

## ***Autoreferat***

# ***Badanie i modelowanie procesów elektrolitycznego osadzania i współosadzania metali***

*dr inż. Piotr Skitał  
Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej*

Rzeszów, 24.04.2019

**1. IMIĘ I NAZWISKO:** Piotr Skitał

**2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:**

**2007** Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
Uzyskany stopień: doktor nauk chemicznych  
Dziedzina/dyscyplina: nauki chemiczne/technologia chemiczna  
Promotor: dr hab. inż. Przemysław Sanecki - prof. PRz  
Recenzenci:  
prof. dr inż. Andrzej Sobkowiak, Politechnika Rzeszowska  
dr hab. inż. Lesław Bieniasz, Politechnika Krakowska

**Tytuł pracy doktorskiej:** Analiza problemów kinetyki elektrodowej z zastosowaniem modelowania matematycznego

**2000** Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
Uzyskany stopień: magister inżynier  
Kierunek: technologia chemiczna  
Opiekun: dr inż. Przemysław Sanecki

**Tytuł pracy magisterskiej:** Badanie metodą woltamperometrii i modelowanie niektórych następczych procesów przeniesienia ładunku

**3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:**

**1.02.2008 – obecnie** Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej (do 2015  
Katedra Chemii Ogólnej i Elektrochemii)  
Stanowisko: adiunkt

**1.10.2000 – 31.01.2008** Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Ogólnej i Elektrochemii  
Stanowisko: asystent

**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)**

- a) Jako osiągnięcie naukowe, po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące podstawę do ubiegania się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dyscyplinie technologia chemiczna wskazuję cykl powiązanych tematycznie publikacji, zatytułowany:

***„Badanie i modelowanie procesów elektrolitycznego osadzania i współosadzania metali”***

- b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

**H1. P. Sanecki\*, P. Skitał, K. Kaczmarek, 2010, „The mathematical models of the stripping voltammetry metal deposition/dissolution process”** Electrochimica Acta 55, 1598-1604.

IF<sub>2010</sub> 3,650 (IF<sub>5Y</sub> 3,859)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Wykonaniu pomiarów elektrochemicznych, opracowaniu wyników i współudział w opracowaniu modelu matematycznego. Poza tym obejmował wykonanie estymacji komputerowych, opracowanie wyników w formie rysunków i tabel, a także uczestnictwo w opracowaniu manuskryptu i formułowaniu wniosków. Uczestniczyłem także w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 40%.*

**H2. P. Skitał, P. Sanecki\*, K. Kaczmarek, 2010, “The mathematical model of the stripping voltammetry hydrogen evolution/dissolution process on Pd layer”** Electrochimica Acta 55, 5604-5609.

IF<sub>2010</sub> 3,650 (IF<sub>5Y</sub> 3,859)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Opracowaniu koncepcji i wykonaniu pomiarów elektrochemicznych. Wykonaniu obliczeń komputerowych oraz opracowaniu wyników. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu rysunków oraz współudział w pisaniu pracy i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem także w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

**H3. P. Skitał, P. Sanecki\*, 2012, “The Experimental Verification of Mathematical Two-Plate Model Describing the Metal Deposition/Dissolution Process”** Russian Journal of Electrochemistry 48, 797-803.

IF<sub>2012</sub> 0,501 (IF<sub>5Y</sub> 0, 547)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Opracowaniu koncepcji i wykonaniu pomiarów elektrochemicznych, wykonaniu obliczeń komputerowych oraz opracowaniu wyników. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu rysunków oraz współudział w pisaniu i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

- H4.** P. Skitał, P. Sanecki\*, K. Gibała, **2014**, „The description of the copper deposition/dissolution process in ammonia buffer with the application of mathematical two-plate model” *Electrochimica Acta* 138, 383-391.

IF<sub>2014</sub> 4,504 (IF<sub>5Y</sub> 4,578)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współopracowaniu koncepcji pracy i wykonaniu pomiarów elektrochemicznych oraz wykonaniu modelowania komputerowego i opracowaniu wyników. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu rysunków oraz współudział w pisaniu i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

- H5.** P. Skitał\*, **2014**, “The mathematical modelling of the palladium deposition/dissolution process by cyclic voltammetry method” *International Journal of Electrochemical Science* 9, 2589-2602.

IF<sub>2014</sub> 1,500 (IF<sub>5Y</sub> 1,731)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów elektrochemicznych i obliczeń oraz zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy wynosi 100%.*

- H6.** P. Sanecki\*, K. Gibała, P. Skitał, **2015**, “The application of metal deposition in optical sensor technique. the microscale Cu deposition as 'electrochemical welding'”, *IEEE Sensors Journal*, 15, 1275-1279.

IF<sub>2015</sub> 1,889 (IF<sub>5Y</sub> 1,988)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów CV i zdjęć mikroskopowych oraz ich opracowaniu. W redakcji manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu pięciu rysunków oraz współudział w pisaniu i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem także w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 20%.*

- H7.** K. Pleśniak, P. Sanecki\*, P. Skitał, **2016**, “Metallization of glass optic fibers by a combined chemical-electrochemical method” [Metalizacja włókien światłowodowych metodą chemiczno-elektrochemiczną]. *Przemysł Chemiczny* 95, 1611-1616.

IF<sub>2016</sub> 0,385 (IF<sub>5Y</sub> 0,329)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu zdjęć mikroskopowych i ich opracowaniu oraz wykonaniu pomiarów średnicy światłowodów. Współuczestniczyłem także w procesie przygotowania manuskryptu do redakcji. Mój udział procentowy szacuję na 10%.*

- H8.** P. Skitał\*, P. Sanecki, D. Saletnik, **2016**, „The investigation and modeling of two metals codeposition process”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 778, 87-97.

IF<sub>2016</sub> 3,012 (IF<sub>5Y</sub> 2,883)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, udziale w procesie pomiarów elektrochemicznych i wykonaniu obliczeń komputerowych. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na opracowaniu i interpretacji wyników oraz redakcji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

- H9.** P. Skitał, P. Sanecki\*, D. Saletnik, **2018**, "Iso Points in Electrochemistry. Classification and Verification by Experiment and Theory", *Electroanalysis*, 30, 1990-2003.

IF<sub>2017</sub> 2,851 (IF<sub>5Y</sub> 2,469)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Wykonaniu pomiarów elektrochemicznych i obliczeń komputerowych. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu rysunków oraz współudziale w pisaniu i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem w procesie odpowiedzi na recenzje i procesie publikacji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 45 %.*

- H10.** P. Skitał, P. Sanecki\*, D. Saletnik, J. Kalembkiewicz, **2019**, „Electrodeposition of nickel from alkaline NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl buffer solutions” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 29, 222-232.

IF<sub>2017</sub> 1,795 (IF<sub>5Y</sub> 1,891)

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy. Współudziale w zaplanowaniu pomiarów elektrochemicznych. W opracowaniu manuskryptu mój udział polegał na wykonaniu rysunków oraz współudziale w pisaniu i formułowaniu wniosków. Współuczestniczyłem w procesie odpowiedzi na recenzje i końcowej redakcji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 40%.*

### **Sumaryczny IF 23,737 (IF<sub>5Y</sub> 24,134)**

Pełne teksty powyższych publikacji znajdują się w załączniku 5. Oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie wspólnych publikacji zostały zamieszczone w załączniku numer 6.

- c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

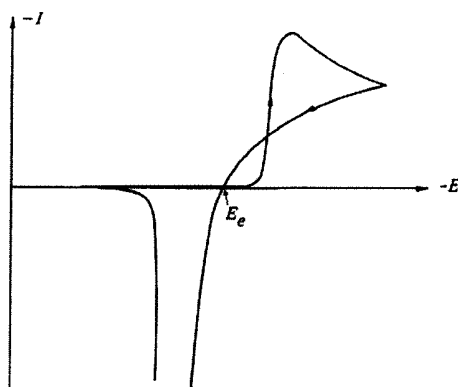
Moje zainteresowania naukowe i prowadzone badania na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej związane są z problematyką procesów elektrodowych, ich badaniem, modelowaniem matematycznym i zastosowaniem. Początkowo, w latach 2000 – 2007 (okres przed doktoratem) zajmowałem się badaniami reakcji elektrodowych związków organicznych i ich modelowaniem. Po doktoracie moje zainteresowania skupiły się na badaniu i modelowaniu procesów osadzania metali oraz, w kolejnych latach, procesów ich

współosadzania. W latach 2007-2009 brałem udział w badaniach prowadzonych w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: "Modelowanie matematyczne i badanie procesu elektrochemicznego osadzania/roztwarzania wybranych metali oraz sorpcji/desorpcji wodoru". Realizacja tego grantu umożliwiła kolejny zakup specjalistycznej aparatury naukowej. Uczestniczyłem także w badaniach w ramach tematów *Badań Własnych* i *Działalności Statutowej* realizowanych w latach 2008-2019 na Wydziale Chemicznym PRz, co pozwoliło na sfinansowanie prac eksperymentalnych.

Prezentowane 10 prac dotyczy procesów osadzania metali. Pięć z nich [H1,H3-H5,H8] obejmuje badania eksperymentalne i modelowanie matematyczne. Trzy z nich dotyczy elektoredukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , a zaprojektowana zmiana składu roztworu (inny elektrolit podstawowy i inne pH) doprowadziła do uzyskania trzech wariantów rozdziału pików krzywych cyklicznej woltamperometrii (CV). Zaproponowany model dwupłatowy procesu elektroosadzania metalu w początkowym etapie przetestowano na układzie  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  w roztworze 0.1M HCl [H1]. W dalszej kolejności był to roztwory słabo kwaśny 1M NaClO4 (pH=3) [H3] oraz roztwór alkaliczny w postaci buforu amoniakalnego 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}/$  1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH=9,25) [H4]. Wszystkie te układy łączy jeden kation ale zmiana środowiska powoduje, że w efekcie uzyskujemy doskonały obiekt eksperymentalny umożliwiający przetestowanie modelu w trzech różnych konfiguracjach mechanizmu elektrodowego EE. Na krzywych CV możemy wyróżnić przebiegi złożone kolejno z następujących układów pików: trzech pików (jeden pik 2-elektronowy redukcji i dwa piki 1-elektronowe utleniania) [H1], dwóch pików (jeden pik 2-elektronowy redukcji i jeden pik 2-elektronowy utleniania) [H3] oraz czterech pików (dwa piki 1-elektronowe redukcji i dwa piki 1-elektronowe utleniania) [H4]. Te trzy układy stanowiły obiekt eksperymentalny użyty do weryfikacji i optymalizacji zaproponowanego modelu. **Po raz pierwszy w literaturze naukowej [H1] uzyskano, w modelu procesu osadzania metalu, odwzorowanie eksperymentalnej pętli ("loop") na krzywej powrotnej CV.**

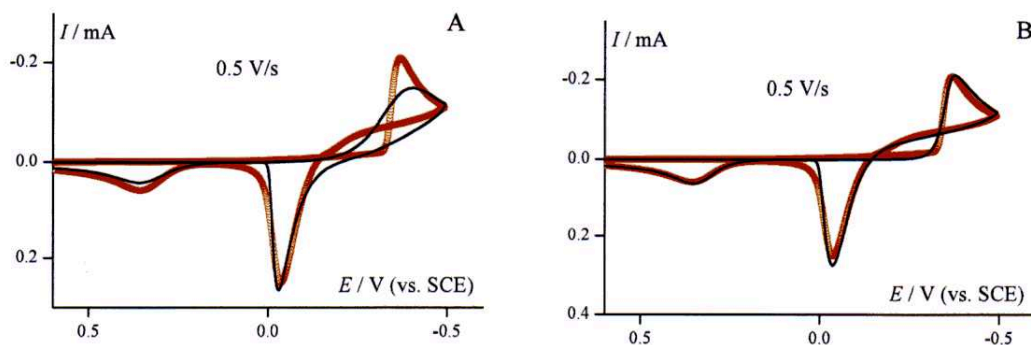
Problem modelowania procesu osadzania/roztwarzania metali na elektrodach stałych badań Brainina [1,2], Chevalier [3], Mouhandes [4,5], a w przypadku elektroroztworzenia tlenków metali, Grygar [6]. Zaawansowane modele matematyczne analizy strippingowej

zostały opisane w pracach Comptona [7,8]. W pracy [7] opisano trzy modele A, B i C, odpowiednio dla systemu jednowarstwowego, systemu cienkowarstwowego, w którym maksymalne pokrycie elektrody jest nieograniczone, oraz systemu grubowarstwowego. W osadzaniu metali często spotykany jest charakterystyczny typ cyklicznej odpowiedzi CV (Rys. 1), w której powrotna linia prądowa przecina linię osadzania w dwóch punktach i w rezultacie tworzy pętlę na części katodowej [9,10].



Rys.1. Cykliczny voltammogram utleniania warstwy metalu (Pb) osadzonego na elektrodzie stałej [9] zawierający charakterystyczną pętlę (loop) w części powrotnej (histereza).

Celem pracy [H1] było znalezienie ogólnej teorii opisującej w ścisły sposób zależności prądowe pokazane na Rys. 1, związane ze zmianą właściwości elektrody stałej dla układu pików katodowo-dyfuzyjny/anodowo-adsorpcyjny. Problemem do rozwiązania stanowił model matematyczny obejmujący eksperymentalne odpowiedzi CV dla różnych szybkości polaryzacji z pętlą na części katodowej i zawierający opis zmiany właściwości elektrody w czasie trwania skanowania. Ten ostatni problem związany jest ze zmianą stałej szybkości reakcji elektrodowej podczas skanowania potencjałem wraz z rosnącym pokryciem elektrody, jak również z tzw. pod- i nad-potencjałowym osadzaniem metali. Wyniki modelowania dla przykładowej szybkości polaryzacji dla typowego modelu EE (z adsorpcją produktu) oraz modelu dwupłatowego przedstawia Rys. 2 [H1]. Dla drugiego z modeli widoczne jest bardzo dobre odwzorowanie obszaru pętli na krzywej CV.



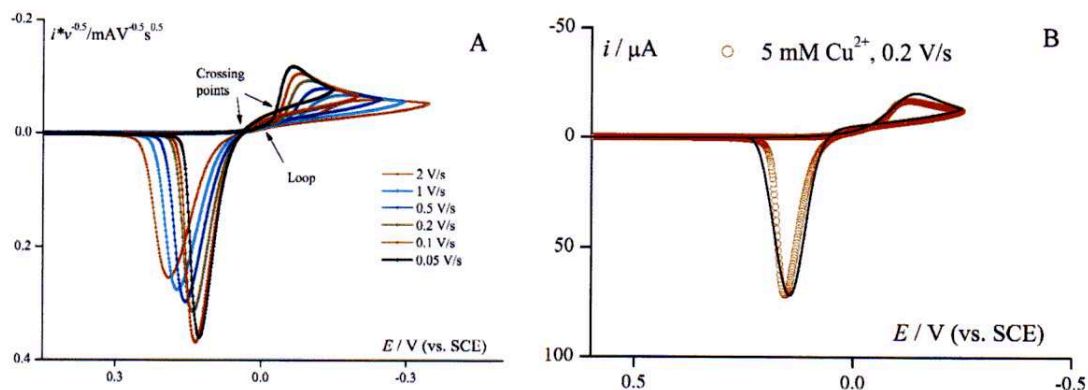
Rys. 2. Krzywe CV dla elektroredukcji  $\text{Cu}^{2+}$  (25mM) w 0,5M HCl na GCE (punkty czerwone). Teoretyczne przebiegi (czarne linie) obliczono zgodnie z modelem EE jednopłatowym (A) i modelem dwupłatowym (B).

Porównanie modelu jednopłatowego z modelem dwupłatowym wskazuje, że decydującym krokiem w modelowaniu jest podejście polegające na wprowadzeniu dwóch powierzchni redukcji, zdecydowanie różniących się szybkością zachodzenia procesu, odpowiedzialnych za stworzenie charakterystycznej pętli. W rzeczywistości, w takim przypadku mamy do czynienia z co najmniej dwoma różnymi elektrodami: niepokrytą i pokrytą osadzonym metalem. Powoduje to istotną zmianę wartości parametrów kinetycznych. W ten sposób bierze się pod uwagę dwa procesy o różnych stałych szybkości, gdzie stosunek  $^2k_1/{}^1k_1$  lub  $^2k_2/{}^1k_2$  wynosi odpowiednio 3720 i 10 dla  $k_1$  i  $k_2$ . Poprzez symulację na modelu łatwo jest wykazać, że wyższa wartość stosunku stałych odpowiada większej pętli na krzywej CV.

W celu sprawdzenia ogólności stosowanego modelu poddano go weryfikacji z wykorzystaniem układu  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  w roztworze 1M  $\text{NaClO}_4$  przy  $\text{pH}=3$ , gdzie elektrochemiczna odpowiedź dwóch dwuelektronowych pików stanowi trudniejszy układ do wyznaczenia parametrów kinetycznych. Problemem jest wzajemna zależność energetyczna pomiędzy kolejnymi etapami elektroredukcji. Zagadnienia takiego mechanizmu rozważało kilku autorów w latach sześćdziesiątych [11-14] ale również szereg autorów w latach późniejszych, co wskazuje, że problem jest nadal aktualny [15-19]. Wyniki badania i modelowania tego układu zawarto w pracy [H3]. Weryfikacja przedstawionego modelu dwupłatowego wskazuje, że umożliwia on dopasowanie jednego zestawu parametrów kinetycznych nie tylko dla różnych wartości szybkości polaryzacji ale również dla relatywnie szerokiego zakresu stężeń jonów  $\text{Cu}^{2+}$  (5, 10, 25 mM), z równoczesnym odtworzeniem pętli obserwowanej eksperymentalnie. Dla tego przypadku szerokość pętli jest mniejsza, co

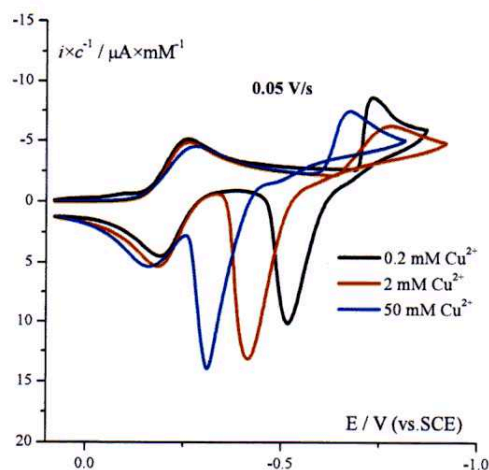


widoczne jest na Rys. 3 i znajduje swoje odbicie w wyznaczonych wartościach stałych szybkości.



Rys. 3. (A) Znormalizowane krzywe CV dla elektroredukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  (10 mM) w 1 M  $\text{NaClO}_4$  (pH=3) na GCE. (B) Wynik dopasowania modelu (czarna linia) do danych eksperymentalnych (czerwone punkty) dla wybranej szybkości polaryzacji i stężenia.

W pracy [H4] do modelowania użyto układ w pełni rozdzielony na cztery etapy jednoelektronowe, a mianowicie  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$  w roztworze 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}/1\text{M}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH=9,25). Taki układ z dwoma dyfuzyjnymi pikami katodowymi i dwoma pikami anodowymi (adsorpcja i dyfuzja) jest bardzo wygodny do wyznaczania parametrów kinetycznych. Ogólny obraz uzyskanych odpowiedzi elektrochemicznych przedstawiono na Rys. 4 w formie krzywych znormalizowanych względem szybkości skanowania i stężenia.

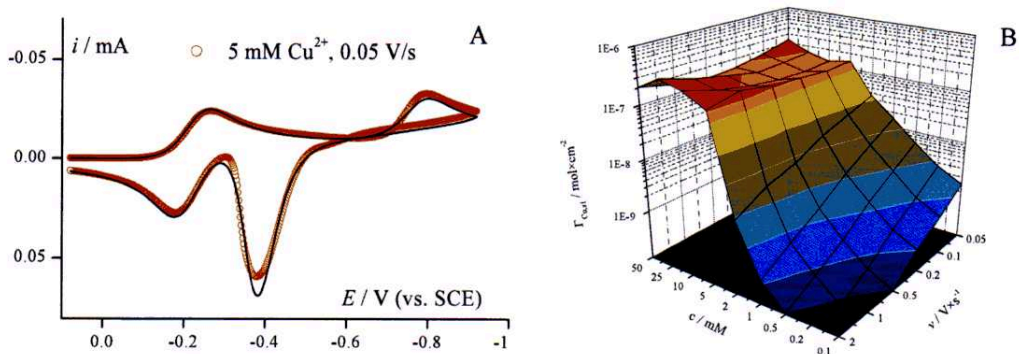


Rys. 4. Znormalizowane odpowiedzi prądowe elektroredukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  na elektrodzie GCE dla stężeń 0,2, 2, 50 mM substratu dla wybranej wartości 0,05 V/s szybkości skanowania. Widoczna jest zależność wielkości pętli od stężenia reagenta.

Wszystkie jedno elektronowe etapy są elementarne i naturalnie rozdzielone: piki dyfuzyjne katodowe odpowiadają etapom elektronacji  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  oraz  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ , pierwszy

pik anodowy jest typu adsorpcyjnego i odpowiada utlenianiu osadzonego metalu  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ , drugi pik anodowy jest typu dyfuzyjnego i odpowiada etapowi deelektronacji  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ . Cały proces badano w szerokim zakresie stężeń reagenta od 0,1 do 50 mM.

W pracy wyznaczono parametry kinetyczne dla badanego procesu na podstawie numerycznego dopasowania przebiegów teoretycznych do doświadczalnych (przykład na Rys. 5A). Przeanalizowano wpływ stężenia i szybkości polaryzacji na proces osadzania, powiązany w modelu dwupłatowym bezpośrednio z parametrem  $\Gamma_{\text{Cu},s1}$  (Rys. 5B). Szczególnie stężenie jako parametr najbardziej istotny z punktu widzenia możliwości uogólnienia uzyskanych wyników na układy galwaniczne, czyli obejmujące wysokie stężenia substratu, jest tutaj ważny. Niskie stężenia są rzadko stosowane w elektrochemicznym osadzaniu metali w procesie galwanizacji, ponieważ proces ten jest na ogół wykonywany przy stałym prądzie i stałym wysokim stężeniu osadzonego metalu rzędu 0,1-1M. Z drugiej strony niskie stężenie osadzonego metalu powoduje uzyskanie drobnoziarnistej powłoki. Osiąga się to poprzez skompleksowanie osadzonych kationów metali w roztworze z wykorzystaniem odpowiednich ligandów np.  $\text{CN}^-$  lub  $\text{NH}_3$ . Dane z Rys. 5 sugerują, że programowane osadzanie przy zoptymalizowanym stężeniu i planowo ustalonym potencjale może rozszerzyć zakres kontroli właściwości osadzanego metalu [20].



Rys. 5. (A) Krzywe CV dla elektroredukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  (5 mM) w 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}/1\text{M}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  na elektrodzie GCE (punkty czerwone). Teoretyczne przebiegi (czarne linie) obliczono zgodnie z modelem dwupłatowym. (B) Zależność stężenia powierzchniowego  $\Gamma_{\text{Cu},s1}$  w funkcji szybkości polaryzacji i stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$ .

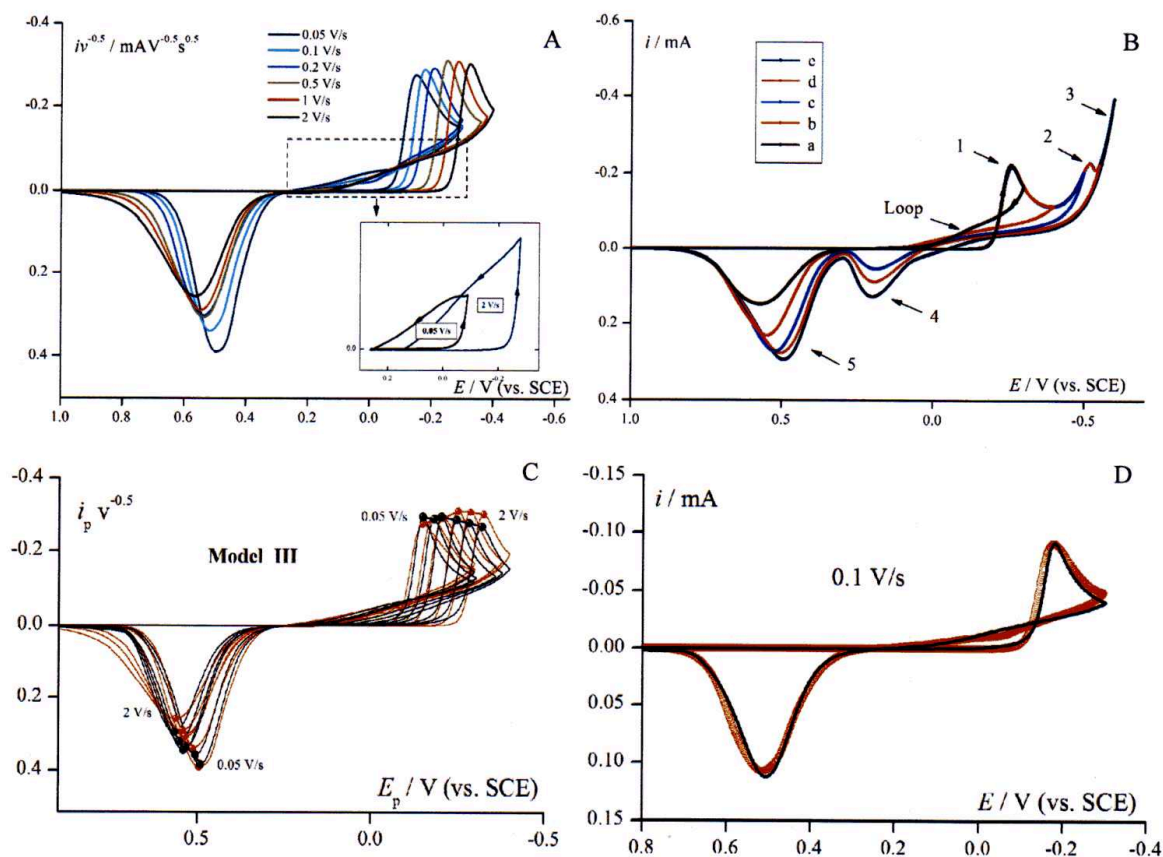
W podejściu zakładającym redukcję na dwóch powierzchniach (płatach) uwzględniane są dwa procesy o różnych stałych szybkości. Wartość ilorazu  ${}^2k_2/{}^1k_2$  wynosi tu 82,6 i jest istotnym parametrem. Różnice w stałych szybkości dla obu płatów mogą być przeliczone na różnice potencjałów. W rozpatrywanym przypadku, w którym rzeczywiste

stężenie  $\text{Cu}^{2+}$  w kompleksie amoniakalnym jest znacznie niższe niż jego wartość formalna, pętla jest mniejsza w porównaniu z pętlą obserwowaną w roztworach kwaśnych. Ponieważ powierzchnia pętli może być traktowana jako miara zmiany właściwości elektrody, oznacza to, że w przypadku elektrodredukcji jonów złożonych, gdy uzyskuje się bardziej drobny osad, zmiana taka jest mniej drastyczna w porównaniu z jonami nieskompleksowanymi.

Wartość i ogólność modelu została sprawdzona również na układzie innym niż jony miedzi, do badań użyto układ  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ . W pracy [H5] prezentowany model dwupłatowy został z powodzeniem zastosowany do opisu procesu osadzania/roztwarzania palladu w środowisku 1M KCl. Na Rys. 6A jest widoczne w postaci szerokiej pętli, że układ ten wykazuje dużą wartość nadpotencjału wydzielania, co daje lepsze możliwości przetestowania istoty dwupłatowości modelu.

Procesy elektrokryształizacji są bardzo interesujące z punktu widzenia strukturyzacji i modyfikacji powierzchni w nowoczesnych mikro- i nanotechnologiach [20,21]. Z klasycznego punktu widzenia procesu elektrodowego istotne jest również przygotowanie zmodyfikowanych elektrod oraz zmiana właściwości elektrod podczas skanowania elektrody potencjałem. Ze względu na teoretyczne i praktyczne znaczenie osadzania palladu, proces ten był przedmiotem wielu publikacji oryginalnych [22-26], a także przeglądowych [27,28]. Szereg prac dotyczy absorpcji wodoru w Pd [25,28].

Ze względu na to, że pallad wykazuje dużą zdolność adsorpcji wodoru (Rys. 6B) jest on ważnym wzorcem i metalem odniesienia w dziedzinie badań wydzielania wodoru i elektrosorpcji wodoru. Osadzanie Pd i jego matematyczne modelowanie przedstawione w niniejszym opracowaniu wskazują na dużą zmianę właściwości elektrody podczas procesu osadzania (Rys. 6C i D). Zastosowanie modelu dwupłatowego uwzględniające dwa procesy o różnych stałych szybkości, pozwoliło na wyznaczenie parametrów kinetycznych, gdzie iloraz stałych szybkości procesu elektrodowego wynosił odpowiednio  $^2k_1/{}^1k_1 = 47$  oraz  ${}^2k_2/{}^1k_2 = 131$ .



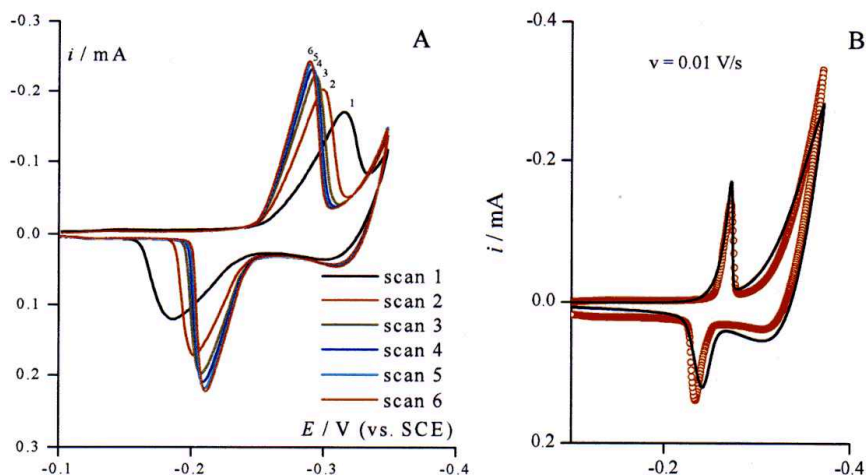
Rys. 6. (A) Znormalizowane eksperymentalne krzywe CV dla redukcji jonów  $\text{Pd}^{2+}$  (5 mM w 1M KCl, pH=1) na elektrodzie GCE. Dodatkowe okienko pokazuje powiększenie pętli histerezy dla  $v = 0,05$  i  $2$  V/s. (B) Eksperymentalne krzywe CV dla różnych potencjałów zawracania. Szybkość skanowania:  $0,5$  V/s. (C,D) Porównanie eksperymentalnych krzywych CV (czerwone linie i punkty) i teoretycznych krzywych (czarne linie i punkty) otrzymanych dla modelu dwupłatowego.

W trakcie badań procesu osadzania jonów  $\text{Pd}^{2+}$  pojawiły się problemy z obecnością dodatkowego procesu elektrodowego, utrudniającego dokładne modelowanie elektroosadzania palladu. Był to proces wydzielania wodoru atomowego, jego adsorpcji/desorpcji oraz rekombinacji w wytworzonej warstwie palladu. Procesy osadzania palladu i wydzielania wodoru w tych warunkach okazały się jednak wystarczająco rozdzielone na krzywych CV, by modelować osadzanie palladu oddzielnie. Fakt zaistnienia tych procesów obok siebie był inspiracją do podjęcia dodatkowo próby modelowania procesu wydzielania wodoru. Wyniki badań wydzielania/roztwarzania wodoru i jego adsorpcji/desorpcji zostały opublikowane w pracy [H2]. Zawarte są tam także sugestywne eksperymentalne rezultaty występowania zarówno punktów izopotencjałowych jak i zmienności współczynnika przejścia.

Matematyczne modele złożonych układów elektrochemicznych mogą być przydatne w rozwiązywaniu rzeczywistych problemów nauki i techniki, jak np. zwiększenie roli wodoru w magazynowaniu energii słonecznej [29,30]. Proces redukcji jonów wodorowych i wydzielania wodoru jest procesem o dużej złożoności wynikającej nie tylko z istnienia kilku podstawowych etapów elektrochemicznych i chemicznych, ale także z faktu, że zaangażowane są tu trzy fazy: stała (elektroda), ciekła (roztwór) i gazowa (wytworzony wodór). Wydzielanie wodoru zmniejsza prąd w rezultacie obecności pęcherzyków gazu na elektrodzie [31]. Ponadto proces ten jest często łączony z adsorpcją wodoru na powierzchni elektrody, a następnie jego wnikaniem do fazy stałej. Modelowanie tego procesu z uwzględnieniem wszystkich możliwych etapów elektrochemicznych, chemicznych, adsorpcji i absorpcji jest bardzo trudne i interpretacja parametrów modelu może być dyskusyjna. Dlatego też, w celu wymodelowania, niektóre ze wskazanych zmiennych musiały zostać wyeliminowane lub włączone do jednego efektywnego parametru. Wśród układów wodór-metal, dobrze znany jest system Pd/H, pomimo wysokich kosztów Pd, pozostaje nadal istotny jako eksperymentalny system modelowy do badań np. jako punkt odniesienia dla innych struktur eksperymentalnych i wzór dla modeli teoretycznych. Pallad szybko wchłania wodór w formie elementarnej i można uniknąć etapu tworzenia pęcherzyków gazu. W literaturze [32,33] opisano kilka modeli matematycznych wydzielania wodoru dla układów elektrod komórkowych. Zaawansowany model matematyczny procesu przedstawiony jest w pracach [34,35]. Pomimo licznych badań pary  $H^+/H$  i absorpcji wodoru w Pd np. [36-42], niektóre aspekty elektrochemiczne tego procesu nadal pozostają nierozpoznane. Dlatego, w pracy [H2] rozważono zmianę właściwości elektrody podczas procesu elektrodukcji jonów wodorowych w cienkowarstwowej elektrodzie Pd, rolę sposobu osadzania palladu i grubości warstwy, a także szybkość polaryzacji w tym procesie. Pierwszym celem pracy było opracowanie modelu matematycznego opisującego wydzielanie/roztwarzanie wodoru w cienkowarstwowej elektrodzie palladowej w odniesieniu do najważniejszych etapów tego złożonego procesu.

Właściwości elektrod stałych mogą ulec zmianie i dlatego często wymagają one wcześniejszego starannego przygotowania w celu uzyskania stabilnych i wiarygodnych wyników. Zauważyliśmy, że kolejne skany uzyskane w układzie elektroda GCE/Pd są różne i zależą od ich historii. Na Rys. 7A przedstawiono serię oddzielnych przebiegów CV na elektrodzie pokrytej warstwą Pd. Widać, że nachylenie zmienia się stopniowo od skanowania

do skanowania przy ustalonej szybkości polaryzacji. Od 6-go skanowania bieżące odpowiedzi stają się powtarzalne. Dlatego też eksperymenty prowadzono na elektrodzie po uzyskaniu powtarzalności krzywych CV.



Rys. 7. (A) Odpowiedzi prądowe procesu redukcji/roztwarzania jonów wodorowych w roztworze 0,1M HCl na elektrodzie GCE/Pd. Stała szybkość skanowania  $v = 0,005$  V/s. Liczby 1-6 oznaczają liczbę kolejnych skanów. (B) Porównanie wyników eksperymentalnych (punkty czerwone) i teoretycznych (czarna linia).

Właściwości elektrochemiczne elektrody warstwowej z Pd zależą od warunków osadzania oraz parametrów takich jak: sposób osadzania stałopotencjałowy/stałoprądowy oraz obecność/nieobecność mieszania roztworu w trakcie jej osadzania. Odpowiedzi CV wygenerowane dla różnych szybkości polaryzacji prowadzą do powstania punktu izopotencjalnego występującego we współrzędnych  $i/v = f(v)$ , który został rozpoznawany jako rezultat dynamicznej zmiany właściwości elektrody Pd/H. Dynamiczny proces elektrochemicznej transformacji fazy Pd/H można skutecznie opisać za pomocą dwupłatowego modelu matematycznego w odniesieniu do opisywanego procesu wytwarzania/roztwarzania wodoru. Wyniki modelowania dla wybranej szybkości polaryzacji przedstawia Rys. 7B.

Po uzyskaniu pozytywnych wyników na wyżej wymienionych pojedynczych układach kationów metali takich jak miedź i pallad, pojawiła się potrzeba zaproponowania i weryfikacji modelu obejmującego większą liczbę metali obecnych w roztworze i osadzających się jednocześnie. Motywacją to stworzenia tego modelu stały się występujące licznie w literaturze eksperymentalne przykłady współosadzania dwóch i więcej metali i ich

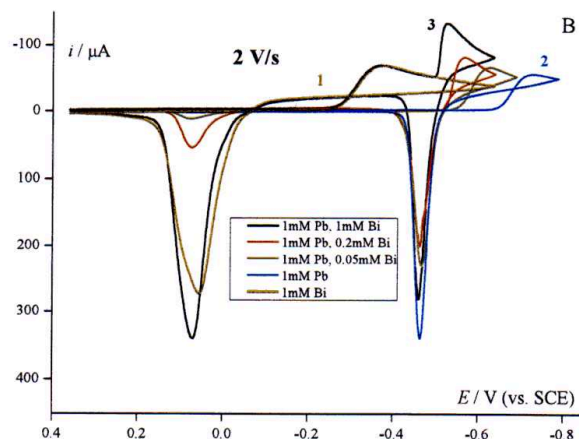
techniczne zastosowanie. Z kolei w obszarze elektroanalizy najbardziej znanym zastosowaniem jest dodatkowe wprowadzanie jonów  $\text{Bi}^{3+}$  do roztworu („in situ”), w której to metodzie jedną z technik strippingowych oznacza się śladowe ilości jonów  $\text{Pb}^{2+}$  lub  $\text{Cd}^{2+}$ . Wynikiem badań procesów współosadzania dwóch kationów jest praca [H8], w której szczegółowo zbadano katalityczny efekt współosadzania jonów  $\text{Pb}^{2+}$  w obecności jonów  $\text{Bi}^{3+}$  jako katalizatora i oraz zoptymalizowano model tego procesu.

Osadzanie elektrochemiczne i współosadzanie metali jest ważnym problemem w kilku dziedzinach nauki i techniki takich jak: osadzanie stopów w technice cienkich warstw, elektronice [43-45], analizie metali toksycznych z wykorzystaniem Bi [46-49], współosadzaniu dwóch składników w elektrokatalizie [50,51], współosadzaniu kodowym dwóch metali w galwanotechnice [52-54]. W każdym osadzaniu stosuje się zasadniczo dwie podstawowe techniki: kontrolowaną elektrolizę prądową z uwzględnieniem jej różnych trybów oraz obecnie rozwijane procesy o kontrolowanym potencjale do zastosowań przemysłowych [55]. Ta ostatnia technika zapewnia lepsze powiązanie technik elektroanalizy z elektrolizą przemysłową. Problem relacji między tymi dwiema dziedzinami omówiono w pracy [H6]. Matematyczne modele procesu elektrodowego opublikowane do tej pory ogólnie opisują reakcję pojedynczego substratu, który poddaje się kolejno wieloelektronowej elektronizacji lub deelektronizacji (procesy wieloetapowe). W takim przypadku liczba równań różniczkowych wymaganych do modelowania jest określana przez liczbę indywiduów chemicznych zaangażowanych we wszystkie etapy procesu. Innymi słowy, procesy modelowania były stosowane tylko do układów jednoskładnikowych ulegających następnej redukcji. W praktyce spotykamy często systemy dwu- lub wieloskładnikowe i dlatego potrzebny jest tu odpowiedni model. Model elektroosadzania w układach wieloskładnikowych nie został dotąd opisany w literaturze. Główną przeszkodą w stworzeniu takiego modelu jest znacznie większa liczba równań różniczkowych cząstkowych konieczna do rozwiązania.

W pracy [H8], w celu opisu dwóch procesów współosadzania metali, zastosowano model dwupłatowy. Jednocześnie dla towarzyszącej temu adsorpcji przyjęto dla niej model BET oraz założono że adsorpcja obejmuje kilka złożonych zjawisk (zarodkowanie i wzrost krystalizacji).

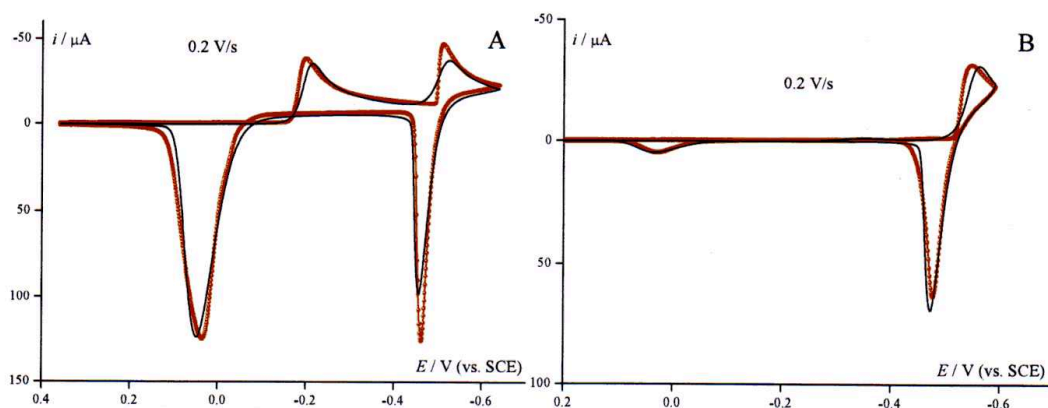
Dobrym przykładem do badania współosadzania metali jest bizmut i ołów, ze względu na ich szerokie zastosowanie w analizie strippingowej. Proces współosadzania nie

jest prostą sumą procesów realizowanych oddzielnie (nie spełnia zasady addytywności). Dlatego zastosowany model osadzania musi uwzględnić wzajemny wpływ obu kationów podczas procesu. To samo rozwiązanie może być użyteczne w modelowaniu procesów katalitycznych układów współosadzania innych metali (Rys. 8).



Rys. 8. Efekt katalityczny współosadzania Bi i Pb w funkcji stężenia jonów  $\text{Bi}^{3+}$  przy stałej szybkości polaryzacji. Położenie pików ołowiu zależy od stężenia  $\text{Bi}^{3+}$ .

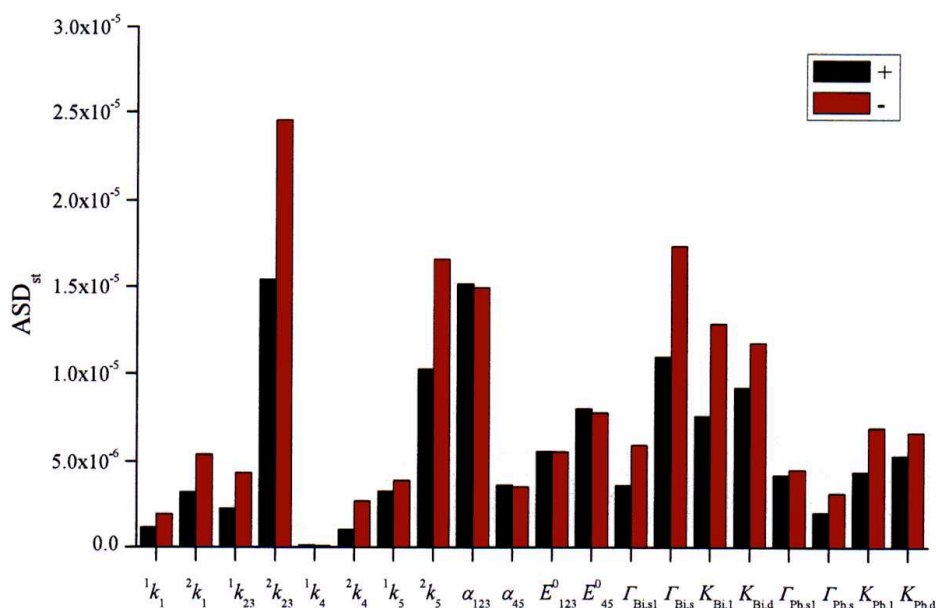
Stopień odwzorowania procesu przez model dwupłatowy pokazują zależności prądowe CV na Rys. 9. Wyniki wskazują, że dla współosadzania Pb/Bi całość procesu jest limitowana przez parametry kinetyczne osadzania bizmutu. Obecność Bi przyspiesza szybkość osadzania Pb o więcej niż 2 rzędy wielkości.



Rys. 9. Eksperymentalne krzywe CV (czerwone punkty) przy ustalonym stężeniu jonów  $\text{Pb}^{2+}$  (1 mM) oraz przy dwóch różnych stężeniach jonów  $\text{Bi}^{3+}$  1 mM (A) i 0,05 mM (B) w 0,5 M  $\text{KNO}_3$  (pH = 1) na elektrodzie GCE dla wybranej szybkości polaryzacji. Teoretyczne krzywe CV (czarna linia) obliczono na podstawie modelu.

Ze względu na złożoność procesu współosadzania zastosowano rozszerzoną metodę walidacji wyznaczonych parametrów kinetycznych oraz analizę, jak duży jest wpływ danego parametru na zależność prądową krzywej CV (Rys. 10).





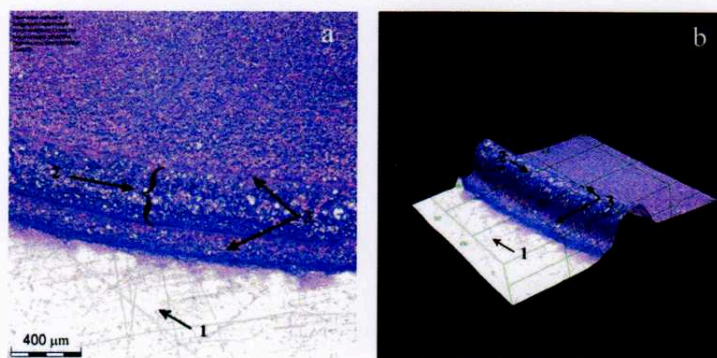
Rys. 10. Współosadzanie Bi i Pb. Wpływ zmiany określonych parametrów kinetycznych na parametr jakości dopasowania  $ASD_{st}$ . Większa wartość parametru  $ASD_{st}$  świadczy, że dany parametr kinetyczny ma większy wpływ w procesie osadzania [H8].

Przedstawione wyniki wskazują, że metoda CV i model dwupłytyowy są odpowiednie do opisu współosadzania dwóch metali i do wykrywania związanego z tym efektu katalitycznego. Można się spodziewać, że przedstawione ujęcie dwuskładnikowe może być stosowane do innych procesów współosadzania zarówno w aspekcie teoretycznym jak i praktycznym.

W kolejnych trzech pracach [H6,H7,H10], zdobytą wiedzę i doświadczenie uzyskane w badaniach elektroosadzania metali, wykorzystano do rozwiązania realnych problemów inżynierii elektrochemicznej tj. procesu elektrolizy w specyficznych, rygorystycznych warunkach [H6,H7] oraz otrzymywaniu powłok niklowych w środowisku buforu amoniakalnego, innym niż powszechnie stosowane [H10].

Rozwój czujników światłowodowych dla szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych jest przedmiotem zainteresowania wielu opracowań [56-59]. Płaska membrana z dołączonymi dwoma światłowodami szklanymi jest ważną częścią konstrukcji czujnika światłowodowego do pomiaru ciśnienia. Sygnał ciśnienia na płaskiej membranie pozwala na wykrywanie różnic ciśnień w szerokim zakresie. Problem mocowania włókna szklanego o średnicy 0,1 mm do miedzianej płyty o średnicy 10 mm i grubości 0,1 mm jest istotny w technice czujników optycznych. Wcześniejsze sposoby mocowania światłowodu

szklanego do płyty metalowej na ogół nie są wyraźnie omawiane w literaturze, a jedynie wymienione [59]. Materiał wiążący płytę i światłowód powinien być jak najbardziej zbliżony do materiału, z którego wykonana jest płyta. Dlatego też w celu uzyskania efektu analogicznego do spawania zastosowano osadzanie Cu w skali mikro. Problemy ułożenia włókien szklanych na płaskiej membranie oraz jej grubość zostały zbadane i zoptymalizowane w pracy [56]. W pracy [H6] rozwiązano problem przymocowania światłowodu do szklanej miedzianej płytki. Do tego celu użyto mikroelektrolizera o specjalnej konstrukcji. Poruszono i omówiono kwestię zależności między osadzaniem za pomocą elektrolizy stałoprądowej bez kontroli potencjału, a procesem realizowanym z wykorzystaniem technik woltamperometrii cyklicznej i chronopotencjometrii. Obraz mikroskopowy przytwierdzonego światłowodu przedstawia Rys. 11.



Rys. 11. Obraz mikroskopowy uzyskanego połączenia płyty miedzianej z włóknem szklanym. Obraz przedstawiony w postaci zdjęcia (a) oraz w formie obrazu 3D (b). Strzałki wskazują: (1) niepokryta powierzchnia płyty miedzianej, (2) włókno szklane pokryte Cu, (3) linia połączeń.

W pracy [H7] opracowano wieloetapową chemiczno-elektrochemiczną metodę metalizacji włókien światłowodowych miedzią i niklem bez etapu aktywacji palladem. Metoda obejmuje odtłuszczenie, trawienie, uczulanie, aktywację, metalizację chemiczną i metalizację elektrochemiczną. Włókno szklane jest narażone na liczne mikropęknięcia powierzchni, dlatego wymaga ochronnego pokrycia nakładanego często bezpośrednio po procesie jego wyciągania [60]. Pokrycia zewnętrzne są jednak niezbędne do ochrony włókna. Jednocześnie powłoka zewnętrzna może nadać włóknom takie cechy funkcjonalne, jak np. przewodność elektryczna i cieplna. Zewnętrzne, ochronne powłoki włókna szklanego można podzielić na powłoki nieorganiczne (w tym metalowe i tlenkowe), organiczne oraz hybrydowe [61]. Powłoki z metalu stosuje się wówczas, gdy włókno jest przeznaczone do pracy w warunkach agresywnego środowiska, temp. powyżej 350°C lub gdy włókno ma być

poddane działaniu sił mechanicznych. Włókna pokrywa się powłoką metalową bezpośrednio po wyciągnięciu z proformy poprzez powlekanie grawitacyjne, rozpylanie katodowe w próżni Ni, Mo, Cu, Ag, osadzanie plazmowe metali (np. Sn, W) lub w odrębnym procesie poprzez rozpylanie powłoki trójmetalowej Ti/Pt/Au oraz elektrochemiczne osadzanie metalu lub stopu (np. Ni/Au) [62]. W szeroko stosowanej technologii elektrochemicznej metalizacji włókien światłowodów nadal istotnym problemem jest stosowanie kosztownego palladu w procesie aktywacji powierzchni szkła. Zaprezentowana w pracy [H7] metoda, mimo swej wieloetapowości, jest tania, relatywnie prosta i nie wymaga skomplikowanej aparatury. Metoda daje powłoki o wysokiej jakości i może być traktowana jako konkurencyjna do metody powlekania w stopionej miedzi także ze względu na możliwość regulacji grubości nałożonej warstwy, zarówno miedzi, jak i innego dowolnego metalu.

Doświadczenie uzyskane z modelowania procesów osadzania wykorzystano również w pracy [H10], gdzie zoptymalizowano elektroosadzanie niklu na stali i miedzi z alkalicznych roztworów buforu  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Elektroosadzanie niklu jest bardzo ważnym procesem ze względu na jego szerokie zastosowanie praktyczne do celów technicznych, ochronnych i dekoracyjnych. Ogólnie rzecz biorąc, klasyczne kąpiele kwaśne typu Watt o pH: 4,7-5, opisane w wielu opracowaniach [63-67], stosowane są zarówno do jasnego, pół-jasnego, jak i matowego niklowania galwanicznego. Możemy również odnaleźć szereg prac opisujących współosadzanie Ni i Co [68,69]. Zalety kąpiele kwaśnych typu Wattsa prawdopodobnie doprowadziły do sytuacji, w której rzadko poszukuje się alternatywy. Ich problemem jest wydzielanie wodoru i związany z tym spadek wydajności prądowej i uwodornienia powierzchni metalu [70]. Niemniej jednak, próby zastosowania lekko alkalicznych roztworów są opisane w literaturze, a ograniczenie wydzielania wodoru zostało tam podniesione jako zaleta. W przeciwieństwie do kąpiele kwaśnych, zastosowanie kąpiele alkalicznych było przedmiotem zainteresowania bardzo niewielu opracowań dotyczących osadzania Ni [71-73]. Praca [71] koncentruje się na uzyskaniu czarnego niklu. Badania w pracy [72] obejmują galwaniczne pokrywanie niklem w roztworze zawierającym amoniak i chlorki bez jonów siarczanowych. Nie badano jakości powłok i ich użyteczności, skupiono się na osiągnięciu wysokiej sprawności prądowej. W pracy [73] skoncentrowano się na badaniu mechanizmu realizowanego na elektrodzie z węgla szklatego metodą CV, a nie na otrzymywaniu powłok niklowych. Obecnie nie ma kompletnych danych pozwalających na ocenę możliwości zastosowania przemysłowego roztworów łagodnie alkalicznych. Dlatego w niniejszej pracy,

dokonano oceny przydatności procesu osadzania niklu z amoniakalnych roztworów alkalicznych. Badania wykonano za pomocą cyklicznej voltamperometrii, chronopotencjometrii, chronoamperometrii, a także mikroskopu optyczno-cyfrowego, optycznej spektroskopii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym (GD-OES), XRF, SEM-EDS. Celem było uzyskanie powłok Ni i optymalizacja takich parametrów procesu jak: skład elektrolitu, pH, temperatura, parametry prądowe i potencjałowe procesu. Omówiono rolę wydzielenia wodoru w tym procesie. Stwierdzono, że niewielka ilość Co katalizuje proces osadzania Ni oraz poprawia jakość i kolor powłoki. Wykazano również, że dla techniki osadzania prądem stałym szerokość ustalającego się samorzutnie zakresu potencjałów, ujawniona na samym początku procesu przez krzywe chronopotencjometryczne  $E=f(t)$ , jest związana z jakością powłoki (Rys. 12). Ta zależność to wynik ilościowy i jednocześnie odpowiednik pętli w technice CV. Pozwala on na analizę i interpretację ilościowej zmiany potencjału w trakcie osadzania powłoki niklowej. Jej odnotowanie wynika z doświadczenia uzyskanego we wcześniejszych badaniach elektroosadzania metali i wprowadza dodatkowy parametr pozwalający na ściślejszą optymalizację warunków osadzania.

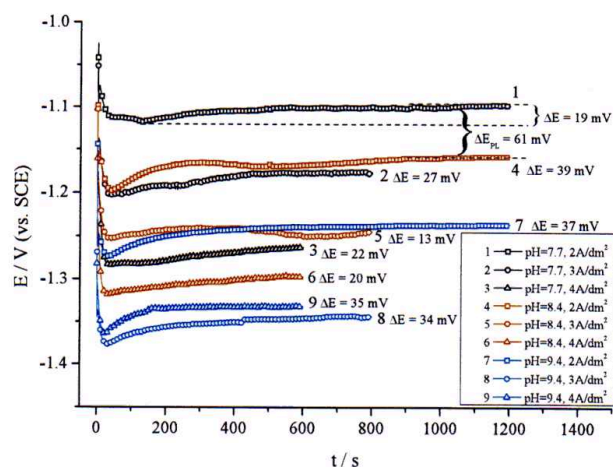
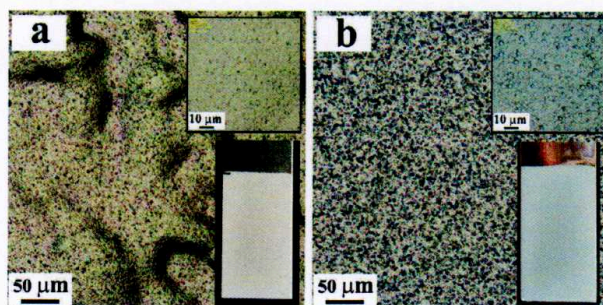


Fig. 12. Elektroosadzanie niklu z roztworów alkalicznych techniką chronopotencjometryczną przy różnych gęstościach prądu: 2, 3, 4 A/dm<sup>2</sup> i przy trzech zastosowanych wartościach pH: 7,7; 8,4; 9,4. Obszary odpowiadające gładkiej powłoce Ni odpowiadają zakresowi potencjału -1,23 ÷ -1,3V.

Optymalne warunki dla nakładania niklu w roztworze alkalicznym amoniaku to: temperatura 40°C, potencjał od -1,23 do -1,30 V, gęstość prądu 3-4 A/dm<sup>2</sup> (Rys. 13). Niewielki dodatek jonów kobaltu katalizuje osadzanie się niklu i poprawia jakość procesu osadzania. Nawet w łagodnie zasadowym roztworze amoniaku, występuje reakcja

wydzielania wodoru spowodowana przez efekt katalityczny niklu. Ponadto, zauważalny wkład (do 5%) procesu wydzielania wodoru jest niezbędny do uzyskania dobrej jakości powłoki. W alkalicznym roztworze amoniaku, niewielka ilość jonów kobaltu poprawia jakość i kolor powłoki (znika żółtawy połysk) niezależnie od zastosowanej techniki osadzania. Dlatego, przy możliwym zastosowaniu, należy rozważyć zastosowanie współosadzania niklu z niewielką ilością kobaltu.



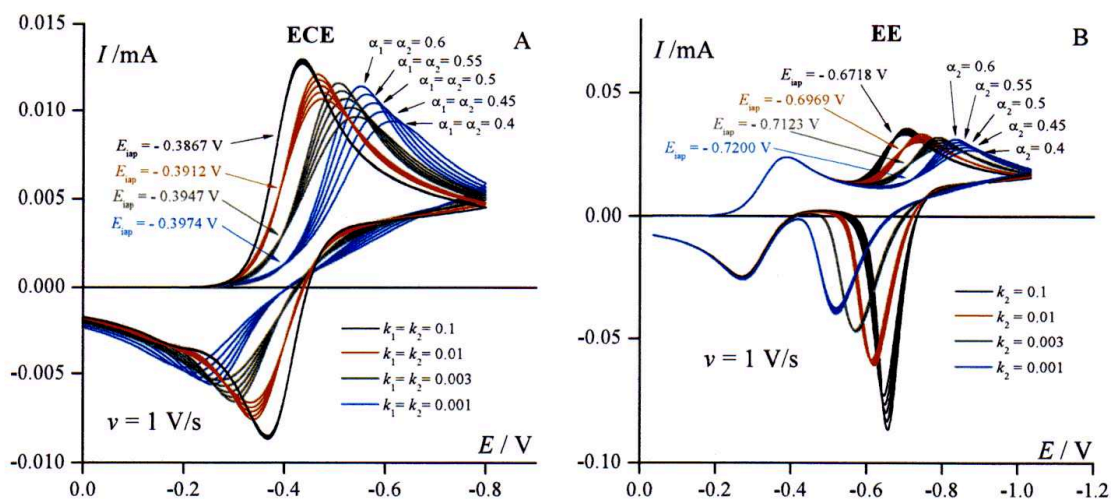
Rys. 13. Porównanie osadzania się Ni na stali (a) i miedzi (b) przy pH = 8,4, prąd 3 A/dm<sup>2</sup>.

Kolejna praca [H9] wnosi istotny wkład i poszerza wiedzę z obszaru występowania punktów izopotencjałowych zaobserwowanych podczas elektroosadzania metali. W cytowanej pracy [H9] stwierdzono, że zdefiniowane zmiany właściwości elektrody podczas osadzania metali, a następnie ich modelowanie matematycznie wyjaśnia nie tylko tworzenie się „pętli” na krzywych CV, ale także może prowadzić do występowania punktów izopotencjałowych. Występowanie punktów przecięcia (izopunktów) dla uporządkowanych zestawów odpowiedzi prądowo-potencjałowych zostało opisane przez wielu autorów [74-81], a problem ten jest nadal obecny w literaturze [82-84]. Punkty te znane są jako punkty izopotencjałowe (*ipp*). W literaturze przedstawiono zarówno eksperymentalne [74,79], jak i teoretyczne [78,80] przykłady *ipp*. Obraz *ipp* jest analogiem punktów izosbestycznych, znanych w spektroskopii absorpcyjnej. Punkty izopotencjałowe pojawiają się jako efekt eksperymentów wieloskanowych prądowo-potencjałowych (wielocykliczne cyklowoltamperogramy), w których oddziałują ze sobą co najmniej dwa elektrochemiczne indywidua, a ich stężenia znajdują się w równowadze dynamicznej, w zależności od kolejnych skanów. Do zaobserwowania *ipp* warunkiem decydującym jest odpowiedni mechanizm procesu ale także odpowiednie wartości parametrów kinetyczne. Punkty izopotencjałowe powstają, gdy suma stężeń czynnika reagującego i produktu pozostaje stała, podczas gdy stężenia poszczególnych składników zmieniają się od skanowania do

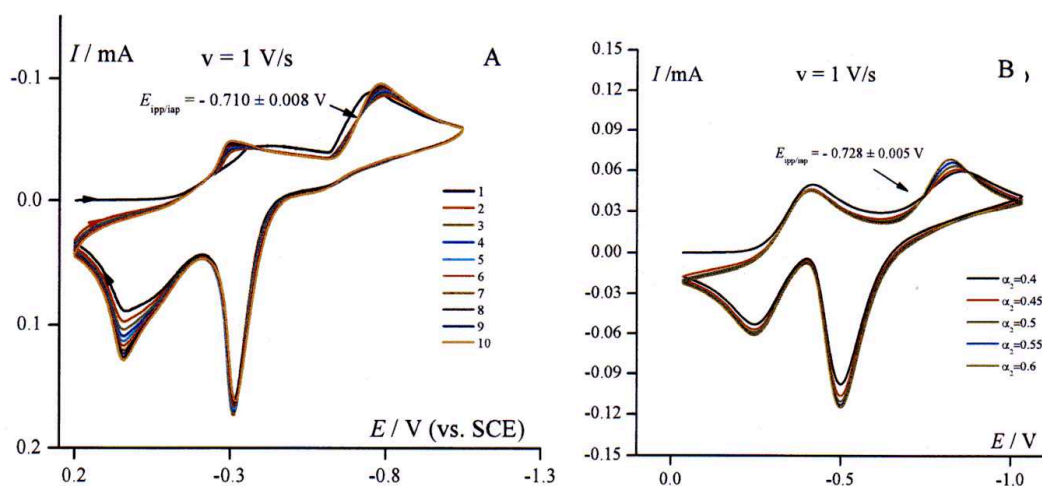
skanowania [79]. Aby wykryć eksperymentalne *ipp*, stosuje się metody CV i SWV [81]. Aby zaobserwować występowanie *ipp* teoretycznego, potrzebny jest odpowiedni model matematyczny odpowiedniego procesu elektrodowego z odpowiednimi parametrami kinetycznymi [78]. W wcześniejszej pracy [85] pokazano, że włączenie zmienności elementarnego współczynnika przejścia  $\alpha$  do matematycznego modelu E, EC, ECE, ECEC, ECEC, ECEC–ECE i ECEC–EC prowadzi do stworzenia serii cyklicznych krzywych voltamperometrii z punktem przecięcia nazwanym punktem izoalfowym (*iap*). Eksperymentalne dowody kategorii izopunktów potwierdził dotychczas jedynie przykład elektroredukcji pary  $Zn^{2+}/Zn^0$  [85] oraz proces wydzielania się wodoru na cienkiej warstwie Pd [H2] ujawniony we współrzędnych  $i/v^{1/2} = f(E)$ . Zjawisko punktów typu *iap* ma istotne znaczenie dla lepszego opisu zachowania się elektrod stałych i modyfikowanych w kinetyce elektrochemicznej.

W pracy [H9] dokonano ogólnej klasyfikacji dotychczas znanych izopunktów w elektrochemii, włączono profile stężeniowe do interpretacji punktów izopotencjałowych co stanowi istotne novum, wykazano, że *iap* wynika z modyfikacji elektrod w układach nieorganiczny jon/obojętny organiczny adsorbat. Ponadto, rozpoznano mieszane punkty *ipp/iap* wśród odpowiedzi eksperymentalnych i potwierdzono je teoretycznie, porównano teoretyczne i eksperymentalne *iap* oraz mieszane *ipp/iap* wygenerowane dla mechanizmu modelu EE oraz zaprezentowano izopunkty *ipp*, *iap* i mieszane *ipp/iap* wygenerowane dla mechanizmu ECE.

Na Rys. 14 przedstawiono teoretyczne przykłady występowania punktów izoalfowych. Na Rys. 15 podano przykład punktów izopotencjałowych mieszanych dla danych eksperymentalnych (A) i teoretycznie otrzymanych dla elektroredukcji jonów  $Cu^{2+}$  na podstawie modelu i odpowiednich parametrów kinetycznych (B).



Rys. 14. Wpływ równoczesnej zmiany  $k$  i  $\alpha$  na pojawienie się punktów izoalfa.



Rys. 15. Zestaw dziesięciu kolejnych eksperymentalnych zależnych od siebie skanów CV dla elektroredukcji 10 mM Cu<sup>2+</sup> / 1M NH<sub>4</sub>Cl, 1M NH<sub>4</sub>OH roztworu wodnego na elektrodzie GCE w obecności 10 mM 1,3-dimetylo-2-tiomocznika (A). Seria krzywych teoretycznych CV (B).

Włączenie profili stężeń indywidualnych chemicznych biorących udział w wystąpieniu zjawisk izopunktów dostarcza nowego narzędzia do ich lepszej interpretacji i zrozumienia. Punkty  $iap$  mogą być generowane eksperymentalnie poprzez wprowadzenie nieaktywnego adsorbentu organicznego lub modyfikacji elektrody i wyjaśnione jako zmiana właściwości elektronicznych powierzchni elektrody lub elementarnej wartości  $\alpha$ . Występowanie punktu  $iap$  przy stałym początkowym stężeniu indywidualnych wskazuje, że w układzie elektrochemicznym ma miejsce zmienność  $da/dE$  lub  $\Delta\alpha/\Delta E$  i/lub modyfikacja właściwości elektrody. Punkt  $iap$  może być przydatny jako element opisujący właściwości elektrod

stałych i cienkich warstw dominujących zarówno w elektrochemii teoretycznej, jak i stosowanej.

### **Podsumowanie - elementy nowości naukowych**

Zaprezentowane wyniki badań zostały zamieszczone w szeregu publikacji ukierunkowanych na stworzenie i zastosowanie modelu matematycznego zdolnego opisać wszystkie charakterystyczne zjawiska obserwowane podczas elektrolitycznego osadzania metali. Za znaczące osiągnięcie uważam znalezienie i zastosowanie do układów eksperymentalnych matematycznego modelu nazwanego dwupłatowym. Pozwala on na poprawny opis elektrochemicznych przebiegów CV zawierających charakterystyczną pętlę histerezy. Zjawisko to wykazuje bezpośrednie połączenie z początkowym etapem procesu galwanicznego osadzania metali i może mieć istotny wkład w dziedzinę inżynierii elektrochemicznej.

Jednym z głównych wyróżników realizowanych przeze mnie badań nad mechanizmami towarzyszącymi procesowi osadzania metalu, a szczególnie mieszaniny metali, czyli współosadzania, jest możliwość wykorzystania tej wiedzy w procesach elektrochemicznego otrzymywania powłok zbudowanych z stopów dwóch i więcej metali. Uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej i wnoszą istotny wkład w obszar elektrochemii stosowanej czyli inżynierii elektrochemicznej.

Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć można m. in.:

- opracowanie modelu opisującego elektroosadzanie/elektroroztworzenie metali;
- optymalizację i przetestowanie modelu na różnorodnych układach eksperymentalnych;
- rozszerzenie i zastosowanie modelu dwupłatowego do opisu współosadzania mieszaniny kationów;
- możliwość zastosowania modelu w analizie śladowej takich pierwiastków jak ołów i kadm gdzie stosuje się bizmut jako metal pomocniczy;
- lepsze poznanie procesu osadzania metali co umożliwi zastosowanie i kontrolowanie elektrolizy w bardziej wymagających warunkach np. elektroliza w mikro skali;
- udany opis matematyczny jednego z ważniejszych procesów elektrodowych jakim jest redukcja/utlenianie/sorpcja/desorpcja wodoru na cienkich powłokach metalicznych;
- wykazanie istnienia izo-punktów typu *ipp* oraz *iap* w procesach związanych z elektroosadzaniem metali i tworzeniem cienkich warstw adsorpcyjnych.



Podjęta przez mnie tematyka badawcza, obejmująca jednocześnie badanie eksperymentalne i modelowanie procesów elektrodowych, jest istotna zarówno dla teorii jak i dla praktyki. Wiedza i technologia dotycząca osadzania metali jest jedną z najlepiej ugruntowanych eksperymentalnie zagadnień w elektrochemii. Połączenie tej wiedzy z modelowaniem stanowi nowy wkład w technologię chemiczną obejmującą elektrochemię stosowaną. Należy podkreślić, że aktualnie, w obszarze elektrochemii określenie "elektrochemia stosowana" zastępuje się przez określenie "inżynieria elektrochemiczna" czego dobrym przykładami są książki: W.C. Mantel "Electrochemical Engineering" (4-th Edition, 1960), A. Ciszewski "Podstawy inżynierii elektrochemicznej" (Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2004) oraz T.F. Fuller, J.N. Harb „Electrochemical Engineering” (J. Wiley & Sons, Inc., 2018).

#### **5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych**

W roku 1995 rozpocząłem studia dzienne magisterskie na kierunku Technologia Chemiczna (specjalność „Synteza Organiczna”) na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W roku 2000 uzyskałem tytuł magistra inżyniera broniąc pracę pt. „Badanie metodą woltamperometrii i modelowanie niektórych następczych procesów przeniesienia ładunku”, której opiekunem był dr inż. Przemysław Sanecki. Od 1 października 2000r. rozpocząłem pracę jako asystent w Katedrze Chemii Ogólnej i Elektrochemii Politechniki Rzeszowskiej, prowadząc badania nad mechanizmami reakcji elektrodowych związków organicznych i ich modelowaniem. W tym okresie uczestniczyłem w realizacji projektu badawczego pt. "Modelowanie złożonych procesów elektrodowych i zmienność współczynnika przejścia ładunku", realizowany w latach 2004-2006. Udział pozwolił mi na poszerzenie wiedzy na temat modelowania procesów elektrodowych. Pracę doktorską zatytułowaną „Analiza problemów kinetyki elektrodowej z zastosowaniem modelowania matematycznego" obroniłem 21 grudnia 2007r. Promotorem pracy był dr hab. inż. Przemysław Sanecki.

W dziedzinie modelowania procesów chemicznych od samego początku mojej pracy w Politechnice Rzeszowskiej współpracowaliśmy z Profesorem dr hab. inż. Krzysztofem Kaczmarskim z Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej autorem programu *ESTYM\_PDE*. Dodatkowo, w celu zapoznania się z dostępnymi programami do modelowania procesów elektrodowych współpracowałem z dr hab. inż. Lesławem Bieniaszem z Politechniki

Krakowskiej autorem programu *ELSIM*. Ze względu na potrzebę porównania wyników obliczeń stosowanego programu *ESTYM\_PDE* z programem *DIGSIM* współpracowałem z profesorem dr hab. Janem Małyszko z Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Warto odnotować także wspólną publikację z prof. Christianem Amatore, znanym w świecie przedstawicielem francuskiej szkoły elektrochemii [88].

W rozprawie doktorskiej opracowano modele matematyczne najistotniejszych dla elektrochemii mechanizmów przechodząc stopniowo od najprostszych (E) do najbardziej skomplikowanych (ECE-ECE/EE-EE oraz EC(C)E-EC(C)E) i zastosowano je do odpowiednich danych eksperymentalnych. Dla wybranych mechanizmów przeprowadzono także obszerne badania na samych modelach. Bazując na modelu mechanizmu ECE, zauważono i rozwiązano ważne, rzadko poruszane w literaturze problemy: 1) ściśle zdefiniowano parametry elementarne i ogólne i dokonano ich porównania, 2) podano oryginalne i całościowe ujęcie mechanizmu stopniowego i jednoczesnego [86,87], 3) dokonano oceny dokładności (walidacja) wyznaczanych parametrów kinetycznych dla sekwencji ECE [88], 4) pokazano złożoność procesów elektrodowych wynikającą z następczej redukcji, z redukcji mieszaniny wieloskładnikowej, z zależności tych dwóch sposobów redukcji [89]. Ponadto opracowano istotny i w pełni oryginalny opis modelowy elektroredukcji kationów metali na elektrodzie rtęciowej i przetestowano go na przykładzie jonów cynkowych. Opis dyfuzji metalu w Hg został włączony do modelu EE tworząc ogólne i całościowe ujęcie mechanizmu redukcji kationów. W opracowanym modelu EE || Hg(Me), wytworzony metal wnika do fazy rtęciowej stanowiącej ograniczony obszar dyfuzji. Model pozwala na uzyskanie profili stężeniowych w fazie roztworu i w fazie rtęci trzech indywidualnych chemicznych zaangażowanych w proces. Model może być wykorzystany do opisu innych układów dwufazowych, gdzie wytworzony w redukcji produkt wnika do wnętrza elektrody [90].

W ramach rozprawy przebadano i przeprowadzono modelowanie jednego z najbardziej złożonych mechanizmów tj. ECE-ECE/EE-EE, nieopisanego dotąd w literaturze. Eksperymenty obejmowały badanie difluorku 1,4-benzenodisulfonylu oraz difluorku 1,4-naftalenodisulfonylu, a także powstających w procesie anionorodników [91]. Przebadano i wykonano modelowanie mechanizmu EC(C)E na przykładzie monojodków alkilowych oraz EC(C)E-EC(C)E na przykładzie diiodometanu. Jeden z wariantów modelu uwzględnia zmienność współczynnika przejścia  $\alpha$  od potencjału [92]. Przebadano problem redukcji następczej dwu identycznych grup funkcyjnych w difluorku 1,3-benzenodisulfonylu

z zastosowaniem modelu ECE-ECE [93]. Dokonano klasyfikacji i przebadano możliwe przypadki występowania zmienności  $\alpha$  w kinetyce elektrochemicznej. Zmienność współczynnika przejścia wprowadzono do modeli poprzez parametr  $\partial\alpha/\partial E$  lub *poprzez różne wartości  $\alpha$* , a następnie zweryfikowano eksperymentalnie przy użyciu specjalnie dobranych procesów elektrodowych [93].

Nowym zjawiskiem uzyskanym w ramach badań objętych rozprawą było odkrycie teoretyczne i pierwsze potwierdzenie doświadczalne szczególnego punktu nazwanego punktem izoalfa, tj. takiego gdzie natężenie prądu w odpowiedzi CV nie zależy od wartości  $\alpha$  lub parametru  $\partial\alpha/\partial E$ . Uzyskany rezultat dotyczący punktu izoalfa, może mieć znaczenie w elektrochemii elektrod stałych przy ocenie ich właściwości [85].

Po obronie pracy doktorskiej w latach 2008-2009 uczestniczyłem w projekcie badawczym finansowanym przez Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: *"Modelowanie matematyczne i badanie procesu elektrochemicznego osadzania/roztwarzania wybranych metali oraz sorpcji/desorpcji wodoru"*, który zdecydował o moich dalszych zainteresowaniach naukowych.

Książka zatytułowana „Recent Trend in Electrochemical Science and Technology” [94] obejmuje opisy systemów elektrochemicznych, przetwarzanie nowych materiałów i mechanizmy istotne dla ich funkcjonowania. Rozdział trzeci zatytułowany „Mathematical Modeling of Electrode Processes – Potential Dependent Transfer Coefficient in Electrochemical Kinetics”, P. Sanecki, P. Skitał zawiera opis modelowania matematycznego wraz z przykładami eksperymentalnymi dla szerokiego spektrum mechanizmów elektrochemiczno-chemicznych. Związek pomiędzy wynikami badań doświadczalnych, a modelowaniem procesów elektrodowych może być inspiracją do otrzymania nowych wyników oraz głębszego zrozumienia charakteru procesów elektrochemicznych i ich opisu kinetycznego. Czasami eksperyment jest poprzedzony teorią, czasami jest odwrotnie. Aby uniknąć nadinterpretacji zjawisk, niejasności, a nawet błędów, jest wymagany odpowiedni sposób walidacji uzyskanych wyników. Analiza złożonych, wieloelektronowych procesów elektrodowych z udziałem etapów chemicznych dostarcza odpowiednich przykładów.

Kolejna książka "Developments in Electrochemistry" [95] przedstawia aktualne zagadnienia i rozwój metod elektrochemicznych, materiałów i ich zastosowań. W rozdziale drugim pt.: „Quantitative Separation of an Adsorption Effect in Form of Defined Current Probabilistic Responses for Catalyzed/Inhibited Electrode Processes” P. Skitał, P. Sanecki,

zapropozowano oryginalne podejście, które ujawnia różnicę pomiędzy reakcjami elektrochemicznymi rejestrowanymi w obecności i nieobecności elektrodowo nieaktywnego organicznego adsorbentu (tj. katalizatora/inhibitora), zwanego probabilistyczną odpowiedzią prądową (CPR). Informacje zawarte w zniekształconych przez adsorpcję krzywych odpowiedzi elektrochemicznej, nie są łatwe do ilościowej interpretacji. Dotychczas porównanie dwóch układów: bez adsorbentu i z adsorbentem realizowano poprzez ustawienie ich na jednym wykresie lub, bardzo rzadko, poprzez podział odpowiednich prądów Faraday'owskich. Żaden z tych sposobów nie dawał jednak możliwości ilościowego oddzielenia i wizualizacji prądu odpowiedzialnego za adsorpcję od prądu regularnej redukcji. Podejście CPR daje możliwość uzasadnionej analizy reakcji elektrochemicznych zniekształconych przez adsorpcję, w sytuacji, gdy nie można zastosować zwykłego matematycznego opisu kinetycznego. Podejście to jest metodą kompletną, rozumiejącą a efekt adsorpcji o zdefiniowanym kształcie zostaje wyizolowany z regularnego prądu redukcji. Krzywe w kształcie dzwonu CPR można uznać za ilościową charakterystykę adsorpcji elektro-aktywnego adsorbentu organicznego. Piki CPR opisujące zjawisko adsorpcji są bardzo podobne do krzywych typu Gaussa uzyskiwanych za pomocą chromatografii.

Za badania naukowe otrzymałem sześciokrotnie nagrodę Rektora Politechniki Rzeszowskiej w 2007 r. (nagroda zespołowa III stopnia), w 2008 r. (nagroda indywidualna III stopnia), w 2008 r. (nagroda zespołowa III stopnia), w 2011 r. (nagroda zespołowa III stopnia), w 2016 r. (nagroda zespołowa III stopnia) i w 2017 r. (nagroda zespołowa III stopnia).

W latach 2009-2019 byłem opiekunem 19 inżynierskich i 15 magisterskich prac dyplomowych realizowanych przez studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej z zakresu badań kinetyki elektrochemicznej oraz elektroanalizy.

Przygotowałem i prowadziłem następujące rodzaje zajęć dydaktycznych:

#### Wykłady

- 1) „*Bezpieczeństwo chemiczne*”, II rok studiów stacjonarnych i niestacjonarnych I stopnia, kierunek Bezpieczeństwo Wewnętrzne
- 2) „*Materiałoznawstwo i ochrona przed korozją*”, II rok studiów stacjonarnych II stopnia, kierunek Technologia Chemiczna

3) „Materiały niebezpieczne i zagrożenia chemiczne”, II rok studiów stacjonarnych i niestacjonarnych I stopnia, kierunek Bezpieczeństwo Wewnętrzne

Zajęcia ćwiczeniowe i laboratoryjne dla studentów kierunku:

- *Technologia chemiczna:*
  1. Ekologiczne i etyczne problemy produkcji chemicznej
  2. Komputerowa grafika inżynierska (CAD)
  3. Materiałoznawstwo chemiczne i korozja
  4. Materiałoznawstwo i ochrona przed korozją
  5. Metody elektrochemiczne w badaniach reakcji organicznych
  6. Ochrona środowiska w technologii chemicznej
  7. Podstawy ekologii i chemii środowiska
  8. Technologia elektrosyntezy organicznej
  9. Technologie informacyjne II
  10. Wybrane pakiety oprogramowania użytkowego
  11. Zagrożenia ekologiczne i bezpieczeństwo pracy
- *Biotechnologia*
  1. Biotechnologia ochrony środowiska
  2. Chemia ogólna
  3. Chemia ogólna i nieorganiczna
  4. Chemia analityczna
  5. Grafika inżynierska
  6. Komputerowa grafika inżynierska (CAD)
- *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*
  1. Materiały konstrukcyjne i ochrona przed korozją
- *Inżynieria Materiałowa*
  1. Ekologiczne i etyczne problemy produkcji chemicznej
  2. Matematyka. Rachunek operatorowy
  3. Ochrona środowiska
- *Bezpieczeństwo Wewnętrzne*
  1. Bezpieczeństwo chemiczne
  2. Materiały niebezpieczne i zagrożenia chemiczne
- *Mechanika i Budowa Maszyn*
  1. Chemia
- *Inżynieria Środowiska*
  1. Chemia
- *Biologia (Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie)*
  1. Chemia ogólna i analityczna

Moja działalność w zakresie popularyzacji nauki obejmuje m.in. współautorstwo pięciu artykułów zamieszczonych w czasopiśmie „Chemia w Szkole” [96-100] oraz jednego w „Przeglądzie Komunalnym” [101]. Zagadnienia tam omawiane są związane z bieżącymi problemami ogólnie pojętej ekologii, chemii środowiska oraz zdrowiem człowieka. Są rezultatem wieloletniego prowadzenia przedmiotów ekologicznych.

Z obszaru przenikających się dziedzin chemii, ekologii i agrochemii jestem współautorem przyznanego i sprzedanego patentu [102].

W rezultacie działalności w obszarze elektrochemii i jej praktycznego zastosowania, uczestniczyłem w realizacji pięciu ekspertyz na rzecz przedsiębiorstw. W wyniku badań zleconych przez jedną z firm powstała publikacja w czasopiśmie „Ochrona Przed Korozją” [103] dotycząca badania anod magnezowych.

W ramach corocznie organizowanych przez Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej seminariów „Wybrane problemy chemii” od wielu lat prowadzę zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich nt. „Reakcje utleniania-redukcji (elektronacji-deelektronacji) w warunkach homo- i heterogennych” oraz „Właściwości metali o dużym stopniu rozdrobnienia”.

**Podsumowując, mój dorobek naukowy obejmuje:**

- 20 artykułów w czasopismach z *Impact Factor* (w tym 7 przed doktoratem);
- sumaryczny IF z roku wydania: 42,066;
- liczba cytowań publikacji (bez autocytowań) według bazy Web of Science: 60;
- indeks Hirscha według bazy Web of Science: 8;
- rozdziały w monografiach naukowych: 5;
- artykuły w czasopismach o zasięgu krajowym bez *impact Factor*: 7;
- prezentacje na konferencjach naukowych: 9;
- patenty: 1.

**Literatura**

1. K.Z. Brainina, R.P. Lesunova, *Zh. Anal. Khim.* 29 (1974) 1302–1308.
2. K.Z. Brainina, M.B. Vydrevich, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 1–28.
3. F.G. Chevallier, A. Goodwin, C.E. Banks, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 857–864.
4. M.T. Mouhandess, F. Chassagneux, O. Vittori, A. Accary, R.M. Reeves, *J. Electroanal. Chem.* 181 (1984) 93–105.
5. M.T. Mouhandess, F. Chassagneux, B. Durand, Z.Z. Sharara, O. Vittori, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3289–3299.
6. T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67 (2002) 163–208.
7. S.E. Ward-Jones, F.G. Chevallier, Ch.A. Paddon, R.G. Compton, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4110–4119.
8. S.E. Ward-Jones, S.H. Zheng, C.A. Jeffrey, S. Seretis, S. Morin, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 616 (2008) 38–44.
9. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1985, str. 211.
10. D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Jr. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, Wiley Interscience, New York, 1995, str. 77–78.
11. E. Matson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1586.
12. B.E. Conway, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* 3 (1961) 340.
13. V.V. Losev, L.E. Sribnyi, A.I. Molodov, *Elektrokhimiya* 2 (1966) 1431.
14. D.S. Polcyn, I. Shain, *Anal. Chem.* 38 (1966) 370.
15. S. Krzewska, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3531.
16. A.I. Danilov, E.B. Molodkina, A.A. Baitov, I.V. Pobelov, Y.M. Polukarov, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 743.
17. B.Ya. Pirogov, A.G. Zelinsky, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3283.
18. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2901.
19. B. Im, S. Kim, *Electrochim. Acta* 130 (2014) 52.
20. M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.), *Modern electroplating*, fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
21. G. Staikov, Editor, *Electrocrystallization in Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007.
22. T.R. Soreta, J. Strutwolf, C.K. O'Sullivan, *Langmuir* 23 (2007) 10823–10830.
23. H. Scholl, T. Błaszczuk, A. Leniart, K. Polanki, *J. Solid State Elektrochem.* 8 (2004) 308–315.
24. C. Milhano, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 24–30.
25. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, J. Czaplą, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 190–195.
26. V.I. Kravtsov, T.G. Nikiforova, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 972–980.
27. Ch.R.K. Rao, D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 613–631.
28. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 2489–2522.
29. J.O'M. Bockris, *Energy: The Solar-Hydrogen Alternative*, Halsted Press, New York, 1975.
30. J.O'M. Bockris, *Electrons, Interfaces and Societies in the 21st Century* (In: *Electrochemistry in Transition, From the 20<sup>th</sup> to the 21<sup>st</sup> Century*, Eds: O. J. Murphy, S. Srinivasan, B.E Conway), Plenum Press, New York, Chapter 17. 1992.
31. M.D. Mat, K. Aldas, O.J. Ilegbusi, *Int. J. Hydrog. Energy* 29 (2004) 1015.
32. A. Kemal, *Appl. Math. Comput.* 154 (2004) 507.
33. A.A. Shah, H.A. Al-Fetlawi, F.C. Walsh, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1125–1139.
34. S. Szpak, C.J. Gabriel, J.J. Smith, R.J. Nowak, *Electroanal. Chem.*, 309 (1991) 273.
35. S. Szpak, P.A. Mosier-Boss, C.J. Gabriel, J.J. Smith, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 275.
36. B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* 357 (1993) 47.
37. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Electroanal. Chem.* 492 (2000) 128.
38. M. Grdeń, A. Piaścik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 35.
39. C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 133.
40. A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, H. Siwek, S. Obrębowski, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 9 (2006) 419.
41. H. Yoshitake, Go Muto, Ken-ichiro Ota, *J. Electroanal. Chem.* 401 (1996) 81.
42. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Polish J. Chem.* 81 (2007) 847.
43. K. Žužek Rožman, A. Krause, K. Leistner, S. Fähler, L. Schultz, H. Schlörb, *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 116–121.
44. D. Liang, G. Zangari, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10567–10574.

45. T. Osaka, M. Datta, Y. Shacham-Diamand (Eds.), *Electrochemical Nanotechnologies*, Springer, 2010.
46. J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218-3222.
47. R. Pauliukaitė, C.M.A. Brett, *Electroanalysis* 17 (2005) 1354-1359.
48. A. Economou, *Trac-Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 334-340.
49. J. Saturno, D. Valera, H. Carrero, L. Fernández, *Sens. Actuator B-Chem.* 159 (2011) 92-96.
50. J. Wang, Z. Dong, J. Huang, J. Li, X. Jin, J. Niu, J. Sun, J. Jin, J. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 128-132.
51. C. Milhano, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 24-30.
52. M. Allemand, M. H. Martin, D. Reyter, L. Roué, D. Guay, C. Andrei, G.A. Botton, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7397-7403.
53. L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaevs'kaya, O.G. Purov'skaya, T.V. Byk, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 234-239.
54. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, D.M. Dražić, S. Zec, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4101-4112.
55. P. łoż, A. łużomska, S. Kowalska, M. Kwartnik, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) D593-D599.
56. M. Di Giovanni, *Flat and corrugated diaphragm design handbook*. New York, Marcel Dekker, Inc., 1982, pp. 130-155.
57. T. Yoshino, K. Kurosawa, K. Itoh, T. Ose, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 18 (1982) 1624 - 1633.
58. K.T.V. Grattan, B.T. Meggitt (Editors), *Optical Fiber Sensor Technology*, Chapman and Hall, 1995.
59. V.G.M. Annamdas, *Int. J. of Mater. Eng.* 1 (2011) 1-16.
60. M. Szustakowski, *Elementy techniki światłowodowej*, WNT, Warszawa 1992.
61. K. Schuster, J. Kobelke, K. Rose, M. Helbig, M. Zoheidi, A. Heinze, *Mat. SPIE 7598, Optical Components and Materials VII, 75980H*, 2010.
62. A. Méndez, T.F. Morse (Editors), *Specialty optical fibers handbook*, Academic Press Elsevier, 2007, 491-512.
63. J. Yeager, J.P. Cels, E. Yeager, F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 328-336.
64. I. Epelboin, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1577-1582.
65. C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 1025-1032.
66. W.C. XU, P.Q. DAI, X.L. WU, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 591-596.
67. I. Rose, C. Whittington, *Nickel Plating Handbook*. Nickel Institute, 2014.
68. J. Vazquez-Arenas, M. Pritzker, *Electrochim. Acta* 66 (2012) 139-150.
69. Liu XUEWU, Xu YUNHUA, Qu YI, Sun LILONG, *Integrated Ferroelectrics* 152 (2014) 144-151.
70. D.R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 908-915.
71. Guo-qu ZHENG, Li-feng ZHENG, Hua-zhen CAO, Zhi-feng GAO, Si-yu NI, Jiu-yuan ZHANG., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 13 (2003) 217-220.
72. Guo-qu ZHENG, Li-feng ZHENG, Hua-zhen CAO, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 15 (2005) 165-170.
73. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2678-2690.
74. D.F. Untereker, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1009-1020.
75. H.D. Abruna, J.L. Walsh, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1481-1486.
76. J.G. Gaudiello, T.C. Wright, R.A. Jones, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 888-897.
77. M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F.A. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 25 (1986) 1021-1023.
78. A. Fitch, G.J. Edens, *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 1-13.
79. E. Eichhorn, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 207-212.
80. H.J. Paul, J. Leddy, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1661-1668.
81. M. Zelic, M. Lovric, *J. Electroanal. Chem.* 637 (2009) 28-32.
82. A. De Rache, C. Buess-Herman, Th. Doneux, *J. Electroanal. Chem.* 745 (2015) 44-55.
83. X. Chi, Y. Tang, X. Zeng, *Electrochim. Acta* 216 (2016) 171-180.
84. C. Martínez-Sánchez, L.M. Torres-Rodríguez, R.F. García-de la Cruz, *Electroanalysis* 28 (2016) 3055-3065.
85. P. Sanecki, P. Skitał, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7711-7719.
86. P. Sanecki, P. Skitał, *Comput. Chem.* 26 (2002) 297-311.
87. P. Skitał, P. Sanecki, *Pol. J. Chem.* 83 (2009) 1127-1138.
88. P. Sanecki, C. Amatore, P. Skitał, *J. Electroanal. Chem.* 546 (2003) 109-121.
89. P. Sanecki, P. Skitał, *Comput. Chem.* 26 (2002) 333-340.
90. P. Sanecki, P. Skitał, K. Kaczmarek, *Electroanalysis* 18 (2006) 595-604.
91. P. Sanecki, P. Skitał, K. Kaczmarek, *Electroanalysis* 18 (2006) 981-991.
92. P. Sanecki, P. Skitał, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4675-4684.
93. P. Sanecki, P. Skitał, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F152-F158.



94. P. Sanecki, P. Skitał, "Mathematical Modeling of Electrode Processes – Potential Dependent Transfer Coefficient in Electrochemical Kinetics". In: RECENT TREND IN ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Ujjal Kumar Sur (Ed.), InTech, 2012.
95. P. Skitał, P. Sanecki, "Quantitative Separation of an Adsorption Effect in Form of Defined Current Probabilistic Responses for Catalyzed/Inhibited Electrode Processes". In: DEVELOPMENTS IN ELECTROCHEMISTRY, Jang H. Chun (Ed.), InTech, 2012.
96. P. Sanecki, P. Skitał, R. Rawski, Ł. Głowczyński, „Obciążniki do kót, czyli ołowiane bezprawie”, Chemia w Szkole 4/2015.
97. Ł. Głowczyński, P. Sanecki, P. Skitał, „Alkohol etylowy”, Chemia w Szkole 6/2015.
98. P. Sanecki, Ł. Głowczyński, P. Skitał, „Trucizna XXI wieku: fluor – narastający problem zdrowotny”, Chemia w Szkole 2/2016.
99. P. Sanecki, Ł. Głowczyński, P. Skitał, „Piwo: napój alkoholowy, estrogenowy i drożdżowy”, Chemia w Szkole 5/2016.
100. P. Sanecki, P. Skitał, J. Zięba, „Glifosat-Roundup”, Chemia w Szkole 6/2017.
101. P. Sanecki, A. Lorens, P. Skitał, S. Kozarski, „Bezołowiowe i ołowiowe wyważanie kót”, Przegląd Komunalny, z.5 (2010) s.18-20.
102. P. Sanecki, R. Rawski, P. Skitał, Patent nr 228101 pt.: „Preparat biodegradowalny do zwalczania ślimaków nagich i skorupkowych oraz jego zastosowanie”; data udzielenia: 08.01.2018.
103. P. Sanecki, P. Skitał, Z. Pudłowski, „Badanie jakości anod magnezowych wg normy PN-EN 12438”, Ochrona Przed Korozją, vol. 55(8) (2012) 356-357.

*P. Skitał*