5.6 toont aan dat een kleine afname optreedt van de α -oxide oxidatiepiek bij 0,40 V vs VKE en de daarbijhorende reductiepiek. Tevens valt op dat in het premonolaaggebied de stromen van een aantal reversibele processen toenemen en beter gedefinieerd zijn, namelijk bij -0,70; -0,33 en -0,04 V vs VKE. Deze redoxprocessen werden eerder reeds toegeschreven aan de oxidatie van metastabiele goudatomen met vorming van eerstgevormde goudhydroxiden. De grotere waarden voor de piekstromen en lading van deze processen wijzen op een toename van de concentratie adatomen en goudhydroxiden. De afname van de α -oxide oxidatiepiek en de daarbijhorende reductiepiek kunnen wellicht verklaard worden door het feit dat de adatoomredoxtransities toenemen en dat deze toename het verschil van de α -oxide oxidatiepiek compenseert. Een mogelijke verklaring voor deze toename van

goudatomen en goudhydroxiden na lange tijd cycliseren in het potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE werd reeds in de literatuur gesuggereerd op kwalitatief niveau maar tot op heden nooit expliciet aangetoond onder de omstandigheden van dit werk [100,114]. Een mogelijke verklaring wordt in volgende alinea weergegeven.

De oxidatiepiek bij 0,40 V vs VKE stelt de oxidatie van het goudoppervlak voor met vorming van een monolaag bestaande uit Au(I) en Au(II) species. De eerste omkeerpotential ligt bij 0,60 V vs VKE waardoor reeds een kleine fractie Au(III) deeltjes gevormd kan worden. Tijdens deze oxidatieprocessen is er een uitwisseling mogelijk tussen atomen aan het oppervlak (goud) en deeltjes die op het metaal worden afgezet (oxiden en hydroxiden). Dit principe wordt ‘place-exchange’ genoemd en wordt in figuur 5.7 geïllustreerd [100]. Wanneer het oxide na de uitwisseling terug gereduceerd wordt, ontstaat een ongeordend metaal, een bron van adatomen, eveneens voorgesteld in figuur 5.7.



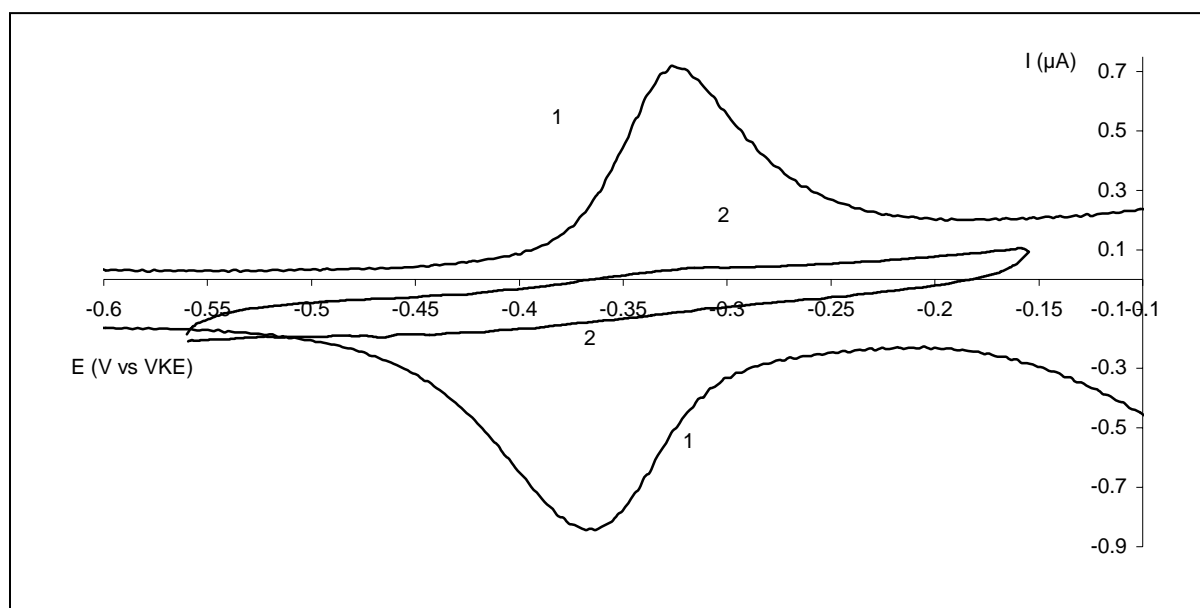
Figuur 5.7: Schematische voorstelling van het ‘place-exchange’ principe.

De keuze van de eerste omkeerpotentiaal is van fundamenteel belang voor het ontstaan van goudhydroxiden en goudadatomen. Wanneer deze waarde voldoende anodisch is, zal een oxidelaag gevormd worden. Door de mogelijkheid van uitwisseling van metaalatomen en oxideerdeeltjes zal tijdens de daaropvolgende reductie een ongeordende laag van metaalatomen op het oppervlak gevormd worden. Een ongeordend metaal impliceert de aanwezigheid van een grote concentratie aan defecten. De reoxidatie zal vervolgens de ongeordende laag metaalatomen omzetten in gehydrateerde en deels gehydrateerde oxiden, waardoor hun concentratie toeneemt. Daar deze deeltjes onstabiel zijn vanuit thermodynamisch oogpunt kunnen ze een reorganisatie ondergaan waardoor ze hun activiteit verliezen, met andere woorden een soort steady-statetoestand zal bereikt worden na verloop van tijd. Het oppervlak onder de pieken zal na een groot aantal scans een constante waarde aannemen. Er dient nogmaals opgemerkt dat de lading horende bij deze processen afhankelijk is van experiment tot experiment daar de begintoestand van het oppervlak virtueel nooit dezelfde kan zijn en het uitwisselingsproces moeilijk controleerbaar is. Het fenomeen van 'place-exchange' ligt bijgevolg aan de basis van de toename van de goudhydroxiden en defecten. Deze verklaring indachtig is het noodzakelijk te cycliseren in een potentiaalgebied dat het 'place-exchange' fenomeen met de daarbij horende oxidatie en reductie omvat, met andere woorden het aanleggen van een voldoende anodische keerpotentiaal is van cruciaal belang.

Om de verklaring te staven en om uit te sluiten dat een eventuele adsorptie van de aanwezige ionen in de oplossing voor de toename van de adatoom redoxtransities zou kunnen zorgen, werd een analoog experiment uitgevoerd als in figuur 5.6. In plaats van gedurende 960 scans te cycliseren werd gedurende het tijdsequivalent de goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing gehangen zonder te cycliseren. Hierna werd een stroompotentiaalcurve opgenomen, die identiek aan scan 10 (stippellijn) uit figuur 5.6 bleek te zijn. Er wordt dus geen toename van de adatoom-concentratie waargenomen, doordat niet gecycliseerd wordt in het gebied van de oxidatie van het goud, reductie van de goudoxiden en de 'place-exchange' zone (gebied van 0 tot 0,6 V vs VKE). Hierdoor krijgt het place-exchange mechanisme geen kans omdat er geen reagens wordt aangeboden om dit mechanisme mogelijk te maken.

Door Burke werd recentelijk in de literatuur vermeld dat de onstabiele toestand van deze adatomen slechts tijdelijk is en afneemt wanneer gecycliseerd wordt in een potentiaalgebied dat het 'place-exchange' fenomeen (0 tot 0,6 V vs VKE) niet omvat of wanneer helemaal niet gecycliseerd wordt [119,135]. Het bewijs van correctheid van deze stelling voor een blanco

goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing wordt geïllustreerd met behulp van figuur 5.8. Hiervoor werden, na 960 scans cycliseren in het potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE (scan 960 is curve 1), de omkeerpotentialen aangepast zodat gescand werd in een gebied van -0,55 tot -0,15 V vs VKE. Door deze aanpassing wordt het place-exchange gebied niet langer doorlopen. Curve 2 uit figuur 5.8 is de tiende scan na aanpassen van de omkeerpotentialen.



Figuur 5.8: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een pH 12 bufferoplossing. Curve 1 is scan 960 bij cycliseren in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE. Curve 2 werd opgenomen na scan 960 en na aanpassen van de omkeerpotentialen zodat gecycliseerd wordt in een potentiaalgebied van -0,55 tot -0,15 V vs VKE.

Uit figuur 5.8 blijkt duidelijk dat de metastabiele toestand van adatoemen slechts tijdelijk is. Bij opname van scan 960 in een pH 12 bufferoplossing (curve 1) is de adatoom piek bij -0,33 V vs VKE aanwezig. Wanneer, na deze scan, de omkeerpotentialen worden aangepast en gecycliseerd wordt in een kleiner potentiaalgebied, namelijk van -0,55 tot -0,15 V vs VKE (zonder 'place-exchange'), zullen de oxidatie- en reductiepiek eigen aan adatoomdeeltjes geleidelijk afnemen om in scan 10 (curve 2) herleid te worden tot een reststroom. Dit experiment toont dus duidelijk aan dat de vorming van adatoemen samenhangt met oxidevorming en -reductie, twee processen die een belangrijke rol spelen in de adatoomvorming voorafgaand (oxidevorming) en volgend op (reductie van oxiden) de eigenlijke place-exchange stap (zie figuur 5.7).

Hoofdstuk 6

Elektrodepositie van CoTSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu

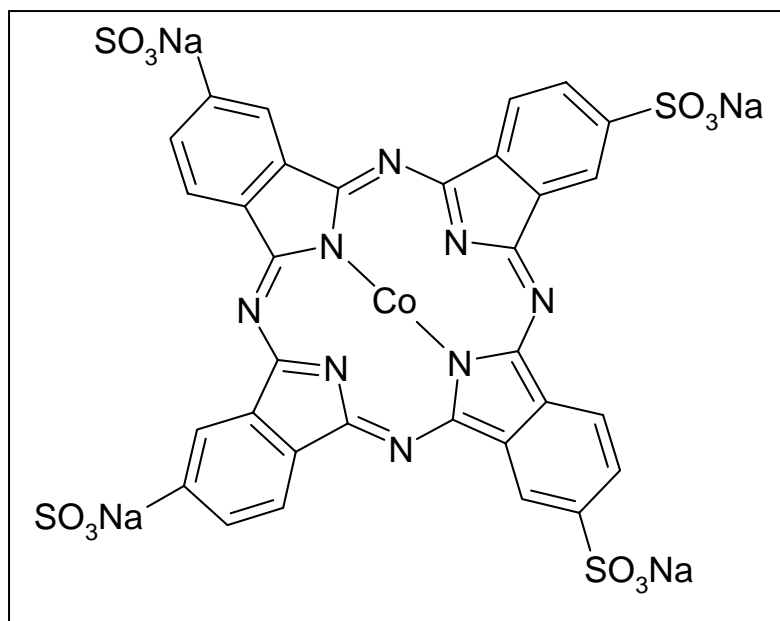
6.1 Inleiding

Verschillende transitie-metaalionftalocyanines afgezet op een elektrodeoppervlak kunnen elektrokatalytische eigenschappen vertonen ten opzichte van de reductie of oxidatie van diverse componenten (zie hoofdstukdeel 2.3). De adsorptie van wateroplosbare ftalocyanines werd hoofdzakelijk aan glasachtig koolstof bestudeerd en wordt vaak bereikt door drop-drying of spin-coating, technieken die niet toelaten het verloop van de eigenlijke adsorptie te volgen. De aandacht van deze studies gaat tevens hoofdzakelijk uit naar de verworven eigenschappen van de gemodificeerde elektroden.

Tot op heden werd weinig aandacht besteed aan het elektrochemisch afzettingsproces als dusdanig (elektrodepositie) op goud of enig ander elektrodemateriaal. Een grondige studie van de elektrochemische afzetting van kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine (CoTSPc) op een goudoppervlak is terug te vinden in dit hoofdstuk. In hoofdstuk 9 zal aandacht besteed worden aan de verworven eigenschappen van deze gemodificeerde elektrode. Er werd geopteerd te werken in een pH 12 bufferoplossing. Preliminair onderzoek toonde aan dat de afzetting het best geschiedde bij deze pH. Tevens wordt in hoofdstuk 9 van dit werk dithioniet als doelmolecule bestudeerd. Deze molecule blijkt enkel stabiel te zijn in alkalisch milieu.

Het metaalfalocyanine dat centraal staat in dit hoofdstuk is kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine tetranatrium zout (CoTSPc), voorgesteld in figuur 6.1. Het elektrochemisch gedrag van dit vlakke, wateroplosbare ftalocyanine wordt bestudeerd door middel van de continue opname van achtereenvolgende cyclische voltammogrammen en het onderzoek van de afhankelijkheid van de CoTSPc-concentratie. Door het herhaaldelijk cycliseren binnen een bepaald

potentiaalgebied kan het immers zijn dat adsorptie mogelijk wordt, waardoor de goudelektrode bedekt wordt met een CoTSPc-film.



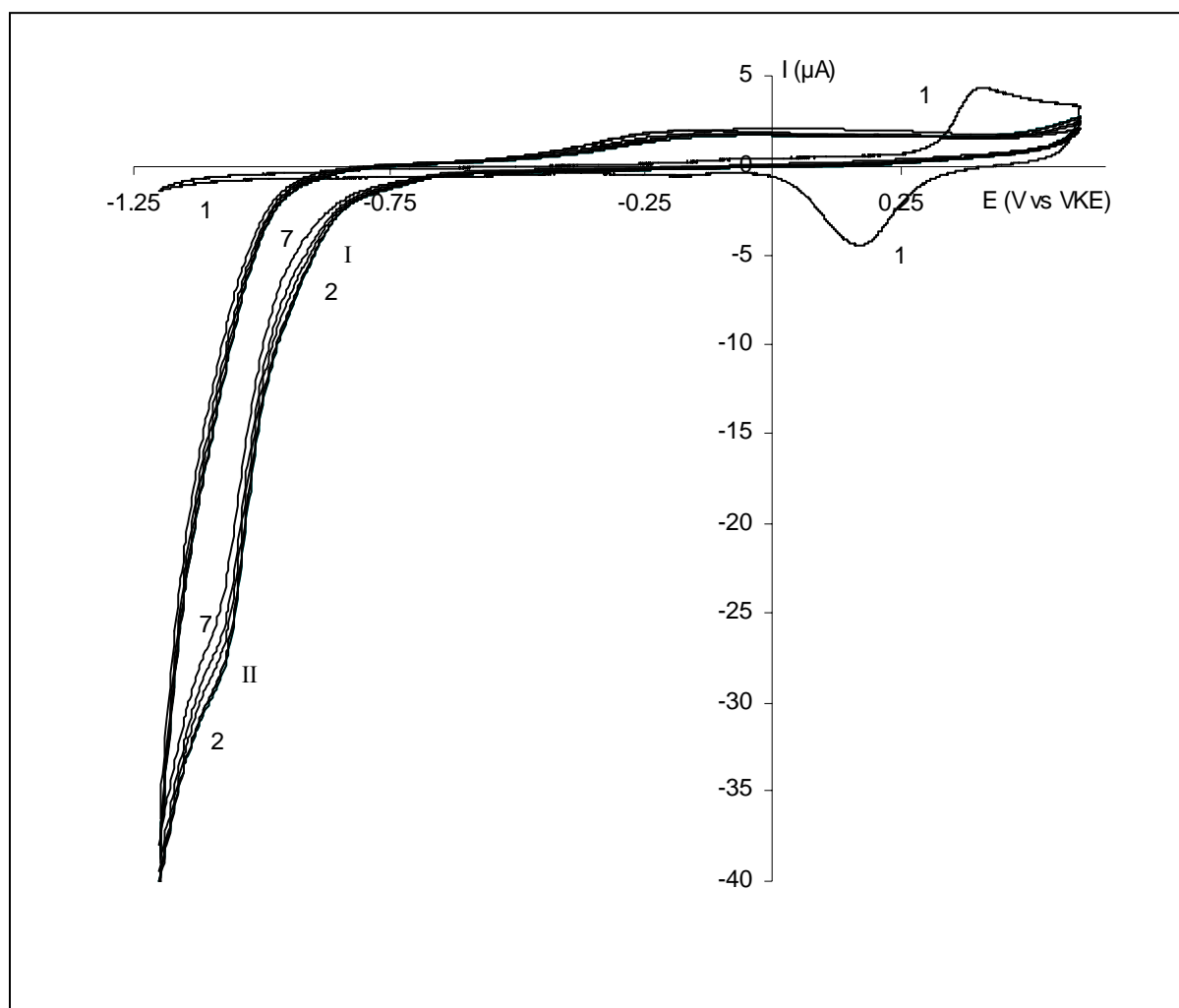
Figuur 6.1: Kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine tetranatrium zout (CoTSPc).

Dit hoofdstuk bevat twee grote delen. Enerzijds is er de studie van het voltammetrisch gedrag van CoTSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu, voorafgegaan door het voltammetrisch gedrag van het H₂TSPc-ligand. Anderzijds bevat dit hoofdstuk het bewijs van afzetting van CoTSPc op een goudelektrode in alkalisch milieu met behulp van elektrochemische en spectroscopische experimenten. Het mag duidelijk zijn dat alle experimenten verschillende keren herhaald werden en dat elke figuur de presentatie is van reproduceerbare metingen.

6.2 Elektrochemisch gedrag van H₂TSPc aan een goudelektrode in alkalisch milieu

Alvorens het elektrochemisch gedrag van CoTSPc aan een goudelektrode te bestuderen, wordt het elektrochemisch gedrag van het complex zonder kobalt als centraal metaalion onderzocht. De bedoeling is om in een verder stadium, in het geval van CoTSPc, bepaalde processen te kunnen toewijzen aan ringreductie of -oxidatie. In hoofdstukdeel 1.2.1 werd aangegeven dat oxidatie en reductie van de ringeenheid kan optreden en elektrochemisch

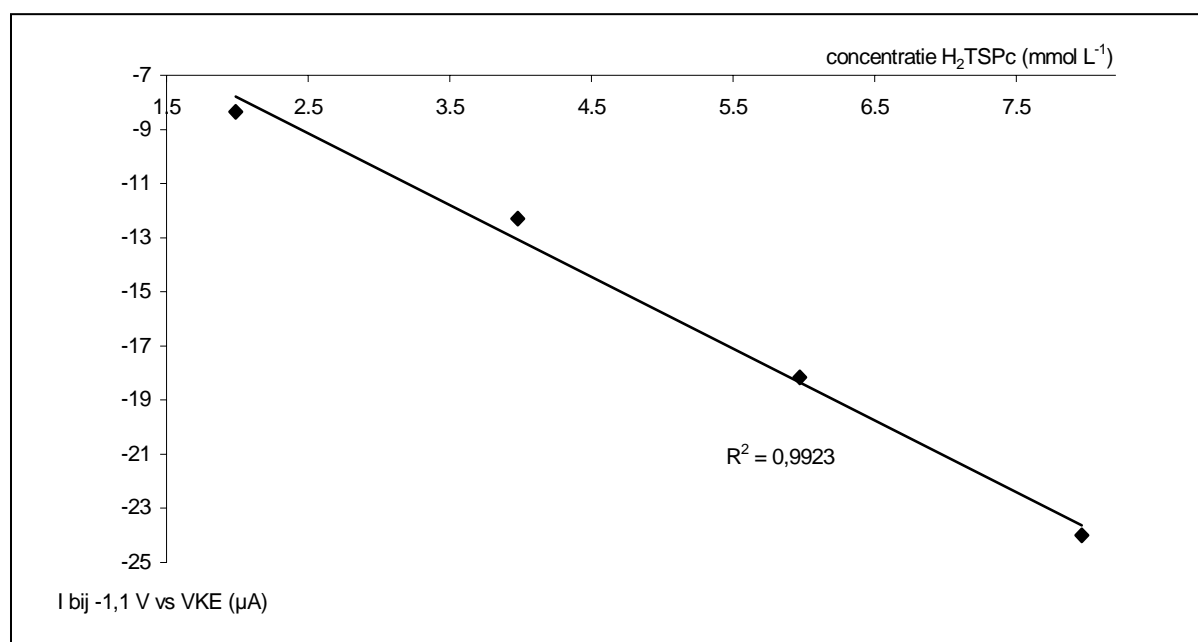
gedetecteerd kan worden. Om dit na te gaan werden achtereenvolgende cyclische voltammogrammen continu opgenomen onder een stikstofatmosfeer aan een goudelektrode in een $8,3 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2TSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. Figuur 6.2 stelt enkele van de eerste honderd scans van dit experiment voor (curve 2 tot en met 7) alsook de stroompotentiaalcurve opgenomen aan een blanco goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing zonder H_2TSPc in oplossing (curve 1). De gehanteerde parameterinstellingen bij de opname van deze cyclische voltammogrammen zijn terug te vinden in tabel 5.2.



Figuur 6.2: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een $8,3 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2TSPc -oplossing (2-7). Curven 2 tot en met 7 stellen respectievelijk scan 2, 5, 10, 20, 40 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Figuur 6.2 toont aan dat er weinig variatie zit in de verschillende opeenvolgende stroompotentiaalcurven. Vanaf de eerste tot de honderdste scan wordt zo goed als eenzelfde stroompotentiaalcurve opgenomen. Bij een potentiaal van -1,10 en -0,93 V vs VKE treden

reductieprocessen op die op het eerste gezicht afnemen in functie van het aantal scans. Dit klopt inderdaad voor reductieproces I. Voor proces II daarentegen is de lichte daling te wijten aan de afname van I. Netto blijft II dus gelijk. Het proces bij -0,93 V vs VKE is na een aantal scans niet meer zichtbaar en zodoende blijft dan één reductieproces over. De reductieprocessen kunnen verklaard worden als ringreducties van het H₂TSPc-ligand aanwezig in de oplossing. Het lineaire verband tussen de netto waarde van de piekstroom van het reductieproces bij -1,1 V vs VKE en de concentratie van het H₂TSPc-ligand, weergegeven in figuur 6.3, staft deze verklaring.



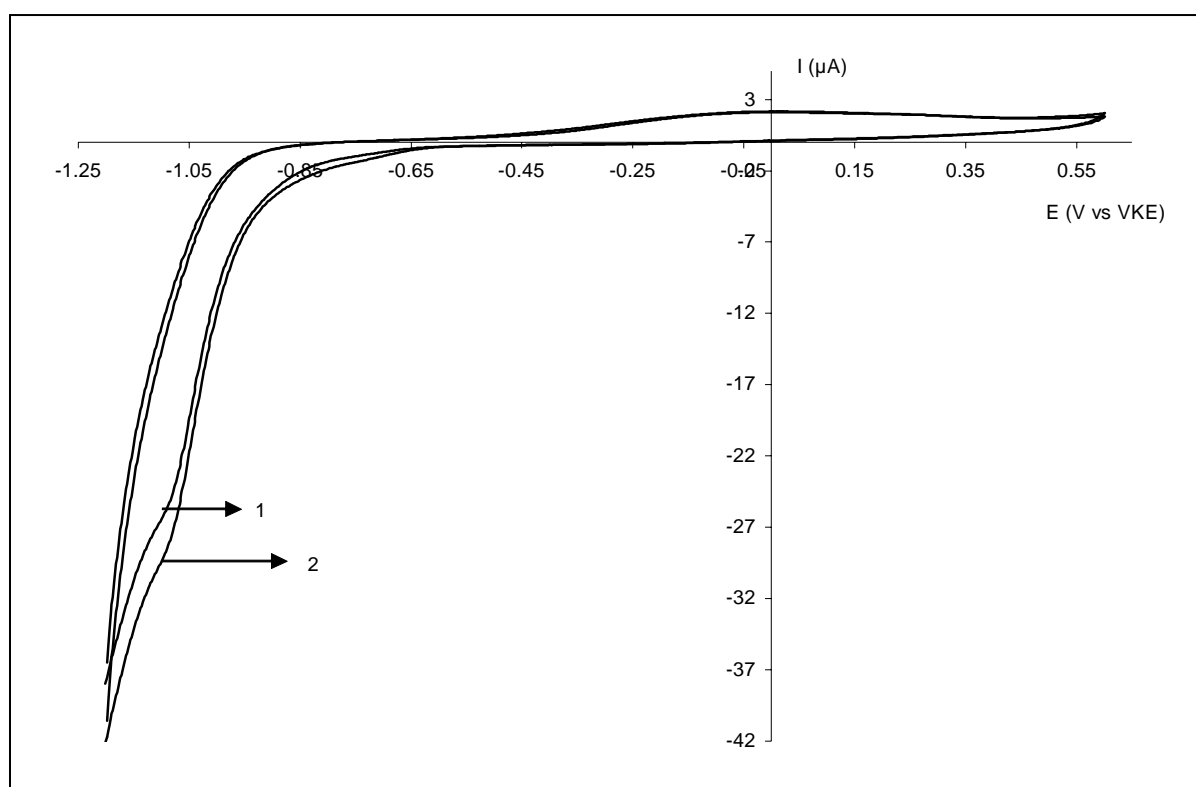
Figuur 6.3: Verband tussen de piekstroom van het reductieproces gelegen bij een potentiaal van -1,1 V vs VKE (II), na correctie voor de reststroom, en de H₂TSPc-concentratie.

Bij een potentiaal van -0,20 en 0,10 V vs VKE treden oxidatieprocessen op die elkaar overlappen waardoor het moeilijk is ze afzonderlijk te detecteren. Deze anodische signalen stemmen overeen met ringoxidaties van het H₂TSPc-ligand uit de oplossing. Bovendien gaat het om een zwakke en extreem brede piek die niet toelaat nuttige en betrouwbare kwantitatieve informatie hierover te verzamelen.

Vervolgens werd na de opname van scan honderd een aanzienlijk langer durende meting onder stikstofatmosfeer gestart om de invloed van het relatief langdurig cycliseren in de H₂TSPc-oplossing te bestuderen. Startpotentiaal, eerste omkeerpotentiaal, tweede omkeer-

potentiaal en scansnelheid werden behouden. Na dit langer cycliseren werd de H₂TSPc-oplossing gedurende twintig minuten met stikstof doorborreld en werd vervolgens gestart met de opname van twintig achtereenvolgende stroompotentiaalcurven opgenomen onder dezelfde omstandigheden van figuur 6.2. In figuur 6.4 worden scan 100 (uit figuur 6.2) en scan 960, opgenomen in de H₂TSPc-oplossing, voorgesteld.

Zoals uit figuur 6.4 blijkt, heeft een lange tijd cycliseren in een H₂TSPc-oplossing nagenoeg geen invloed op de vorm van de stroompotentiaalcurve opgenomen aan een goudelektrode. Beide oxidatieprocessen en het reductieproces blijven aanwezig, enkel een kleine stroomtoename voor het reductieproces bij -1,1 V vs VKE is zichtbaar. Dit indachtig kan gesteld worden dat vanaf de eerste scan bij cycliseren in een H₂TSPc-oplossing een karakteristieke, concentratie-afhankelijke, stroompotentiaalcurve bekomen wordt die niet evolueert in functie van het aantal scans.



Figuur 6.4: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $8,03 \text{ mmol L}^{-1}$ H₂TSPc-oplossing. Scan 100 (1) en scan 960 (2). Opnamevoorwaarden: zie tabel 5.2.

Wanneer deze goudelektrode, na 960 scans cycliseren in een H₂TSPc-oplossing, terug in een blanco pH 12 bufferoplossing gebracht werd, werd vastgesteld dat de ringreductie en -oxidatie

processen sterk afnamen tot een restwaarde in de eerste scans om na een aantal scans volledig te verdwijnen zodanig dat een blanco curve analoog aan curve 1 uit figuur 6.2 bekomen werd. Dit is een bijkomend bewijs dat de waargenomen reducties en oxidaties uit de figuren 6.2 en 6.4 processen zijn met deeltjes uit oplossing als reagens. Op basis van deze vaststelling zou besloten kunnen worden dat geen H_2TSPc geadsorbeerd wordt aan de goudelektrode. Toch is er een elektrochemische vaststelling, die in de volgende paragraaf belicht wordt, en een spectroscopisch bewijs (zie hoofdstukdeel 6.4.2) dat H_2TSPc wel degelijk wordt afgezet op het goudoppervlak.

Uit bovenstaande figuren kan immers vastgesteld worden dat bij opname van de eerste scan in de H_2TSPc -oplossing de processen betreffende de vorming van goudoxiden en de reductie ervan nagenoeg volledig verdwijnen. Dit wijst op een mogelijke, quasi onmiddellijke, adsorptie van het H_2TSPc -ligand aan het goudoppervlak. Door deze adsorptie wordt de goudoxidevorming belemmerd en zullen bijhorende processen afnemen. In een verder stadium zal deze veronderstelling van adsorptie bewezen worden met behulp van spectroscopische technieken. Daar alle optredende oxidatie- en reductieprocessen reacties zijn van deeltjes uit oplossing en geen adsorptiefenomenen in de stroompotentiaalcurve worden waargenomen, is het onmogelijk met behulp van elektrochemische gegevens het bewijs van adsorptie te leveren.

6.3 Elektrochemisch gedrag van $CoTSPc$ aan een goudelektrode in alkalisch milieu

Een eerste fase in de studie van het elektrochemisch gedrag van $CoTSPc$ aan een goudelektrode is de bespreking van de keuze van de potentiaalbegrenzing. In hoofdstuk 5 werd vermeld dat voor de studie van $(Co)TSPc$ niet gewerkt wordt in het volledige potentiaalgebied waar de oxidatieve en reductieve begrenzing bepaald worden door de stabiliteit van de pH 12 bufferoplossing, maar in een kleiner potentiaalgebied, namelijk van -1,2 tot 0,6 V vs VKE.

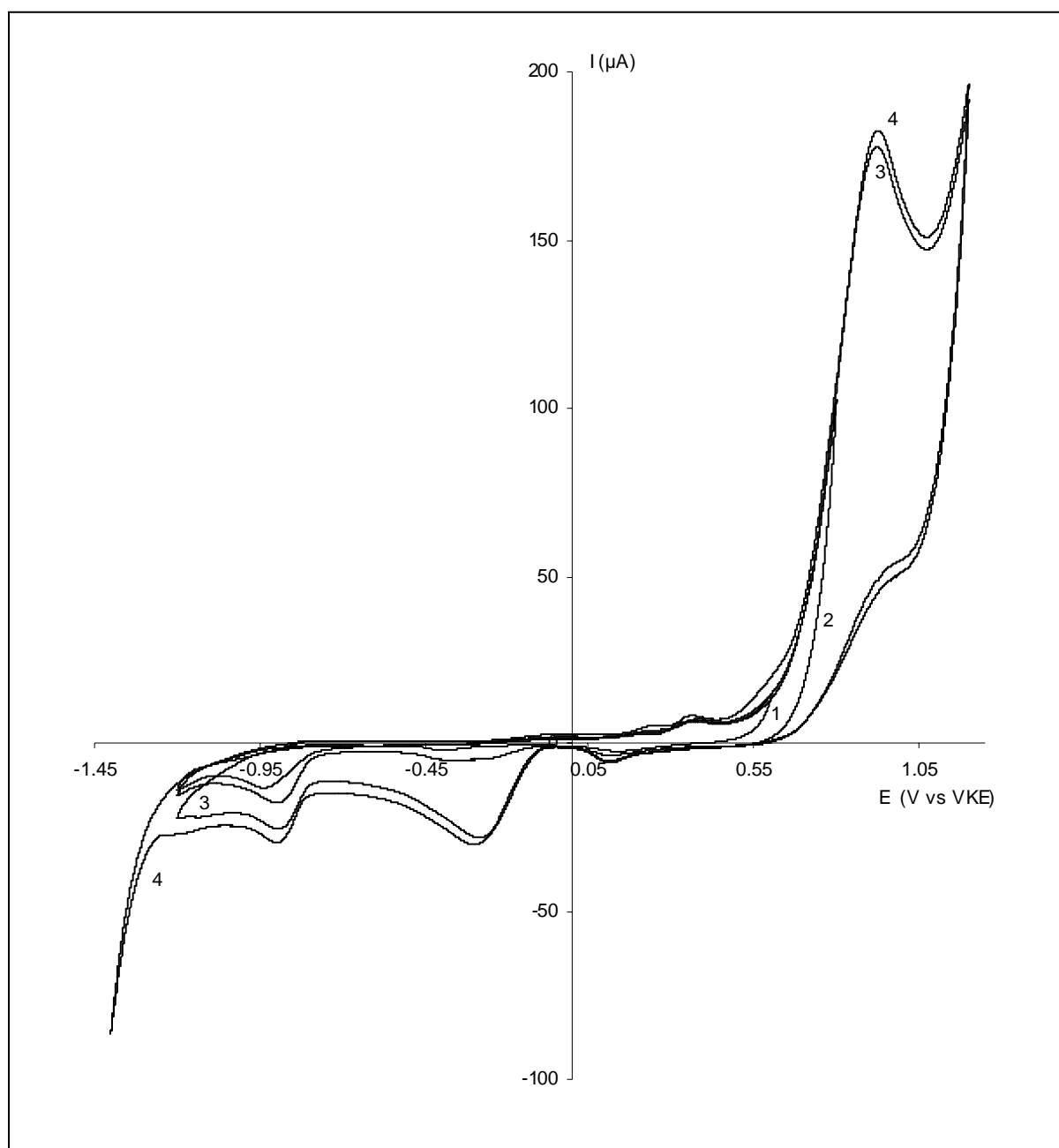
Om het te doorlopen potentiaalgebied te selecteren werden voltammetrische proefopnamen met variërende omkeerpotentialen uitgevoerd. Met behulp van de experimenten weergegeven

in hoofdstuk 5 werd vastgesteld dat de aanzet van de oxidatie van het waterig pH 12 milieu gelegen is bij ongeveer 1,20 V vs VKE. De aanzet van de reductie van de drager elektrolyt is gelegen bij -1,35 V vs VKE. Vanuit dit oogpunt kan men stellen dat het elektrochemisch gedrag van CoTSPc in dit potentiaalgebied kan bestudeerd worden. Wanneer gecycliseerd wordt in een CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing moet rekening gehouden worden met de mogelijkheid tot adsorptie van CoTSPc. Deze adsorptie kan op haar beurt leiden tot een verandering van de eigenschappen van het goudoppervlak en dus ook tot een verandering van het maximaal potentiaalbereik. Om dit te onderzoeken werd een goudelektrode gecycliseerd in een CoTSPc-oplossing en werden de anodische en kathodische eindpotentialen aangepast. In figuur 6.5 worden verschillende cyclische voltammogrammen in aanwezigheid van CoTSPc weergegeven, telkens opgenomen in een verschillend potentiaalgebied. De polarisatiesnelheid is 50 mV s^{-1} . De andere parameterinstellingen van de opgenomen curven worden in tabel 6.1 voorgesteld.

Tabel 6.1: Parameterinstellingen bij de opname van cyclische voltammogrammen in de pH 12 bufferoplossing in de aanwezigheid van CoTSPc horende bij figuur 6.5.

	curve (1)	curve (2)	curve (3)	curve (4)
startpotentiaal (V vs VKE)	0	0	0	0
eerste omkeerpotentiaal (V vs VKE)	0,6	0,8	1,2	1,2
tweede omkeerpotentiaal (V vs VKE)	-1,2	-1,2	-1,2	-1,4

Wanneer figuur 6.5 vergeleken wordt met de stroompotentiaalcurve opgenomen aan een goudelektrode, zonder CoTSPc in oplossing en in het maximaal potentiaalgebied (zie figuur 5.3), zijn er heel wat extra reductie- en oxidatieprocessen karakteristiek voor de aanwezigheid van CoTSPc. Deze processen worden in een verder stadium uitvoerig geanalyseerd en verklaard. De aandacht gaat nu uit naar de grote oxidatiepiek bij een potentiaal van 0,93 V vs VKE. Dit proces, dat bij deze potentiaal niet wordt waargenomen aan zuiver goud, is de katalytische oxidatie van een component uit de oplossing, mogelijks CoTSPc of OH^- . Evidentie hiervoor is de relatief grote piekstroom, die niet kan worden toegeschreven aan oppervlakreacties, en het niet optreden van deze piek aan een onbehandelde goudelektrode. Eerst dient CoTSPc te zijn afgezet vooraleer deze piek optreedt.



Figuur 6.5: Cyclische voltammogrammen opgenomen aan een goudelektrode in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing. Parameterinstellingen: zie tabel 6.1.

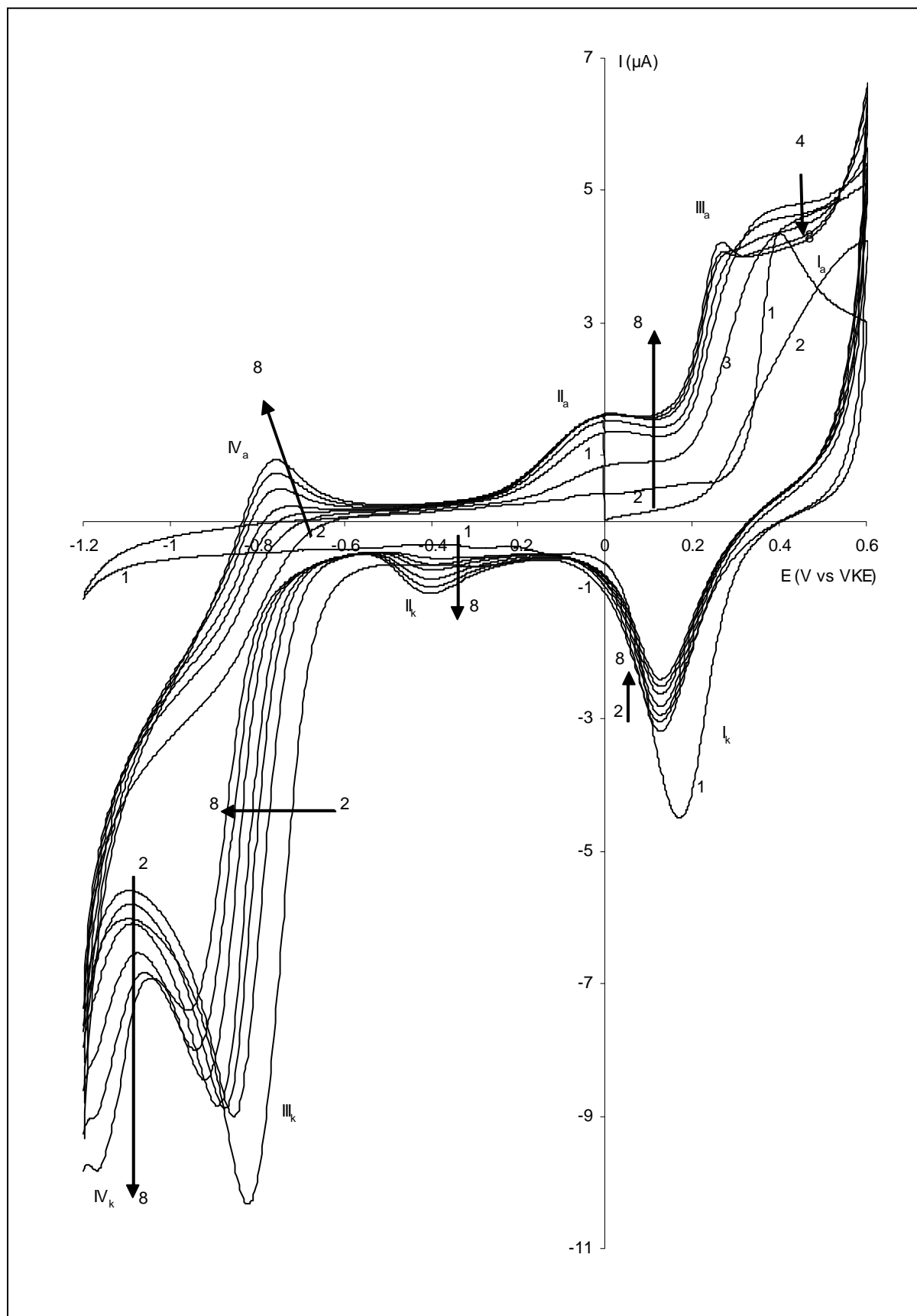
De reductie van zuurstof, gevormd bij potentialen positiever dan $0,8 \text{ V}$ en gereduceerd bij een potentiaal van $-0,19 \text{ V}$ versus VKE, werd reeds waargenomen in figuur 5.4. Bij vergelijken van curve 1, 2 en 3 uit figuur 6.5 blijkt dat de piek eigen aan de zuurstofreductie toeneemt bij een meer positieve eerste omkeerpotentiaal. Dit laat vermoeden dat de oxidatiepiek gelegen bij $0,93 \text{ V}$ vs VKE wellicht te wijten is aan de oxidatie van OH^- uit oplossing met vorming van zuurstof. Om dit te staven werd de pH van de oplossing gevarieerd. Hieruit bleek dat de

piekstroom groter wordt bij toenemende pH, waardoor de afhankelijkheid van de OH⁻ concentratie aangetoond is. Tevens bleek uit een andere experimentenreeks dat de grootte van de oxidatiepiek invariant blijft bij wijziging van de CoTSPc-concentratie. Wellicht zorgt een verandering van het goudoppervlak voor gewijzigde eigenschappen en zal de oxidatie bij een meer negatieve potentiaal doorgaan dan het geval is in afwezigheid van CoTSPc. Bij cycliseren in anodische zin voorbij 0,6 V vs VKE treden met relatief hoge stromen geassocieerde processen op in het stroompotentiaalgedrag (elektrochemische vorming van zuurstof bij 0,93 V vs VKE en reductie van zuurstof bij -0,19 V vs VKE). Om deze reden wordt besloten het elektrochemisch gedrag van CoTSPc te bestuderen in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE om de storende invloed van de zuurstofreductie te elimineren. De omstandigheden waarin de cyclische voltammogrammen worden opgenomen in het verdere verloop van dit onderzoek, zijn diegene van curve 1 uit figuur 6.5, weergegeven in tabel 5.2.

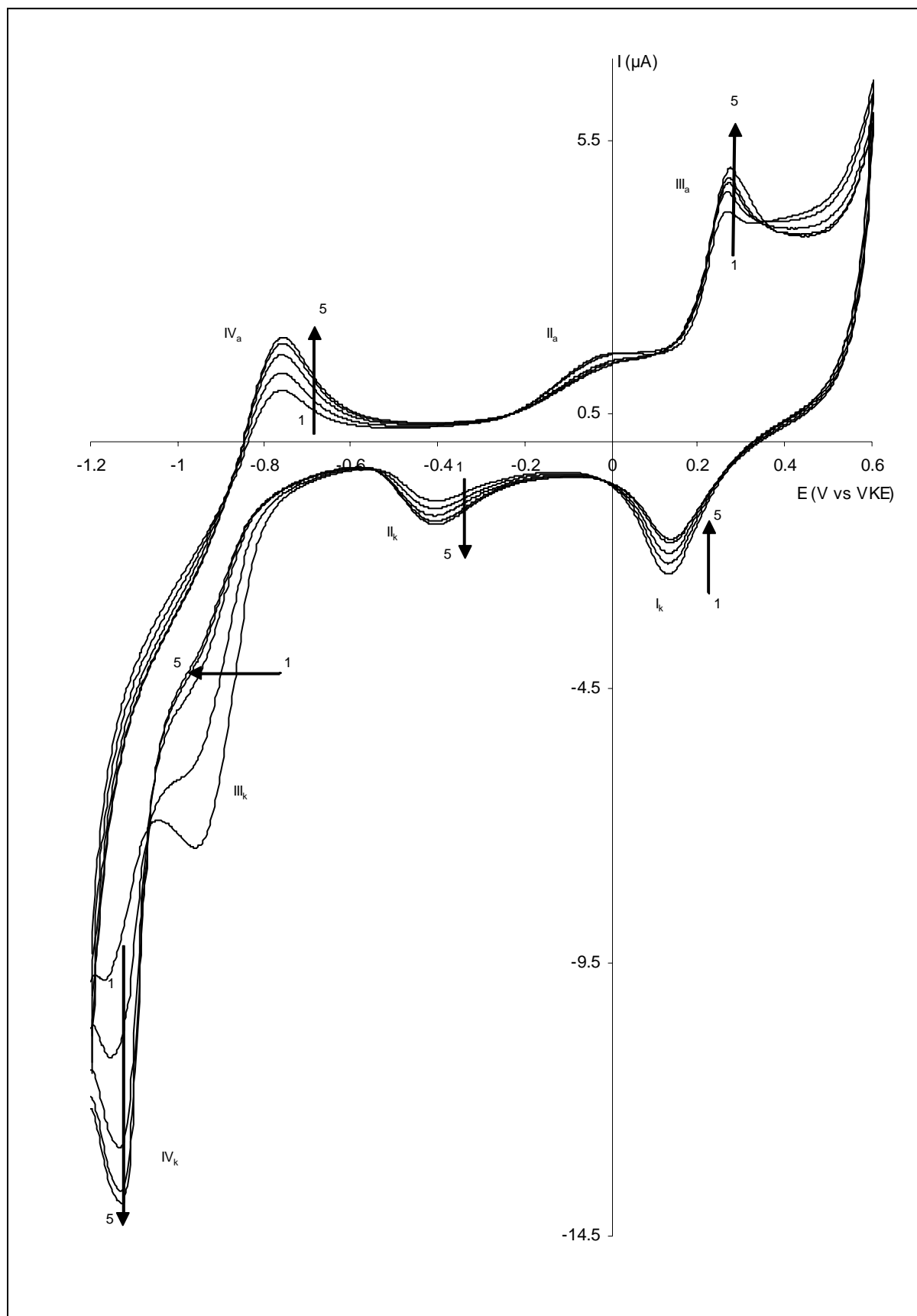
6.3.1 Elektrochemisch gedrag van CoTSPc in functie van het aantal scans

Om het elektrochemisch gedrag van CoTSPc te bestuderen aan een stationaire goudelektrode werd aan een pH 12 bufferoplossing 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc toegevoegd. De oplossing werd vooraf gedurende dertig minuten doorborreld met stikstof en tijdens de voltammetrische experimenten onder een stikstofatmosfeer gehouden. Vervolgens werden achtereenvolgende cyclische voltammetrische curven continu opgenomen in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE met een polarisatiesnelheid van 50 mV s⁻¹.

In figuur 6.6 worden enkele van de eerste tien scans voorgesteld, in figuur 6.7 enkele stroompotentiaalcurven tussen scan 10 en 38. Figuur 6.9 is vervolgens een weergave van de curven tussen scan 38 en 100. Ten slotte stelt figuur 6.10 enkele scans van een bepaald oxidatieproces voor tussen scan 40 en 320. De gehanteerde parameterinstellingen bij opname van de cyclische voltammogrammen worden in tabel 5.2 weergegeven. In dit hoofdstukdeel worden de experimentele resultaten weergegeven, in hoofdstukdeel 6.3.2 worden de data verklaard. Uit de figuren 6.6 tot en met 6.10 zal blijken dat het elektrochemisch gedrag van CoTSPc aan een goudelektrode sterk afhankelijk is van het scannummer. Dit is volledig tegengesteld aan het voltammetrisch gedrag van H₂TSPc aan een goudelektrode.



Figuur 6.6: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing (2-8). Curven 2 tot en met 8 stellen respectievelijk scan 1, 2, 3, 4, 6, 8 en 10 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 6.7: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing. Curven 1 tot en met 5 stellen respectievelijk scan 10, 14, 20, 30 en 38 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Figuur 6.6 toont de opname van een goudelektrode in een pH 12 bufferoplossing (curve 1) en enkele van de eerste tien scans van een goudelektrode gecycliseerd in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ Co(II)TSPc bevattende (curve 2 tot en met 8) pH 12 bufferoplossing. De curven 2 tot en met 8 geven het ontstaan en de groei weer van drie nieuwe oxidatieprocessen bij potentialen van $-0,80 \text{ V}$ (IV_a), $-0,05 \text{ V}$ (II_a) en $0,27 \text{ V}$ vs VKE (III_a). Tevens neemt de piekhoogte, overeenkomend met de goudoxidevorming (I_a) af in functie van het aantal scans. Drie extra reductieprocessen worden waargenomen. Een eerste proces bevindt zich bij een piekpotentiaal van $-0,41 \text{ V}$ (II_k) en een derde bij $-1,15 \text{ V}$ vs VKE (IV_k). De piekhoogte van beide processen neemt toe met het aantal scans. De piekhoogte van de tweede reductiepiek (III_k) neemt af met het aantal scans en het piekmaximum verschuift in de richting van meer negatieve potentialen tot ongeveer $-1,0 \text{ V}$ vs VKE. Tevens neemt de piekhoogte van de reductiepiek, overeenkomend met de reductie van de gevormde goudoxiden (I_k), af in functie van het aantal scans. In figuur 6.6 verduidelijken pijlen de zin van de optredende stroomvariaties en potentiaalvariaties met toenemend scannummer. Figuur 6.7 stelt de cyclische voltammogrammen van enkele opnamen tussen scan 10 en 38 voor. De trend die werd waargenomen voor de processen in figuur 6.6 blijft geldig voor de processen in figuur 6.7. De toename van de stromen geassocieerd met oxidatieprocessen III_a en IV_a en de reductiepieken II_k en IV_k is continu tot de 38^{ste} scan, alsook de afname van de goudoxide oxidatie- en reductiepiek I_a en I_k . Enkel de opbouw van het oxidatieproces II_a is iets minder duidelijk gedefinieerd. Na de eerste vijf scans uit figuur 6.6 treedt er nagenoeg geen verandering meer op in de waarden voor de potentiaal en de stroom van het proces, terwijl enkele scans vóór scan 38 een lichte afname van het oxidatieproces optreedt.

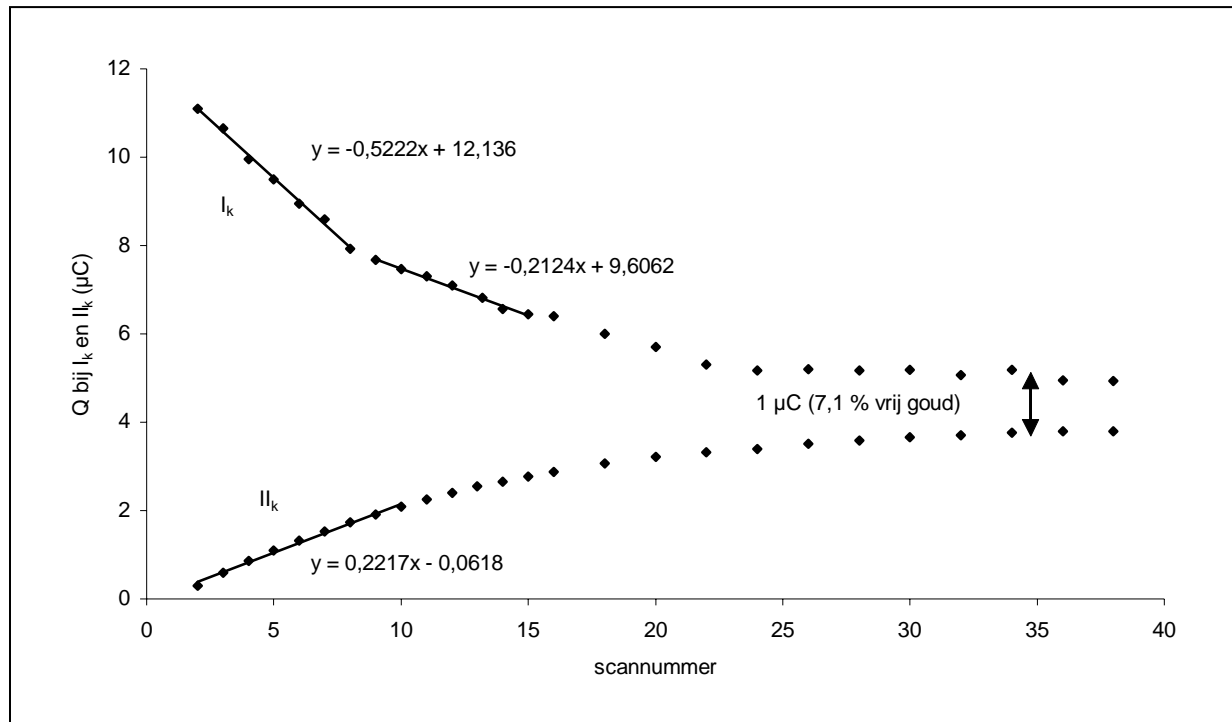
De stijging van de piekstromen in functie van het scannummer is een eerste elektrochemische aanwijzing voor geleidelijke adsorptie van CoTSPc en opbouw van een CoTSPc-laag aan het goudoppervlak. In elke volgende scan wordt bijgevolg meer CoTSPc afgezet en dus een grotere fractie van het goudoppervlak bedekt. Dit resulteert in een grotere waarde voor de piekstroom van de adsorptieprocessen en voor de afname van de piekstroom van de corresponderende goudredoxprocessen, I_a en I_k . Wanneer het goudoppervlak bedekt wordt met CoTSPc, wordt het afgeschermd van de oplossing en wordt goudoxidevorming verhinderd. Naast dit aspect zullen, zoals in een verder stadium zal blijken, verschillende elektrochemische vaststellingen wijzen op adsorptie van CoTSPc aan goud. Alvorens dit vermoeden van adsorptie effectief te bewijzen met behulp van elektrochemische en

spectroscopische technieken (hoofdstukdeel 6.4), worden alle CoTSPc-(adsorptie) redoxprocessen uitvoerig besproken en verklaard.

Er dient opgemerkt dat in scan 38 de lading horende bij het oxidatieproces III_a enerzijds en de lading onder reductiepiek II_k anderzijds ongeveer gelijk zijn en $3,9 \pm 0,3 \mu\text{C}$ bedragen. Met piek I_k stemt bij scan 38 een lading van $4,9 \mu\text{C}$ overeen (piek I_k van curve 1 in figuur 6.6 heeft een lading van $14,0 \mu\text{C}$). Wanneer verondersteld wordt dat deze piek enkel de reductie van de gevormde goudoxiden voorstelt, dan zou na 38 scans een CoTSPc-bedekkingsgraad van ongeveer 65 % bekomen zijn, wat eerder ongeloofwaardig lijkt vanuit het oogpunt van een efficiënte afzetting van ftalocyanines. De grotere lading horende bij piek I_k geeft dus wellicht aan dat deze piek niet enkel te wijten is aan de reductie van de fractie gevormde goudoxiden en -hydroxiden, maar ook aan de reductie van eerder geadsorbeerde deeltjes. Zoals hieronder wordt aangetoond, houdt dit in dat ongeveer $1 \mu\text{C}$ hoort bij de reductie van goudoxide en overstemt met een bedekkingsgraad van 92,9 %. Een bijkomende indicatie dat piek I_k niet enkel toe te schrijven is aan de reductie van de eerder gevormde goudoxidelaag is de verschuiving van de piekpotentiaal naar minder positieve waarden in functie van het aantal scans, ondanks de afname van de piekintensiteit. Wanneer de piek enkel zou overeenstemmen met de reductie van het gevormde goudoxide dan zou het tegengestelde effect worden waargenomen [112]. Reductiepiek I_k kan op basis hiervan opgevat worden als de combinatie van twee processen, die in een verder stadium verklaard zullen worden. Een derde bewijs voor dit fenomeen kan geleverd worden door het verloop weer te geven van de lading in functie van het scannummer voor de processen II_k (toename) en I_k (afname).

Wanneer reductiepiek I_k slechts één ad(de)sorptieproces zou omvatten, dan wordt verwacht dat de stroom geassocieerd met dit proces in dezelfde mate afneemt als de stromen geassocieerd met adsorptieproces II_k of III_a toenemen. Het verband tussen de lading en het scannummer voor de reductieprocessen II_k en I_k wordt in figuur 6.8 voorgesteld. Deze figuur toont aan dat voor beide reductieprocessen I_k en II_k de lading naar een constante waarde streeft in functie van het aantal scans. Zoals eerder vermeld is die waarde in scan 38 voor proces I_k gelijk aan $4,9 \mu\text{C}$ en voor proces II_k $3,9 \mu\text{C}$. Het verschil van $1 \mu\text{C}$ wordt toegeschreven aan de bijdrage van het vrije goud aanwezig bij scan 38. De toename van de lading van reductieproces II_k illustreert het adsorptieproces en blijkt op een eenduidige wijze te evolueren tot een stabiele waarde voor de lading. De snelheid van deze toename tijdens de eerste scans is gematigd en wordt weerspiegeld in de waarde voor de richtingscoëfficiënt van

de raaklijn aan deze curve, namelijk 0,22. De lading in functie van het scannummer horende bij reductieproces I_k is een dalende curve waaraan twee raaklijnen kunnen getekend worden met verschillende helling, namelijk 0,52 tijdens de eerste scans en 0,21 tijdens de daaropvolgende scans.



Figuur 6.8: Verband tussen de lading en het scannummer voor de reductieprocessen I_k en II_k .

Tijdens de eerste scans is de snelheid van afname van proces I_k groter dan de snelheid van toename van proces II_k , tijdens de daaropvolgende scans is deze snelheid gelijk. Door de aanwezigheid van twee deelgebieden in de curve van proces I_k en de snellere afname tijdens de eerste scans, kan er ondersteld worden dat twee processen deze afname kunnen bepalen. Een mogelijke verklaring is enerzijds de adsorptie van CoTSPc dat in de eerste scans nog niet of beperkt elektroactief is (door minder geschikte oriëntatie) maar anderzijds schermt CoTSPc wel het goudoppervlak af. Beide effecten zorgen voor afname van de piekstroom.

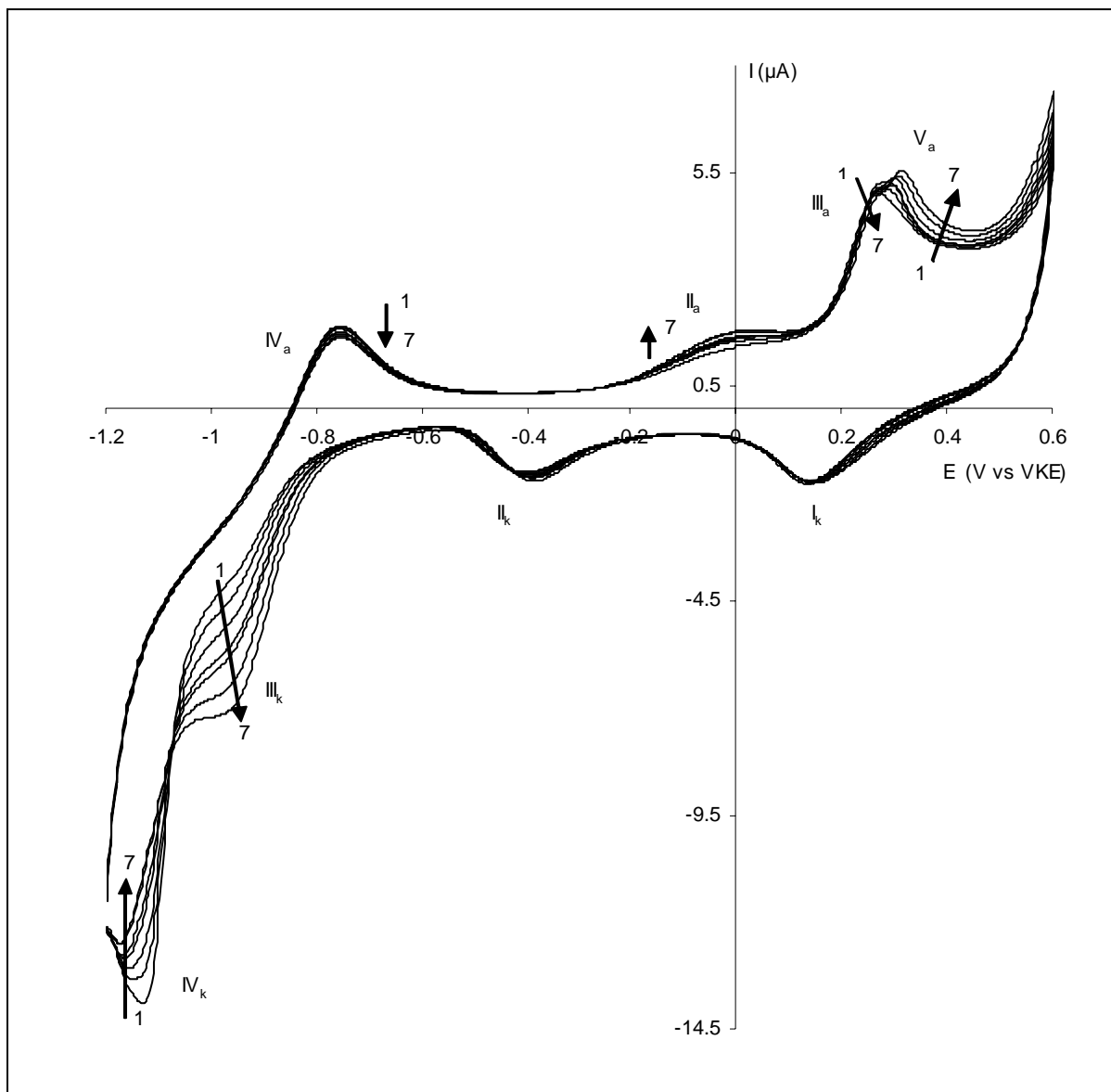
Een ander belangrijk aspect uit figuur 6.6 is de opschuiving van de piekpotentiaal van proces III_k naar meer negatieve potentialen voor de eerste vijf scans zonder een sterke afname in piekstroom. Vanaf scan zes neemt de piekstroom sterker af en tegelijkertijd begint de piekhoogte van proces IV_k toe te nemen. Dit wijst op een zeker verband tussen beide

processen. Tevens kan vastgesteld worden dat met de toename van de piekhoogte van reductieproces IV_k een toename van de piekhoogte van oxidatieproces IV_a gepaard gaat.

De grote reductiepiek III_k schuift op naar meer negatieve potentialen in functie van het scannummer. Deze opschuiving houdt op bij scan 38. De piek is te groot om toe te schrijven aan een één-elektronreductie van geadsorbeerde deeltjes CoTSPc. Om deze reden kan verondersteld worden dat de reductie van een component in oplossing centraal staat, zoals bijvoorbeeld hydroxide of CoTSPc. Uit een studie van de invloed van de CoTSPc-concentratie zal in een later stadium blijken dat CoTSPc uit oplossing optreedt als reagens. Tevens neemt de piekstroom van proces III_k af met het scannummer gedurende de eerste 38 scans. Gelijktijdig met deze afname wordt een stijging van de piekstroom van proces IV_k waargenomen. Dit kan als volgt worden verklaard. De reductie van $CoTSPc_{opl}$ (III_k) grijpt in de eerste scan plaats op zuiver goud. Van zodra er afzetting optreedt, zal de reductie niet meer doorgaan op zuiver goud maar op een gemodificeerd goudoppervlak. Doordat de reductiepiek verschuift naar meer negatieve potentialen kan gesteld worden dat de kinetiek van de reductie op gemodificeerd goud trager is dan op goud.

Figuur 6.9 stelt de situatie voor na scan 38, namelijk van scan 38 tot en met 100. In figuur 6.10 wordt de evolutie van een nieuw optredend oxidatieproces weergegeven van scan 40 tot 320.

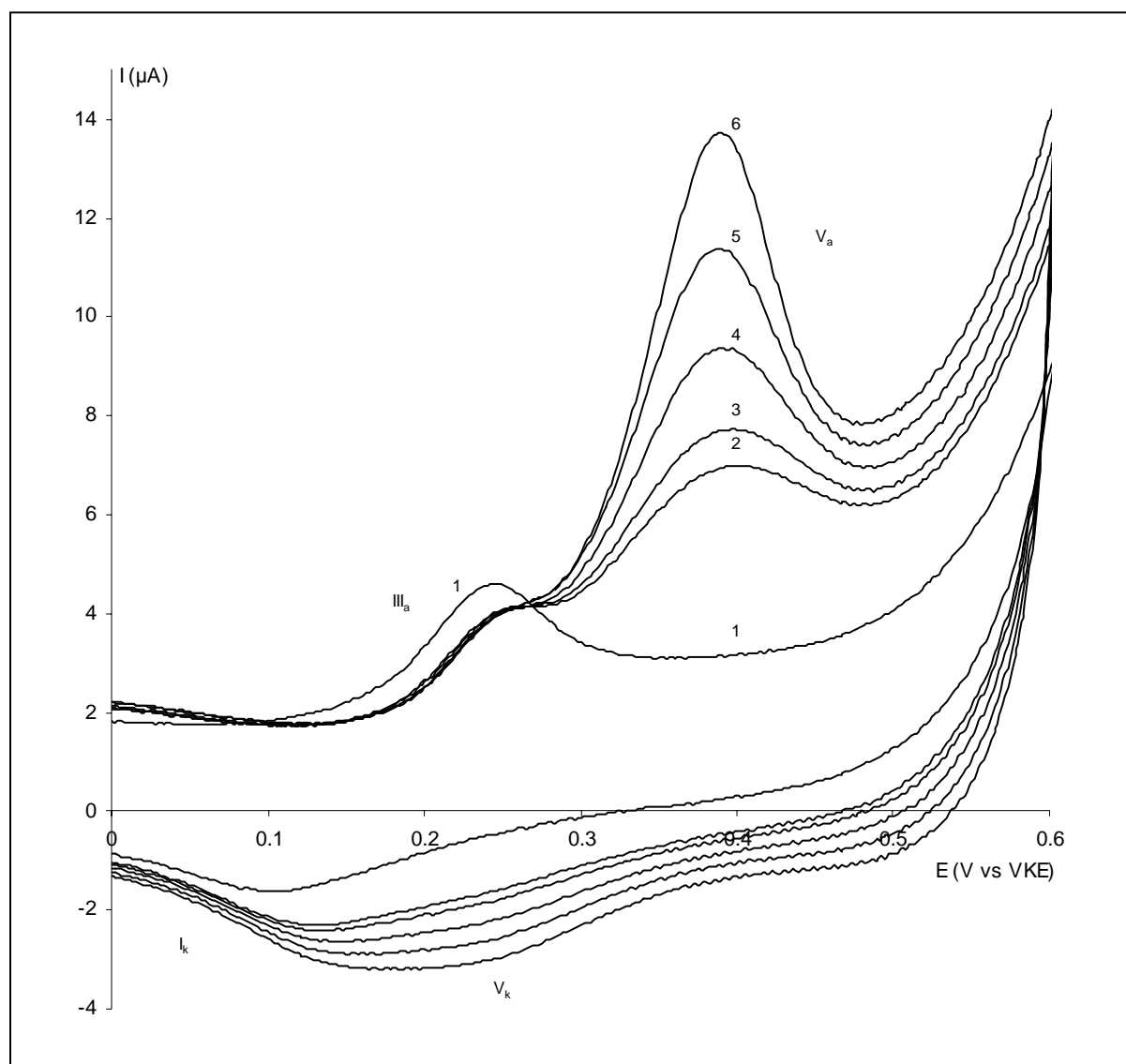
Zoals uit figuur 6.9 blijkt, zijn er een aantal redoxprocessen die na scan 38 stabiliseren en zijn er een aantal waarvan de evolutie in functie van het toenemende scannummer wordt omgekeerd (stromen die initieel toenamen, nemen nu af en omgekeerd). Scan 38 kan als een keerpunt beschouwd worden onder de tot hier gehanteerde opnamevoorwaarden, met inbegrip van de aangewende CoTSPc-concentratie. Doordat een aantal processen (III_a , II_k en I_k), die in een verder stadium zullen toegeschreven worden aan typische adsorptieprocessen, stabiliseren na scan 38, wordt deze scan beschouwd als het punt van maximale adsorptie. Het oxidatieproces III_a en de reductieprocessen II_k en I_k en de geassocieerde ladingen nemen terug lichtjes af na het keerpunt. Dit fenomeen duidt aan dat een kleine fractie van het eerder geadsorbeerd CoTSPc opnieuw wordt vrijgesteld na het keerpunt. Een mogelijke verklaring hiervoor is een reorganisatie van de afgezette lagen met vorming van een thermodynamisch meer stabiele toestand. Na de afname, die plaatsgrijpt gedurende enkele scans rond het keerpunt, stabiliseren deze processen.



Figuur 6.9: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing. Curven 1 tot en met 7 stellen respectievelijk scan 38, 50, 60, 70, 80, 90 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Reductieproces IV_k en oxidatieproces IV_a nemen af na scan 38, terwijl deze ervoor toenamen. Ook de evolutie van reductieproces III_k keert om en zijn intensiteit neemt nu toe na het keerpunt. Het verband tussen deze processen en een verklaring hiervoor wordt in volgend hoofdstukdeel gegeven maar het mag duidelijk zijn dat processen III_k, IV_k en IV_a sterk aan elkaar zijn gerelateerd. Oxidatieproces II_a neemt na de eerste vijf scans een stabiele waarde aan, rond het keerpunt neemt het proces af om erna terug lichtjes toe te nemen.

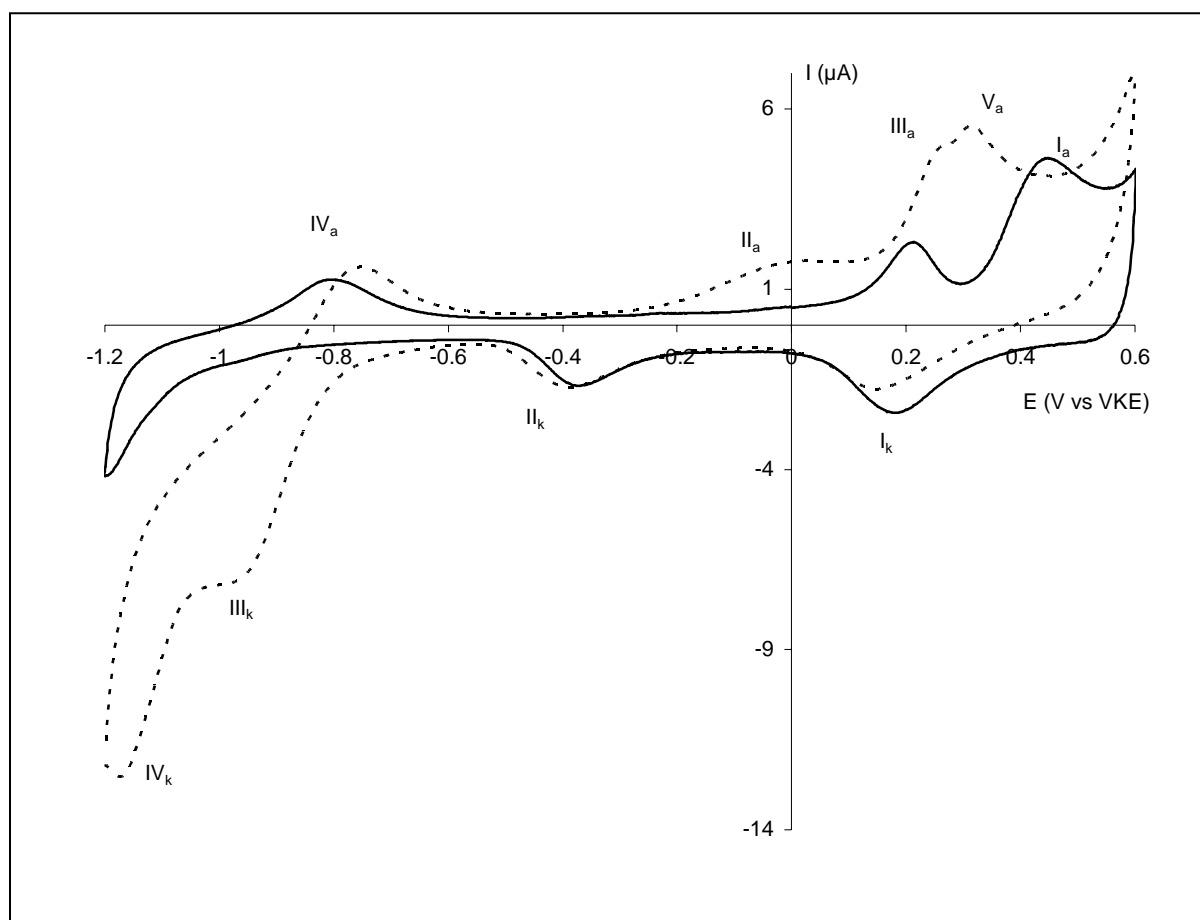
Tevens wordt in figuur 6.9 het ontstaan van een nieuw oxidatieproces V_a zichtbaar, gelegen bij een potentiaal van ongeveer 0,30 V vs VKE. De intensiteit van dit proces neemt toe met stijgend scannummer. De piekpotentiaal ervan schuift op naar positievere waarden met toenemend scannummer gedurende de scans voorgesteld in figuur 6.9 wat in eerste instantie wijst op irreversibiliteit van de reactie [93]. In figuur 6.10 wordt echter aangetoond dat na een groter aantal scans de piekpotentiaal niet meer varieert. De variatie die aanvankelijk optreedt, is wellicht te wijten aan het feit dat bij het ontstaan van piek V_a de invloed van de sterk overlappende piek III_a niet te verwaarlozen is. Vanaf het moment dat proces III_a geen invloed meer uitoefent, zal de piekpotentiaal van proces V_a stabiel worden, namelijk 0,39 V vs VKE.



Figuur 6.10: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing. Curven 1 tot en met 6 stellen respectievelijk scan 40, 180, 200, 240, 280 en 320 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Een stabiele piekpotentiaal wijst op reversibiliteit [93]. De piek is te groot om toe te schrijven aan louter de oxidatie van geadsorbeerd CoTSPc. Mogelijk gaat het om een oxidatie bestaande uit consecutieve stappen of een katalytisch proces van een component in oplossing, zoals bijvoorbeeld hydroxide of CoTSPc. Er kan ook worden opgemerkt dat piek I_k in geringe mate toeneemt. Deze toename heeft te maken met het ontstaan van de terugkerende reductiepiek V_k horende bij de nieuwe oxidatiepiek V_a . De aanzet van piek I_k schuift op naar meer positieve waarden en is tevens een bewijs voor de aanwezigheid van de twee pieken I_k en V_k .

In een volgende experiment (figuur 6.11) wordt aangetoond dat sommige redoxprocessen, waargenomen in de voorgaande figuren, reacties zijn van deeltjes uit oplossing. Een goudelektrode, die gedurende honderd scans gecycliseerd werd in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing (scan 100, stippelijijn), werd afgespoeld met bufferoplossing en verder in een blanco pH 12 bufferoplossing gecycliseerd (volle lijn).



Figuur 6.11: Scan honderd opgenomen in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing (stippelijijn) en een scan opgenomen na de elektrode te hebben afgespoeld en gecycliseerd in een blanco pH 12 bufferoplossing (volle lijn). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Samenvattend kan, op basis van figuur 6.11, gesteld worden dat oxidatieproces III_a en reductieprocessen II_k en I_k quasi onveranderd blijven na de goudelektrode in blanco bufferoplossing te hebben gebracht. Dit is een tweede duidelijke elektrochemische aanwijzing dat deze redoxreacties adsorptieprocessen zijn. De oxidatieprocessen II_a en V_a verdwijnen tijdens het cycliseren van de gemodificeerde goudelektrode in een blanco bufferoplossing, zodat kan besloten worden dat deze processen in aanwezigheid van CoTSPc reacties zijn van de CoTSPc-moleculen uit de oplossing. De processen IV_a , III_k en IV_k treden op in sterk verminderde mate wanneer de elektrode in een blanco bufferoplossing wordt gebracht. Wellicht is dit de bijdrage van geadsorbeerd CoTSPc, die in een CoTSPc-oplossing niet zichtbaar is door de aanwezigheid van met hogere stromen geassocieerde katalytische processen met deeltjes uit oplossing als reagens.

6.3.2 Optredende oxidatie- en reductieprocessen van CoTSPc: verklaring en verbanden

Zoals in vorig hoofdstukdeel werd aangetoond en bewezen, is reductiepiek I_k opgebouwd uit twee reductieprocessen. Enerzijds treedt de reductie van de tijdens de heengaande scan gevormde goudoxiden en -hydroxiden op, anderzijds is er een bijdrage van de reductie van geadsorbeerde CoTSPc-deeltjes. De oxidatieve begrenzing gaat, zoals eerder aangenomen, gepaard met de katalytische oxidatie van OH^- uit oplossing op een CoTSPc gemodificeerd goudoppervlak. De eerste stap in dit katalytisch proces is de oxidatie van geadsorbeerd CoTSPc. Op dit 'geoxideerde' oppervlak wordt in een tweede stap OH^- geoxideerd met regeneratie van het oorspronkelijke oppervlak als gevolg dat bij de betrokken potentiaal onmiddellijk geheroxideerd wordt. Reductiepiek I_k kan worden toegeschreven aan zowel de reductie van geadsorbeerd CoTSPc als aan de reductie van goudoxiden en -hydroxiden, die allebei tijdens de oxidatieve begrenzing gevormd worden.

Figuren 6.7 en 6.9 tonen aan dat er een zekere samenhang moet zijn tussen oxidatieproces IV_a en reductieproces IV_k . In figuur 6.7 blijkt dat vóór de keerpuntscan met de toename van de intensiteit van reductieproces IV_k een toename van de intensiteit van oxidatieproces IV_a gepaard gaat. In figuur 6.9 wordt de situatie geschetst na het keerpunt en neemt de intensiteit van beide processen af. De processen zijn geassocieerd met te hoge stromen om

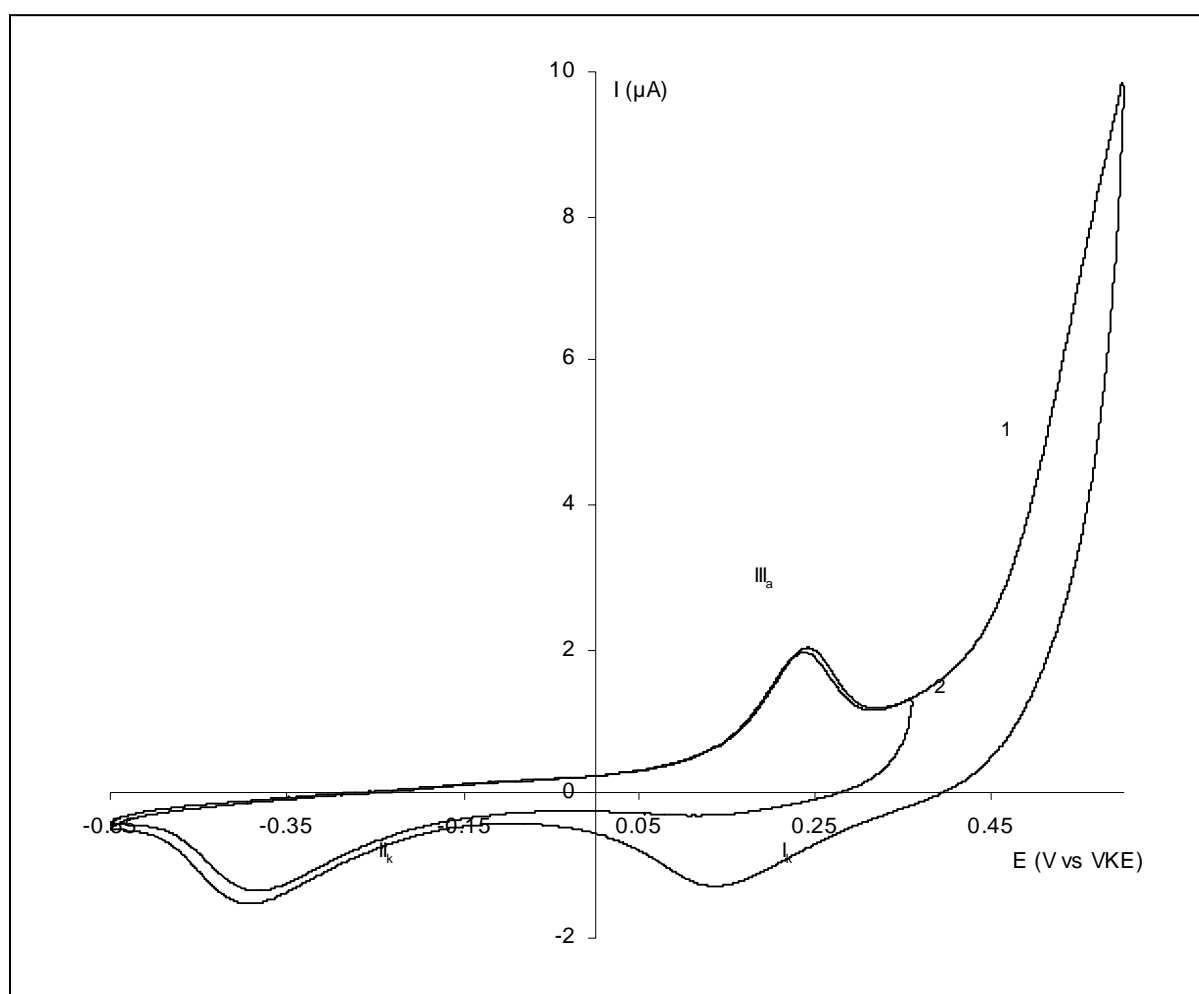
toegeschreven te worden aan de reductie van geadsorbeerd CoTSPc. Wellicht treedt een katalytische reactie van OH of Co(II)TSPc uit oplossing op een gemodificeerd goudoppervlak op. Doordat de processen in stroomgrootte sterk afnemen wanneer de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing gebracht wordt, wordt wellicht het CoTSPc uit de oplossing gereduceerd (ringreductie) (zie figuur 6.11). Reductieproces IV_k kan op basis van deze waarneming toegeschreven worden aan de ringreductie van $CoTSPc_{opl}$ op gemodificeerd goud. De eerste stap in dit katalytisch proces is de reductie van geadsorbeerd CoTSPc met vorming van een ‘gereduceerd’ oppervlak. Op dit oppervlak wordt vervolgens CoTSPc uit oplossing gereduceerd met regeneratie van het oorspronkelijke oppervlak. Een bijkomend bewijs dat het gaat om een ringreductie is het feit dat het voltammetrisch gedrag van H_2TSPc bij ongeveer dezelfde potentiaal een reductieproces vertoont. Oxidatieproces IV_a kan ten slotte verklaard worden als de oxidatie van de eerder gereduceerde hoeveelheid CoTSPc uit oplossing op gemodificeerd goud.

Een andere vaststelling die met behulp van figuur 6.9 kan worden gemaakt is de toename van de intensiteit van reductiepiek III_k en de opschuiving van deze piek naar minder negatieve potentialen na het keerpunt. Gelijklopend met de toename van piek III_k kan een afname van piek IV_k worden vastgesteld. Dit effect is tegengesteld aan het effect waargenomen in scan 1 tot en met 38. Er treedt vóór het keerpunt wellicht een competitie op tussen de ringreductie van $CoTSPc_{opl}$ op het goudoppervlak enerzijds (III_k) en de ringreductie van $CoTSPc_{opl}$ op gemodificeerd goud anderzijds (IV_k). Bij het keerpunt, het punt waarbij een maximale adsorptie wordt verondersteld, wordt de intensiteit van proces III_k herleid tot een minimum, dat wellicht toegeschreven kan worden aan de reductie van $CoTSPc_{opl}$ aan de 7,1 % goud waarop geen CoTSPc werd afgezet. Na het keerpunt is terug een toename van proces III_k zichtbaar, die zoals verder zal blijken niet langer overeenstemt met de reductie op goud maar op gemodificeerd goud. Het onderscheid tussen reductieproces III_k en IV_k na het keerpunt wordt verderop toegelicht.

Het verband tussen de oxidatieve begrenzingspotentiaal en reductieproces I_k , oxidatieproces III_a en reductieproces II_k , alsook tussen oxidatieproces II_a en reductieproces III_k wordt in onderstaande figuren 6.12, 6.13 en 6.14 weergegeven. Om het verband tussen deze processen te bestuderen, werd een goudelektrode vooreerst gedurende honderd scans gecycliseerd in een 6,10 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. Er werd gecycliseerd binnen het volledige potentiaalbereik, namelijk van -1,2 tot 0,6 V vs VKE, en met een polarisatiesnelheid

van 50 mV s^{-1} . Hierna werden de omkeerpotentialen aangepast en werd verder gecycliseerd in het kleinere potentiaalgebied. Het zijn de stroompotentiaalcurven na aanpassing van de omkeerpotentialen die in onderstaande figuren worden weergegeven.

Curve 1 van figuur 6.12 is de stroompotentiaalcurve wanneer de gemodificeerde goudelektrode gecycliseerd wordt in het potentiaalgebied met als eerste omkeerpotentiaal $0,60 \text{ V}$ en als tweede omkeerpotentiaal $-0,55 \text{ V}$ vs VKE. Na opname van curve 1 werd de eerste omkeerpotentiaal veranderd in $0,36 \text{ V}$ vs VKE en werd opnieuw een stroompotentiaalcurve opgenomen (curve 2).

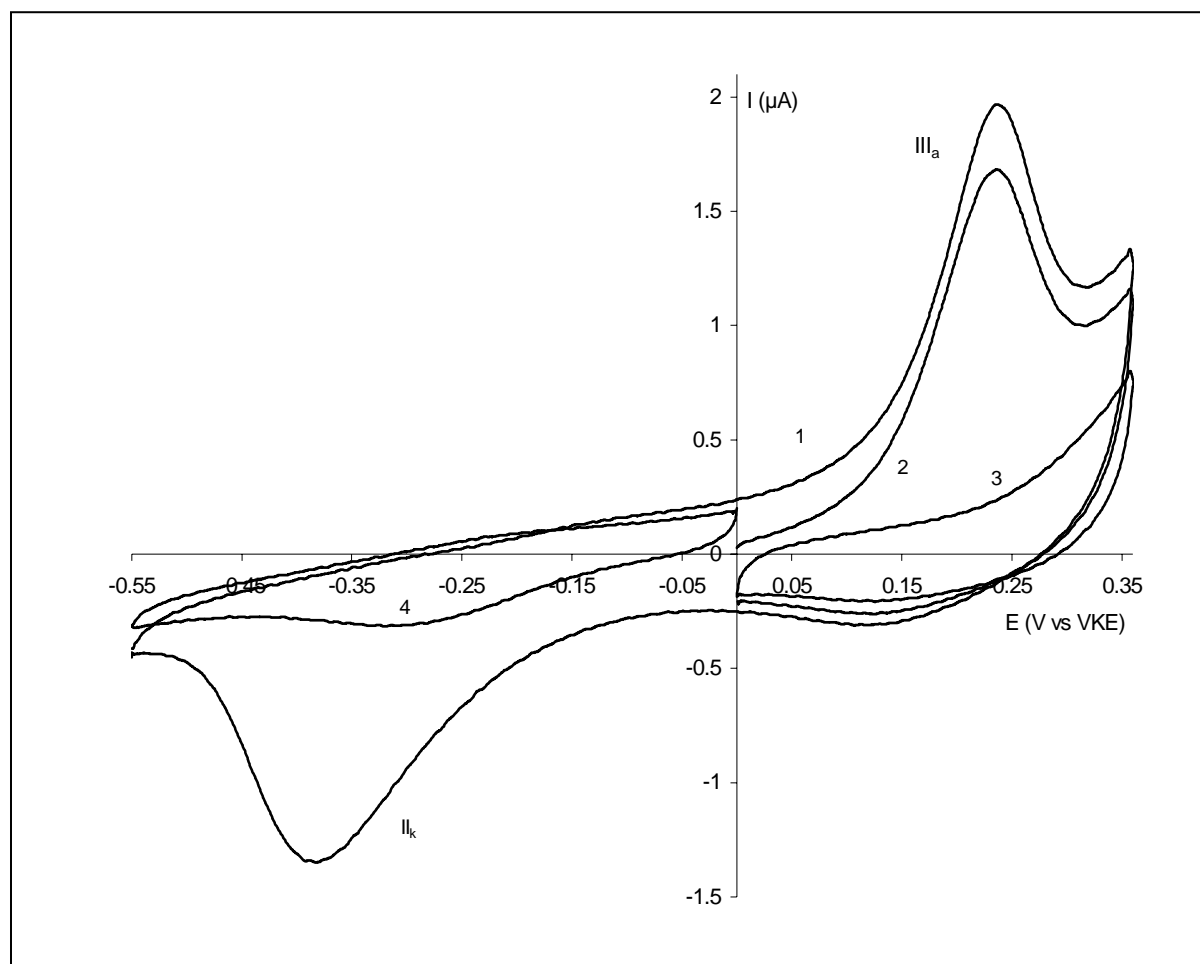


Figuur 6.12: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $6,10 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing. Variatie van de eerste omkeerpotentiaal: $0,60$ (1) en $0,36$ (2) V vs VKE.

In curve 1 uit figuur 6.12 treden oxidatieproces III_a en reductieprocessen I_k en II_k op. Wanneer na opname van curve 1 de eerste omkeerpotentiaal wordt gewijzigd in $0,36 \text{ V}$ en curve 2 wordt opgenomen, blijven oxidatie- en reductieproces III_a en II_k quasi onveranderd.

Reductiepiek I_k wordt herleid tot een reststroom. Oorzaak van dit fenomeen is het niet doorlopen van het potentiaalgebied ter hoogte van de goudoxidevorming en de oxidatieve begrenzing. Reductiepiek I_k werd toegeschreven aan de reductie van de eerder gevormde goudoxiden en ringreductie van geadsorbeerd CoTSPc. Als de goudoxidevorming en de oxidatie van de geadsorbeerde ringstructuur vermeden wordt door te scannen tot vóór het optreden van deze processen, dan zal reductiepiek I_k niet optreden of tot een minimum herleid worden. Dit verklaart de afwezigheid van proces I_k in curve 2.

In figuur 6.13 wordt het bewijs van correlatie tussen oxidatieproces III_a en reductieproces II_k geleverd door variëren van de eerste en tweede omkeerpotentialiaal volgens tabel 6.2. Curve 1 uit figuur 6.13 stelt de situatie voor bij cycliseren in het potentiaalgebied van -0,55 tot 0,6 V vs VKE, na cycliseren in het volledige potentiaalbereik gedurende een honderdtal scans.



Figuur 6.13: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $6,10 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing met verschillende combinaties van de omkeerpotentialen. De parameterinstellingen voor iedere curve worden in tabel 6.2 voorgesteld. Curve 2 is de eerste scan opgenomen na curve 1, curve 3 is de scan opgenomen na curve 2.

Tabel 6.2: Start- en omkeerpotentiaal horende bij de curven uit figuur 6.13.

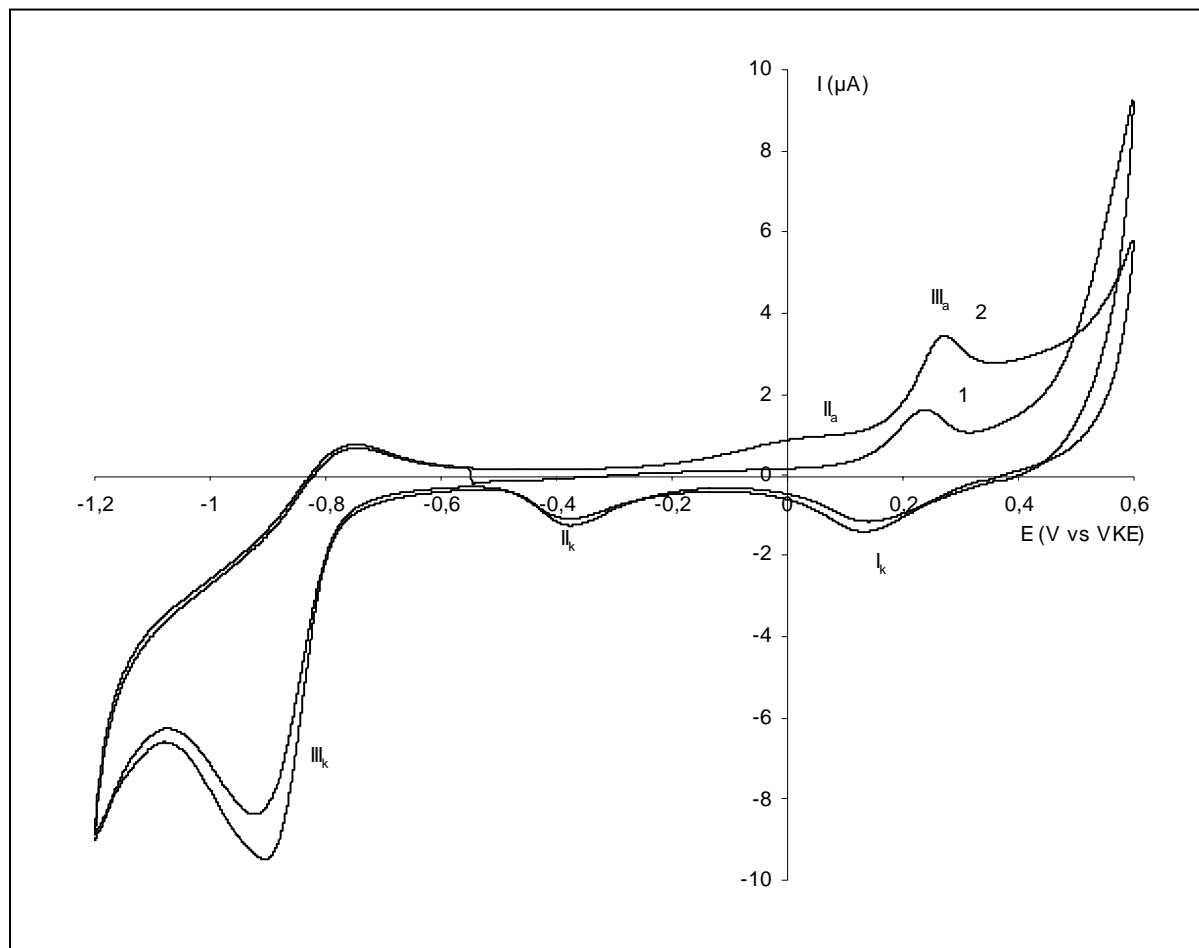
	curve (1)	curve (2)	curve (3)	curve (4)
startpotentiaal (V vs VKE)	0	0	0	0
eerste omkeerpotentiaal (V vs VKE)	0,36	0,36	0,36	-0,55
tweede omkeerpotentiaal (V vs VKE)	-0,55	0	0	0

Zowel oxidatieproces III_a als reductieproces II_k worden in curve 1 van figuur 6.13 waargenomen. De lading horende bij elk van deze processen is quasi gelijk. Na opname van curve 1 werd de tweede omkeerpotentiaal aangepast en werd gescand tussen 0 en 0,36 V vs VKE (curve 2). Het potentiaalgebied waarin reductiepiek II_k optreedt, werd door deze aanpassing niet meer doorlopen. Na opname van curve 2 werden de grenzen niet aangepast en werd verder gecycliseerd met opname van curve 3. Enkel in curve 2 wordt oxidatieproces III_a waargenomen, in de scans erna, zoals curve 3, treedt het oxidatieproces niet meer op. Dit fenomeen kan verklaard worden door het feit dat op het einde van de opname van curve 1, het oppervlak zich in een gereduceerde toestand bevindt doordat het zopas het potentiaalgebied, waar reductiepiek II_k optreedt, doorlopen heeft. In de daaropvolgende scan zal oxidatieproces III_a nog optreden om vanaf de scan erna te verdwijnen, omdat het elektrodeoppervlak in de voorgaande scan niet meer in een gereduceerde toestand wordt gebracht. Een analoog gedrag wordt vastgesteld voor reductieproces II_k . Na opname van een curve analoog aan curve 1 wordt curve 4 opgenomen en zoals blijkt uit figuur 6.13 treedt reductieproces II_k niet op. Oorzaak hiervan is het feit dat op het einde van curve 1 het oppervlak zich reeds in een gereduceerde toestand bevindt. Reductieproces II_k zal niet meer optreden in de daaropvolgende scans die een beperkter potentiaalgebied omvatten.

In figuur 6.14 wordt het verband tussen oxidatieproces II_a en reductieproces III_k weergegeven. De stroompotentiaalcurve die curve 1 uit figuur 6.14 voorafgaat is curve 4 uit figuur 6.13 waarbij gecycliseerd wordt tussen -0,55 en 0 V vs VKE. Curve 2 uit figuur 6.14 is de scan die volgt na opname van curve 1 uit dezelfde figuur.

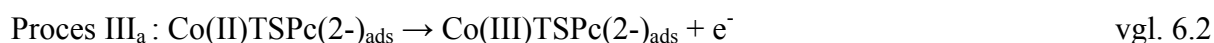
Voor curve 1 uit figuur 6.14 werd als startpotentiaal -0,55 V, als eerste omkeerpotentiaal 0,60 V en als tweede omkeerpotentiaal -1,2 V vs VKE gekozen. In de eerste curve is oxidatieproces II_a afwezig, terwijl vanaf de tweede scan het oxidatieproces wel optreedt. Het is bijgevolg enkel na doorlopen van het potentiaalgebied van reductieproces III_k dat het

oxidatieproces kan optreden. Het verband tussen oxidatieproces II_a en reductieproces III_k is hiermee aangetoond. Een concrete verklaring van de processen volgt in de volgende paragrafen.



Figuur 6.14: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 6,10 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing. Curve 1 is de scan opgenomen na opname van curve 4 uit figuur 6.13. Curve 2 is de daaropvolgende scan.

Literatuurgegevens [10], gecombineerd met de kennis van de experimenteel waargenomen verbanden, laten toe reductieproces II_k en oxidatieproces III_a te beschrijven als het Co(III)_{ads}/Co(II)_{ads} redoxkoppel (vergelijking 6.1 en 6.2). De ladingen van de redoxcomplexen in hun geheel worden in onderstaande vergelijkingen weggelaten. Het redoxsysteem vertoont een irreversibel gedrag in de omstandigheden van dit onderzoek. Voor hetzelfde redoxkoppel werd in de literatuur reeds een reversibel gedrag waargenomen, maar bestudeerd in een ander solvent, in waterig milieu bij een andere pH of een ander type ftalocyanine [10,136-137].

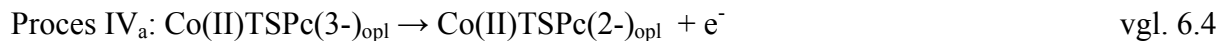
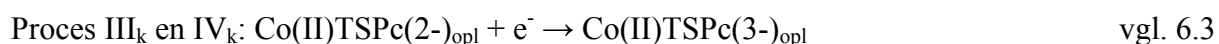


Bij scan 38, de toestand van maximale adsorptie, is de lading voor de pieken III_a, I_k en II_k, geassocieerd met geadsorbeerd CoTSPc, gelijk aan $3,9 \pm 0,3 \mu\text{C}$. Wetende dat de lading van één elektron gelijk is aan $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ kan berekend worden dat circa $2,44 \times 10^{13}$ elektronen uitgewisseld worden voor elk van de pieken. Voor elke afgezette molecule CoTSPc wordt in elke piek één elektron uitgewisseld, dus ongeveer $2,44 \times 10^{13}$ moleculen CoTSPc worden op het goudoppervlak afgezet. Rekening houdend met de oppervlakte van de goudelektrode geeft dat $1,21 \times 10^{15}$ moleculen CoTSPc per cm^2 of $2,01 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Hieruit kan berekend worden dat één CoTSPc-molecule een contactoppervlakte van $0,083 \text{ nm}^2$ heeft. Uit de literatuur vindt men echter dat één molecule tetrasulfoftalocyanine een oppervlakte heeft van $1,20\text{-}2,00 \text{ nm}^2$ [138] wanneer de molecule in octopus configuratie (vlak) op het oppervlak is afgezet. Met behulp van Density Functional Theory (DFT) berekeningen, meer bepaald met de B3LYP functionaal, uitgevoerd in samenwerking met onderzoekers uit de groep Kwantumchemie van de Universiteit Gent, kon de oppervlakte van één CoTSPc-molecule geschat worden op ongeveer $1,45 \text{ nm}^2$. Een voor de hand liggende verklaring is de afzetting van meerdere lagen boven elkaar. Dit werd reeds in de literatuur beschreven [139-140]. Ook een niet vlakke (loodrecht en/of schuin) oriëntatie van de CoTSPc-moleculen behoort tot mogelijkheden van de wijze van adsorptie.

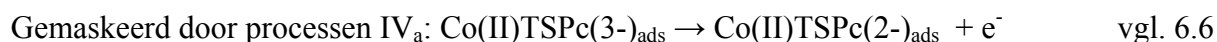
De hypothese die in dit werk wordt voorgesteld, is dat het goudoppervlak bij het keerpunt kan beschouwd worden als bedekt met een ongeordend kluwen van CoTSPc-moleculen. De ladingen horende bij de processen III_a, I_k en II_k nemen bij het keerpunt een constante waarde aan, corresponderend met een maximale adsorptie. Wanneer de CoTSPc lagen gevormd worden, zullen vlak, schuin en loodrecht georiënteerde moleculen worden afgezet. Vanuit thermodynamisch oogpunt is de meest stabiele toestand die van een columnaire pakking, waarbij alle moleculen vlak georiënteerd zijn en parallel bovenop elkaar gestapeld zijn op het goudoppervlak. Wegens de planaire structuur van de CoTSPc-moleculen is een $\pi\text{-}\pi$ interactie tussen de verschillende CoTSPc-moleculen mogelijk, die de columnaire aggregaten stabiliseert [141]. Van zodra de afzetting haar maximale waarde bereikt (scan 38), zal een transitie plaatsgrijpen van een ongeordend kluwen naar een meer geordende, columnaire structuur. De lading horende bij piek II_k neemt hierbij in geringe mate af, alsook de lading

horende bij piek III_a, oorzaak hiervan is wellicht de reorganisatie van de geadsorbeerde lagen en het deels vrijstellen van CoTSPc-moleculen.

Proces IV_k kan met behulp van deze hypothese verklaard worden als zijnde een ringreductie van CoTSPc uit oplossing op een Co(II)TSPc/ongeordend gemodificeerde goudelektrode. De overgang van een ongeordende naar een geordende structuur verklaart ook de afname van piek IV_k na scan 38. Proces III_k komt na scan 38 overeen met een ringreductie van CoTSPc uit oplossing op een Co(II)TSPc/geordend gemodificeerde goudelektrode. Dit verklaart de toename van proces III_k na het keerpunt. Op basis van dezelfde hypothese kan proces IV_a als een ringoxidatie van Co(II)TSPc_{opl} op ongeordend/CoTSPc verklaard worden. Vandaar de samenhang tussen dit proces en de ringreductie IV_k. De ringreductie en -oxidatie van CoTSPc uit oplossing wordt voorgesteld in vergelijking 6.3 en 6.4. Tijdens proces IV_k gebeurt de reductie op een ongeordend gemodificeerd goudoppervlak, tijdens proces III_k (na het keerpunt) op een geordend gemodificeerd goudoppervlak. Proces IV_a grijpt plaats op een ongeordend gemodificeerd goudoppervlak.



De ringreductie en de daarbij horende ringoxidatie van geadsorbeerd CoTSPc zijn niet zichtbaar in de figuren 6.6 tot 6.10, maar wel in figuur 6.11 waar gecycliseerd wordt in een blanco pH 12 bufferoplossing. De reacties voor deze ringreductie en -oxidatie worden in vergelijking 6.5 en 6.6 voorgesteld. Deze redoxtransities zijn telkens de eerste stap in het katalytisch proces waarbij CoTSPc uit oplossing het reagens is.



Oxidatiegolf II_a kan toegeschreven worden aan de ringoxidatie van tijdens III_k gereduceerd CoTSPc uit oplossing op een Co(II)_{ads} geadsorbeerde laag en kan door vergelijking 6.4 worden voorgesteld. Deze hypothese wordt ondersteund door het feit dat bij ongeveer dezelfde potentiaal H₂TSPc geoxideerd wordt (ringoxidatie, zie figuur 6.2). Tevens valt proces II_a weg wanneer de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing gebracht wordt (reactie van deeltje uit oplossing, zie figuur 6.11). In figuur 6.14 werd

aangetoond dat slechts na doorlopen van reductieproces III_k het oxidatieproces II_a optreedt. De stroom geassocieerd met de ringoxidatie van $Co(II)TSPc$ uit oplossing neemt toe gedurende de eerste scans, om rond het keerpunt een terugval te kennen en om ten slotte in geringe mate terug toe te nemen tot een min of meer stabiele waarde bereikt is. De terugval rond het keerpunt is te wijten aan het feit dat een deel van de geadsorbeerde $CoTSPc$ -moleculen bij het keerpunt terug wordt vrijgesteld.

Proces V_a werd in een voorafgaande paragraaf toegeschreven aan de katalytische oxidatie van een component uit oplossing. Ook het feit dat de piek niet optreedt wanneer de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 oplossing gebracht wordt, bevestigt dit vermoeden. Oxidatieproces V_a treedt pas op na het keerpunt en het bereiken van een geordende toestand van de geadsorbeerde $CoTSPc$ -moleculen. Op basis hiervan kan gesteld worden dat oxidatie V_a een ringoxidatie is van een component uit oplossing op een $Co(III)TSPc$ /geordend gemodificeerde goudelektrode. Reductieproces V_k is de reductie van het product gevormd tijdens het oxidatieproces V_a . Aan deze piek wordt verder geen aandacht besteed.

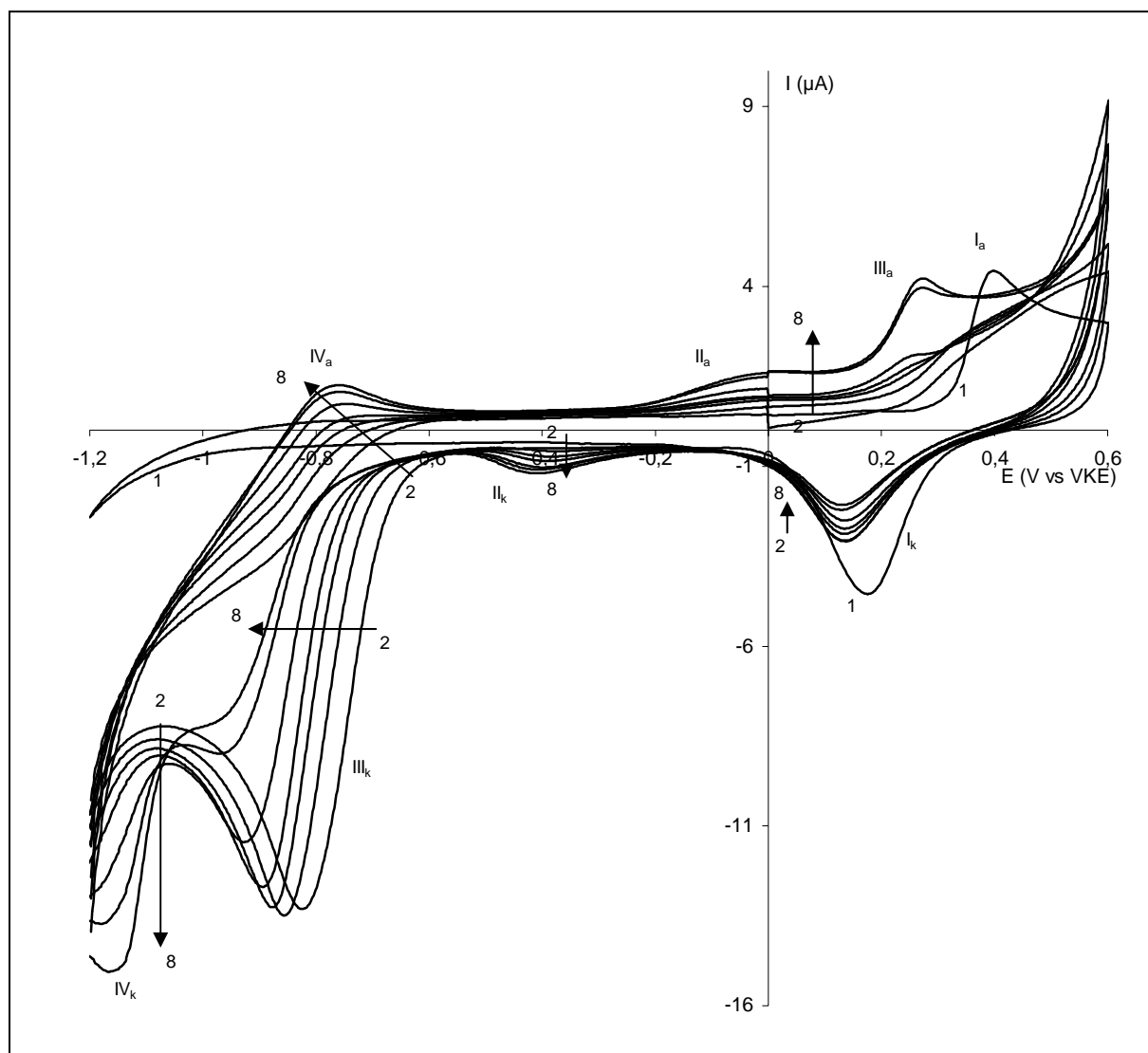
6.3.3 Experimenten met verschillende $CoTSPc$ -concentraties

In deze paragraaf wordt onderzocht of de concentratie van $CoTSPc$ in oplossing al dan niet een invloed heeft op het in 6.3.1 bestudeerde elektrochemisch gedrag van een goudelektrode in een $CoTSPc$ -oplossing. In vorige hoofdstukdelen werd de afzetting vanuit een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ $CoTSPc$ bevattende pH 12 bufferoplossing op een goudoppervlak uitvoerig besproken en werden alle waargenomen processen verklaard. In dit hoofdstukdeel wordt het voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een $8,07$; $4,04$ en $2,02 \text{ mmol L}^{-1}$ $CoTSPc$ bevattende bufferoplossing bestudeerd.

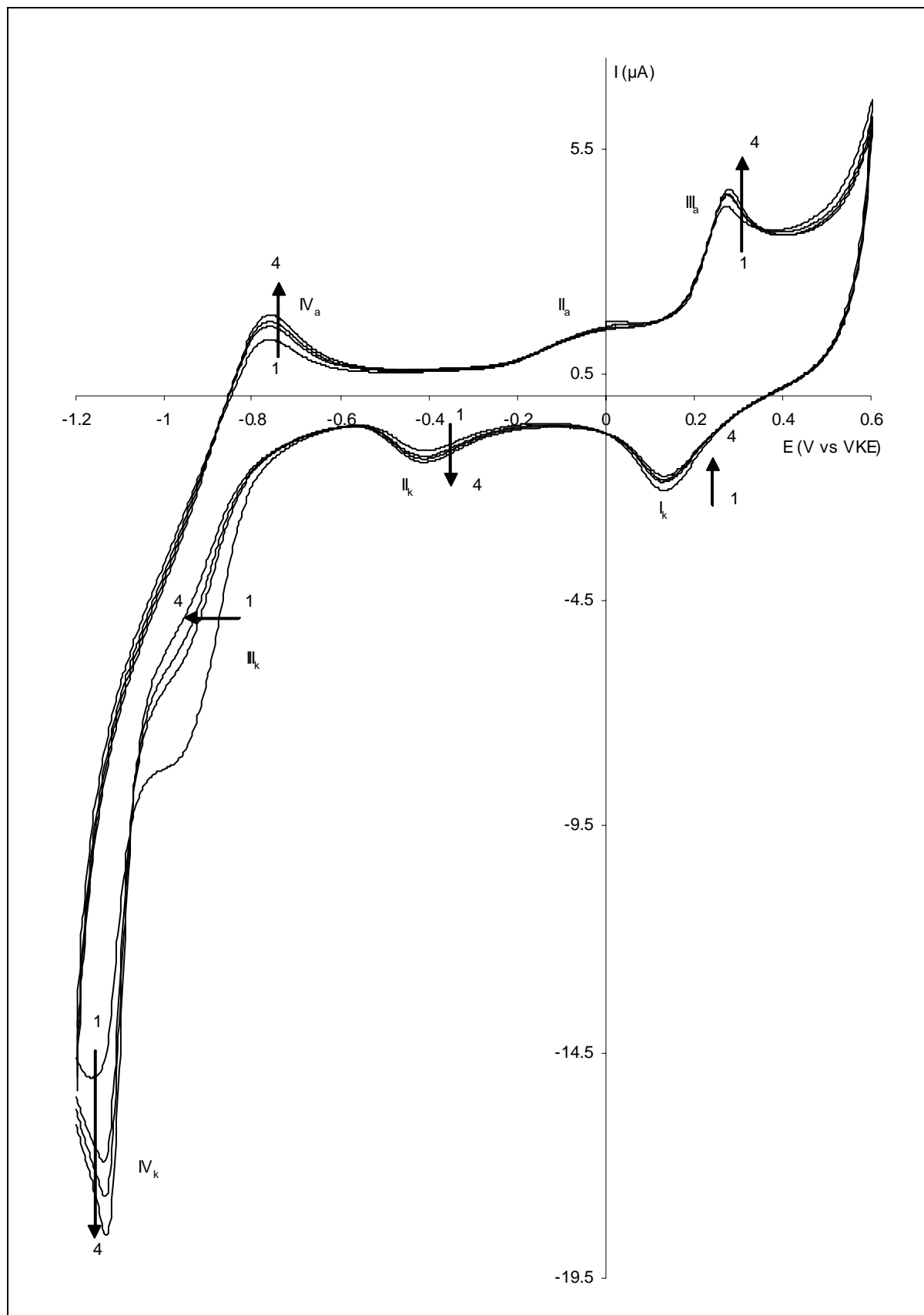
De keuze van de onderzochte concentraties is enerzijds gebaseerd op het feit dat bij hogere concentraties dan $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $CoTSPc$ trimeren en tetrameren kunnen gevormd worden, waardoor de oplosbaarheid van de ftalocyanine-monomeren sterk afneemt [22]. Anderzijds worden concentraties kleiner dan 2 mmol L^{-1} $CoTSPc$ niet onderzocht daar, zoals verder zal blijken, de afzetting veel langer duurt.

6.3.3.1 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing

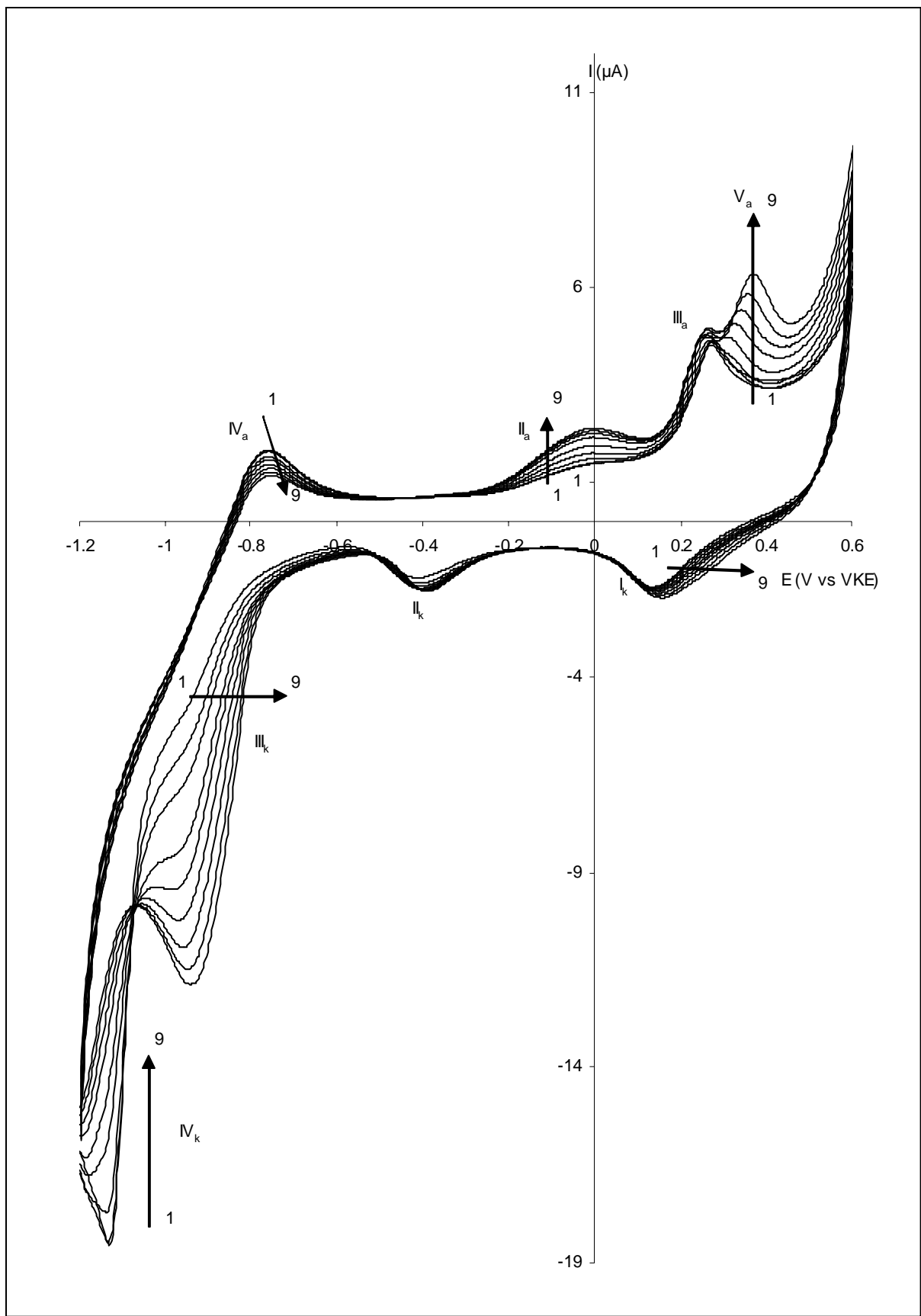
In deze paragraaf wordt een analoge experimentenreeks (zie hoofdstukdeel 6.3.1) uitgevoerd als bij 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc in oplossing. Er wordt echter met een grotere CoTSPc-concentratie gewerkt, namelijk 8,07 mmol L⁻¹. In figuur 6.15 worden enkele van de eerste tien scans voorgesteld, in figuur 6.16 enkele opnamen tussen scans 10 en 20 en ten slotte in figuur 6.17 enkele opnamen tussen scans 20 en 100. De gehanteerde parameterinstellingen bij de opname van de cyclische voltammogrammen zijn dezelfde als in het geval van een 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende bufferoplossing en worden weergegeven in tabel 5.2.



Figuur 6.15: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing (2-8). Curven 2 tot en met 8 stellen respectievelijk scans 1, 2, 3, 4, 6, 8 en 10 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 6.16: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing. Curven 1 tot en met 4 stellen respectievelijk scans 10, 14, 16 en 20 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 6.17: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing. Curven 1 tot en met 9 stellen respectievelijk scans 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Analoog aan de figuren uit de paragraaf aangaande een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing worden identieke oxidatie- en reductieprocessen waargenomen en deze kunnen op dezelfde manier verklaard worden als in het geval van $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc. Het is dan ook volkomen verklaarbaar dat voor de reacties van deeltjes uit oplossing de piekstromen grotere waarden aannemen wanneer $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc wordt aangewend.

Het enige verschil van fundamentele aard ligt niet onverwacht bij het feit dat het keerpunt, het punt van maximale adsorptie, voor een concentratie van $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bij scan 20 ligt in plaats van bij scan 38 voor een concentratie van $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$. Het duurt bij een grotere CoTSPc-concentratie bijgevolg minder lang om een maximale adsorptietoestand te bereiken. Aangezien eerder werd aangetoond dat de afzetting tot het keerpunt relatief snel verloopt is het logisch dat voor een hogere CoTSPc-concentratie dit keerpunt sneller wordt bereikt daar per tijdseenheid meer kan aangevoerd en dus ook afgezet worden.

Zoals het geval was bij $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc, wordt een afname van piek I_a en I_k waargenomen gedurende de eerste twintig scans. Piek I_k is bij de keerpuntscan ook hier te wijten aan zowel de ringreductie van $\text{Co(III)TSPc}_{\text{ads}}$ als de reductie van de gevormde goudoxiden. Piek II_k stemt overeen met de reductie van $\text{Co(III)TSPc}_{\text{ads}}$ met vorming van $\text{Co(II)TSPc}_{\text{ads}}$, proces III_a stelt de oxidatie van de laatstgenoemde voor. Analoge berekeningen kunnen uitgevoerd worden om de bedekkingsgraad van CoTSPc op het goudoppervlak te bepalen. De lading voor zowel proces III_a als II_k is gelijk aan $3,6 \pm 0,3 \mu\text{C}$. De lading horende bij proces I_k stemt bij het keerpunt ditmaal overeen met $4,5 \mu\text{C}$. Er blijkt dus $0,9 \mu\text{C}$ van proces I_k (lading bij scan 1 is $15,0 \mu\text{C}$) verantwoordelijk te zijn voor de reductie van de tijdens oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden, wat aanleiding geeft tot een bedekkingsgraad van 94 %, wat vergelijkbaar is met de waarden bekomen in een $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing.

6.3.3.2 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 4,04 en 2,02 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing

Analoog aan de vorige concentratiestudies werden achtereenvolgende stroompotentiaalcurven opgenomen bij cycliseren gedurende honderd scans van een goudelektrode in een 4,04 en 2,02 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. De parameterinstellingen zijn eveneens dezelfde en terug te vinden in tabel 5.2.

Dezelfde oxidatie- en reductieprocessen als in het geval van 8,07 en 6,06 mmol L⁻¹ CoTSPc worden waargenomen in het geval van een 4,04 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. Ditmaal ligt het keerpunt echter bij scan 55. Op basis hiervan kan opnieuw besloten worden dat het punt van maximale adsorptie sneller wordt bereikt bij een grotere CoTSPc-concentratie in oplossing.

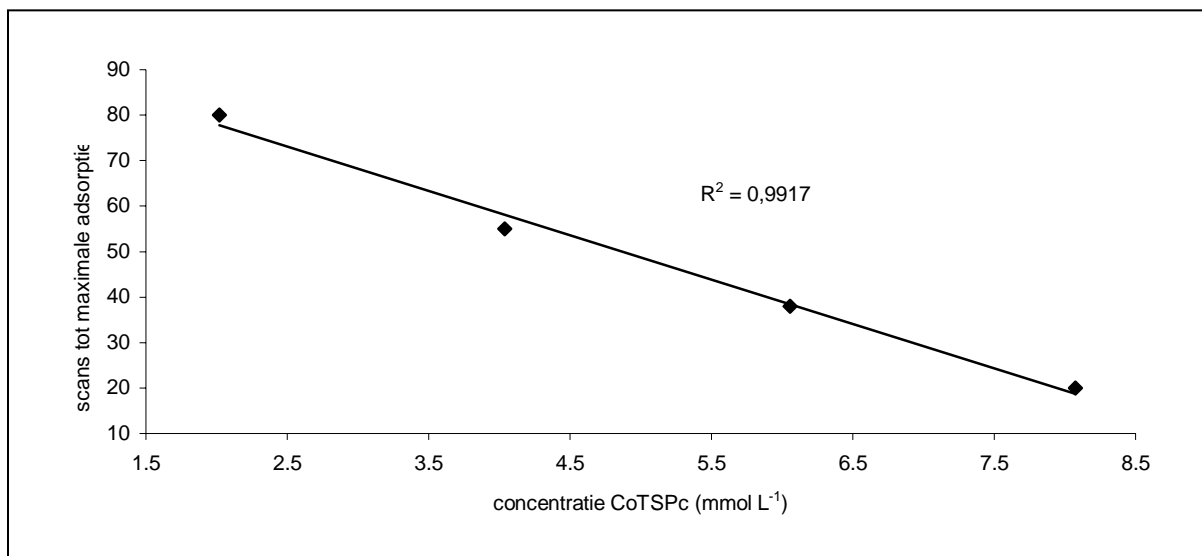
Analoog aan de andere concentratiestudies kan met behulp van de waarde voor de lading horende bij de adsorptieprocessen de bedekkingsgraad bij het keerpunt berekend worden. Bij scan 55, het punt van maximale adsorptie, is de lading horende bij de Co(III)/Co(II) adsorptieprocessen gelijk aan 3,6 μC, terwijl de lading van reductieproces I_k gelijk is aan 4,8 μC. In dit geval is 1,2 μC de bijdrage die hoort bij de reductie van de gevormde goudoxiden en -hydroxiden. De piek in het cyclisch voltammogram opgenomen in de blanco pH 12 bufferoplossing heeft voor de lading een waarde van 16,5 μC. Hieruit volgt dat een bedekkingsgraad van 92,7 % berekend kan worden.

Voor een concentratie van 2,02 mmol L⁻¹ CoTSPc gelden dezelfde besluiten als voor de andere bestudeerde concentraties met dit verschil dat het keerpunt bereikt wordt bij scan 80. In dit geval kan een bedekkingsgraad van 92,9 % berekend worden op basis van de data bekomen bij het keerpunt.

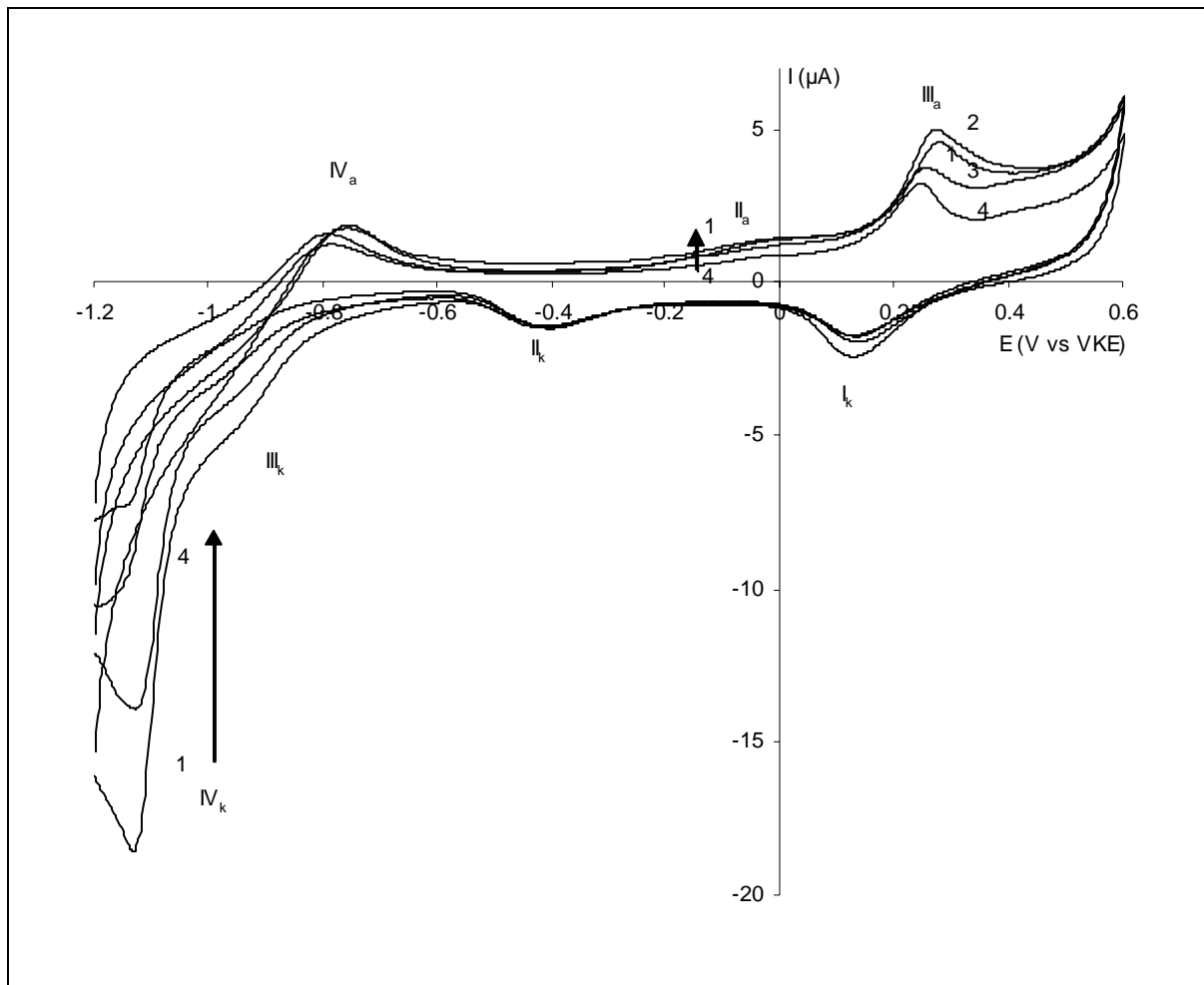
6.3.3.3 Vergelijkende studie van de keerpuntscans

In het licht van de uitgevoerde concentratiestudies is het plausibel aan te nemen dat de tijd nodig om een toestand van maximale adsorptie te bereiken, sterk afhankelijk is van de concentratie van CoTSPc in de pH 12 bufferoplossing. Voor een concentratie van 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc komt de scan van maximale adsorptie overeen met scan 20, voor een concentratie van 6,06 mmol L⁻¹ is dat scan 38, voor 4,04 mmol L⁻¹ scan 55 en voor 2,02 mmol L⁻¹ scan 80. Er kan aangenomen worden dat het aantal CoTSPc moleculen aan eenzelfde grensvlak vier keer lager ligt voor 2,02 mmol L⁻¹ CoTSPc ten opzichte van 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc en daardoor zal het afzettingsproces langer duren voor 2,02 mmol L⁻¹ dan het geval is voor 8,07 mmol L⁻¹.

In figuur 6.18 wordt het verband tussen het aantal scans nodig om het keerpunt, het punt van maximale adsorptie, te bereiken en de concentratie van CoTSPc in oplossing voorgesteld. Een lineair verband wordt waargenomen. Het is echter niet zo dat bij een tweemaal grotere concentratie de adsorptie tweemaal zo snel gaat. Andere, in dit onderzoek niet achterhaalde, factoren, mogelijk geassocieerd met de opbouw van de laag hebben blijkbaar een invloed op het adsorptieproces. In figuur 6.19 wordt voor iedere CoTSPc-concentratie de keerpuntscan voorgesteld.



Figuur 6.18: Verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de CoTSPc-concentratie.



Figuur 6.19: Cyclische voltammogrammen samengaan met het onderstelde keerpunt. Scan 20 voor $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ (1), scan 38 voor $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ (2), scan 55 voor $4,04 \text{ mmol L}^{-1}$ (3) en scan 80 voor $2,02 \text{ mmol L}^{-1}$ (4) CoTSPc. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Op basis van figuur 6.19 kan afgeleid worden dat voor elke CoTSPc-concentratie bij het keerpunt zowel de reductieprocessen I_k als II_k aanleiding geven tot ongeveer eenzelfde waarde voor het oppervlak onder de piek (lading). In onderstaande tabel 6.3 zijn de experimenteel bepaalde waarden terug te vinden van beide processen, alsook voor het oxidatieproces III_a . Deze drie processen werden in een vroegere paragraaf toegeschreven aan adsorptiefenomenen. De processen II_k en III_a stemmen overeen met het $\text{Co(III)}_{\text{ads}}/\text{Co(II)}_{\text{ads}}$ redoxkoppel. In de volgende paragraaf worden enkel de adsorptieprocessen bestudeerd.

Tabel 6.3 bevestigt dat voor iedere CoTSPc-concentratie bij het keerpunt de lading horende bij de reductiepiek II_k ($\text{Co(III)}_{\text{ads}}/\text{Co(II)}_{\text{ads}}$) nagenoeg dezelfde is, met een gemiddelde van $3,8 \mu\text{C} \pm 0,2 \mu\text{C}$. De keerpuntscans stellen de situatie voor bij een maximale adsorptie,

vandaar dat een gelijke waarde voor de lading voor iedere concentratie bij het keerpunt bekomen wordt.

Tabel 6.3: Ladingen onder de stroompieken voor het oxidatieproces bij 0,27 V vs VKE (III_a) en voor de reductieprocessen bij 0,14 V (I_k) en -0,41 V (II_k) vs VKE, voor elke onderzochte CoTSPc-concentratie bij het keerpunt.

CoTSPc-concentratie (mmol L ⁻¹)	2,02	4,04	6,06	8,07
lading oxidatiepiek III_a (μC)	3,7	3,2	4,1	3,6
lading reductiepiek I_k (μC)	5,0	4,8	4,9	4,5
lading reductiepiek II_k (μC)	3,9	3,6	3,9	3,6

Voor reductieproces I_k wordt eveneens een vrijwel constante waarde voor de lading bekomen, namelijk $4,8 \mu\text{C} \pm 0,2 \mu\text{C}$. Deze waarde is groter in vergelijking met de lading van processen II_k en III_a daar proces I_k zowel de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPc als de reductie van de resterende hoeveelheid gevormde goudoxiden en -hydroxiden voorstelt. Deze stabiele waarde is te wijten aan het feit dat het gaat om adsorptieprocessen en een maximum adsorptie bereikt wordt bij het keerpunt. De ladingen geassocieerd met oxidatieproces III_a (Co(III)_{ads}/Co(II)_{ads}) hebben een gemiddelde waarde van $3,7 \mu\text{C} \pm 0,4 \mu\text{C}$. De afwijking op de lading is groter dan voor het reductieproces II_k doordat de invloed van mogelijke oxidatiereacties van goud, bij potentialen waarbij proces III_a optreedt, niet te verwaarlozen is.

Om een gemiddelde bedekkingsgraad te berekenen uit bovenstaande gegevens worden de waarden voor de lading van pieken II_k en I_k gebruikt. Een lading van $3,8 \mu\text{C}$ geeft, rekening houdend met de oppervlakte van de elektrode, een bezetting van $1,97 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Tevens blijkt $1,05 \mu\text{C}$ van reductieproces I_k de bijdrage van vrij goud te leveren. De lading van reductiepiek I_k heeft in de blanco pH 12 oplossing een gemiddelde waarde van $15,2 \mu\text{C}$. Op basis hiervan kan een gemiddelde CoTSPc bedekkingsgraad van 93,1 % berekend worden.

Uit de bekomen resultaten kan, zoals verwacht, besloten worden dat binnen het bestudeerde concentratiegebied de afzetting globaal het snelst plaatsgrijpt bij de grootste CoTSPc-concentratie, namelijk $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$. Het is om deze reden dat in het verdere werk voor ieder

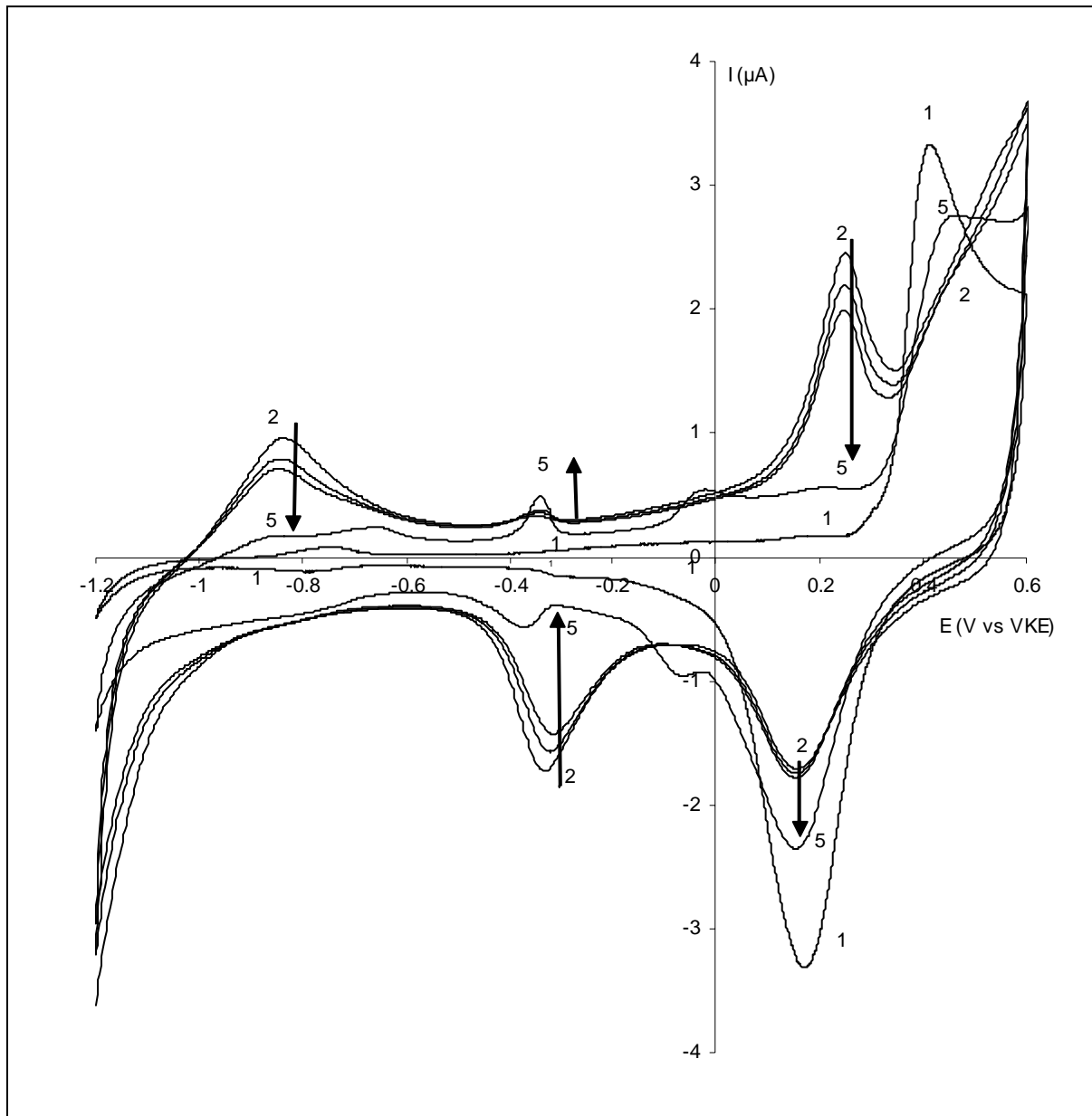
experiment voor de afzetting uitgegaan wordt van een ongeveer 8 mmol L^{-1} CoTSPc-oplossing. Om een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode te bekomen, wordt, in dit werk, een blanco goudelektrode gedurende honderd scans gecycliseerd in een 8 mmol L^{-1} CoTSPc-oplossing. Na twintig scans is het punt van maximale adsorptie reeds bereikt, maar is de laag opgebouwd uit ongeordende CoTSPc-moleculen. Vandaar dat de voorkeur gegeven wordt aan honderd scans cycliseren waardoor een beter gedefinieerde en geordende gemodificeerde goudelektrode bekomen wordt.

6.3.4 Stabiliteit en gedrag van een CoTSPc gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing

Met behulp van figuur 6.11 kon worden aangetoond dat de adsorptieprocessen III_a , II_k en I_k ook optreden wanneer een gemodificeerde goudelektrode terug in een blanco bufferoplossing wordt gebracht en gecycliseerd. Om de stabiliteit na te gaan van een gemodificeerde elektrode in de blanco pH 12 bufferoplossing werd gedurende lange tijd gecycliseerd in dit milieu. Scan 20, 40, 60 en 960, opgenomen in de bufferoplossing, worden in figuur 6.20 voorgesteld. De gehanteerde parameterinstellingen bij de opname van de cyclische voltammogrammen worden in tabel 5.2 weergegeven.

Een belangrijk aspect van figuur 6.20 is het feit dat de stroompotentiaalcurven evolueren in functie van het scannummer. Enkele pieken nemen toe, andere nemen af. Dit laatste fenomeen zou in de eerste plaats kunnen wijzen op een afbouw van de afgezette CoTSPc-laag. Zoals zal blijken uit de spectroscopische metingen, voorgesteld in een verder stadium van dit werk, is na 960 scans nog steeds CoTSPc op het goudoppervlak aanwezig. Door het contact met de bufferoplossing gaat blijkbaar slechts een relatief kleine fractie van het afgezet materiaal in oplossing. Dit indachtig kan er geen sprake zijn van een aanzienlijke of volledige afbouw van de afgezette film. Een mogelijke reden voor de waargenomen afname van de stroomsignalen in figuur 6.20 kan gezocht worden in het feit dat tijdens het cycliseren de goudatoomconcentratie zal toenemen op die plaatsen waar vrije goudsites zitten. Deze toename kan veranderingen in het stroompotentiaalgedrag teweeg brengen. Het is namelijk zo dat na de afzetting een deel van het goud niet bedekt is door CoTSPc-moleculen (circa 7 %).

In figuur 5.6 werd aangetoond dat in het premonolaaggebied pieken aanwezig zijn die toegeschreven kunnen worden aan de oxidatie van adatomen en de reductie van de gevormde goudhydroxiden. Er werd tevens vastgesteld dat de concentratie aan adatomen en de piekstromen van de bijhorende processen toenemen bij cycliseren in een potentiaalgebied van 0,6 tot -1,2 V vs VKE.



Figuur 6.20: Cyclische voltammogram van een blanco goudelektrode opgenomen in een pH 12 bufferoplossing (1) en cyclische voltammogrammen van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode, na afzetting gedurende honderd scans in een 8,08 mmol L⁻¹ CoTSPc-oplossing, opgenomen in een pH 12 bufferoplossing (2-5). Curven 2 tot en met 5 stellen respectievelijk scans 20, 40, 60 en 960 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Het is duidelijk dat curve 5 uit figuur 6.20 een aantal gelijkenissen vertoont met de curve uit figuur 5.6. De redoxprocessen gelegen bij -0,33 en 0,04 V vs VKE komen tevoorschijn na lange tijd cycliseren van een gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing. Deze processen zijn ook hier toe te schrijven aan de aanwezigheid van goudadatomen.

Een eigenschap van adatomen is het kunnen fungeren als mediator in een elektrokatalytische oxidatie van een bepaalde component [120,128]. Oxidatie- en reductieprocessen van adatomen vertonen een reversibel gedrag, een geschikte eigenschap om als elektrokatalysator op te treden. In het geval van figuur 5.6 gaat het over een 100 % vrij goudoppervlak, waarbij de piekgrootte van de adatoomprocessen na lange tijd cycliseren volledig bepaald wordt door de concentratie van de adatomen. In figuur 6.20 zijn de stromen geassocieerd met de adatoomprocessen vrijwel even hoog als in figuur 5.6. In figuur 6.20 echter, is na de afzetting gemiddeld slechts 6,9 % van het goudoppervlak vrij (gemiddelde bedekkingsgraad van de afzetting is 93,1 %). Om de even grote stromen te verklaren dient te worden aangenomen dat een bijkomend proces hiervoor verantwoordelijk is. Als hypothese wordt gesteld dat AuOH_{ads} , afkomstig van de oxidatie van adatomen in het anodisch proces (bij een potentiaal van ongeveer -0,4 V vs VKE), het afgezet CoTSPc elektrokatalytisch oxideert. Dit geeft aanleiding tot een extra stroombijdrage bij diezelfde potentiaal en hierbij wordt AuOH_{ads} opnieuw omgezet tot adatomen. De piekstromen worden enerzijds bepaald door de hoeveelheid afgezet CoTSPc maar ook door de hoeveelheid gevormde adatomen. Door de matige reproduceerbaarheid van het gedrag van de adatomen is het onmogelijk een rechtstreekse berekening te maken van de bedekkingsgraad na lange tijd cycliseren in de bufferoplossing. Toch kan onrechtstreeks een bedekkingsgraad van de gemodificeerde elektrode berekend worden door de waarde voor de lading van reductiepiek I_k (reductie van gevormde goudoxiden en -hydroxiden) na lange tijd cycliseren in blanco bufferoplossing, te bekijken ten opzichte van de waarde voor de lading van de piek in een blanco pH 12 bufferoplossing vóór de afzetting in CoTSPc milieu. Uit verschillende experimentenreeksen kan vastgesteld worden dat na lange tijd cycliseren van een gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 oplossing ongeveer 30 % van de oorspronkelijke goudoxidereductiepiek overblijft en bijgevolg ongeveer 70 % van het goudoppervlak bedekt is met CoTSPc-moleculen. De nadruk dient gelegd op het feit dat dit een onrechtstreekse methode is om de bedekkingsgraad te berekenen. Wanneer in een verder stadium spectroscopische technieken gehanteerd worden, zal blijken dat een iets grotere bedekkingsgraad berekend kan worden.

Uit wat voorafgaat kan gesteld worden dat een fractie van het afgezet CoTSPc verloren gaat wanneer gedurende een lange tijd gecycliseerd wordt in een blanco bufferoplossing. Het is echter zo dat, uit het oogpunt van de toepassing van elektrokatalyse, geopteerd wordt om direct na de afzetting de oxidatie van de doelmolecule aan de gemodificeerde elektrode door te voeren. Daar de eigenschappen van een gemodificeerde elektrode slechts langzaam variëren met de tijd, verkiest men uit tijdswinst om een eventuele analyse via elektrokatalyse direct na de afzetting uit te voeren.

6.4 Bewijs van afzetting met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken

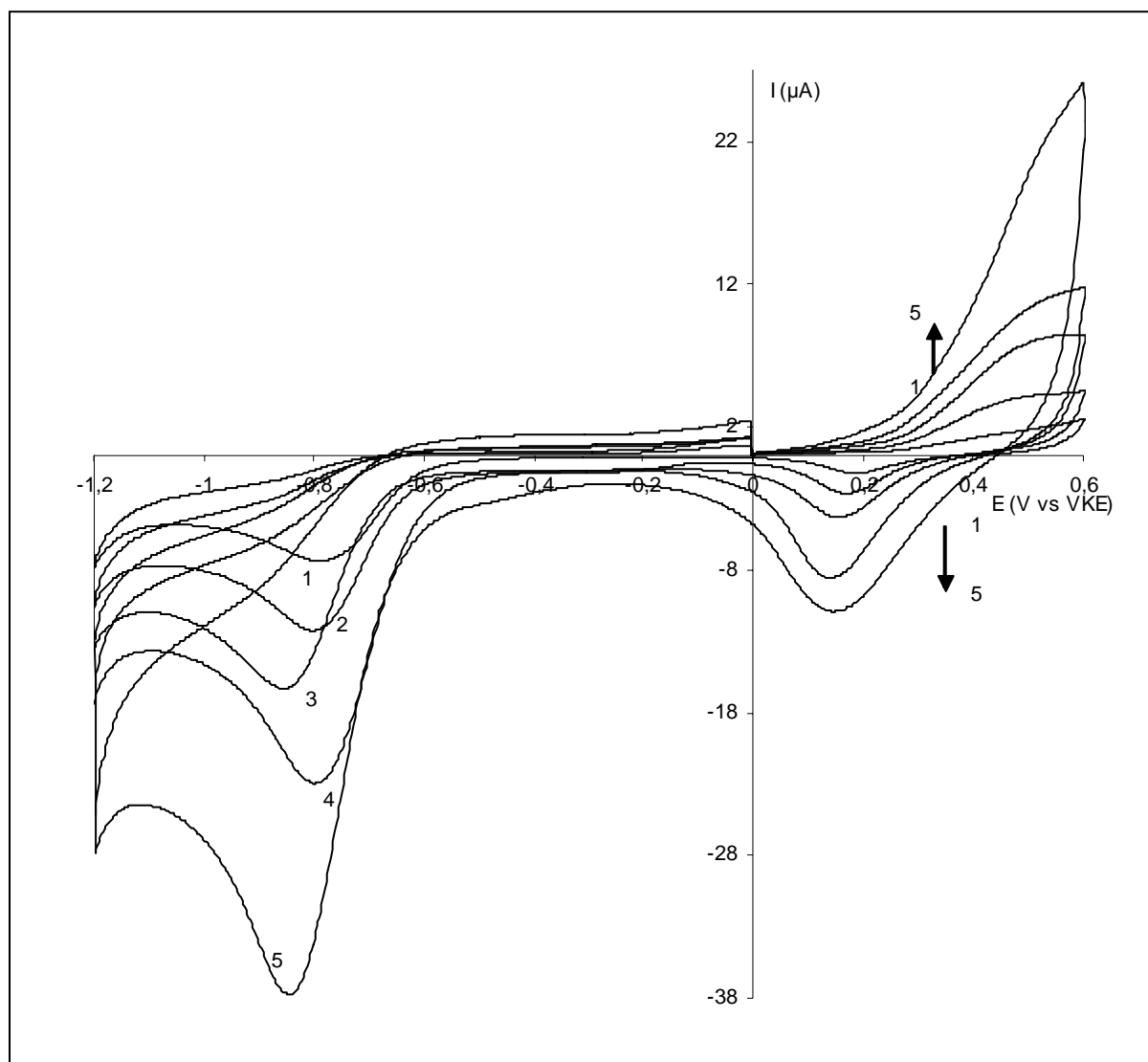
In vorige hoofdstukdelen werden sterke aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van adsorptieprocessen in het stroompotentialgedrag van een goud elektrode in een CoTSPc-oplossing. De toename van de piekstroom van sommige processen in functie van het scannummer is één ervan. Ook het voortbestaan van bepaalde processen wanneer de elektrode, na cycliseren in CoTSPc-oplossing, terug in een blanco pH 12 bufferoplossing wordt gebracht, wijst in die richting. In dit hoofdstukdeel wordt met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken gepoogd het bewijs van adsorptie te leveren.

6.4.1 Elektrochemische bewijsvoering

Zoals in hoofdstuk 3 theoretisch werd uiteengezet, is het verband tussen de stroom en de polarisatiesnelheid v verschillend voor een adsorptieproces en voor een proces met een deeltje uit oplossing als reagens. In vorige hoofdstukdelen werden de verschillende waargenomen oxidatie- en reductieprocessen toegeschreven aan adsorptiefenomenen of processen van deeltjes uit oplossing. Het bewijs hiervan kan geleverd worden met behulp van onderstaande studie betreffende de invloed van de polarisatiesnelheid. Wanneer de piekstroom in functie van de wortel van de polarisatiesnelheid wordt uitgezet en een lineair verband bekomen wordt, treedt een proces op waarbij het reagens een deeltje uit oplossing is. Uitzetten van de logaritme van de piekstroom in functie van de logaritme van de polarisatiesnelheid zal in dit

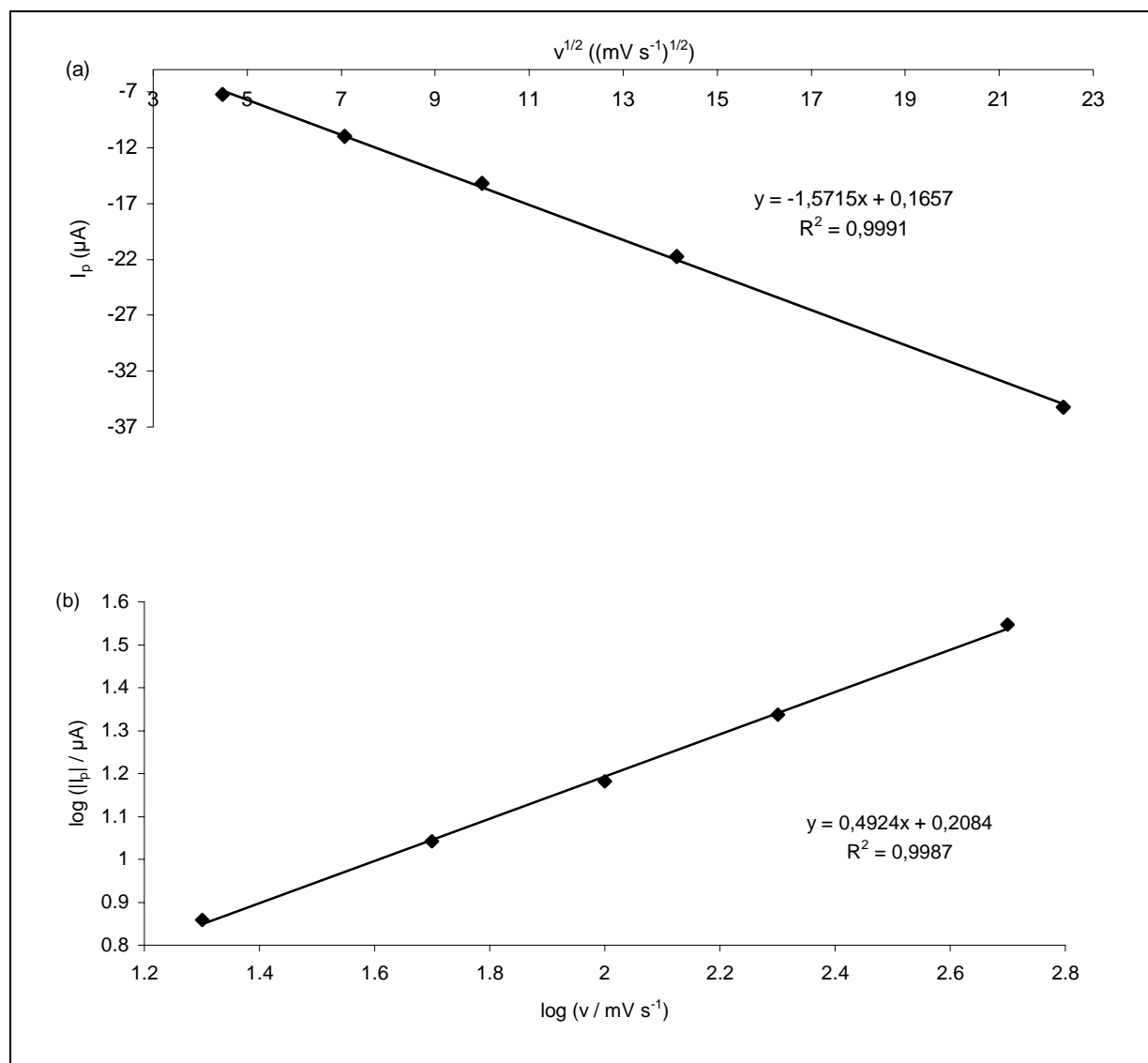
geval een helling met waarde 0,5 leveren. Wanneer men echter te maken heeft met een adsorptieproces dan zal een lineair verband optreden tussen de piekstroom en de polarisatiesnelheid en zal de log-log plot van beide grootheden een helling met waarde 1 opleveren.

Om de invloed van de polarisatiesnelheid te bestuderen, werd een goudelektrode gecycliseerd in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing bij verschillende polarisatiesnelheden. De eerste scans bij iedere polarisatiesnelheid worden in figuur 6.21 voorgesteld. De gehanteerde parameterinstellingen bij de opname van de cyclische voltammogrammen worden in tabel 5.2 voorgesteld.



Figuur 6.21: Cyclische voltammogrammen (eerste scans) opgenomen in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing bij verschillende polarisatiesnelheden: 20 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4) en 500 (5) mV s^{-1} . Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Reductiepiek III_k, gelegen bij ongeveer -0,80 V vs VKE, werd vóór het keerpunt verklaard als de ringreductie van CoTSPc uit oplossing op een blanco goudoppervlak. Het verband tussen de piekstroom van het reductieproces en de vierkantwortel uit de polarisatiesnelheid v wordt in figuur 6.22a voorgesteld, het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid in figuur 6.22b.



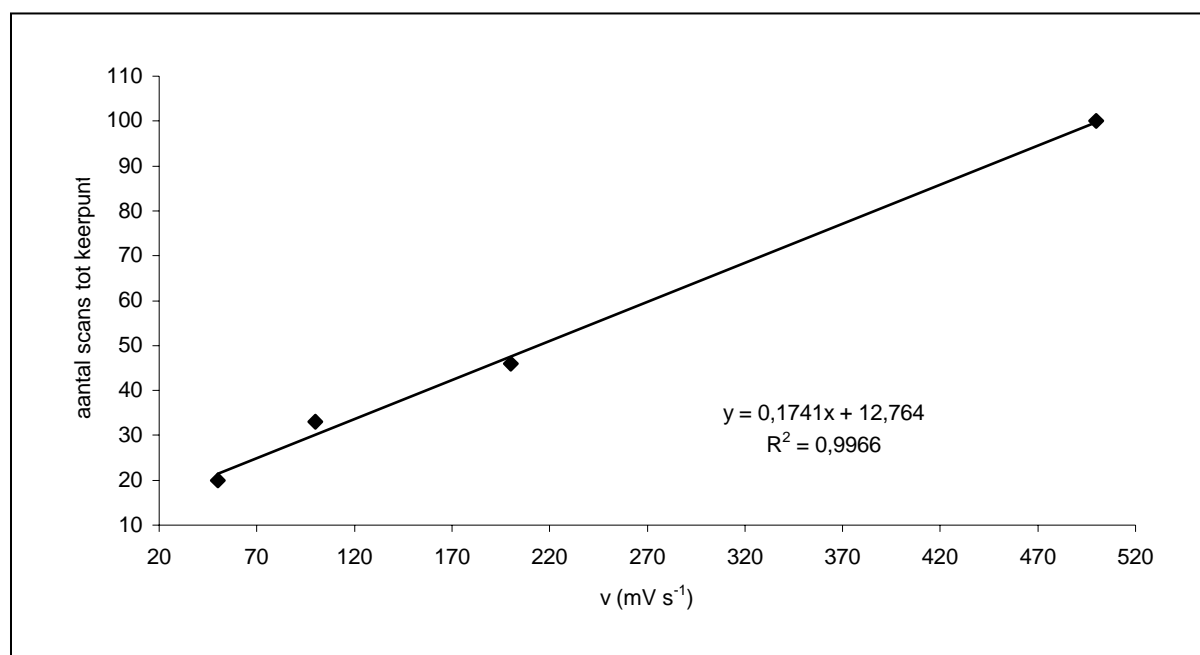
Figuur 6.22: (a) Verband tussen de piekstroom van het reductieproces (eerste scans) bij -0,80 V vs VKE en de wortel uit de polarisatiesnelheid; (b) Verband tussen de logaritme van de piekstroom van het reductieproces (eerste scans) bij -0,80 V vs VKE en de logaritme van de polarisatiesnelheid.

Eigen aan processen van species uit oplossing is het lineaire verband tussen de piekstroom en de wortel van de polarisatiesnelheid. Figuur 6.22a stelt dit verband voor. In figuur 6.22b

wordt een lineair verband waargenomen bij uitzetten van de logaritme van de piekstroom in functie van de logaritme van de polarisatiesnelheid. De helling van deze laatste rechte is 0,49, de theoretisch vooropgestelde waarde van 0,5 benaderend. In figuur 6.21 zijn verder geen processen waar te nemen eigen aan de elektrochemische afzetting van CoTSPc op goud.

In een volgende experimentenreeks wordt nagegaan of de polarisatiesnelheid al dan niet een invloed heeft op de tijd nodig om het keerpunt te bereiken. In een oplossing van $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc werden achtereenvolgende scans bij verschillende polarisatiesnelheden opgenomen en werd nagegaan wanneer het keerpunt optreedt. In vorig hoofdstukdeel werd reeds een lineaire afhankelijkheid waargenomen tussen het aantal scans nodig om het keerpunt te bereiken en de CoTSPc-concentratie.

Het verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de polarisatiesnelheid wordt in figuur 6.23 weergegeven.

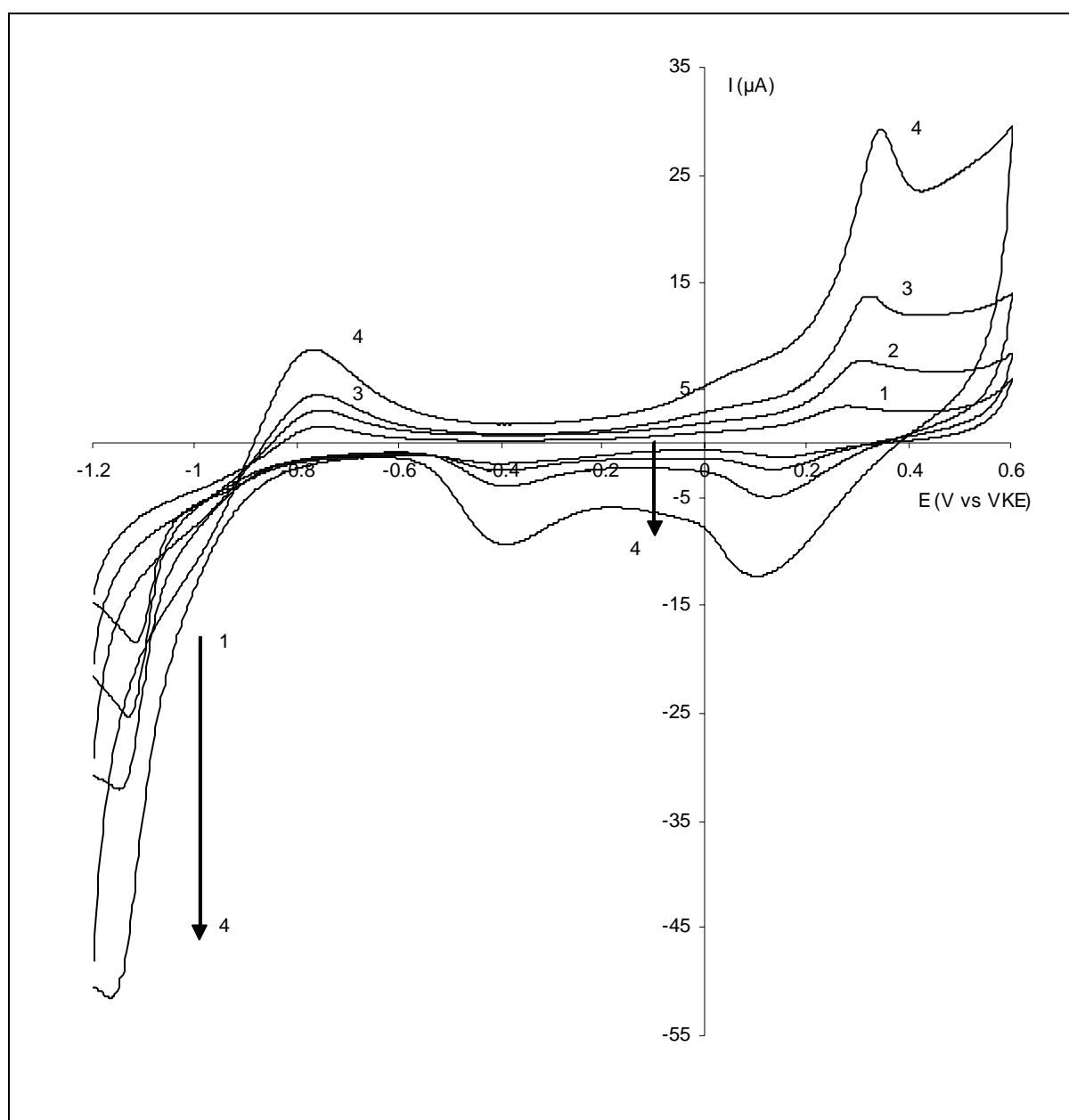


Figuur 6.23: Verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de polarisatiesnelheid (studie in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc bevattende bufferoplossing).

Op basis van deze figuur kan gesteld worden dat hoe groter de polarisatiesnelheid is, hoe meer scans nodig zijn om het keerpunt te bereiken. In eerste instantie zou verwacht kunnen worden dat bij tweemaal sneller cycliseren het tweemaal zo lang duurt om het keerpunt te

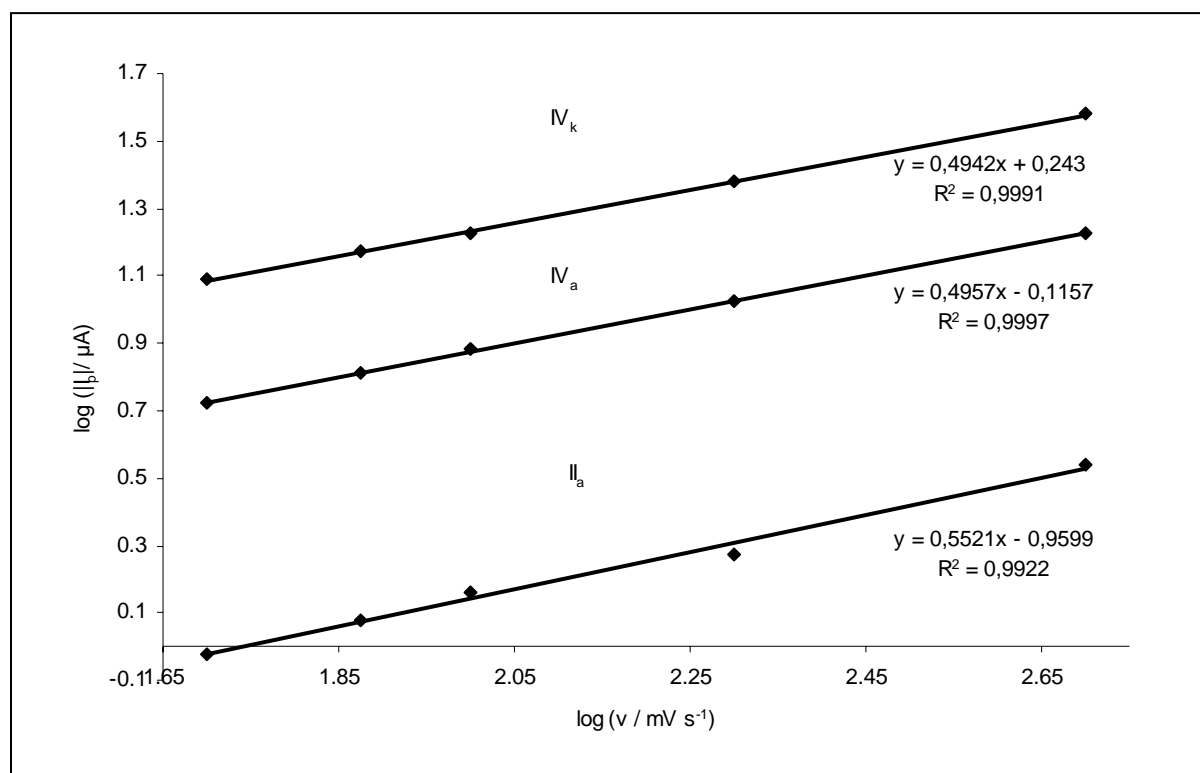
bereiken. Het verband mag echter niet enkel op de polarisatiesnelheid of de concentratie bekeken worden. Vóór het keerpunt is de afzetting kinetisch gecontroleerd en zullen nog andere parameters, zoals de opbouw van de laag, een rol spelen.

In figuur 6.24 worden de keerpuntscans voor enkele van de bestudeerde polarisatiesnelheden voorgesteld. Voor een polarisatiesnelheid van 50 mV s^{-1} is dat scan 20, voor 100 mV s^{-1} scan 33, voor 200 mV s^{-1} scan 46 en voor 500 mV s^{-1} scan 100.



Figuur 6.24: Cyclische voltammogrammen horende bij het keerpunt, opgenomen in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing bij verschillende polarisatiesnelheden: 50 (1), 100 (2), 200 (3) en 500 (4) mV s^{-1} . Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Analoog aan de analyse van de eerste scans (figuur 6.22b), wordt in figuur 6.25 voor ieder CoTSPc oxidatie- of reductieproces uit figuur 6.24, waarvan eerder werd verondersteld dat het reagens een deeltje uit oplossing is, het verband weergegeven tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid. Het gaat om de processen II_a , IV_a en IV_k .

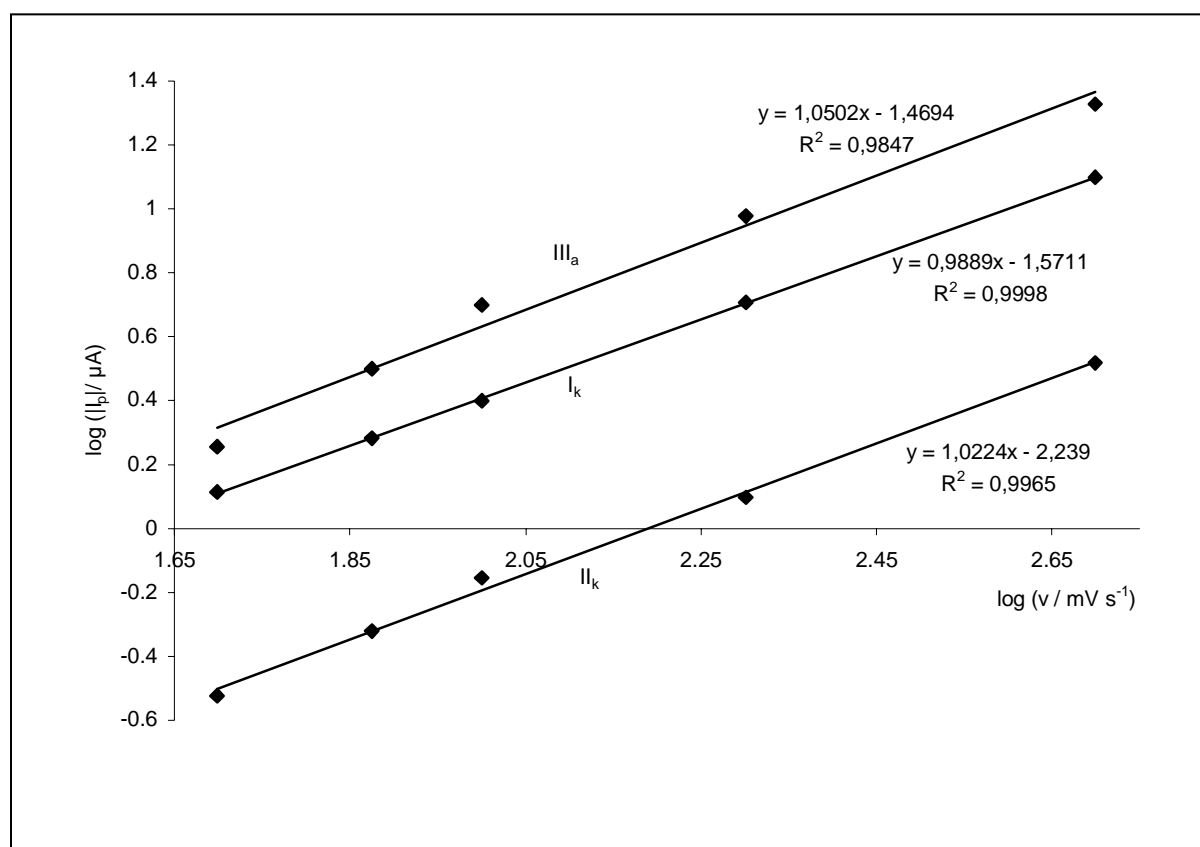


Figuur 6.25: Verband tussen de logaritme van de piekstroom van processen II_a , IV_a en IV_k bij de keerpuntscan (figuur 6.24) en de logaritme van de polarisatiesnelheid.

Reductiepiek IV_k werd verondersteld afkomstig te zijn van de ringreductie van CoTSPc in oplossing op een goud elektrode, gemodificeerd door ongeordend op elkaar gestapelde CoTSPc-moleculen. De helling van de log-log plot is in dit geval 0,494, in goede overeenstemming met de theoretisch verwachte waarde van 0,5. De ringoxidatie van CoTSPc uit oplossing op ongeordend op elkaar gestapelde CoTSPc-moleculen werd in de eerder geformuleerde hypothesen geassocieerd met oxidatieproces IV_a . De helling bij uitzetten van de logaritme van de piekstroom in functie van de logaritme van de polarisatiesnelheid levert een waarde van 0,496 op, de theoretische waarde van 0,5 benaderend. Ringoxidatie II_a werd verklaard als zijnde de ringoxidatie van CoTSPc uit oplossing. Ook hier is er sprake van een

helling met een waarde van ongeveer 0,5, namelijk 0,552. De grotere afwijking kan wellicht verklaard worden door het feit dat het proces minder duidelijk gedefinieerd is en een experimentele bepaling van de piekstroom niet op nauwkeurige wijze mogelijk is.

In figuur 6.26 wordt de log-log plot van de processen III_a , II_k en I_k voorgesteld, waarvan het eerder beschreven cyclisch voltammetrisch gedrag sterke aanwijzingen gaf dat het adsorptie gedefinieerde processen betreft.



Figuur 6.26: Verband tussen de logaritme van de piekstroom van de processen III_a , I_k en II_k bij de keerpuntscan (figuur 6.24) en de logaritme van de polarisatiesnelheid.

Proces III_a werd beschreven als de oxidatie van geadsorbeerd $Co(II)TSPc$ met vorming van geadsorbeerd $Co(III)TSPc$. Deze hypothese wordt bevestigd door een lineair verband bekomen bij uitzetten van de logaritme van de piekstroom in functie van de logaritme van de polarisatiesnelheid met een helling gelijk aan 1,050. Reductieproces II_k werd in vorig hoofdstukdeel toegeschreven aan reductie van geadsorbeerd $Co(III)TSPc$ met vorming van geadsorbeerd $Co(II)TSPc$. De log-log plot, voorgesteld in figuur 6.26, geeft een waarde voor

de helling van 1,022, karakteristiek voor een adsorptieproces. Reductiesignaal I_k werd verondersteld afkomstig te zijn van twee processen, enerzijds de reductie van de tijdens oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden en anderzijds de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPc. Bij het keerpunt is slechts ongeveer 7 % van het oorspronkelijke goudoppervlak beschikbaar voor de vorming van goudoxiden en -hydroxiden. De bijdrage van dit proces kan bij het keerpunt verwaarloosd worden ten opzichte van het andere adsorptieproces waarin CoTSPc een centrale rol speelt. Men kan dan ook de reductiepiek bij het keerpunt benaderend beschouwen als afkomstig van één adsorptieproces. Het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid levert een waarde voor de helling van 0,989 op, de theoretische waarde van 1 benaderend.

De hierboven beschreven elektrochemische experimenten (uitzetten van de piekstroom versus de polarisatiesnelheid of de wortel ervan) tonen samengevat duidelijk aan dat de processen III_a , II_k en I_k specifieke adsorptieprocessen zijn en dat de andere processen reacties zijn van deeltjes uit de oplossing.

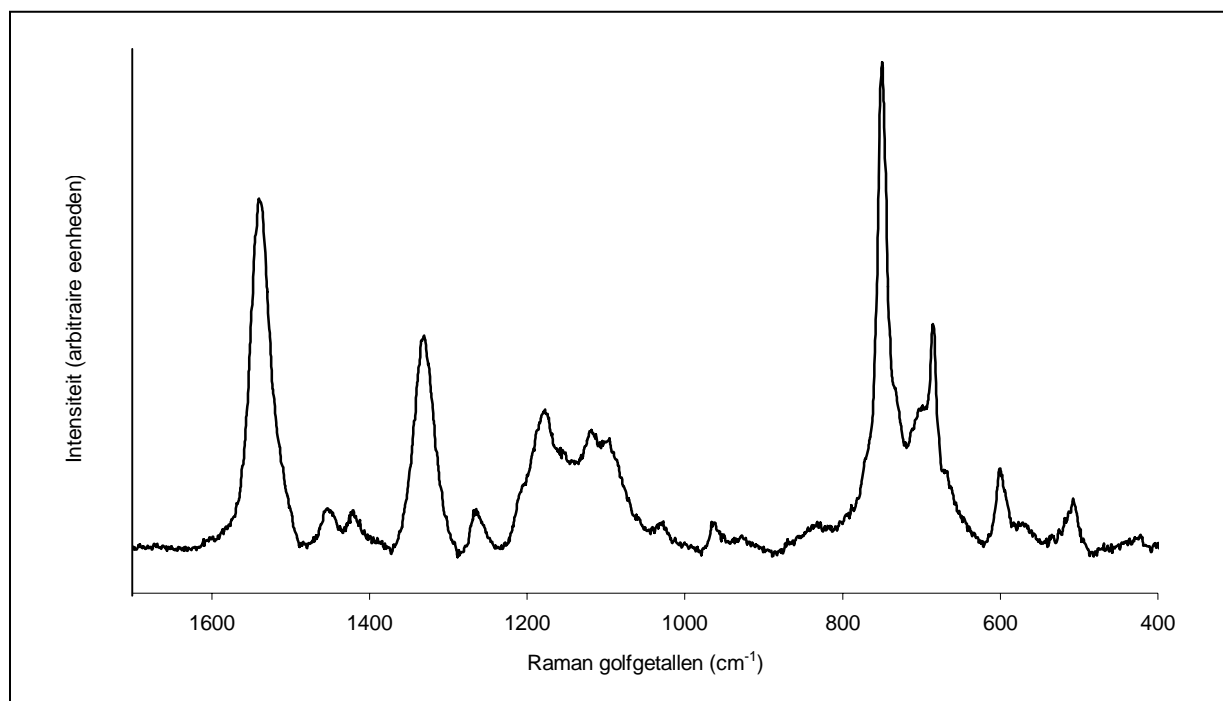
6.4.2 Spectroscopische bewijsvoering

Als aanvullend bewijs bij de elektrochemische experimenten werden zowel Raman als XPS-metingen op de gemodificeerde elektroden uitgevoerd. Het opzet van deze spectroscopische studie was een goudelektrode gedurende honderd scans te cycliseren in een (Co)TSPc-oplossing en vervolgens na de afzetting de elektrode te analyseren met behulp van beide technieken. Tevens zal in dit hoofdstukdeel met behulp van XPS zowel kwalitatief als kwantitatief worden aangetoond dat na lange tijd cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing CoTSPc aanwezig is op de elektrode.

6.4.2.1 Ramanmetingen

Alvorens gemodificeerde CoTSPc-goudelektroden te bereiden, werd het CoTSPc-poeder met het Ramantoestel geanalyseerd als referentie voor de verdere Raman-analyses. Het golflengtegebied dat bestudeerd werd, reikt van 400 tot 1700 cm^{-1} . Het spectrum van het

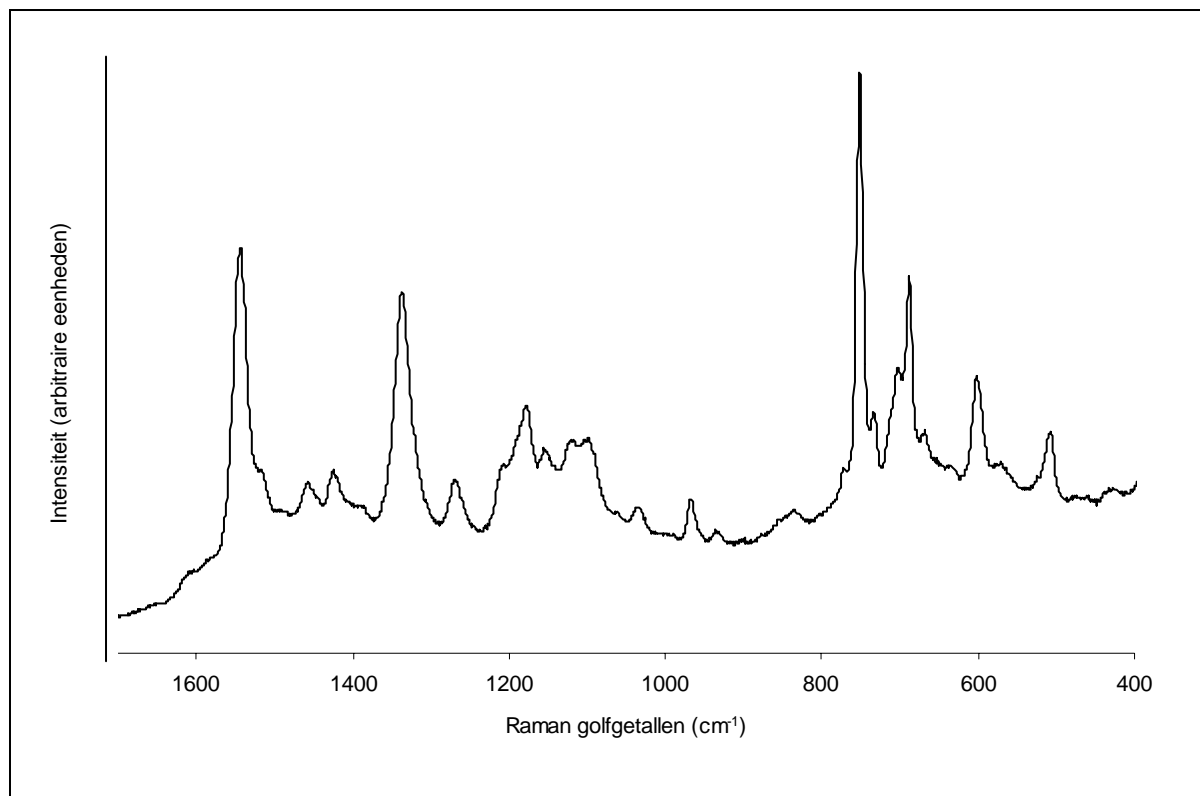
CoTSPc-poeder, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, wordt in figuur 6.27 voorgesteld.



Figuur 6.27: Ramanspectrum van CoTSPc-poeder.

De bespreking van deze vibraties, karakteristiek voor een CoTSPc-molecule, wordt in een verder stadium, bij de bespreking van de gemodificeerde elektrode, gegeven.

In een volgende fase werd een goudelektrode gedurende honderd scans gecycliseerd in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. Vervolgens werd een Raman-analyse uitgevoerd van het gemodificeerd elektrodeoppervlak, waarbij de cyclische potentiaalvariatie gestopt werd bij een potentiaal van 0 V vs VKE. Figuur 6.28 stelt het Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, voor. Tevens wordt in deze figuur het Ramanspectrum van een blanco goudelektrode voorgesteld als een stippellijn. Het mag duidelijk zijn dat voor een blanco goudelektrode geen Raman actieve banden gedetecteerd worden.

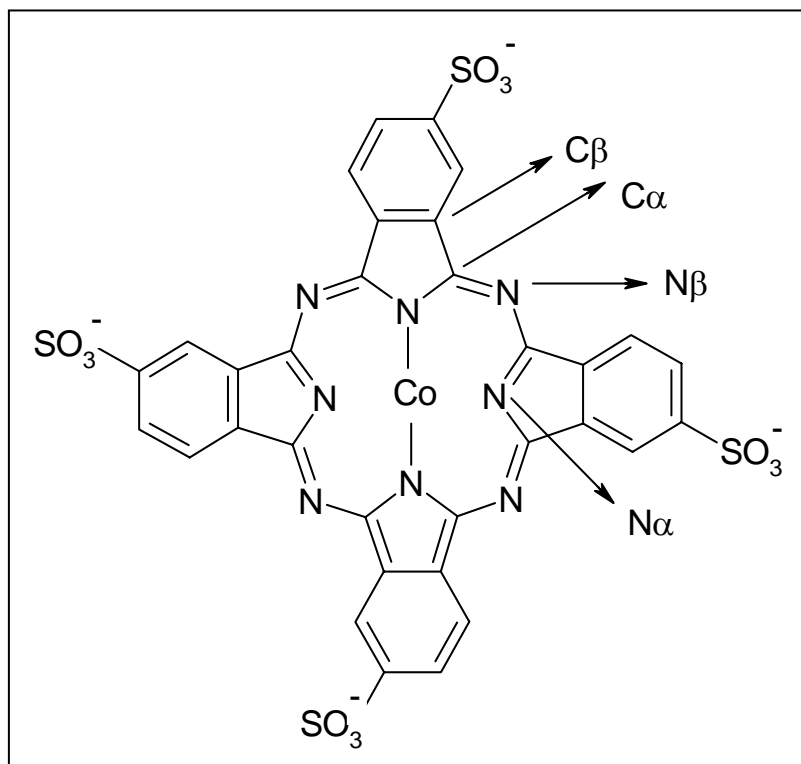


Figuur 6.28: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een gemodificeerde CoTSPc-goudelektrode (volle lijn) en het Ramanspectrum van een blanco goudelektrode (stippellijn).

Figuren 6.27 en 6.28 geven een quasi identisch spectrum qua ligging van de Ramanbanden waaruit besloten kan worden dat CoTSPc effectief op het goudoppervlak werd afgezet. Kleine bandverschuivingen zijn wellicht te wijten aan de lichtjes gewijzigde toestand van de vorm waarin CoTSPc voorkomt. Het Ramanspectrum van de poedervorm wordt tevens gekenmerkt door een grotere achtergrond, meer fluorescentie. In figuur 6.27 is hiervan echter weinig zichtbaar omdat hiervoor reeds gecorrigeerd werd. Proefondervindelijk werd reeds vastgesteld dat sommige ftalocyanines in poedervorm en in oplossing aanleiding geven tot veel fluorescentie maar dat ftalocyanines afgezet op een oppervlak aanleiding geven tot een duidelijk ramanspectrum. In geadsorbeerde vorm aan een oppervlak blijkt de fluorescentie te worden onderdrukt [10,142]. Er zijn geen noemenswaardige verschuivingen van de Ramanbanden wanneer de spectra van het CoTSPc-poeder en van een CoTSPc-gemodificeerde goudelektrode vergeleken worden. Dit wijst op het feit dat wellicht fysisorptie en geen chemisorptie optreedt, waardoor de symmetrie van de macrocyclische moleculen niet verandert tijdens de afzetting [23,142-143].

De CoTSPc-molecule bevat 57 atomen en 165 normaaltoestanden. Voor een C_{4h} geometrische configuratie bestaan er 68 Raman actieve vibraties waarvan slechts enkele karakteristieke vibraties met grote relatieve intensiteit zichtbaar zijn in het Ramanspectrum [24,144]. Deze vibraties kunnen ingedeeld worden in twee klassen: vibraties van de macrocyclische ring (16 alternerende C en N atomen) en vibraties van de isoindoolgroepen. De vibraties van de ganse CoTSPc-molecule worden sterk beïnvloed door het massa-effect van de vier sulfonaatgroepen. Deze groepen omvatten immers 42 % van de totale moleculaire massa. Gelocaliseerde vibraties van de C-C groepen worden veel minder beïnvloed door dit massa-effect en kunnen daarom beter vergeleken worden met de merkkelijk vaker beschreven vibraties van ftalocyaninemoleculen zonder sulfonaatgroepen [23,145].

In tabel 6.4 worden de verschillende experimenteel waargenomen Ramangolftellingen van de karakteristieke vibraties uit figuur 6.28 opgesomd. De intensiteit van de Ramanbanden wordt voorgesteld als zs (zeer sterk), s (sterk), g (gemiddeld), z (zwak) of zz (zeer zwak). In diezelfde tabel 6.4 wordt de verklaring gegeven op basis van literatuurgegevens [24,142,146-148]. Figuur 6.29 duidt de C_α , C_β , N_α en N_β in de CoTSPc-molecule aan.



Figuur 6.29: Aanduiding C_α , C_β , N_α en N_β in de CoTSPc-molecule.

Tabel 6.4: Experimenteel waargenomen Ramanbanden uit figuur 6.28 en hun verklaring.

experimenteel waargenomen Ramanbanden (cm⁻¹)	verklaring
1606 (zz)	fenyl deformatie benzeen ring rekvibratie
1537 (zs) (poeder: 1538)	C=N (N _α vibraties) en C=C rekvibratie C-N azagroep rekvibratie
1457 (s)	C-N _α , C _β -C _β pyrrool rekvibratie isoindool ring rekvibratie
1424 (s)	isoindool ring rekvibratie
1338 (zs)	C-C pyrrool rekvibratie (N _α vibraties) isoindool rekvibratie
1270 (g)	C-H buigvibratie (grote bijdrage van benzeen C-H buigvibratie)
groep pieken bij 1200 en 1100 (g)	C-H in het vlak buigvibratie
1034 (z)	macrocyclische deformatie en C-H buigvibratie
967 (g)	benzeen deformatie
850 (z, breed)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
751 (zs)	macrocyclische deformatie (N _α en N _β vibraties)
733 (g)	macrocyclische deformatie
702 (g)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
687 (zs)	macrocyclische deformatie (N _α vibraties)
601 (s)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
507 (s)	uit het vlak buigvibratie isoindool ring deformatie
255 (g)	Co-N vibratie

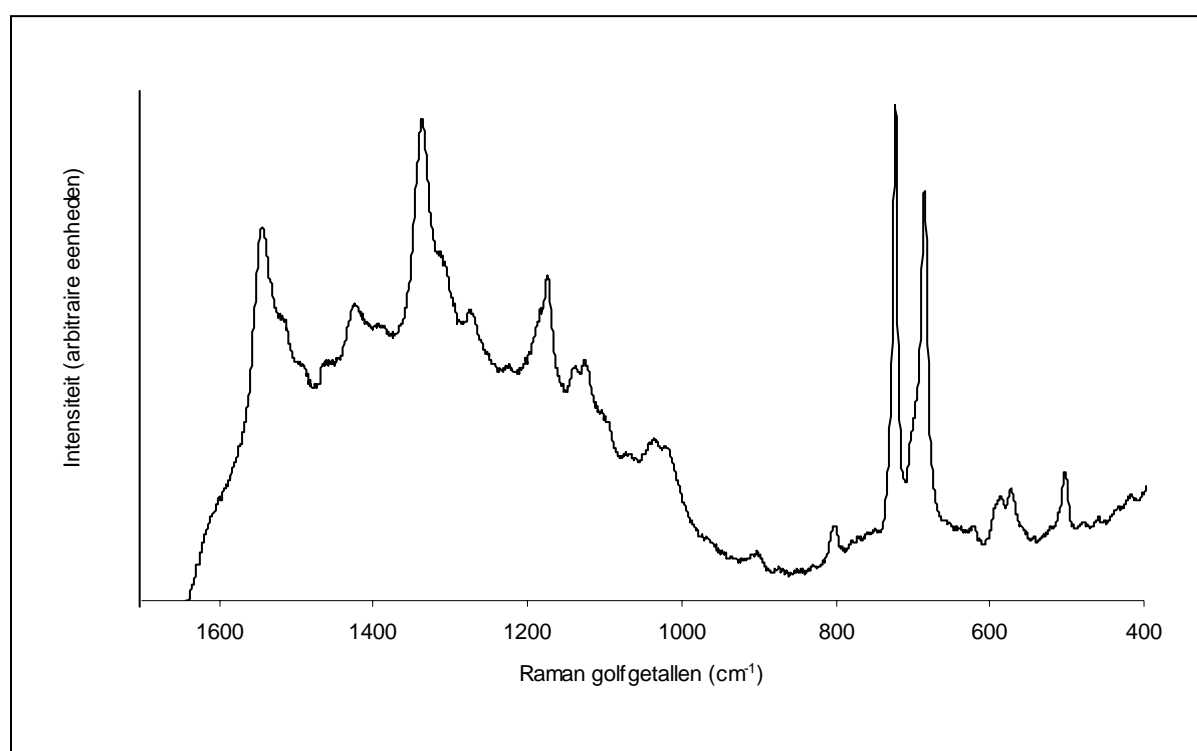
Alle Ramanbanden in het spectrum uit figuur 6.28 kunnen worden toegekend aan vibraties karakteristiek voor CoTSPc-moleculen. De vibraties met de grootste intensiteit zijn gelegen bij 1537, 1338, 751 en 687 cm⁻¹. Het fingerprintgebied voor ftalocyanines bevindt zich bijgevolg enerzijds tussen 600 en 850 cm⁻¹ en anderzijds tussen 1300 en 1550 cm⁻¹. De eerste drie banden omvatten N_α vibraties, terwijl de laatste band zowel N_α als N_β vibraties omvat. Bij vergelijken van figuur 6.27 met figuur 6.28 valt op dat de ligging van de Ramanbanden quasi onveranderd is, eventuele verschuivingen liggen binnen de meetfout. De relatieve

intensiteiten daarentegen ondergaan een noemenswaardige verandering. De modes die het meest beïnvloed worden zijn de meest intense, namelijk die bij 1537, 1338, 751 en 687 cm^{-1} . Wanneer de intensiteiten worden weergegeven relatief ten opzichte van de Ramanband bij 1270 cm^{-1} , is er in het geval van de gemodificeerde elektrode sprake van een afname van de relatieve intensiteiten. De band bij 1270 cm^{-1} wordt als referentie gekozen daar deze staat voor de benzeen C-H buiging en weinig beïnvloed zal worden door de interactie met een oppervlak [146]. De afname van de intensiteit van de banden bij 1537, 1338, 751 en 687 cm^{-1} kan verklaard worden door de interactie van de CoTSPc-moleculen met het goudoppervlak voornamelijk via N_α en N_β -atomen [146,149-150]. De stelling dat de afgezette CoTSPc-moleculen parallel op het goudoppervlak liggen wordt hiermee ondersteund. Een bijkomend bewijs is het feit dat de band van SO_3^- bij 1260 cm^{-1} (schouder aan 1270 cm^{-1}) na de afzetting qua ligging onveranderd blijft. Wanneer de CoTSPc-moleculen loodrecht op het oppervlak zouden georiënteerd zijn en de interactie met het oppervlak via de sulfonaatgroepen zou plaatsgrijpen, dan zou de SO_3^- -band verschuiven en een verandering van intensiteit ondergaan [151].

Op basis van bovenstaande waarnemingen kan gesteld worden dat de interactie tussen de CoTSPc-moleculen en het goudoppervlak via de ftalocyaninering plaatsgrijpt en niet via de sulfonaatgroepen. Het bewijs dat de interactie niet via het centraal metaalion Co(II) gebeurt, kan geleverd worden door een goudelektrode te cycliseren in een 8,07 mmol L^{-1} H_2TSPc -oplossing gedurende honderd scans en vervolgens een Ramanspectrum op te nemen van deze gemodificeerde elektrode. Het Ramanspectrum horende bij dit experiment wordt voorgesteld in figuur 6.30.

Figuur 6.30 toont aan dat H_2TSPc werd afgezet op het goudoppervlak omdat de banden karakteristiek voor ftalocyaninemoleculen zichtbaar zijn in het spectrum (zie tabel 6.4 voor de verklaring). Het spectrum wordt gekenmerkt door een veel grotere fluorescentie, waarvoor al deels gecorrigeerd werd, dan CoTSPc afgezet op goud. De waargenomen banden zijn sterk gelijkend op de banden van CoTSPc op goud, zowel qua ligging als qua intensiteit. In vergelijking met het spectrum van het H_2TSPc -poeder daarentegen zijn een aantal verschillen zichtbaar [142,152]. Daar enorm veel fluorescentie optreedt onder de opnameomstandigheden van dit werk, wordt voor dit spectrum verwezen naar de literatuur [142,152]. Het grote verschil in spectrum van het poeder en de gemodificeerde elektrode werd in de literatuur reeds waargenomen bij metaalfalocyanines en -porfyrynes afgezet op andere elektrode-

materialen dan goud [152]. Dit fenomeen werd verklaard als de incorporatie van een atoom van de elektrode in het ftalocyanineligand. Rekening houdend met de experimentele omstandigheden van dit werk, kan aangenomen worden dat goudatomen geïncorporeerd worden in het ftalocyanineligand tijdens het cycliseren van een goudelektrode in een H₂TSPc-oplossing, wat de sterke gelijkenissen en verschillen verklaart met respectievelijk de spectra van de metaalion bevattende ftalocyanines en de spectra van H₂TSPc-poeder.

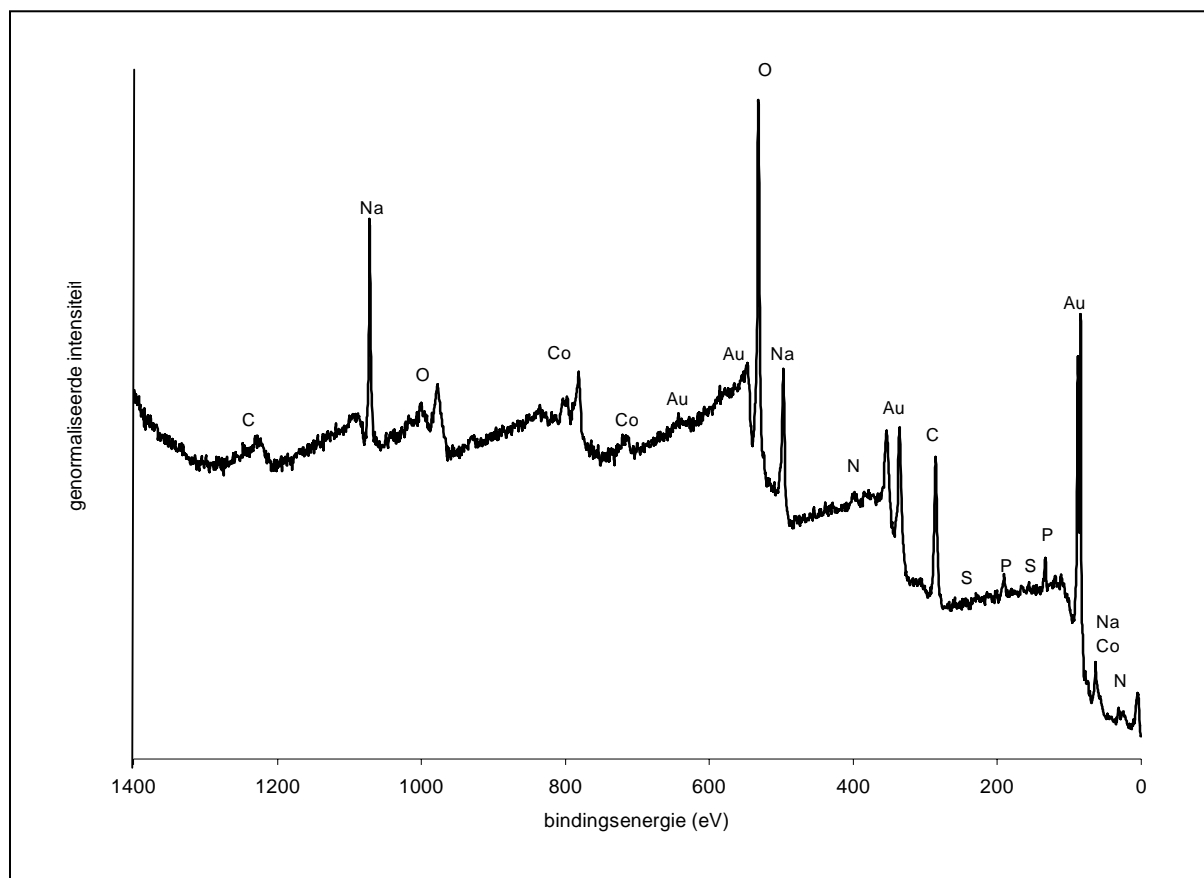


Figuur 6.30: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een gemodificeerde H₂TSPc-goudelektrode.

In een volgende experimentenreeks werd de CoTSPc of H₂TSPc gemodificeerde goudelektrode een lange tijd (960 scans) verder gecycliseerd in een blanco pH 12 bufferoplossing en eenzelfde Ramananalyse na deze cyclisatie werd uitgevoerd. Dezelfde Ramanbanden in het fingerprintgebied werden bekomen als in figuur 6.28 en 6.30. De intensiteit is weliswaar fel afgenomen, waardoor de bandtoewijzing bemoeilijkt wordt. Toch kunnen de meest karakteristieke banden geïdentificeerd worden. Met behulp van XPS-metingen zal in volgende paragraaf zowel kwalitatief als kwantitatief aangetoond worden dat het afgezette materiaal, zelfs na een lange tijd cycliseren in een pH 12 bufferoplossing, aanwezig blijft.

6.4.2.2 XPS-metingen

Met behulp van de hierboven beschreven elektrochemische experimenten is zowel kwalitatief als kwantitatief aangetoond dat CoTSPc op een goudelektrode wordt afgezet. De afzetting komt tot stand door cycliseren van een goudelektrode in een CoTSPc-oplossing gedurende honderd scans in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE en met een polarisatiesnelheid van 50 mV s^{-1} (eindpotentiaal is 0 V vs VKE). Ook Ramanmetingen leverden, echter enkel kwalitatief, het bewijs van adsorptie. In dit hoofdstukdeel wordt, zowel kwalitatief als kwantitatief, het optreden van adsorptie, zowel direct na de afzetting als na een lange tijd cycliseren van de gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 buffer-oplossing, nogmaals bevestigd met behulp van XPS-metingen. De aandacht in dit hoofdstukdeel wordt hoofdzakelijk gevestigd op de kwantitatieve resultaten. Het volledige XPS-spectrum (survey) van een gemodificeerde goudelektrode, opgenomen direct na de afzetting in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc-oplossing, wordt voorgesteld in figuur 6.31. Alvorens deze survey op te nemen, werd met argongas twaalf seconden gesputterd op het oppervlak om de eventuele oppervlakcontaminatie te verwijderen.

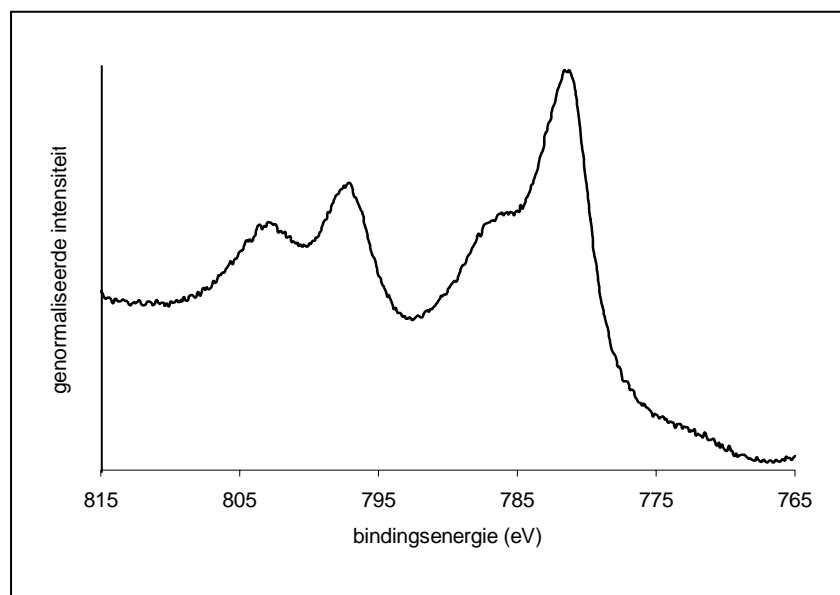


Figuur 6.31: XPS-spectrum van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode.

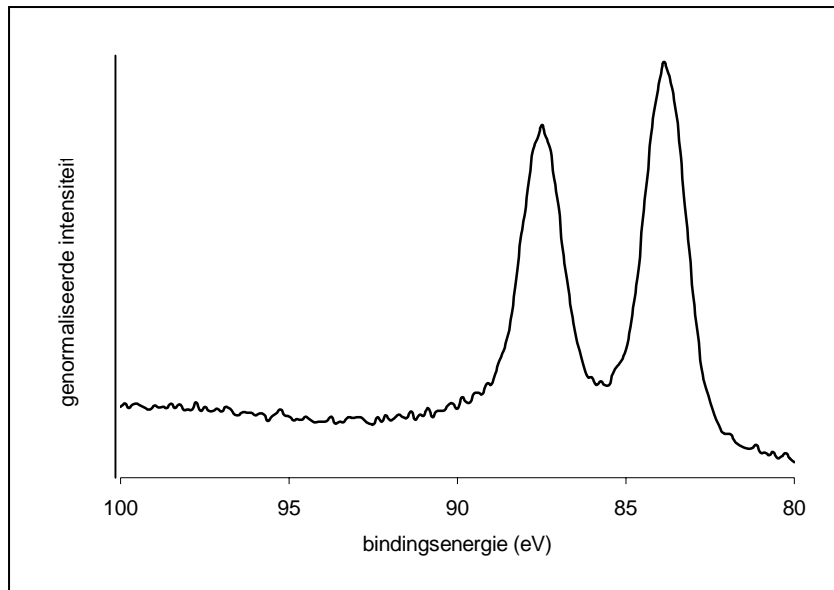
Uit figuur 6.31 kan worden afgeleid dat de pieken, karakteristiek voor de atomen waaruit een CoTSPc-molecule is opgebouwd, waargenomen kunnen worden. Het gaat om de atomen koolstof, kobalt, stikstof, zwavel en zuurstof. De andere atomen, waarneembaar in het spectrum, zijn het goud van het elektrodemateriaal en de atomen waaruit de bufferoplossing is opgebouwd, waaronder natrium en fosfor. Om kwantitatieve gegevens en informatie over de bindingstoestand van de CoTSPc-moleculen te achterhalen, werd een multiplexmeting uitgevoerd van de kobalt-, goud- en koolstofpieken. Dit houdt een hoge resolutiemeting in uitgevoerd binnen een beperkt bindingsenergie-interval waarbinnen een piek of meerdere pieken van een bepaald element liggen. Uit het spectrum van kobalt zal informatie over de bindingstoestand kunnen gehaald worden en uit de verhouding van de goud- en kobaltpieken informatie over de bedekkingsgraad. De koolstofpiek dient als referentie.

Het spectrum van de multiplexmetingen van kobalt, goud en koolstof van de gemodificeerde CoTSPc goudelektrode, direct na afzetting in de CoTSPc bevattende bufferoplossing, wordt weergegeven in de figuren 6.32 a, b en c. In figuur 6.32a wordt de $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van kobalt gedetecteerd in een gebied van 765 tot 815 eV. Figuur 6.32b stelt de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud voor (80 tot 100 eV), terwijl figuur 6.32c de $1s$ toestand van koolstof weergeeft (278 tot 292 eV).

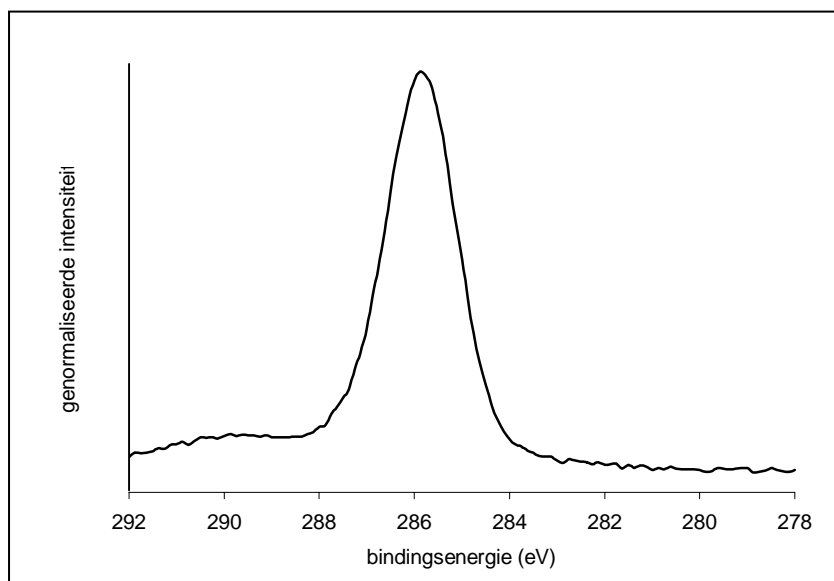
(a)



(b)



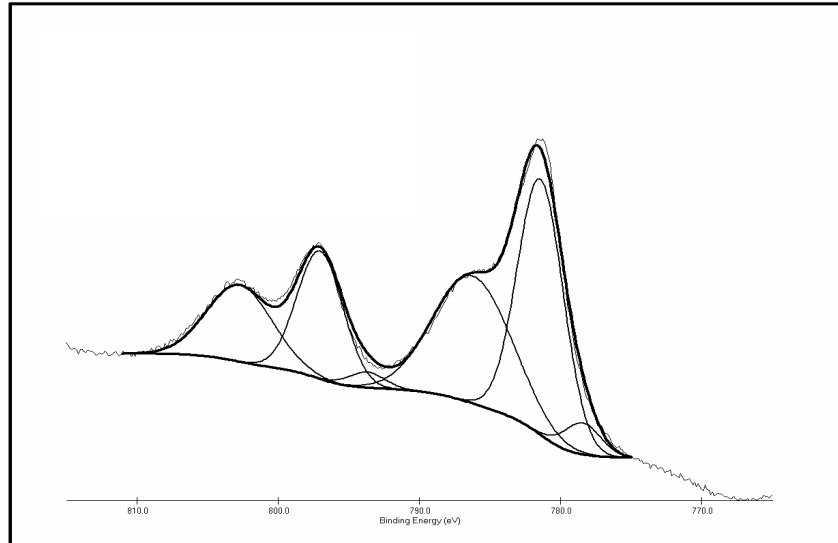
(c)



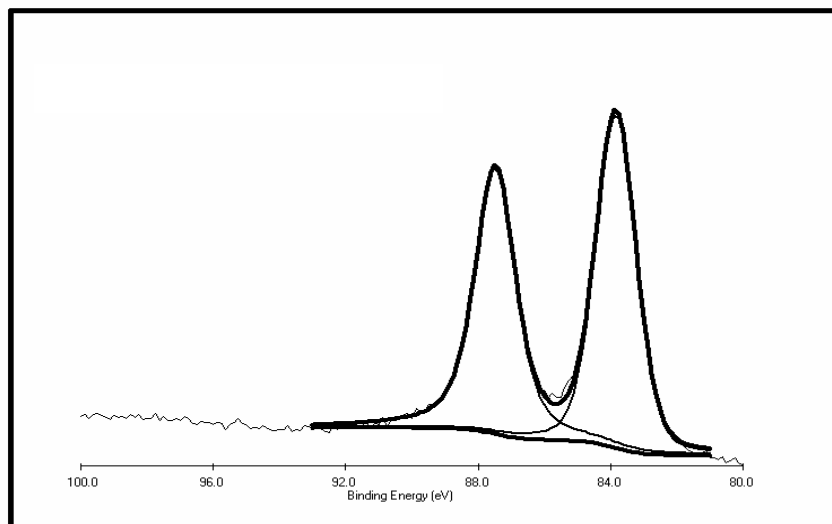
Figuur 6.32: (a) De $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van kobalt; (b) de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud en (c) de $1s$ toestand van koolstof.

Om informatie over de oxidatietoestand en de bedekkingsgraad te bekomen uit bovenstaande figuren werd een fitting, met behulp van het computerprogramma 'XPS peak', uitgevoerd. De fitting van de kobalt, goud en koolstofpiek wordt in figuren 6.33 a, b en c voorgesteld. De donkere lijnen stellen de fitting voor.

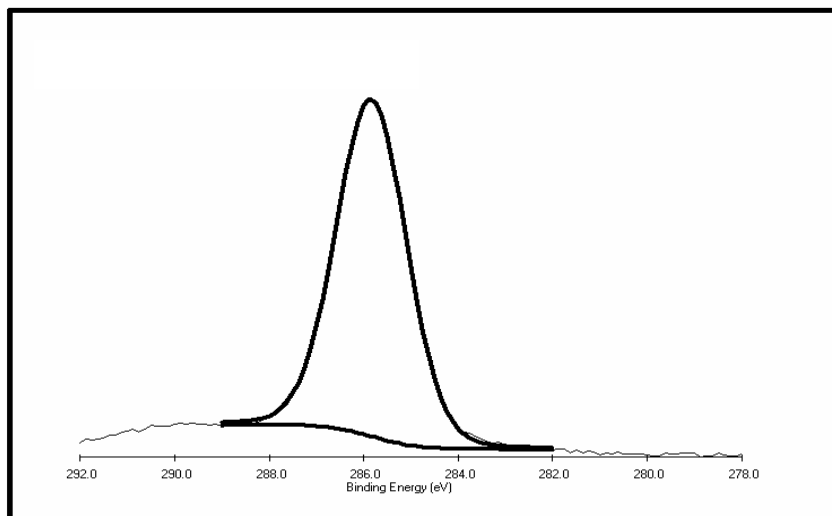
(a)



(b)



(c)



Figuur 6.33a, b en c: Fitting van de processen waargenomen in figuur 6.32a, b en c.

De fitprocedure voor de kobaltpiek is vrij complex en werd opgesteld op basis van de XPS-spectra van een reeks, op identieke wijze, gemodificeerde elektroden. Slechts één van deze opgenomen spectra wordt in dit werk voorgesteld. Het mag duidelijk zijn dat tijdens het cycliseren van een goudelektrode in een CoTSPc-oplossing, het kobaltion andere oxidatietoestanden kan aannemen dan zijn oorspronkelijke toestand, namelijk +II. Het is daarom niet uitgesloten dat kobalt met een andere oxidatietoestand, weliswaar in geringe mate, ook aanwezig is op de goudelektrode na de modificatie. Tevens wordt de gemodificeerde elektrode, vooraleer ze in het XPS-toestel wordt gebracht, blootgesteld aan de lucht waardoor veranderingen van de oxidatietoestand kunnen optreden. Vandaar dat tijdens de fitting rekening gehouden moet worden met iedere oxidatietoestand die kobalt kan aannemen. Met behulp van de resultaten van de fitting kan een verhouding tussen de verschillende oxidatietoestanden berekend worden.

Figuur 6.33a stelt de fitting van de kobaltoestanden voor van één van de geanalyseerde gemodificeerde goudelektroden. De opgestelde procedure om de kobalt 2p spectra te fitten, houdt rekening met tien mogelijke, theoretische bijdragen. Verschillende literaire bronnen vormden de basis voor de opstelling van deze fitprocedure [153-156].

Piek 1: 778,1-778,8 eV: Deze piek is toe te schrijven aan Co(0) 2p_{3/2}. Deze conclusie volgt niet alleen uit de bindingsenergie maar ook uit de kleine FWHM (ongeveer 2eV) [153].

Piek 2: 793,4-793,9 eV: Deze piek is toe te schrijven aan Co(0) 2p_{1/2}. In de fitprocedure werd de spin-orbit opsplitsing vastgelegd op 15-15,3 eV [153]. Voor de FWHM werd de waarde gelijkgesteld aan de Co(0) 2p_{3/2} en de intensiteit bedroeg de helft van Co(0) 2p_{3/2}.

Piek 3: 780,9-782,5 eV: Deze piek werd toegeschreven aan Co(II) 2p_{3/2}, ondanks een vrij hoge bindingsenergie (gemiddelde waarde van 781,5 eV). Het bindingsenergie-interval is vrij breed (1,6 eV) en het bindingsenergieverschil met de Co(0) 2p_{3/2} bedraagt 2,4 tot 4 eV. Het is echter niet mogelijk om deze piek toe te schrijven aan Co(III) (gemiddelde bindingsenergie volgens de NIST-database: 781,06 ± 0,79 eV) aangezien de shake-up lijn van Co(II) (zie verder piek 5) eveneens werd vastgesteld. De hoge bindingsenergie kan toegeschreven worden aan oplading van het specimen. Inderdaad, alle kobaltpieken (behalve de metallische Co(0)) vertonen dezelfde opschuiving ten opzichte van de Au piek. Het metallisch Co(0) ondervindt geen invloed van de oplading aangezien het voldoende elektrisch geleidend is. Een

dergelijk effect, waarbij de XPS pieken voor een niet-geleidend materiaal opschuiven ten opzichte van geleidend materiaal, wordt differentiële oplading genoemd [154,156].

Piek 4: 796,4-798,0 eV: Deze piek is toe te schrijven aan Co(II) $2p_{1/2}$. In de fitprocedure werd de spin-orbit opsplitsing vastgelegd op 15,5-15,6 eV [153]. Voor de FWHM werd de waarde gelijkgesteld aan de Co(II) $2p_{3/2}$ en de intensiteit bedroeg de helft van Co(II) $2p_{3/2}$.

Piek 5: 786,2-787,7 eV: Deze piek werd toegeschreven aan de Co(II) $2p_{3/2}$ shake-up lijn. Volgens Chuang en Mekki [157-158] bevinden deze shake-up lijnen zich tussen 5 en 6 eV boven de Co(II) $2p_{3/2}$. Volgens Chuang [157] bedraagt de intensiteit ongeveer 85 % van de Co(II) $2p_{3/2}$ piek. Volgens dezelfde referentie zijn de shake-up lijnen veel breder. Bijgevolg werd in de fitprocedure de piekpositie vastgelegd tussen 4,8-5,4 eV boven de Co(II) $2p_{3/2}$ lijn. In de meeste gevallen werd een goede fit bekomen bij een intensiteitsverhouding tussen de Co(II) $2p_{3/2}$ lijn en de shake-up van 0,85.

Piek 6: 802,1-803,1 eV: Deze piek is toe te schrijven aan Co(II) $2p_{1/2}$ shake-up. In de fitprocedure werd de spin-orbit opsplitsing vastgelegd op 15,5-16,5 eV. De hogere spin-orbit opsplitsing is in overeenstemming met literatuurgegevens [157]. Voor de FWHM werd de waarde niet steeds gelijkgesteld aan de Co(II) $2p_{3/2}$ shake-up. De oorzaak voor dit verschil in FWHM is niet duidelijk maar wordt ook vastgesteld door Chuang et al [157]. De intensiteit bedroeg de helft van Co(II) $2p_{3/2}$ shake-up.

Piek 7: 780,0-781,6 eV: Deze piek werd toegeschreven aan Co(III) $2p_{3/2}$ op basis van de resultaten van Mekki en Chuang [157-158]. De bindingsenergie werd vastgelegd op -0,9 eV van de Co(II) $2p_{3/2}$ piek. De oorsprong van dit afwijkend gedrag wordt toegeschreven aan een finale toestand relaxatie en Madelung potentiaal effecten [154-156]. De FWHM werd gelijkgesteld aan deze van de Co(II) $2p_{3/2}$.

Piek 8: 795,5-797,1 eV: Deze piek is toe te schrijven aan Co(III) $2p_{1/2}$. In de fitprocedure werd de spin-orbit opsplitsing vastgelegd op 15,3 – 15,5 eV. Voor de FWHM werd de waarde gelijkgesteld aan de Co(III) $2p_{3/2}$. De intensiteit bedroeg de helft van Co(III) $2p_{3/2}$.

Piek 9: 789,4-791 eV: Volgens de NIST-database [153] en Mekki [158] wordt ook voor Co(III) een shake-up lijn vastgesteld. Deze heeft weliswaar een lage intensiteit. Het

bindingsenergieverschil met Co(III) $2p_{3/2}$ is ongeveer 10 eV (gemiddelde waarde op basis van de gegevens uit de NIST database: $9,4 \pm 0,8$ eV). Bijgevolg werd in de fitprocedure een piek vastgelegd op 9,4 eV van de Co(III) $2p_{3/2}$ piek met een intensiteit van 10-20% van deze laatste piek. De FWHM werd gelijkgesteld aan de Co(II) $2p_{3/2}$ shake-up lijn (piek 5).

Piek 10: 804,7-806,3 eV: Deze piek is toe te schrijven aan de Co(III) $2p_{1/2}$ shake-up lijn. De FWHM werd gelijkgesteld aan deze van de Co(III) $2p_{3/2}$ shake-up lijn. De piekpositie werd vastgelegd op 15,3-15,5 eV van de Co(III) $2p_{3/2}$ shake-up met helft van de intensiteit van deze laatste piek.

Op basis van deze fitprocedure kunnen alle opgenomen kobaltspectra goed gefit worden. Uit figuur 6.33a is duidelijk dat de bijdrage van piek 3, 4, 5 en 6 het grootst is. Deze pieken weerspiegelen de Co(II) toestand, namelijk de $2p_{1/2}$ en de $2p_{3/2}$ toestand en de bijhorende shake-up lijnen. Shake-up lijnen [155-156] ontstaan doordat de gemeten energie het energieverschil is tussen twee toestanden van het atoom, namelijk de initiële toestand (de 'ground state') en de toestand na het verwijderen van het elektron (de 'final state'). Wanneer een core-elektron uit het atoom verwijderd wordt, resulteert dit in een reorganisatie van de valentie-elektronen (relaxatie). Wordt bij deze reorganisatie niet de laagst energetische toestand bekomen, maar bijvoorbeeld een toestand waarbij een valentie-elektron zich in een hoger ongevuuld energieniveau bevindt, dan is het energieverschil tussen deze toestand en de energetisch laagste toestand voor het foto-elektron 'verloren'. Om deze reden ontstaat een foto-elektron met een kleinere kinetische energie of een grotere bindingsenergie. Dit twee-elektronproces leidt bijgevolg tot een satellietpiek, een shake-up lijn, bij een grotere bindingsenergie. In de literatuur werd vastgesteld dat ook het ligand en elektronische toestand van het element zijn rol heeft in de intensiteit van de shake-up lijn [154-156].

Uit de piekintensiteit van alle tien de pieken kan de verhouding van de verschillende kobalttoestanden (Co(0), Co(II) en Co(III)) berekend worden. Gemiddeld 90 % van het CoTSPc, dat afgezet wordt op een goud elektrode, neemt zijn initiële oxidatietoestand aan, namelijk +II. De resterende 10 % van het geadsorbeerde CoTSPc neemt als oxidatietoestand 0 of +III aan.

De pieken uit figuur 6.33b stellen de fitting voor van de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud. De positie van de goudpieken (83,84 en 87,49 eV, $\Delta = 3,65$ eV) stemt overeen met de opgegeven waarden in de literatuur voor een zuiver goudoppervlak [154].

Figuur 6.33c stelt de koolstofpiek voor, die als referentie dient. De piek wordt gekenmerkt door een bindingsenergie karakteristiek voor organische verbindingen [154], zoals bijvoorbeeld het ftalocyaninecomplex.

Kwantitatieve resultaten voor de bedekkingsgraad, in de situatie direct na afzetting, kunnen berekend worden door de verhouding tussen de kobalt- en de goudpieken te bestuderen. Uit de multiplexopnames van de elementen kobalt, goud en koolstof kan, op basis van het piekoppervlak, het percentage kobalt, goud en koolstof berekend worden. Uitgaande van deze waarden en vergelijking 6.7 kan de bedekkingsgraad berekend worden.

$$\text{bedekkingsgraad} = (F_{\text{Co}} \times O_{\text{CoTSPc}}) / (F_{\text{Co}} \times O_{\text{CoTSPc}} + F_{\text{Au}} \times O_{\text{Au}}) \quad \text{vgl. 6.7}$$

met F_{Co} het percentage kobalt, O_{CoTSPc} de oppervlakte van één molecule CoTSPc, F_{Au} het percentage goud en O_{Au} de oppervlakte van één goudatoom.

De oppervlakte van een CoTSPc-molecule is $1,45 \text{ nm}^2$ (bepaald op basis van kwantumchemische structuuroptimalisaties berekend met functionaal B3LYP) en van een goudatoom $0,05 \text{ nm}^2$. De experimenteel vastgestelde percentages van kobalt en goud direct na afzetting worden in tabel 6.5 weergegeven, alsook de percentages na lange tijd cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing en de bedekkingsgraad voor beide situaties.

De XPS-spectra van CoTSPc gemodificeerde goudelektroden, die een lange tijd gecycliseerd werden in een blanco bufferoplossing, vertonen analoge karakteristieken als deze direct na afzetting. Enkel de berekende percentages Co, Au en C verschillen. De figuren 6.32 en 6.33 gelden bijgevolg ook voor de situatie waarin een gemodificeerde elektrode een lange tijd gecycliseerd wordt in een blanco bufferoplossing en worden daarom niet meer voorgesteld. De berekende bedekkingsgraad wordt in tabel 6.5 voorgesteld.

Tabel 6.5: Experimenteel vastgestelde percentages kobalt, goud en koolstof, zowel direct na afzetting van CoTSPc als na lange tijd cycliseren in bufferoplossing en de berekende bedekkingsgraad.

	direct na afzetting	na lange tijd cycliseren in blanco
Co %	2,02	3,63
Au %	3,51	15,35
C %	94,46	81,02
bedekkingsgraad %	94,3	87,3

In hoofdstukdeel 6.3.4 werd reeds vastgesteld dat een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode, die gedurende een lange tijd gecycliseerd wordt in een blanco pH 12 bufferoplossing, slechts een kleine fractie van het afgezet CoTSPc verliest door contact met de bufferoplossing. Met behulp van de elektrochemische resultaten werd aangetoond dat direct na afzetting een bedekkingsgraad van 93,1 % bereikt wordt en na een lange tijd cycliseren in een bufferoplossing een bedekkingsgraad van 70 %. Er dient nogmaals benadrukt dat deze laatste waarde onrechtstreeks bepaald werd, waardoor de fout erop groter is dan wanneer de bedekkingsgraad rechtstreeks berekend zou kunnen worden.

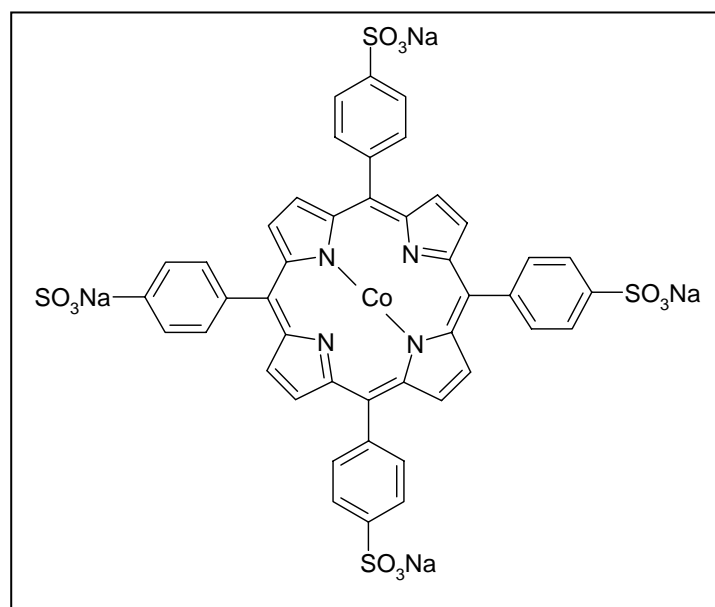
Tabel 6.5 toont aan dat, voor een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode direct na afzetting, met behulp van XPS-gegevens een analoge waarde voor de bedekkingsgraad, namelijk 94,3 %, bekomen wordt (93,1 % voor elektrochemische resultaten). Voor een gemodificeerde elektrode die gedurende een lange tijd in een blanco bufferoplossing wordt gecycliseerd, levert de XPS-meting een bedekkingsgraad van 87,3 % op, terwijl een waarde van 70 % bekomen werd op basis van de elektrochemische resultaten. Wellicht is de waarde van 87,3 % meer realistisch daar de bedekkingsgraad, in het geval van de XPS-meting, rechtstreeks berekend wordt.

Hoofdstuk 7

Elektrodepositie van CoTSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu

7.1 Inleiding

In hoofdstuk 7 wordt de elektrochemische afzetting van de molecule 5, 10, 15, 20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)-kobalt(II)porfyryne tetranatriumzout (CoTSPor) op een goudelektrode in alkalisch milieu bestudeerd. CoTSPor, voorgesteld in figuur 7.1, heeft een moleculaire structuur die sterke gelijkenissen vertoont met die van CoTSPc. Toch zal duidelijk blijken dat niettegenstaande enerzijds globaal een sterk gelijklopend elektrochemisch gedrag wordt waargenomen, er anderzijds talrijke verschillen bestaan.



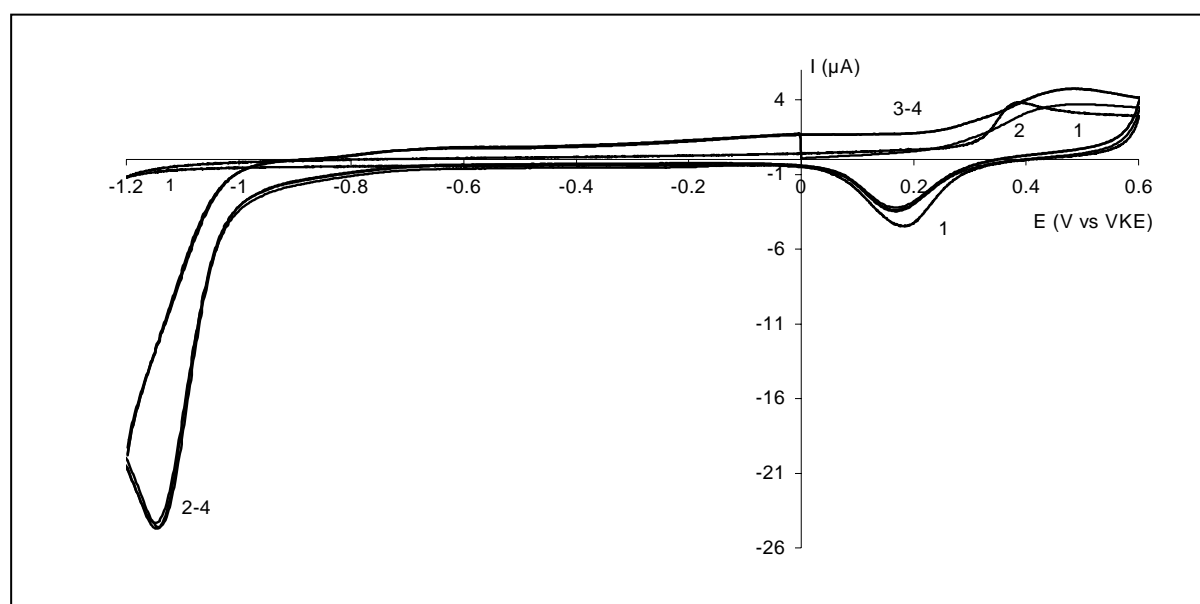
Figuur 7.1: 5, 10, 15, 20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)-kobalt(II)porfyryne tetranatriumzout (CoTSPor).

In dit hoofdstuk zal dezelfde opbouw gerespecteerd worden als in het hoofdstuk omtrent de elektrodepositie van CoTSPc op goud. Door de sterke analogie zal dan ook vaak verwezen

worden naar het vorige hoofdstuk en zullen de gelijkenissen en verschillen met CoTSPc belicht worden. Het mag duidelijk zijn dat alle experimenten verschillende keren herhaald werden en dat elke figuur de presentatie is van reproduceerbare metingen.

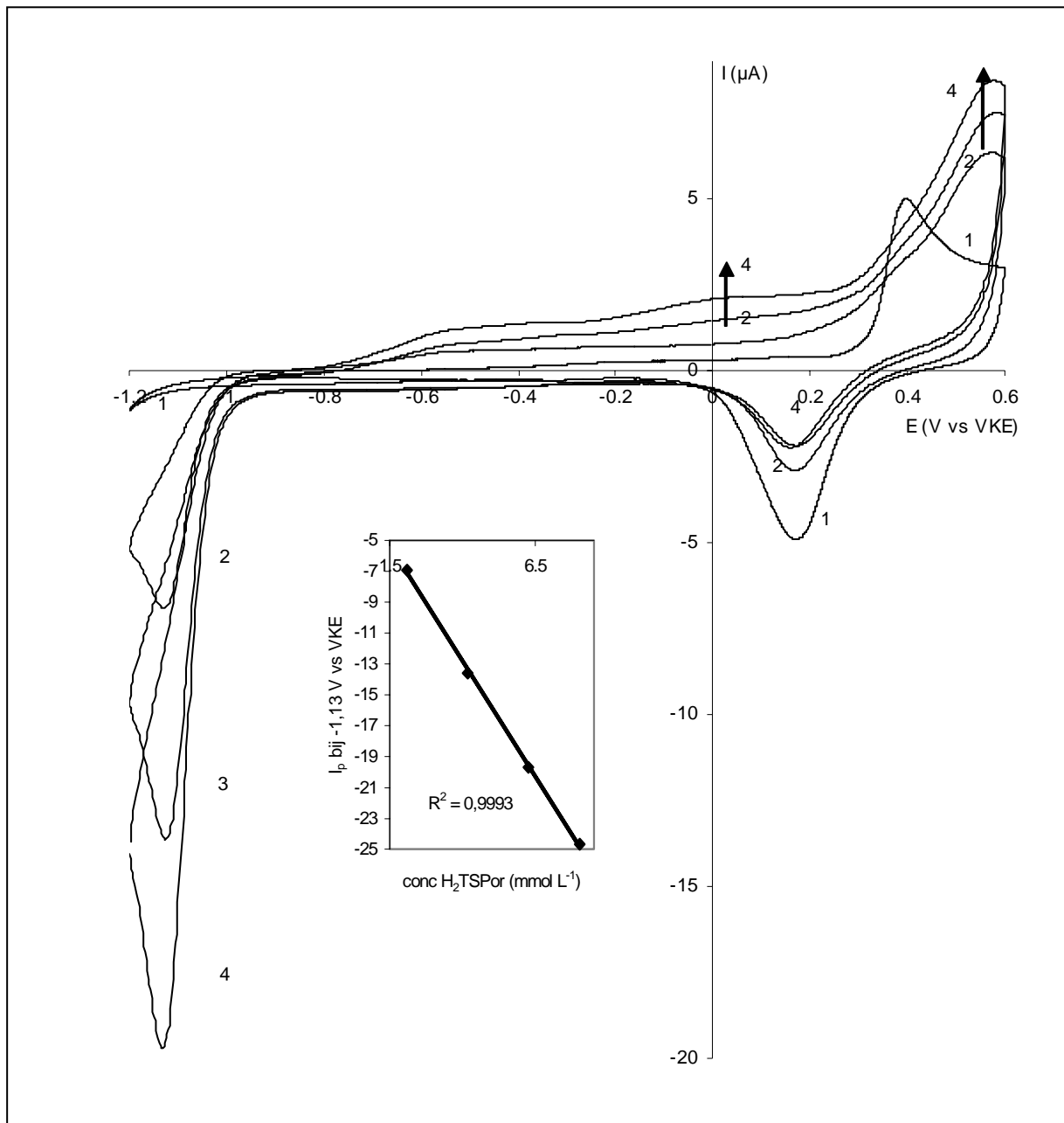
7.2 Elektrochemisch gedrag van H₂TSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu

Vooraleer het elektrochemisch gedrag van CoTSPor aan een goudelektrode te onderzoeken, wordt het elektrochemisch gedrag van het complex zonder kobalt als centraal metaalion bestudeerd. Het is echter niet de bedoeling een uitgebreide studie omtrent het elektrochemisch gedrag van het ligand uit te voeren. De ligging van de ringreducties en -oxidaties in het cyclisch voltammogram kunnen wel een hulpmiddel zijn om de ligandprocessen bij de bespreking van CoTSPor te herkennen. Om na te gaan bij welke potentialen de porfyriering oxidatie en/of reductie ondergaat, werd een goudelektrode gedurende honderd scans gecycliseerd in een 8,01 mmol L⁻¹ H₂TSPor bevattende pH 12 bufferoplossing. Alles gebeurde onder een stikstofatmosfeer. Figuur 7.2 stelt scans 1, 20 en 100 voor. De parameterinstellingen zijn dezelfde als in het geval van de studie van CoTSPc en zijn terug te vinden in tabel 5.2.



Figuur 7.2: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 8,01 mmol L⁻¹ H₂TSPor-oplossing (2-4). Curven 2 tot en met 4 stellen respectievelijk scan 1, 20 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Doordat de stroompotentiaalcurven nagenoeg niet veranderen in functie van het scannummer, worden in figuur 7.2 slechts enkele van de honderd scans voorgesteld, samen met het cyclisch voltammogram van een goudelektrode opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing. In figuur 7.3 wordt naast de curve van zuiver goud, opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1), ook het tiende cyclisch voltammogram voorgesteld bij drie verschillende H_2TSPor -concentraties, namelijk 2,09; 4,17 en 6,26 $mmol L^{-1}$ (curven 2-4).



Figuur 7.3: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een pH 12 bufferoplossing (1) en in dezelfde oplossing in aanwezigheid van verschillende concentraties H_2TSPor -oplossing (2-4): 2,09 (2), 4,17 (3) en 6,26 (4) $mmol L^{-1}$ (telkens de tiende scan). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2. Inzet: verband tussen de piekstroom bij -1,13 V vs VKE en de H_2TSPor -concentratie.

Analoog aan het elektrochemisch gedrag van het ftalocyanineligand, doch duidelijker gedefinieerd, treedt een ringreductie op, bij een potentiaal van -1,13 V vs VKE. In figuur 7.3 (inzet) wordt het verband weergegeven tussen de piekstroom van deze ringreductie en de concentratie van het porfyrireligand. Het lineaire verband geeft aan dat het gaat om een ringreductie van H₂TSPor uit de oplossing. Uit de figuren 7.2 en 7.3 blijkt dat twee oxidatiegolven optreden, die gelegen zijn bij ongeveer -0,5 en 0,0 V vs VKE. Beide processen stemmen overeen met een ringoxidatie van een component uit oplossing. Wanneer de elektrode, na honderd scans cycliseren in een H₂TSPor-oplossing, terug in een blanco pH 12 bufferoplossing werd gebracht, dan kon proefondervindelijk worden vastgesteld dat een min of meer blanco curve (1) verkregen werd. Dit wijst op het feit dat alle processen die zichtbaar zijn in figuren 7.2 en 7.3 reacties zijn van deeltjes uit de oplossing.

In tegenstelling tot de cyclische voltammogrammen opgenomen in een ftalocyanineligand-oplossing, blijft de oxidatie van het goudoppervlak met vorming van goudoxiden en -hydroxiden deels aanwezig, alsook de hiermee samengaande reductie van de gevormde producten. De afname van deze processen wijst in eerste instantie op adsorptie. In een verder stadium zal met behulp van spectroscopische technieken bewezen worden dat adsorptie van H₂TSPor aan goud mogelijk is door cycliseren binnen het vermelde potentiaalgebied. Uit de stroompotentiaalcurven kan, op basis van de beperkte afname van de goudoxideprocessen, afgeleid worden dat het goudoppervlak niet voor 100 % bedekt is met H₂TSPor-moleculen.

Wanneer het cyclische voltammogram uit figuur 7.2 (H₂TSPor) vergeleken wordt met dat uit figuur 6.2 (H₂TSPc), stelt men een sterke analogie vast. Beide vertonen naast een reductieproces bij ongeveer -1,1 V vs VKE, dat weliswaar beter gedefinieerd is in het geval van H₂TSPor, twee oxidatieprocessen waarvan de ligging gedeeltelijk verschilt. Een verschil van fundamentele aard is de beperkte afname van het goudoxide en -hydroxide proces in het geval van H₂TSPor, terwijl dit proces bij H₂TSPc vanaf de tweede scan helemaal verdwijnt. Deze discrepantie zou kunnen verklaard worden door het verschil in bedekkingsgraad.

7.3 Elektrochemisch gedrag van CoTSPor aan een goudelektrode in alkalisch milieu

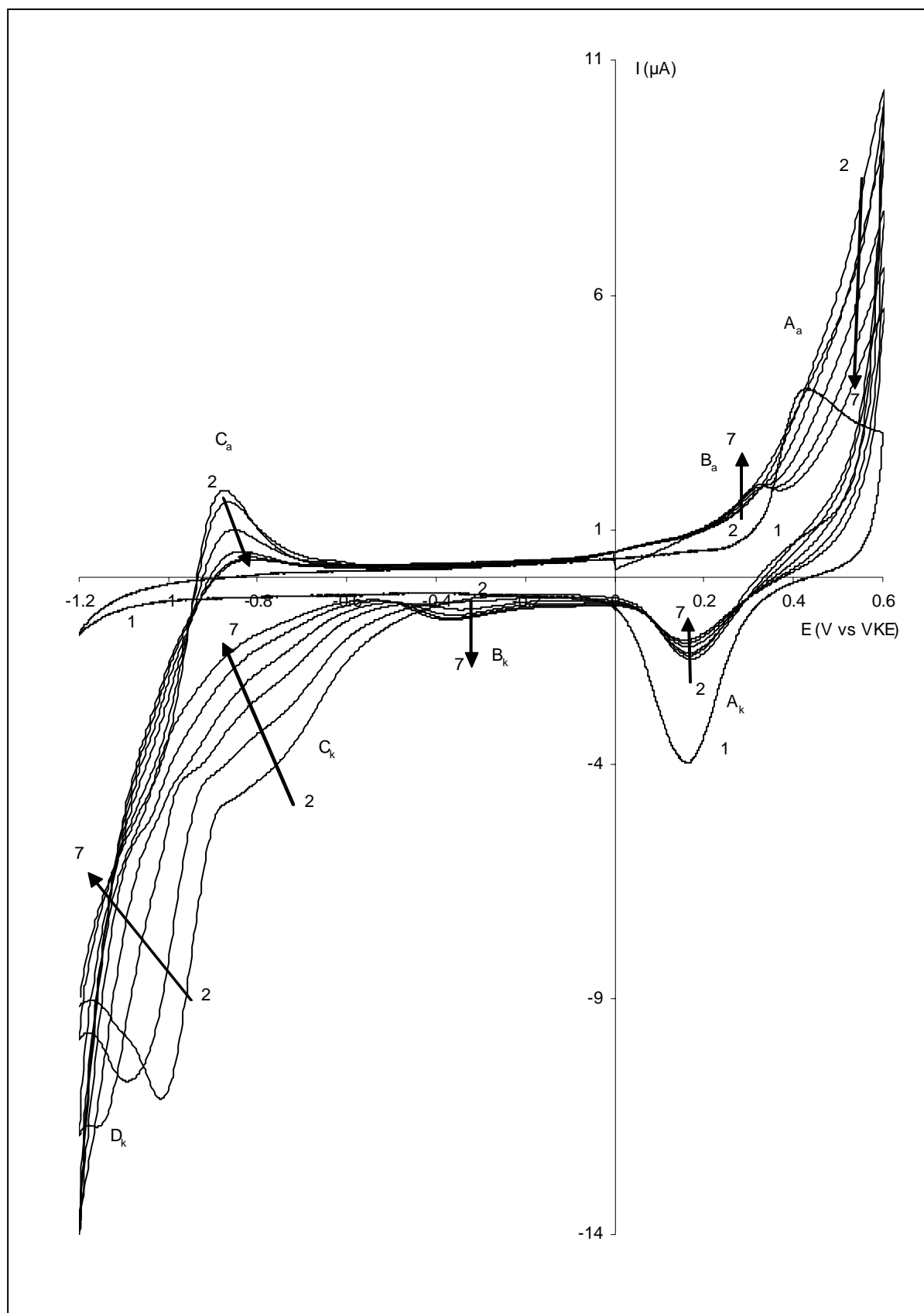
In dit hoofdstukdeel wordt het elektrochemisch gedrag van CoTSPor in functie van het aantal scans bestudeerd door continue opname van achtereenvolgende cyclische voltammogrammen in een CoTSPor milieu. Om dezelfde reden als het geval was bij CoTSPc (interferentie van elektrochemische generatie van zuurstof en reductie ervan) wordt gewerkt in het potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE met een polarisatiesnelheid van 50 mV s^{-1} . Een tweede luik binnen hoofdstukdeel 7.3 is het verklaren van de optredende reacties. Ten slotte wordt de invloed van de CoTSPor-concentratie en de stabiliteit van de gemodificeerde elektrode in de bufferoplossing onderzocht.

7.3.1 Elektrochemisch gedrag van CoTSPor in functie van het aantal scans

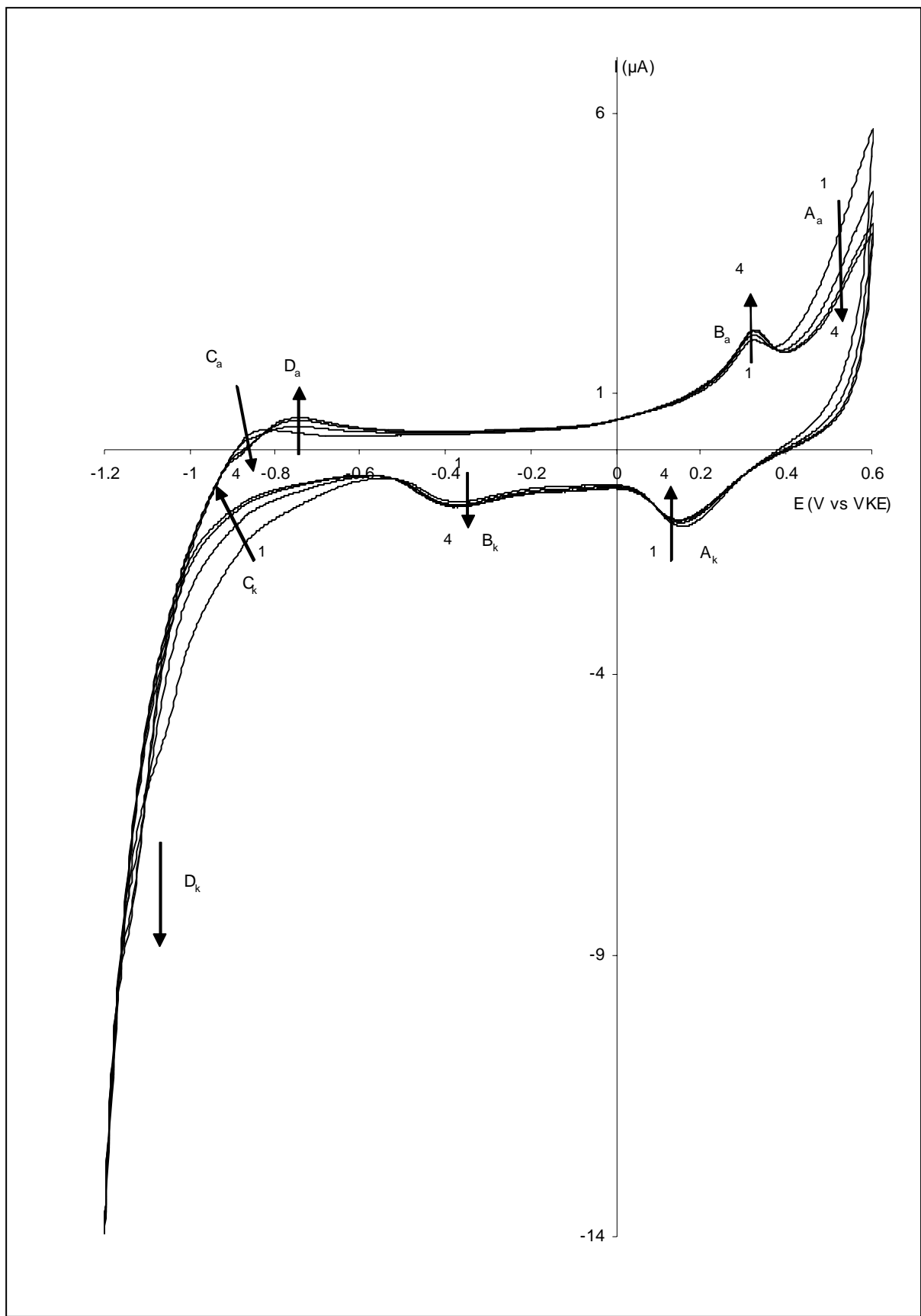
In hetzelfde potentiaalgebied, waarin CoTSPc in vorig hoofdstuk werd bestudeerd, werden cyclische voltammogrammen opgenomen aan een goudelektrode in een $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing. De oplossing werd vooraf gedurende dertig minuten doorborreld met stikstof en in deze atmosfeer bewaard tijdens de elektrochemische experimenten. De polarisatiesnelheid van dit experiment werd ingesteld op 50 mV s^{-1} .

In figuur 7.4 worden, samen met het cyclisch voltammogram opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing, enkele van de eerste tien scans voorgesteld opgenomen in de CoTSPor-oplossing. Figuur 7.5 geeft enkele opnamen tussen scan 10 en 19 weer en figuur 7.6 stelt ten slotte enkele opnamen voor tussen scans 19 en 100. De gehanteerde parameterinstellingen bij opname van de cyclische voltammogrammen zijn identiek aan die bij de CoTSPc-studie en worden voorgesteld in tabel 5.2.

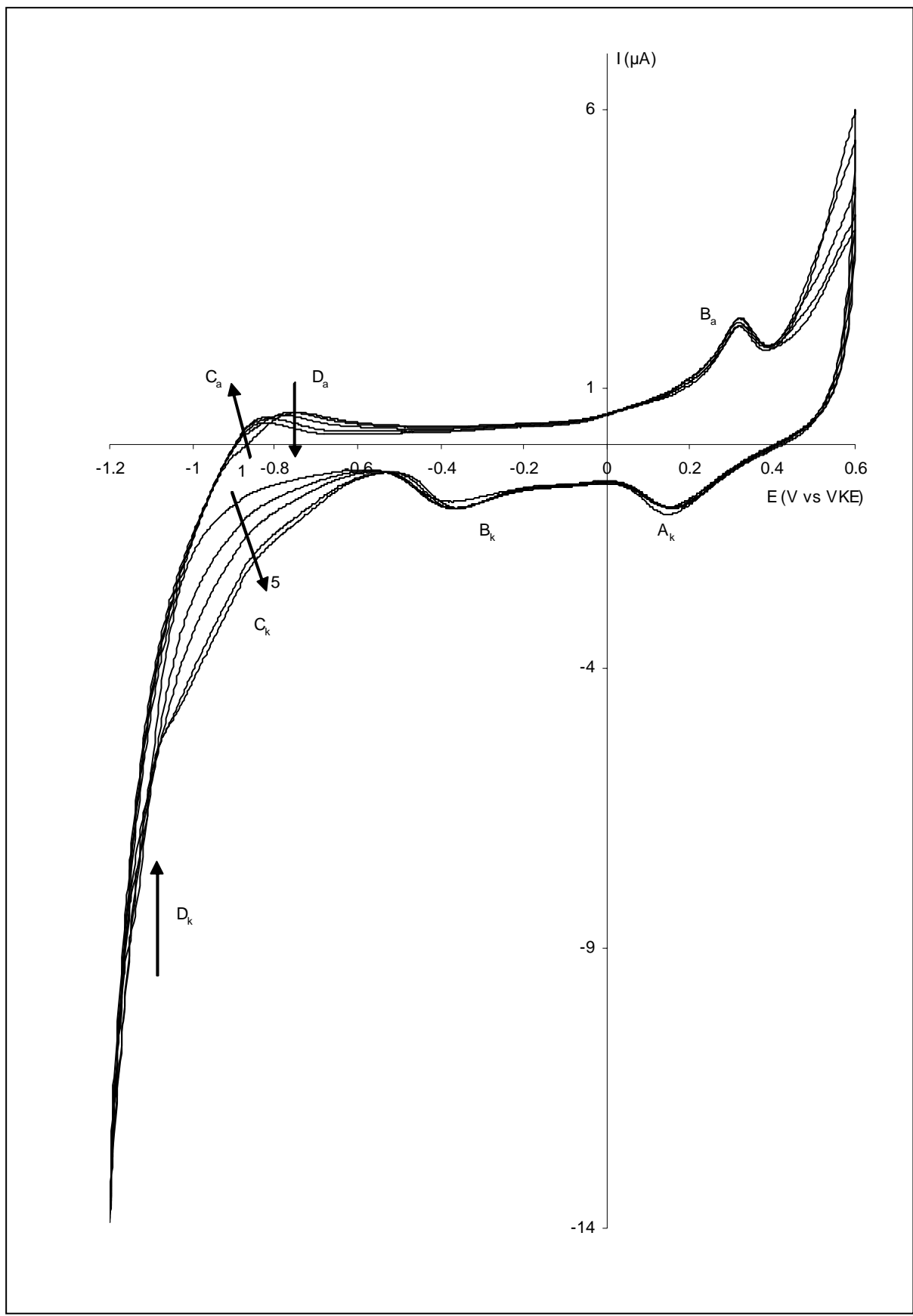
Figuren 7.4, 7.5 en 7.6 geven het ontstaan en de groei (of afname) en/of verschuiving weer van een aantal oxidatie- en reductieprocessen in functie van het aantal scans; pijlen verduidelijken de zin van de optredende stroom- en potentiaalvariaties met toenemend scannummer. De stijging van bepaalde piekstromen in functie van het scannummer geeft ook hier een indicatie van de afzetting van CoTSPor op goud.



Figuur 7.4: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing (2-7). Curven 2 tot en met 7 stellen respectievelijk scan 1, 2, 4, 6, 8 en 10 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 7.5: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing. Curven 1 tot en met 4 stellen respectievelijk scan 10, 14, 18 en 19 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 7.6: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing. Curven 1 tot en met 5 stellen respectievelijk scan 19, 50, 60, 80 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Na vergelijken van figuur 6.6 (CoTSPc) met figuur 7.4 (CoTSPor), die beide het verloop van de eerste tien scans voorstellen, komt een eerste verschil met de CoTSPc afzetting duidelijk naar voren. Oxidatieproces II_a uit figuur 6.6, verklaard als een ringoxidatie van CoTSPc uit oplossing, treedt tijdens de afzetting van CoTSPor niet op. De andere oxidatieprocessen, die in figuur 7.4 optreden, vertonen een analogie met de CoTSPc-afzetting. In volgende paragraaf wordt de trend van iedere piek met toenemend scannummer bestudeerd en vergeleken met de trend van het analoge proces tijdens de CoTSPc-afzetting. Een mogelijke verklaring voor ieder oxidatie- en reductieproces wordt in hoofdstukdeel 7.3.2 gegeven. Hoewel zal blijken dat enkele processen op dezelfde manier verklaard kunnen worden als bij de studie van CoTSPc, worden de processen op een andere wijze benoemd, om verwarring te voorkomen.

De piek corresponderend met de goudoxide en -hydroxide vorming (A_a) neemt, in het geval van CoTSPor, af gedurende de eerste tien scans (figuur 7.4). Dit wijst op een systematische bedekking van het goudoppervlak en bijgevolg belemmering van de goudoxidevorming. Naast dit oxidatieproces, dat ook aanwezig is bij opname van een cyclisch voltammogram aan een blanco goudelektrode, worden twee andere oxidatieprocessen waargenomen. De groei van oxidatieproces B_a bij een potentiaal van 0,31 V vs VKE vertoont een analoog verloop met oxidatieproces III_a gelegen bij een potentiaal van 0,27 V vs VKE uit figuur 6.6 (CoTSPc-afzetting). Het verschil in piekpotentiaal kan toegeschreven worden aan de verschillende omringing van het centrale metaalion in het complex. Een tweede oxidatieproces dat in figuur 7.4 aan bod komt is proces C_a , gelegen bij een potentiaal van -0,88 V vs VKE. In eerste instantie zou een verband kunnen vermoed worden met oxidatieproces IV_a uit figuur 6.6, doch er is een fundamenteel verschil. Naast het kleine verschil in de waarde voor de piekpotentiaal te wijten aan de andere structuur van CoTSPor, wordt van scan 1 tot scan 10 een afname van oxidatieproces C_a waargenomen in tegenstelling tot de toename van oxidatieproces IV_a tijdens de CoTSPc-afzetting.

Wat betreft de kathodische processen worden naast de reductie van de gevormde goudoxiden en -hydroxiden (A_k) nog drie andere reductieprocessen waargenomen. De intensiteit van het eerste proces B_k , gelegen bij een potentiaal van -0,37 V vs VKE, neemt toe gedurende de eerste tien scans en kan in verband worden gebracht met proces II_k uit figuur 6.6 gelegen bij een potentiaal van -0,41 V vs VKE. Het verschil in piekpotentiaal kan ook hier worden toegeschreven aan de verschillende omringing. Er dient tevens opgemerkt dat het verschil van 0,04 V (CoTSPor versus CoTSPc) zowel bij proces B_k en B_a terug te vinden is. Een tweede

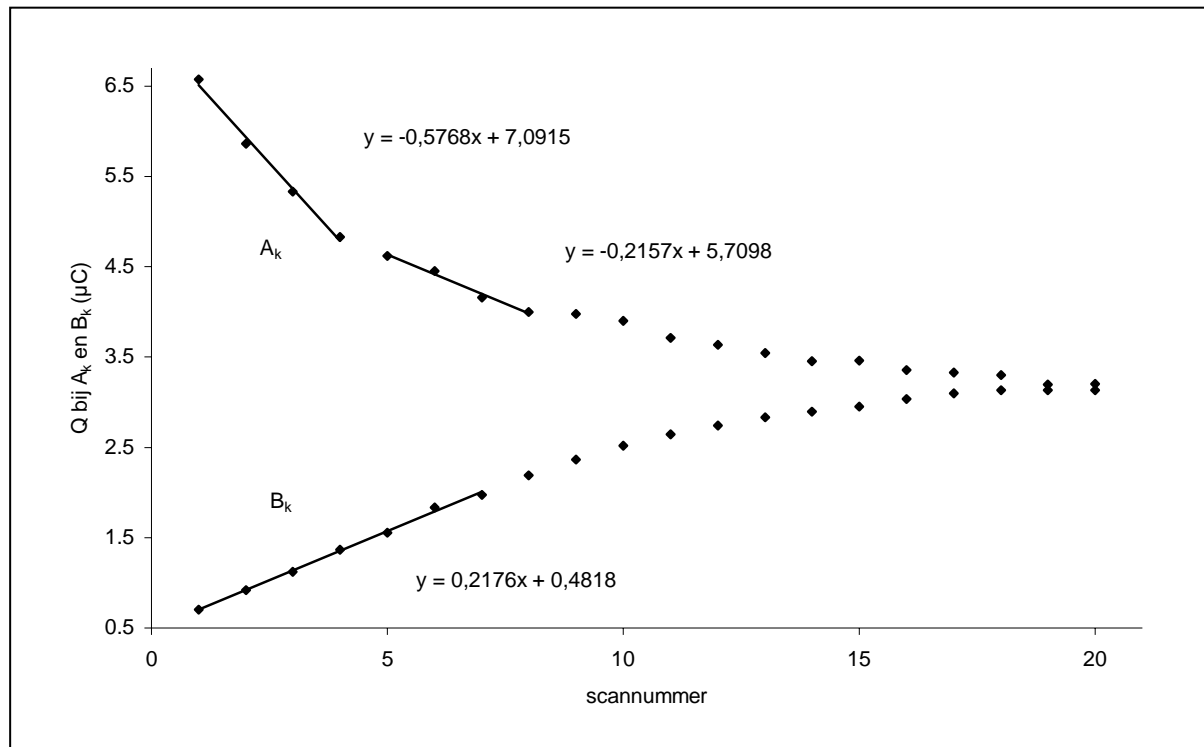
(C_k) en derde (D_k) proces zijn in de eerste scan gelegen bij een potentiaal van respectievelijk $-0,80\text{ V}$ en $-0,95\text{ V}$ vs VKE. Reductieproces C_k neemt af met het aantal scans en het piekmaximum verschuift in negatieve zin. Deze opschuiving naar meer negatieve potentialen werd ook waargenomen in het geval van de afzetting van CoTSPc. Reductieproces C_k kan daarom qua trend en ligging vergeleken worden met proces III_k . Reductieproces D_k daarentegen schuift in eerste instantie op naar meer negatieve potentialen om vanaf scan 8 toe te nemen, analoog aan proces IV_k bij CoTSPc.

In figuur 7.5 wordt vervolgens het verloop van scan 10 tot en met 19 voorgesteld. De trend voor de processen A_a , B_a , C_a , A_k , B_k , C_k en D_k , die werd waargenomen in figuur 7.4, blijft geldig in figuur 7.5. Een bijkomend oxidatieproces D_a is gelegen bij een potentiaal van ongeveer $-0,80\text{ V}$ vs VKE en zijn stroom neemt toe van scan 10 tot en met 19. Reductieproces D_k ondergaat geen noemenswaardige opschuiving meer naar meer negatieve potentialen en de hiermee geassocieerde stroom neemt toe in functie van het aantal scans.

In figuur 7.6 worden enkele scans voorgesteld gelegen tussen scans 19 en 100. Vanaf scan 19 keert voor een aantal processen de evolutie in functie van het scannummer om of neemt voor een aantal andere de stroom een min of meer stabiele waarde aan. Dit laatste is geldig voor de processen B_a , A_k en B_k . Voor de processen A_a , C_a , D_a , C_k en D_k keert de zin van de evolutie met het scannummer van de curven om. Bijgevolg kan scan 19 als een keerpunt beschouwd worden. Dit punt van stabilisatie of omkering van de processen werd ook in het geval van CoTSPc waargenomen. Bij ongeveer dezelfde concentratie, namelijk $8,07\text{ mmol L}^{-1}$, lag het keerpunt tijdens de afzetting van CoTSPc bij scan 20. Ook in het geval van CoTSPor wordt het keerpunt beschouwd als het punt van maximale adsorptie. In volgende paragraaf wordt een verband aangetoond tussen de verschillende processen en een mogelijke verklaring gegeven voor de optredende oxidatie- en reductieprocessen.

Analoog als in de studie van CoTSPc, kan met behulp van de lading horende bij de verschillende processen een bedekkingsgraad berekend worden. Vanaf scan 19 stabiliseren de processen B_a , A_k en B_k . De ladingen horende bij deze drie processen zijn quasi dezelfde, namelijk ongeveer $3,2\text{ }\mu\text{C}$. In het geval van CoTSPc is het zo dat bij het keerpunt de waarde voor de lading van proces I_k (A_k bij CoTSPor) ongeveer $1\text{ }\mu\text{C}$ groter is dan voor de processen II_k en III_a (B_k en B_a bij CoTSPor). Deze waarde van $1\text{ }\mu\text{C}$ werd toegeschreven aan de bijdrage van vrij goud. Proces I_k bij CoTSPc werd opgevat als bestaande uit twee processen, zowel de

reductie van de gevormde goudoxiden als de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPc. Door het verband weer te geven tussen de lading geassocieerd met de processen A_k en B_k en het scannummer (figuur 7.7), kan bewezen worden dat, in het geval van CoTSPor, proces A_k twee fenomenen omvat.



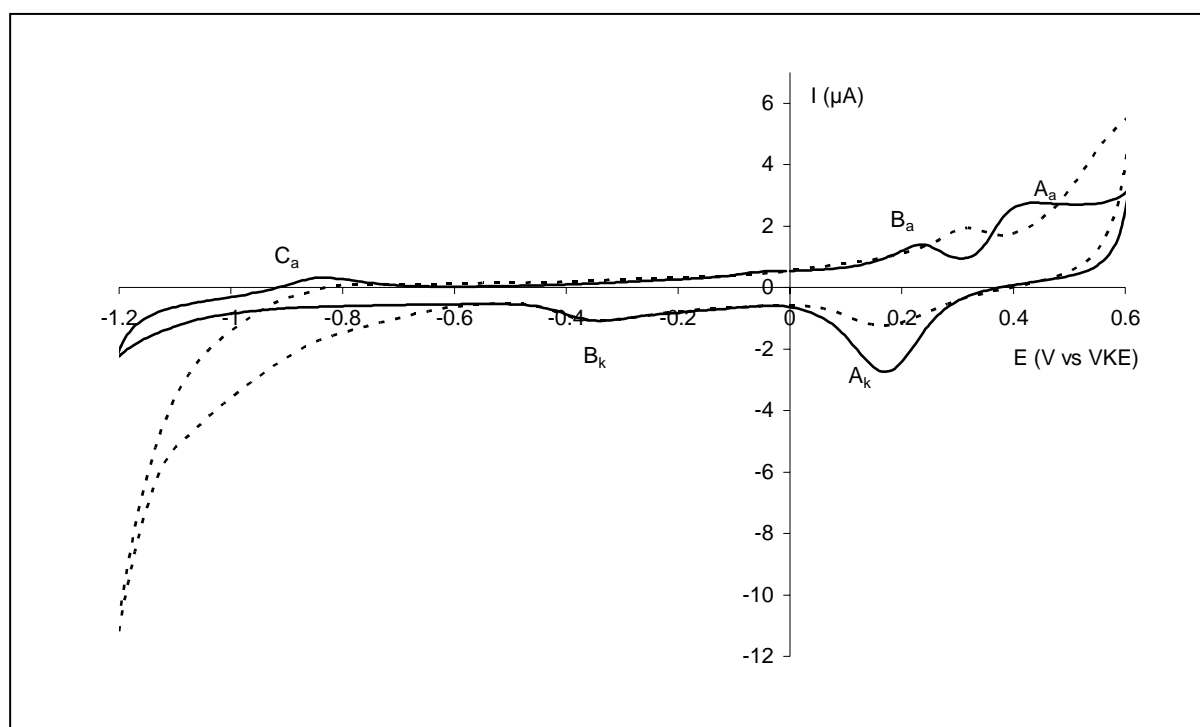
Figuur 7.7: Verband tussen de lading en het scannummer voor de reductieprocessen A_k en B_k .

Figuur 7.7 levert, analoog aan figuur 6.8, het bewijs dat reductieproces A_k uit twee processen bestaat doordat twee verschillende raaklijnen aan de curve horende bij A_k getekend kunnen worden. De richtingscoëfficiënten van deze raaklijnen stemmen overeen met twee verschillende snelheden waarmee de adsorptie plaatsgrijpt. Tijdens het adsorptieproces, van scan 1 tot 19, zullen zowel de reductie van de gevormde goudoxiden en -hydroxiden optreden als de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPor.

De ladingen van de processen A_k en B_k streven naar dezelfde waarde, zoals figuur 7.7 aantoont, waardoor er bij het keerpunt geen bijdrage meer is van vrij goud. De lading van proces A_k is in scan 19 volledig te wijten aan de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPor. Bij

het keerpunt zal hierdoor een quasi 100 % bedekkingsgraad bereikt worden. Deze vaststelling zal in een verder stadium met behulp van XPS metingen bevestigd worden.

Om aan te tonen dat sommige processen waargenomen in figuren 7.4, 7.5 en 7.6 reacties zijn van deeltjes uit oplossing, werd een gemodificeerde elektrode (honderd scans gecycliseerd in een $8,02 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing) terug in een blanco pH 12 bufferoplossing gebracht en werden enkele cyclische voltammogrammen opgenomen. Dit experiment wordt voorgesteld in figuur 7.8.



Figuur 7.8: Scan honderd opgenomen in een $8,02 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing (stippellijn) en de tweede scan opgenomen na de elektrode in bufferoplossing te hebben gebracht en verder gecycliseerd (volle lijn). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

De stippellijn in figuur 7.8 is scan honderd bij cycliseren van een goudelektrode in een $8,02 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing. Wanneer deze gemodificeerde elektrode vervolgens werd afgespoeld en in een blanco pH 12 bufferoplossing werd gebracht en verder gecycliseerd werd, bekomt men de curve in volle lijn (de tweede scan opgenomen in de bufferoplossing is weergegeven in figuur 7.8). Uit de figuur blijkt dat oxidatieproces B_a en reductieprocessen A_k en B_k aanwezig blijven bij opname van een stroompotentiaalcurve van de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing. Dit is een

elektrochemische aanwijzing dat deze processen adsorptieprocessen zijn. Oxidatieproces B_a ondergaat een verschuiving van enkele mV, hetgeen verklaard kan worden door de gevarieerde opnameomstandigheden. Dit fenomeen werd ook waargenomen voor het corresponderende proces III_a in het geval van CoTSPc. Oxidatieproces A_a wordt opnieuw zichtbaar, wellicht door het deels vrijstellen van geadsorbeerde CoTSPor-moleculen waardoor meer vrij goud geoxideerd kan worden met vorming van goudoxiden en -hydroxiden. Tevens zal verder blijken dat bij de oxidatieve begrenzing (0,6 V vs VKE) ringoxidatie van geadsorbeerd CoTSPor optreedt. Dit adsorptieproces levert in de blanco bufferoplossing een bijdrage tot de totale stroom. Proces C_a in figuur 7.8 komt wellicht overeen met geadsorbeerd CoTSPor dat in aanwezigheid van CoTSPor in oplossing niet zichtbaar is door de aanwezigheid van aanzienlijk grotere pieken van de katalytische processen van deeltjes uit oplossing bij dezelfde potentiaal.

7.3.2 Optredende oxidatie- en reductieprocessen van CoTSPor: verklaring en verbanden

In figuur 7.4 treden reductieprocessen C_k en D_k reeds op vanaf de eerste scan. Beide processen schuiven op naar meer negatieve potentialen in functie van het scannummer. De grootte van de piek duidt erop dat men hier te maken heeft met een katalytisch proces, mogelijk van OH^- of opgelost CoTSPor, opgesplitst in twee golven. Doordat de grotere pieken verdwijnen bij cycliseren in een blanco bufferoplossing na de modificatie, zijn de katalytische stromen wellicht te wijten aan CoTSPor uit oplossing. De eerste stap in het katalytisch proces is de reductie van geadsorbeerd CoTSPor. Op dat ‘gereduceerde’ oppervlak wordt CoTSPor uit oplossing vervolgens gereduceerd met heroxidatie en dus regeneratie van het oppervlak als gevolg. De redoxprocessen van het geadsorbeerd CoTSPor zijn pas zichtbaar wanneer de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing wordt gecycliseerd.

Uit figuren 7.4 en 7.5 kan tevens een samenhang tussen proces C_k en C_a worden waargenomen. Vóór het keerpunt, het punt van maximale adsorptie, neemt de intensiteit van proces C_k voortdurend af, alsook proces C_a . Na het keerpunt nemen de stromen geassocieerd met beide processen toe. Vóór het keerpunt kunnen de processen C_k en C_a verklaard worden

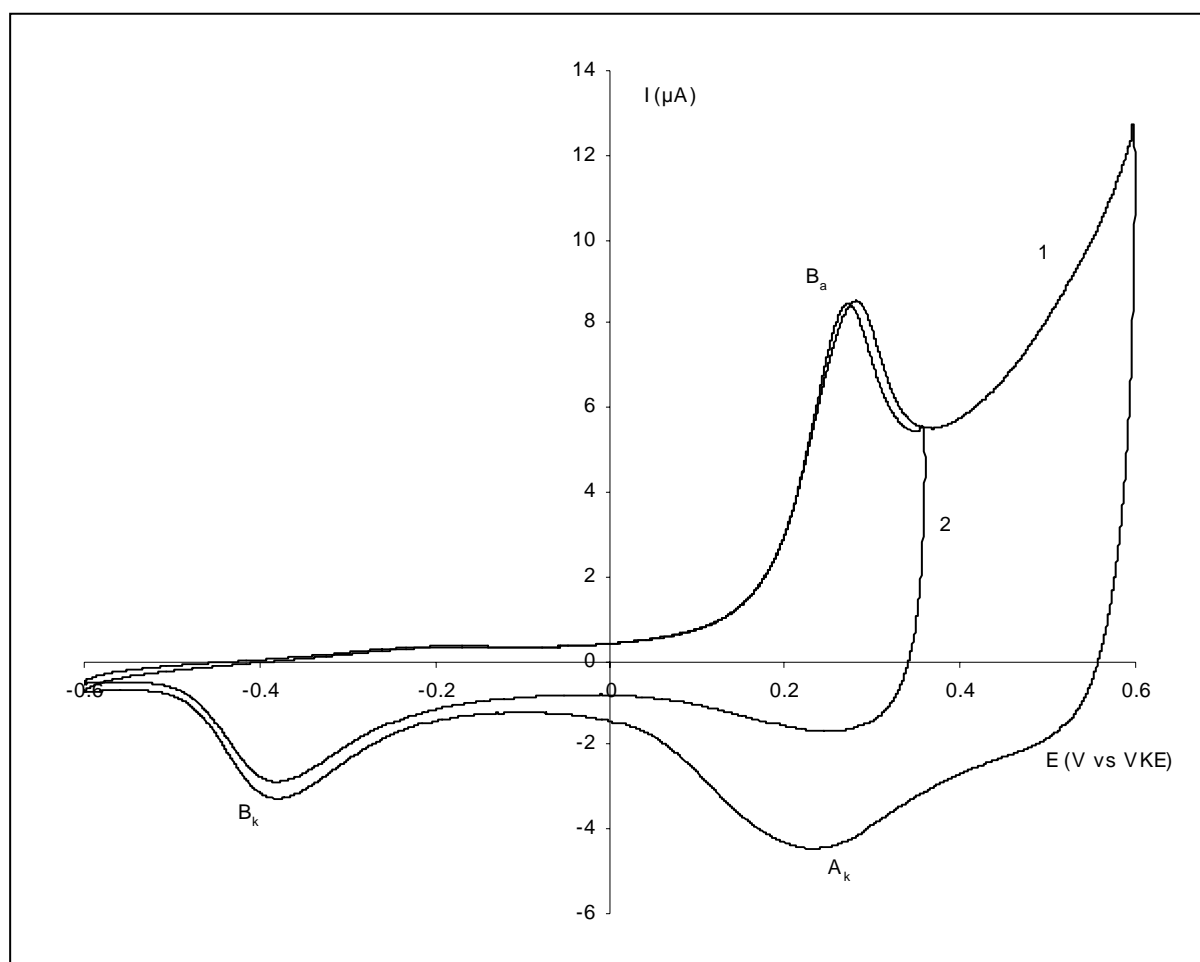
als de ringreductie en -oxidatie van CoTSPor_{opl} op zuiver goud en na het keerpunt op een gemodificeerd goudoppervlak. In het geval van CoTSPc werd een samenhang vastgesteld tussen de processen III_k (C_k bij CoTSPor) en II_a. Doordat bij de potentiaal van proces II_a (CoTSPc) geen oxidatieproces optreedt in het geval van CoTSPor, moet een ander oxidatieproces verantwoordelijk zijn voor de oxidatie van de tijdens proces C_k gevormde producten. In dit geval blijkt proces C_a hiervoor verantwoordelijk.

Uit figuren 7.5 en 7.6 kan anderzijds ook een verband worden vastgesteld tussen de processen D_k en D_a. Met de toename van de stroom van reductieproces D_k vóór het keerpunt gaat een toename van de stroom van oxidatieproces D_a gepaard. Na het keerpunt nemen de met beide processen geassocieerde stromen af. Naar analogie met CoTSPc zal de reden van deze omkering bij het keerpunt wellicht gezocht moeten worden in een verandering van het gemodificeerde oppervlak. Een mogelijke verklaring voor dit fenomeen wordt verder beschreven.

Het verband tussen de oxidatieve begrenzingspotentiaal en reductieproces A_k enerzijds en oxidatieproces B_a en reductieproces B_k anderzijds wordt in onderstaande figuren 7.9 en 7.10 geïllustreerd. De studie is analoog aan die uitgevoerd voor CoTSPc. Een door CoTSPor gemodificeerde goudelektrode werd bereid door een gepolijste goudelektrode gedurende honderd scans te cycliseren in een 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing binnen het volledige potentiaalgebied, namelijk van -1,2 tot 0,6 V vs VKE. Na deze procedure werden de omkeerpotentialen gewijzigd om zodoende mogelijke verbanden tussen de verschillende processen te kunnen waarnemen. Enkel de stroompotentiaalcurven na aanpassing van de omkeerpotentialen worden in onderstaande figuren weergegeven.

Bij opname van curve 1 in figuur 7.9 werd de gemodificeerde elektrode gecycliseerd in het potentiaalgebied met als eerste omkeerpotentiaal 0,6 V en als tweede omkeerpotentiaal -0,6 V vs VKE. De modificatie kwam tot stand door een goudelektrode honderd scans te cycliseren binnen het volledige potentiaalbereik namelijk van -1,2 tot 0,6 V vs VKE met een polarisatiesnelheid van 50 mV s⁻¹. In curve 1 uit figuur 7.9 worden oxidatieproces B_a en reductieprocessen A_k en B_k waargenomen. Na opname van curve 1 werd de anodische omkeerpotentiaal gewijzigd tot 0,35 V vs VKE en werd opnieuw een scan opgenomen (curve 2). De oxidatie- en reductieprocessen B_a en B_k blijven quasi onveranderd en reductiepiek A_k is

sterk afgezwakt. Oorzaak van dit fenomeen is het niet doorlopen van het potentiaalgebied ter hoogte van de goudoxidevorming en de hiermee geassocieerde oxidatieve begrenzing.

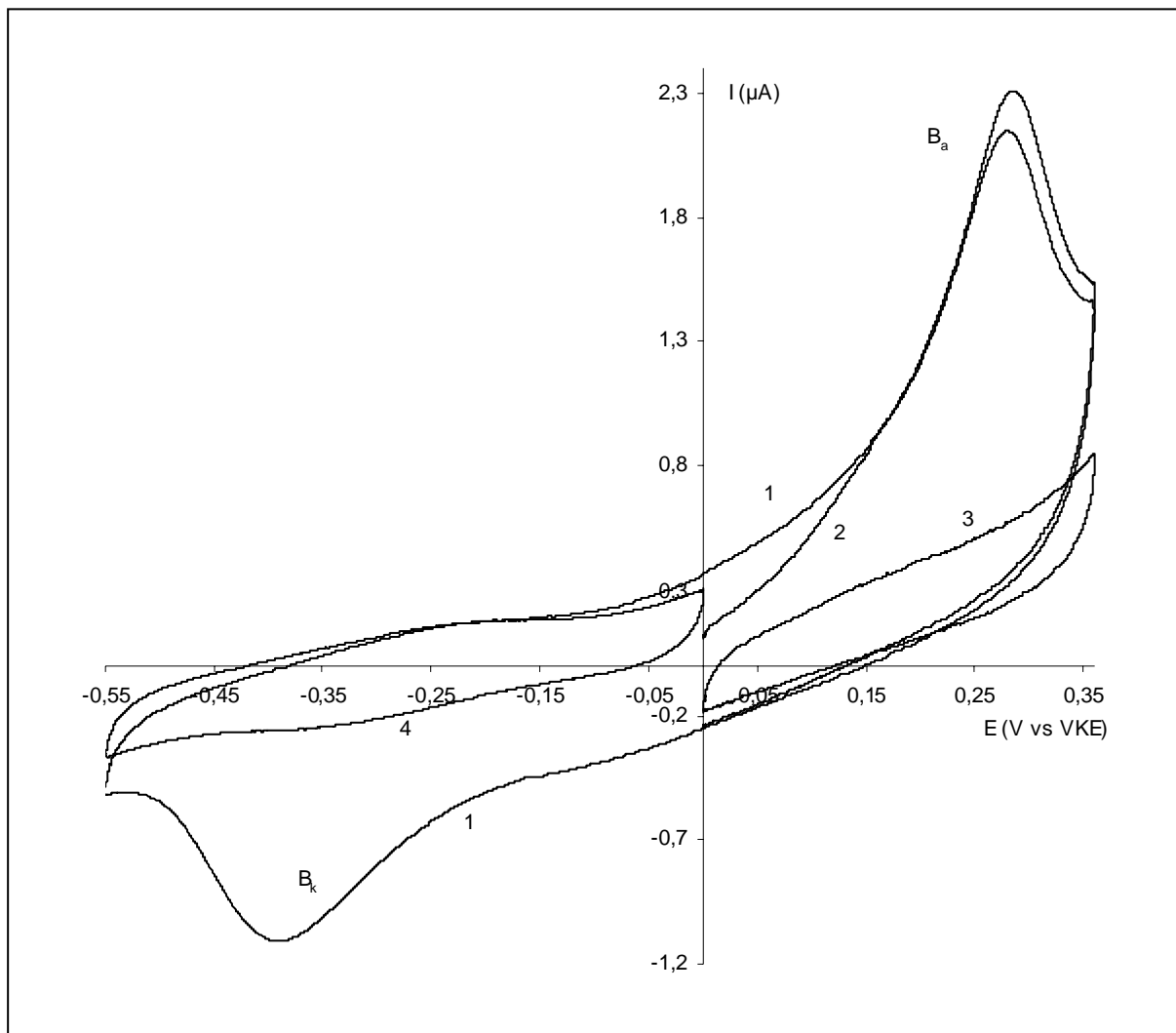


Figuur 7.9: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing. Variatie van de eerste omkeerpotentiaal: 0,6 (1) en 0,35 (2) V vs VKE.

Reductiepiek A_k werd reeds toegeschreven aan de reductie van de tijdens de oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden en de ringreductie van de geadsorbeerde CoTSPor-moleculen. Als de goudoxidevorming en de oxidatie van de ringstructuur vermeden wordt, door te scannen tot voor het optreden van deze processen, dan zal reductiepiek A_k niet optreden of tot een minimum herleid worden.

In figuur 7.10 wordt het bewijs van correlatie tussen het oxidatieproces B_a en het reductieproces B_k geleverd door variëren van de eerste en tweede omkeerpotentiaal volgens tabel 7.1. Curve 1 uit figuur 7.10 stelt de situatie voor bij cycliseren in het potentiaalgebied

van -0,55 tot 0,60 V vs VKE, na een honderdtal scans gecycliseerd te hebben in het volledige potentiaalbereik, namelijk van -1,2 tot 0,60 V vs VKE. Na opname van curve 1 werd de tweede omkeerpotentiaal aangepast en werd er gescand tussen 0 en 0,36 V vs VKE. Curve 2 stelt de eerste scan na deze aanpassing voor, terwijl curve 3 de scan na curve 2 voorstelt zonder aanpassing van de omkeerpotentialen. Na opname van een curve analoog aan curve 1 werd curve 4 opgenomen waarbij gescand werd in het potentiaalgebied van -0,55 tot 0 V vs VKE. Een identiek gedrag wordt waargenomen als het geval was bij de afzetting van CoTSPc. Een meer gedetailleerde analyse is dan ook in de daarbijhorende paragraaf van hoofdstukdeel 6.3.2 terug te vinden. Samenvattend kan gesteld worden dat tijdens het oxidatieproces B_a de producten gevormd tijdens reductieproces B_k terug geoxideerd worden. De samenhang tussen de processen B_a en B_k is bijgevolg aangetoond.



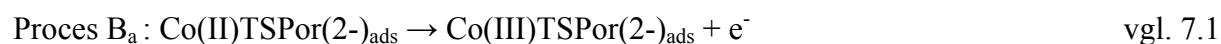
Figuur 7.10: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing. Variatie van de omkeerpotentialen. De parameterinstellingen voor iedere curve worden in tabel 7.1 voorgesteld. Curve 2 is de eerste scan opgenomen na curve 1, curve 3 is de scan erna zonder aanpassing van de omkeerpotentialen.

Tabel 7.1: Start- en omkeerpotentiaal horende bij de curven uit figuur 7.10.

	curve (1)	curve (2)	curve (3)	curve (4)
startpotentiaal (V vs VKE)	0	0	0	0
eerste omkeerpotentiaal (V vs VKE)	0,36	0,36	0,36	-0,55
tweede omkeerpotentiaal (V vs VKE)	-0,55	0	0	0

Met behulp van literatuurgegevens [4,159-163] en de experimentele bevindingen uit vorige paragrafen wordt hieronder een meer gedetailleerde verklaring gegeven van de processen, die worden waargenomen tijdens de afzetting door elektrodepositie van CoTSPor op een goudoppervlak.

Het verband tussen oxidatie- en reductieproces B_a en B_k werd hierboven experimenteel bewezen en er wordt verondersteld dat dit het $\text{Co(III)TSPor}_{\text{ads}}/\text{Co(II)TSPor}_{\text{ads}}$ redoxkoppel betreft. Analoog aan CoTSPc is dit een irreversibel redoxsysteem. De reacties die optreden worden in vergelijking 7.1 en 7.2 voorgesteld. De ladingen van de redoxcomplexen in hun geheel worden in onderstaande vergelijkingen weggelaten.



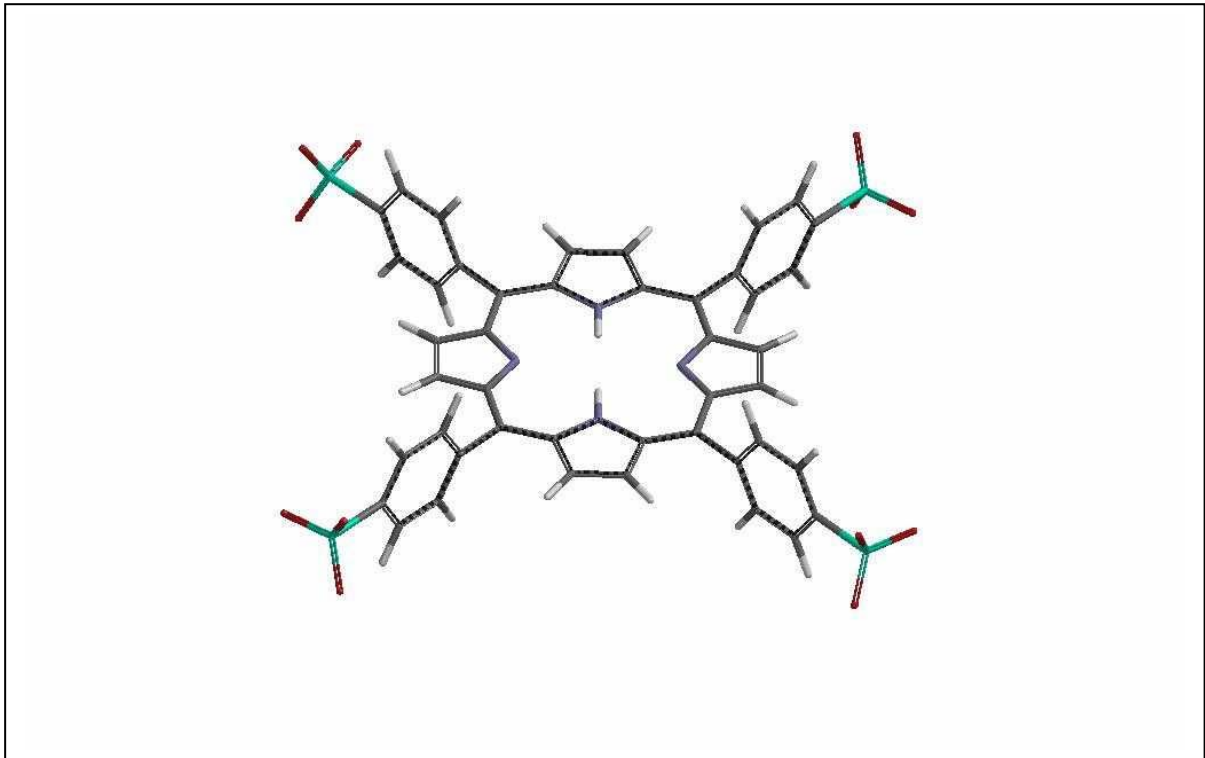
Bij scan 19, wanneer aangenomen wordt dat de adsorptie maximaal is, is de lading voor de pieken B_a , B_k en A_k , geassocieerd met geadsorbeerd CoTSPor, gelijk aan $3,2 \pm 0,5 \mu\text{C}$. Na een analoge berekening als in het geval van CoTSPc en rekening houdend met de oppervlakte van de goudelektrode wordt een waarde van $0,97 \times 10^{15}$ moleculen CoTSPor per cm^2 of $1,61 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ bekomen. Hieruit kan berekend worden dat één molecule een contactoppervlakte heeft van $0,010 \text{ nm}^2$. Op basis van kwantumchemische berekeningen (B3LYP functionaal) werd geschat dat één molecule CoTSPor een oppervlakte heeft van ongeveer $2,05 \text{ nm}^2$ wanneer de molecule in octopus configuratie (vlak) op het oppervlak gelegen is. Een voor de hand liggende verklaring is de afzetting van meerdere lagen boven elkaar. De situatie op het goudoppervlak bij het keerpunt kan, zoals bij CoTSPc, beschouwd worden als een ongeordend kluwen van CoTSPor-moleculen. De ladingen horende bij processen B_a , B_k en A_k nemen vanaf het keerpunt een constante waarde aan, corresponderend

met een maximale adsorptie. Tijdens de vorming van de CoTSPor-laag zal ook hier een mengsel van vlak, schuin en loodrecht georiënteerde moleculen afgezet worden. Vanuit thermodynamisch oogpunt is de meest stabiele toestand die van een columnaire pakking, dat wil zeggen alle moleculen vlak georiënteerd op het goudoppervlak. In het geval van CoTSPc en vanuit theoretisch oogpunt kan men verwachten dat, van zodra de afzetting volledig is, een transitie kan plaatsgrijpen van een ongeordend kluwen naar een meer geordende, columnaire structuur. De lading horende bij het CoTSPc-proces II_k nam in kleine mate af, alsook de lading horende bij proces III_a . Deze afname werd toegeschreven aan de reorganisatie van de geadsorbeerde lagen en het deels vrijstellen van de CoTSPc-moleculen. Bij CoTSPor is deze afname echter vrij onbeduidend en verandert er slechts geleidelijk aan iets na het keerpunt.

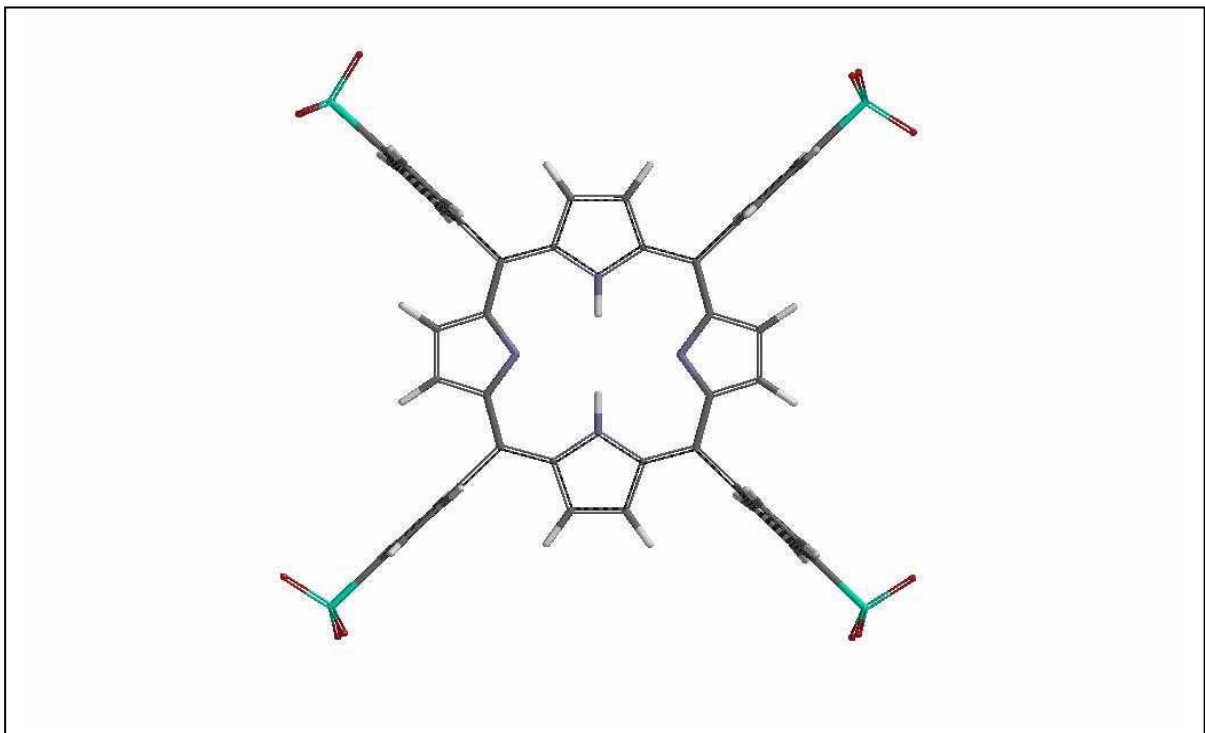
Een mogelijke verklaring voor deze discrepantie kan gezocht worden in het verschil in de moleculaire structuur van CoTSPor en CoTSPc. De CoTSPor structuur onderscheidt zich van de CoTSPc structuur door de aanwezigheid van vier benzylgroepen op de porfyriestructuur. De C-C binding die de benzylgroep verbindt met de ringstructuur bestaat uit twee sp^2 gehybridiseerde C-atomen. Torsie aan σ -bindingen tussen de sp^2 gehybridiseerde C-atomen geschiedt in de regel zeer vlot. Wanneer echter fenylderivaten gesubstitueerd zijn, zoals bij CoTSPor, zal de draaiing of torsie moeilijk doorgaan. De meest stabiele CoTSPor structuur is diegene waarbij de benzylgroep loodrecht staat op de pyrroolstructuur en wordt voorgesteld in figuur 7.11. In tegenstelling tot CoTSPc is CoTSPor geen perfect equatoriale structuur, waardoor een dichte columnaire pakking bemoeilijkt wordt.

Met behulp van deze vaststellingen en hypothese kunnen processen D_k en D_a vóór het keerpunt verklaard worden als zijnde een katalytische ringreductie en -oxidatie van CoTSPor uit oplossing op een ongeordende multilaag van geadsorbeerde CoTSPor-moleculen. Terwijl de katalytische processen C_k en C_a voor het keerpunt een ringreductie en -oxidatie van CoTSPor uit oplossing op zuiver goud voorstellen en na het keerpunt op een meer geordende multilaag van CoTSPor-moleculen. Deze katalytische processen van CoTSPor uit oplossing hebben telkens als eerste stap de ringreductie of -oxidatie van geadsorbeerd CoTSPor. Zoals ook uit de hierna volgende concentratiestudie zal blijken is het evident dat de processen C_k en C_a slechts traag evolueren na het keerpunt en enkel bij grote concentraties duidelijk waarneembaar zijn. De oorzaak hiervan is de grote energiebarrière die overwonnen moet worden om een dichte pakking van CoTSPor-moleculen toe te laten.

(a)



(b)



Figuur 7.11: (a) Meest stabiele geometrische conformatie van CoTSPor en (b) bovenaanzicht ervan met benzylgroepen loodrecht op porfyriering.

7.3.3 Experimenten met verschillende CoTSPor-concentraties

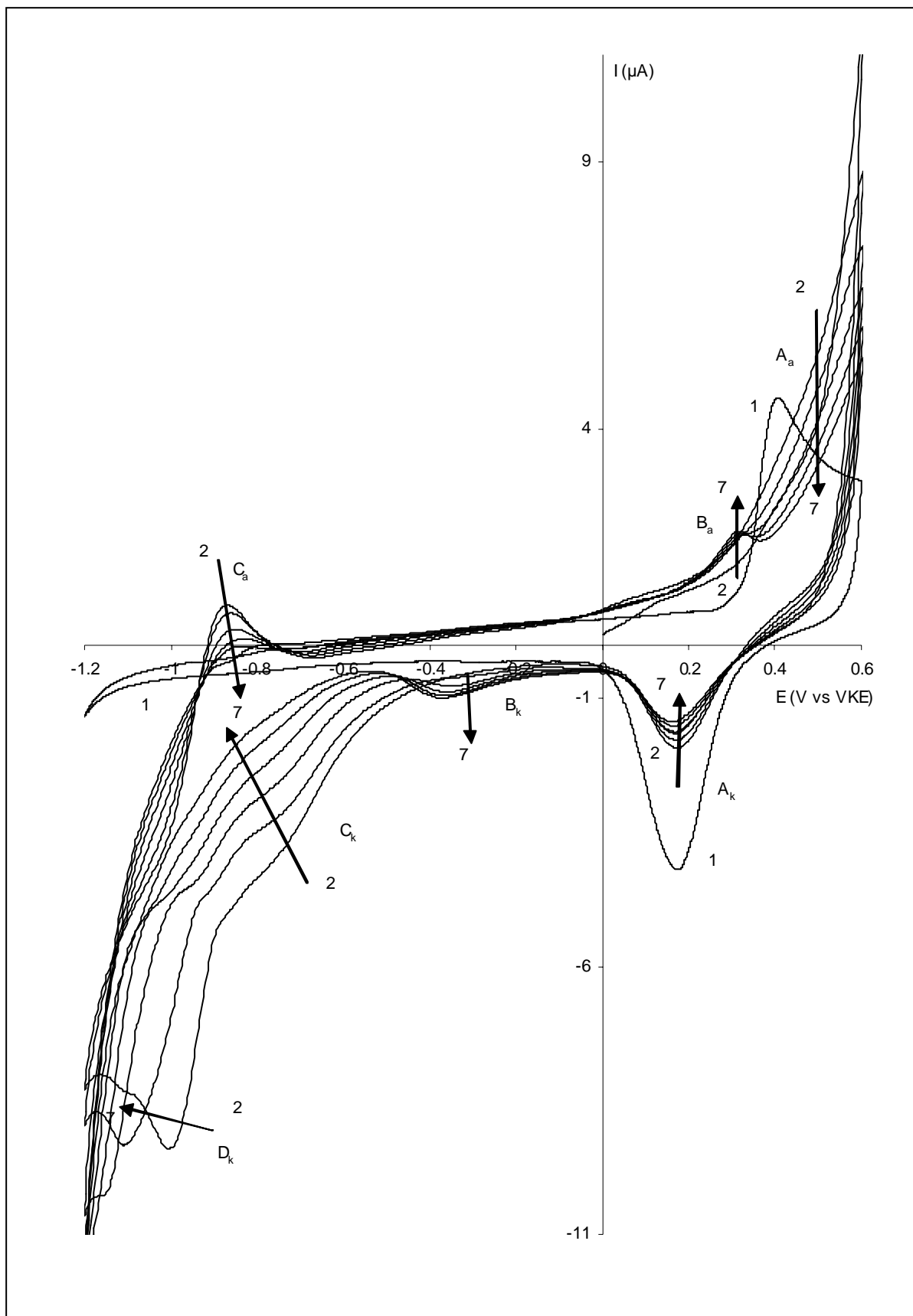
In dit hoofdstukdeel wordt onderzocht welke invloed de concentratie van het kobaltporfyrine heeft op het afzettingsproces. In hoofdstuk 7.3 werd de afzetting van $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor uitvoerig besproken. Het voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een $5,92$; $3,95$ en $1,97 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing wordt in dit hoofdstukdeel van naderbij bekeken. De keuze om deze concentraties te bestuderen is gebaseerd op dezelfde randvoorwaarden als bij de CoTSPc-concentratiestudie, namelijk de onoplosbaarheid van het porfyrine bij hogere concentraties [22] en de tragere adsorptie bij lagere concentraties.

Bij iedere concentratie werd een goudelektrode gedurende 120 scans gecycliseerd in een CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing. Het potentiaalgebied, waarin gecycliseerd werd, en de snelheid, waarmee de potentiaal gevarieerd werd, werden ingesteld op respectievelijk $-1,2$ tot $0,6 \text{ V vs VKE}$ en 50 mV s^{-1} .

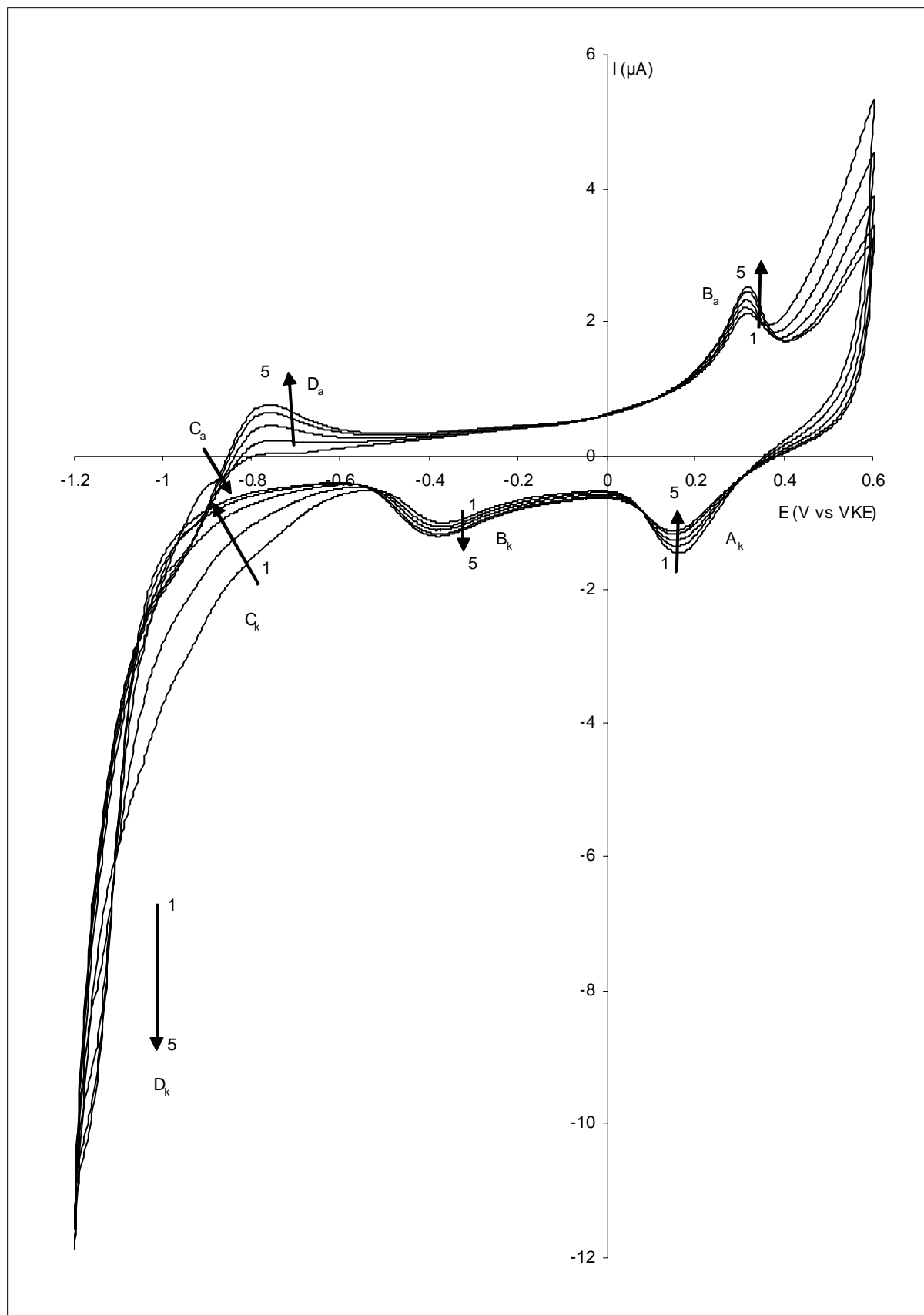
7.3.3.1 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een $5,92 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing

In deze paragraaf wordt eenzelfde experimentenreeks uitgevoerd als bij $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor. Het enige verschilpunt is de lagere concentratie van CoTSPor in de pH 12 bufferoplossing, namelijk $5,92 \text{ mmol L}^{-1}$. In figuur 7.12 worden enkele van de eerste tien scans voorgesteld, in figuur 7.13 enkele opnamen tussen scans 10 en 42. Ten slotte worden in figuur 7.14 enkele opnamen tussen scans 42 en 120 weergegeven. De parameterinstellingen bij de opname van de cyclische voltammogrammen worden in tabel 5.2 weergegeven.

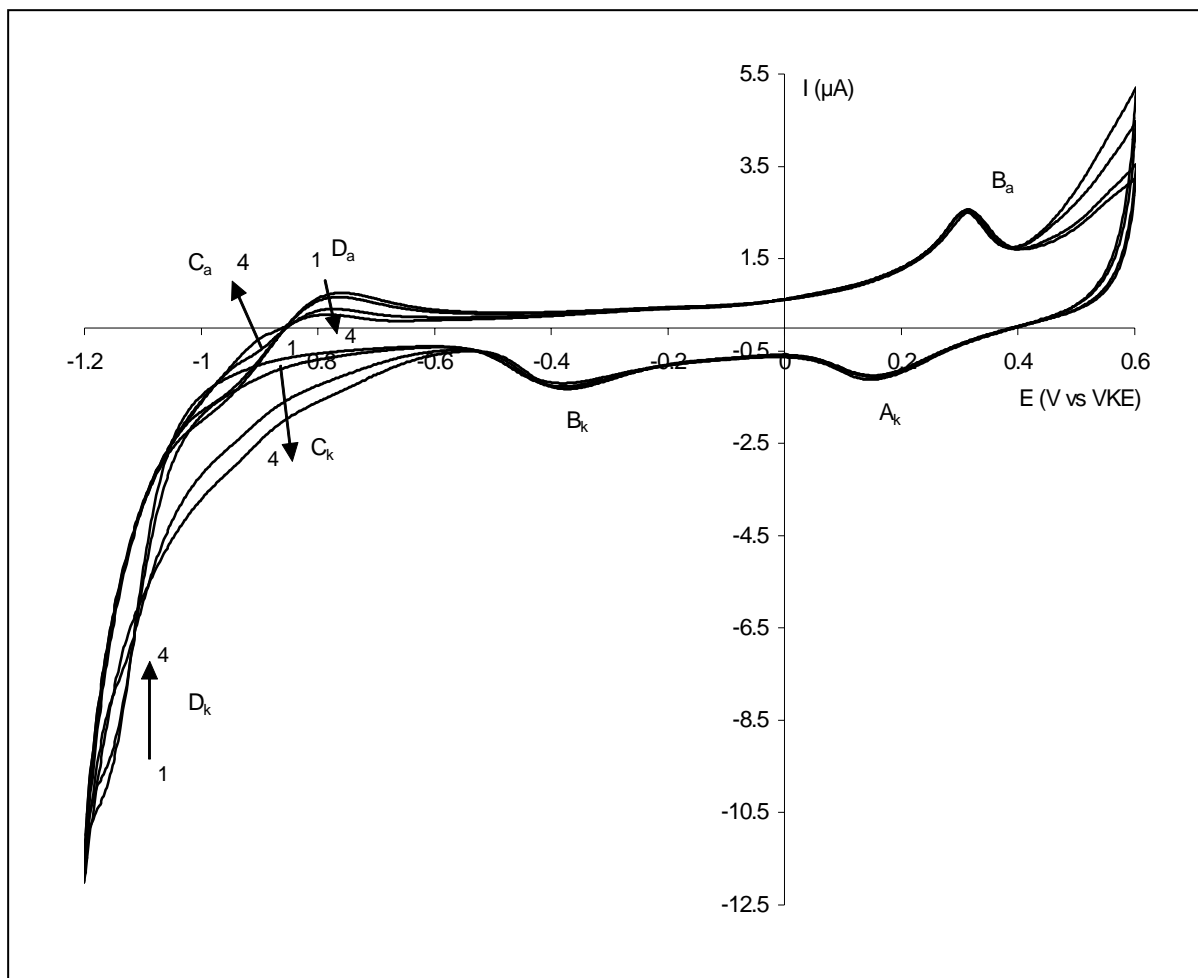
In figuur 7.12 en 7.13 worden enkele scans vóór het keerpunt weergegeven en in figuur 7.14 enkele scans ná het keerpunt. Analoog aan het geval van CoTSPc treedt bij een lagere CoTSPor-concentratie het keerpunt later op. In het geval van $5,92 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor ligt het keerpunt bij scan 42 (scan 38 voor $6,06 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPc).



Figuur 7.12: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 5,92 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing (2-7). Curven 2 tot en met 7 stellen respectievelijk scans 1, 2, 4, 6, 8 en 10 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 7.13: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een 5,92 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing. Curven 1 tot en met 5 stellen respectievelijk scans 10, 14, 20, 30 en 42 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.



Figuur 7.14: Cyclische voltammogrammen in een $5,92 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing. Curven 1 tot en met 4 stellen respectievelijk scans 42, 60, 80 en 120 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Reductieproces A_k kan, ook bij deze concentratie, opgevat worden als bestaande uit twee processen, de reductie van de gevormde goudoxiden en de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPor. De waarden voor de lading van de processen A_k ($3,2 \mu\text{C}$) en B_k ($3,1 \mu\text{C}$) zijn ongeveer gelijk, analoog aan de situatie voor een concentratie van $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor. Het verschil tussen beide waarden ligt binnen de meetfout. Uit deze vaststelling is het plausibel aan te nemen dat er bij het keerpunt nagenoeg geen bijdrage meer zal zijn van vrij goud. De lading van proces A_k is om deze reden bij het keerpunt quasi volledig te wijten aan de ringreductie van de geadsorbeerde fractie CoTSPor. Dit laat toe te postulieren dat bij het keerpunt een quasi 100 % bedekkingsgraad bereikt wordt.

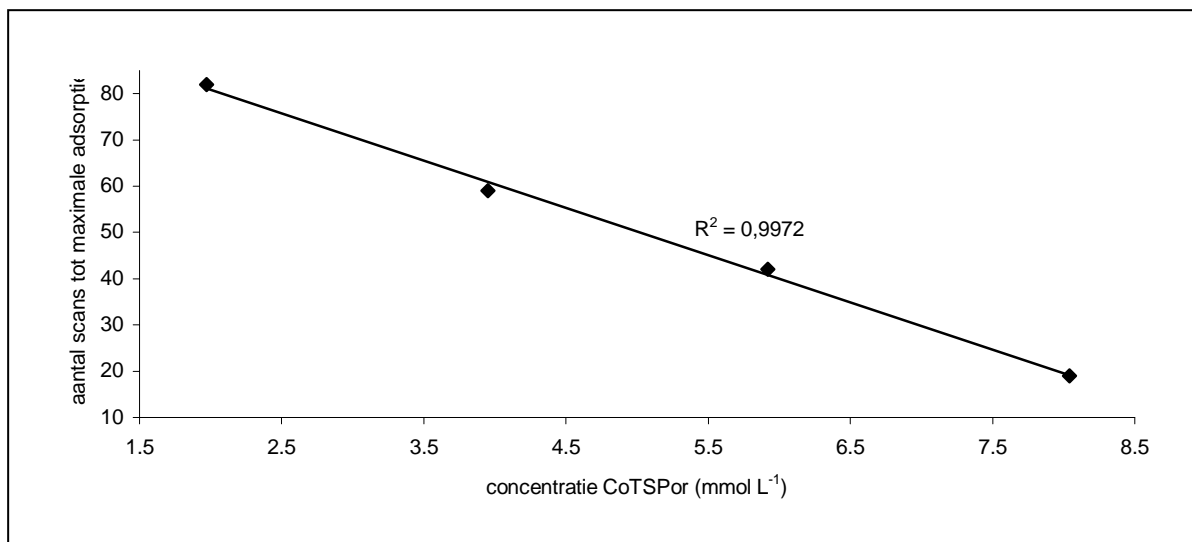
7.3.3.2 Voltammetrisch gedrag van een goudelektrode in een 3,95 en 1,97 mmol L⁻¹ CoTSPor-oplossing

Analoog aan de vorige concentratiestudies werd een studie bij een 3,95 en 1,97 mmol L⁻¹ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing uitgevoerd. De parameterinstellingen bij de opname van de cyclische voltammogrammen zijn terug te vinden in tabel 5.2.

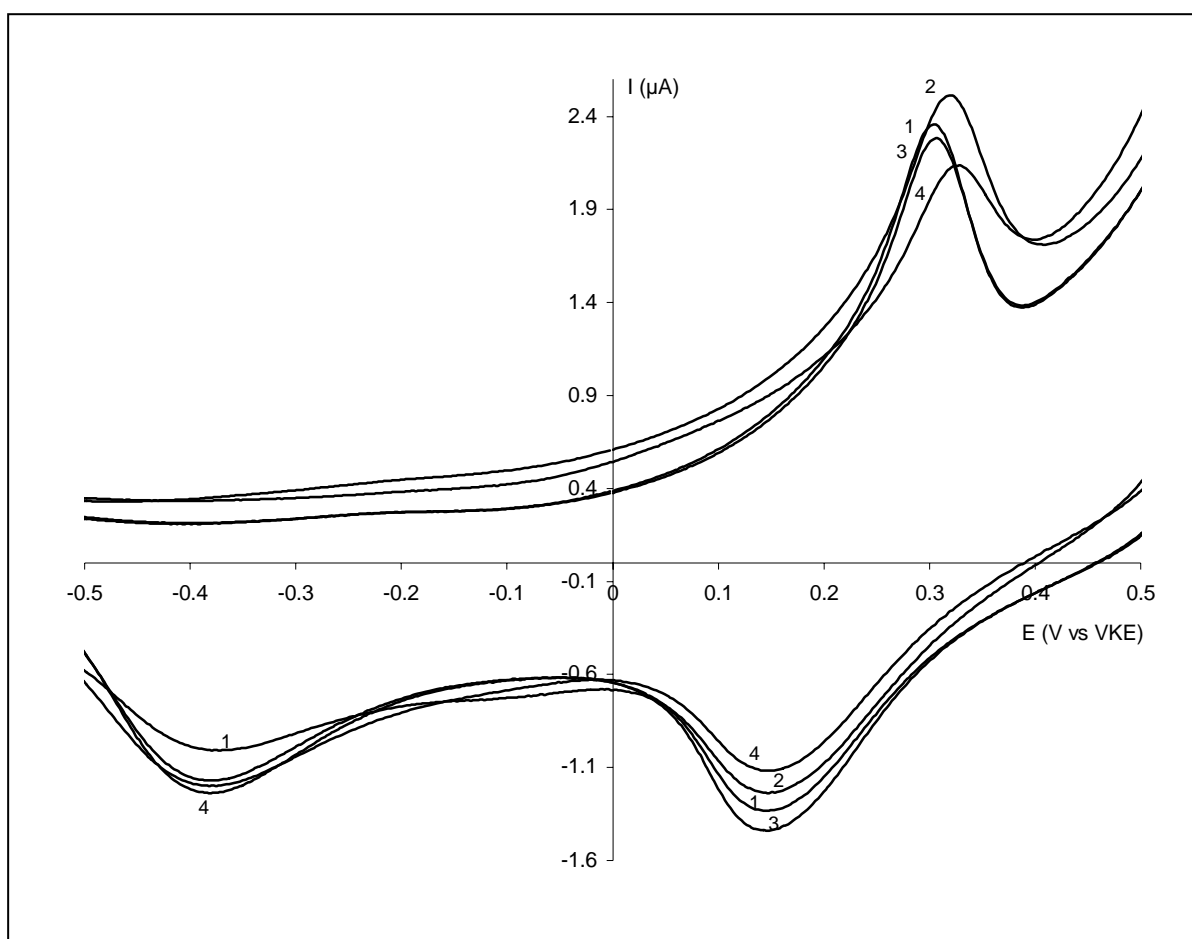
In de scan die overeenstemt met het punt van maximale adsorptie, is de waarde voor de lading voor de processen B_a, B_k en A_k ongeveer dezelfde, met een gemiddelde waarde van 3,2 μC (voor 3,95 mmol L⁻¹ CoTSPor, scan 59) en 3,1 μC (voor 1,97 mmol L⁻¹ CoTSPor, scan 82). Deze waarde is min of meer gelijk aan de waarden voor de lading bij het keerpunt bij de andere concentraties. Bij het keerpunt is quasi geen bijdrage meer van vrij goud waardoor de lading van proces A_k volledig kan toegeschreven kan worden aan de ringreductie van de geadsorbeerde fractie CoTSPor. Bij het keerpunt zal, ook bij deze concentraties, een quasi 100 % bedekkingsgraad bereikt worden.

7.3.3.3 Vergelijkende studie van de keerpuntscans

Een concentratiestudie bij de CoTSPc-afzetting op goud gaf aanleiding tot een lineair verband tussen het aantal scans nodig om het keerpunt te bereiken en de CoTSPc-concentratie, weergegeven in figuur 6.18. Uit de concentratiestudie voor CoTSPor kan een analoog verband worden waargenomen. Voor een concentratie van 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor zijn 19 scans nodig om een toestand van maximale adsorptie te bereiken, voor een concentratie van 5,92 mmol L⁻¹ CoTSPor zijn dat er 42, voor een concentratie van 3,95 mmol L⁻¹ CoTSPor 59 en voor een concentratie van 1,97 mmol L⁻¹ CoTSPor 82 scans. Hoe lager de concentratie van CoTSPor, hoe langer het duurt vooraleer het keerpunt bereikt wordt. Het verband tussen het aantal scans nodig om het keerpunt te bereiken en de CoTSPor-concentratie wordt in figuur 7.15 voorgesteld. In figuur 7.16 worden de adsorptieprocessen bij het keerpunt voor iedere concentratie van CoTSPor voorgesteld.



Figuur 7.15: Verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de CoTSPor-concentratie.



Figuur 7.16: Adsorptieprocessen van de stroompotentiaalcurven samengaan met het veronderstelde keerpunt. Scan 19 voor 8,04 mmol L⁻¹ (1), scan 42 voor 5,92 mmol L⁻¹ (2), scan 59 voor 3,95 mmol L⁻¹ (3) en scan 82 voor 1,97 mmol L⁻¹ (4) CoTSPor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Figuur 7.16 toont aan dat de reductieprocessen A_k en B_k en het oxidatieproces B_a bij het keerpunt, het punt van maximale adsorptie, aanleiding geven tot een min of meer gelijke waarde voor de lading, onafhankelijk van de CoTSPor-concentratie. Rekening houdend met een variërende basislijn wordt een quasi constant oppervlak bekomen voor ieder adsorptieproces. In tabel 7.2 zijn de experimenteel bepaalde waarden voor de lading geassocieerd met de adsorptieprocessen, gecorrigeerd voor de achtergrondstroom, terug te vinden.

Tabel 7.2: Ladingen onder de stroompieken voor het oxidatieproces bij 0,31 V vs VKE (B_a) en voor de reductieprocessen bij 0,15 V (A_k) en bij -0,37 V (B_k) vs VKE, voor elke CoTSPor-concentratie bij het keerpunt.

CoTSPor-concentratie (mmol L ⁻¹)	1,97	3,95	5,92	8,04
lading oxidatiepiek B_a (μC)	2,9	3,0	3,1	3,1
lading reductiepiek A_k (μC)	3,1	3,3	3,2	3,1
lading reductiepiek B_k (μC)	3,2	3,2	3,1	3,2

Tabel 7.2 toont aan dat de waarden voor de lading geassocieerd met de adsorptieprocessen B_a en B_k ($\text{Co(III)}_{\text{ads}}/\text{Co(II)}_{\text{ads}}$) bij het keerpunt ongeveer gelijk zijn. Om een gemiddelde waarde voor de geadsorbeerde hoeveelheid te berekenen, wordt uitgegaan van het reductieproces B_k . De reden hiervoor is het feit dat andere processen in de nabijheid een invloed kunnen hebben op het oxidatieproces B_a . Reductieproces B_k geeft aanleiding tot een gemiddelde waarde voor de lading van $3,18 \pm 0,04 \mu\text{C}$ voor alle CoTSPor-concentraties. Een analoge berekening aan die van CoTSPc leert dat een hoeveelheid van $1,65 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ CoTSPor op het goud wordt afgezet. Hieruit kan berekend worden dat één molecule CoTSPor een oppervlakte bezet van $0,10 \text{ nm}^2$. Het is echter zo dat één molecule CoTSPor een twintigtal keer grotere oppervlakte heeft dan de bekomen waarde. Dit laat toe te postulieren dat de CoTSPor-moleculen zich in verschillende lagen op het goudoppervlak moeten bevinden, identiek aan de situatie van CoTSPc. Als de hoeveelheid CoTSPor afgezet op het goudoppervlak vergeleken wordt met de hoeveelheid CoTSPc-moleculen op het goudoppervlak bij het keerpunt dan blijkt dat iets meer CoTSPc dan CoTSPor is afgezet. Wellicht heeft de vlakke structuur van CoTSPc hiermee te maken. Niettegenstaande dit feit is de bedekkingsgraad in het geval van CoTSPor groter (100 %) dan in het geval van CoTSPc (93,1 %). Ook in het geval van CoTSPor kan vastgesteld worden dat binnen het bestudeerde concentratiegebied de afzetting

het snelst plaatsgrijpt bij de hoogste concentratie van CoTSPor, namelijk $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor. Om deze reden wordt in wat volgt steeds uitgegaan van een ongeveer 8 mmol L^{-1} CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing. Er worden telkens honderd scans opgenomen om de reorganisatie van de afgezette laag te bewerkstelligen.

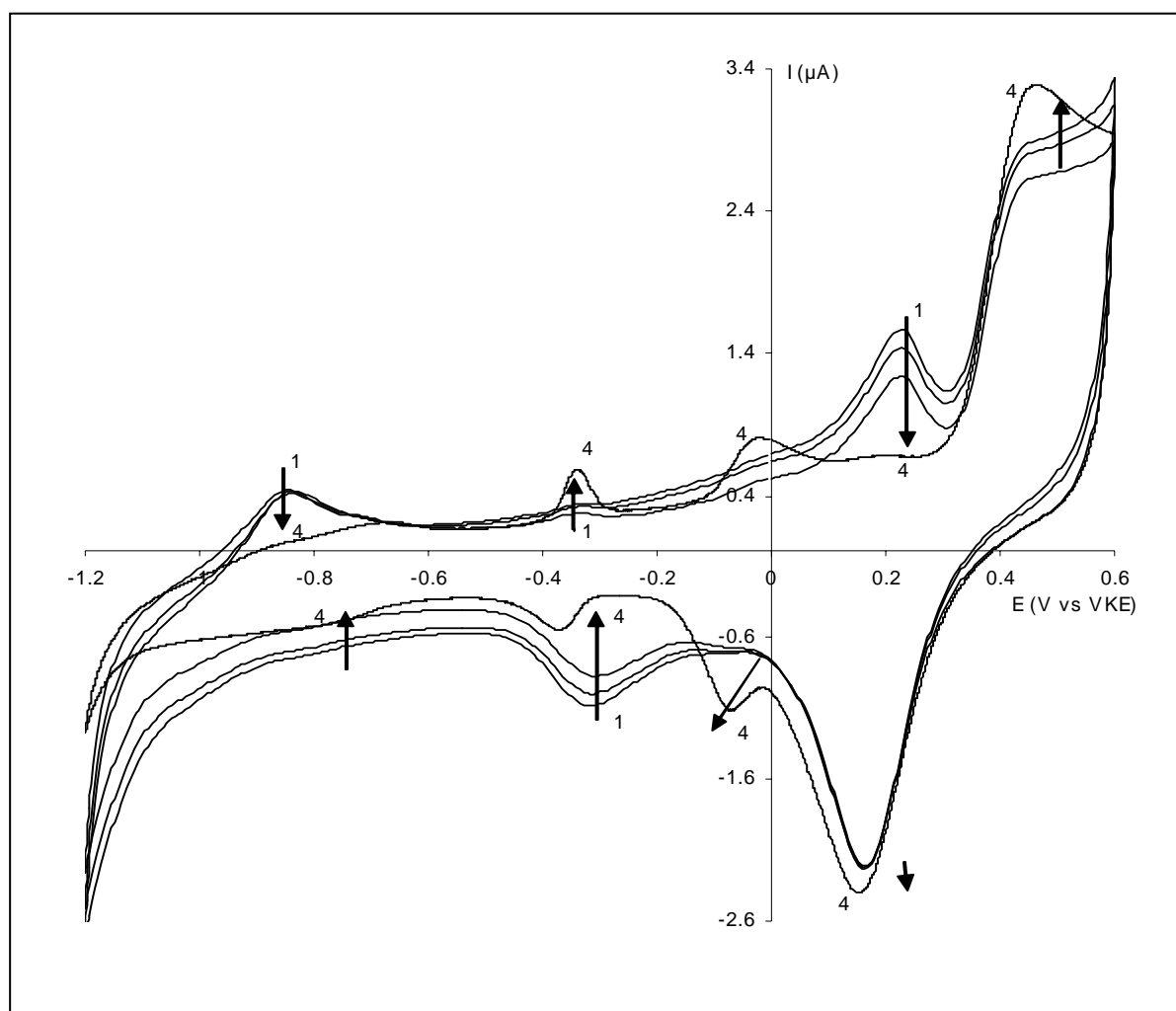
7.3.4 Stabiliteit en gedrag van een CoTSPor gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing

Analoog aan de studie van de stabiliteit en het gedrag van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode, wordt in dit hoofdstukdeel aandacht besteed aan de stabiliteit en het gedrag van een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing. In figuur 7.17 worden de cyclische voltammogrammen voorgesteld wanneer de gemodificeerde elektrode (na honderd scans cycliseren in een $8,03 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing) terug in een blanco bufferoplossing werd gebracht en verder gecycliseerd werd in hetzelfde potentiaalgebied. Scan 20, 40, 60 en 960 worden in deze figuur voorgesteld.

In het geval van CoTSPor wordt een volledig analoge situatie als die bij de CoTSPc-studie waargenomen. Door het in contact brengen van een gemodificeerde CoTSPor goudelektrode met een blanco pH 12 bufferoplossing gaat slechts een deel van het afgezet materiaal terug in oplossing. Met behulp van XPS-metingen zal verder aangetoond worden dat, zelfs na 960 scans cycliseren in een blanco bufferoplossing, CoTSPor op het goudoppervlak gedetecteerd kan worden. Direct na de CoTSPor-afzetting is zijn bedekkingsgraad ongeveer 100 %, zoals reeds eerder berekend werd. Na cycliseren in een blanco bufferoplossing kan de bedekkingsgraad onrechtstreeks bepaald worden door het verschil in lading te bekijken tussen de goudoxidereductiepiek in de bufferoplossing en de reductiepiek vóór de afzetting in CoTSPor-milieu. Op basis hiervan kan na de langste tijd cycliseren (960 scans) in de blanco pH 12 bufferoplossing een CoTSPor-bedekkingsgraad berekend worden van ongeveer 70 %.

Scan 960 van de CoTSPor gemodificeerde goudelektrode is quasi identiek aan scan 960 van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode (zie figuur 6.20). Wanneer abstractie gemaakt wordt van de CoTSPc en CoTSPor gerelateerde processen is er ook een sterke gelijkenis met

scan 960 van een blanco goudelektrode (zie figuur 5.6) gecycliseerd in een blanco pH 12 bufferoplossing.



Figuur 7.17: Cyclische voltammogram opgenomen in een pH 12 bufferoplossing, na afzetting gedurende honderd scans in een $8,03 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing. Scan 20 (1), scan 40 (2), scan 60 (3) en scan 960 (4) worden voorgesteld. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

De processen bij een potentiaal van $-0,33$ en $-0,04 \text{ V vs VKE}$ komen tevoorschijn na een aanzienlijk langere tijd (960 scans) cycliseren in een pH 12 bufferoplossing zowel voor gemodificeerde als voor niet gemodificeerde elektrodeoppervlakken. Deze redoxprocessen zijn toe te schrijven aan de creatie van adatomen en de oxidatie ervan in het premonolaaggebied. In het geval van CoTSPor is het de hoeveelheid afgezet CoTSPor die elektrokatalytisch geoxideerd kan worden. Dit kan bij een potentiaal waarbij de goudatomen geoxideerd worden met vorming van goudhydroxiden. Deze goudhydroxiden blijken te kunnen fungeren als elektrontransfermediator.

7.4 Bewijs van afzetting met behulp van elektrochemische en spectroscopische technieken

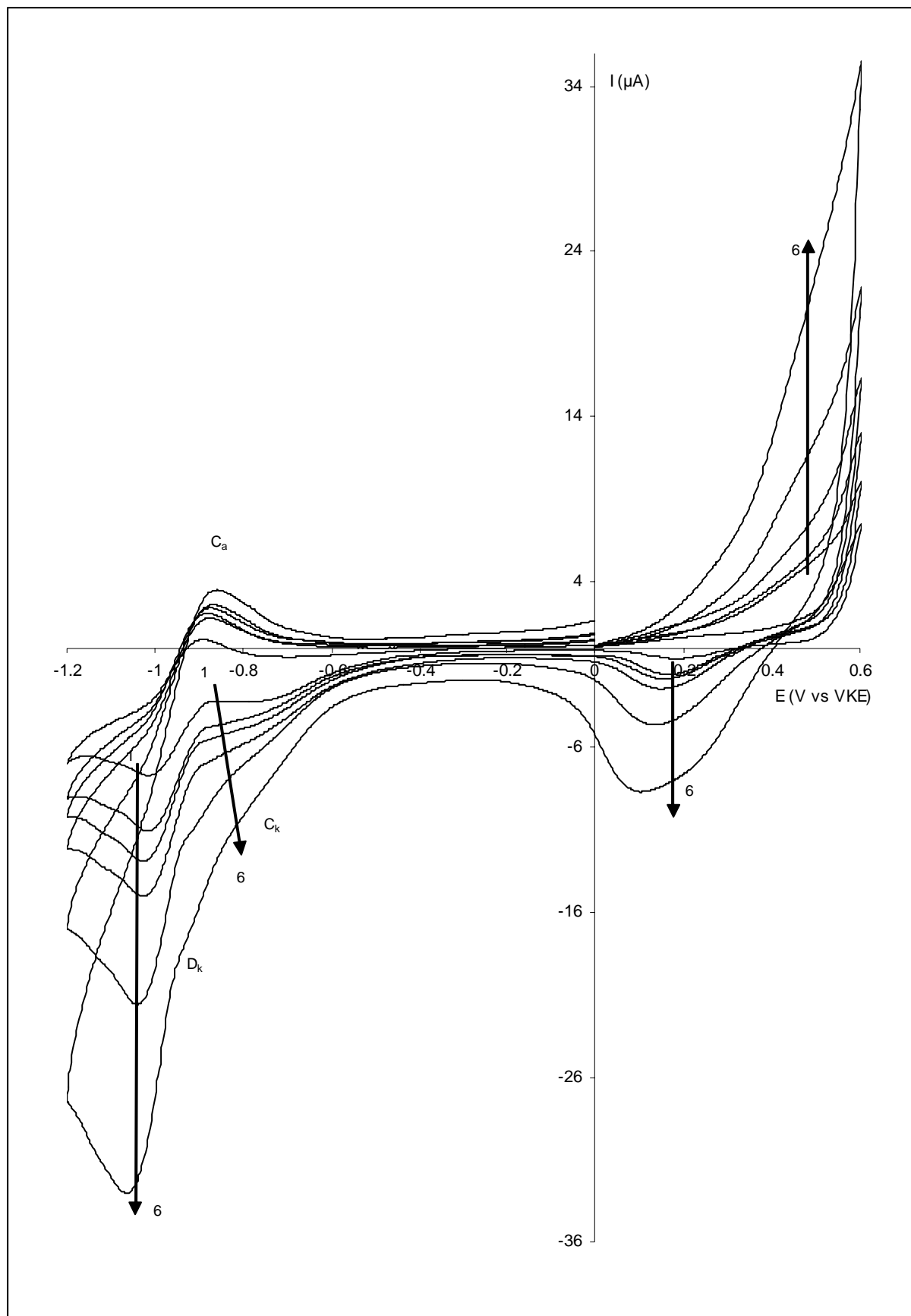
In de volgende hoofdstukdelen wordt het bewijs geleverd dat CoTSPor in een pH 12 bufferoplossing effectief op een goudelektrode kan worden afgezet door middel van cycliseren in het potentiaalgebied dat reikt van -1,2 tot 0,6 V vs VKE. In eerste instantie wordt met behulp van elektrochemische experimenten aangetoond dat verschillende redoxreacties uit de stroompotentiaalcurven karakteristieke adsorptieprocessen zijn. Vervolgens zullen Raman- en XPS-analyses van de gemodificeerde goudelektroden de adsorptie nogmaals bevestigen.

7.4.1 Elektrochemische bewijsvoering

Een analoge elektrochemische experimentenreeks als bij de CoTSPc-studie werd uitgevoerd om na te gaan of adsorptieprocessen optreden tijdens het cycliseren van een goudelektrode in een CoTSPor-oplossing. Hiervoor werd een goudelektrode gedurende honderd scans gecycliseerd in een 8,04 mmol L⁻¹ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing bij verschillende polarisatiesnelheden. Er werden stroompotentiaalcurven opgenomen bij 20, 50, 75, 100, 200 en 500 mV s⁻¹. Figuur 7.18 stelt de eerste scans voor bij iedere polarisatiesnelheid, terwijl figuur 7.21 de stroompotentiaalcurve voor iedere polarisatiesnelheid bij het keerpunt voorstelt.

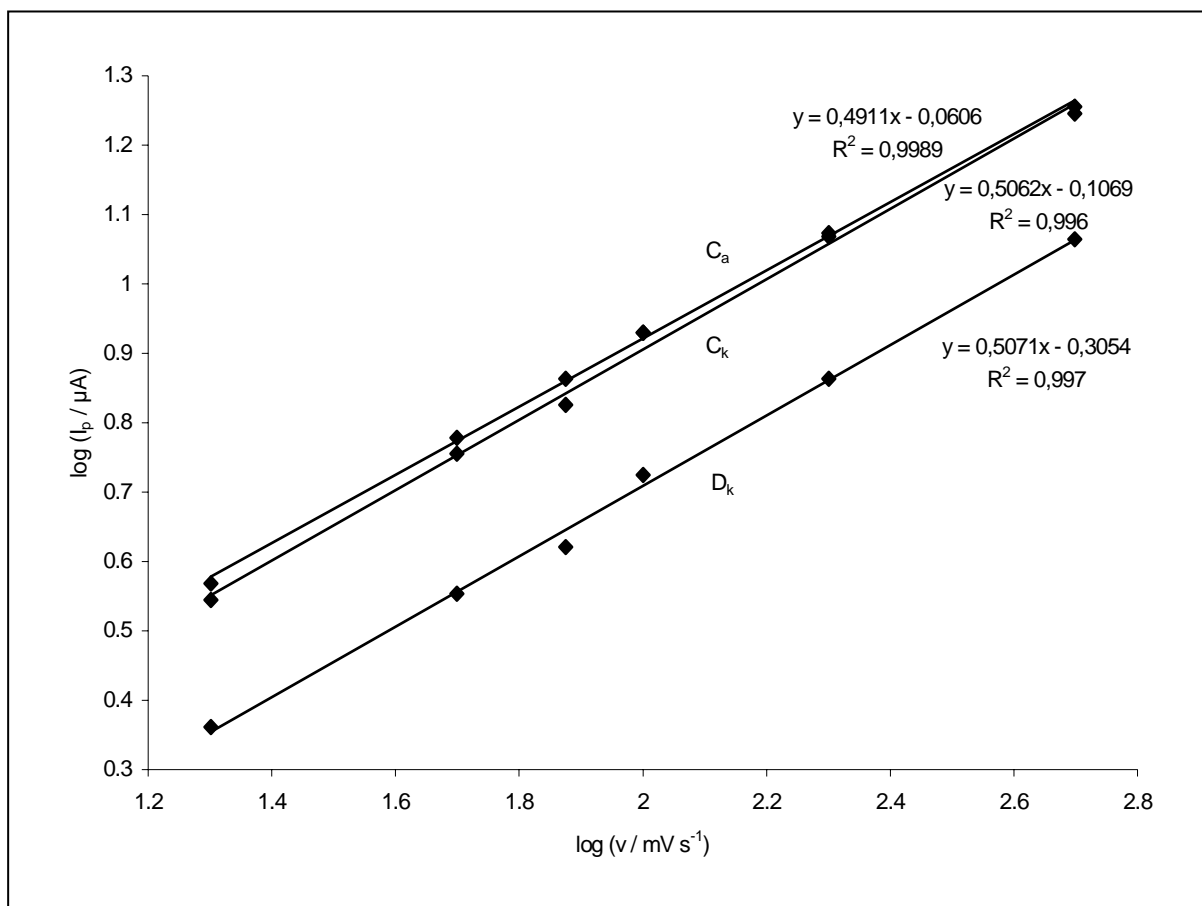
Van het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid wordt ook hier verwacht dat het een indicatie zal geven betreffende de aard van het proces. Een helling van de log-log plot met waarde 0,5 wijst op een proces met een deeltje uit oplossing als reagens en een helling met waarde 1 is karakteristiek voor een adsorptieproces.

Voor de verschillende voorkomende redoxprocessen, zowel in de eerste scan als in de keerpuntscans, wordt het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid voorgesteld in de figuren 7.19, 7.22 en 7.23.



Figuur 7.18: Cyclische voltammogrammen (eerste scan) opgenomen in een $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing bij verschillende polarisatiesnelheden: 20 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 200 (5) en 500 (6) mV s^{-1} . Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

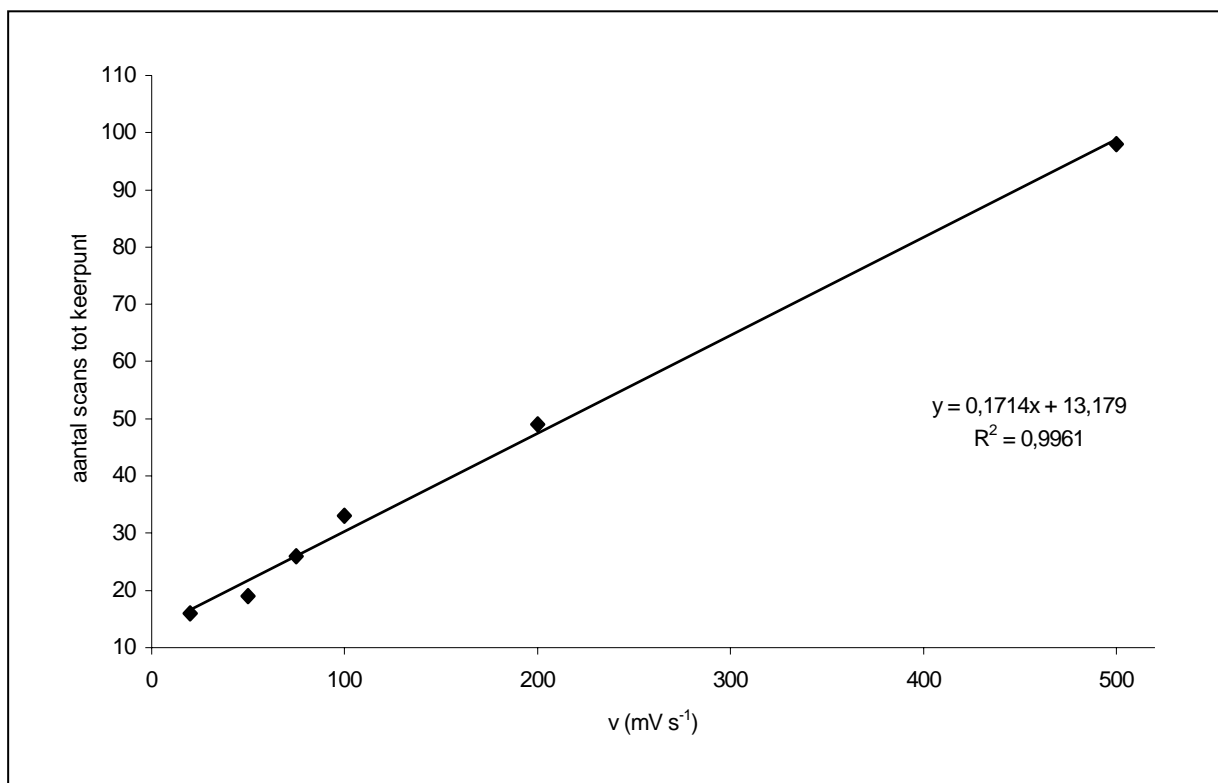
De oxidatie- en reductieprocessen C_a , D_k en C_k optredend tijdens de eerste scan werden toegeschreven aan de ringreductie en -oxidatie van CoTSPor uit oplossing op zuiver goud. Daar al deze processen reacties zijn van deeltjes uit oplossing wordt volgens de theorie, uiteengezet in hoofdstuk 3, verwacht dat het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid een helling heeft met waarde van 0,5. De log-log plot van deze grootheden voor de processen C_a , D_k en C_k wordt weergegeven in figuur 7.19, die een lineair verband oplevert met een helling van ongeveer 0,5 voor de drie processen. Op basis hiervan kan gesteld worden dat de snelheid van deze processen transportgecontroleerd is en derhalve de aanvoer van de elektroactieve bestanddelen centraal staat.



Figuur 7.19: Verband tussen de logaritme van de piekstroom van oxidatieproces C_a en reductieprocessen C_k en D_k en de logaritme van de polarisatiesnelheid (eerste scans).

In een volgende experimentenreeks wordt de invloed van de polarisatiesnelheid op de tijd nodig om een toestand van maximale adsorptie te bereiken bestudeerd. Analoog aan de

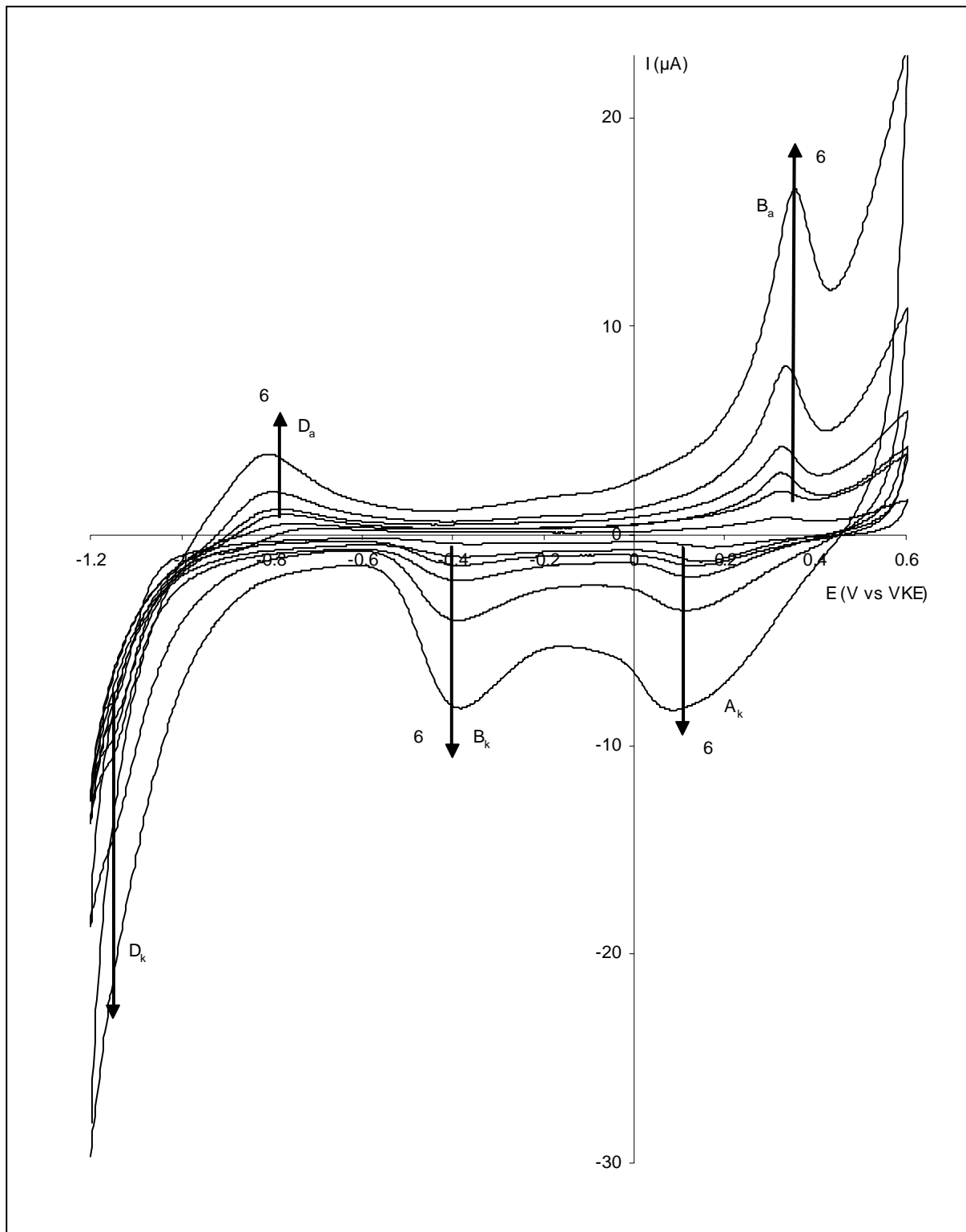
situatie bij CoTSPc wordt verwacht dat met een toenemende polarisatiesnelheid het aantal scans nodig om het keerpunt te bereiken eveneens toeneemt. Voor een polarisatiesnelheid van 20 mV s^{-1} ligt het keerpunt bij scan 16, voor 50 mV s^{-1} bij scan 19, voor 75 mV s^{-1} bij scan 26, voor 100 mV s^{-1} bij scan 33, voor 200 mV s^{-1} bij scan 49 en voor 500 mV s^{-1} bij scan 98. Het verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de polarisatiesnelheid wordt in figuur 7.20 weergegeven.



Figuur 7.20: Verband tussen het aantal scans om het keerpunt te bereiken en de polarisatiesnelheid.

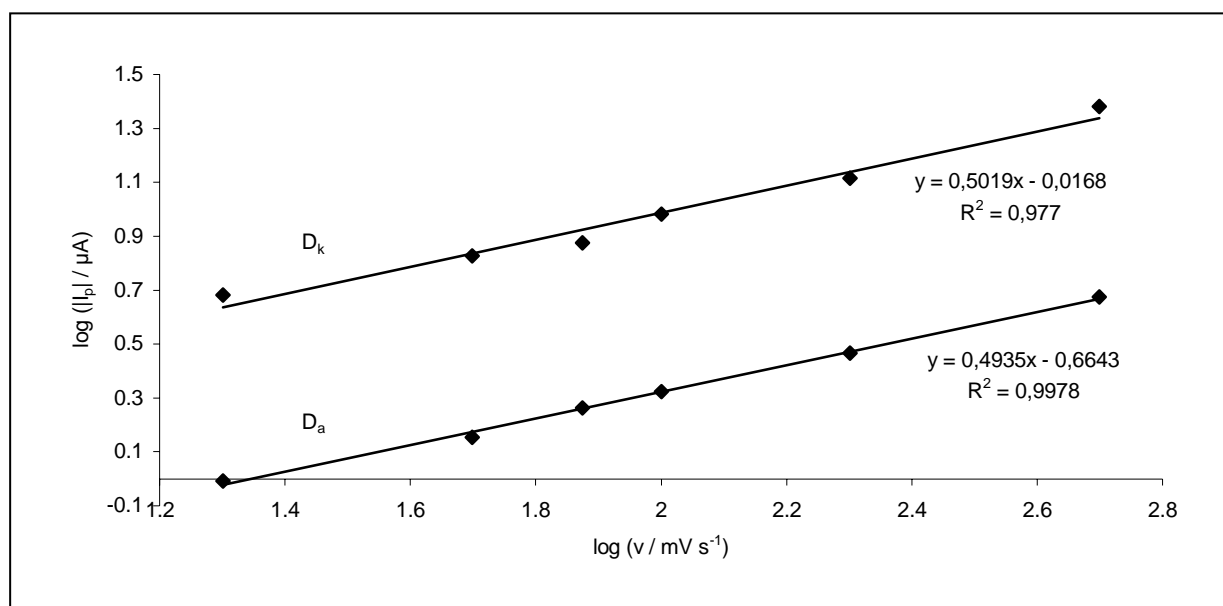
Analoog aan de situatie bij CoTSPc, dient opgemerkt dat bij tweemaal sneller cycliseren het niet zo is dat het tweemaal zo lang duurt om het punt van maximale adsorptie te bereiken. Dit verschil kan ook hier verklaard worden door het feit dat de afzetting vóór het keerpunt ongeordend verloopt en nog andere parameters, zoals de opbouw van de laag, een rol spelen in dit proces.

In figuur 7.21 worden voor elk van de aangewende polarisatiesnelheden de scans samengaand met het keerpunt voorgesteld.



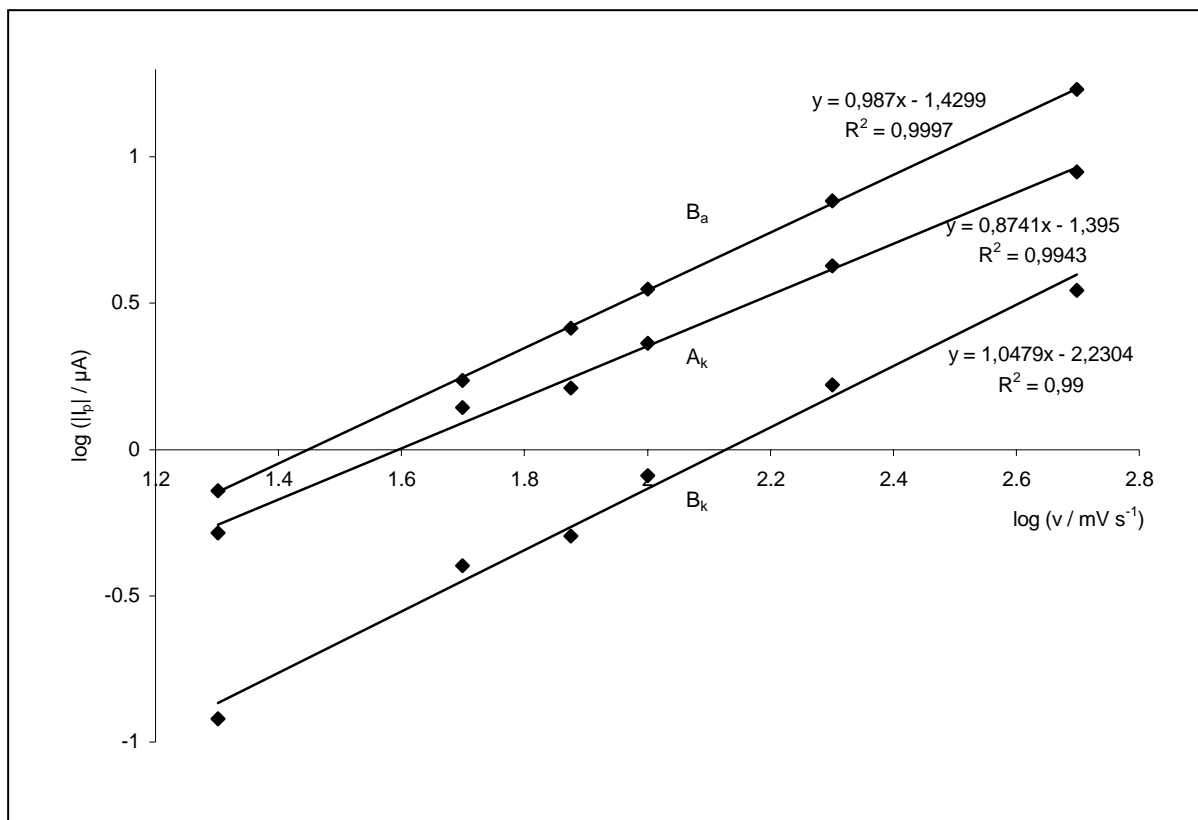
Figuur 7.21: Cyclische voltammogrammen horende bij het keerpunt opgenomen in een $8,04 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing bij verschillende polarisatiesnelheden: 20 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 200 (5) en 500 (6) mV s^{-1} . Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Processen D_a en D_k werden bij het keerpunt reeds geïdentificeerd als de ringreductie en -oxidatie van CoTSPor uit oplossing op een ongeordende CoTSPor gemodificeerde goudelektrode. Daar het deeltjes uit oplossing zijn die reageren, wordt verwacht dat het verband tussen de piekstroom van de processen en de wortel van de polarisatiesnelheid lineair is. De helling van de log-log plot van deze grootheden is theoretisch gelijk aan 0,5. Het lineaire verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid, aangegeven door vergelijkingen 3.4 en 3.5, worden teruggevonden en weergegeven in figuur 7.22. De experimenteel waargenomen waarden voor de helling zijn 0,502 en 0,494 voor de processen D_k en D_a , waarden die wijzen op aanvoer van elektroactief bestanddeel als snelheidsbepalende stap.



Figuur 7.22: Verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid van oxidatieproces D_a en reductieproces D_k bij het keerpunt.

In figuur 7.23 wordt het experimenteel waargenomen verband voorgesteld tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid voor zowel oxidatieproces B_a en reductieprocessen B_k en A_k . Deze processen werden reeds eerder ondersteld adsorptieprocessen te zijn. Processen B_k en B_a werden verklaard als de reductie en oxidatie van geadsorbeerd CoTSPor, proces A_k werd bij het keerpunt verklaard als de ringreductie van geadsorbeerd CoTSPor. Met behulp van figuur 7.23 wordt het bewijs van adsorptie geleverd.



Figuur 7.23: Verband tussen de logaritme van piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid voor oxidatieproces B_a en reductieprocessen B_k en A_k bij het keerpunt.

De hellingen van de log-log plot voor de processen B_a , A_k en B_k zijn respectievelijk 0,987; 0,874 en 1,048, de theoretisch waarde van 1 benaderend. De grootste afwijking treedt op bij proces A_k . Wellicht zijn de minder goed gedefinieerde processen, zoals weergegeven in figuur 7.21, bij de grootste polarisatiesnelheden hiervan de oorzaak.

In het licht van de hierboven beschreven verbanden kan, met behulp van elektrochemische experimenten, worden aangetoond dat de processen A_k , B_k en B_a adsorptieprocessen zijn. De processen B_k en B_a zijn de adsorptieprocessen eigen aan de CoTSPor-afzetting op een goudelektrode, beter gedefinieerd als het $\text{Co(III)}_{\text{ads}}/\text{Co(II)}_{\text{ads}}$ redoxkoppel.

7.4.2 Spectroscopische bewijsvoering

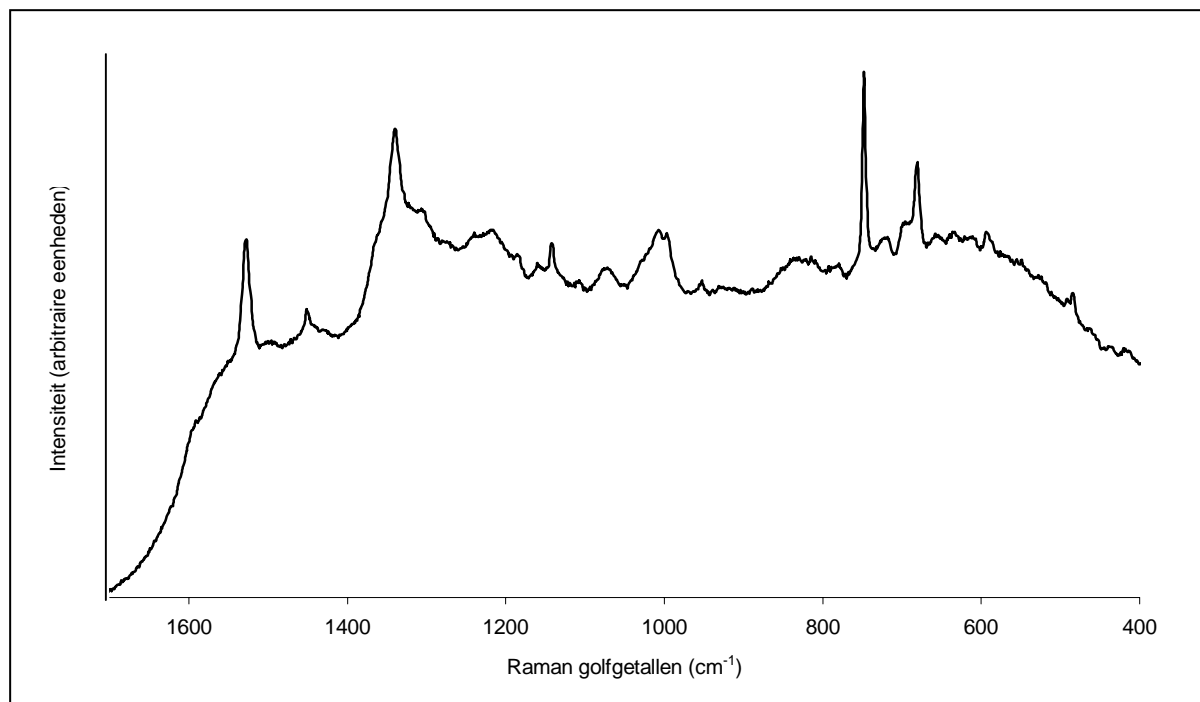
Op basis van de elektrochemische experimenten is aangetoond dat, na cycliseren van een goudelektrode in een CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing, binnen een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE, CoTSPor op goud wordt afgezet. Om dit verder te staven, worden Raman- en XPS-analyses van een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode uitgevoerd. Dezelfde experimentenreeksen als bij de (Co)TSPc-afzetting worden in dit hoofdstukdeel beschreven.

7.4.2.1 Ramanmetingen

Het golflengtegebied dat bestudeerd wordt, reikt van 400 tot 1700 cm^{-1} . In het geval van CoTSPc werd een Ramanspectrum van CoTSPc-poeder opgenomen als referentie. Het Ramanspectrum van CoTSPor-poeder geeft echter aanleiding tot zeer veel fluorescentie waardoor het niet echt betrouwbaar is als referentiespectrum. Zowel het Ramanspectrum van het (Co)TSPor-poeder als het spectrum van H₂TSPor afgezet op goud, vertonen veel fluorescentie, waardoor de bandtoewijzing onbetrouwbaar wordt. Men kan telkens de Ramanbanden lokaliseren, maar vaak zijn deze breed en gesuperponeerd op een hoge fluorescentie-achtergrond wat een correcte bepaling van golfgetal en intensiteit in het gedrang kan brengen. Vandaar dat de piekverklaring gebeurt op basis van literatuurgegevens [143,152].

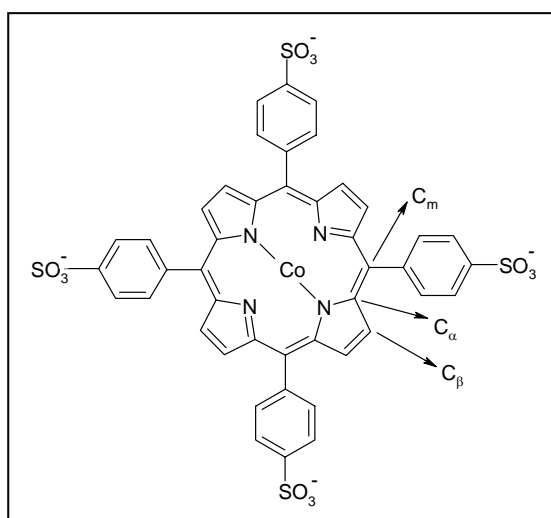
Het Ramanspectrum opgenomen aan een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, wordt in figuur 7.24 voorgesteld. De modificatie komt tot stand door een goudelektrode gedurende honderd scans te cycliseren in een 8,07 mmol L⁻¹ CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing.

Een eerste aanwijzing dat adsorptie is opgetreden, is het optreden van analoge banden als in het geval van het Ramanspectrum van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode. Daar de moleculaire structuur van CoTSPor en CoTSPc sterk gelijkend is, wordt een analogo spectrum verwacht.



Figuur 7.24: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een gemodificeerde CoTSPor goud elektrode.

De golfgetallen van de Ramanbanden uit figuur 7.24 worden in tabel 7.3 opgesomd en verklaard. Zoals bij CoTSPc, zijn er tal van Raman actieve CoTSPor-vibraties, maar zijn er slechts enkele zichtbaar in het bestudeerde Ramanspectrum. Het gaat om de vibraties van de macrocyclische ring en van de fenyl- en pyrroolgroepen. De intensiteit van de Ramanbanden wordt voorgesteld als zs (zeer sterk), s (sterk), g (gemiddeld), z (zwak) of zz (zeer zwak). In diezelfde tabel 7.3 wordt de verklaring gegeven op basis van literatuurgegevens [24,143,146-148,152]. Figuur 7.25 duidt de C_α , C_β en C_m van de porfyriestructuur aan.



Figuur 7.25: Aanduiding C_α , C_β en C_m in de CoTSPor-molecule.

Tabel 7.3: Experimenteel waargenomen Ramanbanden uit figuur 7.24 en hun verklaring.

Experimenteel waargenomen Ramanbanden (cm⁻¹)	Verklaring
1561 (zz)	ν_{C-C} rekvibratie $C_{\beta}-C_{\beta}$ en $C_{\beta}-H$ vibraties
1528 (zs)	$C=N$ (N_{α} vibraties) en $C_{\alpha}-C_m$ rekvibratie $C-N$ azagroep rekvibratie
1451 (s)	$C-N_{\alpha}$, $C_{\beta}-C_{\beta}$ pyrrool rekvibratie
1361 (z, schouder)	ν_{C-C} rekvibratie
1340 (zs)	$C-N$ vibratie (N_{α} vibraties) ν_{C-N} rekvibratie
1262 (zz)	sulfonaat vibratie
groep pieken bij 1200 en 1100 (g)	$C-H$ in het vlak buigvibratie
1070 (s)	δ_{C-H}
1025 (g, schouder)	pyrrool $C-H$ -rock
1007 (g)	ν_{C-C} rekvibratie (aromatisch)
952 (z)	benzeen deformatie
brede bult rond 836 (z)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
815 (z)	para-benzeen deformatie
748 (zs)	macrocyclische deformatie (N_{α} vibraties)
722 (g)	macrocyclische deformatie
696 (g)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
681 (zs)	macrocyclische deformatie (N_{α} vibraties)
594 (z)	uit het vlak buigvibratie macrocyclische deformatie
492 (z)	uit het vlak buigvibratie
286 (g)	$Co-N$ vibratie

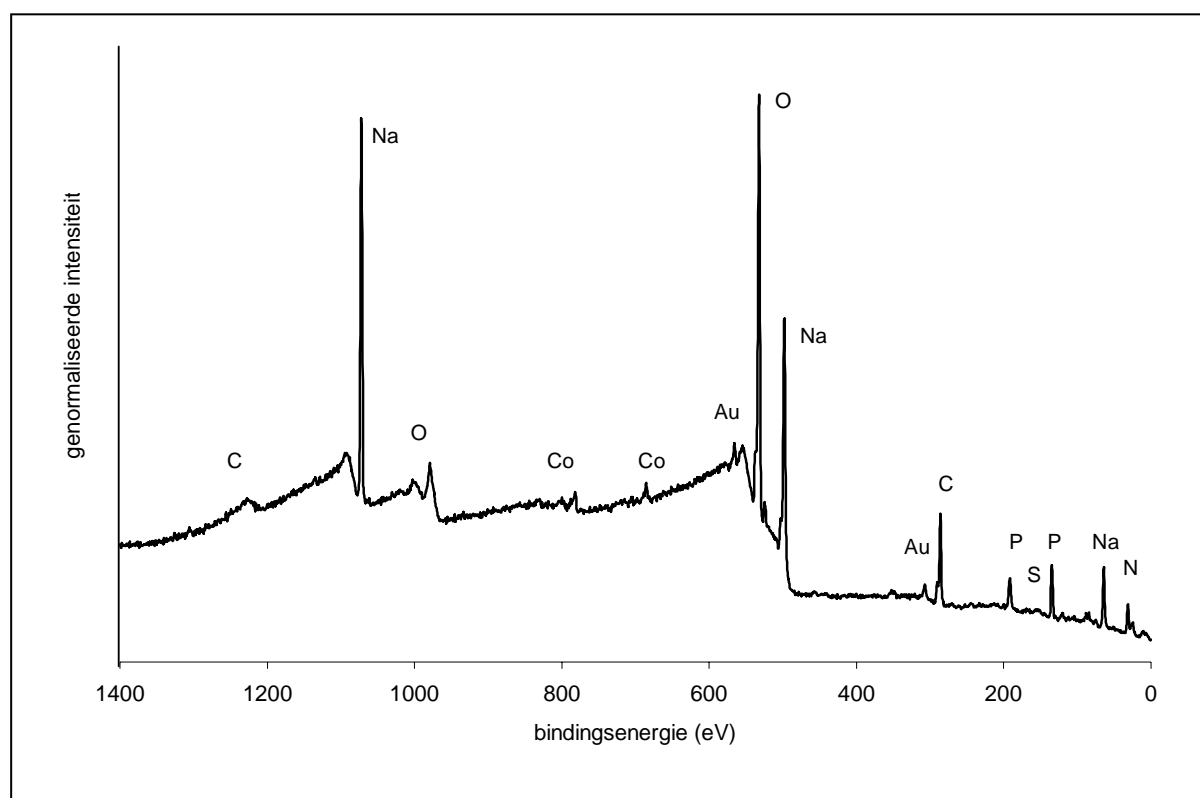
Alle Ramanbanden uit figuur 7.24 kunnen worden toegekend aan vibraties karakteristiek voor een CoTSPor-molecule, weergegeven in tabel 7.3. In vergelijking met CoTSPc zijn er een aantal lichte verschuivingen, maar de meest karakteristieke banden komen overeen, waaronder diegene gelegen bij 1528, 1340, 748 en 681 cm⁻¹. Het spectrum van de gemodificeerde CoTSPor goud elektrode is moeilijk te vergelijken met het in dit onderzoek opgenomen spectrum van het overeenkomstig poeder. Door de grote fluorescentie is het moeilijk de intensiteiten te vergelijken en een uitspraak te doen omtrent de wijze van afzetting. Men verwacht echter, op basis van het analoog elektrochemisch gedrag als in de

situatie van CoTSPc, dat de afgezette CoTSPor-moleculen parallel op het goudoppervlak georiënteerd zijn.

Om aan te tonen dat de interactie met het goudoppervlak niet via het centraal metaalion, maar via de porfyriering plaatsgrijpt, werd ook hier een goudelektrode gecycliseerd in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2TSPor bevattende pH 12 bufferoplossing en vervolgens geanalyseerd door middel van Ramanmetingen. Zoals eerder vermeld geeft deze Raman-analyse aanleiding tot vrij veel fluorescentie. Niettegenstaande de grote achtergrond kunnen de meest karakteristieke banden geïdentificeerd worden en kan hetzelfde besluit geformuleerd worden als in het geval van (Co)TSPc. In vergelijking met het spectrum van H_2TSPor -poeder uit de literatuur zijn er een aantal verschillen qua bandligging en intensiteit; het spectrum van de H_2TSPor gemodificeerde goudelektrode vertoont dan ook meer gelijkenissen met het spectrum van een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode. Dit fenomeen wijst op een mogelijke incorporatie van goudatomen in de porfyriestructuur [152].

7.4.2.2 XPS-metingen

In dit hoofdstukdeel wordt de adsorptie van CoTSPor aan een goudoppervlak nogmaals bevestigd door middel van XPS-metingen. Deze leiden tot meer kwantitatieve conclusies betreffende de situatie direct na afzetting alsook na lange tijd cycliseren van de CoTSPor gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing. Het volledige XPS-spectrum (survey) van een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode, opgenomen direct na de afzetting in een $8,07 \text{ mmol L}^{-1}$ CoTSPor-oplossing, wordt voorgesteld in figuur 7.26.



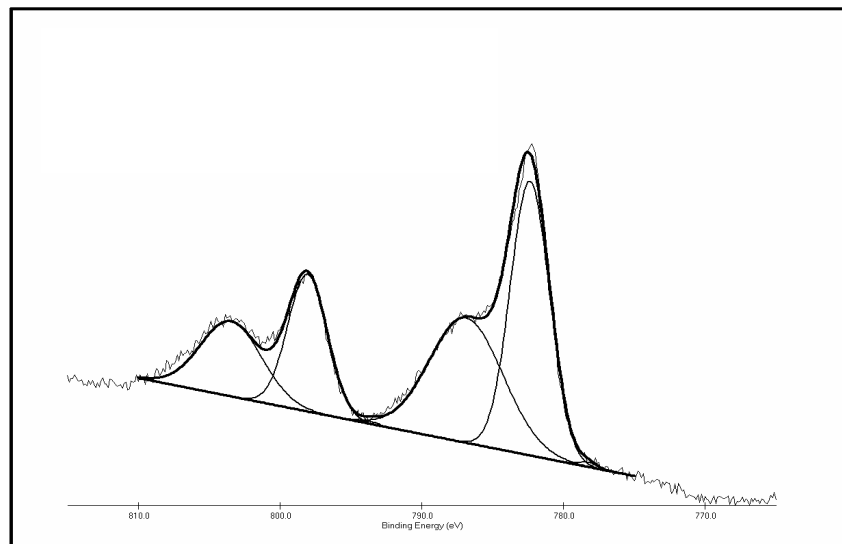
Figuur 7.26: XPS-spectrum van een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode.

Deze figuur stelt de pieken voor van de atomen die deel uitmaken van de CoTSPor-molecule, het elektrodeoppervlak en van de bufferoplossing. Het gaat om de elementen koolstof, kobalt, stikstof, zwavel, zuurstof, goud, natrium en fosfor. In vergelijking met figuur 6.31 (XPS-spectrum van een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode) zijn de pieken van kobalt en goud veel minder duidelijk aanwezig. De oorzaak hiervan is het feit dat vóór de opname van figuur 7.26 niet gesputterd werd op het oppervlak omdat de oppervlakcontaminatie op het eerste gezicht veel minder bleek. Vandaar dat de intensiteit van vooral de atomen van de

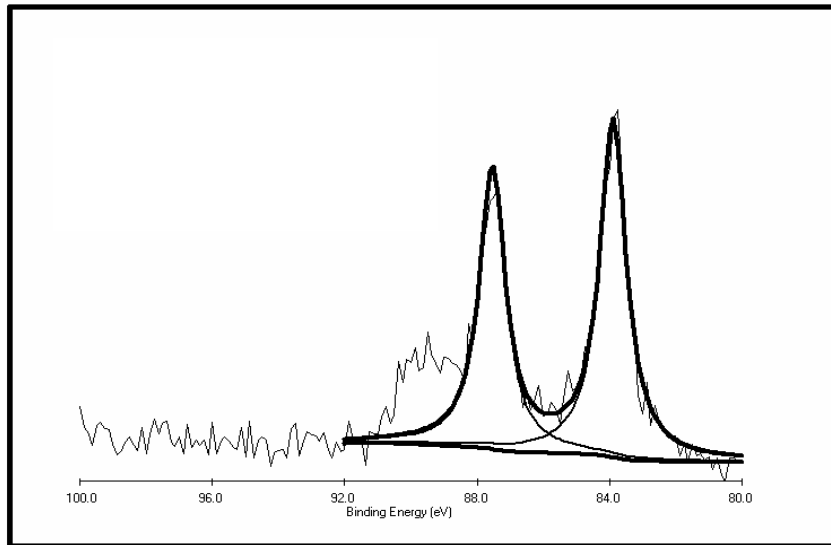
bufferoplossing het grootst is. Vooral een multiplexmeting van de atomen kobalt, goud en koolstof opgenomen wordt, wordt dan ook eerst met argongas gesputterd op het oppervlak gedurende twaalf seconden. Dit wordt gedaan om de eventuele oppervlakcontaminatie te verwijderen en duidelijke goud- en kobaltsignalen te verkrijgen.

Het spectrum van de multiplexmetingen van kobalt, goud en koolstof van de CoTSPor gemodificeerde goudelektrode, direct na afzetting en sputtering, wordt weergegeven in de figuren 7.27 a, b en c (dunne lijn). De fitting van de experimenteel bekomen curven, met behulp van het programma 'XPS-peak', wordt in dezelfde figuren weergegeven (dikke lijn). In figuur 7.27a wordt de $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van kobalt gedetecteerd in een gebied van 765 tot 815 eV. Figuur 7.27b stelt de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud voor (80 tot 100 eV), terwijl figuur 7.27c de $1s$ toestand van koolstof weerspiegelt (278 tot 292 eV). De multiplexmeting van koolstof dient als referentiemeting. Uit de verhouding van de kobalt- en goudpieken zijn ook hier kwantitatieve gegevens betreffende de afzetting te achterhalen.

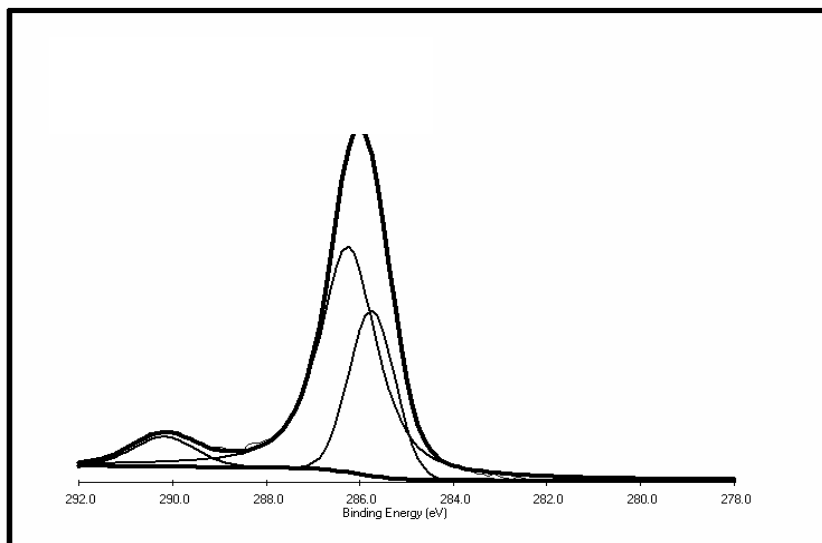
(a)



(b)



(c)



Figuur 7.27: (a) De gefitte $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van kobalt; (b) de gefitte $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud en (c) de gefitte $1s$ toestand van koolstof.

Figuur 7.27a stelt de fitting van de kobaltoestanden voor. Analooq aan de CoTSPc-afzetting kan aangetoond worden dat het kobalt hoofdzakelijk voorkomt in oxidatietoestand +II (99,5 %) en slechts 0,5 % van de afgezette hoeveelheid CoTSPor een oxidatietoestand 0 heeft [154-158].

De goudcurve van dit experiment kon moeilijk gefit worden. Vermoedelijk is de lage resolutie van de meting of de aanwezigheid van een onzuiverheid hiervan de oorzaak. Toch wordt een verschil in bindingsenergie tussen de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud van 3,65 eV waargenomen, overeenstemmend met de opgegeven waarden in de literatuur voor een zuiver goudoppervlak [154].

Om de koolstofpiek te fitten moeten drie pieken beschreven worden. De meest intense piek stemt overeen met een koolstofbindingsenergie karakteristiek voor organische verbindingen zoals het porfyrienecomplex, terwijl de schouder aan deze piek geassocieerd kan worden met koolstofonzuiverheden (grafiet) [154,164]. Bij een hogere bindingsenergie bevindt zich tevens een shake-up lijn, karakteristiek voor koolstof in onverzadigde componenten. Dit stelt een shake-up proces voor met een energie van een π - π transitie [154].

De XPS-spectra van CoTSPor gemodificeerde goud elektroden, die een lange tijd gecycliseerd werden in een blanco pH 12 bufferoplossing, vertonen analoge karakteristieken als de spectra van de elektroden direct na de afzetting. De figuren 7.27 a, b en c gelden om deze reden dan ook voor de situatie na lange tijd cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing. Enkel de verhouding van de kobalt- en goudpieken verschilt.

Een volgende fase in deze XPS-studie is de berekening van de bedekkingsgraad. Deze berekening wordt uitgevoerd op basis van vergelijking 6.7 en de procentuele verhouding van het kobalt- en het goudsignaal, uit de XPS-multiplexmeting, zowel direct na afzetting als na lange tijd cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing. Tabel 7.4 geeft de experimenteel vastgestelde percentages weer van kobalt, goud en koolstof en de hieruit berekende bedekkingsgraad.

Op basis van de elektrochemische experimenten werd in hoofdstukdeel 7.3 vastgesteld dat direct na afzetting (na honderd scans cycliseren in een 8 mmol L^{-1} CoTSPor bevattende pH 12 bufferoplossing) een bedekkingsgraad berekend kan worden van ongeveer 100 %. Wanneer deze gemodificeerde goud elektrode vervolgens gedurende 960 scans gecycliseerd wordt in een blanco bufferoplossing, werd elektrochemisch vastgesteld dat er een deel van het afgezet materiaal verloren gaat. Aan de hand van de afname van de goudoxidereductiepiek kon onrechtstreeks bepaald worden dat een bedekkingsgraad van 70 % bereikt wordt.

Tabel 7.4: Experimenteel vastgestelde percentages kobalt, goud en koolstof, zowel direct na afzetting van CoTSPor als na lange tijd cycliseren in bufferoplossing en de berekende bedekkingsgraad.

	direct na afzetting	na lange tijd cycliseren in blanco
Co %	10,22	3,67
Au %	0,76	27,14
C %	89,02	69,19
bedekkingsgraad %	99,8	84,7

Tabel 7.4 bevestigt dat de bedekkingsgraad, berekend op basis van de XPS-resultaten, direct na afzetting een waarde van 99,8 % oplevert die vrijwel identiek is aan de waarde bepaald met behulp van de elektrochemische metingen. Voor een gemodificeerde elektrode die gedurende een lange tijd in een bufferoplossing wordt gecycliseerd, levert de XPS-meting een waarde (84,7 %) op die hoger is dan de waarde berekend met behulp van de elektrochemische experimenten (70 %). De afwijking tussen de experimenteel bepaalde bedekkingsgraden voor beide technieken is het grootst na lange tijd cycliseren in een bufferoplossing. Wellicht ligt het niet reproduceerbaar gedrag van de adiatomen aan de grondslag hiervan. Niettegenstaande deze discrepantie wordt door zowel de elektrochemische als de XPS-experimenten dezelfde trend waargenomen: een kleine fractie van het afgezet materiaal gaat verloren bij lange tijd cycliseren van een gemodificeerde elektrode in de bufferoplossing.

Hoofdstuk 8

Elektrodepositie van andere MTSPc's aan een goudelektrode in alkalisch milieu

8.1 Inleiding

Dit hoofdstuk behandelt het elektrochemisch gedrag van een goudelektrode in alkalisch milieu met andere metaaliontetrasulfoftalocyanines (MTSPc's) in oplossing, meer bepaald Cu(II)TSPc, Fe(III)TSPc en Al(III)TSPc. Een eerste aspect dat geanalyseerd wordt, is het stroompotentiaalgedrag van elk MTSPc bekomen door continue opname van achtereenvolgende cyclische voltammogrammen. In dit hoofdstuk wordt echter geen verdere analyse van het elektrochemisch gedrag uitgevoerd wegens -zoals verder zal blijken- de minder interessante eigenschappen van de gemodificeerde elektrode, in vergelijking met CoTSPc en CoTSPor. Het verschil in eigenschappen zal in volgend hoofdstuk duidelijk blijken wanneer het elektrokatalytisch gedrag van iedere gemodificeerde goudelektrode bestudeerd wordt ten opzichte van de oxidatie van natriumdithioniet. In een tweede luik zal voor elk MTSPc, kwalitatief (Raman) en kwantitatief (XPS), worden aangetoond dat de MTSPc's effectief op het goudoppervlak worden afgezet door cycliseren binnen een bepaald potentiaalgebied.

8.2 Elektrodepositie van Cu(II)TSPc

8.2.1 Elektrochemisch gedrag van CuTSPc

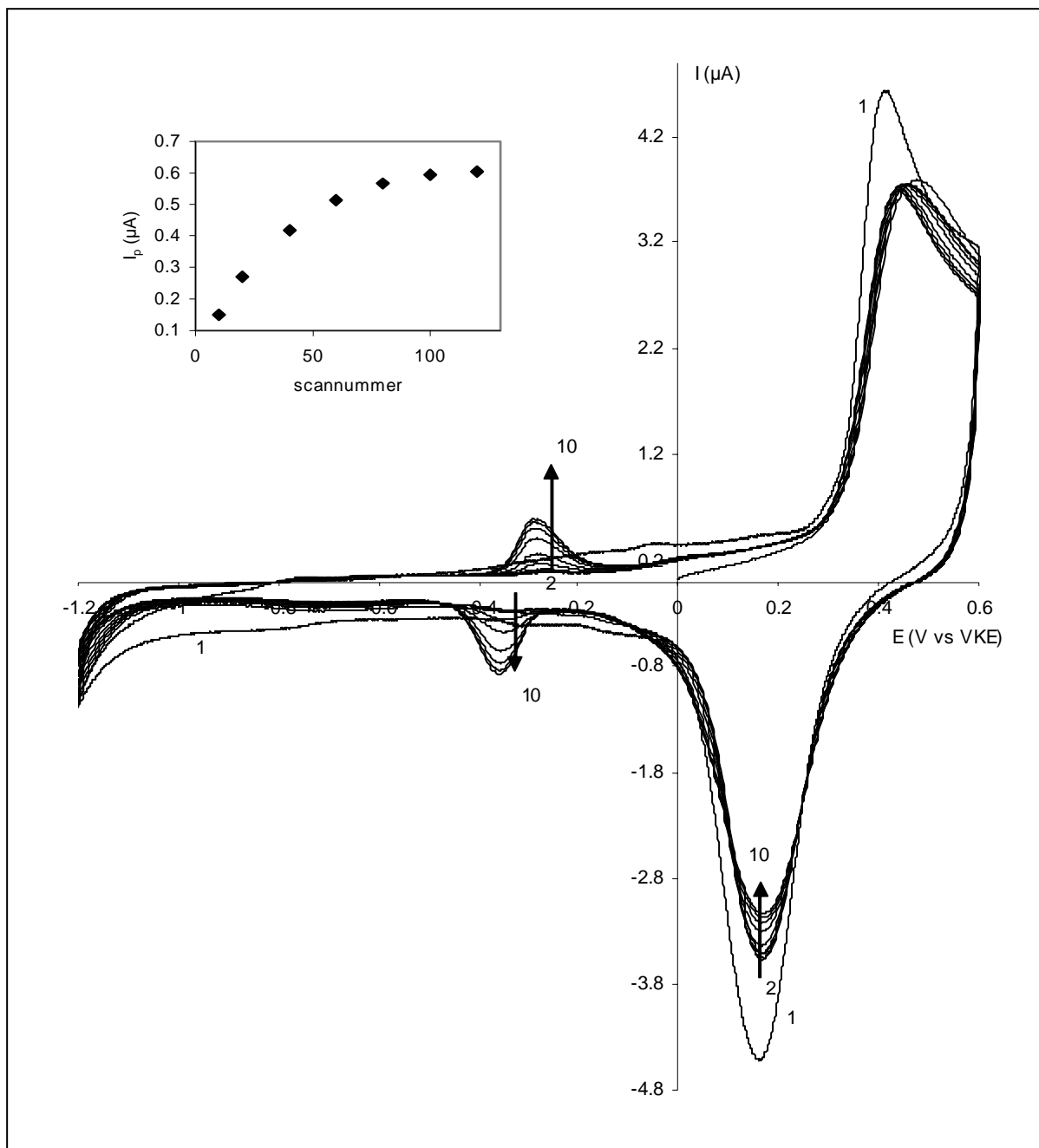
Om het elektrochemisch gedrag van Cu(II)TSPc aan een goudelektrode in functie van het aantal scans te bestuderen, werd een goudelektrode ondergedompeld in een 8,00 mmol L⁻¹ CuTSPc (tetranatrium zout) bevattende pH 12 bufferoplossing. Vervolgens werden achtereenvolgende cyclische voltammogrammen opgenomen in een potentiaalgebied van -1,2

tot 0,6 V vs VKE met een polarisatiesnelheid van 50 mV s^{-1} . Tijdens de opname van deze curven kan adsorptie van CuTSPc aan goud optreden. In figuur 8.1 worden enkele van de 120 opgenomen scans bij cycliseren in een $8,00 \text{ mmol L}^{-1}$ CuTSPc-oplossing voorgesteld.

In een tweede experimentenreeks werd de gemodificeerde elektrode afgespoeld en een relatief lange tijd gecycliseerd in een blanco pH 12 bufferoplossing. Dit experiment werd uitgevoerd om de stabiliteit van de gemodificeerde elektrode in de bufferoplossing na te gaan. Figuur 8.2 geeft enkele van de eerste zestig scans weer. Figuur 8.3 is de voorstelling van scan 60 uit figuur 8.2 en scan 960, na een nog aanzienlijk langere tijd cycliseren van een gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing.

Op basis van figuur 8.1 blijkt dat de redoxprocessen waargenomen in de blanco pH 12 bufferoplossing aan een blanco goudelektrode (curve 1, vorming van goudoxiden en de reductie ervan) slechts gedeeltelijk afnemen tijdens het cycliseren in een CuTSPc-oplossing. De afname van deze processen geeft een indicatie van adsorptie. Na een eventuele afzetting is minder goud vrij om geoxideerd te worden met vorming van goudoxiden en -hydroxiden. De geringe afname suggereert een zwakke adsorptie. Qua potentiaal verschuift het proces, gelegen bij ongeveer 0,40 V vs VKE, niet tijdens het adsorptieproces. Dit is in tegenstelling tot de situatie bij CoTSPc en CoTSPor. Wellicht is de piek hier toe te schrijven aan slechts één fenomeen, namelijk de oxidatie van het goud. Dit is ook geldig voor de reductie van de tijdens de oxidatie gevormde goudoxiden en -hydroxiden, gelegen bij een potentiaal van circa 0,18 V vs VKE. Tevens kan vastgesteld worden dat de oxidatie- en reductiepiek van goud naar een stabiele waarde, een toestand van maximale adsorptie, evolueert tijdens het cycliseren in een CuTSPc-oplossing. De afname van de goudoxidereductiepiek is een maat voor de hoeveelheid afgezet CuTSPc. Vergelijken van de lading van de goudoxide-reductiepiek, horende bij scan 120, met de lading van curve 1 uit figuur 8.1 levert een bedekkingsgraad van 18,3 % op.

Zowel de waarde voor de piekstroom van het oxidatieproces bij -0,29 V als de waarde horende bij het reductieproces bij -0,36 V vs VKE evolueren tot een stabiele waarde. De stromen geassocieerd met deze processen nemen toe in dezelfde mate als de stromen geassocieerd met de goudprocessen afnemen. Dit is tevens een indicatie dat de reductiepiek bij 0,18 V vs VKE uit één proces is opgebouwd. Een bijkomend bewijs is het niet verschuiven van de piekpotentiaal van de goudoxidereductiepiek.

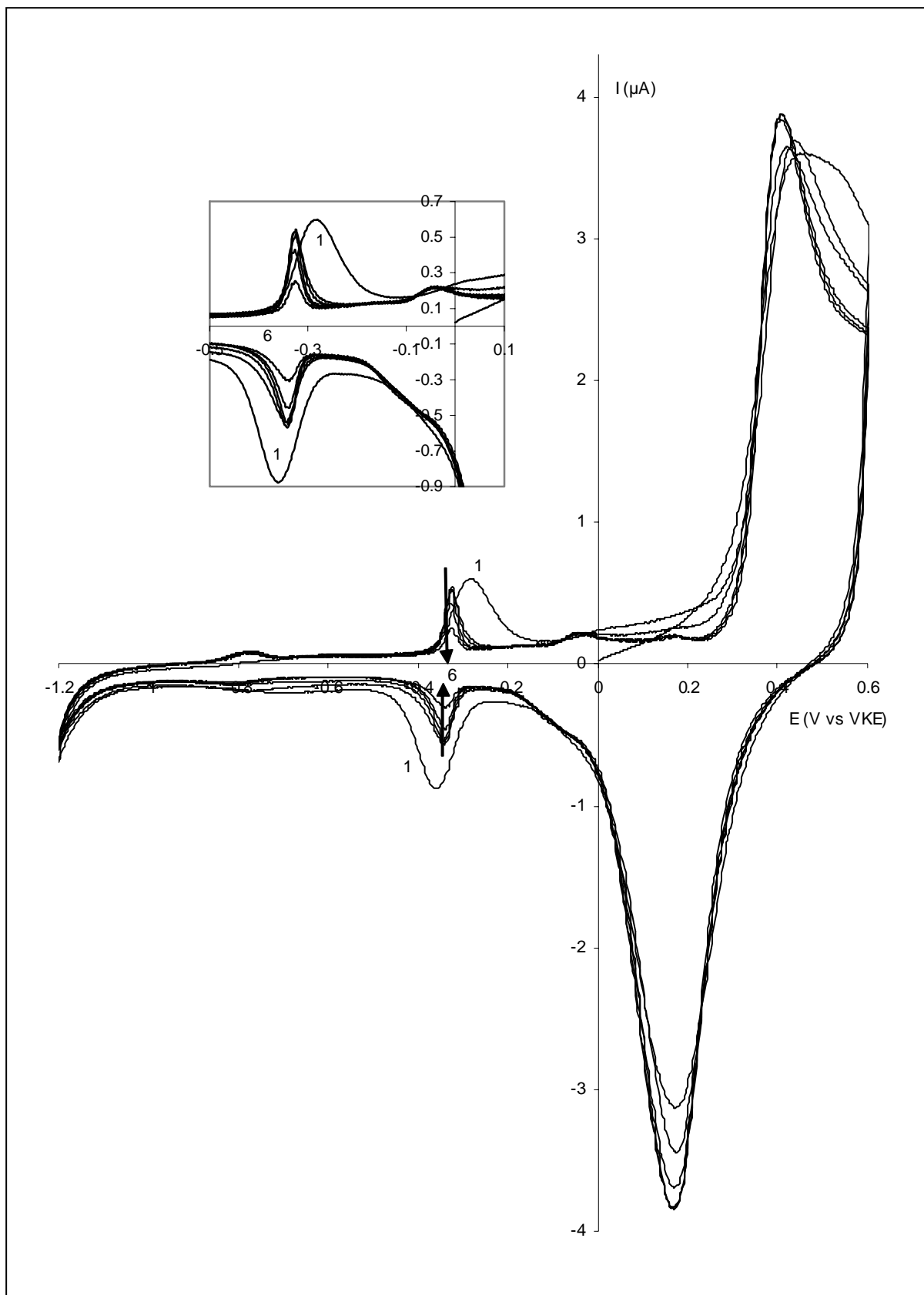


Figuur 8.1: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een $8,00 \text{ mmol L}^{-1}$ CuTSPc -oplossing (2-10). Curven 2 tot en met 10 stellen respectievelijk scan 1, 2, 10, 20, 40, 60, 80, 100 en 120 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2. Inzet: Verband tussen de oxidatieve piekstroom bij $-0,29 \text{ V vs VKE}$ en het scannummer.

De inzet in figuur 8.1 geeft het streven van de piekstroom naar een stabiele waarde weer voor het oxidatieproces gelegen bij $-0,29 \text{ V vs VKE}$. Dit redoxkoppel kan, op basis van literatuurgegevens [165-169], toegeschreven worden aan het $\text{Cu(II)TSPc/Cu(I)TSPc}$ redoxstelsel. Het feit dat de oxidatie- en reductiesignalen gekenmerkt worden door een

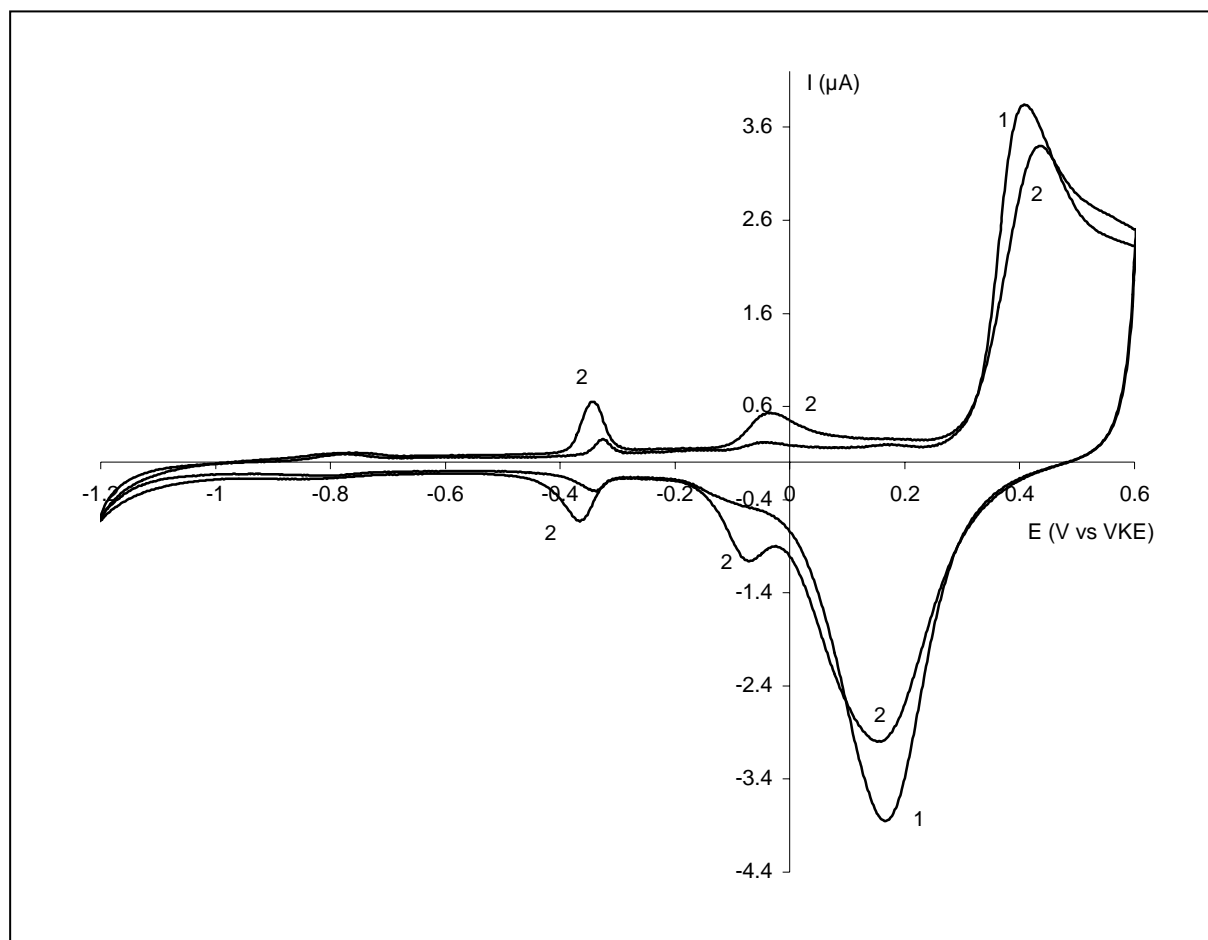
verschillende piekpotentiaal maar een gelijke halfwaardepotentiaal, toont aan dat de reacties behoren tot een reversibel redoxkoppel. In theorie is voor zo een systeem transport de snelheidsbepalende stap bij iedere aangelegde potentiaal. Op basis hiervan zou de piek toegekend aan de Cu(II) reductie en de Cu(I) oxidatie reeds vanaf de eerste scan zijn maximumwaarde moeten bereiken. Dit is echter niet het geval. Zoals uit de inzet van figuur 8.1 blijkt wordt vanaf scan honderd een toestand van maximale adsorptie bereikt; de piekstroom geassocieerd met het adsorptieproces evolueert naar een constante waarde. Figuur 8.1 weerspiegelt een geleidelijke toename van de genoemde processen. Een mogelijke verklaring is de langzame toename van de bedekkingsgraad van het goudoppervlak met geadsorbeerd CuTSPc waarop de oxidatie/reductie reacties van Cu(II)TSPc uit oplossing kunnen doorgaan. Deze hypothese houdt in dat opgelost Cu(II)TSPc traag gereduceerd wordt op een blanco goudelektrode. De stromen die hiermee gepaard gaan zijn te klein om zichtbaar te zijn in figuur 8.1. Eens de goudelektrode deels bedekt is met CuTSPc, kan deze gemodificeerde fractie als katalysator fungeren voor de reversibele reductie van Cu(II)TSPc.

Bevestiging van laatstgenoemde hypothese kan gebeuren op basis van verschillende aspecten van de bekomen resultaten. Een eerste vaststelling die kan worden gemaakt is het feit dat, wanneer de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing wordt gebracht, de Cu(II)/Cu(I) pieken vanaf de eerste scan sterk veranderen (figuur 8.2). Er wordt nog steeds een reversibel proces waargenomen maar omdat de piekpotentialen quasi identiek zijn, gaat het om reacties van geadsorbeerde species, wellicht Cu(II) en Cu(I)TSPc. Tevens kan worden vastgesteld dat de pieken geassocieerd met geadsorbeerd CuTSPc veel smaller zijn dan de pieken waargenomen in figuur 8.1, wijzend op de aanwezigheid van geadsorbeerde deeltjes. Als derde en laatste argument kan aangehaald worden dat de pieken in figuur 8.2 meer symmetrisch zijn en dat hun dalend gedeelte volledig weerkeert tot de waarde van de achtergrondstroom bereikt is, wat niet het geval in figuur 8.1. Dit betekent dat de reagerende hoeveelheid van CuTSPc in figuur 8.2 gelimiteerd is tot de hoeveelheid die geadsorbeerd is op het oppervlak.



Figuur 8.2: Cyclisch voltammogram (scan 100) opgenomen in een 8.01 mmol L^{-1} CuTSPc-oplossing (1) en enkele scans van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing (2-6). Curven 2 tot en met 6 stellen respectievelijk scan 1, 2, 6, 20 en 60 voor.
 Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Op basis van bovenstaande gegevens en figuren 8.1 en 8.2 kan een hypothese geformuleerd worden voor het mechanisme van de CuTSPc afzetting op goud en de geassocieerde transportgecontroleerde processen. Op een blanco goudelektrode wordt Cu(II)TSPc zeer traag gereduceerd, resulterend in de reductie van slechts een kleine fractie van Cu(II)TSPc met vorming van Cu(I)TSPc. Deze laatste component wordt geadsorbeerd aan het goudoppervlak en is in staat Cu(II)TSPc uit oplossing elektrokatalytisch te reduceren waardoor de reductie transportgecontroleerd wordt. In elke volgende scan wordt het signaal van deze reactie groter omdat de fractie van gemodificeerd goud steeds toeneemt. Uiteindelijk zal de stroom een maximale waarde bereiken, corresponderend met de maximale bedekkingsgraad. Het elektrochemisch gedrag van geadsorbeerd Cu(II)TSPc is zichtbaar in figuur 8.2 waar de gemodificeerde CuTSPc elektrode gecycliseerd wordt in een blanco bufferoplossing. Uit de bekomen resultaten kan geconcludeerd worden dat CuTSPc, geadsorbeerd op een goud oppervlak, de reductie van hetzelfde deeltje in oplossing elektrokatalyseert. Om deze reden is de term auto-elektrokatalyse in deze context gepast.



Figuur 8.3: Cyclische voltammogrammen van een CuTSPc gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing: scan 60 (1) en scan 960 (2). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Op basis van figuur 8.2 kan gesteld worden dat de stromen geassocieerd met het $\text{Cu(II)TSPc}_{\text{ads}}/\text{Cu(I)TSPc}_{\text{ads}}$ redoxkoppel afnemen wanneer de gemodificeerde elektrode direct na afzetting gecycliseerd wordt in een blanco pH 12 bufferoplossing. Analoog aan de situatie bij CoTSPc en CoTSPor evolueert de stroompotentiaalcurve bij een langere tijd cycliseren in een pH 12 bufferoplossing tot curve 2 uit figuur 8.3.

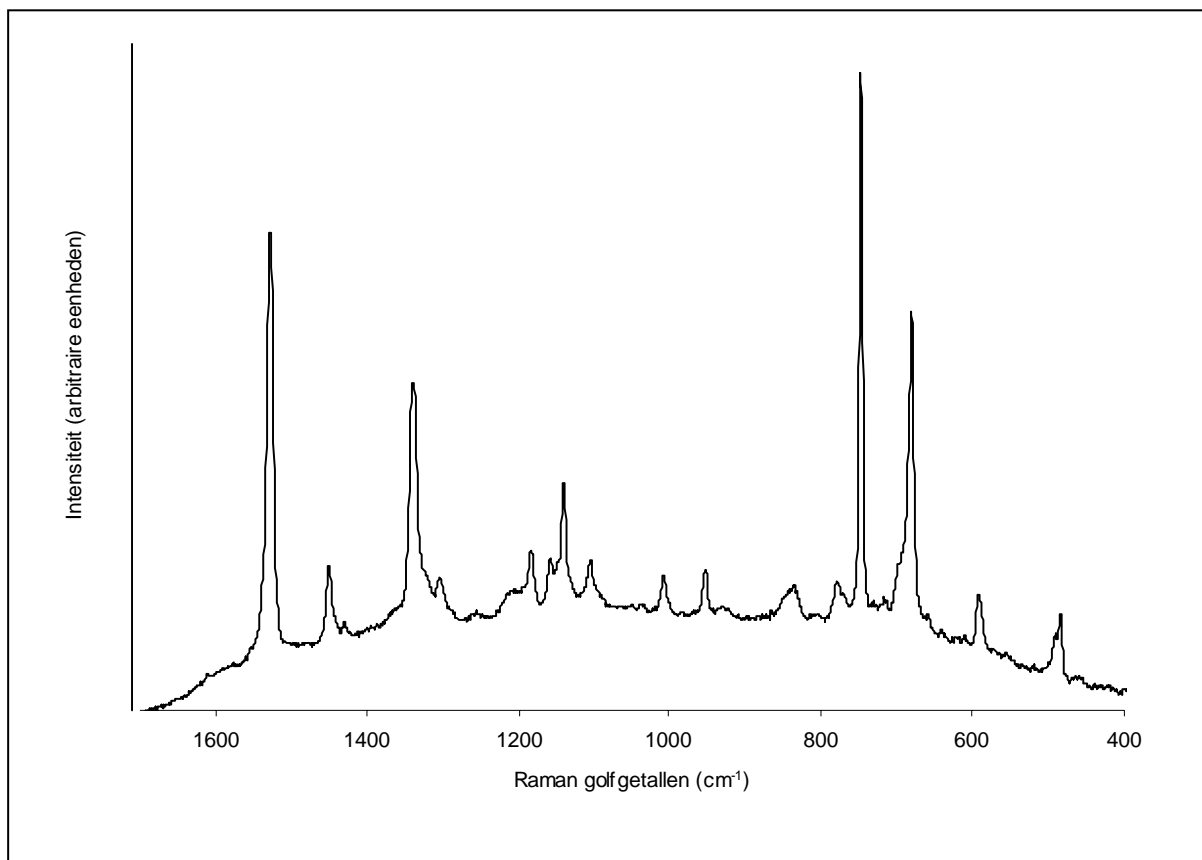
Het zijn de karakteristieke adatoomprocessen bij een potentiaal van -0,33 en -0,04 V vs VKE die uiteindelijk zichtbaar worden na ruime tijd cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing. Na oxidatie van de adatoemen met vorming van goudhydroxiden, die als elektrontransfermediator kunnen ageren, kan de afgezette hoeveelheid CuTSPc bij deze potentialen elektrokatalytisch geoxideerd worden. Eenzelfde methode van berekening van de bedekkingsgraad als in de situatie direct na afzetting, levert een bedekkingsgraad op van ongeveer 22,0 %. Rekening houdend met de foutenmarge is dit een analoge bedekkingsgraad als die berekend in de situatie direct na afzetting (18,3 %). Opmerkelijk is deze lage waarde voor de bedekkingsgraad ten opzichte van de waarden berekend in de CoTSPc- en CoTSPor-studie. Een mogelijke verklaring voor dit fenomeen is de vaststelling dat de kritische waarde voor dimeervorming lager ligt voor CuTSPc in vergelijking met CoTSPc. Bij een concentratie van 8 mmol L^{-1} treedt bij CuTSPc duidelijk dimeervorming op, terwijl dat bij CoTSPc bij deze concentratie nauwelijks het geval is. Uit experimenten bleek dat de adsorptie van de ftalocyaninemoleculen aan het goudoppervlak via de monomere vorm plaatsgrijpt. Dit verklaart bijgevolg de lagere bedekkingsgraad van CuTSPc op goud.

8.2.2 Ramanmetingen van CuTSPc gemodificeerde goudelektroden

Het Ramanspectrum van een CuTSPc gemodificeerde goudelektrode direct na afzetting wordt voorgesteld in figuur 8.4. De gemodificeerde elektrode werd bereid door een goudelektrode gedurende 120 scans te cycliseren in een $8,01 \text{ mmol L}^{-1}$ CuTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing.

Het Ramanspectrum van de CuTSPc gemodificeerde goudelektrode bevat de karakteristieke banden voor de vibraties van een CuTSPc-molecule. Als referentiespectrum werd het Ramanspectrum van CuTSPc-poeder opgenomen. In tegenstelling tot CoTSPc en CoTSPor is er geen enkele verschuiving qua bandligging wanneer het spectrum van het CuTSPc-poeder

en de gemodificeerde elektrode vergeleken worden. Figuur 8.4 stelt bijgevolg ook het spectrum van CuTSPc-poeder voor. In het geval van CoTSPc en CoTSPor zijn er lichte afwijkingen, wellicht te verklaren door de lichtjes gewijzigde kristalstructuur van de geadsorbeerde component. Een mogelijke reden voor de sterke analogie tussen het spectrum van het poeder en de gemodificeerde elektrode kan wellicht verklaard worden door het feit dat CuTSPc in oplossing quasi niet wijzigt wat betreft zijn omringing en kristalstructuur. De wijze van adsorptie kan, door de analogie tussen de spectra van poeder en gemodificeerde elektrode, geklasseerd worden als fysisorptie.



Figuur 8.4: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een CuTSPc gemodificeerde goudelektrode.

Enkel de vibraties in het fingerprintgebied voor ftalocyanines worden in dit hoofdstuk bestudeerd. Voor de andere vibraties wordt verwezen naar tabel 6.4 en de literatuur [24,142,146-148]. De meest intense vibratiebanden voor CuTSPc zijn gelegen bij 1526, 1339, 749 en 686 cm⁻¹. Qua intensiteit is er, analoog aan CoTSPc en CoTSPor, een daling waar te nemen tussen deze banden in het spectrum van het poeder en het spectrum van de

gemodificeerde elektrode, wijzend op adsorptie via de stikstofatomen van de ftalocyaninering [146,149-151]. De CuTSPc-moleculen worden ook hier parallel op het goudoppervlak afgezet. In vergelijking met de CoTSPc Ramanbanden (zie tabel 6.4) is de ligging van de laatste drie karakteristieke CuTSPc-Ramanbanden (1339, 749 en 686 cm^{-1}) quasi onafhankelijk van het centraal metaalion, enkel de eerste band (1526 cm^{-1}) ligt bij een ander golfgetal. Voor CuTSPc-poeder ligt deze laatste vibratieband bij 1524 cm^{-1} . Deze verschuiving ligt binnen de meetfout. In de literatuur werd, voor ftalocyanines zonder sulfonaatgroepen als substituent, waargenomen dat de ligging van deze band sterk afhankelijk is van de aard en de afmetingen van het centraal metaalion [170]. Blijkbaar treedt dit fenomeen tevens op bij tetrasulfoftalocyanines. Zoals in tabel 6.4 weergegeven, stemt deze vibratie overeen met de verplaatsing van de C-N_α-C bindingen van het macrocyclisch ftalocyanineligand. Het is dan ook evident dat de afmetingen van de caviteit (N_α-M-N_α) een grote invloed kunnen hebben op de ligging van deze vibratiebanden. In de literatuur [170] werd reeds aangegeven dat voor ftalocyanines de trend van de ligging van de vibratieband kan gecorreleerd worden met de trend in afmeting van de caviteit. In volgende paragraaf wordt getracht een verband te vinden tussen de grootte van de caviteit van de verschillende tetrasulfoftalocyanines (H₂TSPc, CoTSPc en CuTSPc) en de ligging van de Ramanband die overeenstemt met de verplaatsing van de C-N_α-C bindingen. Daar in volgende hoofdstukdelen de studie van FeTSPc en AlTSPc aan bod komt, worden deze componenten betrokken in deze kwantumchemische benadering.

Om een beter inzicht te krijgen in de structuren van H₂TSPc en de verschillende metaalcomplexen, werden kwantumchemische structuuroptimalisaties uitgevoerd in samenwerking met onderzoekers van de groep Kwantumchemie aan de Universiteit Gent. Deze gebeurden met behulp van Density Functional Theory (DFT) berekeningen, meer bepaald met de B3LYP functionaal. Als basisset werd gebruik gemaakt van de 6-31G* basisset voor de ligandatomen. Voor de metaaljonen werd gebruik gemaakt van Stuttgart Effective Core Potentials (ECP), meer bepaald relativistische SDF ECP's en een basisset voor Al en relativistische MDF ECP's en een basisset voor alle andere metaaljonen [171-172]. Om de rekentijd te beperken werden de tetrasulfonaatgroepen op de ftalocyaninestructuur vervangen door een waterstofaatom. De vermelde groepen zijn namelijk zeer elektronrijk en zouden dus voor een sterke verhoging van de computationele kost kunnen zorgen.

De geometrie van het vrije ligand (H_2TSPc) en van elk metaalcomplex werd volledig geoptimaliseerd met het Gaussian-03 programma. De essentiële geometrische parameters van het vrije ligand staan hierbij vermeld in tabel 8.1. Figuur 6.29 kan gehanteerd worden voor de nomenclatuur van de atomen.

Tabel 8.1: Geometrische parameters voor het vrije ligand (H_2TSPc) bepaald op basis van B3LYP berekeningen. N_α -...- N_α afstanden en C- N_α -C hoeken stemmen overeen met de waarde voor de N_α met waterstoffen, de N_α '-...- N_α ' afstanden en C- N_α -C' hoeken met deze voor de N_α zonder waterstoffen.

N_α -...- N_α (Å)	N_α '-...- N_α ' (Å)	C- N_α -C (°)	C- N_α -C' (°)
4,0516	3,90036	112,519	106,963

De geometrie van H_2TSPc stemt overeen met een D_{2h} symmetrie. De twee waterstoffen bevinden zich op twee diagonaal over elkaar staande N_α 's. De bindingen liggen in het vlak en zijn naar binnen in de ring gericht. De andere twee N_α 's zijn vrij van waterstoffen. Dit is tevens de reden waarom er twee verschillende N_α -...- N_α afstanden en C- N_α -C hoeken worden onderscheiden in tabel 8.1. De waarden in tabel 8.1 worden beschouwd als de waarden van de ftalocyaninering bij evenwicht.

Wanneer in het ftalocyanineligand een metaalion wordt ingebracht, zullen de vier isoindoolgroepen zich zodanig verplaatsen (naar of weg van het metaalion) dat de ring terug in evenwicht wordt gebracht. De verplaatsing naar het metaalion toe of weg van het metaalion wordt volledig bepaald door de grootte van het metaalion. De geometrie-optimalisatie van de metaalftalocyanines leverde voor alle complexen een planaire D_{4h} structuur op. Elk metaalion past in de caviteit en er worden geen 'domed' structuren gevormd waarbij het metaalion zich out-of-plane bevindt. Dit is tevens in overeenstemming met de experimentele gegevens in de 'Cambridge Structural Database' (CSD) [170].

Voor alle complexen werd de laagst energetische spintoestand bestudeerd. De bestudeerde mogelijke spinmultipliciteiten werden daarbij afgeleid uit de Kristalveld opsplitsing voor square planaire complexen. De geometrische parameters worden in tabel 8.2 voorgesteld.

Tabel 8.2: Geometrische parameters voor de verschillende metaalcomplexen bepaald op basis van B3LYP berekeningen. De N_α -M- N_α afstanden en C- N_α -C hoeken stemmen overeen met de waarden voor de N_α gebonden met het metaalion M.

metaalion M	N_α -M- N_α (Å)	C- N_α -C (°)
Al	3,8579	106,932
Co	3,8741	107,642
Fe	3,8844	107,677
Cu	3,9353	108,765

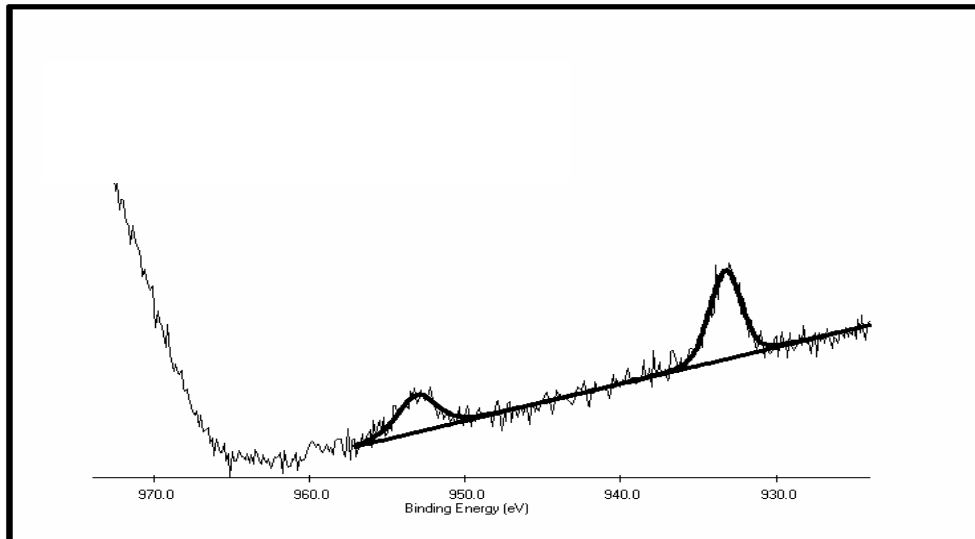
Aluminium, het ion met de kleinste afmetingen in de reeks, zorgt bijgevolg voor de grootste verandering van de geometrie van het ligand ten opzichte van de situatie bij evenwicht (zie tabel 8.2), terwijl koper aanleiding geeft tot de kleinste verandering. De trend van de ringcontractie is als volgt: Cu(II) < Fe(III) < Co(II) < Al(III). Wat betreft de diameter van de caviteit, komt de trend voor de metaalionen overeen met de CSD gegevens. Ten opzichte van de situatie bij evenwicht is er voor aluminium een ringcontractie van 5,59°, wat tevens de korte N_α -M- N_α afstand verklaart. Voor koper is er slechts een ringcontractie van ongeveer 3,75°.

In de literatuur [170] werd reeds vastgesteld dat een kleinere waarde voor de grootte van de caviteit (grotere ringcontractie) aanleiding geeft tot een grotere waarde voor het golfgetal van de C- N_α -C-Ramanband. In dit werk werd waargenomen dat de vibratie die te maken heeft met de verplaatsing van de C- N_α -C bindingen bij CoTSPc gelegen is bij een golfgetal van 1537 cm⁻¹ (1538 cm⁻¹ voor het poeder) en bij CuTSPc bij 1526 cm⁻¹ (1524 cm⁻¹ voor het poeder). Het mag duidelijk zijn dat de trend in afmeting van de caviteit (Co(II) < Cu(II)) overeenstemt met de trend voor de ligging van de Ramanband (Cu(II) < Co(II)). In volgende hoofdstukdelen wordt nagegaan of FeTSPc en AlTSPc dezelfde trend volgen.

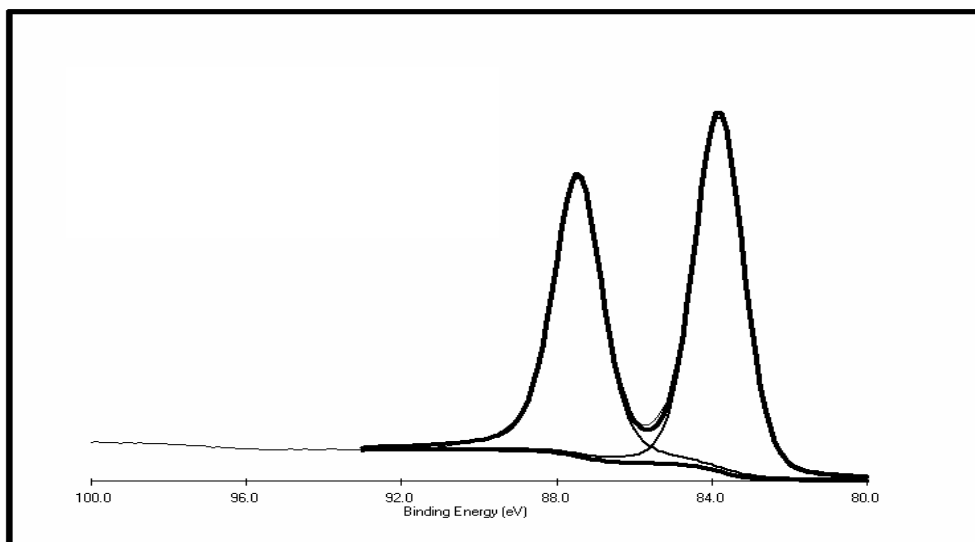
8.2.3 XPS-metingen van CuTSPc gemodificeerde goudelektroden

In de figuren 8.5 a, b en c worden de gefitte XPS-multiplexmetingen van een CuTSPc gemodificeerde goudelektrode, direct na de afzetting, voorgesteld. De goudelektrode werd gemodificeerd door ze te cycliseren in een 8,01 mmol L⁻¹ CuTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing gedurende 120 scans met een polarisatiesnelheid van 50 mV s⁻¹.

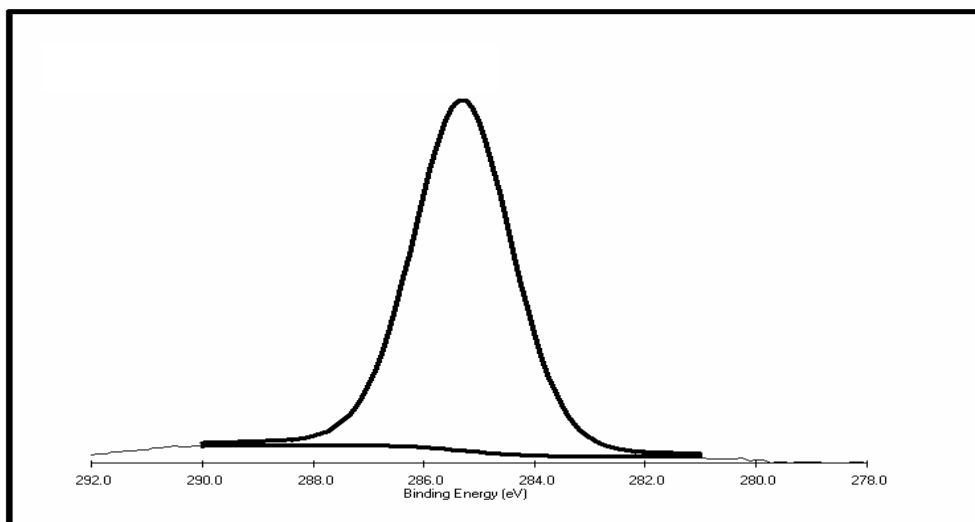
(a)



(b)



(c)



Figuur 8.5: (a) De gefitte $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van koper; (b) de gefitte $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud en (c) de gefitte $1s$ toestand van koolstof.

De multiplexmetingen uit figuur 8.5 stellen de $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van koper (figuur 8.5a, 925 tot 975 eV), de $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud (figuur 8.5b, 80 tot 100 eV) en de $1s$ toestand van koolstof (figuur 8.5c, 278 tot 292 eV) voor.

De afstand tussen de $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van koper bedraagt 19,9 eV. Deze waarde wijst eerder op een geoxideerde toestand dan op een metallische. Op basis van literatuurgegevens [154] treedt wellicht oxidatietoestand II op, toch dient opgemerkt dat het signaal te klein is om de oxidatietoestand eenduidig en met zekerheid te bepalen.

Het bindingsenergieverschil van 3,65 eV tussen de gefitte $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud en de bindingsenergie van koolstof stemmen perfect overeen met de opgegeven waarden in de literatuur [154,156]. De waarden zijn eigen aan een zuiver goudoppervlak en koolstof uit organische verbindingen waaronder ftalocyaninecomplexen.

De XPS-analyse van de CuTSPc gemodificeerde goudelektroden, die een lange tijd in een blanco bufferoplossing gecycliseerd werden, is volledig identiek aan de analyse van de elektroden direct na afzetting. De figuren zijn identiek aan die van figuur 8.5 en worden daarom niet opnieuw voorgesteld. Enkel de percentages koper, goud en koolstof verschillen. Deze waarden worden in tabel 8.3 voorgesteld.

Tabel 8.3: Experimenteel vastgestelde percentages koper, goud en koolstof, zowel direct na afzetting van CuTSPc als na lange tijd cycliseren in de bufferoplossing en de berekende bedekkingsgraad.

	direct na afzetting	na lange tijd cycliseren in blanco
Cu %	0,27	0,28
Au %	30,11	25,84
C %	69,63	73,88
bedekkingsgraad %	20,6	23,9

Op basis van de elektrochemische experimenten werd vastgesteld dat onmiddellijk na de afzetting een bedekkingsgraad berekend kan worden van 18,3 %. Wanneer deze

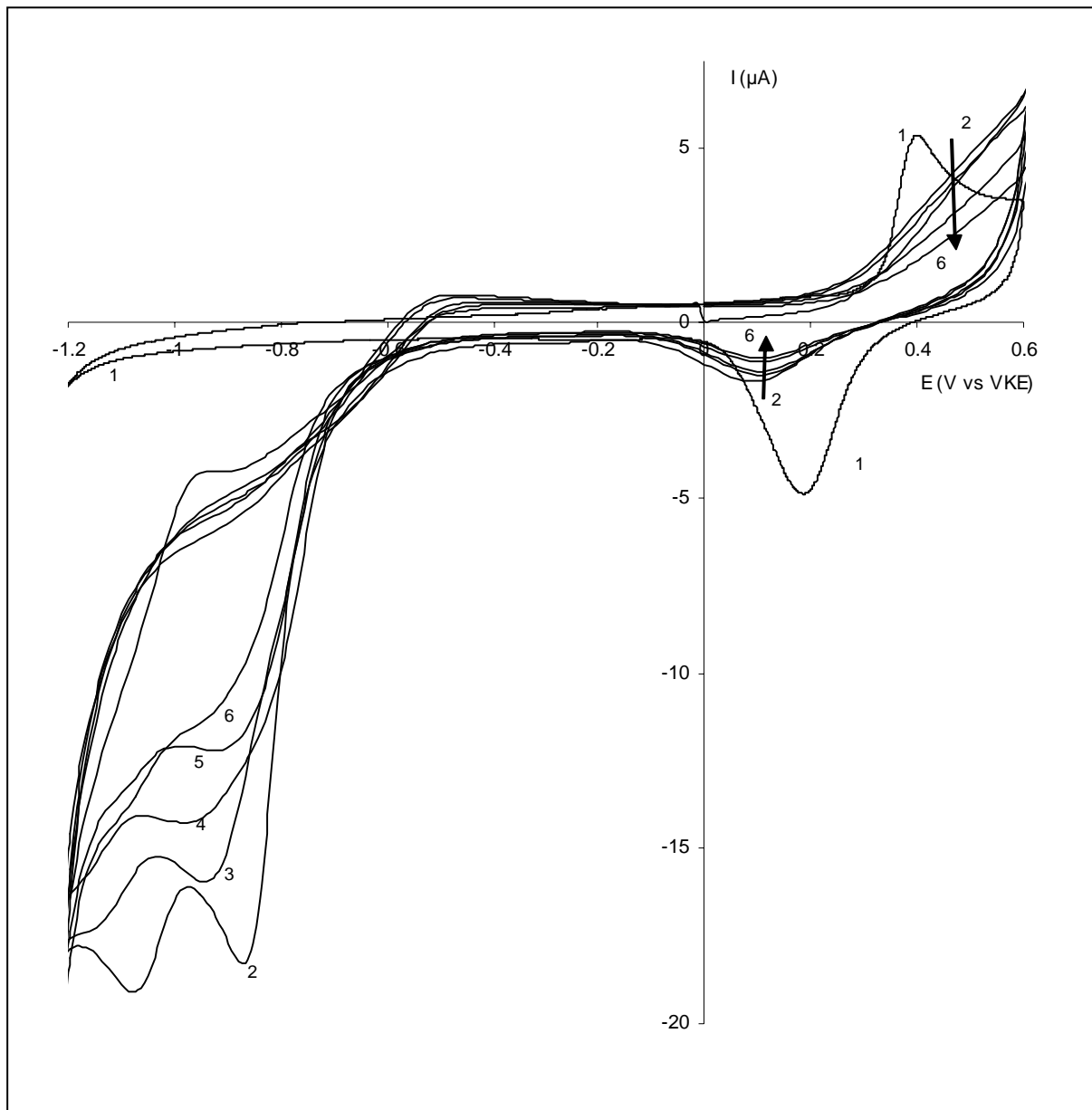
gemodificeerde goudelektrode vervolgens gedurende 960 scans gecycliseerd werd in een blanco bufferoplossing, kon elektrochemisch worden vastgesteld dat de bedekkingsgraad onrechtstreeks kon geschat worden op 22 %. Deze waarden kunnen gestaafd worden door de verhouding van de percentages koper- en goud uit de multiplexmeting te bepalen. De berekende waarden voor de bedekkingsgraad, op basis van vergelijking 6.7, worden in tabel 8.3 voorgesteld, zowel voor de situatie direct na afzetting als na een lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing.

Tabel 8.3 leert dat, in vergelijking met de elektrochemische resultaten, dezelfde trend en grootteorde van de bedekkingsgraad vastgesteld kan worden. In tegenstelling tot de situatie bij CoTSPc en CoTSPor zijn deze waarden een heel stuk kleiner en treedt geen noemenswaardige afname van de bedekkingsgraad op wanneer de elektrode gedurende een lange tijd in een blanco bufferoplossing gecycliseerd wordt. Het is zelfs zo dat een lichte stijging waar te nemen is. Rekening houdend met de foutenmarge kan een hypothese geformuleerd worden dat geen afgezet CuTSPc in oplossing gaat bij een lange tijd cycliseren en dat eenzelfde CuTSPc-concentratie kan teruggevonden worden in beide situaties. De reden hiervoor is wellicht het feit dat CuTSPc het minst oplosbare ftalocyanine is, dat in dit werk onderzocht werd. Het werd reeds aangehaald dat koperftalocyanines een vier-coördinatie verkiezen waardoor ze minder goed oplosbaar zijn in de meeste solventen [10]. Bijgevolg gaat wellicht nagenoeg geen CuTSPc terug in oplossing wanneer het in contact wordt gebracht met de bufferoplossing.

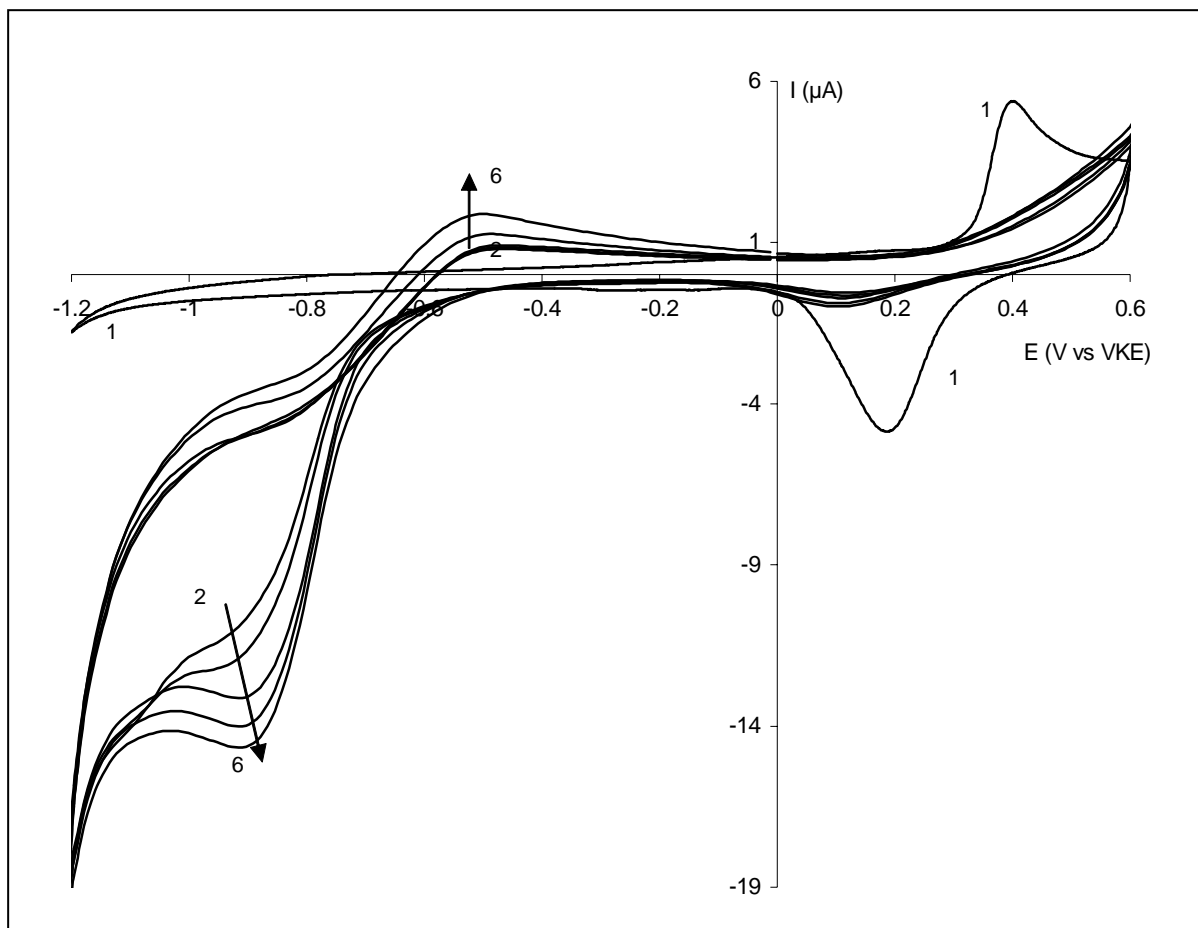
8.3 Elektrodepositie van Fe(III)TSPc

8.3.1 Elektrochemisch gedrag van FeTSPc

Figuren 8.6 en 8.7 stellen het elektrochemisch gedrag voor van een goudelektrode in een 8,10 mmol L⁻¹ Fe(III)TSPc (tetranatrium zout) bevattende pH 12 bufferoplossing in functie van het aantal scans. Figuur 8.6 weerspiegelt de situatie tot en met scan tien, figuur 8.7 stelt de situatie tussen scan 10 en 100 voor.



Figuur 8.6: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 8,10 mmol L⁻¹ FeTSPc-oplossing (2-6). Curven 2 tot en met 6 stellen respectievelijk scan 1, 2, 3, 6 en 10 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

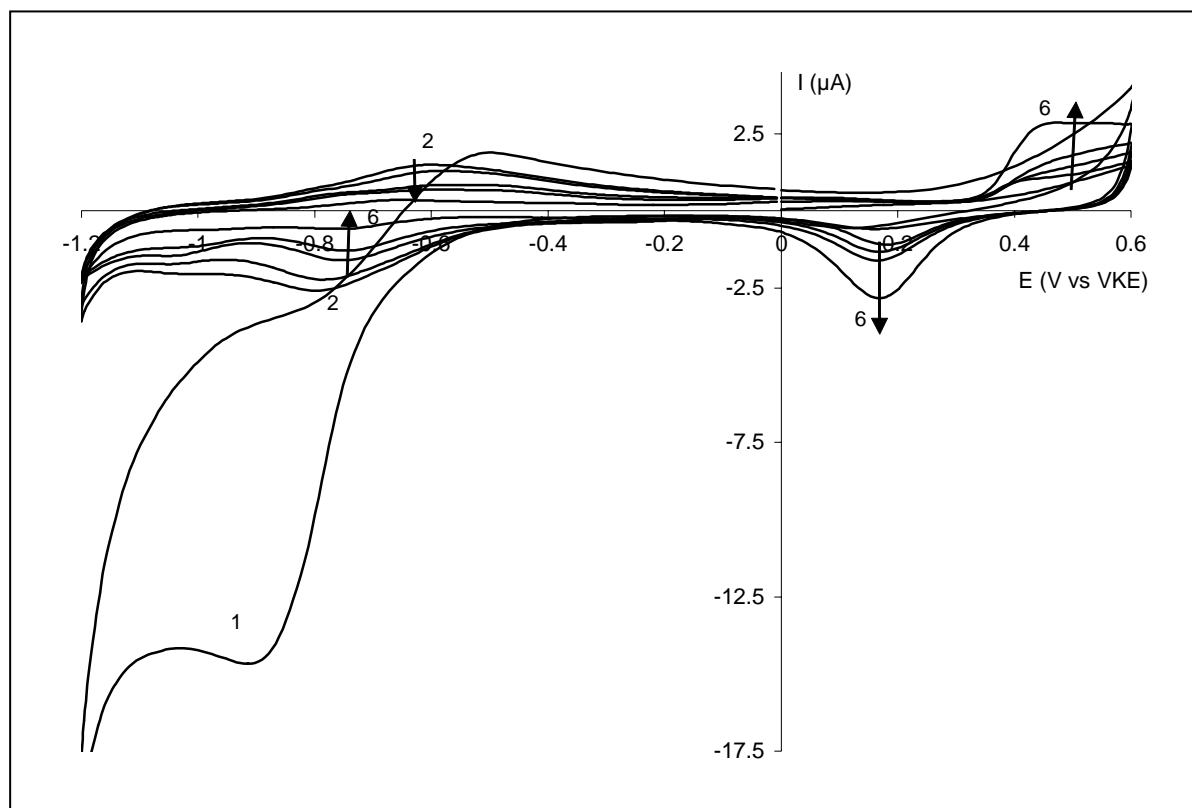


Figuur 8.7: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco pH 12 bufferoplossing (1) en in een 8,10 mmol L⁻¹ FeTSPc-oplossing (2-6). Curven 2 tot en met 6 stellen respectievelijk scan 10, 15, 30, 60 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

De sterke afname van de stromen geassocieerd met de processen die overeenstemmen met de oxidatie van het goud en de reductie van de gevormde goudoxiden, zichtbaar in figuren 8.6 en 8.7, wijst op een sterke adsorptie van FeTSPc op het goudoppervlak. Na honderd scans wordt een nagenoeg constante waarde bereikt voor deze processen. In de eerste scan, die opgenomen werd in een 8,10 mmol L⁻¹ FeTSPc-oplossing, zijn twee reductieprocessen aanwezig, namelijk bij een potentiaal van -0,87 en -1,07 V vs VKE. Deze kunnen, op basis van de voorgaande studies, worden toegeschreven aan een ringreductie van FeTSPc aanwezig in oplossing. Twee oxidatieprocessen, gelegen bij -0,94 en -0,54 V vs VKE, stemmen overeen met de daaropvolgende ringoxidatie. Tijdens de eerste tien scans treedt een afname op van deze ringprocessen (figuur 8.6) met een volledige verdwijning van de processen gelegen bij een potentiaal van -1,07 en -0,94 V vs VKE. Na scan tien nemen de processen bij -0,87 en -0,54 V vs VKE terug toe om langzaam naar een stabiele waarde te streven (figuur 8.7). In

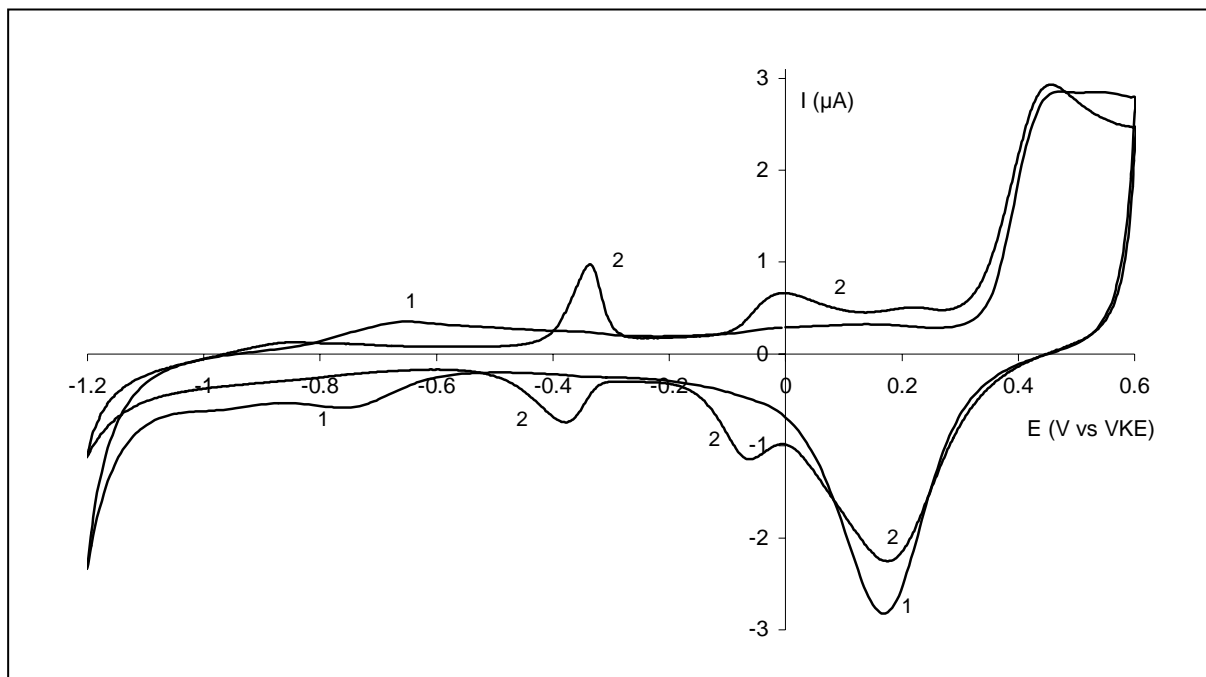
tegenstelling tot de elektrochemische studie van CoTSPc, CoTSPor en CuTSPc worden in de figuren 8.6 en 8.7 geen adsorptieprocessen waargenomen, waardoor een berekening van de bedekkingsgraad op basis van deze figuren niet mogelijk is. Zowel voor de situatie onmiddellijk na de afzetting als na een lange tijd cycliseren van een gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing, zal voor de berekening van de bedekkingsgraad beroep gedaan worden op de XPS-metingen. De goede overeenkomst tussen de elektrochemische en XPS-resultaten voor CoTSPc, CoTSPor en CuTSPc is een argument om de bedekkingsgraad voor FeTSPc, bepaald op basis van de XPS-waarden, als ‘correct’ te bestempelen.

Wanneer de gemodificeerde elektrode, na honderd scans afzetting in een FeTSPc-oplossing, terug in een blanco pH 12 bufferoplossing werd gebracht, werd een afname van de ringprocessen waargenomen. Figuur 8.8 geeft scan honderd weer opgenomen in de FeTSPc-oplossing en enkele van de eerste zestig scans van de gemodificeerde elektrode gecycliseerd in een blanco bufferoplossing. Tevens nemen de goudgerelateerde processen met een kleine fractie toe, wijzend op het feit dat wellicht een deel van het afgezet FeTSPc terug in oplossing gaat.



Figuur 8.8: Cyclisch voltammogram (scan 100) opgenomen in een $8,01 \text{ mmol L}^{-1}$ FeTSPc-oplossing (1) en enkele scans van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing (2-6). Curven 2 tot en met 6 stellen respectievelijk scan 1, 2, 6, 20 en 60 voor.
Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Figuur 8.9 stelt vervolgens de situatie voor na nog een aanzienlijk langere tijd cycliseren in de bufferoplossing. In deze figuur worden scan 60 en scan 960 weergegeven. In scan 960 zijn de karakteristieke adatoomprocessen, gelegen bij een potentiaal van -0,33 en -0,04 V vs VKE, duidelijk zichtbaar. Bij deze potentialen worden de goudatomen geoxideerd tot goudhydroxiden die als elektrontransfermediator kunnen fungeren voor de oxidatie van de afgezette hoeveelheid FeTSPc.

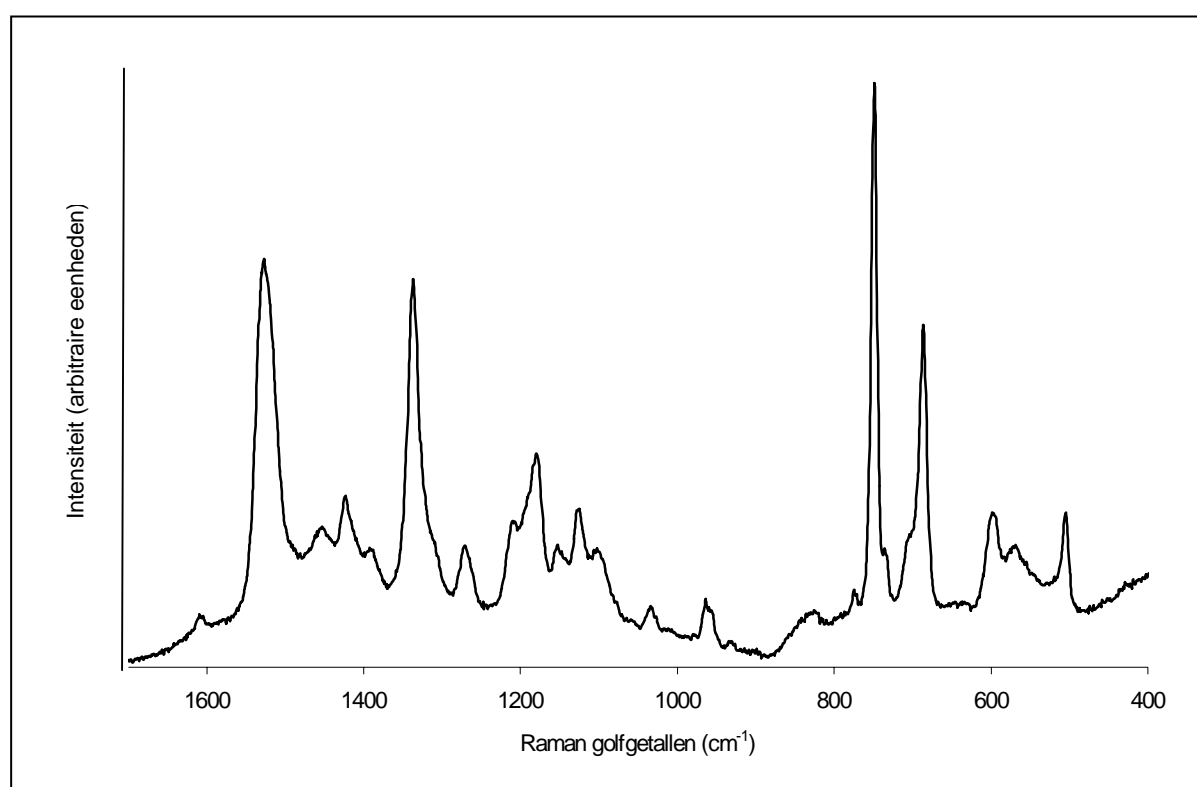


Figuur 8.9: Cyclische voltammogrammen van een FeTSPc gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing: scan 60 (1) en scan 960 (2). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

In hoofdstukdelen 8.3.2 en 8.3.3 zal het bewijs van adsorptie geleverd worden met behulp van spectroscopische technieken, namelijk Raman en XPS. Voor de berekening van de bedekkingsgraad, zowel direct na afzetting als na lange tijd cycliseren in blanco, zal uitgegaan worden van de XPS-multiplexmetingen.

8.3.2 Ramanmetingen van FeTSPc gemodificeerde goudelektroden

Een FeTSPc gemodificeerde goudelektrode werd bereid door een goudelektrode te cycliseren in een $8,09 \text{ mmol L}^{-1}$ FeTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing gedurende honderd scans in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE. Het spectrum van de Ramanmeting van deze FeTSPc gemodificeerde goudelektrode wordt in figuur 8.10 voorgesteld.



Figuur 8.10: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een FeTSPc gemodificeerde goudelektrode.

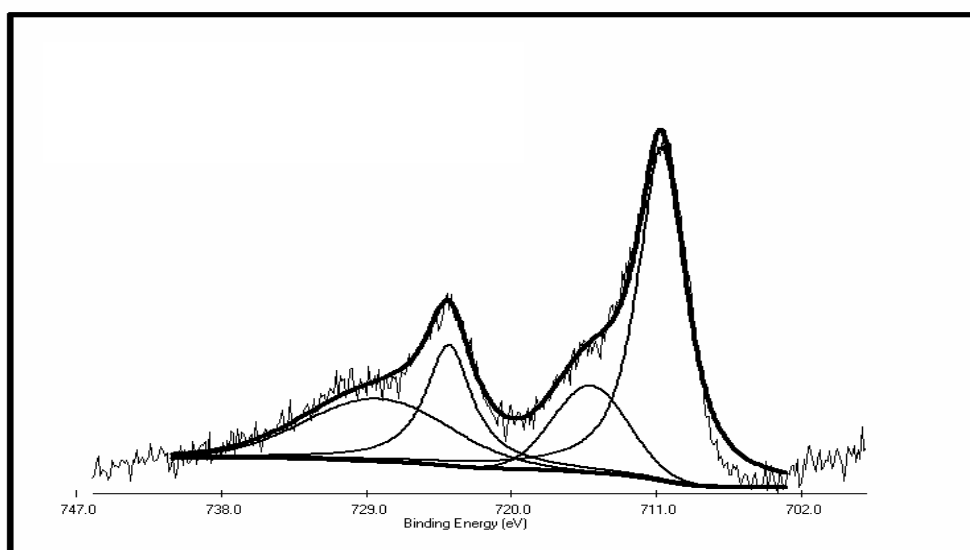
Figuur 8.10, het spectrum direct na de afzetting, vertoont een sterke analogie met de Ramanspectra van de andere ftalocyanines, waardoor het vermoeden van adsorptie bevestigd wordt. De banden uit het spectrum zijn karakteristiek voor vibraties van metaalion-ftalocyanines. Voor de verklaring van de verschillende banden wordt verwezen naar tabel 6.4. Analooq aan CoTSPc treedt voor sommige banden een kleine verschuiving ten opzichte van de banden van het poeder op. Toch zijn die verschuivingen gering, waardoor besloten kan worden dat dit adsorptieproces een fysisorptieproces is waarbij geen verandering van de chemische structuur van de geadsorbeerde moleculen optreedt.

De band, waaraan in deze studie aandacht wordt besteed, is de band die afhankelijk is van de afmetingen van de caviteit en de hoek van de C-N_α-C bindingen. Deze band ligt in het geval van Fe(III)TSPc bij 1528 cm⁻¹ (1527 cm⁻¹ voor het poeder). Uit tabel 8.2 volgt dat de trend voor de afmetingen van de caviteit gelijk is aan Co(II) < Fe(III) < Cu(II). Dit is in overeenstemming met de trend voor de ligging van de Ramanband die de vibratie van de C-N_α-C binding voorstelt (Cu(II) < Fe(III) < Co(II)).

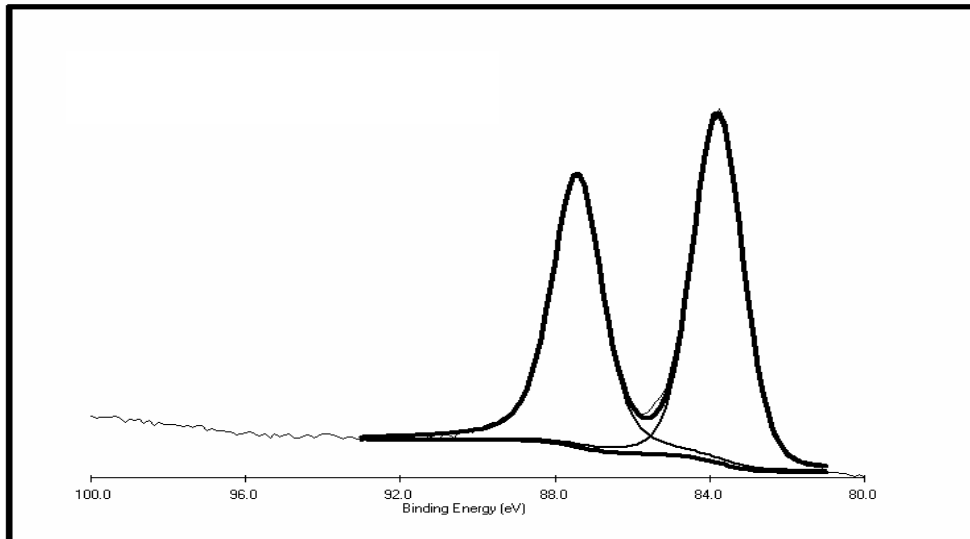
8.3.3 XPS-metingen van FeTSPc gemodificeerde goudelektroden

De gefitte XPS-multiplexmetingen van een FeTSPc gemodificeerde goudelektrode worden in figuur 8.11 a, b en c voorgesteld. De modificatie kwam tot stand door een goudelektrode te cycliseren in een 8,09 mmol L⁻¹ FeTSPc bevattende pH 12 bufferoplossing gedurende honderd scans. In figuur 8.11a worden de gefitte 2p_{1/2} en 2p_{3/2} toestanden van ijzer voorgesteld, opgenomen in een energiegebied van 700 tot 747 eV. Figuren 8.11b en c stellen respectievelijk de gefitte 4f_{5/2} en 4f_{7/2} toestanden van goud en de 1s toestand van koolstof voor.

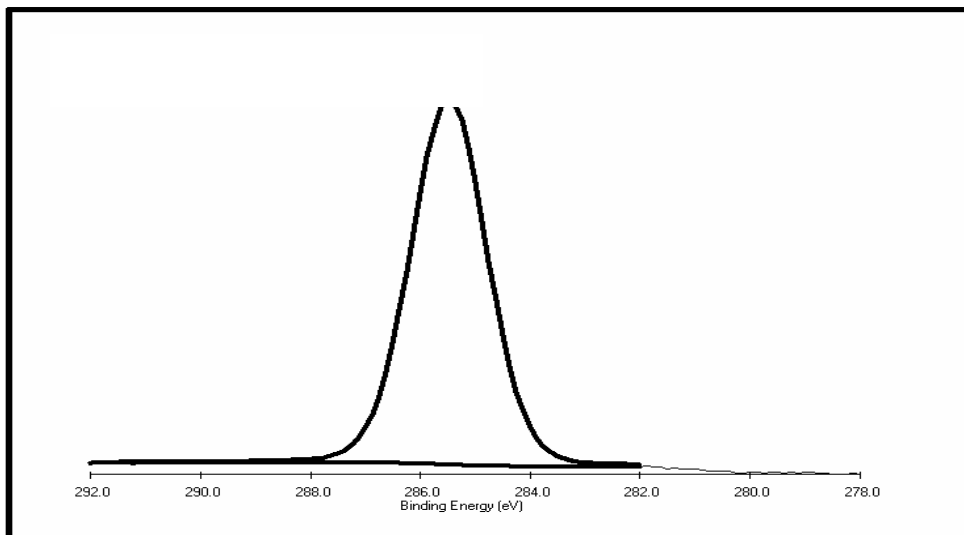
(a)



(b)



(c)



Figuur 8.11: (a) De gefitte $2p_{1/2}$ en $2p_{3/2}$ toestand van ijzer; (b) de gefitte $4f_{5/2}$ en $4f_{7/2}$ toestand van goud en (c) de gefitte $1s$ toestand van koolstof.

De ligging van de $2p_{3/2}$ toestand van ijzer (710,7 eV), alsook het bindingsenergieverschil tussen de $2p$ toestanden (13,5 eV), is karakteristiek voor driewaardig ijzer. Zoals vermeld in de literatuur treedt in aanwezigheid van ijzer(II) een schouder op aan de $2p_{3/2}$ piek van ijzer(III) [156]. Het niet optreden van deze schouder sluit de aanwezigheid van Fe(II) uit. Zoals bij kobalt(II) werd waargenomen, hoort bij elke $2p$ hoofdpijk van Fe(III) een Shake-up lijn, gelegen op een afstand van ongeveer 5 eV.

Analoog aan de vorige XPS-resultaten zijn de processen van goud en koolstof toe te schrijven aan respectievelijk zuiver goud ($\Delta = 3,65$ eV) en koolstof uit organische verbindingen, zoals ftalocyanines.

Voor de XPS-analyse van de FeTSPc gemodificeerde goudelektroden, die een lange tijd in een blanco bufferoplossing gecycliseerd werden, zijn de XPS-resultaten identiek aan die van de elektroden direct na de afzetting. In tabel 8.4 worden de procentuele bijdragen weergegeven van ijzer, goud en koolstof voor zowel de situatie direct na afzetting als de situatie na een lange tijd cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing. Op basis van deze waarden en vergelijking 6.7 kan bijgevolg de bedekkingsgraad berekend worden.

Tabel 8.4: Experimenteel vastgestelde percentages ijzer, goud en koolstof, zowel direct na afzetting van FeTSPc als na lange tijd cycliseren in de bufferoplossing en de berekende bedekkingsgraad.

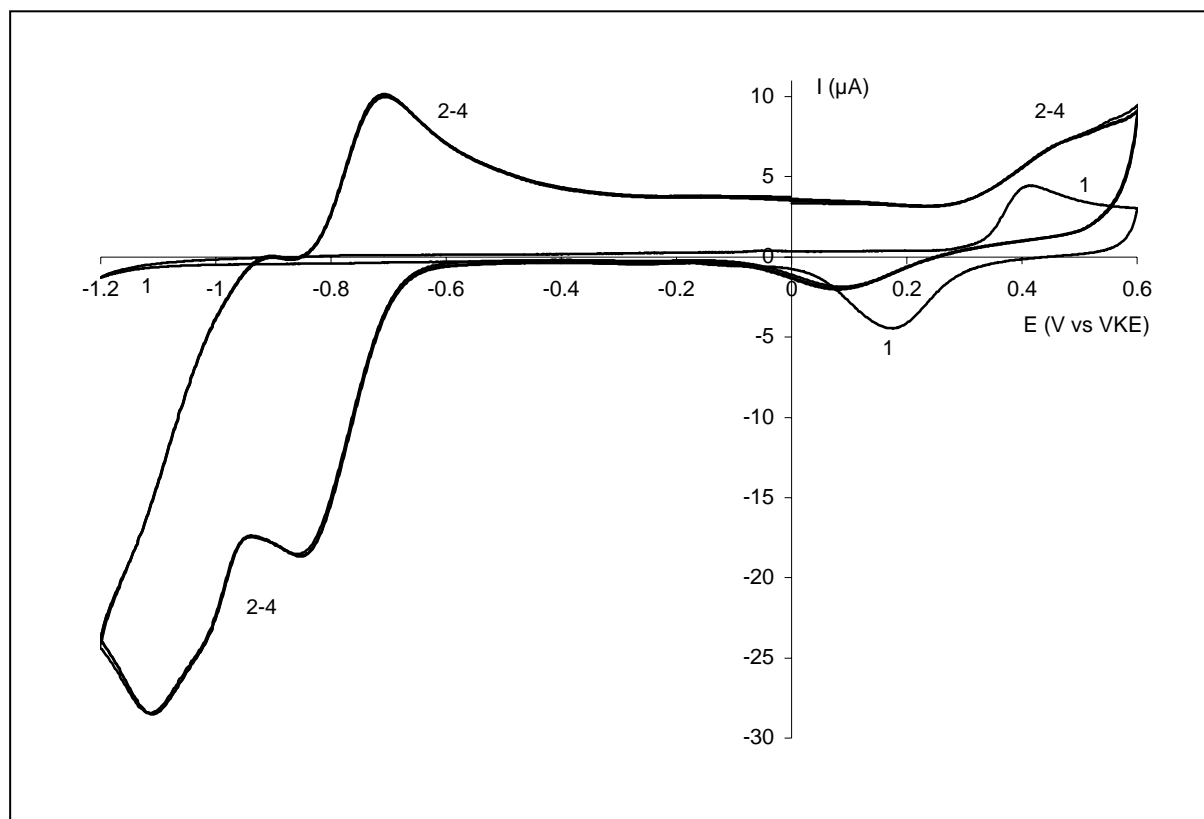
	direct na afzetting	na lange tijd cycliseren in blanco
Fe %	23,65	1,61
Au %	12,62	2,76
C %	63,73	95,63
bedekkingsgraad %	98,2	94,4

Uit tabel 8.4 kan, uit de waarden voor de bedekkingsgraad, afgeleid worden dat een zeer efficiënte adsorptie plaatsgrijpt. De snelle afname van de goudoxideprocessen in de cyclische voltammogrammen uit figuur 8.6 en 8.7 suggereerden dit reeds. Direct na de FeTSPc-afzetting is een bedekking van 98,2 % bereikt en tijdens de lange tijd cycliseren in de blanco bufferoplossing gaat slechts een kleine fractie van het geadsorbeerd materiaal verloren door heroplossing waardoor een bedekkingsgraad van 94,4 % berekend kan worden. Proefondervindelijk werd vastgesteld dat FeTSPc minder goed oplosbaar is in de bufferoplossing in vergelijking met CoTSPc en CoTSPor, doch beter oplosbaar dan CuTSPc. De eigenschap van minder goede oplosbaarheid is een mogelijke verklaring voor de eerder geringe afname na lange tijd cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing.

8.4 Elektrodepositie van Al(III)TSPc

8.4.1 Elektrochemisch gedrag van AITSPc

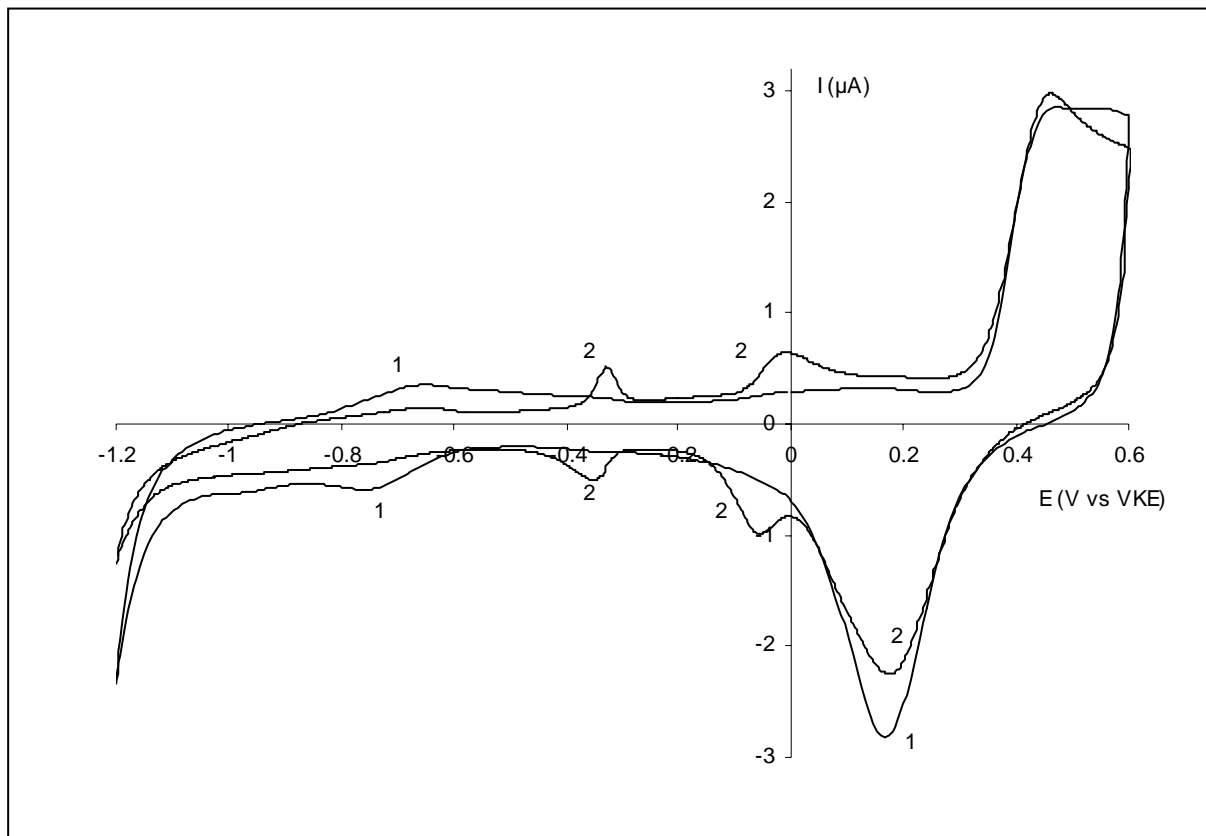
Figuur 8.12 stelt het elektrochemisch gedrag van een goudelektrode in een 7,96 mmol L⁻¹ Al(III)TSPc (tetranatrium zout) bevattende pH 12 bufferoplossing voor in functie van het aantal scans. De opnamevoorwaarden zijn terug te vinden in tabel 5.2.



Figuur 8.12: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een blanco-oplossing (1) en in een 7,94 mmol L⁻¹ AITSPc-oplossing (2-4). Curven 2 tot en met stellen respectievelijk scan 2, 40 en 100 voor. Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Op basis van figuur 8.12 kan gesteld worden dat vanaf de eerste scan tot en met scan honderd eenzelfde cyclisch voltammogram optreedt. Er is geen variatie van de stroompotentialcurven in functie van het aantal scans. Dit wijst, samen met de directe afname en stabilisatie van de goudoxideprocessen, op een zeer snelle en volledige adsorptie van AITSPc op goud. Processen waaraan het centraal metaalion deelneemt, treden niet op daar aluminium enkel oxidatietoestand +III kan aannemen. Analoog aan de processen waargenomen bij FeTSPc

treden tevens geen adsorptieprocessen op, maar worden enkel ringreducties en -oxidaties van AITSPc uit de oplossing waargenomen. De grootte van de stromen wijst op katalytische processen. De ringreducties treden op bij -0,86 en -1,10 V vs VKE, terwijl de ringoxidaties bij een potentiaal van -0,92 en -0,70 V vs VKE plaatsgrijpen. Deze reacties van AITSPc uit oplossing zijn niet langer waar te nemen wanneer de gemodificeerde elektrode werd gecycliseerd in een blanco bufferoplossing (figuur 8.13). Enkel de ringreductie en -oxidatie van geadsorbeerd AITSPc, die aanleiding geven tot de katalytische stromen, werden waargenomen. In figuur 8.13 wordt tevens de situatie voorgesteld na een langere tijd (960 scans) cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco bufferoplossing (curve 2). Ook hier zijn de adatoompeiken zichtbaar bij een potentiaal van -0,33 en -0,04 V vs VKE.

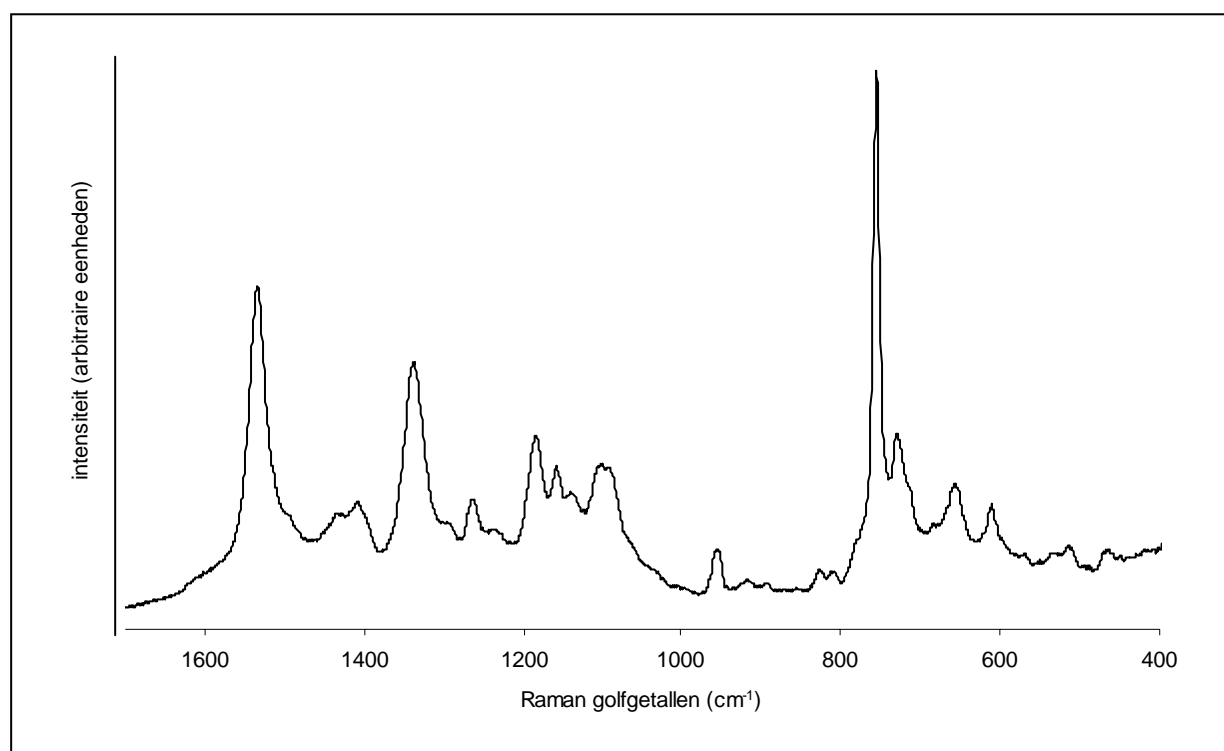


Figuur 8.13: Cyclische voltammogrammen van een AITSPc gemodificeerde goudelektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing: scan 60 (1) en scan 960 (2). Parameterinstellingen: zie tabel 5.2.

Raman- en XPS-metingen zullen in de volgende paragrafen het bewijs van adsorptie leveren. De laatst genoemde methode zal gehanteerd worden om de bedekkingsgraad van het goudoppervlak te berekenen zowel onmiddellijk na afzetting als na lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing.

8.4.2 Ramanmetingen van AITSPc gemodificeerde goudelektroden

Het Ramanspectrum van een AITSPc gemodificeerde goudelektrode wordt in figuur 8.14 voorgesteld. De elektrode werd bereid door een blanco goudelektrode te cycliseren gedurende honderd scans in een $7,96 \text{ mmol L}^{-1}$ AITSPc bevattende pH 12 bufferoplossing.



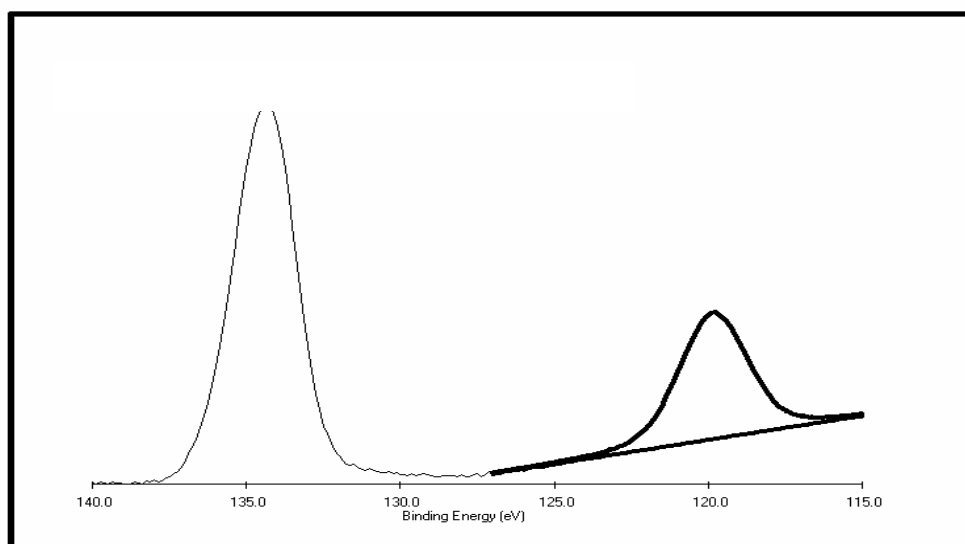
Figuur 8.14: Ramanspectrum, na correctie voor de achtergrondfluorescentie, van een AITSPc gemodificeerde goudelektrode.

Het optreden van de banden karakteristiek voor de vibraties van een ftalocyaninemolecule levert ook hier het bewijs van adsorptie. De beschrijving van iedere vibratie, mits een mogelijk kleine verschuiving van het golfgetal, wordt in tabel 6.4 gegeven. De band, die het meest afhankelijk is van het centraal metaalion en bijgevolg ook van de grootte van de caviteit, is gelegen bij 1537 cm^{-1} (1541 cm^{-1} voor het poeder). De grotere waarde voor deze Ramanband, in vergelijking met alle andere metaalionftalocyanines, kan verklaard worden door de kleinere afmetingen van de caviteit. Samenvattend kan gesteld worden dat de trend van de grootte van de caviteit van alle ftalocyanines ($\text{Al(III)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Cu(II)}$) weerspiegeld wordt in de trend van de ligging van de C-N_α-C-Ramanband ($\text{Al(III)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cu(II)}$).

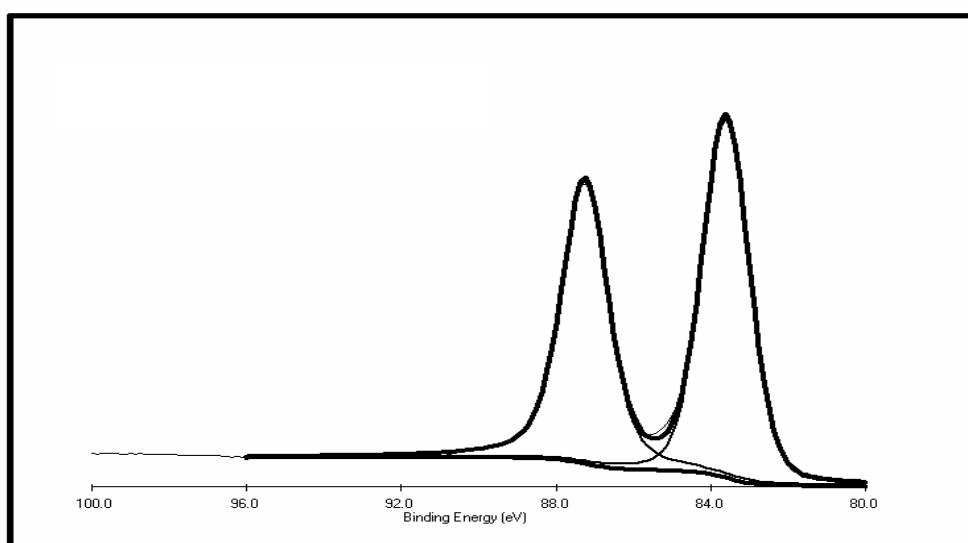
8.4.3 XPS-metingen van AITSPc gemodificeerde goudelektroden

Figuren 8.15 a, b en c stellen de gefitte XPS-multiplexmetingen voor van een goudelektrode die gedurende honderd scans gecycliseerd werd in een $7,95 \text{ mmol L}^{-1}$ AITSPc bevattende pH 12 bufferoplossing. De 2p piek van aluminium ligt qua bindingsenergie heel dicht bij de goudpiek vandaar dat de 2s piek van aluminium gemeten werd om interferentie van andere pieken te vermijden. Het energiegebied dat hiervoor geanalyseerd moest worden, reikt van 115 tot 140 eV (figuur 8.15a). De bestudeerde toestanden van goud (figuur 8.15b) en koolstof (figuur 8.15c) zijn dezelfde als uit vorige experimenten.

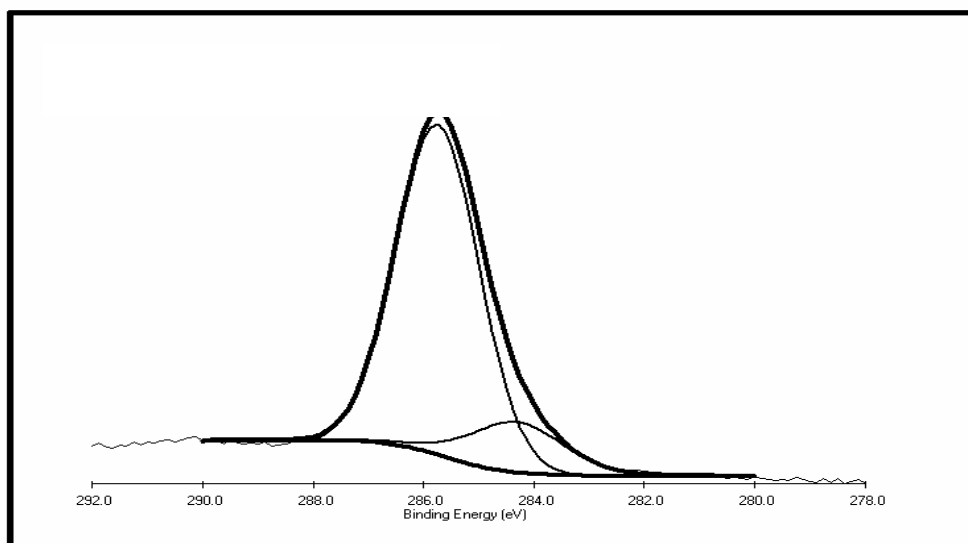
(a)



(b)



(c)



Figuur 8.15: (a) De gefitte 2s toestand van aluminium; (b) de gefitte 4f_{5/2} en 4f_{7/2} toestand van goud en (c) de gefitte 1s toestand van koolstof.

Een belangrijke waarde, die bij ieder ftalocyanine berekend werd met behulp van de XPS-gegevens, is de bedekkingsgraad. Daar de interferentie van de 4f toestand van goud te groot is op de meest intense 2p toestand van aluminium, werd gekozen om een multiplexmeting uit te voeren van de 2s toestand. Deze toestand wordt waargenomen en dient als bewijs van adsorptie. De ligging van de piek bevestigt dat aluminium optreedt als driewaardig ion, de enige stabiele oxidatietoestand die aluminium kan aannemen.

Analoog aan de XPS-resultaten van de andere ftalocyanines zijn de processen van goud en koolstof toe te schrijven aan respectievelijk zuiver goud ($\Delta = 3,65$ eV) en koolstof uit organische verbindingen, zoals ftalocyanines.

De XPS-analyse van een gedurende langere tijd in blanco gecycliseerde AITSPc-goudelektrode leverde analoge resultaten op als figuren 8.15 a, b en c. Kwantitatieve gegevens kunnen berekend worden op basis van de verhouding van de aluminium- en goudpieken. Deze resultaten worden voorgesteld in tabel 8.5, zowel voor de situatie direct na afzetting als voor de situatie na een lange tijd cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing. Met behulp van deze waarden en vergelijking 6.7 kan de bedekkingsgraad berekend worden, die in dezelfde tabel wordt weergegeven.

Tabel 8.5: Experimenteel vastgestelde percentages aluminium, goud en koolstof, zowel direct na afzetting van AITSPc als na lange tijd cycliseren in de bufferoplossing en de berekende bedekkingsgraad.

	direct na afzetting	na lange tijd cycliseren in blanco
Al %	24,20	15,64
Au %	13,20	24,13
C %	62,60	60,23
bedekkingsgraad %	98,2	94,9

Een analoge situatie aan FeTSPc doet zich voor bij het berekenen van de bedekkingsgraad voor AITSPc. Direct na afzetting wordt een bedekkingsgraad van 98,2 % bekomen, wijzend op een efficiënte adsorptie. Slechts een kleine fractie AITSPc gaat verloren bij het cycliseren van de gemodificeerde elektrode in een blanco pH 12 bufferoplossing en geeft aanleiding tot een bedekkingsgraad van 94,9 %.

Hoofdstuk 9

Elektrokatalytische oxidatie van dithioniet aan gemodificeerde goudelektroden in alkalisch milieu

9.1 Inleiding

Elektrokatalyse is de wetenschap waarbij via modificatie van het elektrodeoppervlak de globale snelheid van een elektrochemische reactie wordt aangepast zodat selectiviteit, opbrengst en efficiëntie worden geoptimaliseerd. In dit hoofdstuk wordt aangetoond dat de kinetiek van de ladingstransfer van de oxidatie van natriumdithioniet aan een goudelektrode verbeterd kan worden door de elektrode te modificeren met transitie-metaalionftalocyanines en -porfyrynes. Deze laatste kunnen als elektrontransfermediator fungeren. De modificatie komt tot stand door middel van de in voorgaande hoofdstukken beschreven elektrodepositie van de elektrontransfermediatoren op een goudelektrode in alkalisch milieu.

9.2 Elektrodepositie van de katalysator

De eerste stap in de standaardprocedure voor de afzetting is het polijsten van het goudoppervlak. Een tweede fase is het cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing gedurende een tiental scans in het potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE, tot een stabiel cyclisch voltammogram bekomen wordt. Vervolgens wordt de goudelektrode in een ongeveer 8 mmol L⁻¹ ftalocyanine- of porfyryneoplossing gebracht en gecycliseerd gedurende honderd scans met een polarisatiesnelheid van 50 mV s⁻¹. Na dit modificatieproces wordt de goudelektrode uit de ftalocyanine- of porfyryneoplossing gehaald en in een blanco bufferoplossing gebracht, waaraan verschillende concentraties natriumdithioniet worden toegevoegd. Alle hiervoor vermelde stappen worden uitgevoerd in een stikstofatmosfeer.

9.3 Elektrokatalyse van de oxidatie van natriumdithioniet

Alvorens over te gaan tot de eigenlijke studie van het elektrokatalytisch gedrag van de gemodificeerde elektroden, worden enkele belangrijke begrippen van elektrokatalyse aangehaald. Voor meer informatie omtrent het begrip elektrokatalyse en bijhorende referenties wordt verwezen naar hoofdstukdeel 2.2.

De meest eenvoudige elektrochemische reactie bestaat uit drie deelstappen:

- STAP 1: transport van het elektroactief deeltje naar het elektrodeoppervlak
- STAP 2: ladingstransfer
- STAP 3: transport van het reactieprodukt weg van het elektrodeoppervlak

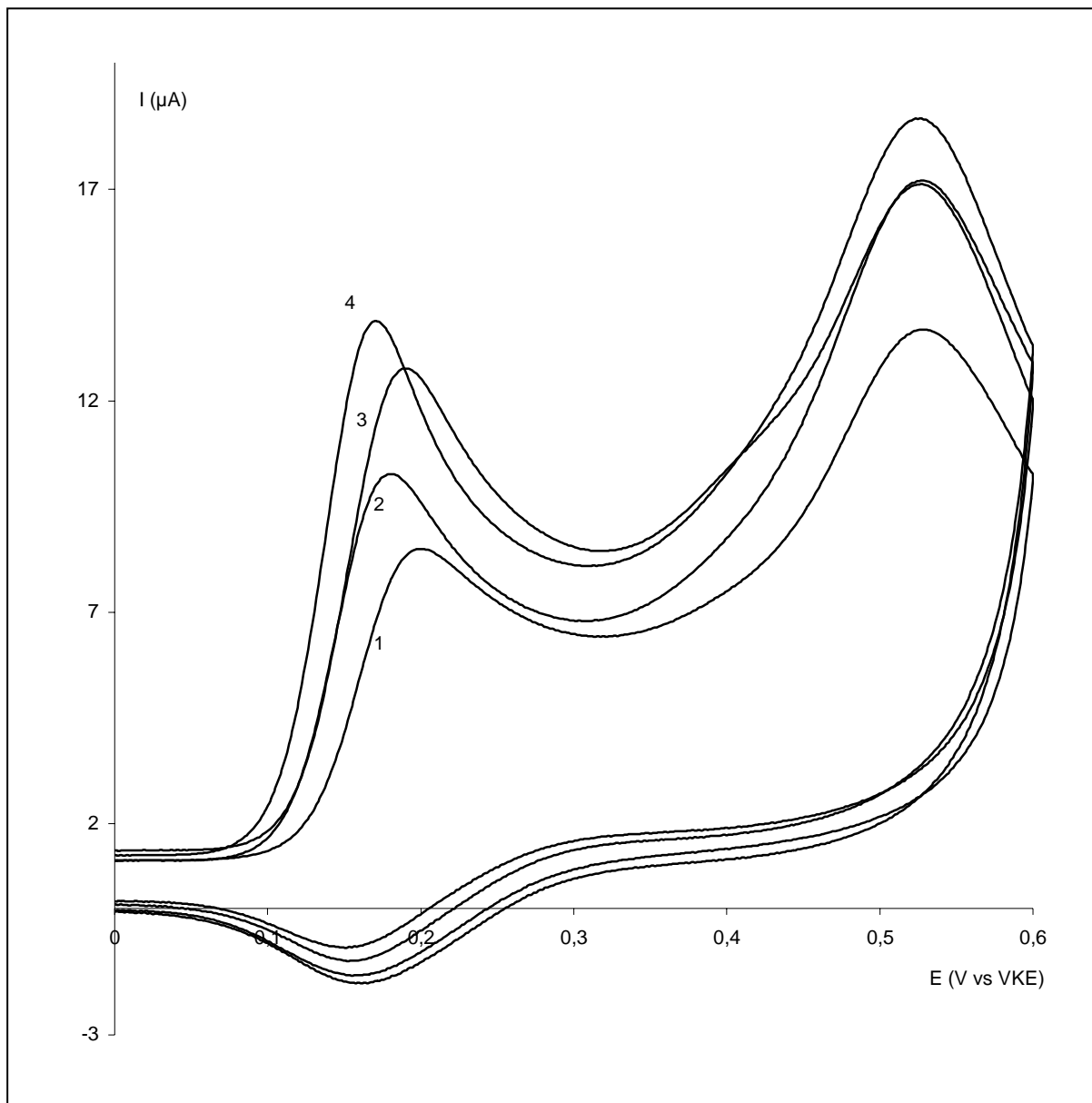
Chemische reacties, ad- en desorptieprocessen en andere fenomenen kunnen eveneens optreden en zorgen voor meer gecompliceerde elektrochemische reacties. De reactiesnelheid van de globale elektrochemische reactie wordt bepaald door de snelheid van de traagste stap. Zowel stap één, twee, drie of een andere bijkomende stap kunnen de traagste zijn.

De afzetting van een katalysator op een oppervlak kan de reactiesnelheid bevorderen. Hierbij dient vermeld dat van de drie vermelde elementaire deelstappen enkel de kinetiek van stap twee kan verbeterd worden. Wanneer men de globale elektrochemische reactiesnelheid wil bevorderen, is het een noodzaak dat stap twee bijdraagt tot de globale snelheid van de reactie. Dit impliceert dat elektrokatalyse niet zinvol is bij redoxsystemen die zich reversibel gedragen. Bij deze systemen bepaalt het transport bij alle potentialen de globale snelheid (stappen 1 en 3).

Bij de oxidatie van natriumdithioniet aan niet gemodificeerde goud elektroden worden welgedefinieerde pieken verkregen en heeft men te maken met een irreversibel proces [89]. Vandaar dat de mogelijkheid bestaat de oxidatiesnelheid te verhogen door een gepaste katalysator te immobiliseren op het goudoppervlak. Omwille van het irreversibele gedrag van natriumdithioniet en zijn belang als reducerend reagens in de textielindustrie, besproken in hoofdstukdeel 2.3, wordt deze component in deze studie als doelmolecule gehanteerd.

9.3.1 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door CoTSPc gemodificeerde goudelektrode

In figuur 9.1 wordt de oxidatie van twee verschillende natriumdithionietconcentraties voorgesteld aan een goudelektrode en aan een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode. Curven 1 en 3 stellen de oxidatie van natriumdithioniet aan een blanco goudelektrode voor, terwijl curven 2 en 4 de oxidatie aan de CoTSPc gemodificeerde goudelektrode voorstellen, telkens voor respectievelijk $9,84 \times 10^{-4}$ en $1,46 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ dithioniet.

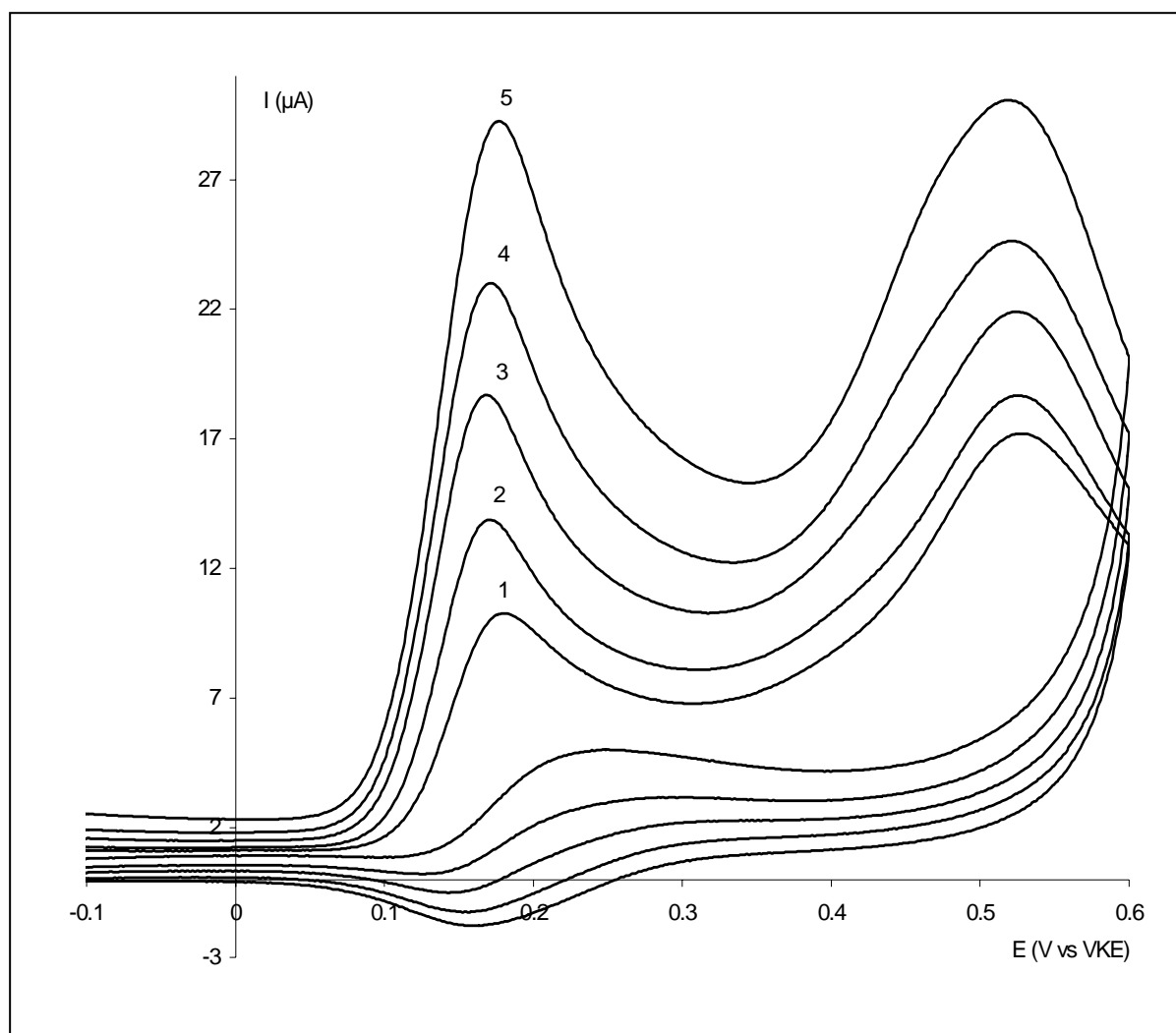


Figuur 9.1: Oxidatie van natriumdithioniet aan een goudelektrode (1 en 3) en aan een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode (2 en 4) in een pH 12 bufferoplossing die $9,85 \times 10^{-4}$ (1 en 2) en $1,46 \times 10^{-3}$ (3 en 4) mol L⁻¹ natriumdithioniet bevat.

Zowel aan de blanco goudelektrode als aan de CoTSPc gemodificeerde goudelektrode treden twee oxidatieprocessen op. Het eerste proces is de oxidatie van dithioniet met vorming van sulfiet, terwijl het tweede proces de rechtstreekse oxidatie voorstelt van dithioniet tot sulfaat [87-89,173-174].

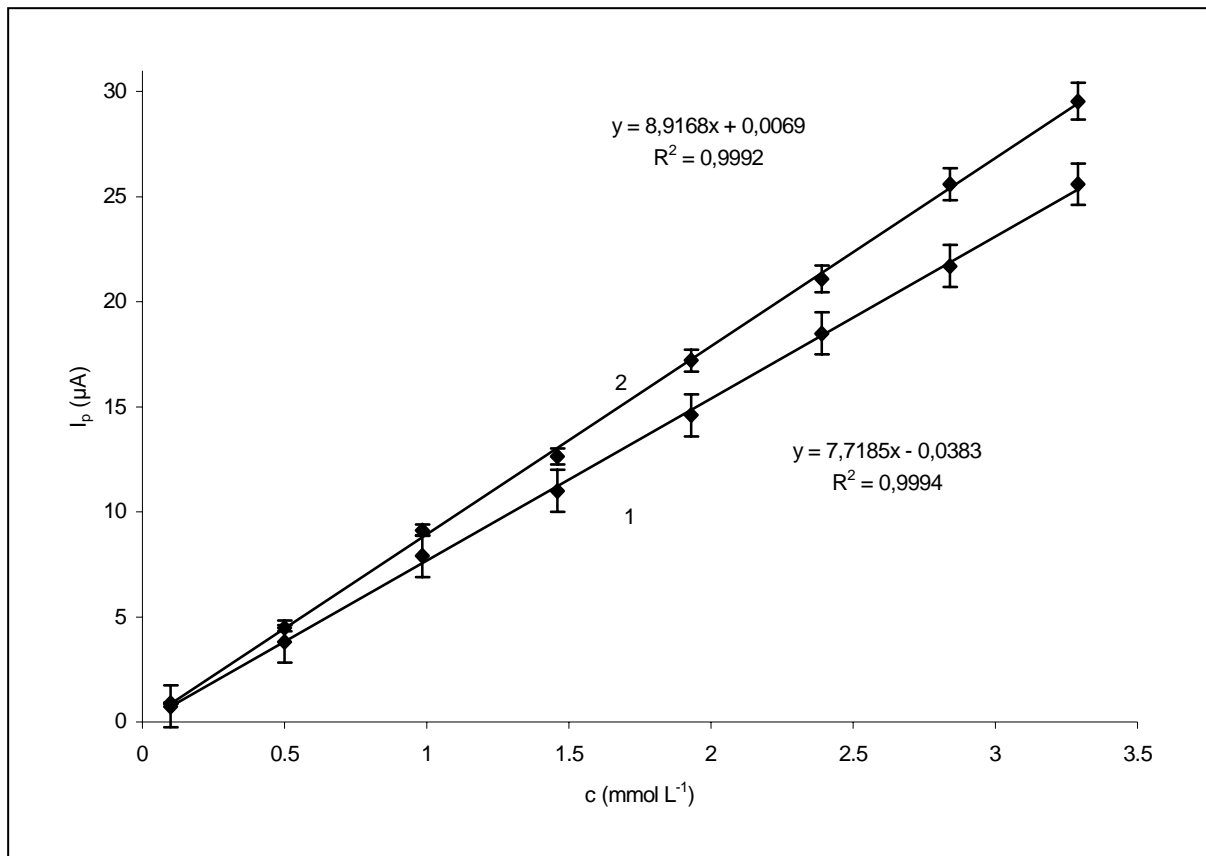
Verschillende aspecten van figuur 9.1 geven een indicatie van elektrokatalytisch gedrag. Een eerste vaststelling die kan worden gemaakt is het feit dat de voltammetrische curven horende bij de oxidatie aan een door CoTSPc gemodificeerde elektrode een opschuiving naar minder positieve potentialen ondergaan. Dit duidt aan dat minder overpotentiaal (een lagere activeringsenergie) vereist is om de oxidatie van natriumdithioniet te bewerkstelligen. De aanwezigheid van CoTSPc zorgt ervoor dat de oxidatie via een alternatieve reactieweg, gekenmerkt door een lagere activeringsenergie, kan verlopen. De opschuiving naar minder positieve potentialen is circa 25 mV. Tevens kan worden vastgesteld dat de helling van de curven in het geval van de reacties aan de gemodificeerde elektroden groter is, wat een aanwijzing is voor een snellere ladingstransferkinetiek. Als derde punt kan worden aangehaald dat de voltammetrische pieken beter gedefinieerd zijn en dat de piekstromen groter zijn aan de gemodificeerde elektroden. Er is een stroomtoename van ongeveer 23 %. Er dient opgemerkt dat de oxidatie van natriumdithioniet aan een door CoTSPc gemodificeerde goudelektrode zich nog steeds irreversibel gedraagt. Bijgevolg zal de ladingstransferkinetiek nog altijd een rol spelen in de globale reactiesnelheid, voornamelijk bij kleine overpotentialen.

In figuur 9.2 worden een concentratiereeks van natriumdithioniet voorgesteld aan een gemodificeerde CoTSPc goudelektrode. Het katalytisch effect is voor alle concentraties geldig.



Figuur 9.2: Oxidatie van natriumdithioniet aan een CoTSPc gemodificeerde goudelektrode in een natriumdithioniet bevattende pH 12 bufferoplossing. Verschillende natriumdithioniet-concentraties: $9,85 \times 10^{-4}$ (1); $1,46 \times 10^{-3}$ (2); $1,93 \times 10^{-3}$ (3); $2,39 \times 10^{-3}$ (4) en $2,84 \times 10^{-3}$ (5) mol L⁻¹.

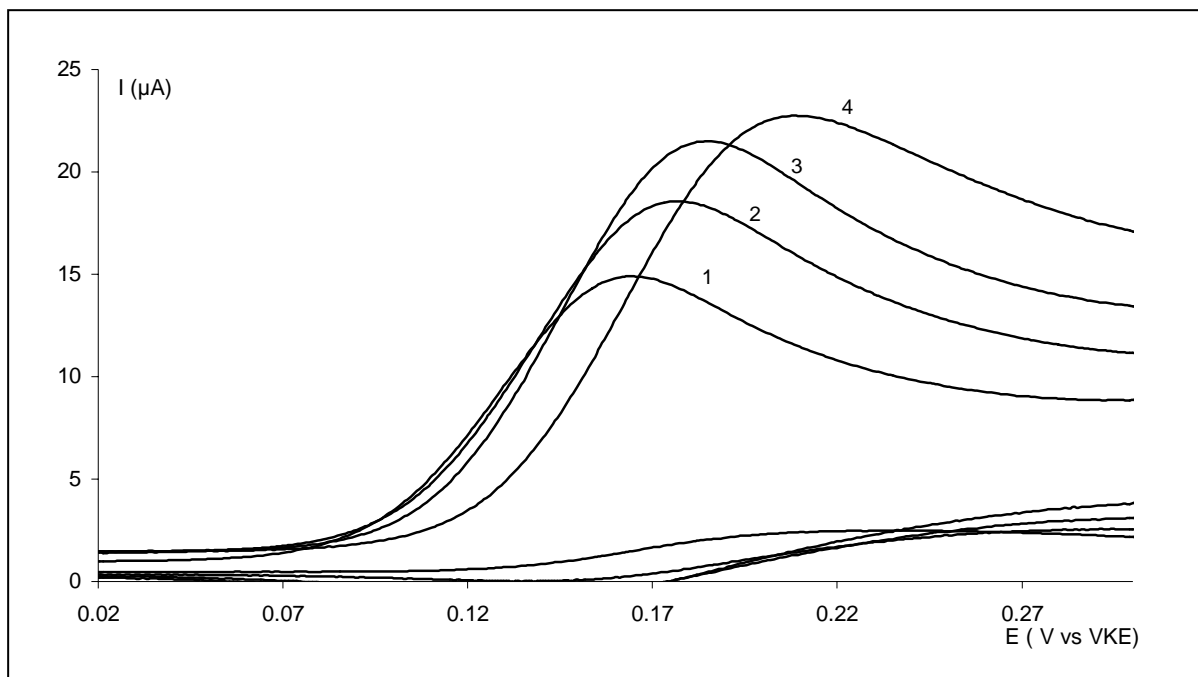
Een kalibratiecurve voor de oxidatie van natriumdithioniet aan zowel goud als aan gemodificeerd goud wordt in figuur 9.3 weergegeven. De piekstromen weergegeven in figuur 9.3 zijn de nettowaarden voor de stroom, na correctie voor de achtergrondstroom (bij $E = 0$ V vs VKE). Uit figuren 9.1 en 9.2 blijkt dat deze achtergrondstroom afhankelijk is van de dithionietconcentratie zowel voor de gemodificeerde als de niet gemodificeerde goudelektrode. Voor de gemodificeerde elektroden blijkt uit herhaalde experimenten dat de achtergrondstroom vrij reproduceerbaar is, wat niet het geval is voor niet gemodificeerde elektroden. Dit verklaart waarom de foutenvlaggen voor niet gemodificeerde elektroden groot zijn, voornamelijk voor de laagste concentraties. Dit verschil in foutenvlaggen heeft tevens invloed op de detectielimiet.



Figuur 9.3: Kalibratiecurve. Verband tussen de piekstroom van de oxidatie en de concentratie van natriumdithioniet aan een goudelektrode (1) en aan een door CoTSPc gemodificeerde goudelektrode (2).

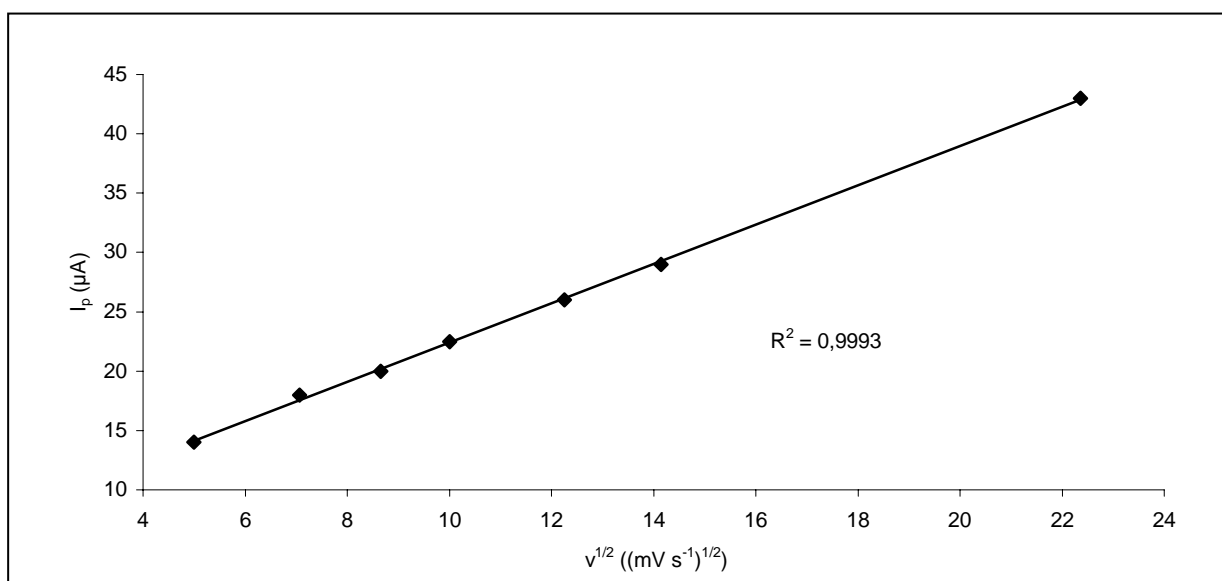
Wanneer men het criterium in acht neemt dat stelt dat de detectielimiet correspondeert met tweemaal de standaarddeviatie, dan bekomt men een detectielimiet van $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ voor niet gemodificeerde goudelektroden, welke ook terug te vinden is in de literatuur [175]. Voor een gemodificeerde elektrode kan een waarde van $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ berekend worden. Een meer stabiele en reproduceerbare achtergrond geeft aanleiding tot deze lage waarde. Uit figuur 9.3 kan eveneens worden afgeleid dat een verhoogde sensitiviteit optreedt in het geval van de gemodificeerde elektrode doordat de helling van de kalibratiecurve groter is. Ten slotte dient aangehaald dat de tweede oxidatiepiek niet verschuift naar minder positieve waarden bij gemodificeerde elektroden. Deze oxidatie wordt bijgevolg niet gekatalyseerd. Dit resulteert in een betere piekscheiding en dus in een hogere selectiviteit voor de oxidatie van dithioniet.

Figuur 9.4 toont enkele cyclische voltammogrammen voor één dithionietconcentratie, namelijk $2,01$ mmol L⁻¹, opgenomen bij verschillende polarisatiesnelheden.



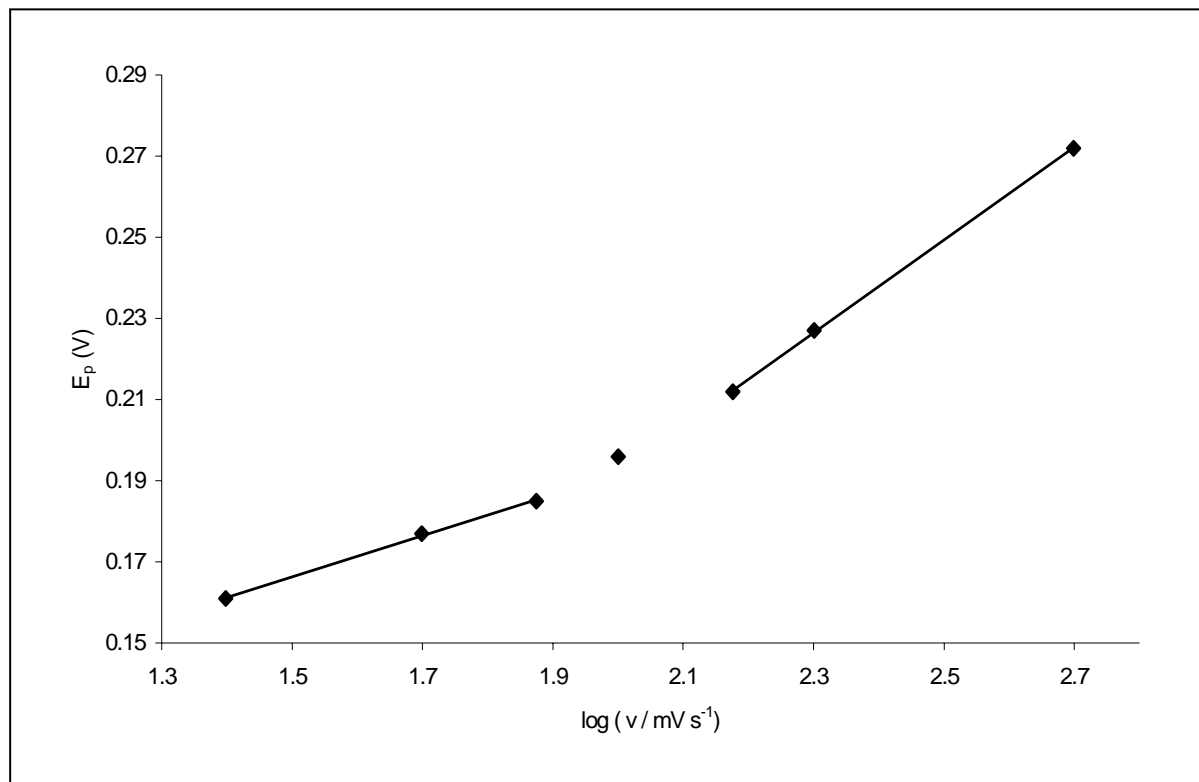
Figuur 9.4: Cyclische voltammogrammen opgenomen in een $2,01 \text{ mmol L}^{-1}$ natriumdithioniet-oplossing bij verschillende polarisatiesnelheden: 25 (1), 50 (2), 75 (3) en 100 (4) mV s^{-1} .

Een analyse van de data uit figuur 9.4 en opnames bij andere polarisatiesnelheden toont aan dat een lineair verband bestaat tussen de piekstroom en de wortel van de polarisatiesnelheid, weergegeven in figuur 9.5. Dit verband geeft aan dat het reagens een deeltje uit oplossing is en dat het proces massatransportgecontroleerd is.



Figuur 9.5: Verband tussen de piekstroom geassocieerd met de oxidatie van natriumdithioniet (figuur 9.4) en de wortel van de polarisatiesnelheid.

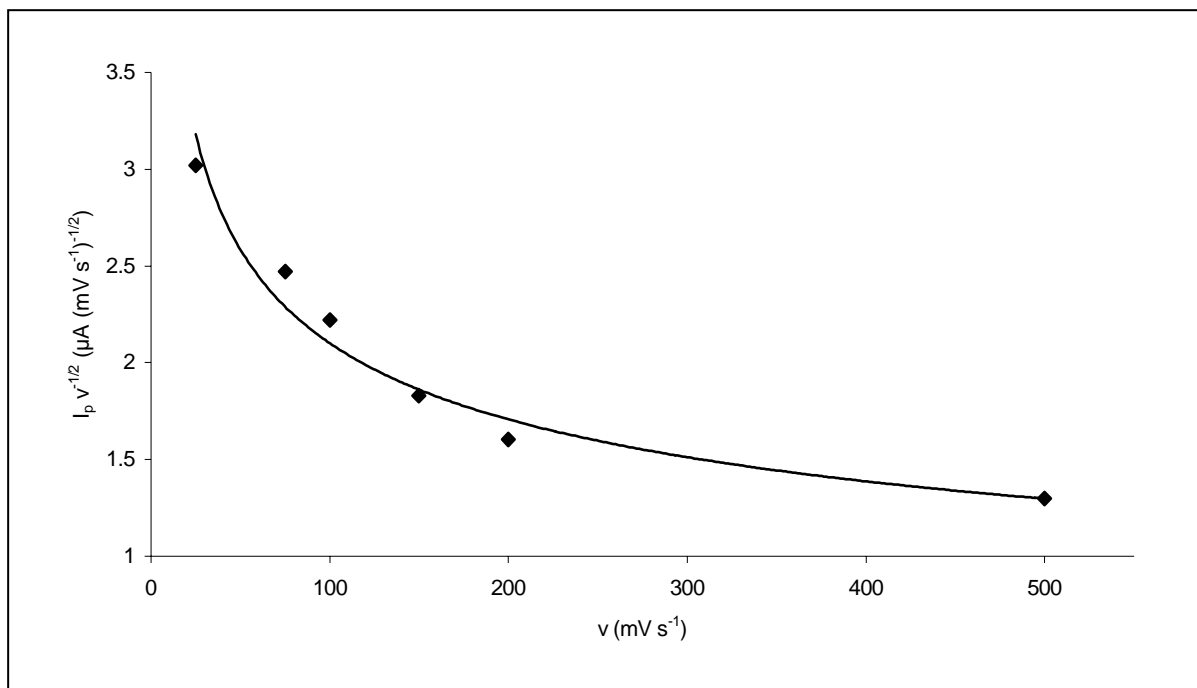
Uit figuur 9.4 kan tevens afgeleid worden dat de piekpotentiaal varieert met de polarisatiesnelheid. Het verband tussen de piekpotentiaal en de logaritme van de polarisatiesnelheid wordt voorgesteld in figuur 9.6.



Figuur 9.6: Verband tussen de piekpotentiaal geassocieerd met de oxidatie van natriumdithioniet en de logaritme van de polarisatiesnelheid.

De verschuiving van de piekpotentiaal in functie van de logaritme van de polarisatiesnelheid weerspiegelt de irreversibiliteit van de elektrokatalytische oxidatie van dithioniet. Tevens kunnen twee zones met een verschillend lineair verband worden waargenomen, een indicatie dat mogelijk zowel chemische als elektrochemische stappen in het proces optreden [176].

Ten slotte geeft figuur 9.7 het verband weer tussen enerzijds de verhouding van de piekstroom tot de wortel van de polarisatiesnelheid ($I_p v^{-1/2}$) en anderzijds de polarisatiesnelheid (v). Figuur 9.7 geeft de typische evolutie weer van een katalytische reactie. Dit verband is een uniek diagnostisch criterium voor een klassiek homogeen katalytisch (EC_{kat}) proces [45,176].



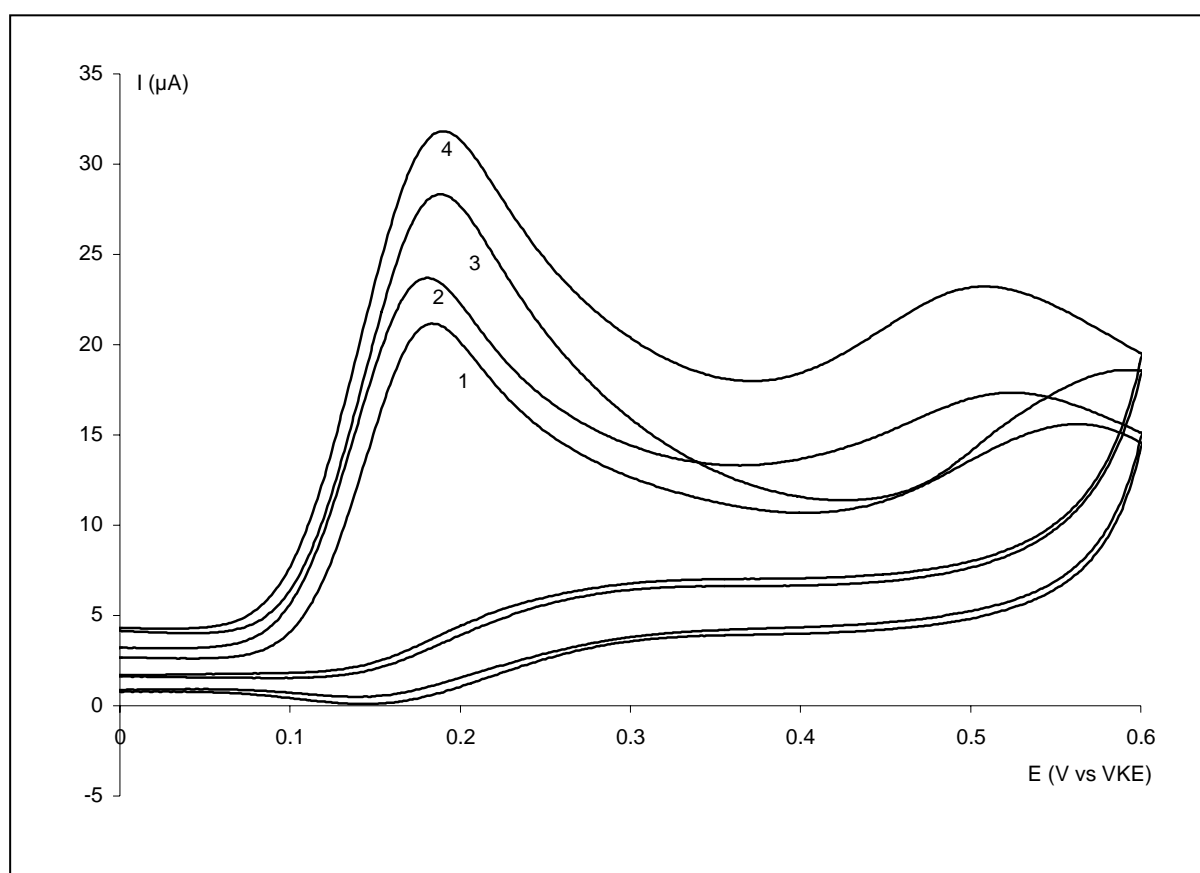
Figuur 9.7: Verband tussen enerzijds de verhouding van de piekstroom tot de wortel van de polarisatiesnelheid ($I_p v^{-1/2}$) en anderzijds de polarisatiesnelheid (v).

In een dergelijk proces reageert het reactieproduct van een elektrochemische reactie met een niet elektroactief bestanddeel uit oplossing, waarbij het reagerend bestanddeel opnieuw gevormd wordt. In de literatuur werd geen vermelding gevonden dat het criterium ook geldig zou zijn voor het hier bestudeerde systeem, waarin een aan het elektrodeoppervlak geadsorbeerde component betrokken is. De elektrochemische stap in het elektrokatalytisch proces zou oxidatie van geadsorbeerd Co(II)TSPc zijn met vorming van geadsorbeerd Co(III)TSPc. Het Co(III)TSPc kan vervolgens als elektrontransfermediator fungeren en oxideert natriumdithioniet tot sulfiet waarbij het Co(II)TSPc geregenereerd wordt.

In de beschrijving van de procedure voor elektrodepositie (9.2) werd aangehaald dat gedurende honderd scans gecycliseerd werd in een CoTSPc-oplossing. De elektrokatalytische eigenschappen komen dan het best tot uiting; na twintig scans zijn de aspecten eigen aan elektrokatalytisch gedrag minder uitgesproken. Hiervoor is wellicht is de ongeordende CoTSPc-laag, aanwezig na twintig scans, verantwoordelijk.

9.3.2 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door CoTSPor gemodificeerde goudelektrode

In figuur 9.8 wordt de oxidatie van twee verschillende natriumdithionietconcentraties voorgesteld aan enerzijds een goudelektrode en anderzijds een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode. Curven 1 en 3 stellen de oxidatie van twee concentraties natriumdithioniet voor aan een blanco goudelektrode, terwijl curven 2 en 4 de oxidatie voorstellen aan een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode.

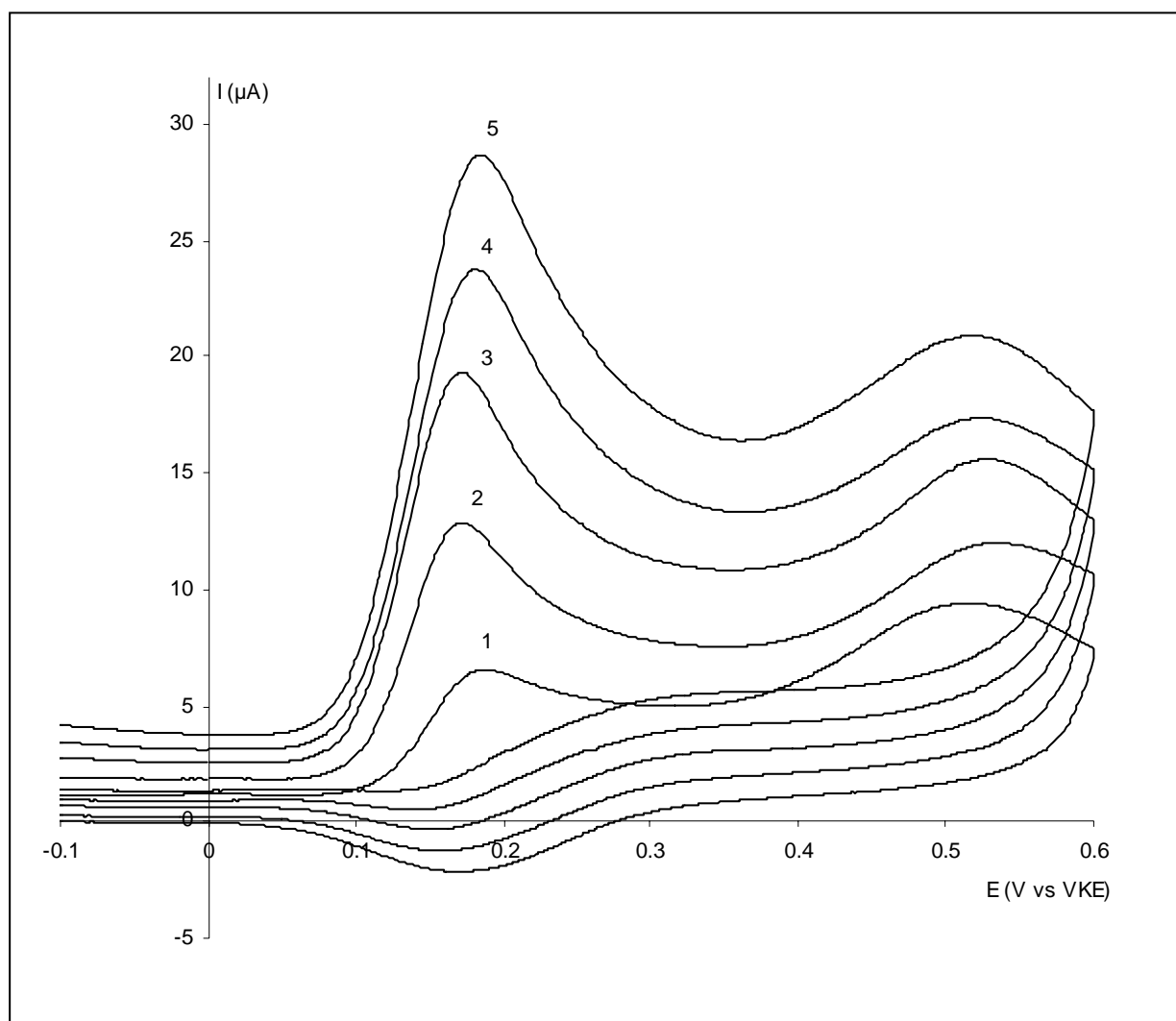


Figuur 9.8: Oxidatie van natriumdithioniet aan een goudelektrode (1 en 3) en aan een CoTSPor gemodificeerde goudelektrode (2 en 4) in een pH 12 bufferoplossing die $1,93 \times 10^{-3}$ (1 en 2) en $2,85 \times 10^{-3}$ (3 en 4) mol L⁻¹ natriumdithioniet bevat.

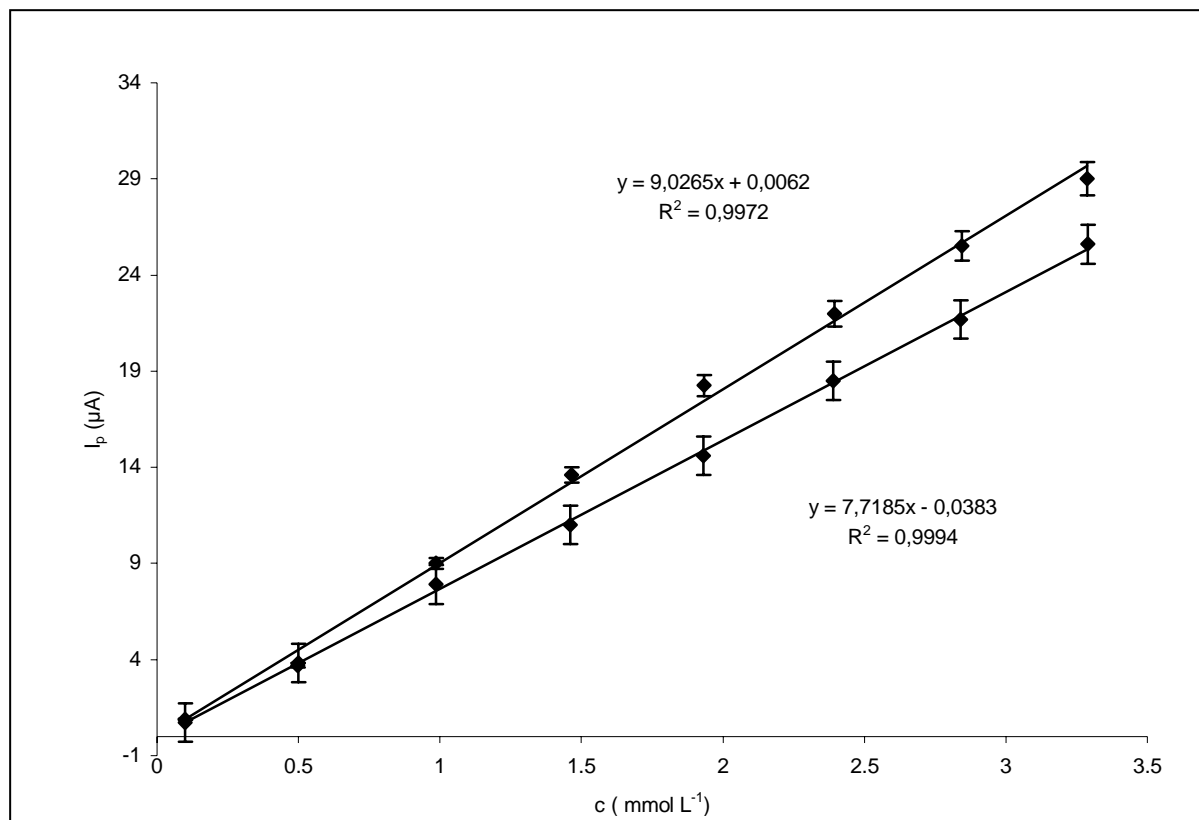
De aspecten eigen aan een elektrokatalytische reactie zijn in figuur 9.8 duidelijk zichtbaar. Daar een uitvoerige bespreking van deze aspecten, geldend voor een CoTSPc gemodificeerde elektrode, onder punt 9.3.1 te vinden is, wordt voor de CoTSPor-studie enkel een opsomming van deze aspecten gegeven. Een eerste vaststelling is het feit dat de voltammetrische curven in

het geval van een CoTSPor gemodificeerde elektrode een opschuiving naar minder positieve potentialen ondergaan. Tevens blijkt uit de figuur dat de helling van de curven voor dit soort elektroden groter is en de pieken beter gedefinieerd zijn. Analoog aan de situatie bij CoTSPc gemodificeerde elektroden, blijft de oxidatie van natriumdithioniet aan CoTSPor gemodificeerde goud elektroden irreversibel. De ladingstransferkinetiek zal nog altijd een rol spelen in de globale reactiesnelheid.

In figuur 9.9 worden cyclische voltammogrammen aan een CoTSPor gemodificeerde goud elektrode voorgesteld voor verschillende concentraties van natriumdithioniet. Een kalibratiecurve voor de oxidatie van natriumdithioniet aan zowel goud als aan door CoTSPor gemodificeerd goud wordt in figuur 9.10 weergegeven.



Figuur 9.9: Oxidatie van natriumdithioniet aan een CoTSPor gemodificeerde goud elektrode in een natriumdithioniet bevattende pH 12 bufferoplossing. Verschillende natriumdithioniet-concentraties: $4,98 \times 10^{-4}$ (1); $9,85 \times 10^{-4}$ (2); $1,46 \times 10^{-3}$ (3); $1,93 \times 10^{-3}$ (4) en $2,39 \times 10^{-3}$ (5) mol L⁻¹.



Figuur 9.10: Kalibratiecurve. Verband tussen piekstroom van de oxidatie en de concentratie van natriumdithioniet aan een goudelektrode (1) en aan een gemodificeerde CoTSPor goudelektrode (2).

Analoog aan het geval van CoTSPc gemodificeerde elektroden, zijn de piekstromen weergegeven in figuur 9.10 de nettowaarden voor de stroom, na correctie voor de achtergrondstroom (bij $E = 0$ V vs VKE). Uit figuren 9.8 en 9.9 blijkt dat deze achtergrondstroom afhankelijk is van de dithionietconcentratie zowel voor de gemodificeerde als de niet gemodificeerde goudelektrode. Voor de gemodificeerde elektroden is het echter ook hier zo dat, zoals blijkt uit herhaalde experimenten, de achtergrondstroom beduidend beter reproduceerbaar is dan voor niet gemodificeerde elektroden. De detectielimiet voor niet gemodificeerde elektroden werd eerder vastgesteld op $2,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Voor een door CoTSPor gemodificeerde goudelektrode wordt een waarde teruggevonden van $5,9 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} . Uit figuur 9.10 kan eveneens worden afgeleid dat er sprake is van een verhoogde sensitiviteit in het geval van de gemodificeerde elektrode doordat de helling van de kalibratiecurve groter is. Op basis van deze resultaten kan besloten worden dat CoTSPor afgezet op goud als elektrontransfermediator kan fungeren voor de oxidatie van natriumdithioniet.

9.3.3 Vergelijkende studie van de elektrokatalytische eigenschappen van CoTSPc en CoTSPor gemodificeerde goudelektroden

Zowel voor CoTSPc als CoTSPor gemodificeerde goudelektroden wijzen de bekomen resultaten erop dat de oxidatie van $\text{Co(II)TSPc}_{\text{ads}}$ of $\text{Co(II)TSPor}_{\text{ads}}$, met vorming van $\text{Co(III)}_{\text{ads}}$ de eerste stap is in het elektrokatalytisch proces waarbij dithioniet geoxideerd wordt met vorming van sulfiet. De regeneratie van Co(II)TSPc zorgt voor het katalytisch effect. De ligging van het $\text{Co(III)TSPc}_{\text{ads}}/\text{Co(II)TSPc}_{\text{ads}}$ redoxkoppel bepaalt de potentiaal waarbij de oxidatie van dithioniet kan doorgaan.

Wanneer een vergelijkende studie gemaakt wordt tussen de oxidatie van dithioniet aan de twee onderzochte elektroden, enerzijds gemodificeerd door CoTSPc en anderzijds door CoTSPor, blijkt CoTSPor te beschikken over een iets grotere sensitiviteit daar de helling van de kalibratiecurve groter is, terwijl de detectielimiet horende bij CoTSPc gemodificeerde goudelektroden iets lager ligt. Afhankelijk van de gewenste toepassing kan voor de bepaling van natriumdithioniet beroep gedaan worden op een CoTSPc of CoTSPor gemodificeerde goudelektrode.

9.3.4 Oxidatie van natriumdithioniet aan een door Cu/Fe/AlTSPc gemodificeerde goudelektrode

De studies betreffende de elektrokatalytische eigenschappen beschreven in hoofdstukdelen 9.3.2 en 9.3.3 werden eveneens uitgevoerd aan een Cu(II) - Fe(III) - en Al(III)TSPc gemodificeerde goudelektrode. Uit deze experimenten bleek dat de stroompotentiaalcurve horende bij de oxidatie van natriumdithioniet aan een gemodificeerde goudelektrode identiek is aan de stroompotentiaalcurve die de oxidatie aan een blanco goudelektrode voorstelt. Dit betekent dat de elektrontransferkinetiek niet beïnvloed wordt. De geadsorbeerde MTSPc-laag blijkt evenmin als inhibitor te fungeren. De verklaring voor het niet optreden van de elektrokatalytische eigenschappen is de afwezigheid van de eerste elektrochemische stap in het elektrokatalytisch proces. Voor CoTSPc en CoTSPor was dat de oxidatie van de geadsorbeerde hoeveelheid Co(II) met vorming van Co(III) . Bij de betrokken potentiaal treedt in de gevallen van CuTSPc , FeTSPc en AlTSPc geen oxidatie op van het centraal metaalion

of van de ring. Bijgevolg kan de geadsorbeerde laag niet als elektrontransfermediator fungeren.

Hoofdstuk 10

Samenvatting en besluit

De doelstelling van dit proefschrift was de studie van de vorming van gemodificeerde elektrodeoppervlakken door immobilisatie van transitie-metaalioncomplexen met tetrapyrrolen en de karakterisering van de katalytische eigenschappen ervan. Als tetrapyrrool werden ftalocyanines en porfyrynes geselecteerd. Het is bekend dat transitie-metaalionftalocyanines en -porfyrynes, geïmmobiliseerd op allerlei elektrode-materialen, kunnen ageren als elektron-transfermediatoren wegens hun rigide en equatoriale structuur. Bepaalde doelmoleculen kunnen hierdoor elektrokatalytisch geoxideerd of gereduceerd worden.

Voor de bereiding van de gemodificeerde elektroden werd elektrodepositie via het continu cycliseren in een bepaald potentiaalgebied, als modificatietechniek gehanteerd. In tegenstelling tot drop-drying en spontane adsorptie laat deze modificatietechniek een eenvoudige controle van de opbouw van de geadsorbeerde laag toe. Deze controle komt tot stand door de mogelijkheid potentiaal en daarbij horende stroom te volgen in functie van het adsorptieproces. Dit laat toe het adsorptieproces indirect te volgen, iets waaraan tot op heden weinig aandacht werd besteed. Op basis hiervan kan het uitgevoerde onderzoek beschouwd worden als innovatief. Naast het uitvoeren van een grondige analyse van het adsorptieproces als dusdanig, was het een uitdaging het bewijs van adsorptie te leveren. Elektrochemische experimenten werden uitgevoerd om dit bewijs te leveren. Tevens werden spectroscopische technieken, waaronder Raman en XPS, gehanteerd om het bewijs van de afzetting te bevestigen. In een laatste fase van dit werk werd aandacht besteed aan de verworven eigenschappen van de gemodificeerde elektroden.

De bestudeerde metaalionftalocyanines en -porfyrynes zijn wateroplosbare tetrasulfo-ftalocyanines en -porfyrynes. De sulfonzure groepen maken het geheel wateroplosbaar. Het metaalion, geïncorporeerd in de ligandstructuur, dat centraal staat in dit werk, is kobalt(II). De systematische naam van het gehanteerde transitie-metaalionftalocyanine en -porfyryne is kobalt(II) tetrasulfoftalocyanine tetranatriumzout (CoTSPc) en 5,10,15,20-tetrakis-(4-

sulfonatofenyl)kobalt(II)porfyrine tetranatriumzout (CoTSPor). Ter vergelijking werd tevens een korte studie uitgevoerd omtrent het elektrochemisch gedrag van tetrasulfoftalocyanines met een ander ingebouwd centraal metaalion, namelijk koper(II), ijzer(III) en aluminium(III) (MTSPc).

Uit preliminair onderzoek bleek dat de afzetting van de MTSPc's en CoTSPor op een goudelektrode het best geschiedt door het herhaaldelijk cycliseren in een pH 12 bufferoplossing en in een potentiaalgebied van -1,2 tot 0,6 V vs VKE met een polarisatiesnelheid van 50 mV s^{-1} . De potentiaalbegrenzing werd gekozen op basis van de stabiliteit van de bufferoplossing enerzijds en de optredende MTSPc of CoTSPor processen anderzijds. Vanuit het oogpunt van de stabiliteit van de (doel)moleculen en de efficiëntie van de afzetting, werd ervoor gekozen om te werken in een alkalische oplossing. In dit werk werd een NaOH/Na₂HPO₄ pH 12 bufferoplossing aangewend. Als elektrodemateriaal viel uiteindelijk de keuze op goud. Als dragermateriaal werd goud tot op heden relatief weinig bestudeerd. Als referentie-elektrode werd gebruik gemaakt van een verzadigde kalomel-elektrode met twee compartimenten en als tegenelektrode van een koolstofstaaf. Alle oplossingen dienen zuurstofvrij te zijn, om adductvorming van zuurstof met het ftalocyanine of porfyrine te belemmeren en om een eventuele interferentie van het zuurstofreductieproces in het cyclisch voltammogram te vermijden.

Alvorens de elektrodepositie van CoTSPc op goud te bestuderen, ging de aandacht uit naar het elektrochemisch gedrag van een blanco goudelektrode in alkalisch milieu. Een recente ontwikkeling binnen de elektrochemie is de elektrochemische detectie van metastabiele oppervlakatomen. De oxidatie ervan leidt, in het geval van goud, tot de vorming van goudhydroxiden. Deze oxidatie grijpt plaats in het premonolaagegebied. In de literatuur werd eerder beschreven dat deze hydroxiden in staat zijn te fungeren als elektrontransfermediator voor de oxidatie van bepaalde componenten. Dit onderzoek heeft deze metastabiele toestand van goudadatomen kunnen aantonen bij een potentiaal van ongeveer -0,80; -0,33 en -0,04 V vs VKE. Dit werk toont tevens aan dat de concentratie aan metastabiele oppervlakatomen verhoogd kan worden door een continue herhaalde cyclische variatie van de elektrodepotentiaal binnen welbepaalde grenzen. Een vereiste is het voldoende langdurig cycliseren in een potentiaalgebied dat de α -oxideprocessen omvat. De reden hiervoor ligt bij het 'place-exchange' fenomeen dat optreedt bij deze processen.

Na een uitgebreide studie omtrent het elektrochemisch gedrag van goud en de detectie van metastabiele goudatomen, werd het stroompotentiaalgedrag van CoTSPc aan een goudelektrode in een pH 12 buffermilieu bestudeerd in functie van het aantal doorlopen potentiaalscans. In een eerste fase werd het voltammetrisch gedrag van het ligand (H_2TSPc) onderzocht. De waargenomen ringoxidaties en -reducties van het ligand vormen de basis om tijdens de CoTSPc-studie de ringprocessen te herkennen. Bij het cycliseren van een goudelektrode in een CoTSPc bevattende bufferoplossing treden verschillende oxidatie- en reductieprocessen op. Kenmerkend voor deze processen is hun evolutie in functie van het scannummer; de piekstroom van sommige processen neemt toe, van andere processen neemt die af. De stijging van de piekstromen in functie van het scannummer is een elektrochemische aanwijzing voor geleidelijke adsorptie van CoTSPc en opbouw van een CoTSPc-laag aan het goudoppervlak. In elke volgende scan wordt bijgevolg meer CoTSPc afgezet en dus een grotere fractie van het goudoppervlak bedekt. Dit resulteert in een grotere waarde voor de piekstroom van de adsorptieprocessen en voor de afname van de piekstroom van de corresponderende goudredoxprocessen. De afname van de stromen geassocieerd met de goudoxideprocessen is bijgevolg een maat voor de hoeveelheid afgezet CoTSPc. Door het variëren van de omkeerpotentialen kon het verband tussen de verschillende processen worden achterhaald.

Om uit te maken of bepaalde processen adsorptieprocessen zijn of reacties van deeltjes uit oplossing, werd het verband bestudeerd tussen de piekstroom van het proces en de polarisatiesnelheid. Het verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de polarisatiesnelheid levert een helling met waarde 1 op voor een adsorptieproces en een helling met waarde 0,5 voor een reactie met een deeltje uit oplossing als reagens. Op basis van deze experimenten en van literatuurgegevens kunnen de redoxtransities bij 0,27 (III_a) en -0,41 (II_k) V vs VKE worden toegekend aan het $Co(III)_{ads}/Co(II)_{ads}$ redoxkoppel. Een hypothese werd geformuleerd omtrent de wijze van afzetting. Gedurende een aantal scans, waarvan het aantal afhankelijk is van de polarisatiesnelheid en de concentratie van CoTSPc, neemt de intensiteit van de piekstroom van de adsorptieprocessen toe, totdat een stabiele maximale waarde voor de lading onder de piek bereikt is. De scan, die gepaard gaat met deze maximale waarde voor de lading, wordt de keerpuntscan genoemd. Dit is het punt van maximale adsorptie van CoTSPc op goud. Vóór het keerpunt neemt de afzetting geleidelijk aan toe en zijn de CoTSPc-moleculen op een ongeordende wijze gestapeld op het goudoppervlak. Na het keerpunt blijkt een reorganisatie op te treden, waarbij een geordende,

thermodynamisch stabiele, CoTSPc-multilaag gevormd wordt (columnaire pakking). Een concentratiestudie leerde dat het aantal scans nodig om het keerpunt te bereiken afhankelijk is van de CoTSPc-concentratie in oplossing. Hoe kleiner deze concentratie, hoe langer het duurt om een toestand van maximale adsorptie te bereiken.

In een volgende fase van dit onderzoek werd het bewijs van adsorptie geleverd met behulp van spectroscopische technieken. Direct na de afzetting (honderd scans cycliseren in een 8 mmol L⁻¹ CoTSPc bevattende bufferoplossing) gaf het opgenomen Ramanspectrum van het elektrodeoppervlak de karakteristieke banden van de vibraties van een CoTSPc-molecule weer. Ook de XPS-opnames, opgenomen in samenwerking met de vakgroep Vastestofwetenschappen aan de Universiteit Gent, bevestigen de adsorptie van CoTSPc aan een goudelektrode.

De stabiliteit van de CoTSPc gemodificeerde goudelektrode werd getest door ze gedurende een lange tijd te cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing. De afname van de met de adsorptieprocessen geassocieerde stromen leek in eerste instantie op een afbouw van de afgezette laag te wijzen. Toch bleek, met behulp van de XPS-resultaten, dat zelfs na een lange tijd cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing geen aanzienlijk lagere bedekkingsgraad van CoTSPc op goud kon worden waargenomen. Wanneer abstractie gemaakt werd van de CoTSPc gerelateerde processen, kon worden aangetoond dat het stroompotentiaalgedrag van een CoTSPc gemodificeerde elektrode, na lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing, sterke gelijkenissen vertoont met de stroompotentiaalcurve van een blanco goudelektrode in de bufferoplossing gecycliseerd. Een mogelijke verklaring voor dit fenomeen is de toename van de adatoomconcentratie bij lange tijd cycliseren, ook bij gemodificeerde elektroden, waardoor de processen bij -0,33 en -0,40 V vs VKE overeenstemmen met de elektro-katalytische oxidatie van afgezet CoTSPc door de gevormde goudhydroxiden.

Zowel de elektrochemische experimenten als de XPS-analyses kunnen een waarde voor de bedekkingsgraad van geadsorbeerd CoTSPc opleveren. Met behulp van de stroompotentiaalcurven kan, direct na afzetting van CoTSPc op goud en na een lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing, een bedekkingsgraad van respectievelijk 93,1 % en 70 % berekend worden. De XPS-metingen leveren een waarde op van respectievelijk 94,3 % en 87,3 %. Het relatief grote verschil tussen 70 en 87,3 % kan gezocht worden in het feit dat de

elektrochemische bepaling onrechtstreeks is. De waarde voor de bedekkingsgraad, bepaald op basis van de XPS-metingen, wordt beschouwd als meer correct.

De tweede molecule die centraal staat in dit werk is 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenyl)-kobalt(II)porfyrine tetranatriumzout (CoTSPor). De structuur van deze molecule is verwant aan de moleculaire structuur van CoTSPc. Het is dan ook niet verwonderlijk dat het waargenomen elektrochemisch gedrag analoog is aan het stroompotentiaalgedrag van CoTSPc. Het elektrochemisch gedrag van H₂TSPor aan een goudelektrode werd ook hier voorafgaand bestudeerd om na te gaan bij welke potentialen ringreductie of -oxidatie kan optreden. In aanwezigheid van CoTSPor wordt het Co(III)_{ads}/Co(II)_{ads} redoxkoppel waargenomen bij een potentiaal van 0,31 (B_a) en -0,37 (B_k) V vs VKE. De kleine verschuiving qua potentiaal in vergelijking met CoTSPc is wellicht te verklaren door de lichtjes gewijzigde structuur. De redoxtransities van de porfyrinering verschillen slechts in geringe mate van de transities van de ftalocyaninering. Wanneer eenzelfde hypothese als bij de CoTSPc-studie gehanteerd wordt, blijkt dat in het geval van CoTSPor vanaf het keerpunt de reorganisatie van de geadsorbeerde laag vrij traag verloopt. Dit is tegengesteld aan de situatie bij CoTSPc waarbij de evolutie na het keerpunt duidelijk zichtbaar is en wijst op een veranderende toestand. Een mogelijke verklaring voor deze discrepantie is feit dat CoTSPor-moleculen moeilijker te stapelen zijn dan CoTSPc-moleculen door de gebonden fenylgroepen die schuin georiënteerd zijn op de porfyrinering. DFT-metingen (Density Functional Theory), uitgevoerd in samenwerking met de onderzoeksgroep Kwantumchemie aan de Universiteit Gent, wezen uit dat de oriëntatiehoek 90° bedraagt. De reorganisatie en de vorming van een geadsorbeerde laag bestaande uit een columnaire pakking van CoTSPor-moleculen is wellicht om deze reden een traag proces. Een concentratiestudie leerde dat, ook in het geval van CoTSPor, bij een grotere concentratie minder scans nodig zijn om het keerpunt, de toestand van maximale adsorptie, te bereiken. Op basis van de afname van de goudoxideprocessen kan voor iedere CoTSPor-concentratie bij het keerpunt een bedekkingsgraad berekend worden van ongeveer 100 %. In tegenstelling tot CoTSPc zal bij het keerpunt quasi geen goud meer vrij zijn. Een Raman- en XPS-analyse van het door CoTSPor gemodificeerde goudoppervlak levert het bewijs van adsorptie.

De stabiliteit van de CoTSPor gemodificeerde goudelektrode werd getest door ze gedurende een lange tijd te cycliseren in een blanco pH 12 bufferoplossing. Fenomenen analoog aan de situatie bij CoTSPc werden waargenomen. De processen bij -0,40 en -0,33 V vs VKE, eigen

aan de vorming van adatomen en goudhydroxiden, komen langzaam tevoorschijn. De goudhydroxiden zijn in staat afgezet CoTSPor elektrokatalytisch te oxideren. De XPS-metingen toonden immers aan dat zelfs na lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing CoTSPor aanwezig is op het goudoppervlak.

Met behulp van de stroompotentiaalcurven kan, zowel direct na afzetting als na lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing, een bedekkingsgraad van geadsorbeerd CoTSPor berekend worden van respectievelijk 100 en 70 %. Deze laatste waarde werd onrechtstreeks bepaald waardoor de fout erop groter is. De XPS-metingen bevestigen de afname van de bedekkingsgraad na lange tijd cycliseren in een blanco bufferoplossing. De waarden voor de bedekkingsgraad die hieruit afgeleid kunnen worden, zijn respectievelijk 99,8 en 84,7 %.

Hoofdstuk 8 toont aan dat tetrasulfoftalocyanines met een ander centraal metaalion dan Co(II) kunnen worden afgezet op goud door een goudelektrode op continue wijze herhaaldelijk te cycliseren in een ftalocyanine-oplossing. De studie van het elektrochemisch gedrag van een goudelektrode in een Cu(II)TSPc bevattende bufferoplossing gaf het ontstaan en de groei weer van het redoxkoppel Cu(II)/Cu(I) bij een potentiaal van -0,29 V vs VKE. Ringprocessen konden niet worden waargenomen in het bestudeerde potentiaalgebied. Een hypothese voor het mechanisme van de afzetting werd voorgesteld. De optredende redoxprocessen bij cycliseren van een goudelektrode in een Fe(III)TSPc en Al(III)TSPc pH 12 bufferoplossing zijn allen ringprocessen. Daar in deze gevallen geen adsorptieprocessen van het centraal metaalion gecomplexeerd met ligand werden vastgesteld, kon op basis van de elektrochemische experimenten geen bedekkingsgraad berekend worden. Zowel bij de afzetting van Cu(II)TSPc als bij Fe(III)TSPc en Al(III)TSPc kon echter het bewijs van adsorptie geleverd worden met behulp van Raman- en XPS-metingen. De laatste spectroscopische techniek liet tevens toe een bedekkingsgraad te berekenen. Tevens kon, op basis van kwantumchemische berekeningen van de geometrische parameters van de ftalocyaninecomplexen, voor ieder metaalionftalocyanine een opmerkelijk verband worden aangetoond tussen enerzijds de afmetingen van de caviteit en anderzijds de Ramanband die overeenstemt met de vibratie van de C-N_α-C binding.

In verband met de mogelijke elektrokatalytische eigenschappen van de gemodificeerde elektrode weerspiegelde de vergelijking van de oxidatie van natriumdithioniet aan een blanco goudelektrode en aan een door CoTSPc gemodificeerde goudelektrode ten slotte de

verbeterde ladingstransferkinetiek. Verschillende aspecten bij deze vergelijking gaven een indicatie van het elektrokatalytisch gedrag dat zich uit in een lagere detectielimiet en een hogere sensitiviteit en selectiviteit. Ook een door CoTSPor gemodificeerde goudelektrode vertoont elektrokatalytische eigenschappen ten opzichte van de oxidatie van natriumdithioniet. De eerste stap in beide elektrokatalytische processen is de oxidatie van geadsorbeerd Co(II) met vorming van geadsorbeerd Co(III). Vandaar dat de oxidatie van natriumdithioniet bij een potentiaal doorgaat waarbij de oxidatie van $\text{Co(II)}_{\text{ads}}$ optreedt. Daar in het geval van Cu-, Fe- en AlTSPc geen redoxproces zichtbaar is dat als elektrochemische stap in het mechanisme kan fungeren, zal de geadsorbeerde MTSPc-laag niet als elektron-transfermediator kunnen fungeren. In dit geval is de oxidatie van natriumdithioniet aan een blanco goudelektrode identiek aan de oxidatie van dithioniet aan een gemodificeerde elektrode.

In dit proefschrift werd aangetoond dat CoTSPc en CoTSPor gemodificeerde goudelektroden de oxidatie van natriumdithioniet elektrokatalyseren. Dit is belangrijk voor de analytische detectie van deze component daar het de sensitiviteit, selectiviteit en detectielimiet optimaliseert.

Chapter 11

Summary and conclusions

The aim of this thesis was the study of the formation of modified electrode surfaces by immobilization of transition metal ion complexes of tetrapyrroles and the characterization of their catalytic properties. Phthalocyanines and porphyrins were selected as tetrapyrroles. It is known that transition metal ion phthalocyanines and porphyrins, immobilized on different electrode materials, can act as an electron transfer mediator due to their rigid and equatorial structure. Different target molecules can be electrocatalytically oxidized or reduced.

Electrodeposition was used to create modified electrodes by continuous cycling of the electrode potential between two selected values in a phthalocyanine or porphyrin solution. In comparison with drop drying and spontaneous adsorption, this technique enables one to monitor the formed layer by measuring the potential or current as a function of scan number. By doing this, the adsorption process can be indirectly monitored, an innovative feature. Next to the profound analysis of the adsorption process, it was a challenge to prove the adsorption. Electrochemical data and spectroscopic techniques, such as Raman and XPS, were used to confirm the deposition. In a last part of this study, attention was given to the obtained properties of the modified electrodes.

The metal ion phthalocyanines and porphyrins in this study are water soluble tetrasulphonated phthalocyanines and porphyrins. The sulphonate groups make the molecule water soluble. The metal ion, incorporated in the ligand structure, that is central in this investigation is cobalt(II). The systematic name of the used compounds are cobalt(II) tetrasulphonated phthalocyanine tetrasodium salt (CoTSPc) and 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulphonatophenyl)-cobalt(II) porphyrin tetrasodium salt (CoTSPor). A short description of the electrochemical behaviour of tetrasulphonated phthalocyanines with other central metal ions, namely copper(II), iron(III) and aluminium(III) (MTSPc), is also given in this work.

As a result of preliminary research the deposition of MTSPc's and CoTSPor onto a gold electrode seemed to be optimal by continuous cycling in a potential window of -1.2 till 0.6 V vs SCE with a scan rate of 50 mV s⁻¹. The choice of the potential boundaries was based on the stability of the buffer solution and the appearance of MTSPc and CoTSPor associated processes. From the point of view of the stability of the (target) molecules and the efficiency of the deposition, an alkaline solution (NaOH/Na₂HPO₄; pH 12) was used. Gold, a saturated calomel electrode (SCE) with two compartments and a graphite rod were chosen as respectively working, reference and counter electrode. Pure nitrogen was bubbled through the cell solution to prevent the formation of oxygen adducts and interference of the oxygen reduction process in the cyclic voltammogram.

Prior to the study of the electrodeposition of CoTSPc onto gold, the attention went out to the electrochemical behaviour of a blank gold electrode in alkaline solution. A recent development in electrochemistry related studies is the electrochemical detection of superactive surface atoms. Their oxidation, in the case of gold, leads to the formation of gold hydroxides and takes place in the premonolayer potential range. As described in literature, these hydroxides are able to act as an electron transfer mediator for the oxidation of different compounds. In this study the existence of a superactive state of the gold atoms was shown at potentials of -0.8, -0.33 and -0.04 V vs SCE. This investigation also describes that the formation of gold adatoms is promoted by scanning the electrode. A condition for the occurrence of this phenomenon is that the cycling is done in a potential window that encloses the α -oxide processes so that place-exchange can take place.

After a profound study of the electrochemical behaviour of a bare gold electrode and superactive gold adatoms, the voltammetric behaviour of CoTSPc in a pH 12 buffer solution was examined. A first research topic was the investigation of the electrochemical behaviour of the ligand (H₂TSPc). The observed ring oxidations and reductions of the ligand are important for identifying the ring processes in further CoTSPc studies. By cycling the electrode in a CoTSPc solution different oxidation and reduction processes appear. Characteristic for these reactions is their evolution as a function of scan number; the peak current of some processes increases, for others it declines. The increase of the peak current as a function of scan number is an electrochemical indication of adsorption of CoTSPc and formation of a CoTSPc layer onto the gold surface. When more CoTSPc is adsorbed onto the gold surface, more gold is covered, resulting in a higher peak current of the adsorption processes and a decrease of the

peak current corresponding to the gold redox reactions. The decrease of the peak currents related to the gold processes gives an estimate about the coverage. By varying the potential limits the existence of a relationship between different processes is shown.

To find out if the observed peaks are adsorption processes or reactions of species in solution, the relationship between peak current and scan rate was examined. For an adsorption process, the relationship between the logarithm of the peak current and the logarithm of the scan rate is characterized by a slope value of 1; a reaction of species in solution leads to a slope value of 0.5. Based on this kind of experiments and literature data, the redox transitions at 0.27 and -0.41 V vs SCE can be attributed to the $\text{Co(III)}_{\text{ads}}/\text{Co(II)}_{\text{ads}}$ redox couple. A hypothesis concerning the way of deposition could be formulated. In a multiscan experiment the intensity of the adsorption processes increases during a number of scans till a stable value of the charge under the related peaks is reached. This number depends on the scan rate and the CoTSPc concentration. The scan associated with the maximum value of the charge is called the turning point. Before the turning point the deposition gradually takes place and the CoTSPc molecules are chaotically adsorbed onto the gold surface. After the turning point a reorganization occurs, in which a thermodynamically more stable CoTSPc layer is formed (columnar aggregates). A concentration study showed that the number of scans needed to reach the turning point is of course depending on the CoTSPc concentration in solution. The smaller this concentration, the longer it takes to reach a situation of maximum adsorption.

Experimental evidence that Co(II)TSPc is deposited onto gold was provided by spectroscopic techniques. The vibrations seen in the Raman spectra of a modified electrode directly after deposition (hundred scans cycling in a 8 mmol L^{-1} CoTSPc buffer solution) are characteristic for the vibrations of a CoTSPc molecule. Also XPS experiments, carried out in cooperation with the Department of Solid-State Science from Ghent University, confirm the electrodeposition of CoTSPc onto a gold electrode.

After electrodeposition of CoTSPc the long term stability of the modified gold electrode was investigated by scanning the electrode in a blank buffer solution. It was assumed that the current corresponding to the adsorption reactions decreases with scan number. At first sight, this could mean that CoTSPc is relatively weakly adsorbed and can slowly desorb when the modified electrode is immersed and cycled in the buffer solution. XPS measurements however showed that even after a long period of scanning in the buffer solution the CoTSPc

coverage is not thoroughly changed. With abstraction of the CoTSPc related processes, it could be observed that after a long scanning period in buffer solution the current potential behaviour of a CoTSPc modified electrode shows a strong resemblance to the behaviour of a bare gold electrode in the same solution. A possible explanation of this phenomenon is the increase of the adatom concentration by continuous cycling. The processes observed at potentials of -0.33 and -0.40 V vs SCE can be explained as the electrocatalytic oxidation of adsorbed CoTSPc by the initially formed gold hydroxides.

The electrochemical as well as the XPS measurements can give an estimate about the coverage. With the aid of cyclic voltammograms a value of the coverage was calculated, directly after the electrodeposition and after a long scanning period in the blank buffer, resulting in a value of respectively 93.1 % and 70 %. XPS measurements lead to a value of 94.3 % and 87.3 %. The relatively large difference between 70 and 87.3 % can be explained by the fact that the electrochemical determination is indirect. The value for the coverage obtained with the XPS data can be considered as being more correct.

The second molecule central in this study is 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulphonatophenyl)-cobalt(II) porphyrin tetrasodium salt (CoTSPor), the molecular structure of which is related to that of CoTSPc. Due to this fact, the observed electrochemical behaviour of CoTSPor is analogous to that of CoTSPc. The voltammetric behaviour of H₂TSPor at a gold electrode was investigated first to determine the potentials at which ring oxidation and reduction may occur. In the presence of CoTSPor the Co(III)_{ads}/Co(II)_{ads} redox couple appears at potentials of 0.31 and -0.37 V vs SCE. In comparison with CoTSPc there is some shift of these potentials that can be explained by the slightly different structure. The redox transitions of the porphyrin ring are more or less the same as that of the phthalocyanine ring. When the same hypothesis as formulated in the CoTSPc study is used, it seems that the reorganization of the formed CoTSPor layer occurs very slowly after the turning point. This is in contrast with the CoTSPc situation where a clear evolution is present after the turning point. A possible explanation of this discrepancy is the fact that CoTSPor molecules are difficult to stack due to the perpendicularly oriented phenyl groups onto the porphyrin ring. DFT (Density Functional Theory) measurements, carried out in cooperation with the Department of Anorganic and Physical Chemistry at Ghent University, showed that the angle between phenyl group and ring structure was 90°. The reorganization and formation of the adsorbed layer (columnar aggregates) is therefore a very slow process. As for CoTSPc, a concentration study also shows

that with a higher CoTSPor concentration less scans are necessary to reach the turning point (maximum adsorption). Based on the decrease of the gold oxide processes, a coverage can be calculated of approximately 100 %. In comparison with CoTSPc no more gold is free at the turning point. Raman and XPS analysis of the modified CoTSPor gold electrode proved the adsorption.

The long term stability of the modified CoTSPor gold electrode was investigated by scanning the electrode in a blank buffer solution. Phenomena analogous to the CoTSPc situation were observed. Processes at -0.40 and -0.33 V vs SCE, explained as the formation of adatoms and gold hydroxides, slowly appear. The gold hydroxides are able to electrocatalytically oxidize adsorbed CoTSPor. XPS measurements showed that even after a long scanning period in the buffer solution CoTSPor is present onto the gold surface.

With the help of cyclic voltammetry a value of the coverage can be calculated, directly after the electrodeposition as well as after a long period of scanning in the blank buffer, resulting in a value of respectively 100 and 70 %. The latter value was indirectly calculated. XPS measurements confirm the decrease of the coverage after a long scanning experiment of the modified electrode in a buffer solution, leading to values of 99.8 and 84.7 %.

In chapter 8 it is shown that tetrasulphonated phthalocyanines with other central metal ions than cobalt(II) can be deposited onto a gold electrode by continuous cycling of the electrode in a solution of the corresponding phthalocyanine. The investigation of the electrochemical behaviour of a gold electrode in a Cu(II)TSPc pH 12 solution shows the arise and grow of the currents associated with the redox couple Cu(II)/Cu(I) at a potential of -0.29 V vs SCE. Ring processes could not be observed in the potential window used. A hypothesis for the adsorption mechanism is formulated. The redox processes observed by cycling a gold electrode in a Fe(III)TSPc and a Al(III)TSPc pH 12 buffer solution are all ring processes. Because in these cases no adsorption processes of the central metal ion could be observed, no value of the coverage can be calculated from the electrochemical experiments. The proof of adsorption of Cu(II)TSPc, Fe(III)TSPc and Al(III)TSPc onto gold was given by Raman and XPS data. The latter was used to determine the coverage. Based on quantum chemical measurements, an important relationship can be found between the dimensions of the cavity and one specific Raman band (vibration of C-N_α-C binding) for all metal ion phthalocyanines.

The comparison of the oxidation of sodium dithionite at a bare gold electrode and at a CoTSPc modified electrode shows the electrocatalytic properties and improved charge transfer kinetics of the modified electrode. Several observations indicate electrocatalytic behaviour resulting in a lower detection limit and a higher sensitivity and selectivity. A CoTSPor modified electrode also shows electrocatalytic behaviour towards the oxidation of sodium dithionite. The first step in both electrocatalytic processes is the oxidation of adsorbed Co(II) with formation of Co(III). This is the reason why the oxidation of sodium dithionite occurs at a potential where $\text{Co(II)}_{\text{ads}}$ is oxidized. No Cu-, Fe- and AlTSPc adsorption processes, which can act as the first step in the electrocatalytic process, are observed in the potential window used. Therefore the adsorbed layer cannot act as an electron transfer mediator. In this case the oxidation of sodium dithionite at a bare gold electrode is identical to the oxidation of that compound at a modified electrode.

In this thesis it was shown that CoTSPc and CoTSPor modified gold electrodes electrocatalyze the oxidation of sodium dithionite. This is important for the analytical detection of this compound due to the optimization of sensitivity, selectivity and detection limit.

Literatuurlijst

- [1] Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, 2000.
- [2] Scheer H., *Chlorophylls*, CRC Press, Florida, 1991.
- [3] Guillard R., Lecomte C., Kadish K.M., *Struct. Bonding* 64 (1987) 205-268.
- [4] Wilson G.S., *Bioelectrochemistry*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 9, ed. Bard A.J., Stratmann M., Wiley, Weinheim, 2002, 175-228.
- [5] Braun A., Tscherniak J., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 2711.
- [6] Linstead R.P., *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* (1933) 465.
- [7] Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 4, VCH Publishers, New York, 1996.
- [8] Lever A.B.P., *Chemtech* 17 (1987) 506.
- [9] McKewn N.B., *Phthalocyanine Materials*, CUP, Cambridge, 1998.
- [10] Lever A.B.P., Milaeva A., Speier G., *The redox Chemistry of Metallophthalocyanines in solution*, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 3 chapter 1, ed. Leznoff C.C., Lever A.B.P., VCH, New York, 1989.
- [11] Lever A.B.P., Pickens S.R., Minor P.C., Licoccia S., Ramaswamy B.S., Magnell K., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6800.
- [12] Meray M.E., Louati A., Simon J., Gross M., Malinski T., Kadish K.M., *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2606.
- [13] Liu W., Hempstead M.R., Newin W.A., Melnik M., Lever A.B.P., Leznoff C.C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 2511.
- [14] Dolphin D., James B.R., Murray A.J., Thornback J.R., *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1125.
- [15] Lever A.B.P., Licoccia S., Magnell K., Minor P.C., Ramaswamy B.S., *Adv. Chem. Ser.* 201 (1982) 237.
- [16] Nyokong T., Gasyna Z., Stillman M.J., *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1087.
- [17] Moser F.H., Thomas A.L., *The Phthalocyanines*, Vol. 1-2, CRC Press, Florida, 1983.
- [18] Blagrove R.J., *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 1545.
- [19] Clack D.W., Yandle J.R., *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1738.
- [20] Clack D.W., Hush N.S., Woolsey I.S., *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 129.
- [21] Rollmann L.D., Iwamoto R.T., *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1455.

- [22] Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1, VCH Publishers, New York, 1989.
- [23] Simic-Glavaski B., Zecevic S., Yeager E., *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 469.
- [24] Aroca R., Martin F., *J. Raman Spectrosc.* 17 (1986) 243.
- [25] Weber J.H., Busch D.H., *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.
- [26] Wagnerova D.M., Schwertnerova E., Veprek-Siska J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 1980.
- [27] Weber J.H., Busch D.H., *Inorg. Chem.* 4 (1965) 472.
- [28] Duff D.G., Giles C.H., *Dyestuffs, Water- A comprehensive Treatise* 4 (1975) 169.
- [29] Gruen L.C., Blagrove R.J., *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 319.
- [30] Lever A.B.P., Hapstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin N.A., Seymour P., *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1467.
- [31] Gruen L.C., *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 1661.
- [32] Ferraudi G., Srisankar E.V., *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3164.
- [33] Chebotareva N., Nyokong T., *J. Coord. Chem.* 46 (1999) 433.
- [34] Murray R.W., Ewing A.G., Durst R., *Anal. Chem.* 59 (1987) 379.
- [35] Wang J., *Electroanalysis* 3 (1991) 255.
- [36] Arrigan O., *Analyst* 119 (1994) 1953.
- [37] Rubinstein I., Fujihira M., *Modified Electrodes*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 10, ed. Bard A.J., Stratmann M., Wiley, Weinheim, 2004.
- [38] Durst R.A., Bäumer A.J., Murray R.W., Buck R.P., Andrieux C.P., *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 1317.
- [39] Lyons M.E.G., *Analyst* 119 (1994) 805.
- [40] Kutner W.O., Wang J., L'Her M., Buck R.P., *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 1301.
- [41] Finklea H.O., *Self-assembled Monolayers on Electrodes*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Vol. 11, ed. Meyers R.A., Wiley, New York, 2000.
- [42] Schwartz D.K., *Annual Review of Physical Chemistry* 52 (2001) 107.
- [43] Oni J., Westbroek P., Nyokong T., *Electrochem. Comm.* 3 (2001) 524.
- [44] Somorjai G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [45] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 229, Horwood Publishing Ltd, 2001.
- [46] Lipkowski J., Ross P.N., *Electrocatalysis*, Wiley, New York, 1998.
- [47] Balkus K.J., Eissa M., Levado R., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10753.

- [48] Andreev A., Ivanova V., Prahov L., Schopov I.D., *J. Mol. Catal.* 95 (1995) 197.
- [49] Chebotareva N., Nyokong T., *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 975.
- [50] Nyokong T., Vilakazi S., *Talanta* 61 (2003) 27.
- [51] Vilakazi S., Nyokong T., *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 56.
- [52] Ramírez G., Trollund E., Isaacs M., Armijo F., Zagal J.H., Costamagna J., Aguirre M.J., *Electroanalysis* 14 (2002) 540.
- [53] Zagal J.H., Sen R.K., Yeager E., *J. Electroanal. Chem.* 83 (1977) 207.
- [54] Durand R.R., Anson F.C., *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 273.
- [55] Elzing A., Van Der Putten A., Visscher W., Barendrecht E., *J. Electroanal. Chem.* 200 (1986) 313.
- [56] Thamae T., Westbroek P., Nyokong T., *Microchim. Acta* 40 (2002) 233.
- [57] Savinova E.R., Yashnik S.A., Savinov E.N., Parmon V.N., *React. Kinet. Catal. Lett.* 46 (1992) 249.
- [58] Magdesieva T.V., Zhukov I.V., Kravchuk D.N., Semenikhin O.A., Tomilova L.G., Butin K.P., *Russ. Chem. Bull.* 51 (2002) 805.
- [59] Aguirre M.J., Isaacs M., Armijo F., Basáez L., Zagal J.H., *Electroanalysis* 14 (2002) 356.
- [60] Griveau S., Bedioui F., *Electroanalysis* 13 (2001) 253.
- [61] Griveau S., Gulppi M., Pavez J., Zagal J.H., Bedioui F., *Electroanalysis* 15 (2003) 779.
- [62] Qi X.Y., Wang G.J., Zhagn W.D., Ye X.K., Wu Y., *Chem. J. Ch. Univ.* 16 (1995) 791.
- [63] Mafatle T., Nyokong T., *Anal. Chim. Acta* 354 (1997) 307.
- [64] Oni J., Nyokong T., *Anal. Chim. Acta* 434 (2001) 9.
- [65] Oni J., Westbroek P., Nyokong T., *Electroanalysis* 15 (2003) 847.
- [66] Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S., Mirkhani V., *Anal. Biochem.* 290 (2001) 277.
- [67] Oni J., Westbroek P., Nyokong T., *Electroanalysis* 14 (2002) 1165.
- [68] Ozoemena K., Westbroek P., Nyokong T., *Electrochem. Comm.* 3 (2001) 529.
- [69] Perez E.F., Kubota L.T., Tanaka A.A., De Oliveira Neto G., *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1665.
- [70] Maree S., Nyokong T., *J. Electroanal. Chem.* 492 (2000) 120.
- [71] Baumgarte U., *Textilveredlung* 2 (1967) 896.
- [72] Baumgarte U., *Textilveredlung* 4 (1969) 821.
- [73] Baumgarte U., *Mell. Textilber.* 56 (1975) 228.

- [74] Schmidt M., Siebert W., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [75] Partington J.R., *General and Inorganic Chemistry for University Students*, MacMillan and Co., London, 1946.
- [76] Holman D.A., Bennett D.W., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13300.
- [77] Cermák V., Smutek M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40 (1975) 3241.
- [78] Williams W.J., *Handbook of Anion Determination*, Butterworths, London, 1979.
- [79] Grubitsch H., *Anorganisch-Präparative Chemie*, Springer-Verlag, Wenen, 1950.
- [80] Riesenfeld E.H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Rascher & Cie.A.G., Zürich, 1943.
- [81] Brown L., Szekeres L., *Talanta* 26 (1979) 414.
- [82] Kilroy W.P., *Talanta* 27 (1979) 343.
- [83] Kilroy W.P., *Talanta* 30 (1983) 419.
- [84] Baumgarte U., *Mell. Textilber.* 68 (1987) 189.
- [85] Bard A.J., Parsons R., Jordan J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [86] Serjeant E.P., *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, Wiley, Chichester, 1984.
- [87] Govaert F., Temmerman E., Kiekens P., *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 307.
- [88] Becker W., Heinrichs C., Knittel D., Shollmeyer E., *Mell. Textilber.* 68 (1987) 368.
- [89] Westbroek P., De Strycker J., Van Uytfanghe K., Temmerman E., *J. Electroanal. Chem.* 516 (2001) 83.
- [90] Bard J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.
- [91] Kissinger P.T., Heineman W.R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [92] Oldham K.B., Myland J.C., *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, New York, 1994.
- [93] Brett C.M.A., Brett A.M.O., *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [94] Maloy J.T., *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 285-290.
- [95] Sevcik A., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 13 (1948) 349.
- [96] Randles J.E.B., *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327.
- [97] Nicholson R.S., Shain I., *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [98] Nicholson R.S., *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351.

- [99] Perone S.P., *Anal. Chem.* 38 (1966) 1158.
- [100] Noel M., Vasu K.I., *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect Publications, London, 1990.
- [101] Laviron E., *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 355.
- [102] Laviron E., *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 395.
- [103] Srinivasan S., Gileadi E., *Electrochim. Acta* 13 (1968) 721.
- [104] Bockris J.O'M., Khan S.U.M., *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993.
- [105] Pelletier M.J., Arbor A., *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science, Oxford, 1999.
- [106] Hammond J.S., Winograd N., *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) and Electrode Surface Chemistry*, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Experimental methods in Electrochemistry*, Vol. 8, ed. Meyers R.A., Plenum Press, New York, 1984.
- [107] O'Connor D.J., Sexton B.A., Smart R.St.C., *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Springer-Verlag, Wenen, 1992.
- [108] Puddephatt R., *The Chemistry of Gold*, Elsevier, New York, 1978.
- [109] Gupta S., Huang H., Yeager E., *Electrochim. Acta* 36 (1991) 2165.
- [110] Cárdenas-Jirón G.I., Gulppi M.A., Caro C.A., del Rio R., Páez M., Zagel J.H., *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3227.
- [111] Eco Chemie B.V., User Manual for General Purpose Electrochemical System for Windows (version 4.9), Utrecht, 1996.
- [112] Tremiliosi-Filho G., Dall'Antonia L.H., Jerkiewicz G., *J. Electroanal. Chem.* 422 (1997) 149.
- [113] Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1051.
- [114] Burke L.D., Lyons M.E.G., *Electrochemistry of Hydrous Oxide Films*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, no.18, chapter 4, ed. White R.E., Bockris J.O'M., Conway B.E., Plenum Press, New York, 1986.
- [115] Belanger G., Vijh A.K., *Oxide and Oxide Films*, Vol. 5, ed. Vijh A.K., Marcel Dekker, New York, 1976.
- [116] Burke L.D., *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part A, 141-181, ed. Trasatti S., Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [117] Woods R., *Chemisorption at electrodes*, in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 9, ed. Bard A.J., Marcel Dekker, New York, 1982.

- [118] Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Barnett B., Mozota J., *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 417.
- [119] Burke L.D., O'Leary W.A., *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 758.
- [120] Burke L.D., O'Sullivan J.F., *Electrochim. Acta* 37 (1992) 585.
- [121] Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, 1996.
- [122] Liebermann H.H., *Rapidly solidified alloys*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [123] Suryanarayana C., *Rapid solidification*, in *Materials science and technology, a comprehensive treatment*, Vol.15, 57-110, ed. Cahn R., VCH, Weinheim, 1991.
- [124] Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K., *J. Electroanal. Chem.* 430 (1997) 47.
- [125] Strehblow H.H., Maurice V., Marcus P., *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3755.
- [126] Zemlyanov D.Y., Savinova E.R., Scheybal A., Doblhofer K., Schlögl R., *Surf. Sci.* 418 (1998) 441.
- [127] Savinova E.R., Zemlyanov D.Y., Pettinger B., Scheybal A., Schlögl R., Doblhofer K., *Electrochim. Acta* 46 (2001) 175.
- [128] Iotov P.I., Kalcheva S.V., *Bull. Electrochem.* 16 (2000) 407.
- [129] Gordon J.S., Johnson D.C., *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 267.
- [130] Abdelsalam M.E., Denuault G., Baldo M.A., Bragato C., Daniele S., *Electroanal.* 13 (2001) 289.
- [131] Vetter K., Schultze J.W., *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 131.
- [132] Conway B.E., Jerkiewicz G., *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 123.
- [133] Jerkiewicz G., Borodzinski J.J., *Langmuir* 9 (1993) 2202.
- [134] Burke L.D., Ahern A.J., O'Mullane A.P., *Gold Bull.* 35 (2002) 3.
- [135] Burke L.D., Moran J.M., Nugent P.F., *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 529.
- [136] Ozkaya A.R., Hamuryudan E., Bayir Z.A., Bekaroglu O., *J. Porphyr. Phthalocya.* 4 (2000) 689.
- [137] Ozoemena K., Westbroek P., Nyokong T., *J. Porphyr. Phthalocya.* 6 (2002) 98.
- [138] Zagal J., Páez M., Tanaka A.A., dos Santos Jr., Linkous C.A., *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 13.
- [139] Nikolic B.Z., Adzic R.R., Yeager E.B., *J. Electroanal. Chem.* 103 (1979) 281.
- [140] Zecevic S., Simic-Glavaski B., Yeager E., Lever A.B.P., Minor P.C., *J. Electroanal. Chem.* 196 (1985) 339.
- [141] Camp P.J., Jones A.C., Neely R.K., Speirs N.M., *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10725.

- [142] Simic-Glavaski B., Zecevic S., Yeager E., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5625.
- [143] Holze R., *Electrochim. Acta* 36 (1991) 999.
- [144] Jennings C., Aroca R., Hor A.M., Loutfy R.O., *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984) 34.
- [145] Ortí E., Brédas J.L., Clarisse C., *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1228.
- [146] de Faria D.L.A., Constantino V.R.L., Baldwin K.J., Batchelder D.N., Pinnavaia T.J., Chibwe M., *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 103.
- [147] Aroca R., DiLella D.P., Loutfy R.O., *J. Phys. Chem. Solids* 43 (1982) 707.
- [148] Melendres C.A., Maroni V.A., *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984) 319.
- [149] Palys B.J., Puppels G.J., van den Ham D.M.W., Feil D., *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 105.
- [150] Palys B.J., van den Ham D.M.W., Briels W., Feil D., *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 63.
- [151] McConnell A.A., Nimmo J.A., Smith W.E., *J. Raman Spectrosc.* 20 (1989) 375.
- [152] Cotton T.M., Schultz S.G., Van Duyne R.P., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6528.
- [153] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, versie 2.
- [154] Muilenberg G.E., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1979.
- [155] Fadley C.S., in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, ed. Brundle C.R., Baker A.D., Vol. 2, Academic Press, Chichester, 1978.
- [156] Briggs D., Seah M.P., *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, in *Practical Surface Analysis*, ed. Briggs D., Seah M.P., Wiley, New York, 1990.
- [157] Chuang T.J., Brundle C.R., Rice D.W., *Surf. Sci.* 59 (1976) 413.
- [158] Mekki A., Holland D., Ziq Kh., McConville C.F., *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 267.
- [159] Inisan C., Saillard J.-Y., Guillard R., Tabard A., Le Mest Y., *New J. Chem.* (1998) 823.
- [160] Song A.-H., Yeo I.-H., Paik W.-K., *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (1999) 1303.
- [161] Alexiou C., Lever A.B.P., *Coord. Chem. Rev.* 216-217 (2001) 45.
- [162] Caetano da Rocha J.R., Demets G.J.-F., Bertotti M., Araki K., Toma H.E., *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 69.
- [163] Lin C.-L., Fang M.-Y., Cheng S.-H., *J. Electroanal. Chem.* 531 (2002) 155.
- [164] Smith K.L., Black K.M., *J. Vac. Sci. Technol.* A2 (1984) 744.
- [165] Osipova E.A., Kamenev A.I., Sladkov V.E., Shkinev V.M., *J. Anal. Chem.* 52 (1997) 242.
- [166] Wu Z.J., Zhang Z.B., Liu L.S., *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2719.

- [167] Westbroek P., Twagiramungu F., De Strycker J., Vanmoortel I., Temmerman E., *Anal. Lett.* 33 (2000) 2243.
- [168] Egashira N., Iwata D., Ohga K., *Anal. Sci.* 6 (1990) 781.
- [169] De Wael K., Westbroek P., De Strycker J., Gasana E., Temmerman E., *Microchemical Journal* 77 (2004) 85.
- [170] Tackley D.R., Dent G., Smith W.E., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1419.
- [171] Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H., *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866.
- [172] Igel-Mann G., Stoll H., Preuss H., *Mol. Phys.* 65 (1988) 1321.
- [173] Gasana E., *Etude voltampérométrique du dithionite de sodium et de l'indigo à une électrode de platine en milieu alcalin*, Scriptie, UGent, 2002.
- [174] Gasana E., Westbroek P., De Wael K., Temmerman E., De Clerck K., Kiekens P., *J. Electroanal. Chem.* 553 (2002) 35.
- [175] Gasana E., Westbroek P., Temmerman E., Thun H.P., Kiekens P., *Anal. Chim. Acta* 486 (2003) 73.
- [176] Caro C.A., Bedioui F., Zagal J.H., *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1489.