

Elektrokémiai adszorpcióval kapcsolatos vizsgálatok (T42452) – záróbeszámoló

Pajkossy Tamás

1 Bevezetés

A jelen beszámoló a munkaterv egyes pontjainak, témáinak megfelelő szerkezetű. Az elektrokémia néhány olyan, elsősorban a fém-elektrolit határfelületen végbemenő ionadszorpcióval kapcsolatos problémájának megoldásán kívántunk dolgozni, amely speciális, egyedi eszközökön, összeállításokon alapuló nagypontosságú elektrokémiai mérés technika (elsősorban speciális impedancia-spektroszkópia) alkalmazását igényli. Ezen kutatások melléktermékeként születtek az ilyen mérés technikát igénylő, korrózióval kapcsolatos eredményeink, valamint egy unikális műszer kifejlesztése is.

1999 tavaszán, az elvégzendő munkát az alábbiak szerint terveztük meg:

- Annak vizsgálata, hogy az elektrokémiai kettősréteg miért nem ideálisan kapacitív
- Elektródfelületre történő adszorpció sebességének mérése
- Elektrokémiai kinetikai mennyiségek meghatározása zajméréssel kombinált impedancia-spektroszkópiával
- Gyors elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg kifejlesztése

Noha egyes, a részletes munkatervben szereplő problémákkal nem foglalkoztunk, vagy ezek publikálható eredményhez nem vezettek (ilyenek pl. az adszorpciós réteg kompressziójának vizsgálata, a híg oldatokban észlelt kapacitás frekvenciafüggés értelmezése), a munkatervtől lényegesen nem térünk el. A d. pontban leírt gyors kvarckristály mikromérleg kifejlesztését azért nem végeztük el (a jövőre halasztottuk), mert helyette egy kb. ugyanolyan kihívást jelentő másik műszert, egy femtoamperes felbontású bipotenciosztátot készítettünk (→4. fejezet)

2 Egykristály-elektrokémiai vizsgálatok

(„a. Annak vizsgálata, hogy az elektrokémiai kettősréteg miért nem ideálisan kapacitív és b. Elektródfelületre történő adszorpció sebességének mérése”)

2004-től kezdve a platinacsoport tagjainak különböző egykristályain, elsősorban Ir(111) és Ir(100) elektródokon, vizes oldatokban végeztünk különböző elektrokémiai méréseket (az Ulmi Egyetem Elektrokémia Tanszéke munkatársaival együttműködésben¹). Az iridium egykristályokra azért esett a választás, mert a korábban vizsgált Pt(111)-hez igen hasonló viselkedésűnek vártuk. Ennek megfelelően, különböző vizes elektrolitoldatokban, specifikusan adszorbeálódó anyagok nélkül és azok jelenlétében mértünk ciklikus voltammogramokat, és impedanciaspektrumokat; ezekből következtetéseket vontunk le a fém/vizes oldat határfelület szerkezetére, és egyes anionok adszorpcióképességére vonatkozóan.

A munka jelentős része annak kidolgozása volt, hogyan lehet reprodukálható elektródfelületet előállítani. Míg platinán a hidrogénlángban való hőkezelés kielégítő, az iridium elektródokat védőgázban, indukciós kemencében, 1800-2000 C° hőmérsékleten kellett hőkezelni, hogy jól reprodukálható elektrokémiai mérési eredményekhez jussunk.

Két, egymást követő évben egy-egy alap-méréssorozatot végeztünk Ir(111) ill. Ir(100) elektróddal vizes oldatokban [1,2]: ezek voltammogram mérések a pH függvényében, elektród-impedanciaméréseken át történő kettősréteg-kapacitásmérések, CO adszorpcióval történő töltésnullapont-meghatározások voltak; továbbá egyes fontos anionok adszorpciójának mértékét demonstráltuk voltammetriás mérésekkel. E mérések eredményeként a következőket állapítottuk meg:

- Az Ir(111) és az Ir(100) hasonló elektrokémiai viselkedésű mint a Pt(111).

¹ Pajkossy Tamás az utóbbi években általában évi kétszer egy-egy hónapot dolgozott az Ulmi Egyetem Elektrokémiai Tanszékén; vendéglátója Dieter Kolb és Ludwig Kibler volt, az utak finanszírozásáért német részről DFG-t és a DAAD-t, magyar részről az MTA-t és az MÖB-ot illeti köszönet.

2. A különbségek közül kiemelendő, hogy az Ir elektródokon nem találtunk olyan csúcsot a kettősréteg-kapacitás – elektródpotenciál görbén, mint amelyet korábban Pt(111)-en és Pt(100)-on. Ennek okát egyelőre nem értjük.

3. Különös adszorpció-erősségi sorrendet találtunk: Ir(111)-en a szulfát- és a foszfát ionok sokkal erősebben adszorbeálódnak mint a klorid-ionok (Ir(100)-on és Pt(111)-en ez fordítva van). Ennek magyarázata valószínűleg az, hogy a Ir(111) felületen az Ir-atomok háromszögeihez a szulfát- ill. foszfát ionok tetraéderei pontosan illeszkedve stabil adszorpció-s réteget tudnak létrehozni.

A harmadik mérésorozat 2006-ban, Ir(100) elektródon történt; elsősorban kloridion-tartalmú vizes oldatokban (pl HCl oldatban, vagy KCl tartalmú perklórsav-oldatban). Korábbi töltésnullapont-potenciál-mérésekből tudtuk, hogy a határfelületen kialakuló elektromos kettősréteg töltése még az ún. kettősréteg-tartományban is elsősorban az adszorbeált anionok (kloridionok) töltéséből áll; az elektrosztatikusan kötött anionok a teljes kettősréteg-töltésnek csak csekély hányadát teszik ki. A kettősréteg-tartományban mérhető impedanciaspektrumokból számított kettősréteg-kapacitás a várakozásainktól eltérően frekvenciafüggők voltak, a mért impedanciaspektrumok kitűnően illeszthetők voltak a „klasszikus” adszorpció-s impedancia elmélet impedanciafüggvényével [3]. Az impedanciaspektrumok arra adnak felvilágosítást, hogy ezen anionok milyen kinetikával mozognak a külső- és a belső Helmholtz sík között; ám az nagyon különös, hogy az egészen más körülményekre levezetett adszorpció-s impedancia elmélet miért alkalmazható erre, a teljesen más esetre. Ennek megértése a jövő feladata.

Megmutatható volt, hogy a kettősréteg-tartományban észlelhető frekvenciafüggő kettősréteg-kapacitás nemcsak az Ir(100)/HCl rendszer sajátossága – találtunk még egyéb hasonló rendszereket is (pl. Pt(111)/H₂SO₄) ahol hasonló frekvenciafüggést észleltünk.

Két további – kisebb jelentőségű – e témájú munkánk érdemel említést:

- Korábbi munkáink azt mutatták, hogy a vas/híg vizes kénsavoldat határfelületi impedanciájának „kettősréteg-kapacitása” frekvenciafüggő, a frekvenciafüggés pedig hangsúlyosabb hígabb oldatokban². A frekvenciafüggést terveinkkel összhangban újramértük és létét, mértékét sikerült reprodukálni. A javított pontosságú kiértékelés arra vezetett, hogy ez a frekvenciafüggés olyan jellegű, mint amit az Ir(100)/HCl rendszernél tapasztaltunk – tehát a vas/kénsav rendszerben a kettősréteg-kapacitás frekvenciafüggésének megértése az „egyszerűbb” Ir(100)/HCl megértésén keresztül történhet.
- Az egyenetlen, inhomogén, érdes felületű elektródokon mért impedanciaspektrumok általában olyanok, mintha a kettősréteg-kapacitás frekvenciafüggő lenne. Ennek több különböző – geometriai, fizikai-kémiai, pl. adszorpció-s oka van. Az ezzel kapcsolatos témákban sok teendőnk volt – számos cikk bírálata, „ismeretterjesztő” előadások tartása különböző kis konferenciákon (Varsó, Bled) ill vendégségekben (Jülich, Villigen); egy összefoglaló cikk [4] és a most szerkesztés alatt álló „Dictionary of Electrochemistry” vonatkozó szócikkeinek megírása.

3 Elektrokémiai kinetikai mennyiségek meghatározása zajméréssel kombinált impedancia-spektroszkópiával

Az elektrokémiai zaj statisztikus („klasszikus”) elméletét már a hetvenes években kidolgozták (Tyagai, Barker, Epelboin, stb.). Ennek ellenére – elsősorban mérés technikai nehézségek miatt – az elmélet igazolására gyakorlatilag nem történtek értékelhető mérések. Laboratóriumunkban célul tűztük ki ezen hiánypótló kísérletek elvégzését.

A vizsgálatainkat két, általunk definiált fizikai mennyiségre alapoztuk. Az egyik a relatív telejesítmény sűrűség, vagyis a zaj teljesítmény sűrűség függvényének (spektrumának) és a cella megfelelő immittanciája (áramzajnál az admittancia, feszültségzajnál az impedancia) valós részének normalizált hányadosa. A másik az elemi töltésátlépési folyamat látszólagos elektronszám

² G. Lendvai-Györik, L. Mészáros, G. Mészáros, B. Lengyel: Some interesting peculiarities in the high frequency part of the impedances diagram etc., *Corrosion Sci.* **42** (2000) 79-90

változása, ami a cella külső áramából és az áramzaj spektrumából a sörétzajra vonatkozó Shottky formula segítségével számítható. Megmutattuk, hogy mindkét esetben a zajmérés mellett immittanciamérésre is szükség van, továbbá az ilyen vizsgálat csak a termodinamikai egyensúlytól viszonylag távol szolgáltat a kinetikára vonatkozó információkat.

Mérőberendezést építettünk, amely alkalmas mikroelektrodokon a töltésátlépési folyamat zajának és impedanciájának gyors egymás után történő („kvázi egyidejű”) meghatározására.

Megmutattuk, hogy a relatív teljesítmény sűrűség a töltésátlépési tényező meghatározására alkalmas, más módszerekkel szemben egyetlen potenciálon végzett impedancia- és zajmérés segítségével. Ezt Fe(II)/Fe(III) redoxi rendszeren végzett mérésekkel demonstráltuk³.

Az adszorbeált köztiterméken keresztül lezajló elektrokémiai folyamat klasszikus példája a savas közegben lejátszódó hidrogénredukció. Ennek feltételezett mechanizmusára, a Volmer-Heyrovský mechanizmusra vonatkozó zajelméletet Tyagai ugyancsak kidolgozta már. A két folyamat csereáramától és a köztitermék borítottságától függően 1 és 2 közti látszólagos elektronszám változások adódnak. Ezüst és réz mikroelektrodon végzett kísérleteink során sikerült elkülöníteni a teljes zajból a töltésátlépési folyamat sörétzaját, úgy, hogy az elméletnek megfelelő látszólagos elektronszám változásokat kaptunk [5].

Meglepetésünkre egy bizonyos katódos áramsűrűség felett mindkét fémen reprodukálható, 5Hz-5kHz frekvenciájú, max. 200 μ V amplitúdójú, oszcillációt tapasztaltunk. Ki tudtuk zárni, hogy az észlelt oszcilláció műtermék lenne. A jelenségre magyarázatot adni nem tudtunk, véleményünk szerint azonban azt jelzi, hogy a hidrogénredukció mechanizmusa összetettebb lehet, mint ahogy azt feltételezni szokás⁴.

4 Kapcsolódó témák

2004-ben elkezdtük a gyors elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg kifejlesztését; először a gyors adatgyűjtő rendszer kialakításához szükséges alkatrészeket (gyors AD konverter, mikrokontroller) teszteltük. Ezután méréstechnikai fejlesztéseinket az időközben felmerült sürgős igényt kielégítve egy bipotenciosztát készítésére koncentráltuk, a Jülichi Kutatóközponttal együttműködésben⁵.

Ezen projektet azért indítottuk el a német partnerrel együtt, hogy ún. nanodrótokat, nanoréseket tudjunk előállítani, és ezek alkalmazásával egyedi molekulák elektromos tulajdonságait vizsgálhassuk. Ennek kísérleti előfeltétele volt a nagy dinamikájú (9-10 nagyságrend áramerősségtartományban működő, kb 10 fA felbontású), gyors, kis zajú, nagykapacitású adatgyűjtővel ellátott bipotenciosztát kifejlesztése. E feladatot 2005 végére megoldottuk [6] – bár azóta is folyamatos továbbfejlesztés folyik.

A következő lépésben a bipotenciosztátot elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkóp (EC-STM) tükön – mint ultramikroelektrodokon - elvégzett elektrokémiai mérésekkel teszteltük. Méréseket végeztünk különböző elektródokon; vizsgáltuk a fémleválás (Cu, Au) kinetikáját nanoméreteken – ami a projekt szempontjából fontos: Az első lépésben ugyanis mikroelektronikai technológiával el kell készíteni szigetelő alapon egymástól kb 30-100 nm-es távolságban lévő elektródpárt, melyek a hegyük kivételével le vannak szigetelve (ez a „cellasablon”); majd a hegyükre elektrokémiai úton annyi fémet kell leválasztani, hogy a távolság közöttük kb. akkorára csökkenjen, mint egy nagyobb molekula mérete. Ha a két „tűhegy” közé egy molekulát sikerül adszorbeáltatni, akkor ennek az egy molekulának az elektromos tulajdonságait meg lehet határozni. Jelenleg ott tartunk, hogy a rések nemlineáris áram-feszültség karakterisztikája *in situ* mérésével igazolni tudtuk, hogy az ténylegesen alagútáram, aminek alapján meg tudjuk becsülni a két elektród távolságát a fémleválasztás folyamata alatt [7].

³ G.Mészáros, I.Szenes, B.Lengyel, Measurement of charge transfer noise, *Electrochem.Comm.* **6** (2004) 1185–1191.

⁴ I. Szenes, G. Mészáros, B. Lengyel, Sub-millivolt amplitude potential oscillations observed in the noise of hydrogen evolution on Ag and Cu microelectrodes, *Central European Journal of Chemistry*, nyomdában (2007)

⁵ Mészáros Gábor a Forschungszentrum Jülich, Institut für Schichten und Grenzflächen vendége volt Thomas Wandlowski laboratóriumában. A kb. másfél évnyi németországi tartózkodása finanszírozásáért köszönet illeti a DAAD-t és a Volkswagen Stiftungot, valamint a MÖB-ot.

Molekuláris vezetőképesség-méréseket ezzel párhuzamosan is végeztünk. Résztvettünk olyan kísérletsorozatokban, melyekben az EC-STM tűje és a szubsztrát között kifeszülő vezető (viologénszármazék) molekulákon áthaladó áramokat analizálva kaptunk információt az illető molekulák vezetőképességéről, oxidált és redukált állapotukban [8]. E vizsgálatokhoz (az EC-STM ún. távolság-spektroszkópiái (DTS) üzemmódjához) a jövőben igen hasznos lesz az a többfokozatú árammérő erősítő, amit ezzel kapcsolatosan fejlesztettünk ki⁶.

A pályázat témához *módszertanilag* kapcsolódnak a dielektrikumokkal (polimerekkel) bevont fémelektrodokon és önhordó polimerfilmekben folytatott elektrokémiai impedanciaméréseink. Ezek alapvetően korrózióvédelmi célú mérések, a környezetbarát vízhibítású festékekből (melyek kötőanyagai alkid-akrilát, illetve sztirol-akrilát kopolimerek voltak) készült bevonatok védőképességére ható tényezőket kívántuk jellemezni.

Ismeretes, hogy ezek a festékbevonatok természetes igénybevétel során megfelelő korrózióvédő képességűek, ugyanakkor a gyorsított nedves-meleg igénybevételt imitáló tesztek során gyengébb védőképességet mutatnak, mint a hagyományos, szerves oldószerek. Először ezen megfigyeléseket pontosítottuk egy kísérletsorozattal [9]. Az okokat felderítendő, egy következő vizsgálatsorozatban különböző bevonatrendszerekkel ellátott acélmintákon, mint elektrodokon, vizes oldatokban mértünk impedanciaspektrumokat, és az eredményekből a bevonat korrózióvédő képességére következtítettünk. Ennek eredményeként megállapítottuk [10] hogy az ismételt benedvesítés-kiszáritás hatására egyes rendszerek védőképessége azért javult, mert a maradék vízdoldható komponensek eltávoztak belőlük. Végezetül a festékek gyantájából készült önhordó filmekben impedancia-spektroszkópiái mérésekkel követtük a filmek vezetőképességének és permittivitásának változását vízfelvétel ill. -leadás közben. Megállapítottuk, hogy a film vezetőképességének rövid ideig tartó növekedése a pórusokba történő vízbehatolással magyarázható, aminek a polimer duzzadása szab gátat. A hosszabb időn keresztül lejátszódó duzzadást a permittivitás mérésével és gravimetriával követtük nyomon [11]. Megállapítottuk, hogy vízfelvétel gyors, a leadás lassú, azért mert a vízfelvétellel a polimer duzzadása jár együtt, ami a pórusrendszer beszűkülésén keresztül a további vízfelvételt gátolja; száradás esetén a zsugorodás miatt a pórusok kitágulván a vízleadás gyorsul.

5 Összefoglalás

A következő fontosabb eredményeket értük el:

1. Széleskörűen jellemeztük az Ir(111) és Ir(100) egykristályok elektrokémiai tulajdonságait vizes oldatokban, feltártuk a fontosabb anion-adszorpciós jellemzőket.
2. Megmutattuk, hogy a platinacsoport egyes tagjain, mint elektrodokon, vizes oldatokban, az ún. kettősréteg-tartományban olyan impedanciaspektrumok mérhetők, amelyek lassú anionadszorpcióra vezethetők vissza.
3. Adszorbeált köztiterméken keresztül lezajló elektrokémiai folyamat, a hidrogénleválás mechanizmusát tanulmányoztuk zajanalízissel, ezüst és réz mikroelektrodon. A kísérleteink során sikerült elkülöníteni a teljes zajból a töltésátlépési folyamat sörétzaját; melyből a vonatkozó elméletnek megfelelő látszólagos elektronszám változásokat kaptunk.
4. Femtoamperes felbontású bipotenciosztátot készítettünk, nanoréseket állítottunk elő; egyedi viologénszármazék-molekulák vezetőképességét mértük meg oxidált és redukált állapotukban.
5. Impedanciaspektroszkópiával jellemeztük polimerfilmek átnedvesedésének és kiszáradásának kinetikáját; ezt egy duzzadási modellel jellemeztük.

⁶ G. Mészáros, T. Wandlowski, Wide dynamic range current measurement in electrochemical fabrication of nanocontacts and in molecular conductance studies, *Review of Scientific Instrumentation*, közlés alatt

Közlemények (amelyekben megköszöntük az OTKA támogatást):

- 1 T. Pajkossy, L.A. Kibler and D.M. Kolb: Voltammetry and impedance measurements of Ir(111) electrodes in aqueous solutions, *J. Electroanal.Chem.* **582**(1-2), 69-75 (2005)
- 2 T. Pajkossy, L.A. Kibler and D.M. Kolb: Voltammetry and impedance measurements of Ir(100) electrodes in aqueous solutions, *J. Electroanal.Chem.* **600**(1), 113-118 (2007)
- 3 T. Pajkossy, and D.M. Kolb: Double layer capacitance of the platinum group metals in the double layer region, *Electrochem.Comm.*, **9** (1), 1171-1174 (2007)
- 4 T. Pajkossy: Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions - surface roughness, CPE and related issues, *Solid State Ionics* **176** (25-28), 1997-2003 (2005)
- 5 Ildikó Szenes, Gábor Mészáros, Béla Lengyel: "Noise study of hydrogen evolution process on Cu and Ag microelectrodes in sulphuric acid solution", *Electrochimica Acta*, nyomdában (DOI: 10.1016/j.electacta.2007. 01. 013)
- 6 S. Kronholz, S. Karthäuser, G. Mészáros, Th. Wandlowski, A. van der Hart, R. Waser: "Protected nanoelectrodes of two different metals with 30 nm gapwidth and access window", *Microelectronic Engineering* **83**, 1702–1705 ((2006)
- 7 G. Mészáros, S. Kronholz, S. Karthäuser, D. Mayer, Th. Wandlowski: "Electrochemical Fabrication and Characterization of nanocontacts and nm-sized Gaps", *Appl. Phys. A*, közlésre elfogadva (DOI:10.1007/s00339-007-3903-2)
- 8 Z. Li, B. Han, G. Mészáros, I. Pobelov, Th. Wandlowski, A. Błaszczuk and M. Mayor: "Two-dimensional assembly and local redox-activity of molecular hybrid structures in an electrochemical environment", *Faraday Discuss.*, **131**, 121–143 (2006)
- 9 É. Fekete E, B. Lengyel B, Accelerated testing of waterborne coatings, *Prog. Org. Coatings* **54** (3), 211-215 (2005)
- 10 G. Lendvay-Győrik, T. Pajkossy, and B. Lengyel: Corrosion-protection properties of water-borne paint coatings as studied by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry, *Prog. Org. Coatings* **56**, 304-310 (2006)
- 11 G. Lendvay-Győrik, T. Pajkossy, and B. Lengyel: Water uptake of water-borne paint resin films as studied by impedance spectroscopy and gravimetry, *Prog. Org. Coatings*, nyomdában (2007)