

—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

SZÉKELY ANNA

**Kationadszorpció vizsgálata
platinaelektrod felületén
elektrokémiai
kvarckristály-nanomérleggel**

Témavezető: Prof. Dr. Inzelt György

Tanszék: Fizikai Kémiai Tanszék



—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——

—— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2010 —

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Kapcsolódó ismeretek	4
2.1. A platinaelektrod tulajdonságai	4
2.2. Ciklikus voltammetria.....	4
2.3. Elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN).....	7
3. Kísérleti rész.....	8
4. Kapott eredmények és értelmezésük	9
5. Következtetések	23
6. Számítások (melléklet).....	24
7. Irodalomjegyzék	27

1. Bevezetés

A platinaelektrod egyike a leggyakrabban vizsgált elektrodoknak [1-21]. Ennek oka az, hogy a platina kémiailag inert, tehát ez a leginkább használt elektrod redoxirendszerek vizsgálatában, bizonyos potenciáltartományban pedig ideálisan polarizálható elektrodként viselkedik. Gyakorlati szempontból a platina katalizátor jellege kiemelt fontosságú, ily módon a platinaelektrod a legelterjedtebben használt elektrod főleg hidrogén és hidrogéntartalmú vegyületek elektrooxidációs reakcióiban, valamint elektrohidrogénezés céljára. A transziens elektrokémiai technikák mellett, illetve ezekkel kombinálva nagyon sok módszert alkalmaztak a platinaelektrod tulajdonságainak, a lejátszódó reakciók mélyebb megismerése céljára. Így például az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN) [2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12], a nyomjelzéses módszer [1,13,14], Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) [15], Raman spektroszkópia [16] és összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG) [17] eredményei járultak jelentős mértékben hozzá az elektrokémiai történések mibenlétének feltárásához.

A sok kísérlet és tapasztalat ellenére még mindig nem megoldott a platina felületéhez gyengén és erősen kötött hidrogén problémája. Újabb és újabb elméletek merültek fel a hidrogénadszorpció magyarázatára, illetve az elektrokémiai kettősréteg-tartomány kialakulásának mechanizmusára. Utóbbi esetében az anionadszorpció elmélete helytállóan tűnik. Az eddigi kísérletek során azonban kevés figyelmet fordítottak az esetleges kationadszorpció tanulmányozására.

Vizsgálataink során különböző alkálifémkationok oldatai (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4) környezetében tanulmányoztuk a platinaelektrodot, melynek eredményeit és a Cs^+ -ionnál felfedezett eltérések diszkusszióját mutatom be ebben a dolgozatban. Különböző alkálifém-kationokat tartalmazó oldatok elektrolízise közben megkötődnek-e ionok a platina felületén? Ez a kérdés mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból érdekes: a kutatások olyan eredményhez vezettek, amelyet eddig még nem publikáltak a szakirodalomban.

2. Kapcsolódó ismeretek

2.1. A platinaelektrod tulajdonságai

Kísérleteinkben polikristályos platinaelektrodot használtunk. Számításba kell vennünk azt, hogy az elektrod felülete nem sima, hiszen atomi szinten még gondosan polírozott elektrod esetén is megjelennek kristályhalmazok, élek, kristályhatárok. Egykristály-felület létrehozásával sem lehet tökéletesen sima felületet létrehozni. A platinaelektrodot – mint említettük – nem lehet teljes mértékben ideálisan polarizálható elektrodnak tekinteni.

Az ideálisan polarizálható elektrodot egy veszteségmentesen működő kondenzátorhoz lehet hasonlítani. Ez azt jelenti az elektrodunk esetében, hogy töltésátlépés gyakorlatilag nem történik, az elektrokémiai kettősréteg azonban feltöltődik külső feszültségforrás hatására. A gyakorlatban ezt úgy értelmezhetjük, hogy az adott elektrodon ionadszorpció, esetenként specifikus adszorpció hatására történik meg a feltöltődés.

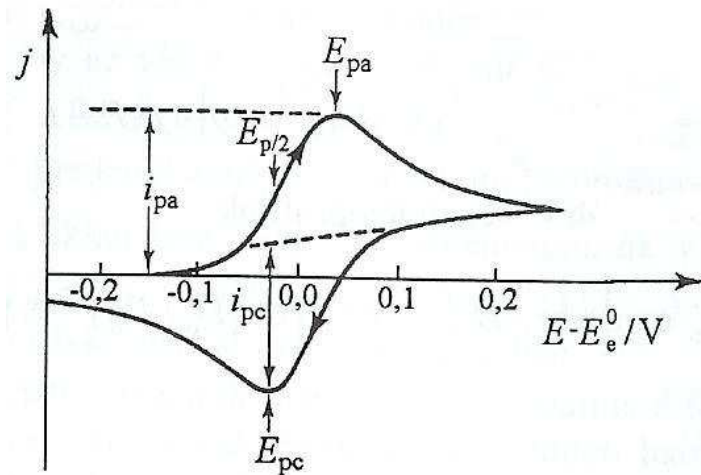
A platinaelektrod meghatározott intervallumban viselkedik ideálisan polarizálható elektrodoként: a későbbiekben a ciklikus voltammetriás módszert alkalmazva megérthetjük, hogy az elektrokémiai kettősréteg-tartomány csak igen szűk potenciáltartományban viselkedik veszteségmentes kondenzátorként. Ha ennél a potenciálnál kisebbet adunk a rendszerre, akkor az adszorbeálódott hidrogén oxidálódni fog, ha pedig nagyobbat, akkor oxidréteg alakul ki a fém felületén.

2.2. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria során a potenciált megfelelő polarizációs sebességgel lineárisan változtatjuk ($v / \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) és az áramjelet mérjük. A potenciálhatárokat, azaz, hogy mekkora a kezdő- és végpotenciál magunk választjuk meg a mérendő rendszer tulajdonságainak ismeretében. A ciklikus voltammetria lényege, hogy amikor egy bizonyos potenciálhoz érünk (az angol irodalomban a találó „switching” potenciál elnevezés használatos, ezt végpotenciálnak hívjuk – jele: E_{λ}), akkor megváltoztatjuk a polarizáció irányát, és újra a kezdőpotenciál felé haladunk.

Ha az elektrolitoldatunk elektrokémiailag aktív (azaz oxidálható vagy redukálható) összetevőt tartalmaz, akkor potenciálváltoztatás hatására töltésátlépés (elektronátlépés)

játszódhat le. A redoxrendszer annak standard, formális illetve egyensúlyi potenciálja jellemzi. Az elektronátlépési reakció $O + ne^- \rightleftharpoons R^{n-}$ végbemegy, ha a potenciál értéke eltér az egyensúlyi potenciáltól, azaz a rendszeren áram fog átfolyani. A mérés során felvehető áram-potenciál görbéket az alábbi voltammogram [18] mutatja be (1. ábra). A megjelenő két csúcsot katódos, illetve anódos csúcsnak nevezzük. A katódos csúcsnál folyó reakció a redukció, azaz az elektronfelvétel (ekkor kapunk katódos áramot, ami negatív áram), az anódos csúcsnál pedig az oxidáció zajlik (pozitív áram).



1. ábra: Ciklikus voltammogram

$$j: \text{áramsűrűség (A} \cdot \text{m}^{-2}\text{): } j = \frac{I}{A}$$

Reverzibilis elektródreakció esetén a csúcsáram-függést a polarizációsebességtől és más paraméterektől a Randles-Sevcik-egyenlet írja le:

$$I_p = 2,78 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_i^{1/2} \cdot c_i^* \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

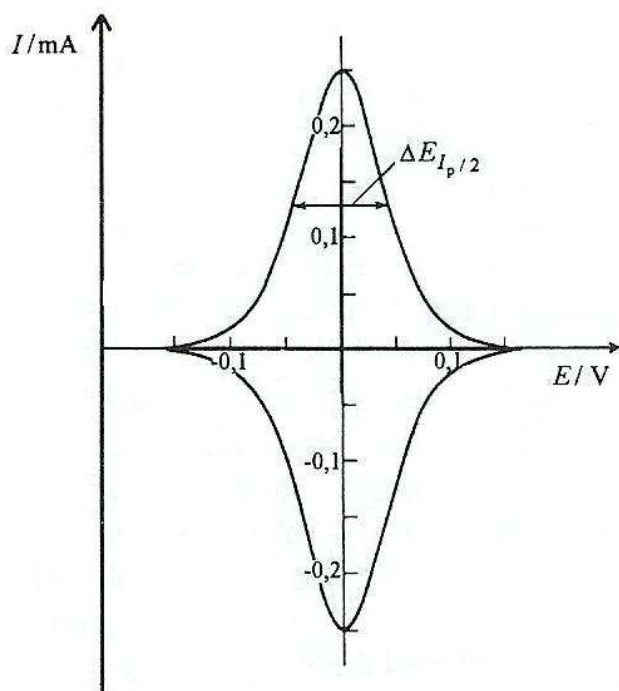
ahol n a reakcióban részt vevő elektronok száma; A az elektród felülete cm^2 -ben; D_i és c_i az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske diffúziós együtthatója $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -ben, illetve koncentrációja $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ -ben; v pedig a polarizációsebesség $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ mértékegységben.

Más a helyzet, ha a redoxipár mindkét alakja a felületen van megkötve, ekkor ún. felületi voltammogramot kapunk (2. ábra), amelyre a csúcsáram az alábbi egyenlettel számolható:

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2}{4RT} \cdot A \cdot \Gamma \cdot v, \quad (2)$$

ahol n a reakcióban részt vevő elektronok száma; F a Faraday állandó, amelynek értéke $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; R az egyetemes gázállandó, értéke $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T az aktuális mérés

hőmérséklete K-ben; A az elektród felülete m^2 -ben; Γ a felületi borítottság; ν pedig a polarizációsebesség $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ mértékegységben.



2. ábra: Az ideális felületi ciklikus voltammogram [21]

A platinaelektród esetén a helyzet bonyolultabb, mert a hidrogén kemisorbeálódik a platina felületén, a termék, a H^+ -ion pedig az oldatba távozik az oxidáció során. Ez a folyamat reverzibilis, és a felületi voltammogramok sajátosságait mutatja. Az oxidréteg képződése illetve redukciója viszont irreverzibilis folyamat.

2.3. Elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN)

Ezen készülék működése a piezoelektromosság elvén alapszik, mivel a lelkét egy AT vágású kvarclapka alkotja: jellemzője, hogy potenciálkülönbség hatására elektromos térben deformálódik (illetve a fordítottja is igaz). Az ilyen vágású kvarckristálylapkának a piezoelektromos anyagokon belül is van egy előnyös tulajdonsága, mégpedig az, hogy nagy a tömegérzékenysége, ugyanakkor hőmérsékleti együtthatója kicsi. Ezen tulajdonsága miatt nagyon kis tömegek (nanogrammos tartomány) érzékelésére lehet használni.

A lapka két oldalán fémbevonat található, de a kapacitás csökkentése céljából az egyik oldalon kisebb a fémfelület, mint a másikon – ez az oldal fogja meghatározni műszerünk tömegérzékenységet. Ha a kvarckristályra váltakozó potenciált adunk, akkor az rezgésbe jön és transzverzális hullámokat fog a fémbevonatok felé bocsátani. Jó közelítéssel azt mondhatjuk, hogy a kvarcban és a fémrétegben megegyezik a transzverzális sebesség (v_{tr}), így ki tudjuk számolni az alaprezgés sajátfrekvenciáját:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2L_k}, \quad (3)$$

ahol L_k a kristálylapka vastagsága.

Feltételezve, hogy a fémfelületen lévő más anyagban is azonos a hullám terjedési sebessége, az idegen anyag rétegvastagságának változása olyan, mintha az L_k -t változtatnánk, azaz változni fog a kvarclapka sajátfrekvenciája. Ezen az elven alapszik szerkezetünk tömegérzékenysége. Mérési módszerünk alapegyenlete a Sauerbrey-féle egyenlet [19]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_k \rho_k}} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A}, \quad (4)$$

ahol μ_k a nyírási rugalmassági modulus és AT-vágású kristály esetén értéke $2,947 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$; ρ_k a kristály sűrűsége, értéke $2,648 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; Δm a tömegváltozás g-ban, C_f pedig az integrális érzékenység, amellyel a megadott állandók alapján jellemezni tudjuk a kristályt.

Általában 5 és 10 MHz közé eső sajátfrekvenciával rendelkező kristálylapkát használunk – ennek nagyobb értéke nagyobb érzékenységet jelent, viszont nem érdemes túlságosan nagy sajátfrekvenciájú lapkát használni, mivel a nagy f_0 kis L_k -t jelent, azaz vékony kristálylapkát. Ha pedig vékony a lapkánk, akkor az könnyen törik, illetve kisebb lesz a terhelhetősége is.

3. Kísérleti rész

A mérés háromelektrodos cellában történt. A referenciaelektród, amely Radelkis gyártmányú NaCl-oldattal telített kalomelektród volt, térben el volt választva a mérőcellától. Ennek az az oka, hogy a kalomelektródban található Cl^- meghamisítaná az eredményeket, mivel adszorbeálódik a Pt felületén. A munka- és segédelektród is platinaelektród volt (ugyanolyan minőségű), az előbbi a Standford Research Systems cég által gyártott EQCN-nel egybeépített szerkezetben található. A kalomelektrodot háromágú csap segítségével csatlakoztattam a rendszerhez.

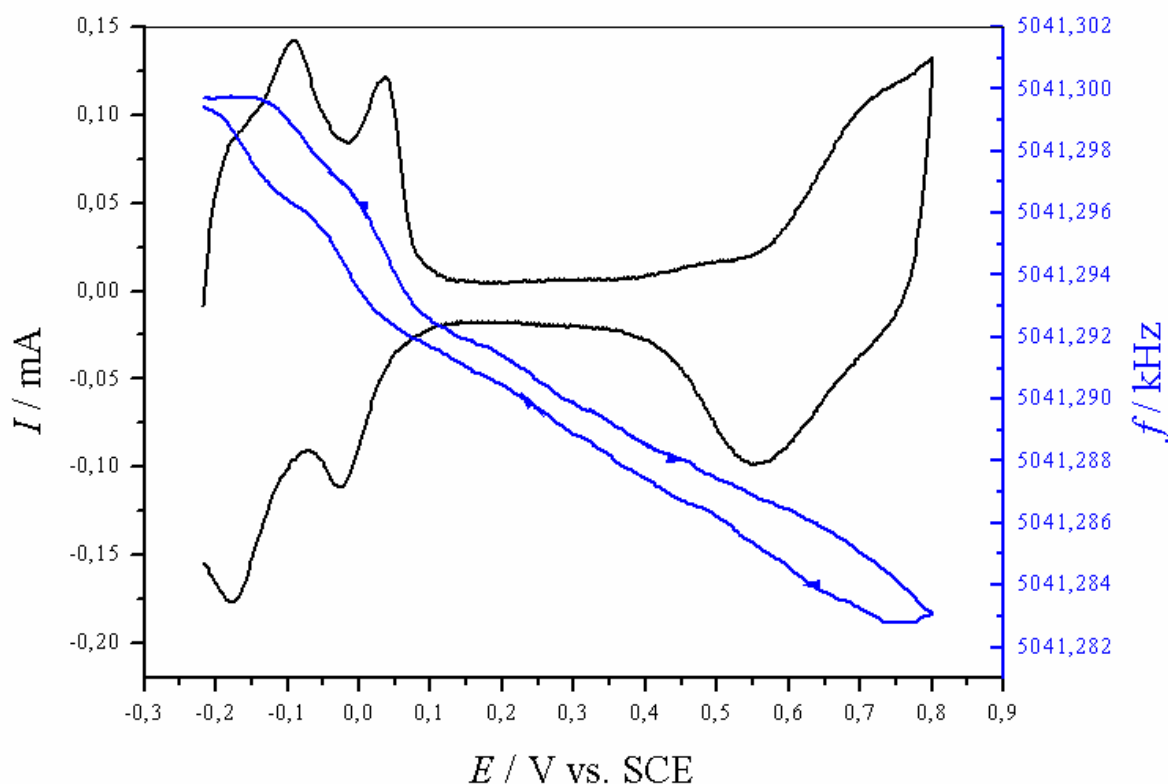
A voltammogramokat az Elektroflex cég által gyártott EF453 típusú potenciosztát, a frekvenciagörbéket pedig egy Philips PM6685 típusú frekvenciaszámláló segítségével vettem föl. Mindkét műszer irányítása személyi számítógépről történt, amelyhez interfészen keresztül csatlakoztak. Az EQCN-ben használt kristálylapka elektrokémiailag, illetve piezoelektromosan aktív felülete rendre $1,22 \text{ cm}^2$ és $0,33 \text{ cm}^2$ volt. Integrális érzékenysége $3,44 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$, ezen érték kiszámításának menetét a dolgozat végén mutatom be. A platina felületét enyhén platináztuk (H_2PtCl_6 -oldatban ciklizáltattuk, ezzel Pt-t választottunk le nagyon vékony rétegben a felületére), durvasági faktora 19,4-nek adódott. Különböző felületű sima és platinázott platinát is használva biztosak lehetünk abban, hogy eredményeinket nem hamisítja meg az a jelenség, amely során az oldószer csapdába esik a Pt felületén.

A használt kénsav-oldatokat a Mercktől, a Cs_2SO_4 -t pedig a Sigma-Aldrichtól vásároltuk. A kénsav-oldat természetesen tömény volt, a Millipore készülékkel készített kétszer desztillált vízzel hígítottam fel a megfelelő koncentrációra. A kívánt töménységűre hígított Cs_2SO_4 hígítása a méréseknél használt kénsav segítségével történt, úgy, hogy a pH-t nagyjából konstans értéken (nem túl nagy intervallumban változtatva) tudjuk tartani. Ennek okára később térek ki. Nagy Cs^+ -ionkoncentrációknál viszont hígítatlan Cs_2SO_4 -oldatot használtunk.

A céziumos oldatok sűrűségének és viszkozitásának mérése 25°C -on Mohr-Westphal-mérleggel, illetve Ostwald-féle viszkoziméterrel történt. A kénsavoldatok sűrűsége különböző hígításoknál megegyezik az irodalomban található oldatok sűrűség- és viszkozitásértékeivel [20].

4. Kapott eredmények és értelmezésük

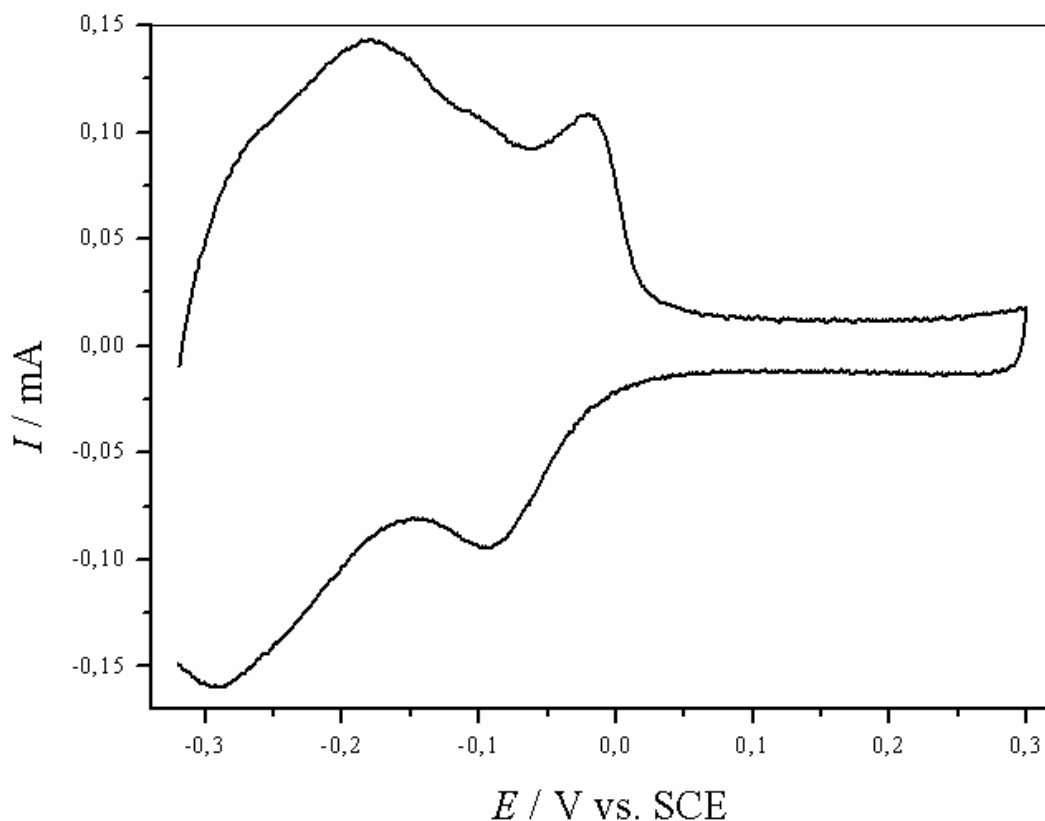
Először is nézzünk meg egy tipikus ciklikus voltammogramot (3. ábra)! Az x-tengelyen feltüntetett potenciálértékek kalomelektroddal szemben mért értékek, így kénsavban a H₂-fejlődés kb. -0,24V-on indul meg, mivel $E_{SCE} = 0,2438$ V.



3. ábra: 0,5 M H₂SO₄-ban felvett ciklikus voltammogram és az ahhoz tartozó frekvenciagörbe. Polarizációsebesség: 10 mV·s⁻¹

Vegyük szemügyre először az anódos folyamatokat: a -0,20V - 0,1V tartományban jellemzően két csúcsot lehet megkülönböztetni, bár sokszor észlelünk egy harmadik csúcsot is (4. ábra), amely viszont összemosódhat a két sokkal karakterisztikusabbal. E szakasz tanulmányozása céljából felvett voltammogramon megfigyelhetjük a harmadik csúcsot is, illetve láthatjuk, hogy az első csúcs előtt megjelenik egy „váll”-nak nevezett kisebb csúcs is. A váll megjelenése az előzőleg lefuttatott kísérlettől függ: ha a megelőző ciklizálás során olyan negatív tartományig mentünk el a potenciállal, hogy ott már H₂ fejlődött, akkor annak oxidálódnia kell a következő anódos áram megjelenésekor. Ezt a hibát a mérések során úgy

küszöböljük ki, hogy a voltammogram felvétele előtt rövid ideig ráadjuk a kezdeti potenciált a rendszerre, így oxidálódik a H_2 és adszorbeálódik a Pt felületén.



4. ábra: 0,01 M H_2SO_4 -ban felvett ciklikus voltammogram.

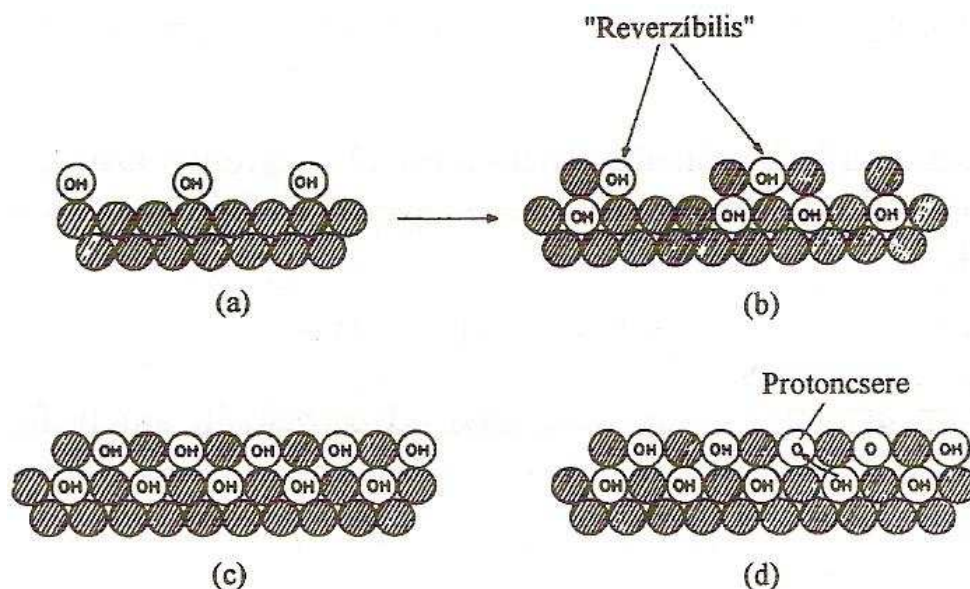
Polarizációsebesség: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A váll problémájának megértése után tekintsük a hidrogénre jellemző három csúcsot: ezen szakaszt szokás előleválási szakasznak nevezni, ugyanis ebben a tartományban a platina felületén megkötődött atomos hidrogén oxidálódik. Az angol irodalomban „underpotential deposited hydrogen”-nek nevezik a tartományt és UPD-H rövidítésként utalnak rá. Az atomos hidrogén más-más potenciáloknál oxidálódik, ezért jelenik meg több csúcs is, attól függően, hogy milyen energiájú potenciális energiafelületen van megkötve. Az ezzel párhuzamosan futó frekvenciagörbén a csúcsoknál meredekebb lefutást fedezhetünk fel. A megadott képlet alapján tudjuk, hogy ez tömegnövekedést jelent, aminek a magyarázatát sok helyen tárgyalják: savas oldatokban a víz-, illetve anionadszorpciónak tulajdonítják ezt a változást.

A 0,1V – 0,4V-os tartományban egy viszonylag konstans és kis áramértéket tapasztalunk, ezt az intervallumot nevezzük elektrokémiai kettősréteg-tartománynak. Ekkor

nem játszódik le oxidációs folyamat, viszont a frekvencia – bár kisebb meredekséggel – továbbra is csökkenő tendenciát mutat. A platina nullapont-töltése kalomelelektóddal szemben kb. 0V, ennél pozitívabb potenciálon a felülete pozitív töltésű válik. Az anionok a fém felületéhez vándorolnak és feldúsulnak a kettősrétegben. A felületen specifikus anion- és vízadszorpció történik.

Nagyobb potenciálon tényleges oxidáció következik be, ami már az áram megnövekedésével, újabb csúcsok kialakulásával jár. Ekkor valószínűleg a következő folyamatok játszódnak le: a felülethez vízmolekulák koordinálódnak, de mivel a felület pozitív, csak az OH-csoport kötődik a platinához. Ekkor Pt-OH szerkezetek alakulnak ki a felületen, majd további oxidáció hatására PtO-réteg jön rajta létre. Az idő múlásával több rétegben is kialakul ez a szerkezet, amely végül azt eredményezi, hogy a platina és oxigénatomok felváltva helyezkednek el.



5. ábra: A PtO-réteg kialakulásának szemléltetése [21]

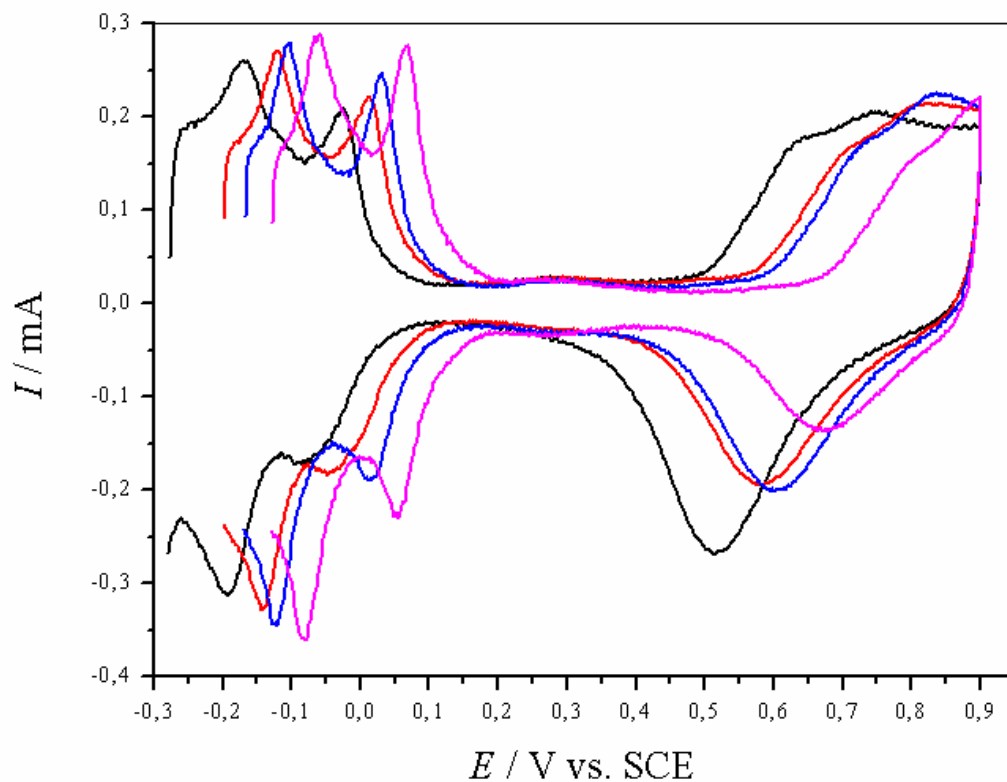
Ha ránézünk a frekvenciagörbe ezen tartományába eső szakaszára, láthatjuk, hogy az a csúcsok megjelenésénél újra meredekebben kezd lejteni, tehát a tömege nő. Akkor kapunk teljes képet erről a mechanizmusról, ha számolunk a vízionokról eltávozó a H^+ -kal is, hiszen azok O^{2-} -hoz kötődve OH^- -t alakítanak ki, amelyek újra megkötődhetnek a Pt felületén. Így sokféle kapcsolat alakul ki a Pt felületén: PtOH, Pt(OH)₂, PtO.

Ezután elérünk a végpotenciálig, amely az ábrán 0,8 V. Csökkenni kezd a potenciál, megindulnak a redukációs folyamatok, azaz a kialakult oxidréteg elektronfelvétele és oldódása. A frekvencia még egy kicsit csökken, addig, amíg a rendszerben anódos áram folyik – ezután

már nőni kezd, ahogy a felületről deszorbeálódnak az ionok. A redukciós áramnak is van egy csúcsa, ennek a nagysága természetesen attól függ, hogy előzőleg milyen vastag oxidréteg alakult ki, illetve mennyi ion adszorbeálódott.

A kettősréteg-tartomány után – ahol az anionok és a vízmolekulák deszorpciója megy végbe – újra elérjük a $-0,15\text{V} - 0,1\text{V}$ -os tartományt. Ebben a szakaszban a hidrogénionok fognak redukálódni, ezzel együtt az atomos hidrogén leválik a platina felületére. Itt csak két csúcsot tudunk megfigyelni.

Ez tehát egy tipikus kénsavban történő ciklizálás leírása. A nyomjelzéses módszerrel zajló kutatások kimutatták [1,13,14], hogy az anionadszorpció rögtön elkezdődik, ahogy az adszorbeált hidrogénatomok oxidációja befejeződik. Az adszorpció során vízmolekulák megkötődését is felvetették, de ezen probléma diszkutálása még ugyanúgy folyik, ahogy a disszociatíván megkötődő, Pt-OH^- -t eredményező vízmolekula adszorpciója is [22].

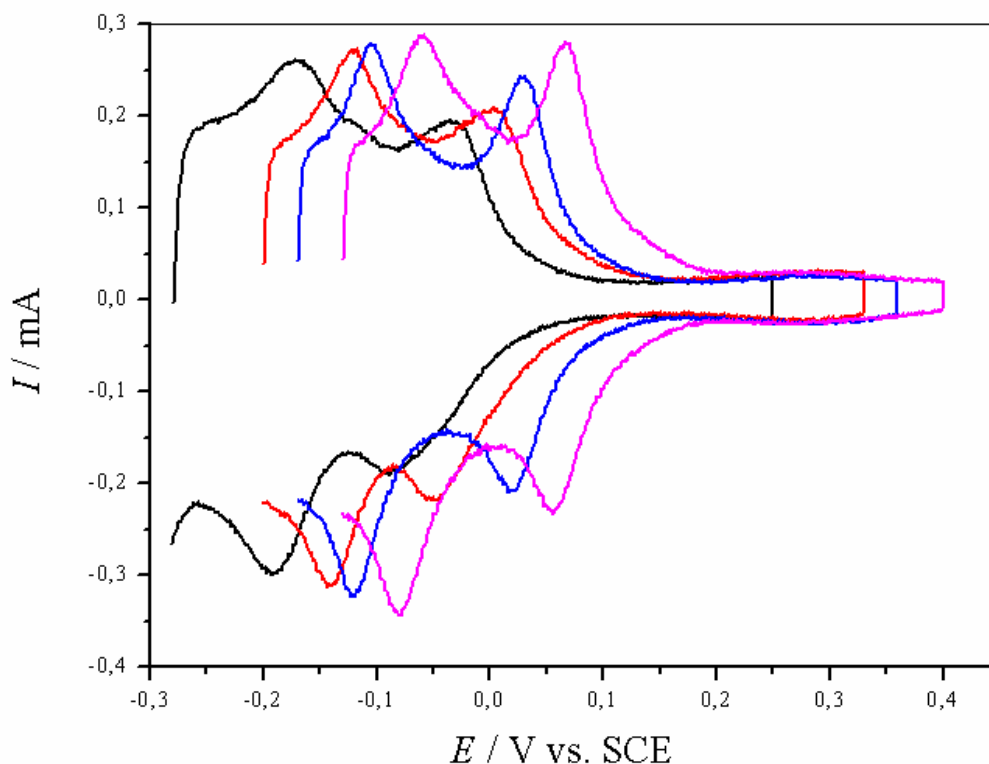


6. ábra: Ciklikus voltammogram (—) $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben (—) $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben (—) $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben és (—) $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben. Polarizációsebesség: $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A kettősréteg-tartományban zajló anion-, illetve vízadszorpció kapcsán felmerültek a vízmolekulák reorientációjával, illetve a lokális viszkozitásváltozással járó következmények is [23]. Ezen jelenségek tanulmányozása során az EQCN-módszert alkalmazták [2-12].

A vizsgálat teljessége érdekében megvizsgáltuk a felvett voltammogram alakjának függését a pH-tól. Különböző koncentrációjú kénsav-oldatokat alkalmaztunk ennek során. Azt tapasztaltuk, hogy a voltammogramok a H^+ -ion aktivitásától függően eltolódnak a potenciáltengely mentén (6. ábra).

Nem túl nagy szulfátion-koncentrációnál az eltolódás 59 mV/pH , ezt a Nernst-egyenlet segítségével könnyen számolhatjuk. Nagyobb koncentrációknál már többféle eltolódást figyeltünk meg a ráadott potenciáltól és az ion-, valamint a vízaktivitástól függően. A 6. ábráról leolvashatjuk, hogy nagyobb szulfátion koncentrációnál már nem tud olyan jól kiépülni az oxidréteg, hiszen a szulfátionok a kettősréteg-tartományban adszorbeálódnak a platina felületére, azaz nagyobb koncentrációnál „leszorítják” az oxigénatomokat, azoknak eredendően kevesebb felületi hely marad a megkötődésre.



7. ábra: Ciklikus voltammogramok felvétele az UPD-H tartományban

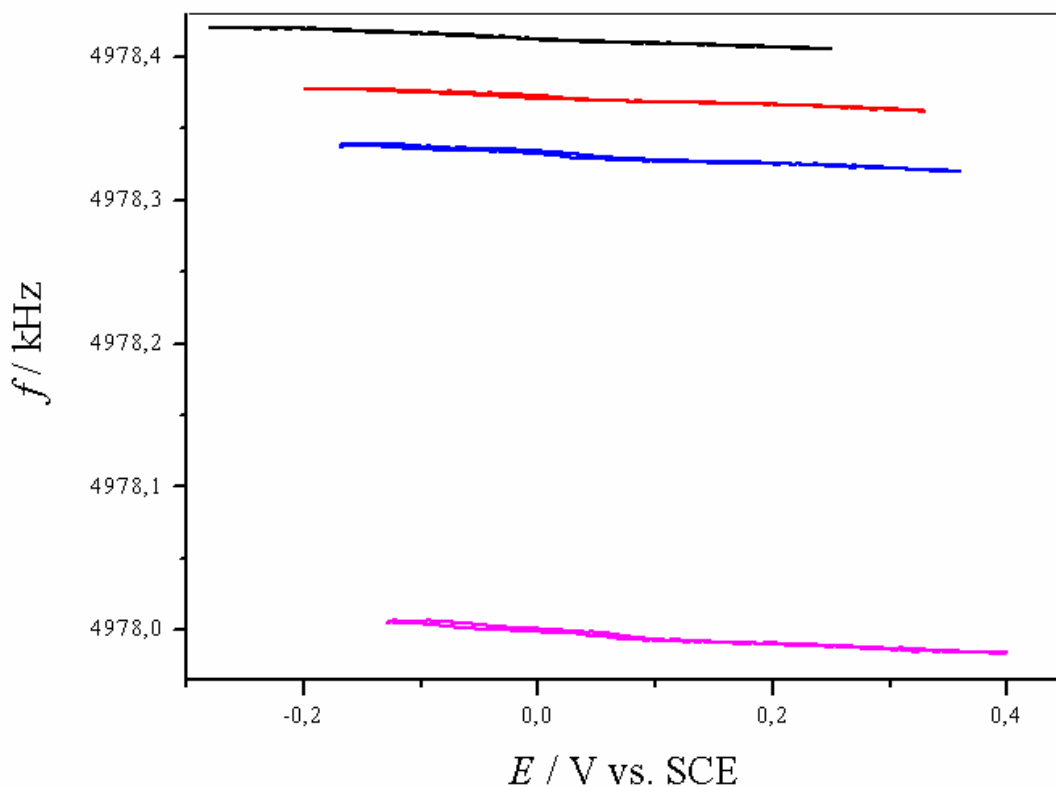
(—) $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben (—) $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben (—) $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben és (—) $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -ben.

Polarizációsebesség: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A gyengén és erősebben kötött hidrogénatomoknál is változást figyelhetünk meg, ezen tartományt külön vizsgáltuk (7. ábra). Enyhe változás látható a H-atomok megkötődésében, nagyobb kénsav-koncentrációnál természetesen magasabbak az oxidációs csúcsok. A frekvencia változása is szembevetendő a 8. ábrán, ez a kénsavoldatok sűrűségének, illetve viszkozitásának megfelelően az elvárt módon változik:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho_F \eta_F}{\pi \rho_K \mu_K} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

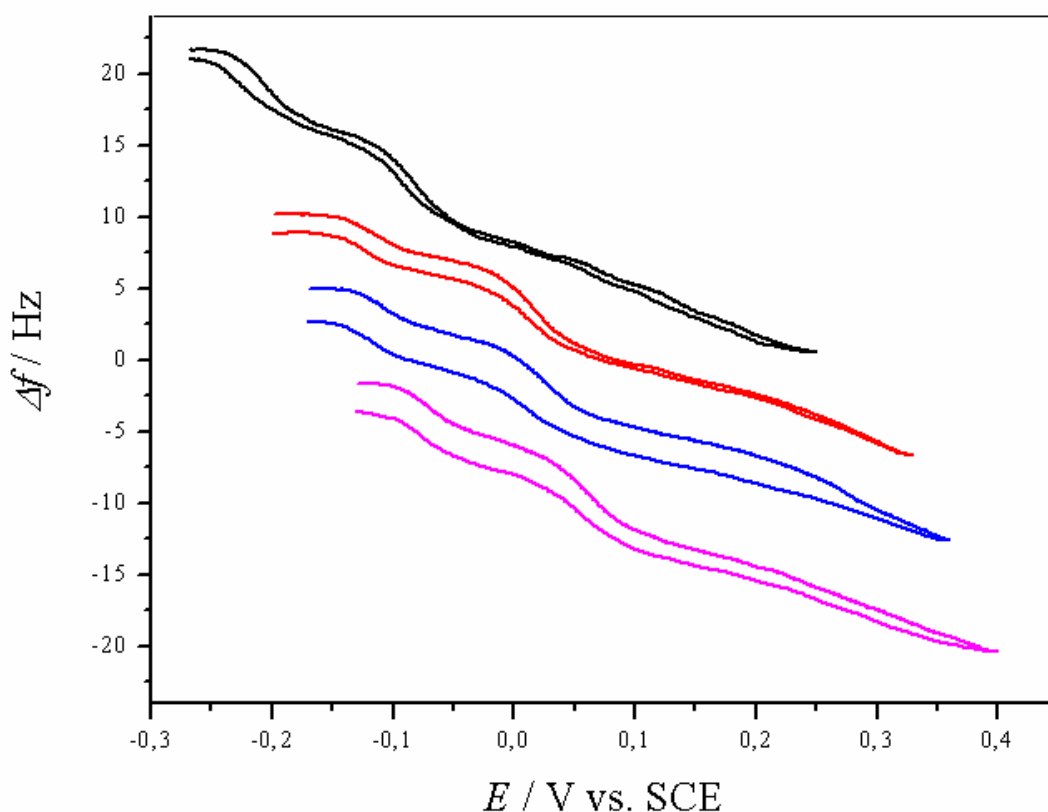
ahol f_0 a kezdeti frekvencia Hz-ben; ρ_F és η_F a vizsgált folyadék sűrűsége és viszkozitása $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ -ben, illetve Pa·s-ban; ρ_K és μ_K pedig a kristályra jellemző sűrűség és nyírási rugalmassági modulus.



8. ábra: A 7. ábrán feltüntetett ciklikus voltammogramokhoz tartozó frekvenciagörbék összehasonlítása
(a színek jelentése ugyanaz)

Egy-egy voltammogram felvétele során is vizsgáltuk a frekvenciaváltozást, ez a 9. ábrán látható. Közelebbről megnézve azt látjuk, hogy az adszorbeált hidrogén oxidálódása szintén két lépésben történik meg, majd a kettősréteg-tartományban folytatódik. Hasonló görbéket tanulmányoztak ebben a tartományban a víz adszorpciójának a vizsgálatakor, illetve a kettősréteg-tartományban az anionok megkötődésekor [9].

Ezután szisztematikusan kezdtük különböző kationok oldatainak a vizsgálatát. Alkálifém-ionokat tartalmazó oldatokat vizsgáltunk, amelyek közül csak a Cs⁺-ionnál találtunk eltérést a frekvenciagörbén. A dolgozatban nem írom le részletesen az összes kation vizsgálatát, összehasonlítóképpen a Na⁺-ionnál tapasztalt frekvenciagörbéket mutatom később be.

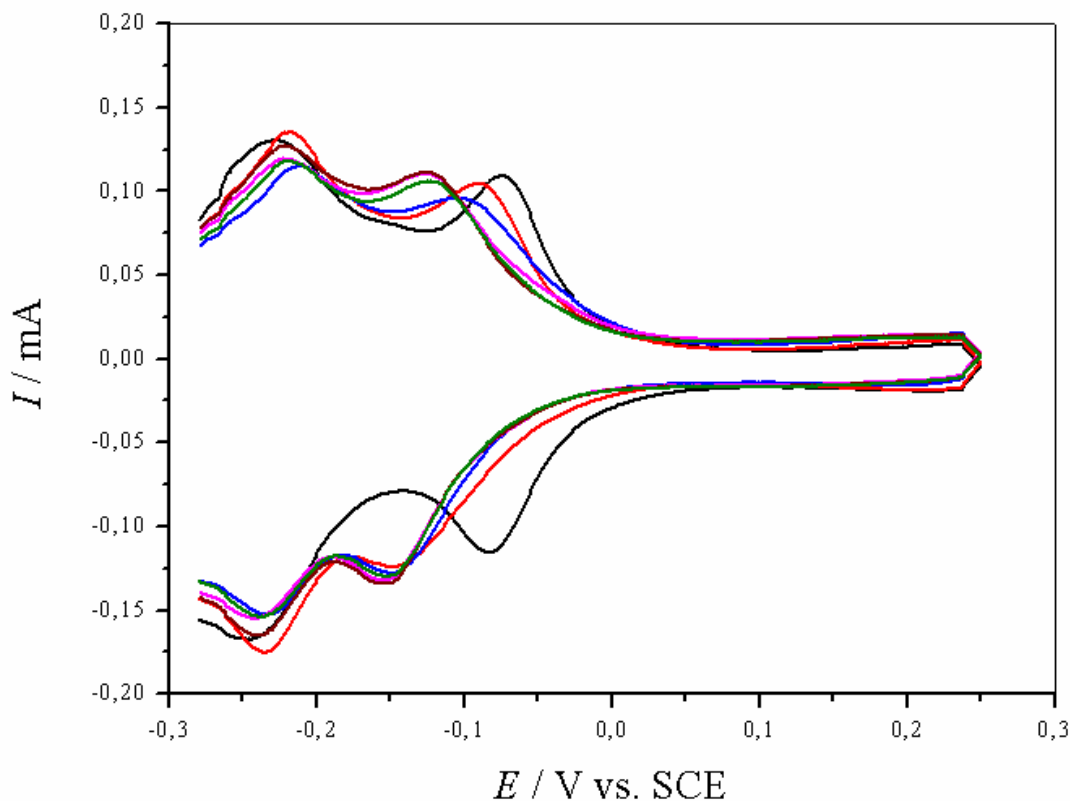


9. ábra: A 7. ábra ciklikus voltammogramjaihoz tartozó frekvenciaváltozások $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ polarizációsebességgel felvett voltammogramokon (a színek jelentése ugyanaz)

Növekvő Cs⁺-ionkoncentrációval számos változás figyelhető meg a görbéken (10. ábra). A méréskor $0,05 \text{ M}$ koncentrációjú kénsavoldatot használtam, ehhez adagoltam az elkészített Cs₂SO₄-oldatot, amelynek összetétele: $0,5 \text{ M Cs}_2\text{SO}_4 / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Így a pH-t és

az oldat pontos összetételét figyelemmel követve pontos elemzést tudunk végezni. Az első szembeötlő változás a gyengén és erősen kötött hidrogénatomoknál fellépő csökkenés az áramcsúcsoknál. A fekete görbéhez tartozó oldatnak a legnagyobb a H^+ -koncentrációja, ez ki is tűnik a többi, többé-kevésbé hasonló görbe közül. Ha alaposabban megfigyeljük, láthatjuk, hogy növekvő Cs^+ -ionkoncentrációval a második csúcs kisebb potenciálon kezd kirajzolódni, a három legtöményebb oldatnál lévő csúcs más potenciálnál, de ugyanott jelenik meg.

Második megfigyelésünk az, hogy az összes adszorbeált hidrogénatom mennyisége (tehát a voltammogramokon mérhető csúcsok alatti terület – azaz a töltés) csökken, ahogy növeljük a Cs^+ -ionkoncentrációt. Erre a változásra csak töltésmennyiség számolásával, az áramgörbék alaposabb tanulmányozásával lehet rájönni, viszont ha vetünk egy pillantást a méréseknél fellépő frekvenciaváltozásra, akkor ez a csökkenés szembeötlőbb lesz. (11. ábra)



10. ábra: Különböző Cs^+ -ionkoncentrációnál felvett ciklikus voltammogramok.

Cs_2SO_4 -koncentrációk: (—): 0,0 M; (—): 0,029 M; (—): 0,056 M;

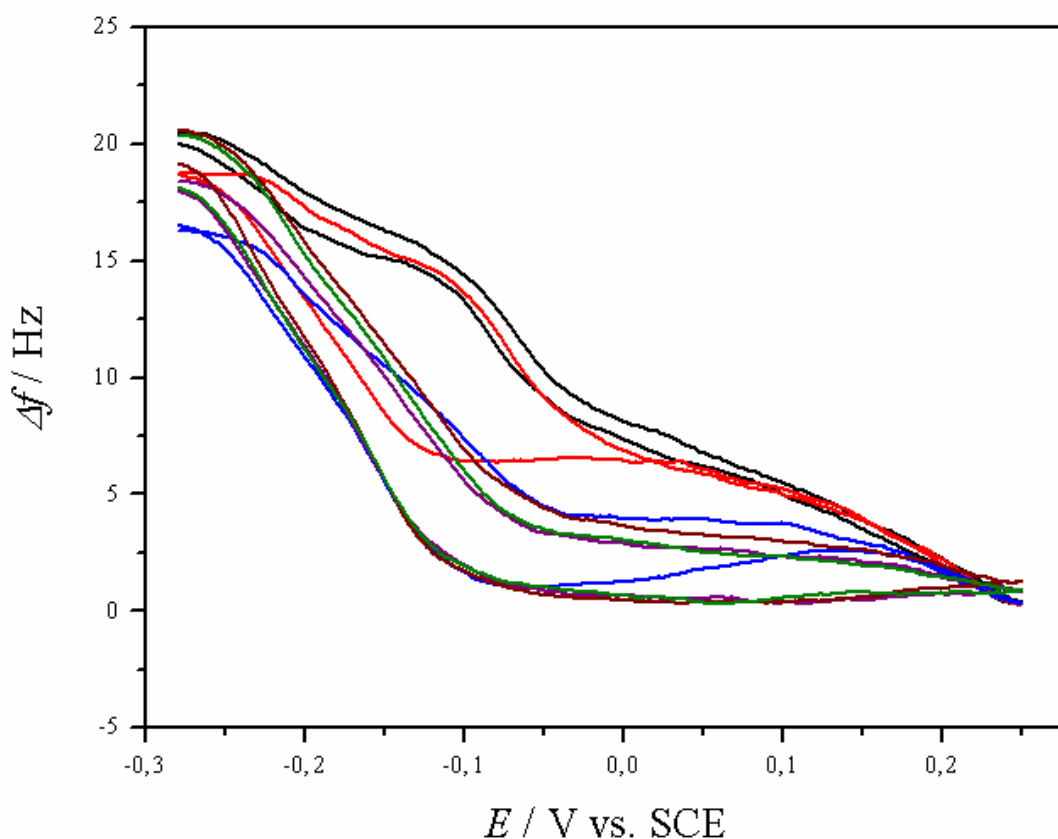
(—): 0,1 M; (—): 0,12 M; (—): 0,136 M

A használt oldatok pH-ja sorrendben: 1,56; 1,21; 1,18; 1,16; 1,27; 1,38

Polarizációsebesség: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

A 11. ábrán látható méréseket egyenként tanulmányozva láthatjuk, hogy a Cs⁺-iont tartalmazó oldatok görbéje sokkal meredekebb lefutású, mint a csupán kénsavas oldaté. Tágabb potenciálhatárok között elvégezve a mérést azt tapasztaltuk, hogy a kettősréteg-tartományban szinte alig észlelhető változás a töményebb Cs⁺-ionkoncentrációnál.

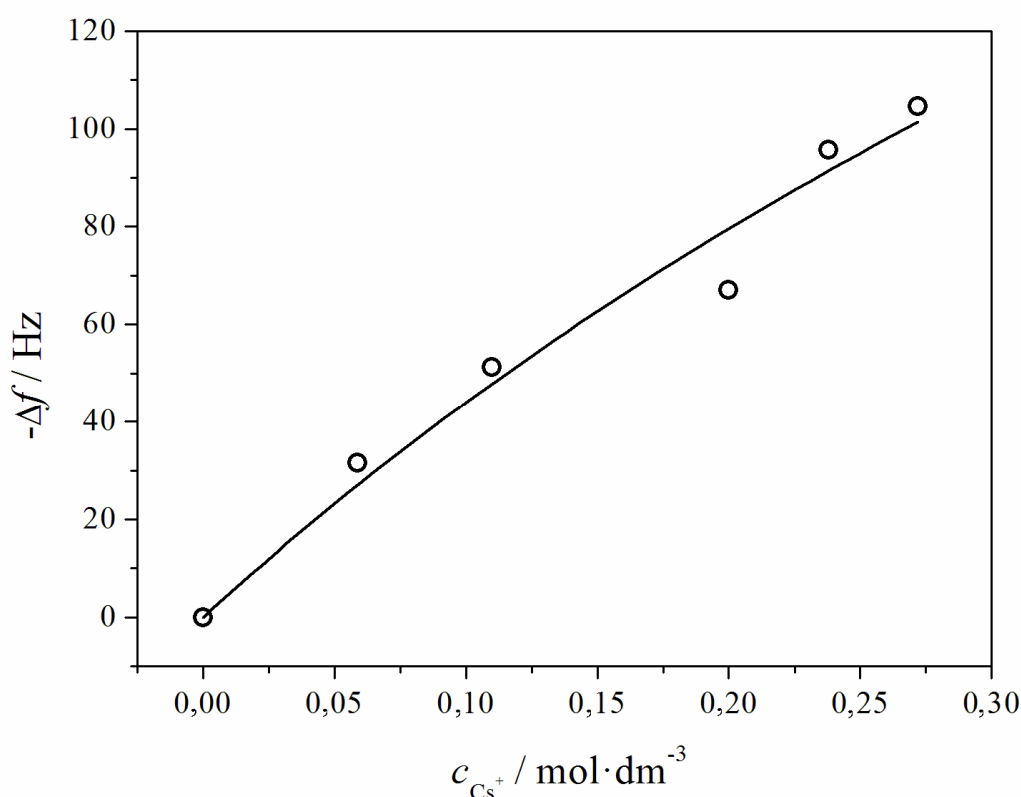
Kisebb kationkoncentrációnál nem egyértelmű az EQCN-válasz, illetve a görbe hiszterézist mutat: figyeljük meg a 0,056M-os oldat görbáját! Ez azzal magyarázható, hogy az oxidációs folyamat során nő a H⁺-koncentráció az elektród felületén, amely folyamat nem történik meg a redukció során, így ott csak a deszorpció határozza meg a lefutását. A töményebb oldatoknál viszont elhanyagolhatóan kevés lesz a felületről oxidálódó H-atomok száma, így a frekvenciagörbe lefutását a Cs⁺-ionok adszorpciója, illetve a kettősréteg-tartományban adszorbeálódott anionok deszorpciója fogja meghatározni.



11. ábra: A 10. ábra ciklikus voltammogramjaihoz tartozó frekvenciagörbék.

Polarizációsebesség: 5 mV·s⁻¹

Miután a platinát Cs₂SO₄-oldatba merítettük, a frekvenciaváltozás nagyobb volt, mint amire az oldat sűrűsége és viszkozitása alapján számíthatunk. Feltételezve, hogy az eltérés a Cs⁺-ion adszorpciójából származik, a számított és a mért értékek különbségéből – kezdeti frekvenciának a -0,28 V-nál (kalomelektrod ellenében) mért értéket vettük – kiszámoltuk a felületi borítottság értékét. Ez 0,136 mol·dm⁻³ koncentrációjú Cs₂SO₄-oldatban $\theta = 0,16$ -nak adódott. Kisebb koncentrációnál (0,029 mol·dm⁻³) $\theta = 0,05$ -t számoltunk, amely jó összhangban áll a nyomjelzéses kísérletekkel [13]. A frekvenciaeltérést ábrázoltam a Cs⁺-ion koncentrációjának a függvényében. (12. ábra)

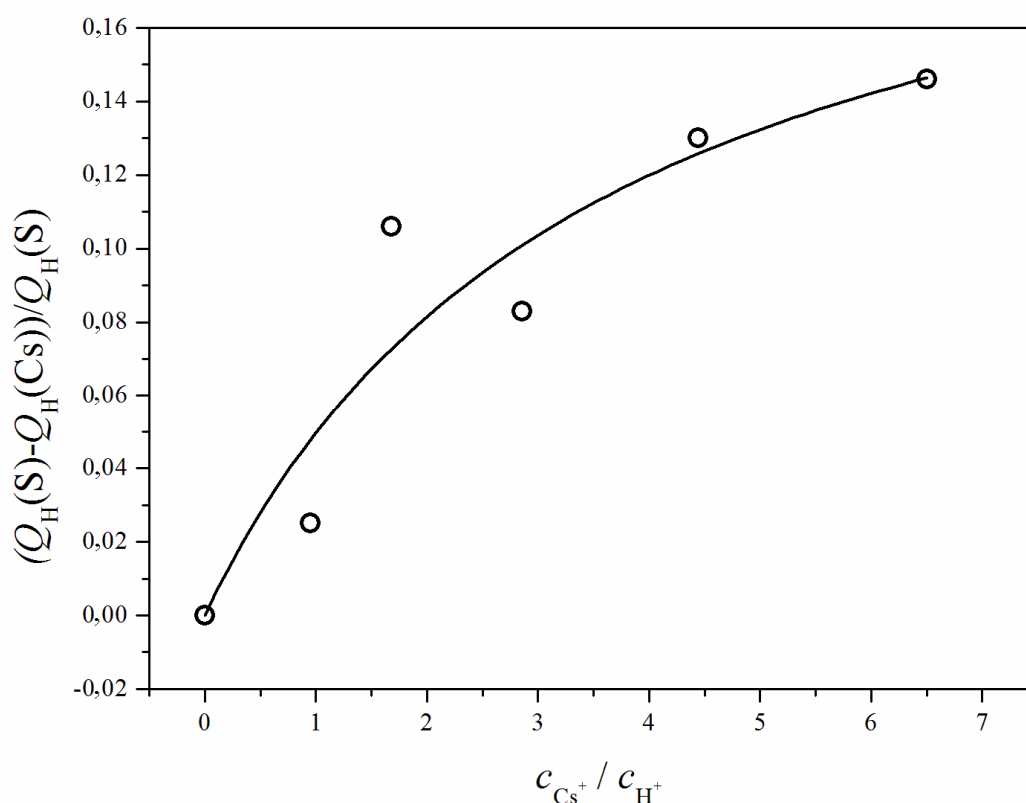


12. ábra: Frekvenciakülönbség az elméleti (sűrűség- és viszkozitás segítségével számolt) és mért frekvenciák között a Cs⁺-ionkoncentráció függvényében

Töményebb oldatoknál (utolsó két érték) eltérést láthatunk a feltételezett egyenestől, ez azzal magyarázható, hogy ott nagyobb volt a Cs⁺/H⁺ arány, mivel ezekben az esetekben a Cs⁺-ionkoncentrációt hígítatlan Cs₂SO₄-oldat hozzáadásával növeltük, kénsav hozzáadása nélkül. Ez az effektus nem függ a pH megváltozásától, inkább a Cs⁺/H⁺ arány játszik benne szerepet. Ennek igazolására nagyobb koncentrációjú kénsav oldathoz adtunk Cs₂SO₄-oldatot – ekkor

elhanyagolható volt a változás, ami föllépett. A tapasztalat alapján kijelenthetjük, hogy a két kation adszorpciója kompetitív.

A felületi borítottság értékét más úton is számolhatjuk: észrevehető, hogy Cs⁺-ionok jelenlétében adszorbeált H-atomok oxidációja során fogyó töltés mennyisége csökken a kation koncentrációjának növekedésével. Ha ezt a különbséget pontosan kiszámoljuk (rende kivonjuk a Cs⁺-iontól mentes oldatban mért töltés értékéből a Cs₂SO₄-oldatot tartalmazó rendszerben mért töltésmennyiséget) és elosztjuk a Cs⁺-iontól mentes oldatban mért töltés értékével, akkor szintén felületi borítottságot kapunk. Ezeket az értékeket a Cs⁺/H⁺ arány függvényében ábrázoltam (13. ábra).



13. ábra: A Cs⁺-iontól mentes (S), illetve Cs⁺-iont tartalmazó oldatokban az adszorbeált H-atomok oxidációja közben mért töltésmennyiség különbsége a Cs⁺-iontól mentes oldat töltésmennyiségére vonatkoztatva és a Cs⁺/H⁺ arány függvényében ábrázolva

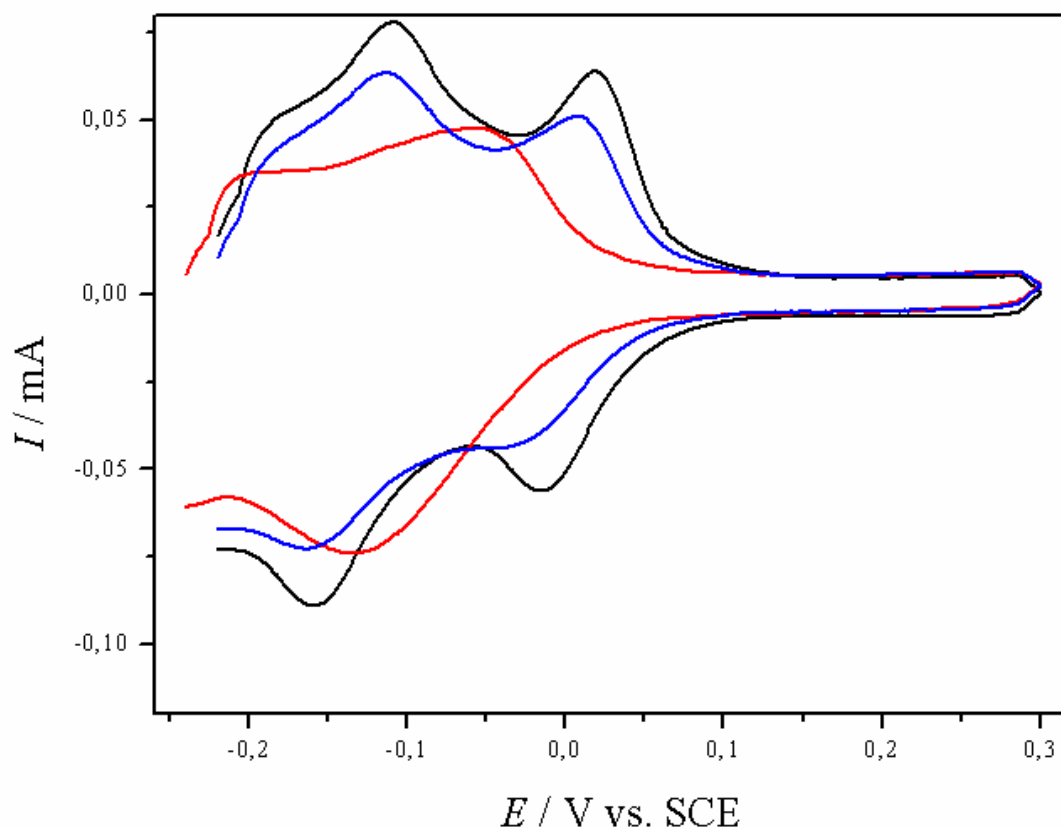
A legtöményebb oldatnál kapott $\theta = 0,12$ érték jól közelíti az EQCN-módszerrel számolt borítottság-értéket.

Ha a tömegváltozást ábrázoljuk az UPD-H tartományban és kettősréteg-tartományban fogyasztott töltés mennyiségének függvényében, megkapjuk az adszorbeált molekulák/atomok látszólagos moláris tömegét (M). Kiderült, hogy gyakorlatilag ez ugyanynyi, mint a 0,05-1 mol·dm⁻³-es kénsav-oldatokban számolt moláris tömeg ($M = 5-6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), habár a 0,136 mol·dm⁻³ koncentrációjú Cs₂SO₄-nál már lényeges eltérést tapasztalunk ($M = 15-16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). A Cs⁺-iont tartalmazó oldatoknál számolt magasabb M érték arra utal, hogy az adszorbeált H-atomok oxidációja közben kevesebb vízmolekula, illetőleg több HSO₄⁻ molekula kötődött meg a felületen. Az irodalomban a kísérleti körülményektől függően nagyon széles skálán jelennek meg értékek erre vonatkozóan [6,7,9,10,23].

A méréseket tekintve arra következtethetünk, hogy az adszorbeált hidrogén oxidációja során vízmolekula is megkötődik a felszínen. Semleges molekulák adszorpciója viszont csak közvetetten kapcsolódik az oxidációs deszorpcióhoz, és a megkötött vízmolekulák száma valószínűleg jelentősen kevesebb, mint a hidrogénatomoké. Sőt, kísérleti bizonyítékokkal is alátámasztható, hogy a hidrogénatomokkal borított felületen is meg tud kötődni a víz! [10,17,24] Tehát nem megalapozott a feltételezés, miszerint a hidrogénatomokat egyenként helyettesítheti egy-egy vízmolekula. A kénsavban mért kettősréteg-tartományban a számolt M érték közel áll a HSO₄⁻ moláris tömegéhez, habár ebben az esetben nagy a mérési bizonytalanság, hiszen a mért töltés kicsi.

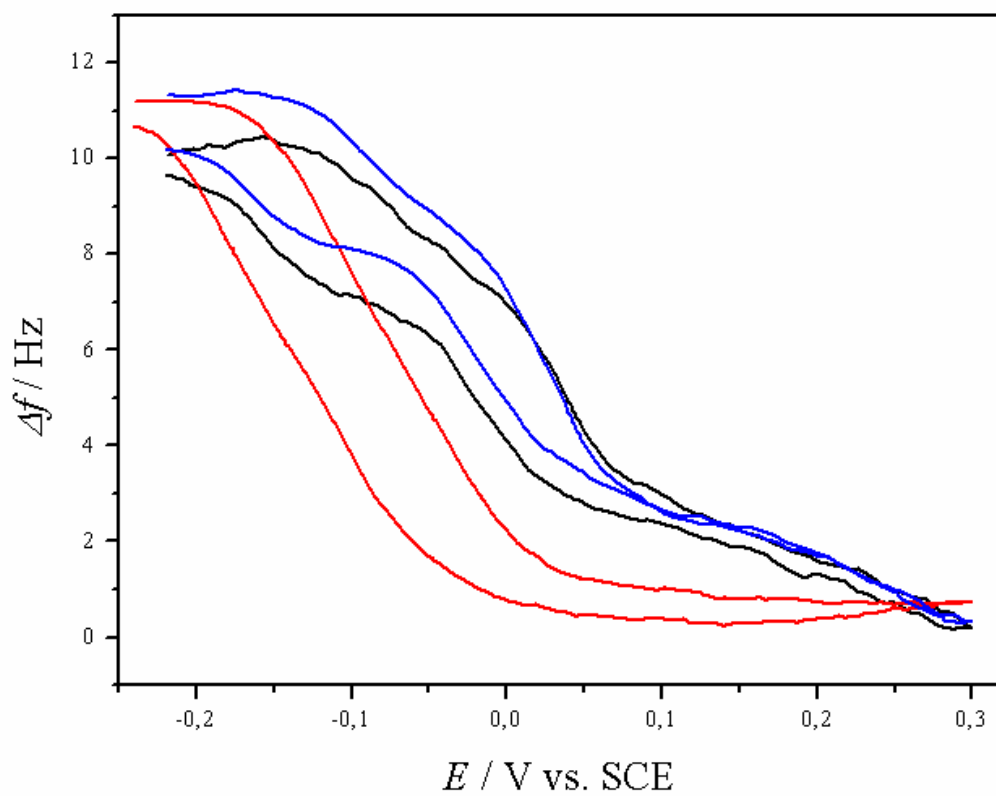
Nagyobb Cs⁺-ionkoncentrációnál is végeztünk méréseket: 0,5 M Cs₂SO₄-oldatot elegyítettünk 0,5 M H₂SO₄-oldattal. Hasonló méréseket folytattunk Na⁺, K⁺, Rb⁺-ionnal is, de ezeknél nem tapasztaltunk eltérést az áram-, illetve frekvenciagörbékénél.

Összehasonlításuképpen a Na⁺-ionnal történt méréseket mutatom be. A tapasztalt áram-, illetve frekvenciagörbéket a 14., 15. ábrákon láthatjuk.



14. ábra: Ciklikus voltammogramok lefutása: (—) 0,5 M H₂SO₄,
 (—) 0,5 M Cs₂SO₄ + 0,5 M H₂SO₄ és (—) 0,5 M Na₂SO₄ + 0,5 M H₂SO₄ oldatokban
 Polarizációsebesség: 5 mV·s⁻¹

Amint látható, a Na⁺-iont tartalmazó oldatok esetén a görbe mind a két ábrán a kénsavas görbéhez igazodik, míg a Cs⁺-ionos görbe eltér ezektől: a 14. ábrán az UPD-H tartományban az oxidációs csúcsok eltolódtak, illetve nem is rajzolódnak ki egyértelműen. A redukciós csúcsok közül is csak az egyik látható ebben az esetben. A 15. ábrán látható frekvencia-változás görbéknél az UPD-H tartományban sokkal meredekebb a görbe lefutása, míg a kettősréteg-tartományban szinte nem is látható változás. Ez azzal magyarázható, hogy a felszínt valószínűleg betöltötték a Cs⁺-ionok, az anionok pedig nem képesek leszorítani őket, így nem tudnak adszorbeálódni.



16. ábra: A 15. ábrán feltüntetett ciklikus voltammogramokhoz tartozó frekvenciagörbék.

Polarizációsebesség: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(Jelölés ugyanaz)

5. Következtetések

Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN) segítségével nanogrammm nagyságrendű tömegváltozások is detektálhatók akár elektrolízis közben is. A kvarckristály sajátfrekvenciájának változásából az oldat viszkozitás- és sűrűségértékeire is vonhatunk le következtetéseket. Az EQCN-mérések eredményei alapján az a következtetés vonható le, hogy az UPD-H tartományban Cs⁺-iont tartalmazó oldatban a Cs⁺-ionok és H⁺-ionok kompetitív adszorpciója megy végbe a platina felületén. A voltammogramokat és a frekvenciagörbét tanulmányozva azonban a másik két potenciáltartományban végbemenő történésekre vonatkozóan is tehetünk fontos megfigyeléseket. Az elektrokémiai kettősréteg-tartományban látható szokatlan eltérés a frekvenciaváltozásban azzal magyarázható, hogy a kationok deszorpciójával egyidejűleg HSO₄⁻ és/vagy SO₄²⁻-ionok és vízmolekulák adszorbeálódnak. Nagyobb kénsav-koncentrációnál pedig láthattuk, hogy az oxidréteg kiépülése is gátoltabb, hiszen az előzőleg leírt ionadszorpció során az anionok elfoglalják a felületi kötőhelyek jelentős részét.

Csupán a ciklikus voltammetria alkalmazásával a kompetitív adszorpcióra nem következtethetnénk, hiszen a voltammogramokon csak azt figyelhetjük meg, hogy a Cs⁺-ionkoncentráció növelésével csökken az oxidációs áramcsúcs. Az EQCN-módszer segítségével viszont egyértelműen kimutatható volt, hogy az ion-és vízadszorpció nagymértékben megváltozott Cs⁺-ionok jelenlétében.

A platinaelektrodon való megkötődés függ a kation adszorbeálhatóságától is, végső soron ezzel magyarázható, hogy a többi alkáliionnál nem, míg a nagyobb mértékben polarizálódó Cs⁺-ionnál tapasztalhattunk változásokat.

6. Számítások (melléklet)

Ebben a részben a TDK-dolgozat során kapott eredmények számításának a menetét fogom levezetni: az EQCN-ből nyerhető frekvenciaváltozásból hogyan számoljunk tömegváltozást, majd moláris tömeget, később pedig borítottságot? Mivel a platina felülete nem sima, ezért a számítások csak közelítő jellegűek, bár a durvasági faktor kiszámolásával némileg pontosabb eredményhez lehet jutni.

1) Az 5 MHz-es kvarckristálylapka integrális érzékenységének számolása a (4) képlet alapján:

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_k \rho_k}} = \frac{2 \cdot (5 \cdot 10^6 \text{ Hz})^2}{\sqrt{2,947 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 2,648 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}} = 5,66 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

2) Az EQCN-nel mérhető frekvenciaváltozásból közvetlenül számolható a tömegváltozás az integrális érzékenység segítségével:

$$\Delta m = -\frac{\Delta f \cdot A}{C_f}, \quad (6)$$

ahol A a piezoelektromosan aktív kristályfelület: $A = 0,33 \text{ cm}^2$.

Ez alapján tehát a Δf vs. E függvényből Δm vs. E függvényt szerkeszthetünk, azaz közvetlenül is képet kaphatunk arról, hogy a ciklus során hol történt a legnagyobb tömegváltozás. Ezeket a következtetéseket azonban a Δf vs. E függvényből is le tudjuk vonni (a dolgozat során ez alapján elemeztünk), hiszen a Δm vs. E csak konstansokban, illetve egy negatív előjelben különbözik tőle.

3) A fentiek alapján már tudjuk a platina felületére leváló anyag tömegét. Ahhoz, hogy a moláris tömegéről kapjunk egy tájékoztató értéket (a felület durvasága miatt nem mondhatjuk pontosnak), tudnunk kéne az anyagmennyiségét. Ezt az információt a voltammogrammból nyerhetjük: az I vs. E függvényt könnyen át tudjuk konvertálni I vs. t függvényé, mivel tudjuk a polarizációsebességet.

Ha az I vs. t függvényt integráljuk:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt \quad (7)$$

Tehát megkapjuk a folyamat (és adszorpció) közben áthaladó töltésmennyiséget, amiből a Faraday-állandó segítségével közvetlenül számolhatunk anyagmennyiséget:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F}, \quad (8)$$

ahol z a reakcióban bekövetkező elektronszám-változás, n pedig az anyagmennyiség mólban.

Ez alapján a moláris tömeg:

$$M = \frac{\Delta m}{\frac{Q}{z \cdot F}} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{Q} \quad (9)$$

4) Ahhoz, hogy a céziumionot tartalmazó oldatok adszorpciójáról valamiféle szemléletes képet kapjunk, érdemes kiszámolni a felületi borítottság értékét. Ennek alapja, hogy meg tudjuk mondani: hasonló pH-jú oldatban mennyi H^+ -ion adszorbeálódott a platina felületén. Tekintsük ezt 100%-nak, azaz a maximális mennyiségű adszorbeálható anyagmennyiségnek! Most, hogy fixnek vettük: a kénsavas oldatot tekintjük alapnak, kétféleképpen haladhatunk tovább a számolás menetében.

a) Számolás a voltammogram segítségével: a Cs^+ -ion és H^+ -ion kompetitív adszorpciója miatt a voltammogramban tapasztalható csúcsáramok csökkennek, annyival, amennyivel kevesebb H^+ -ion tudott adszorbeálódni a Pt felületén – azaz annyival, amennyi Cs^+ -ion adszorbeálódott helyette! Ezek alapján, ha integráljuk a csúcsokat és megkapjuk a rendszeren áthaladó töltés mennyiségét, számolhatjuk az ekkor adszorbeálódott H^+ -ion mennyiségét. Ezt kivonva a kénsavas oldatnál számolt töltésmennyiségből, megkapjuk az adszorbeálódott Cs^+ -ion anyagmennyiségét. Ebből a felületi borítottság számolása már csak egy lépés:

$$\Theta = \frac{Q(S) - Q(Cs)}{Q(S)}, \quad (10)$$

ahol $Q(S)$ a kénsavban (S , mint sulfuric acid), $Q(Cs)$ pedig a céziumionot tartalmazó oldatban számolt töltésmennyiség.

b) Számolás EQCN segítségével: tudjuk, hogy a kristálylapkát tartalmazó szerkezetet oldatba merítve valamilyen mértékű frekvenciacsökkenés lép fel az oldat sűrűsége és viszkozitása miatt. Ez a változás a (4) képlettel írható le [21]:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho_F \cdot \mu_F}{\pi \rho_K \cdot \mu_K} \right)^{1/2}.$$

Mohr-Westphal-méregleggel, illetve Ostwald-féle viszkoziméterrel megmértük a 0,5 M Cs₂SO₄-oldat, a 0,5 M Cs₂SO₄/0,5 M H₂SO₄-oldat, illetve a 0,5 M H₂SO₄-oldat sűrűségét, illetve viszkozitását, majd az értékek segítségével interpolálva megkaptuk a mért Cs⁺-iont tartalmazó oldatok sűrűségét, viszkozitását is.

Így kaptunk egy elméleti értéket a frekvenciaváltozás értékére. Az EQCN segítségével pedig meg tudtuk mérni a valódi frekvenciaváltozást is. A kettő közötti különbséget elosztva az elméleti értékkel megkapjuk a felületi borítottság értékét. Az eredményeket a dolgozatban részleteztem.

5) A felület durvaságát a durvasági tényező értékével tudjuk érzékeltetni. Kiszámolták, hogy a sima felületű Pt 1 cm²-nyi felületén 1,3·10¹⁵ Pt-atom található. Mivel Pt-H kötések jönnek létre a bemeztetés során, feltételezhetjük, hogy minden Pt-atomon megkötődik egy H-atom, tehát pont ugyanennyi H tud adszorbeálódni rajta.

A valóságban azonban minden fém felülete egy kisebb-nagyobb árkokkal tarkított, inkontinuitásokkal teli felület. Ahogy az előzőekben is tettük, kiszámoljuk az adszorbeált H oxidációja során áthaladó töltés mennyiségét, majd a H-atom anyagmennyiségét. A geometriai felület ismeretében meg tudjuk mondani, hogy mennyi Pt-atom van egy cm²-nyi helyen. Ezt elosztva az elméleti értékkel megkapjuk a durvasági tényező (*R*) értékét.

7. Irodalomjegyzék

-
- [1] G. Horányi, G. Inzelt, in: F. Scholz, C.J. Pickett, A.J. Bard, M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 7a, Wiley-VCH, Weinheim (2006) pp. 497–528.
- [2] Z. X. Shu, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.* 317 (1991) 263.
- [3] K. Shimazu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992) 361.
- [4] V.I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.* 355 (1993) 181.
- [5] M. Watanabe, H. Uchida, N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 255.
- [6] W. Visscher, J.F.E. Gootzen, A.P. Cox, J.A.R. Van Veen, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 533.
- [7] F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 467, pp.186-192. (1999)
- [8] B. Gollas, J.M. Elliot, P.N. Barlett, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 3711.
- [9] M.C. Santos, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 692.
- [10] C.P. Wilde, S.V. De Cliff, K.C. Hui, D.J.L. Brett, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 3649.
- [11] B.E. Conway, A. Zolfaghari, W.G. Pell, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3775.
- [12] G. Inzelt, B. Berkes, Á. Kriston, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4742.
- [13] T.Ya. Kolotyrkina, O.A. Petrii, V.E. Kazarinov, *Elektrokhimiya.* 10 (1974) 1352.
- [14] G. Horányi, E. Rizmayer, *J. Electroanal. Chem.* 218 (1987) 337.
- [15] D.-M. Zeng, Y.-X. Jiang, Z.-Y. Zhou, Z.-F. Su, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2065.
- [16] B. Ren, X. Xu, X.Q. Li, W.B. Cai, Z.Q. Tian, *Surface Sci.* 427–428 (1999) 157.
- [17] H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6841.
- [18] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc. (1976) pp.244-265.
- [19] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1955) 206.
- [20] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Functionen aus Physik Chemie*, Andrussov L, Schramm B, Schäfer K (eds), Band II, Teil 5, Springer, Heidelberg New York (1969).
- [21] Inzelt Gy., *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, II. kötet*, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest (1999).
- [22] V.A. Marichev, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 643.
- [23] V. Tsionsky, L. Daikhin, M. Urbakh, E. Gileadi, in: A.J. Bard, I. Rubinstein (Eds.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York (2004) pp.1–99.
- [24] P.A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Blackie Academic Professional, London (1994) pp.228–287.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Inzelt György professzornak a kutatásban való segítségéért, illetve rendkívüli türelméért a dolgozat javítása során; valamint Berkes Baláznak, PhD hallgatónak a mérések kivitelezésében való folyamatos segítségéért.