

Tudományos Diákköri Dolgozat

Kovács Noémi

Kettős potenciodynamikus módszerek fejlesztése
és alkalmazása forgó gyűrűs
korongelektródokon

Témavezetők:

Dr. Vesztergom Soma
tudományos munkatárs
Berni Egyetem

Zsélyné Dr. Ujvári Mária
egyetemi adjunktus
ELTE, Fizikai Kémiai Tanszék



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi Kar
Budapest, 2014.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is nagyon köszönöm témavezetőimnek, *Dr. Vesztergom Somának* és *Zsélyné Dr. Ujvári Máriának* a tudományos diákköri munkám során nyújtott rengeteg segítség, támogatást és a rám szánt időt.

Köszönöm *Dr. Láng Győző* tanár úrnak hasznos tanácsait és a szakmai konzultációkat.

Köszönöm *Dr. Inzelt György* tanár úrnak, hogy lehetővé tette az általa vezetett laboratóriumban végzett munkát.

Tartalomjegyzék

Bevezetés, célkitűzések	7
1. Az elektrokémiai mérések	8
1.1. Mérőrendszer: cella, potenciosztát, kettős potenciosztát	9
1.2. A forgó gyűrűs korongelektród (RRDE)	10
1.3. Méréstechnikai kérdések	12
1.4. A ciklikus voltammetria módszere és alkalmazása a vizsgált rendszerekre	14
2. A kénsavoldatba merülő platina elektród vizsgálata	16
2.1. Miért vizsgáljuk a Pt H ₂ SO ₄ -oldat rendszert?	16
2.2. Kísérleti körülmények	16
2.3. A fázisbeli eltolást alkalmazó kettős ciklikus voltammetria módszerével történt vizsgálatok	18
2.4. A Pt H ₂ SO ₄ -oldat rendszer vizsgálata állandó gyűrűpotenciált alkal- mazó RRDE-mérésekkel	20
2.5. A kloridionok hatásának vizsgálata	22
2.6. Az eredmények összefoglalása	27
3. A poli(3,4-etiléndioxitiofén) elektrokémiai oxidációjának vizsgálata	28
3.1. Az Au PEDOT H ₂ SO ₄ -oldat rendszer – előzmények	28
3.2. A polimerfilm elektrodok	28
3.2.1. A poli(3,4-etiléndioxitiofén)	30
3.3. Kísérleti körülmények	32
3.4. Az Au PEDOT H ₂ SO ₄ -oldat rendszer vizsgálata a gyors gyűrűpász- tázás technikájával a polimerfilm túloxidációja során	33
3.5. Ionvándorlási folyamatok követése az RRDE-gyűrű kettősréteg-kapacitás változásának vizsgálatával	36

3.5.1. A gyűrű kettősréteg-kapacitásának meghatározása a töltőáram mérésével	37
3.5.2. A gyűrű kettősréteg-kapacitásának vizsgálata kis amplitúdójú szinuszhullám-perturbációval	38
3.6. Az eredmények összefoglalása	43
Összefoglalás	45
Hivatkozások	47
Függelék	53

Bevezetés, célkitűzések

2012-ben elsőéves kémia alapszakos hallgatóként kezdtem meg ismerkedésemet az elektrokémia tudományával az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézetének Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumában. Elsősorban a kutatócsoportban folyó, a forgó gyűrűs korongelektrodok alkalmazási lehetőségeinek bővítését szolgáló kutatásokba [1], illetve az itt zajló egyéb, főként instrumentációs jellegű [2] fejlesztésekbe kapcsolódtam be.

Tudományos diákköri dolgozatomban a laboratóriumban kifejlesztett, kettős potenciodynamikus vezérlésen alapuló, újszerű forgó gyűrűs korongelektrodos mérés technikák [3–9] alkalmazhatóságát vizsgálom a $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat és az $\text{Au}|\text{PEDOT}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszereken.

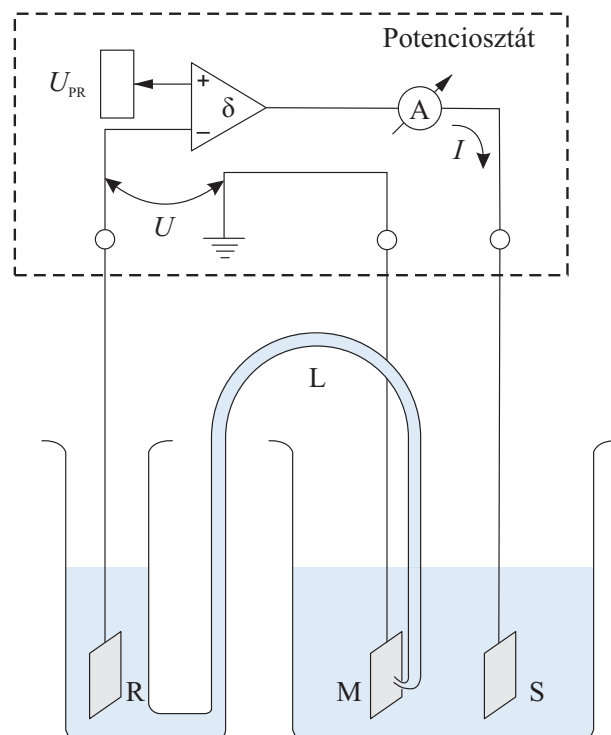
A következő néhány oldalon áttekintést szeretnék adni a forgó gyűrűs korongelektrodokon végzett elektrokémiai kísérletek elméleti alapjairól, valamint a vizsgált rendszerekről.

1. Az elektrokémiai mérések

Elektrokémiának a fizikai-kémia azon ágát nevezzük, melynek tárgyköre az elektromos erőter hatására elmozdulni képes ionokat tartalmazó kondenzált rendszereket és az ezekben végbemenő folyamatokat öleli fel. Természetesen ide tartoznak a különböző fázisok határán lezajló töltésátlépéssel járó folyamatok is, amennyiben nem két tisztán elektronvezető fázis érintkezik [10]. Elektrokémiai mérésekkel az ipar, a környezetvédelem és a korrózióvédelem sok területén találkozhatunk, valamint ezen módszerek jelentik az alapvető kísérleti eszköztárát olyan innovatív kutatásoknak is, mint pl. a tüzelőanyagcellák, új akkumulátorok vagy vezető polimerek kifejlesztése.

Az elektrokémia tudományán belül meg szokás különböztetni az iónika és az elektródika területét. Előbbi az ionokat tartalmazó homogén fázisok viselkedésének leírásával foglalkozik, utóbbi pedig az olyan fázishatárokat vizsgálja, melyek elektron- vagy félvezető és ionos vezető fázist választanak el egymástól. Azokat az elektrokémiai rendszereket, melyekben pontosan egy olyan fázishatár van, amelynél a vezetés mechanizmusa ilyen módon megváltozik, elektródnak nevezzük [11]. A fenti definíció a lényegét tekintve megfelel az elektród „hagyományos” meghatározásának („Elektródnak nevezzük az olyan elektrokémiai rendszert, amelyben legalább két fázis érintkezik, és ezek közül az egyik elektronvezető (leggyakrabban fém) vagy félvezető, a másik pedig ionvezető (rendszerint elektrolitoldat).” [10]), viszont nyilvánvalóan nincs összhangban azzal a definícióval, mely szerint az elektród egy elektrolitoldattal érintkező elektronvezető fázis. Ezt azért is fontos itt hangsúlyozni, mert gyakran a „forgó gyűrűs korongelektród ” (*rotating ring-disk electrode*, RRDE) alatt magát a mérőfejet értik, függetlenül attól, hogy érintkezik-e ionvezető fázissal, vagy sem. A jelen dolgozatban igyekszem a tradicionális terminológiát követni, ezért magát a fémkorongot és gyűrűt tartalmazó összeállítást RRDE-fejnek nevezem, és RRDE-elektródnak csak akkor, ha érintkezik az elektrolitoldattal.

Az elektrokémia elsősorban kísérleti tudomány, amely a vizsgált rendszerről műszeres méréssel szerez információt. Az olyan elektrokémiai méréseknek, amelyeknek célja egy – a fenti értelemben vett – elektród állapotának, illetve az azon végbemenő folyamatok kinetikájának leírása, egyik legfontosabb eszköze a potenciosztát.



1. ábra. Standard háromelektrodos cella és a hozzá kapcsolt potenciosztát elvi vázlata.

1.1. Mérőrendszer: cella, potenciosztát, kettős potenciosztát

A potenciosztát olyan szabályozóegység, amelynek segítségével beállíthatjuk a vizsgálandó elektród (ún. munkaelektrod) potenciálját egy másik, stabil potenciálúnak tekintett, ún. referenciaelektroddal szemben, eközben mérve a potenciál szabályozásához szükséges áramot. Az elektrokémiai kísérletek többségében a munkaelektrod potenciáljának megváltoztatásához (az áram átfolytatásához) egy harmadik, ún. segédelektrodot is alkalmazunk: a potenciosztát a segédelektrod és a munkaelektrod között éppen annyi áramot folytat át, hogy a munkaelektrod és a referenciaelektrod között a kívánt potenciálkülönbség legyen. Az ezen három elektródból (egy munka-, egy referencia- és egy segédelektrod) felépülő elektrokémiai cellát standard háromelektrodos cellának nevezzük, az összeállítást az 1. ábra szemlélteti.

Az 1. ábrán látható elektrokémiai cella két térrészből áll: a referenciatérből, mely az R referenciaelektrodot tartalmazza, valamint az S segéd- és az M munkaelektrodot tartalmazó munkaelektrodtérből. A két térrészben azonos összetételű elektrolitoldat található, közöttük a kapcsolatot egy kapillárisra vékonyított cső – az ún. Luggin-

kapilláris (L) – teremti meg. Az oldatellenálláson fellépő potenciálkülönbséget (az ohmikus potenciálesést) csökkentendő, a kapilláris vége a segéd- és a munkaelektrod között, a munkaelektrod felületéhez megfelelően közel helyezkedik el.

A potenciosztát az általunk megadott U_{PR} feszültségértéket igyekszik beállítani a munka- és a referenciaelektrod között oly módon, hogy folyamatosan követi a fellépő tényleges U feszültséget, azaz az elektrodpotenciált. A δ műveleti erősítő képezi a két feszültségérték (U_{PR} és U) különbségét, majd felerősíti a kapott jelet. A potenciosztát ennek megfelelően mindig éppen akkora áramot hajt át a munka- és a segédelektrod között, hogy ez a különbség zérus legyen: a megfelelő áramértéket (és a beállt elektrodpotenciál értékét) a műszerről leolvashatjuk, esetleg digitalizálhatjuk is.

Szemben az itt bemutatott egyszerű potenciosztáttal, az ún. kettős vagy bipotenciosztát olyan eszköz, amely lehetővé teszi – egymástól függetlenül – egyszerre *két munkaelektrod* potenciáljának szabályozását is. A bipotenciosztát használatát igénylő méréseknél jellemzően négy elektrodot használnak: két munkaelektrod, egy segéd- és egy referenciaelektrod.¹ A műszer tehát képes egyetlen segédelektrod felhasználásával mindkét munkaelektrod potenciáljának egyidejű beállítására a közös referenciaelektrodhoz képest, mialatt külön-külön méri az ehhez szükséges áram értékeket (és természetesen az elektrodpotenciálok értékeit).

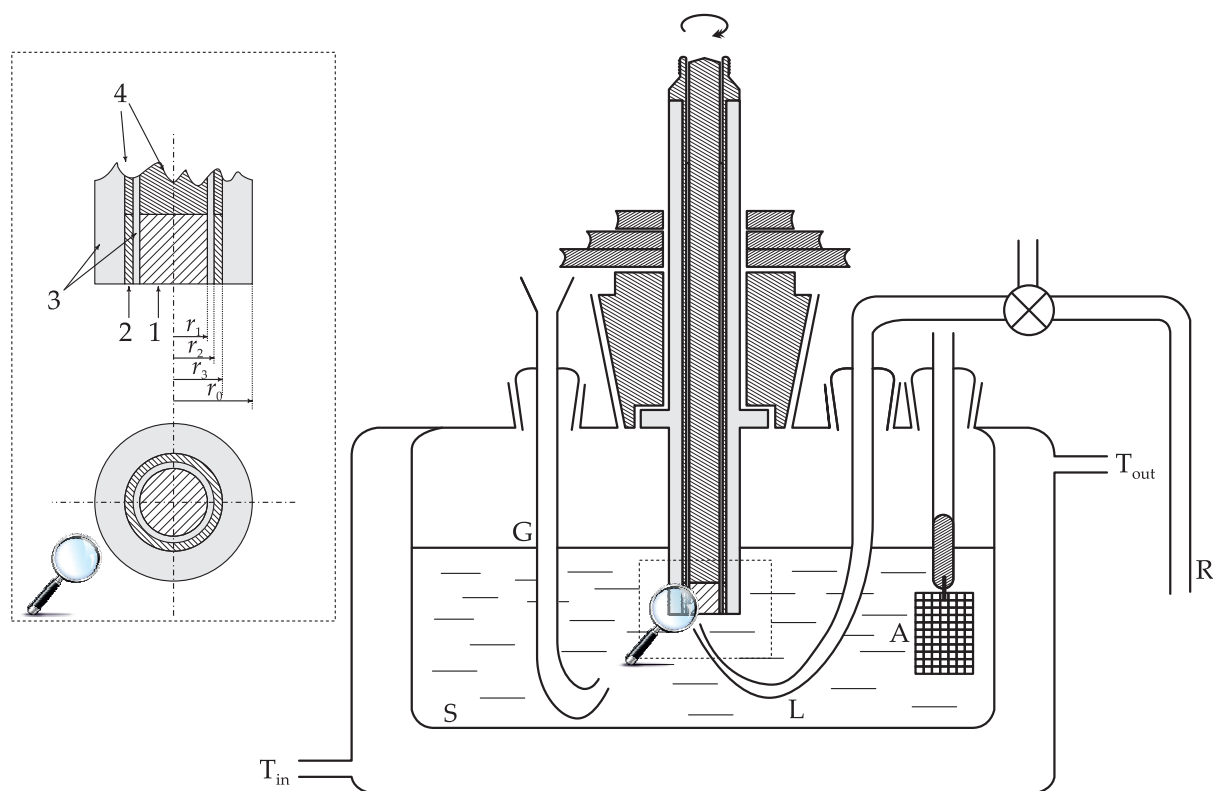
Az irodalomban először 1967-ben [12] írtak le kettős potenciosztátot: ezt Napp és munkatársai forgó gyűrűs korongelektrodos mérésekhez fejlesztettek ki. Ebben a dolgozatban hasonló méréseket tárgyalok. Mindehhez érdemes megjegyezni, hogy bár a kettős potenciosztátok működési módja az elmúlt közel 50 évben nem változott meg lényegesen, a kísérletek automatizálási lehetőségei bővültek, és ez a forgó gyűrűs korongelektrodok alkalmazása előtt is új lehetőségeket nyitott [1, 3–9].

1.2. A forgó gyűrűs korongelektrod (RRDE)

Az 1959-ben Frumkin és munkatársai [13] által kifejlesztett forgó gyűrűs korongelektrod (2. ábra) az ún. generátor/kollektor rendszerek [14, 15] egy jellemző (és történetileg első) példája. Az RRDE-fejet egy tömör fémhenger és egy körülötte koncentrikusan elhelyezkedő, üreges henger (cső) alakú fémlemez alkotja, melyeket egymástól valamilyen szigetelő – általában teflon, vagy más alkalmas műanyag – választ el. Jellemzően

¹ Az ilyen elektrokémiai rendszereket szokás jellemzően *standard négyelektrodos cellának* nevezni.

ez a szigetelő képezi az elektródfej külső borítását is. Az elektrolitoldattal így a fémhenger egyik alapja („korong”), valamint az üreges henger egyik alapgyűrűje („gyűrű”) érintkezik. Az eszközt villanymotor tengelyére szerelve állítható sebességgel forgathatjuk, ezzel az elektród alatti oldatrétet áramlását idézve elő. A forgó gyűrűs korongelektród tehát ún. hidrodinamikai rendszer [15]. A korongon (mint generátoron) keletkező elektrokémiai aktív anyagok az áramlás segítségével jutnak a gyűrűre (a kollektorra), ahol elektrokémiai reakcióba vihetők: ezáltal a korongon zajló reakció termékei és köztitermékei minőségileg és mennyiségileg is detektálhatók. Ilyen típusú gyűjtési kísérletek mellett az RRDE alkalmazása során lehetőség van ún. árnyékolási effektusok tanulmányozására is [15]. Ekkor egy, a gyűrűn lejátszódó folyamat sebességének csökkenését vizsgálják, amit valamely reaktáns korongon történő reakcióba vitelével érnek el.



2. ábra. Forgó gyűrűs korongelektróddal végzett elektrokémiai mérés. *A cella részei:* G gázbevezetés; T_{in} és T_{out} a termosztáló folyadék ki- és bevezetése; S oldat; L Luggin-kapilláris; A segédelektrod; R referenciaelektrod. *Az RRDE fej részei:* 1 korong; 2 gyűrű; 3 szigetelés; 4 fémes hozzávetés; r_1 , r_2 , r_3 és r_0 (rendre) a korong sugara, a gyűrű belső és külső sugara, illetve az RRDE fej teljes sugara.

A forgó gyűrűs korongelektrod hidrodinamikai jellegéből számos előny fakad. Ezek egyike, hogy az áramlásnak köszönhetően még a kis élettartamú intermedierek detektálási esélye is nagyobb: kellő gyorsasággal érik el a kollektor elektrodot. Ugyanakkor a gyűrűreakció termékei nem juthatnak vissza a korongra, vagyis a gyűrű (kollektor) jelenléte nem zavarja a korong (generátor) elektrokémiai viselkedését. Szintén a jól definiált áramlásnak (és az ennek következtében kialakuló kis diffúziós rétegvastagságnak) köszönhető a mérési eredmények jó reprodukálhatósága és viszonylag egyszerű matematikai modellezhetősége is [1, 16, 17].

Az RRDE rendszerek használatának itt felsorolt előnyei mellett azonban egy hátránya is van: ez pedig a forgó gyűrűs korongelektrod viszonylag kis detektálási érzékenysége. (Más generátor-kollektor rendszerekhez, például a mikroelektrodokhoz viszonyítva a forgó gyűrűs korongelektrodoknak – geometriájuknak köszönhetően – már a gyűjtési tényezője [15] is jellemzően kis érték.) A közelmúltban azonban kiderült [1, 3–9], hogy az RRDE rendszerek detektálási érzékenysége jelentősen javítható a két munkaelektrod potenciáljának *egyidejű, dinamikus szabályozásával*.²

1.3. Méréstechnikai kérdések

Az RRDE-rendszerek kettős potenciodinamikus vezérlésén alapuló mérésekhez egy, az ELTE Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumában készült mérőrendszert használtunk [6]. A rendszer működésének alapját a National Instruments PCI-4461 és PCI-6014 adatgyűjtő kártyái képezik. Ezen eszközök segítségével állítjuk elő az elektrodpotenciálok szabályozásához a (kettős potenciosztát bemeneteire kerülő) vezérlő jelalakokat, illetve ezek segítségével mintavételezzük a mért (és a bipotenciosztát által a kimeneteken közölt) analóg feszültség- és áramjeleket. Emellett az adatgyűjtő kártyákat egyéb (például az RRDE fordulatszámával arányos) feszültségjelek mérésére is használjuk.

A mérőrendszer automatizált működését szoftveres vezérlés biztosítja (3. ábra). A National Instruments LabVIEW grafikus fejlesztői környezetében készült (eredeti

² A forgó gyűrűs korongelektrodos mérések klasszikus módszerei – a mindkét elektrod potenciosztatikus vezérlését igénylő, egyszerű gyűjtési kísérletek mellett – szintén tartalmazzák a korong vagy a gyűrű potenciodinamikus szabályozásának lehetőségét is [15]. (Előbbi módszer alkalmat ad a keletkező köztitermék-mennyiség vizsgálatára az elektrodpotenciál függvényében, míg az utóbbi eljárással az esetleg keletkező többféle speciesz közötti minőségi különbségtétel válik lehetségessé.) Az irodalomban azonban ([1, 3–9] megjelenése előtt) nem közöltek olyan méréseket, ahol a két elektrodot *egyszerre* helyezték volna potenciodinamikus kontroll alá.



3. ábra. A dolgozatban közölt forgó gyűrűs korongelektrodos mérések végzésére használt szoftver főablaka működés közben.

dokumentációt ld. [8]) szoftver folyamatos fejlesztés alatt áll, amelybe *nyári szakmai gyakorlat* keretében én is bekapcsolódtam. Az e dolgozatban közölt mérési eredményeket szolgáltató szoftver működésének dokumentációja – amely saját munkám – a dolgozat függelékében megtalálható.

A mérőrendszer használatával lehetőségünk nyílik arra, hogy egy forgó gyűrűs korongelektrod két elektrodjának potenciálját egyidejűleg egymástól függetlenül szabályozzuk, például a két elektrodon egyszerre végezzünk ciklikus voltammetriás méréseket. Az éppen ezért „kettős ciklikus voltammetriának” nevezett módszer előnyeit (és bizonyos, az alkalmazása közben felmerült problémákat) dolgozatomban két, ilyen módon eddig nem vizsgált rendszeren: a kénsavoldatba merülő platina elektrodon, illetve az Au|PEDOT|H₂SO₄-oldat felépítésű ún. polimerfilm-elektrodon végzett mérésekkel demonstrálom.³

³ PEDOT: poli(3,4-etiléndioxitiofén), az ún. vezető polimerek egyik legismertebb képviselője. A polimerfilm-elektrodok olyan módosított elektrodok, melyekben az elektrolitoldat és az elektrod-fém nem érintkezik közvetlenül: elválasztja őket egy, a fémen kialakított polimerréteg. Elektrokémiai viselkedésüket döntően a polimerfilm tulajdonságai határozzák meg.

1.4. A ciklikus voltammetria módszere és alkalmazása a vizsgált rendszerekre

Az elektródok gyors jellemzésére napjainkban talán legelterjedtebben alkalmazott módszer a ciklikus voltammetria. A módszer lényege, hogy az elektródpotenciált megadott értékek között, állandó polarizációs sebességgel változtatjuk (vagyis időben egy háromszöggel szerint perturbáljuk), mérve eközben az elektródon átfolyó áramot. A mérés eredményeképpen nyert ciklikus voltammogram (CV) rendszerint a mért áramokat az elektródpotenciál függvényében ábrázolja.

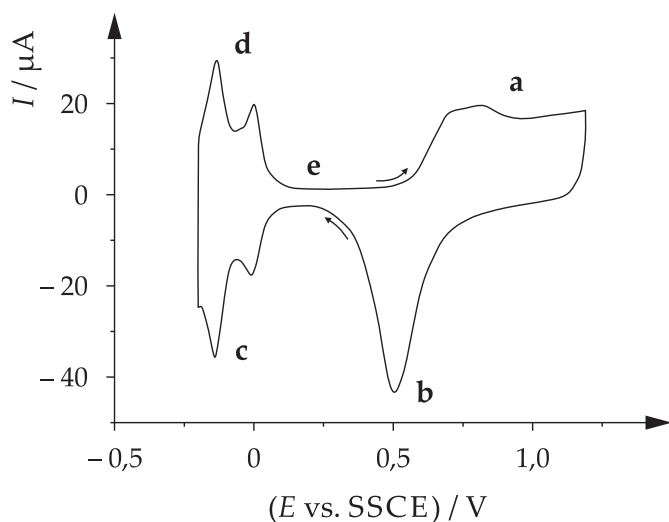
Ha két fázis elmozdulni képes töltött részecskéket tartalmaz, a pozitív és a negatív töltéssel rendelkező részecskék a felületi rétegben feldúsulhatnak. Az elektroneutralitás tétele azonban igaz mind a tömbfázisokra (ott tehát töltésszeparáció nem jöhet létre), mind a „határfelületi fázis” egészére. Attól függően, hogy a töltött részecskék a határfelületen keresztül közlekedhetnek-e vagy sem, beszélhetünk nem polarizálható, polarizálható és „ideálisan” („tökéletesen”) polarizálható elektródokról.

A tökéletesen polarizálható elektródok áramválasza kapacitív a ciklikus voltammetria háromszögjeleire, vagyis az áram ilyen esetekben csak a kettősréteg töltésére fordítódik, töltésátlépési reakció nincs. Ciklikus voltammetriát alkalmazva az áramválasznak mindig van egy, az alkalmazott polarizációs sebesség (v) és a kettősrétegkapacitás (C_{dl}) szorzataként előálló járuléka, az ún. kettősréteg-töltőáram, ami tehát a pásztázási sebesség növelésével adott elektródpotenciálnál lineárisan nő.⁴ Az ilyen áram-feszültség karakterisztikát szokták „kapacitív viselkedésnek” is nevezni.

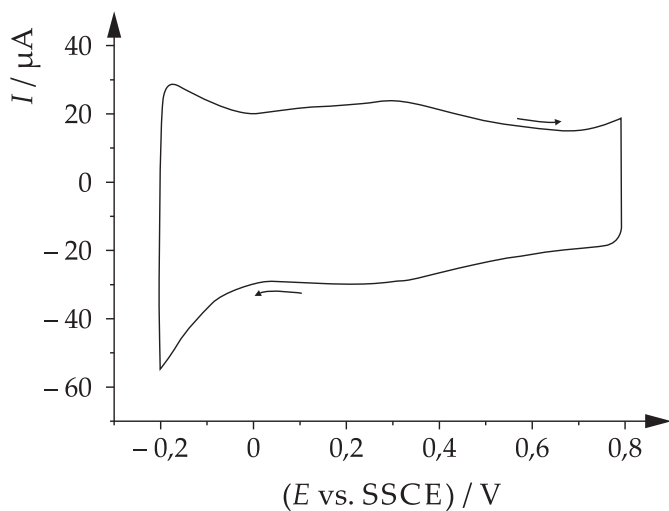
Mint azt a 4. és az 5. ábrán láthatjuk, a vizsgált rendszerek közül a kénsavoldatba merített platina csak igen szűk tartományban viselkedik ideálisan polarizálható elektródként (szűk kettősréteg-tartomány). Az Au|PEDOT|H₂SO₄-oldat rendszer esetében a „kapacitív jellegű” tartomány lényegesen tágabb – az 5. ábrán látható CV gyakorlatilag a teljes potenciáltartományban ilyen viselkedést jelez.

A voltammetriás görbe „alapvonaltól” való eltérése (amit a kénsavoldatba merülő platina elektród ciklikus voltammogramján is megfigyelhetünk, ld. 4. ábrán) mindig valamilyen, a kettősréteg töltésétől eltérő folyamat végbemenetelére utal: oxidációs folyamat játszódik le, ha az alapvonal fölé emelkedik az áramjel, redukciós akkor, ha az áram az alapvonal alá csökken (ld. a 4. ábra feliratát is).

⁴ Az $I_{töltő} = v \cdot C_{dl}$ összefüggést később még kihasználjuk.



4. ábra. A kénsavoldatba merülő platina elektród ciklikus voltammogramja. Jellemző csúcsok, tartományok: **a** a felületi oxidképződés csúcsai, **b** a felületi oxid redukciója, **c** hidrogénképződés csúcsai – H^+ megkötődése (Pt-H), **d** az adszorbeált hidrogén oxidációja, **e** kettősréteg-tartomány. ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) Referenciaelektród: NaCl-dal telített kalomel elektród (SSCE).



5. ábra. Az $\text{Au|PEDOT|H}_2\text{SO}_4$ -oldat elektród ciklikus voltammogramja. Szemben a $\text{Pt|H}_2\text{SO}_4$ -oldat elektróddal, itt az egyes csúcsok (vagy inkább „hullámok”, „csúcskezdemények” stb.) azonosítása már nem egyértelmű: gyakorlatilag a teljes voltammogram kettősréteg-természetűnek mondható. ($0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$)

2. A kénsavoldatba merülő platina elektród vizsgálata

2.1. Miért vizsgáljuk a Pt | H₂SO₄-oldat rendszert?

A kutatócsoport korábbi, a kénsavoldatba merülő *arany* elektród vizsgálatával kapcsolatos eredményei [3] rámutattak arra, hogy az elektród ciklikus voltammetriás vizsgálata közben az arany felületi oxidációja, illetve az ezt követő redukciója során még legalább egy, (tovább)redukálható köztitermék hagyja el az elektródfelületet. Az oldat ICP–MS és TXRF módszerekkel történő analízise bebizonyította, hogy e köztitermék aranyat tartalmaz. Ez az eredmény összhangban állt Cadle és Bruckensein 1974-es [18] közlésével, ugyanakkor kitűnt, hogy a potenciodynamikus módszerrel egyazon oldatban nagyobb oldódó arany mennyiség detektálható, mint a gyűrű ([18]-ban is használt) potenciosztatikus vezérlése mellett. Mindebből arra lehetett következtetni (bővebben lásd [9]), hogy a potenciodynamikus szabályozás megnöveli az RRDE mint generátor/kollektor rendszer érzékenységét (vö. [9], 62. oldal és [19]).

Figyelembe véve, hogy az irodalomban többen is jeleztek [20–24] az Au|H₂SO₄-oldat rendszerhez hasonló viselkedést a kénsavoldatba merülő platina elektród esetében is, célszerűnek tűnt a fentebb leírtakat a Pt|H₂SO₄-oldat rendszerben is megvizsgálni.

Eredményeinket a kapcsolódó irodalom tükrében mutatjuk be.

2.2. Kísérleti körülmények

A kísérletekhez alkalmazott elektród PINE AFE7R8PtPt típusú forgó gyűrűs korong-elektrod volt, tehát a korong és a gyűrű anyaga is nagy tisztaságú (99,99%-os) platina. Az RRDE geometriai jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

A kísérletek során minden alkalommal Millipore gyártmányú ioncserélő készülékkel tisztított desztillált vizet („Milli-Q” vizet) használtunk. A kísérletekhez használt termosztálható üvegcellát a mérések előtt Caro-savban áztattuk, majd Milli-Q vízzel alaposan átöblítettük. Kloridmentesítés céljából gőzölést alkalmaztunk. A mérések előkészületei során a munkaelektrodok felületét políroztuk, esetenként platinát választottunk le rá.

1. táblázat. PINE E7R8 sorozatú RRDE geometriai jellemzői.

Paraméter	Érték
Gyűrű-korong távolság	180 μm
Korong átmérője	4,57 mm
Gyűrű belső átmérője	4,93 mm
Gyűrű külső átmérője	5,38 mm
Gyűjtési tényező	22%

Polírozás. Abban az esetben, amikor a lehető legsimább felületet igyekeztünk elérni, az elektródfejet – esetleges SiC papíros csiszolást követően – gyémánt szuszpenzióval políroztuk (legkisebb szemcseméret: 0,1 μm), Milli-Q vízzel leöblítettük, egy perces ultrahangos tisztításnak vetettük alá, végül ismét Milli-Q vízzel mostuk.

Platinázás. A platinázást a szokásos háromelektrodos összeállításban, szobahőmérsékleten, argon atmoszférában, AUTOLAB PGSTAT 20 típusú potenciosztáttal, galvanosztikus körülmények között végeztük (állandó, 10 mA/cm² áramsűrűséggel, leválasztási idő: 1800 s). A munkaelektrod a leválasztásnak felületet biztosító Pt/Pt RRDE korongja volt, segédelektrodként szénrudat, referenciaelektrodként telített kalomel elektródot (SCE) használtunk. A platinázás idejére a gyűrűt az azon történő platinaléválás akadályozása céljából teflonsapkával lefedtük és kivezetését nem csatlakoztattuk a potenciosztáthoz. A leválasztó oldat 0,07 mol/dm³ koncentrációjú volt H₂PtCl₆-ra nézve és 2 mol/dm³ HCl-t tartalmazott.

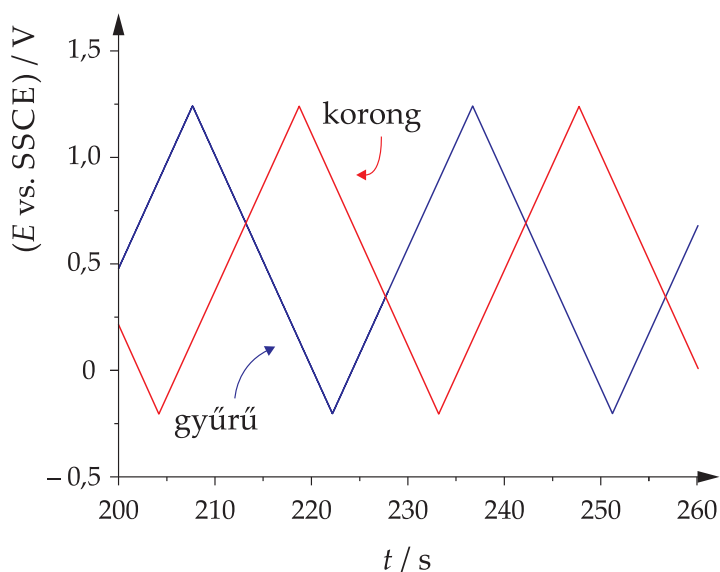
A bemutatott méréseket szobahőmérsékleten, 0,5 mol/dm³, illetve 1 mol/dm³ koncentrációjú (analitikai tisztaságú, Merck gyártmányú kénsav felhasználásával készült) kénsavoldatban, argon atmoszférában végeztük. Az inert gáz bevezetését a cella edényébe úgy oldottuk meg, hogy az történhessen közvetlenül az oldatba (ez hatékony oxigénmentesítést biztosít), de a nem kívánt keveredés elkerülése érdekében adott esetben az oldat fölé is. Segédelektrodként az oldatba merülő nagy felületű platinázott platinalemez, referenciaelektrodként az oldattal Luggin-kapillárison keresztül érintkező, NaCl-dal telített kalomel elektródot (SSCE) alkalmaztunk.

A kloridionok hatásának vizsgálatához kétféle koncentrációjú (1 mmol/dm³ illetve 0,5 mol/dm³), analitikai tisztaságú (Merck gyártmányú) nátrium-kloridból készített

oldatot használtunk. Az oldatokat az adagolást megelőzően inert gáz átbuborékolatásával oxigénmentesítettük.

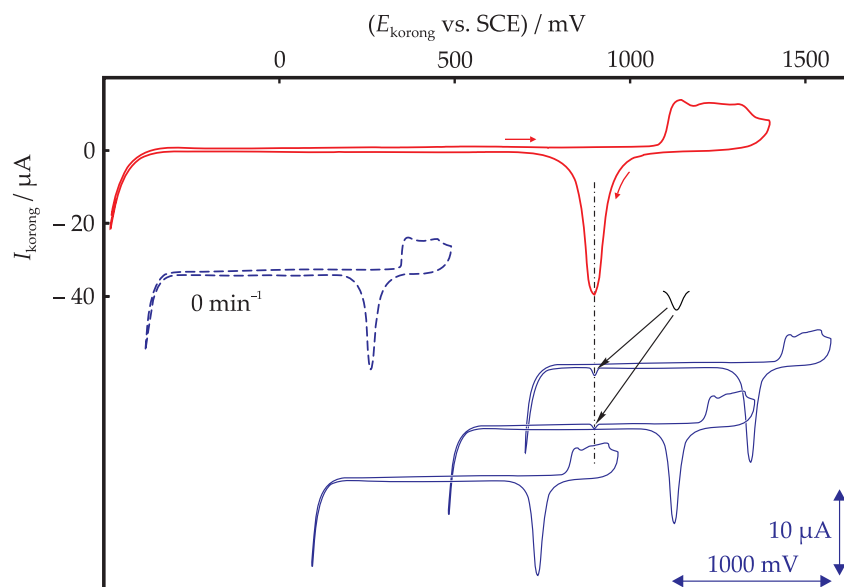
2.3. A fázisbeli eltolást alkalmazó kettős ciklikus voltammetria módszerével történt vizsgálatok

Az Au|H₂SO₄-oldat [9] és a Pt|H₂SO₄-oldat rendszer összehasonlítását forgó gyűrűs korongelektrodok segítségével végeztük. A fázisbeli eltolást alkalmazó kettős ciklikus voltammetria (PSDCV, „*phase-shifted dual cyclic voltammetry*”, [3]) alapja, hogy a korongon és a gyűrűn egyidejűleg végzünk ciklikus voltammetriás méréseket: a két elektród potenciálját vezérlő háromszöglek extrémumai és a pásztázási sebesség azonos a két elektród esetében, de az indulópotenciálok eltérőek (vagyis a két háromszögjel között „fáziskésés” lép fel, ld. a 6. ábrát).



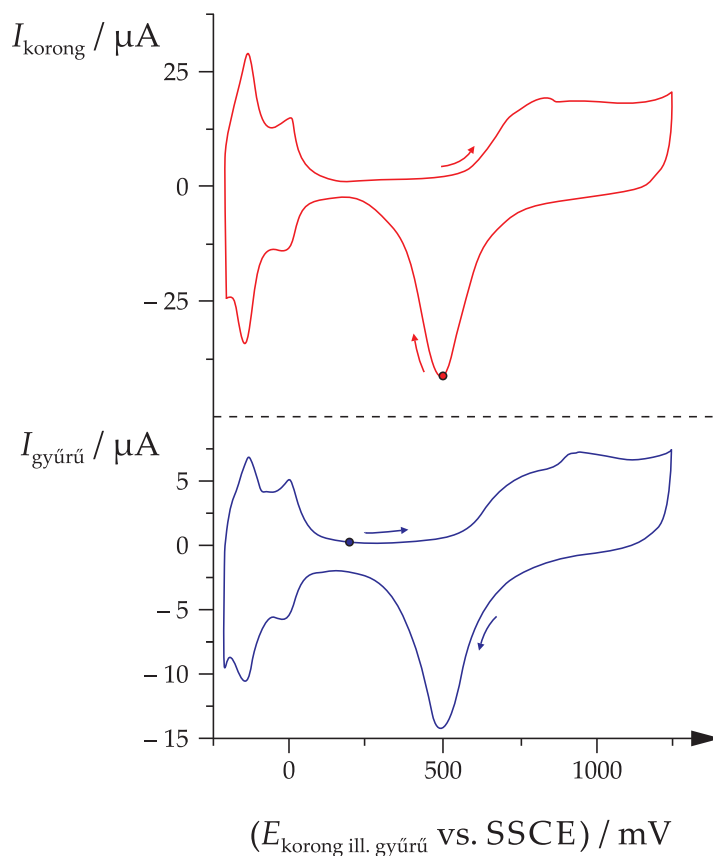
6. ábra. Fázisukban eltolt ciklikus voltammogramok vezérlőjele. A korongon és a gyűrűn azonosak az extrémumok (–0,2 V és 1,25 V vs. SSCE) és a pásztázási sebesség (100 mV/s), az indulópotenciál azonban eltérő. Jelen esetben a korong minden pillanatban 900 mV-tal a gyűrű „mögött” jár. Az ábrázolt potenciálértékek a 8. ábrán bemutatott ciklikus voltammogramok vezérlőjelei.

Az Au|H₂SO₄-oldat rendszerben a PSDCV módszerrel jó reprodukálhatósággal sikerült kimutatni [3, 9], hogy ha forgó elektród esetén a fázisbeli eltolás megfelelő mértékű ahhoz, hogy a korong felületi oxidrétegének redukciójakor a gyűrű potenciálja negatívabb legyen, mint a korongé, akkor a gyűrűn a redukciós folyamattal egy időben egy kis katódos áramjel mérhető. Az effektus, amelyet a 7. ábrával szemlélítettünk, nem mérhető álló elektródon, illetve abban az esetben, ha a fázistolásra a fent megfogalmazott feltétel nem érvényesül.



7. ábra. Kénsavoldatba merülő polikristályos arany RRDE-n -500 mV és 1400 mV potenciálhatárok között (vs. SSCE) 50 mV/s sebességgel felvett ciklikus voltammogramok. A CV-k vezérlőjelei között a 6. ábrához hasonló módon különböző fázisbeli eltolások kerültek alkalmazásra. Látható, hogy amennyiben a fázisbeli eltolás mértéke megfelelő ahhoz, hogy $E_{\text{gyűrű}} < E_{\text{korong}}$ a korongon képződött felületi oxidréteg redukciójának pillanatában, akkor a gyűrűn kis katódos áramjel megjelenése kíséri az említett folyamatot. Álló elektródon az effektus nem mérhető. (Forrás: [9], 3.9. ábra.)

8. ábra. A Pt | $0,5$ M H_2SO_4 rendszeren -200 mV és 1250 mV között (vs. SSCE) mért, fázisukban eltolt ciklikus voltammogramok. Az elektródtest fordulatszáma 1000 min^{-1} , a pásztázási sebesség 100 mV/s . Az alkalmazott indulópotenciálok: a korong 500 mV-ról csökkenő, a gyűrű 200 mV-ról növekvő potenciálértékek felé halad (ld. a 6. ábrát).



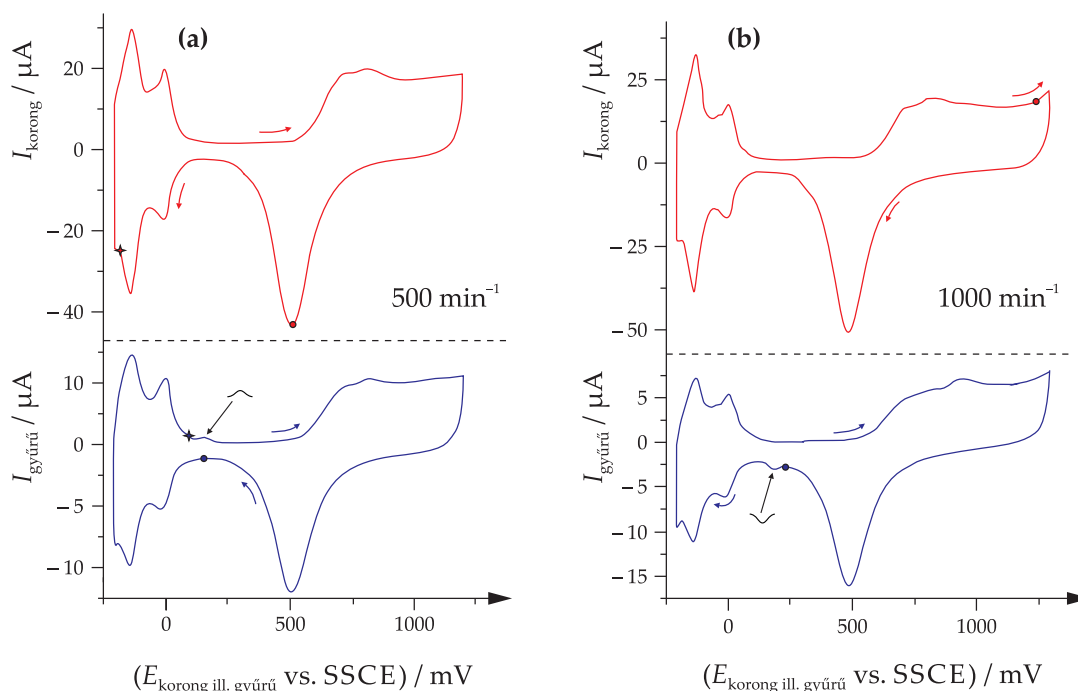
Az arany vizsgálatokor alkalmazott koncepciót a $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszeren végzett kísérletek során is követtük. A 6. ábrán látható módon a két elektród vezérlőjelét pontosan úgy állítottuk be, hogy a gyűrűpotenciál mindig éppen az – aranyénál sokkal szűkebb – kettősréteg-tartományban mozogjon, amikor a korongon végbemegy a felületi oxidréteg redukciója. A mérés eredményét a 8. ábra szemlélteti, amelynek alapján mindenképpen elmondható, hogy a $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszerben az aranyon mért effektus nem látható (vagy legalábbis sokkal kisebb intenzitású, mint volt az arany esetén). Megjegyzendő ugyanakkor, hogy a beállítások megfelelő módosításával (9. ábra) a korongon katódos potenciálok mellett keletkező hidrogén, illetve egy, a platina anódos oxidációja során képződő, redukálható köztitermék jelenléte is kimutatható.

2.4. A $\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszer vizsgálata állandó gyűrűpotenciált alkalmazó RRDE-mérésekkel

A kénsavoldatba merülő platina elektród ciklikus voltammetriás pásztázása során az elektródfelületet elhagyó köztitermékek detektálására a „klasszikus” módszer alkalmazásával (a gyűrű potenciáljának egy megfelelően kiválasztott, állandó értéken tartásával) is kísérletet tettünk.

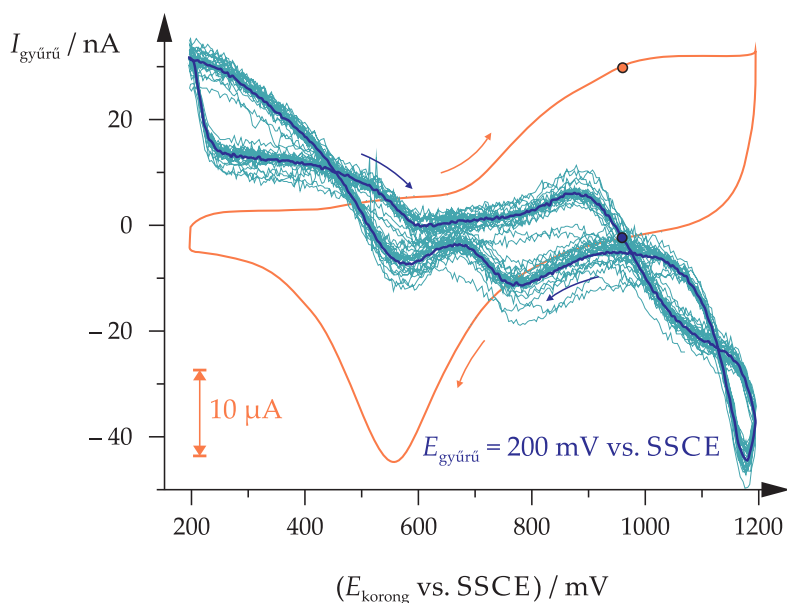
E módszer segítségével a gyűrűn különböző, a korongon zajló folyamatokkal kapcsolatba hozható áramjeleket is mértünk (10. ábra); az így mért effektusok azonban nagyságrendekkel kisebb intenzitásúak voltak, mint az $\text{Au}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszerben [3, 7–9]. Mindez azt is magyarázhatja, hogy míg az $\text{Au}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszer vizsgálata során az oxidált felület redukciója közben keletkező köztiterméket a gyűrűn még az egyébként nagy intenzitású „alapvonalon” (a gyűrű-CV-n) is detektálni lehetett (7. ábra), addig a platina esetében a PSDCV-módszerrel történő kimutatásra nem volt lehetőség (8. ábra).

A potenciosztatikus detektálás ([9]-ben is elemzett) problémái azonban a 10. ábrán közölt eredményekben is megjelentek: az ábrázolt gyűrűáramokat (az ún. *drift* hatását kiküszöbölendő) alapvonal-korrekciónak, majd a zaj hatását csökkentendő, ciklusonkénti átlagolásnak kellett alávetnünk. Mindezek ellenére a 10. ábra alapján megállapítható, hogy egyrészt a korongelektród anódos irányú polarizációja során, másrészt a katódos pásztázás alatt is mérhető redukálható specieszek eltávozása a korongról. Mindez összhangban van a korábbi közleményekkel [20–24]: ugyanakkor



9. ábra. A 8. ábrán közölthöz hasonló mérések: ha a fázisbeli eltolás megfelelő, a gyűrűn mérhető a korongról eltávozó hidrogén anódos oxidációja **(a)**, illetve egy, a korongfelület oxidációja közben keletkező köztitermék redukciója is **(b)**.

Beállítások: **(a)** –200 mV és 1200 mV között, a korong 500 mV-ról csökkenő, a gyűrű 150 mV-ról csökkenő potenciálértékek felé halad, pásztázási sebesség 100 mV/s. **(b)** –200 mV és 1300 mV között, a korong 500 mV-ról csökkenő, a gyűrű 200 mV-ról növekvő potenciálértékek felé halad, pásztázási sebesség 100 mV/s. A méréseket 0,5 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban végeztük.



10. ábra. A korong 200 mV és 1200 mV közötti (vs. SSCE) ciklizálása mellett a 200 mV-on álló gyűrű áramjeleinek megfelelő, alapvonal-korrektcióval kapott értékek és az átlagolt görbe. A mérést 1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban, az elektródttest 500 min⁻¹-es forgása mellett, 100 mV/s pásztázási sebességgel végeztük.

megjegyzendő, hogy míg a mi méréseinkhez hasonlóan elektrokémiai detektálást (RRDE-t) alkalmazó Bruckenstein és szerzőtársai [20] elsősorban az anódos folyamat során jelzik redukálható köztitermék képződését, addig az elektrokémiai kvarckristály mikromérleget (EQCM) használó Inzelt György [22, 23] és Tsuru [21], illetve az on-line ICP–MS detektálást alkalmazó Topalov [24] a platina oldódását elsősorban a felületen képződött oxid redukciójával hozzák összefüggésbe. Az elektrokémiai és a nem-elektrokémiai detektálási módszerekkel nyert eredmények közötti ellentmondás egy lehetséges magyarázata, hogy míg az elektrokémiai detektálás lehetősége oxidációs állapothoz kötött, addig az EQCM a teljes felületi tömegváltozásra érzékeny, és az ICP–MS is teljes Pt-koncentrációt mér (a specieszek elektrokémiai állapotától függetlenül).

A fentebb vázoltak további pontosítása érdekében az RRDE korongelektródjára (a felületet megnövelendő) platinát választottunk le⁵. A 11. ábrán látható, hogy a korong ciklizálása mellett rögzített gyűrűáramjelekben a korong felületi oxidrétegének redukciójával egyidőben jelentkezik ugyan redukciós csúcs; ez azonban csak az első ciklus során szignifikáns.

A 11. ábra tanulsága szerint a korongpotenciál ciklizálásának 200 mV értéken történő leállításával, majd a ciklizálás bizonyos, t idő utáni újratekésztésével az első korongciklusra jellemző gyűrűárambeli csúcsintenzitás kis t érték esetén t -vel növekszik, majd nagy t értékeknél attól függetlenné válik.

2.5. A kloridionok hatásának vizsgálata

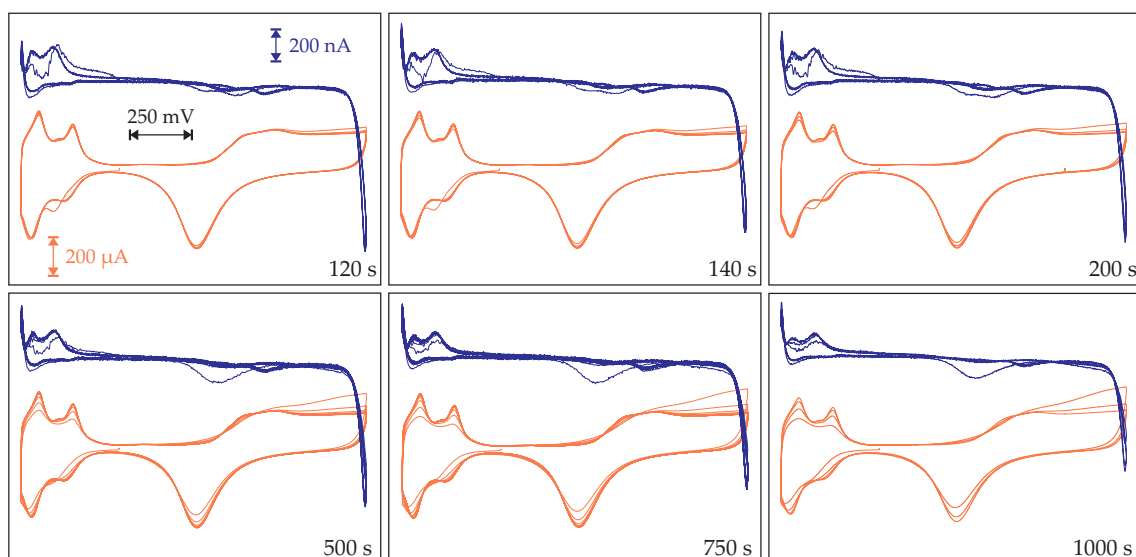
A gyűrű pontenciosztatikus szabályozásával végzett mérések során (10. ábra) a mért gyűrűáramjelek azonosítása korántsem volt egyértelmű. A nem-elektrokémiai vizsgálatok eredményei [21–24] egybehangzóan jelezték, hogy a platina felületi oxidációját, illetve a képződött oxidréteg redukcióját egyaránt kíséri platina távozása a korongról (ld. a 12. ábrát) – ugyanakkor ezen közlések alapján nem lehetett megállapítani, a 10. ábrán pontosan melyik jelet azonosíthatnánk valamely (redukálható) platina-speciesz gyűjtésére utaló áramként, és mely esetekben kellene más magyarázatot keresnünk. A témát szintén vizsgáló Bruckenstein [20] óvatos közlései⁶ – amelyek felvetették az

⁵ A platinázással a korong felülete kb. 11-szeresére nőtt.

⁶ Idézetek Bruckenstein [20] közleményéből:

„An unidentified species is produced during the oxidation of the platinum electrode. . .”

„Although the above results verify that slight dissolution of a platinum electrode occurs during cyclic



11. ábra. A korong potenciálját különböző, az ábrán jelölt t ideig 200 mV-on tartva, majd a ciklizálást elindítva, a 200 mV-on álló gyűrű áramválaszai erősen különböznek az első, illetve a további ciklusok során. A méréseket a korong platinázását követően, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsavoldatban, az elektródfej 1000 min^{-1} -es forgása mellett végeztük, a pásztázás határai -200 mV és 1200 mV (vs. SSCE) voltak, a sebesség 50 mV/s .

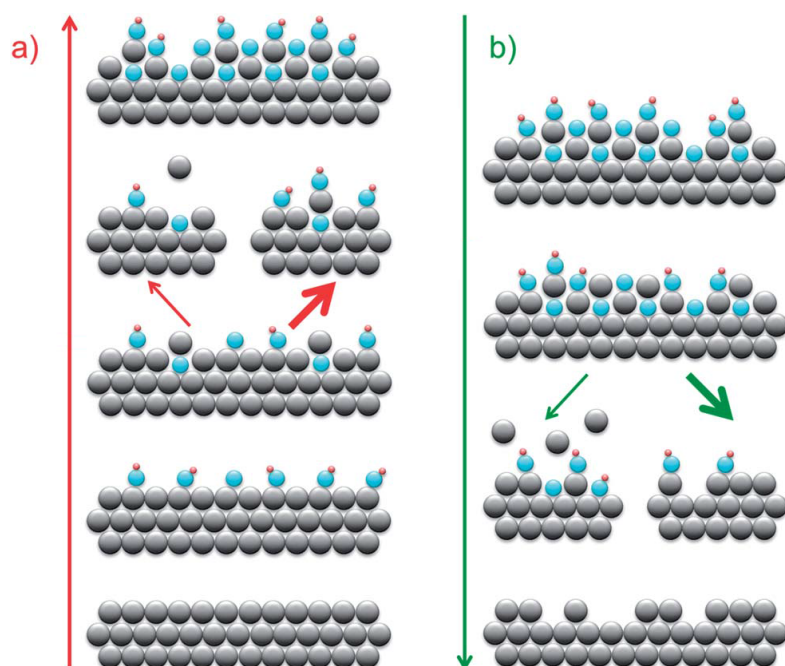
oldat szennyeződéseinek lehetséges hatását is – és Tsuru 2007-es munkája [21] alapján mi is megvizsgáltuk, mi történik akkor, ha a kénsavhoz szennyezőket adagolunk.

Elsősorban a kloridszennyezés vizsgálata tűnt kézenfekvőnek: köztudott ugyanis, hogy a platina oldódását az oldatbeli kloridionok a kialakuló stabil kloro-komplexeken keresztül nagyban elősegítik [21], és az így oldatba kerülő platinatöbbség – megfelelő oxidációs állapotának köszönhetően – az általunk használt detektálási módszerrel is kimutatható. A kloridionok befolyásának vizsgálatát többlépéses nátrium-klorid oldat adagolással valósítottuk meg.

Tsuru és munkatársai 2007-ben megjelent cikkükben [21] részletesen tárgyalták a kloridionok és flouridionok $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszerre gyakorolt hatását. Az EQCM-mel végzett mérések során azt tapasztalták, hogy kis mennyiségű kloridiont (1 ppm) juttatva a rendszerbe alig tapasztalható változás, ám nagyobb mennyiségek (100 ppm) esetén egyrészt az anódos platina-oldódásként értelmezett tömegvesztés jelentősen

voltammetry, they do not identify which, if any, wave observed on the ring electrode corresponded to the reduction and/or oxidation of this soluble Pt(II) species."

"Wave C was [...] associated with the presence of sulphite impurity in sulphuric acid, not with oxidation of the platinum disk electrode."

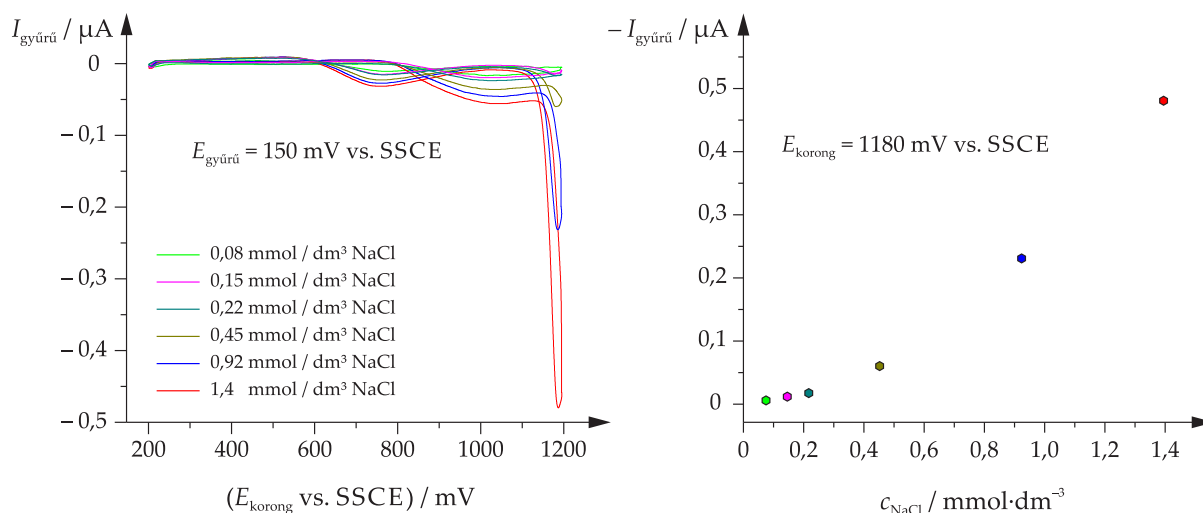


12. ábra. A platinafelület szerkezeti változásai. Anódos polarizáció során **(a)** a platina oldódása és a felület passziválódása két, egymással vetélkedő folyamat. Az ezt követő katódos polarizáció közben **(b)** az oldódott platina újra-leválása és az ezzel ellentétes folyamat (a platinaoldódás) egyszerre alakítja a felületet. Forrás: [24].

megnő, másrészt a mért tömegváltozások irreverzibilisekké válnak. (Ahelyett, hogy az elektródpotenciál függvényében mért frekvenciagörbék önmagukba záródnának, ciklusról ciklusra bruttó tömegváltozás mérhető.)

Nagy mennyiségű kloridion jelenlétében, polírozott platinakorongon (potenciosztatikus vezérlést alkalmazva) végzett méréseink összhangban álltak az előbbieken összefoglaltakkal [21]: a kloridion koncentrációjának növelésével mind a korong anódos polarizációja, mind a katódos irányú pásztázása során nőtt az oldatba jutó (redukálható) termék mennyisége (13. ábra). Ezek alapján lehetségesnek tűnik, hogy a platina oldódása (esetleg egy másik, redukálható köztitermék keletkezése) mind az anódos, mind a katódos polarizációra jellemző, ám a kloridionok mennyiségének növelése inkább az anódos polarizáció során végbemenő folyamatot segíti elő (13. ábra).

A korong platinázása után a megnövelt felület adta érzékenységnövekedést kihasználva megkíséreltük kis mennyiségű ([21] szerint szignifikáns változásokat nem okozó) kloridszennyezés hatásának vizsgálatát is. Ekkor már nem a potenciosztatikus módszert, hanem – az alapvonal instabilitásával kapcsolatos problémák miatt (ld. 20. oldal) – a 14. (a) ábrán bemutatott vezérlőjelet alkalmaztuk [7, 9]. A 14. (b) ábrán láthatóak a nátrium-klorid hozzáadása előtt mért ciklikus voltammogramok a korong potenciáljának függvényében. A korongról érkező, a gyűrűn továbbalakítható termé-

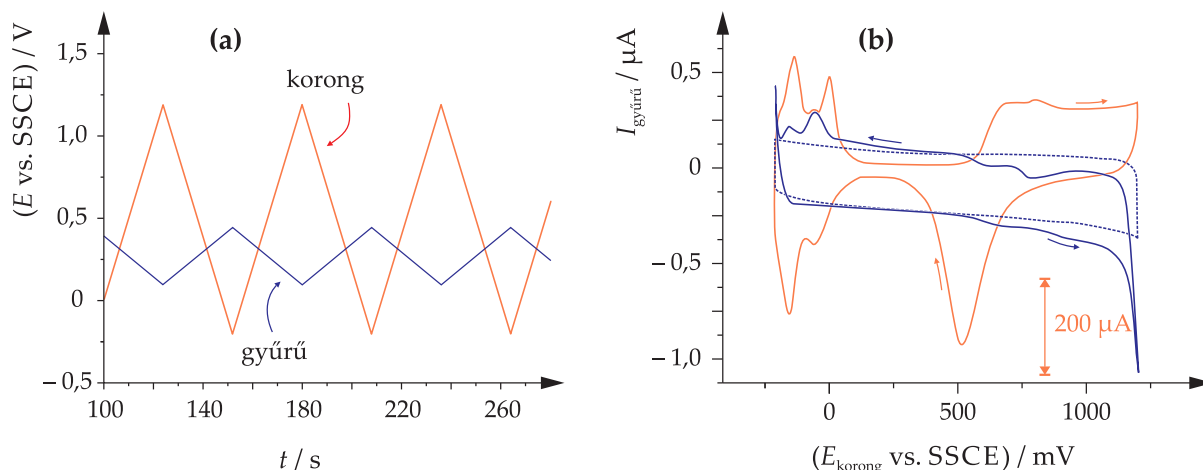


13. ábra. A 150 mV-on tartott gyűrű áramjelei a korong –200 mV és 1200 mV között, 100 mV/s-os sebességgel történő ciklizálásának hatására különböző kloridkoncentrációk mellett, valamint az ezeknek megfelelő katódos áramértékek $E_{\text{korong}} = 1180 \text{ mV}$ esetén a NaCl-koncentráció függvényében. A méréseket 500 min⁻¹-es forgás mellett, 0,5 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban végeztük.

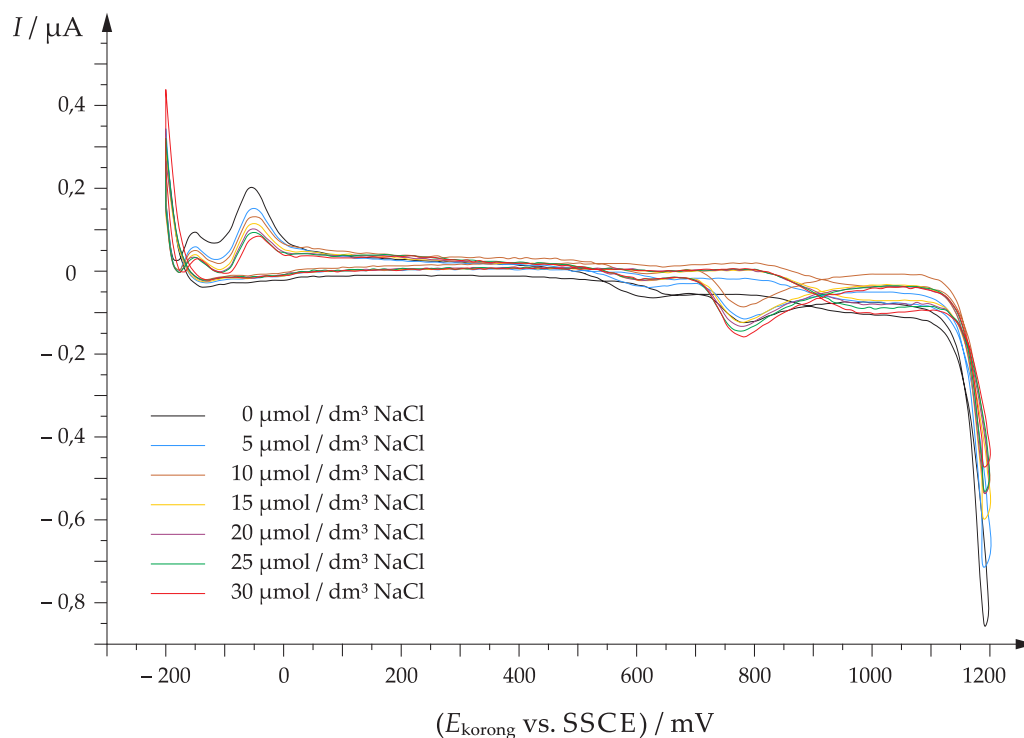
kek detektálása csak forgó elektród esetén valósítható meg, így a 14. (b) ábrán is jól láthatóan, a forgás leállításakor bizonyos csúcsok nem jelennek meg a gyűrű CV-n.⁷ Az adatok kiértékeléséhez minden NaCl-koncentráció esetén kivontuk egymásból az álló és a forgó elektród esetén mért értékeket, így csak a forgás hatására jelentkező jeleket kaptuk.

A kapott eredményeket a 15. ábra szemlélteti; ez alapján megerősíthetjük a Tsuru és szerzőtársai által közölt eredményt [21], amennyiben szisztematikus, szignifikáns változást nekünk sem sikerült detektálnunk kis mennyiségű klorid jelenlétében.

⁷ Ez bizonyítja, hogy tényleges detektálással, nem pedig valamiféle elektromos áthallással van dolgunk.



14. ábra. Ciklikus voltammogramok különböző extrémumokkal és ellentétes iránnyal a gyűrűn és a korongon. Az ábra (a) része az alkalmazott vezérlőjelet szemlélteti: a korong CV -200 mV és 1200 mV között, 50 mV/s pásztázási sebességgel, a gyűrű CV 100 mV és 450 mV között, $12,5$ mV/s sebességgel felvéve. Az ábra (b) részén a nátrium-klorid adagolásának megkezdése előtt felvett CV-k szerepelnek a korong potenciáljának függvényében ábrázolva. A gyűrű CV 1000 min^{-1} -es (folytonos vonallal) és 0 min^{-1} -es (szaggatott vonallal) forgás esetén is látható. A kénsavoldat koncentrációja $0,5 \text{ mol/dm}^3$ volt.



15. ábra. A ciklizált gyűrűn mért áramérték-különbségek álló és forgó (1000 min^{-1}) elektródtestek esetén, különböző nátrium-klorid koncentráció mellett, a korong potenciáljának függvényében ábrázolva. Az alkalmazott vezérlőjel beállításai a 14. (a) ábrán láthatóak. A kénsavoldat koncentrációja $0,5 \text{ mol/dm}^3$ volt.

2.6. Az eredmények összefoglalása

Az $\text{Au}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszeren jól használható, fázisbeli eltolást alkalmazó kettős ciklikus voltammetria módszerével a $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszer vizsgálata során az aranyon mérték tükrében várt körülmények és beállítások mellett (azaz a felületi oxid redukciójakor) redukálható (közti)termék keletkezését nem sikerült detektálnunk. Ugyanakkor a beállítások megfelelő módosításával a korongon katódos potenciálok mellett keletkező hidrogén, illetve a platina anódos oxidációja során képződő, redukálható termékek jelenlétét sikerült kimutatnunk.

A $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat rendszert a „klasszikus”, állandó gyűrűpotenciált alkalmazó technikával is megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az így mérhető jelek az aranyon mértéknél jóval kisebb intenzitásúak. Ez egy lehetséges magyarázat arra, hogy platina estén a PSDCV-módszerrel történő kimutatás miért nem volt sikeres: nagy áramértékek mérése mellett a kis jelek felbontásából veszítünk. Mindezek alapján levonható az a következtetés, hogy a PSDCV-módszer csak abban az esetben szolgáltat pontosabb információt a vizsgált rendszerről, mint a klasszikus technikák, ha a mérni kívánt jelenség intenzitása elegendően nagy ahhoz, hogy a nagy intenzitású „alapvonalon” detektálni tudjuk.

Megállapítottuk továbbá, hogy a vizsgált jelenségre (legalábbis annak kimutathatóságára) a korongelektrod előzetes kondicionálása hatással van, a mért effektus intenzitása a kondicionálás időtartamának növelésével rövid időtartamok esetén nőtt, majd bizonyos értéket meghaladva nem mutatott további növekedést.

Végezetül a kloridionok jelenlétének befolyását vizsgálva megállapíthattuk, hogy a vizsgált körülmények között feltehetően valóban oldódik a platina, és a kloridionok koncentrációjának növelése az anódos oldódásra van nagy hatással. Kis kloridkoncentrációk esetén nem tudtunk szisztematikus, szignifikáns változásokat kimutatni. Ez összhangban van a [21]-ben közölt eredményekkel.

3. A poli(3,4-etiléndioxitifén) elektrokémiai oxidációjának vizsgálata

3.1. Az Au | PEDOT | H₂SO₄-oldat rendszer – előzmények

Az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium fontos kutatási területe a polimerfilm elektródok⁸ tanulmányozása [25]. A poli(3,4-etiléndioxitifén) (PEDOT) filmek stabilitásának kérdése az elterjedt gyakorlati felhasználás kapcsán került az érdeklődés középpontjába. A rendszert a forgó gyűrűs korongelektródos mérések segítségével eddig még nem vizsgálták. Tudományos diákköri dolgozatomnak ebben a részében az RRDE technika e téren történő alkalmazhatóságát kívánom demonstrálni.

A PEDOT-tal végzett korábbi kísérletek [26–28] azt mutatták, hogy bizonyos potenciáltartományon belül oxidálva a polimerfilmet reverzibilis átalakulások mennek végbe, azonban elegendően pozitív potenciálokra a változások irreverzibilisek lesznek. Az ún. túloxidáció során a PEDOT szerkezete jelentősen megváltozik, bomlástermékek hagyják el a polimerréteget, ugyanakkor sem GC–MS, sem HPLC–MS mérésekkel nem sikerült az elektrolitoldatban oxidációs termékeket azonosítani [27]. E fejezetben azt vizsgálom, a forgó gyűrűs korongelektród mint generátor/kollektor rendszer miként alkalmazható a polimer oxidációjakor keletkező köztitermékek detektálására, illetve a polimer redoxi-átalakulásait követő ionvándorlás tanulmányozására.

3.2. A polimerfilm elektródok

A polimerfilm-elektródok az ún. módosított elektródok csoportjába tartoznak. Olyan többfázisú rendszerek, melyekben az elsőfajú vezető felületén elektrokémiaailag aktív csoportokkal rendelkező polimerfilmet alakítanak ki, amely érintkezik az elektrolitoldattal. Az így keletkezett elektród elektrokémiai viselkedését döntően a leválasztott polimer határozza meg.

Vezető polimerekben az elektromos vezetés háromféle mechanizmus szerint történhet: redoxi centrumok közötti elektroncserék (ún. elektronugrások) révén, polimerláncok közötti ellenion-áramláson keresztül, valamint konjugált kettős kötések

⁸ A 2000. évi kémiai Nobel-díjat Heeger, MacDiarmid és Shirakawa kapta a vezető polimerek felfedezéséért és fejlesztéséért.

elektron-delokalizációjának köszönhetően. Vizsgálataink tárgya, a poli(3,4-etiléndioxiti-
ofén) tartalmaz konjugált kettős kötések, innen ered vezető tulajdonsága.

A vezető polimerek különlegessége elsősorban nem abban áll, hogy vezető tulaj-
donságúak, hanem hogy vezetésük kis elektromos impulzussal széles tartományban
szabályozható.

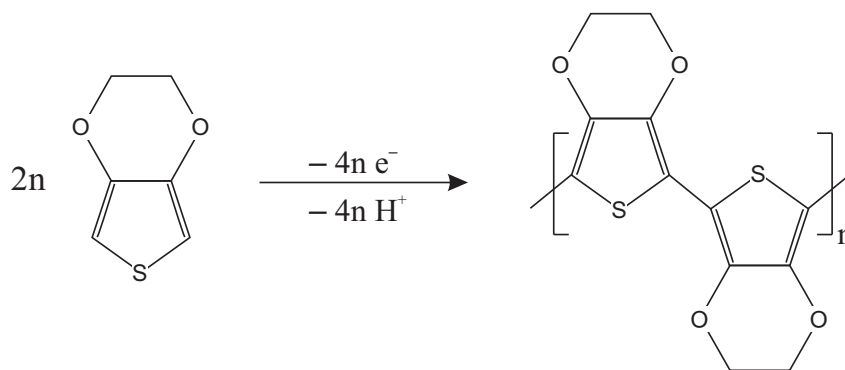
A polimerfilm elektrokémiai előállításának három legfontosabb módja a potenciodi-
namikus, a potenciosztatikus, valamint a galvanosztatisztikus leválasztás. (Természetesen
más, nem elektrokémiai leválasztási eljárások is léteznek – ilyen például a Langmuir-
Blodgett-féle, az ún. felcseppentéses-beszárításos módszer, vagy a gőzfázisú polimerizá-
ció [29].) A leválasztott polimer tulajdonságait azonban a leválasztási módszer mellett
egyéb körülmények is nagyban befolyásolják, mint például az alkalmazott elektrolit,
illetve a hordozó anyagi minősége, az elektrolitoldatban lévő egyéb ionok minősége
és mennyisége, a leválasztási felület érdessége, a leválasztás potenciáltartománya, a
kiindulási monomerkoncentráció, a közeg pH-ja vagy az alkalmazott hőmérséklet
[30, 31].

Az elektropolimerizáció mechanizmusára vonatkozóan többféle elképzelés is szüle-
tett. Az egyik első modellt A.F. Diaz közölte (láncnövekedési modell) [32]. E modell
szerint a polimerlánc monomerek kapcsolódásával folyamatosan növekszik. Az ún.
oligomer megközelítés [33] ezzel szemben oligomerek összekapcsolódásával írja le a
polimerizációt. Mindkét említett modell kiindulása a monomerek anódos oxidációja,
bizonyos esetekben azonban katódos polimerizációt is alkalmaznak.

A polimerizációs leválasztást követően a hordozó (gyakran fémfelület) borítottsága
alapján beszélhetünk teljes borítottságról – ekkor az elektród tulajdonságait döntően
a polimer határozza meg –, illetve pórusos szerkezetű filmrétegről, amikor is a poli-
merfilm és a hordozó együttes hatása érvényesül. Ez utóbbi elektródok szerkezetének
leírására alkalmas az ún. kefe(brush)-modell [34]. A felületen adszorbeált polimer
rendkívül bonyolult, mikro- és makropórusos szerkezettel rendelkezik, amit a modell
kötegekbe rendeződött, a hordozóhoz néhány ponton kapcsolódó láncokként ír le.
Az elektrolit a kötegek között megjelenő makropórusokon keresztül éri el a szabad
felületet. A mikropórusok a kötegeken belül, a polimerláncok között alakulnak ki.

3.2.1. A poli(3,4-etiléndioxitiofén)

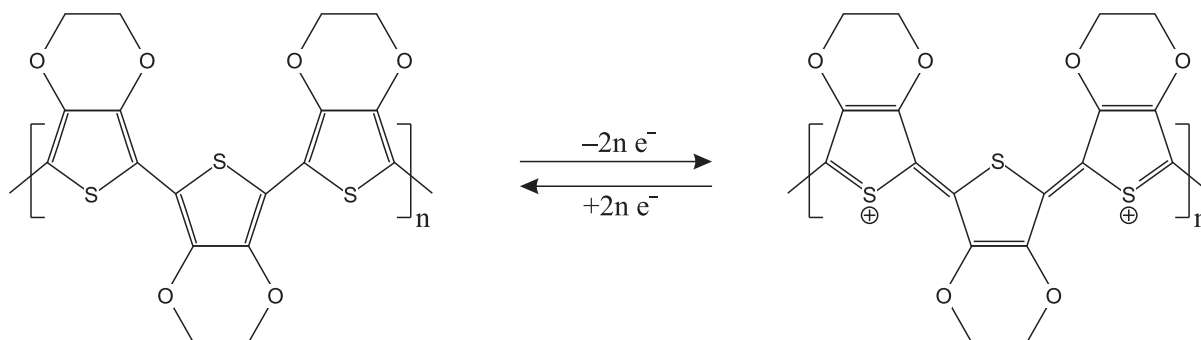
A poli(3,4-etiléndioxitiofén) (vagy PEDOT) 1988-ban történő „felfedezése” a Bayer AG német, kutatóorientált gyógyszeripari és vegyipari vállalathoz köthető. A PEDOT vezető tulajdonságának, stabilitásának és jó alakíthatóságának köszönhetően rendkívül széleskörűen alkalmazott vezető polimer: napelemek, tüzelőanyagcellák, szuperkapacitások, implantátum-bevonatok, vékonyfilm tranzistorok és más elektronikai és elektrokémiai eszközök lehetséges összetevője [35–40]. Degradációjának vizsgálata a hosszútávon alkalmazni kívánt eszközökben való alkalmazhatóság szempontjából igen jelentős. Kedvező tulajdonságainak magyarázatát a monomer szerkezetében kereshetjük: az EDOT egy 3,4 pozícióban etiléndioxi hidat tartalmazó tiofénszármazék. Az EDOT polimerizációjának egyenlete a 16. ábrán látható.



16. ábra. Az EDOT polimerizációjának egyenlete.

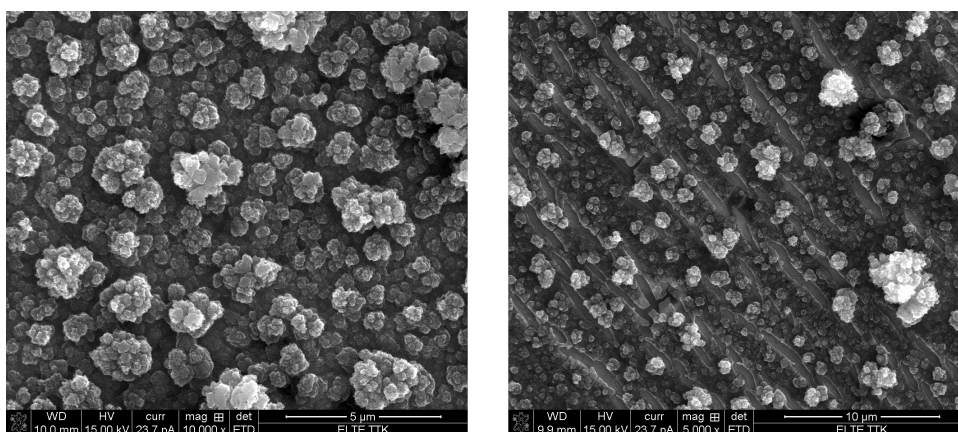
A monomer két oxigénatomjának elektron donor hatása a polimer szerkezetét számottevően befolyásolja. Az oxigénatom a szomszédos EDOT molekula kénatomjával intramolekuláris kölcsönhatást alakít ki [41], melynek köszönhetően a szegmensek nem tudnak elfordulni a szén-szén kötések mentén. Tehát a polimerláncban a gyűrűk egy síkban helyezkednek el [42]. A 17. ábrán a PEDOT reverzibilis oxidációjának sémája látható.

A PEDOT elektrokémiai degradációjának eddigi vizsgálataiból [26, 27, 43] kiderült, hogy a leválasztott polimerfilmen nátrium-kloriddal telített kalomelelektródhoz képest 800 mV-nál pozitívabb potenciálon – az ún. túloxidáció során – irreverzibilis szerkezeti átalakulások mennek végbe, melyek az alábbi módon jelentkeznek: (a) A voltammogramok jellege megváltozik az oxidáció előttihez képest, a kapacitás csökken. (b) Az oxidáció hatására az impedanciaspektrumon, amely a frissen készített polimer



17. ábra. A PEDOT reverzibilis redoxi-átalakulása.

esetében tisztán kapacitív jellegű, nagy frekvenciákon töltésátlépésre jellemző félkör jelenik meg. (c) A felületi energia vs. elektródpotenciál görbék friss polimerfilm esetén a filmre jellemzőek, irreverzibilis oxidáció hatására az oxidációs folyamat előrehaladásával egyre inkább a tiszta hordozó görbéjéhez válnak hasonlóvá. (d) Az ESR spektrumok változása alapján a konjugáció hosszának csökkenése valószínűsíthető. (e) Az elektronmikroszkópos felvételeken jól látható (18. ábra), hogy a nem oxidált film karfiolra hasonlító struktúrát mutat. Oxidáció során először repedések, majd egyirányú árkok rendszere jelenik meg. További oxidáció hatására ezek az árkok merőleges irányban összekapcsolódnak. Elektronvisszaszórásos kísérletekkel kimutatták, hogy az árkok alján a hordozó arany látható, tehát a film ezeken a helyeken teljesen leválik. (f) A kvarckristály mikromérleges mérések frekvencianövekedést, tehát tömegcsökkenést mutatnak az oxidáció során.



18. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek aranylemezre leválasztott PEDOT filmről. A baloldali ábrán a még nem degradálódott polimerről készült kép látható, a jobboldali felvétel a túloxidáció után készült. Forrás: [27]

Ugyanakkor a 28. oldalon már említettük, hogy az elektrolitoldat gázkromatográfiával, illetve nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával kombinált tömegspektrometriás analízise nem mutatta ki bomlástermékek jelenlétét, ezért kísérletet tettünk az oxidációs termékek elektrokémiai detektálására.

3.3. Kísérleti körülmények

A dolgozatban bemutatott méréseket olyan kénsavoldatba merülő, Au/Au forgó gyűrűs korongelektrodon végeztük (PINE AFE7R8AuAu), melynek korongjára előzetesen PEDOT-ot választottunk le galvanosztatikus körülmények között. Az RRDE geometriai jellemzőit a 17. oldalon található 1. táblázat tartalmazza.

A kísérletek során alkalmazott termosztálható üvegcellát a mérések előtt Carosavban áztattuk, vízgőzzel tisztítottuk, majd ioncserélt (Milli-Q) vízzel alaposan átöblítettük.

Hordozó előkészítése. A polimerfilm leválasztás előtt a hordozót – az RRDE korongját (és ezzel együtt természetesen a gyűrűt is) – SiC papírral csiszoltuk, majd gyémánt szuszpenzióval megfelelő érdességűre políroztuk (legkisebb szemcseméret: 0,1 μm), Milli-Q vízzel öblítettük, pár perces ultrahangos tisztításnak vetettük alá, végezetül ismét Milli-Q vízzel öblítettük. Ugyanígy módon járunk el a hordozó regenerálása során a már túloxidált polimerfilm mechanikus eltávolítását követően.

PEDOT leválasztása. A polimerfilm leválasztását a szokásos háromelektrodos összeállításban végeztük szobahőmérsékleten, argon atmoszférában. A munkaelektrod az Au/Au forgó gyűrűs korongelektrod korongja volt, segédelektrodként platinahuzalból készített gyűrűt, referenciaelektrodként telített kalomel elektródot használtunk. A leválasztás idejére az RRDE gyűrűjét teflonsapkával lefedtük és kivezetését nem csatlakoztattuk a potenciosztáthoz. Az elektropolimerizációhoz galvanosztatikus körülményeket alkalmaztunk (AUTOLAB PGSTAT 20 potenciosztát): állandó 0,2 mA/cm² áramsűrűséget állítottunk be (1. táblázat) 1800 s leválasztási ideig. A leválasztáshoz használt elektrolit oldat 0,01 mol/dm³ koncentrációban tartalmazta a monomert (EDOT) és 0,1 mol/dm³ töménységű volt Na₂SO₄-ra nézve. A polimerfilm leválasztását követően az elektródfejet min-

den alkalommal legalább három napig Milli-Q vízben áztattuk az esetlegesen a filmben maradt oligomerek eltávolítása céljából.

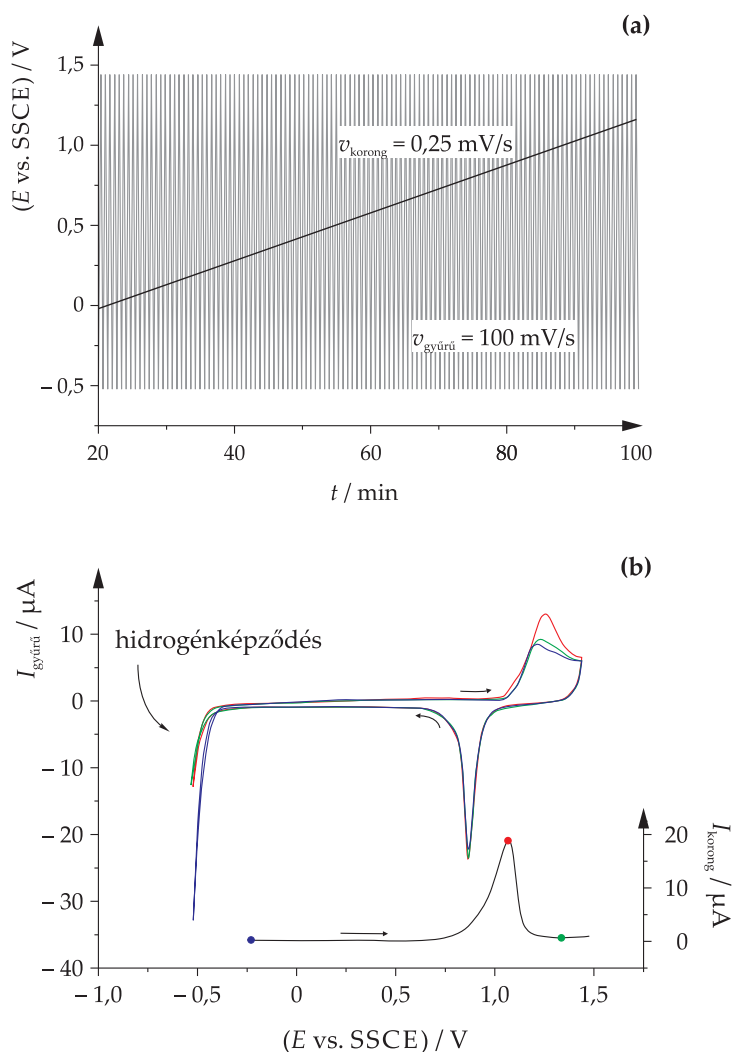
A dolgozatban bemutatott méréseket szobahőmérsékleten, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú (analitikai tisztaságú, Merck gyártmányú kénsav felhasználásával készült) kénsavoldatban, argon atmoszférában végeztük. Segédelektrodként nagy felületű aranylemezt, referenciaelektrodként az oldattal Luggin-kapillárison keresztül érintkező, NaCl-dal telített kalomel elektródot (SSCE) alkalmaztunk. A gázbevezetést ezen kísérletek során is úgy oldottuk meg, hogy az inert gáz bejuttatása történhessen közvetlenül az oldatba, de az oldat fölé is.

3.4. Az Au | PEDOT | H₂SO₄-oldat rendszer vizsgálata a gyors gyűrűpásztázás technikájával a polimerfilm túloxidációja során

A korábbi kísérletek alapján arra lehetett következtetni, hogy a PEDOT túloxidálása során bomlástermékek hagyják el a polimerfilm-elektrod felületét. Ezen, eddig nem azonosított termékek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatára alkalmaztuk az ún. gyors gyűrűpásztázás technikáját [4, 9]. A módszer lényege, hogy a korong lassú polarizációja mellett a gyűrűn folyamatos, gyors pásztázást végzünk, így a gyűrű ciklikus voltammogramjainak változásából információt nyerünk a korongról a gyűrűre jutó köztitermékekről.

A mérések során a kénsavoldatba merülő Au|PEDOT korongelektrodra és az arany gyűrűelektrodra egyidejűleg alkalmazott vezérlőjeleket a 19. (a) ábra szemlélteti. A korong potenciálját anódos irányban -250 mV -tól indulva 1500 mV -ig (vs. SSCE) $0,25 \text{ mV/s}$ sebességgel polarizáltuk, mialatt a gyűrűn 100 mV/s -os sebességgel végeztünk gyors pásztázást -520 mV és 1450 mV között. Az elektródfejet a mérés ideje alatt 1000 min^{-1} sebességgel forgattuk.

A 19. (b) ábra a felvett görbékről ad információt: az ábrázolt gyűrű CV-ken látható, hogy a korong oxidációs csúcsának megjelenésekor a gyűrűn csökkent a hidrogénképződés mértéke (árnyékolás), ugyanakkor a felületi oxidréteg kialakulását kísérő csúcsok nagyobb intenzitást mutatnak. Amikor a korong felületéről – lényegében – elfogyott az oxidálható anyag (oxidációs csúcsot követően: a 19. (b) ábrán zölddel jelölve), az árnyékolás hatása továbbra is tapasztalható, az arany oxidációs csúcsa azonban láthatóan visszacsökkent.

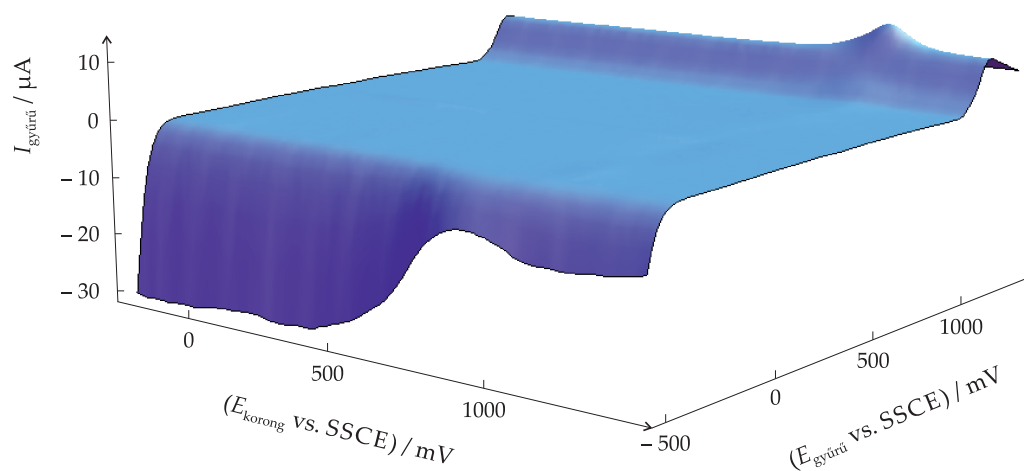


19. ábra. A gyors gyűrűpásztázás technikája. Az ábra (a) része az alkalmazott vezérlőjelek egymáshoz képesti viszonyát szemlélteti: a korong lassú, anódos irányú polarizációja mellett a gyűrűn széles potenciáltartományban, nagy sebességgel vettünk fel ciklikus voltammogramokat. Az ábra (b) részén a korongon felvett áramjelek, és azok három megjelölt pontjával egyidőben felvett gyűrű CV-k láthatóak. Az alkalmazott fordulatszám 1000 min^{-1} volt.

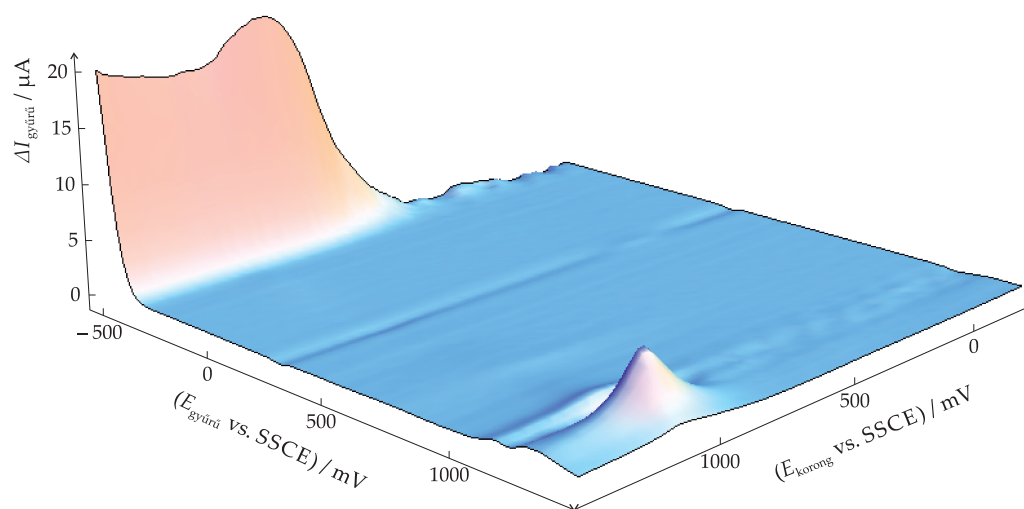
Az átalakulásokat folyamatukban követhetjük, ha három dimenzióban ábrázoljuk a mért értékeket (20. ábra), azaz ha a gyűrű anódos polarizációi során mért gyűrűáramokat a korong és a gyűrű potenciáljának függvényében ábrázoljuk.⁹

A háromdimenziós ábrát vizsgálva már biztosabban állíthatjuk, hogy a polimer reverzibilis oxidációja alatt a gyűrű CV-ken nem tapasztalható változás, a korong oxidációs csúcsánál azonban továbboxidálható köztermék keletkezik (ezt a gyűrűn a felületi oxidréteg keletkezését kísérő oxidációs csúcsok megnövekedése mutatja), ugyanekkor a hidrogénképződés árnyékolása is megfigyelhető (a megfelelő redukciós áram intenzitásának csökkenéseként). Utóbbi effektus lehetséges magyarázata, hogy a korongról származó oxidációs termékek (polimerfragmensek, oligomerek) a gyűrű

⁹ A 19. (b) ábrán jól látható, hogy a túloxidáció során a gyűrű ciklikus voltammogramján tapasztalt eltérések elsősorban a pozitív irányú pásztázás során jelentkezték, ezért a háromdimenziós ábrázolásakor a gyűrűgörbék anódos ágát vizsgáltuk.



20. ábra. A 19. ábrán bemutatott mérés eredményeinek háromdimenziós ábrázolása: az anódos gyűrűáramok a korong és a gyűrű potenciáljának függvényében.



21. ábra. A gyűrűáramok változásának háromdimenziós ábrázolása: $\Delta I_{\text{gyűrű}}$ a korong és a gyűrű potenciáljának függvényében. $E_{\text{korong}}^{\text{ref}} = 0 \text{ V}$ (vs. SSCE), rácsfelbontás: $20 \text{ mV} \cdot 20 \text{ mV}$.

tiszta felületén adszorbeálódhatnak, így a gyűrű felületének aktív helyeit blokkolva annak katalitikus aktivitását (például a hidrogénleválásra nézve) csökkentik.

Még szemléletesebb képet kapunk, ha a gyűrű CV-k megváltozását ($\Delta I_{\text{gyűrű}}$) ábrázoljuk a korongpotenciál függvényében (továbbra is csak az anódos szakaszokra): ehhez egy olyan korongpotenciálhoz ($E_{\text{korong}}^{\text{ref}}$) tartozó gyűrűgörbét használunk referenciaként, melyen a korongról érkező anyagok hatására nem tapasztalható változás a tiszta elektrolitoldatban felvett CV-khez képest. Az így kapott háromdimenziós felület a 21. ábrán látható. Bár ez az ábrázolásmód jól kiemeli a változásokat, megjegyzendő, hogy az előzetes információk nélkül csupán a megváltozások ábrázolása alapján nem tudnánk különbséget tenni árnyékolási és gyűjtési effektusok között.

3.5. Ionvándorlási folyamatok követése az RRDE-gyűrű kettősréteg-kapacitás változásának vizsgálatával

A PEDOT ciklikus voltammogramja -200 mV és 800 mV között (vs. SSCE) kettősréteg-természetű. Az extrémumokhoz közeledve pozitív, illetve negatív töltések halmozódnak a polimeren, amit az elektrolit ionjainak a polimer pórusain keresztüli ki- és beáramlása kompenzál [44–46]. Emellett nem kizárható az sem, hogy a polimerfilmet – még e potenciáltartományon belül is, ahol a film számottevő degradációja egyébként nem, vagy csak igen nehezen lenne észlelhető – a potenciálváltozás hatására szerves molekulák (monomer egységek vagy kisebb oligomerek) hagyják el.

Elképzelhető, hogy e folyamatok hatására a korongról eltávozó, majd a gyűrű mellett eláramló oldatrétegek kémiai összetétele oly módon változzék meg, hogy az a gyűrű elektrokémiai válaszában kimutatható legyen. Mivel az említett összetétel-változás kicsiny, meglehetősen valószínűtlen, hogy az a gyűrű *Faraday*-áramának mérésével követhető lenne. Nem zárható ki ugyanakkor, hogy a megváltozott oldatösszetétel befolyásolja a gyűrű elektrokémiai kettősrétegének szerkezetét, ami a kettősréteg-kapacitás (C_{dl}) mérhető megváltozásához vezethet.

E hatás mindenképpen összetett [47]: ha a korongról a gyűrűre jutó oldatrétegben egy olyan ion koncentrációja növekszik meg, amely a gyűrűn specifikusan adszorbeálódni képes, akkor a gyűrű kettősréteg-kapacitása rendszerint nő [48, 49], és e növekedés nagyobb, mint az olyan ionok esetén, amelyek specifikusan adszorbeálódni

nem képesek, és így csak a kettősréteg-kapacitás diffúz járulékát növelik¹⁰ [52].

Az elektródfelületen adszorbeálódó, töltéssel nem rendelkező szerves molekulák kettősréteg-kapacitásra gyakorolt hatása éppen ellentétes, mérséklő jellegű: ezek mintegy megnövelve a kettősréteg vastagságát, a kapacitás csökkenését okozzák [53]. (Ez a jelenség analóg módon értelmezhető azzal a hatással, ha egy kondenzátor fegyverzetei közti távolságot növeljük meg.)

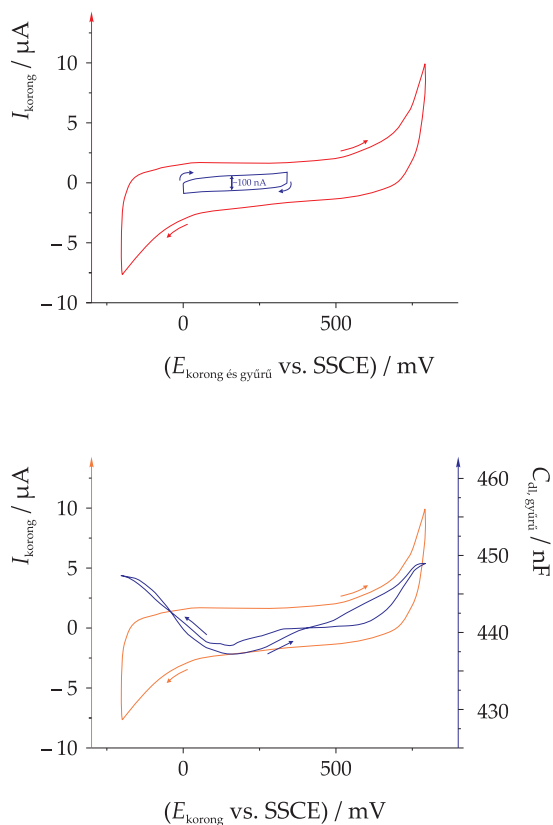
A kettősréteg kapacitásának közvetett mérését kétféleképp is megkíséreltük: egyrészt a kettősréteg töltőáramának mérésével, másrészt a gyűrű impedanciájának kis amplitúdójú szinuszhullám-perturbáción alapuló meghatározásával. Az alábbiakban e két – egyelőre csak kísérleti stádiumban lévő – módszer eredményeit ismertetjük.

3.5.1. A gyűrű kettősréteg-kapacitásának meghatározása a töltőáram mérésével

A gyűrű töltőáramának (a korongelektród polarizációjával párhuzamos) mérését a fentebb már ismertetett gyors gyűrűpásztázásos technikához hasonló elven végeztük. A korábban tárgyalt háromdimenziós módszerrel ellentétben azonban a gyűrűt csak a kettősréteg szűk tartományába eső potenciálokra ciklizáltuk nagy sebességgel. A kettősréteg kapacitásának a korong polarizációja okozta változásait úgy vizsgáltuk, hogy a szükséges simítást és alapvonal-korrekción követően a ciklizálási potenciáltartomány középpontjában az anódos és katódos áramokból kiszámítottuk a gyűrűelektród kettősrétegének töltőáramát, majd az így kapott értéket elosztottuk az alkalmazott polarizációs sebességgel. Az eredmény a 22. ábrán látható.

A 22. ábra alapján úgy tűnik, hogy a korongot borító polimerfilmet a kettősréteg-tartomány (alsó vagy felső) határai felé polarizálva azt olyan anyagfajták hagyják el, amelyek a gyűrűre jutva annak kettősréteg-kapacitását megnövelik. Meg kell azonban jegyezzük, hogy a 22. ábrán közölt görbék alapjául szolgáló mérési adatok feldolgozása során több problémával is szembesülnünk kellett, amelyek egy része a potenciosztát nem megfelelő érzékenységből adódott. Több mérésből származó adatsor nem volt értékelhető, és az értékelhető mérésekből származó adatokon a

¹⁰ A Gouy–Chapman-elmélet szerint a kettősréteg-kapacitás 1 : 1 elektrolitoldattal érintkező fémen, ahol specifikus adszorpció nem történik, $C_{dl} = \sqrt{\frac{2e^2 c \epsilon_r \epsilon_0}{RT}} \cosh\left(\frac{F\Phi_0}{2RT}\right)$ alakban (gyökösen) függ az elektrolit c koncentrációjától [50]. Specifikus adszorpció esetén a helyzet bonyolultabb – ilyenkor a koncentrációtól való függés is erősebb, ráadásul a relatív permittivitás helyfüggésével is számolni kell (ϵ_r értéke az adszorbeált rétegen belül rendszerint nagyobb az oldószerre jellemző értéknél [51]).



22. ábra. A PEDOT polimerfilmmel borított korongelektrodon -200 mV és 800 mV között (vs. SSCE), $v_{\text{korong}} = 1$ mV/s polarizációs sebességgel felvett, és az arany gyűrűn ezzel párhuzamosan 0 mV és 300 mV között, $v_{\text{gyűrű}} = 250$ mV/s sebességgel rögzített ciklikus voltammogramok (fent).

A gyűrű CV-k ($E_{\text{gyűrű}} = 150$ mV-ra eső) töltőáramát a gyűrű polarizációs sebességével osztva megbecsülhetők a gyűrű kettősrétegkapacitásának a korongpolarizáció hatására bekövetkező változásai (lent).

Fordulatszám: 1000 min^{-1} .

tapasztalt változásokhoz képest igen nagy mértékű volt a zaj, erős simításokat (elsőfokú Savitzky-Golay szűrő legalább 15 pontos ablakmérettel) kellett alkalmaznunk, ezért hosszútávú következtetéseket a 22. ábra alapján nincs értelme levonni.

A módszer alapvető problémája, hogy a gyűrűn nagy sebességgel kell ciklizálást végeznünk, aminek következménye a relatív nagy töltőáram érték. Ugyanakkor a gyűrű kettősrétegkapacitásának változása nagyon kismértékű, tehát nagy értékek kis változását kellene nagy pontossággal mérnünk. Mivel ezt egyelőre nem sikerült megvalósítanunk a kívánt mértékig, más módon is megpróbáltunk kapacitás értékekhez jutni: egy impedancia mérésen alapuló módszer alkalmazásával.

3.5.2. A gyűrű kettősrétegkapacitásának vizsgálata kis amplitúdójú szinuszhullámperturbációval

Ennek az impedancia mérésen alapuló módszernek az a lényege, hogy – míg a korongelektrodot tetszésünk szerint polarizáljuk – addig a gyűrűpotenciált meghatározott frekvenciájú és kis amplitúdójú (a lineáris válasz tartományába eső) szinuszhullámmal vezéreljük. A gyűrű kettősrétegkapacitása ilyenkor a gyűrűáram és -potenciálértékek

szinkronban történő, nagy időfelbontású mérésével oldható meg. A szinuszos perturbációnak köszönhetően mindkét említett jel szinuszhullám természetű: a jelek amplitúdójának és fázisának meghatározásával pedig kiszámítható az elektród impedanciája. Ennek egyik legegyszerűbb módja az ún. szinuszhullám-korreláció módszerének alkalmazása [54].

Példaként tekintve az $y(t)$ szinuszoid függvényt (y_0 amplitúdóval, ω körfrekvenciával és φ fázissal), e függvény komplex számként (jelölje ezt most $\tilde{y}$) értelmezhető, amelynek valós része a jel és egy vele azonos frekvenciájú szinuszjel, képzetes része pedig a jel és egy vele azonos frekvenciájú koszinuszjel korrelációjával számítható ki:

$$\operatorname{Re} \tilde{y} = \frac{1}{T} \int_0^T y(t) \sin(\omega t) dt = \frac{y_0 \cos \varphi}{2} \quad (3.5.1)$$

és

$$\operatorname{Im} \tilde{y} = \frac{1}{T} \int_0^T y(t) \cos(\omega t) dt = \frac{y_0 \sin \varphi}{2} \quad (3.5.2)$$

(itt $T = 2\pi/\omega$ a jel periódusidejét jelöli). Mivel a gyakorlatban a vizsgált $y(t)$ függvénynek csak diszkrét értékeit tudjuk meghatározni, a fenti integrálokat összegzéssel kell helyettesítenünk. Kellően sűrű, egyenközű (f_s frekvenciával történő) mintavételezés esetén ez a

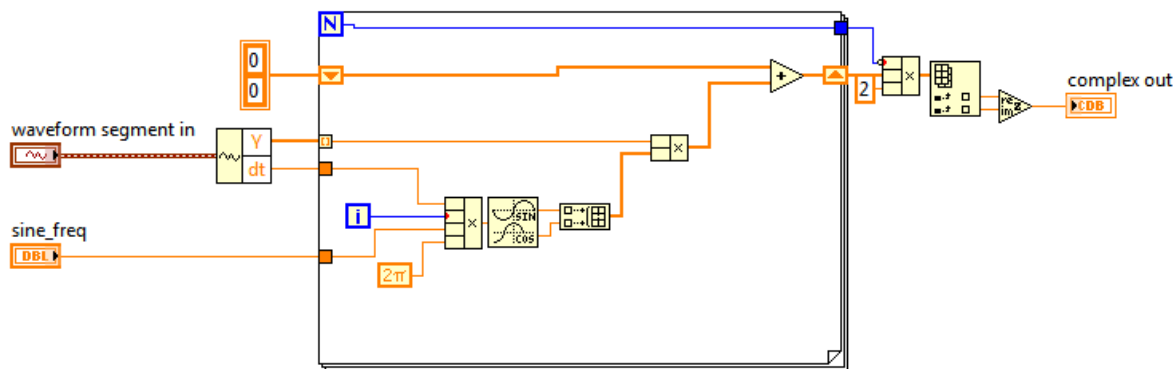
$$\operatorname{Re} \tilde{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \sin \left(\frac{k\omega}{f_s} \right) \quad (3.5.3)$$

és

$$\operatorname{Im} \tilde{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \cos \left(\frac{k\omega}{f_s} \right) \quad (3.5.4)$$

összegformulákkal lehetséges, amelyek jó közelítést adják a 3.5.1–3.5.2 egyenletbeli integráloknak – feltéve, hogy az összegzés n felső határát úgy választjuk meg, hogy n/f_s megegyezzen a jel T periódusidejével vagy annak egy egész számú többszörösével.¹¹

¹¹ Ez a lehetőség a jel periodikus természetéből adódik: a gyakorlatban pedig – a számítások pontosságát növelendő – érdemes a korrelációt minél több ciklusra kiszámítani.

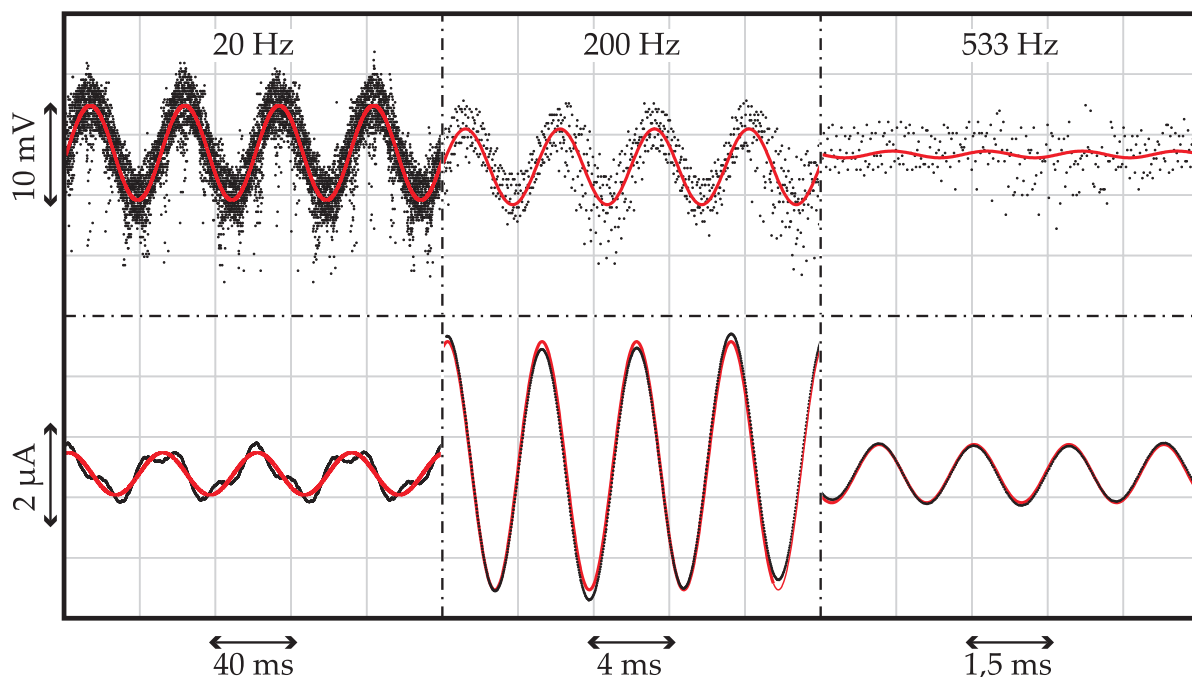


23. ábra. A szinuszhullám-korreláció 3.5.3–3.5.4. egyenletek alapján történő számításának implementációja a LabVIEW programnyelvben.

A fenti elven végzett számítás a LabVIEW programozási nyelvben könnyen kivitelezhető, amit a 23. ábrán közölt kódrészlettel szemléltetünk. A szinuszhullám-korreláció módszerével nemcsak, hogy kiszámolhatjuk a mért gyűrűpotenciált és gyűrűáramot reprezentáló komplex mennyiségeket ($\tilde{E}_{\text{gyűrű}}$ és $\tilde{I}_{\text{gyűrű}}$), hanem a komplex számokra vonatkozó *Euler*-tétel alapján az amplitúdó és a fázisszög meghatározásával (a 3.5.1-3.5.2. egyenletek is mutatják ennek mikéntjét) a jelek „visszaállítása” is lehetséges. Ez azért is fontos, mert a visszaállított és a mért jelek összehasonlításával meggyőződhetünk a mérések – és a számítások – helyessége felől.

A 24. ábrán bemutatunk mért, majd a szinuszhullám-korreláció módszerével visszaállított szinuszjeleket. Ehhez a következő megjegyzéseket fűzzük hozzá:

- i.) *A mért elektródpotenciál magas zajszintje.* A 24. ábrán a mért elektródpotenciál jeleket (felső sor) a velük párhuzamosan mért áramjelekkel (alsó sor) összehasonlítva kitűnik, hogy a feszültségjelek zajszintje jóval magasabb az áramjelekénél. Ennek oka, hogy míg a potenciosztát árammérő műszererősítői állíthatóak (és így az áramjelek erősítése a teljes kivezérlési tartományon lehetséges), addig az elektródpotenciált mérő erősítők fix, ± 5 V-os kivezérlés mellett működnek: ezen a tartományon pedig a mindössze 5 mV-os amplitúdójú szinuszjelek csak kis felbontással és nagy zajszinttel terhelve mérhetők. A feszültségmérés pontosítása érdekében a jövőben tervezzük egy – a potenciosztát műszererősítőitől független –, állítható erősítésű és eltolású mérőáramkör megépítését.
- ii.) *A hálózati frekvencia beszűrődése.* Különösen a kisebb frekvenciákon (a 20 Hz-es



24. ábra. A gyűrű elektródpotenciálját különböző frekvenciájú (20, 200 és 533 Hz-es), de azonos amplitúdójú (5 mV-os) szinuszjelekkel vezéreltük. Az ábra az elektródpotenciál- és áramválaszok egyenként, 40 kHz-es mintavételezéssel mért értékeit (fekete pontok), illetve a szinuszhullám-korreláció módszerével visszaállított jeleket (piros vonalak) mutatja.

mérésnél leginkább, de a 200 Hz-es mérés esetén is) megfigyelhető (24. ábra), hogy a mért jelek spektruma nem egykomponensű: abban a perturbáló frekvencia mellett egy másik, ~ 50 Hz-es frekvenciájú – zavaró – komponens is jelen van. Ennek nyilvánvaló oka a hálózati frekvencia beszűrődése: ez a mérési zavar azonban a korreláció ablakméretének optimalizálásával kiküszöbölhető.

iii.) *A szabályzás sávszélességéből fakadó problémák.* A 24. ábrán közölt mérésekhez alkalmazott PINE AFCBP1 kettős potenciosztát egyik sajátja, hogy a mért potenciáljelekre egy kisfrekvenciás (amerikai gyártmányról lévén szó, feltételezhetően ~ 60 Hz-es) aluláteresztő szűrőt alkalmaz a szabályozó kör gerjedését elkerülendő. Ez erősen limitálja a szabályozás sávszélességét, ami a 24. ábrán jól látható: a 200 és az 533 Hz-es perturbáció esetén a mért elektródpotenciál amplitúdója már „nem adja ki” az 5 mV-os értéket. Ebből következően csak a kis frekvencián (pl. 20 Hz-en) végzett mérések értékelhetők. Az elérhető frekvenciatartomány növelése érdekében tervezzük további mérések elvégzését magasabb sávszélességű potenciosztát alkalmazásával.

Az $\tilde{E}_{\text{gyűrű}}$ és $\tilde{I}_{\text{gyűrű}}$ mennyiségekből kiszámíthatjuk a gyűrűelektród impedanciáját a

$$\tilde{Z}_{\text{gyűrű}} = \frac{\tilde{E}_{\text{gyűrű}}}{\tilde{I}_{\text{gyűrű}}} \quad (3.5.5)$$

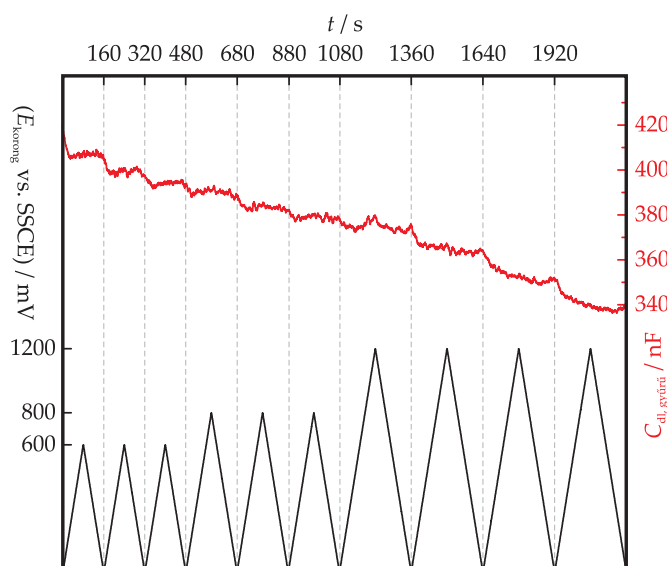
összefüggés (az *Ohm*-törvény) alkalmazásával. Feltételezve, hogy a gyűrűelektród (a mért frekvencián legalábbis) mint „ideálisan polarizálható” elektród viselkedik – és impedanciája kifejezhető egy, az oldatellenállást leíró tisztán rezisztív és egy, a kettősréteget jellemző tisztán kapacitív elem összegeként [15] –, a gyűrű C_{dl} kettősréteg-kapacitását a

$$C_{\text{dl}} = -\frac{1}{\omega \operatorname{Im} \tilde{Z}_{\text{gyűrű}}} \quad (3.5.6)$$

összefüggéssel becsülhetjük.

A 25. ábrán egy olyan mérés eredményeit közöljük, ahol (a 22. ábrához hasonlóan) a korong polarizációjának a gyűrű kettősrétegre gyakorolt hatását követtük. Az ábrán látható, hogy a gyűrű kapacitása – gyakorlatilag függetlenül a korongpotenciál értékétől – folyamatosan csökken, amely csökkenés megmagyarázható a gyűrűfelület „koszolódásával” (az oldatból vagy éppen a korongról származó, feltételezhetően szerves, dielektromos természetű anyagfajták adszorpciójával). Észre kell vennünk ugyanakkor, hogy ezt a lassan változó alapvonalat kis intenzitású változások tarkítják, amelyek viszont a korongpotenciál jelével egyező periodicitásúak. (Különösen igaz ez a 25. ábra utolsó szegmenseire, melyek a 22. ábra görbéihez igen hasonló jellegűek.) Nem kizárt, hogy ezek a változások a filmet negatív potenciálok elhagyó, és a gyűrűn (600 mV vs. SSCE potenciálon) specifikusan adszorbeálódni képes szulfátionok hatásával legyenek megmagyarázhatók: e következtetés alátámasztásához azonban a módszer további finomítása elengedhetetlen.

Az itt közölt eredményeket egyébként sem tartjuk abszolút érvényűnek: bemutatásukkal csupán annyi célunk volt, hogy felvessük az RRDE gyűrűelektródján végzett kapacitásmérés lehetőségét – erről ugyanis a forgó gyűrűs korongelektródok irodalma nem látszik tudni. A mérési módszer továbbfejlesztését, finomítását természetesen szükségesnek tartjuk, az ezzel kapcsolatos kísérletek jelenleg is folynak.



25. ábra. A korongon -200 mV-ról induló, különböző felső extrémumokkal jellemzett ciklusokat vetünk fel $v_{\text{korong}} = 10$ mV/s sebességgel, miközben a gyűrűelektrod potenciálját 600 mV-os egyenfeszültségre ültetett, 20 Hz-es frekvenciájú, 5 mV-os amplitúdójú szinuszhullámmal vezéreltük. A gyűrű a szövegben leírt módon meghatározott kettősréteg-kapacitását (piros görbe), illetve a korongpotenciált (fekete görbe) ábrázoltuk az idő függvényében.

3.6. Az eredmények összefoglalása

A PEDOT elektrokémiai degradációjának tanulmányozására irányuló korábbi kísérletek alapján [26, 27] arra lehetett következtetni, hogy a túloxidáció során bomlás-termékek hagyják el a hordozó felületét. Ezen anyagok azonosítása eddig még nem történt meg. A gyors gyűrűpásztázás technikájával megkíséreltük a távozó anyagok elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatát: kénsavoldatba merülő Au|PEDOT korong-elektrodon a filmet lassan túloxidálva, az RRDE arany gyűrűjén széles tartományban gyors pásztázást végeztünk. Eltéréseket elsősorban a gyűrű anódos polarizációi során tapasztaltunk, ezeket a szakaszokat a gyűrű és a korong potenciáljának függvényében három dimenzióban ábrázoltuk. Hogy a változásokat tisztábban lássuk, elkészítettünk egy olyan háromdimenziós felületet is, amelyen csak egy alkalmasan kiválasztott gyűrű CV-hez viszonyított eltérések szerepeltek. Az így kapott felületek alapján megállapíthattuk, hogy a túloxidáció hatása a gyűrűn két általunk kimutatható folyamatként jelentkezik: egyrészt továbboxidálható köztitermék keletkezését detektáltuk (gyűjtés), másrészt a gyűrűn a hidrogénképződés sebességének csökkenését tapasztaltuk (árnyékolás). Míg az oxidálható termékek jelenlétét mutató effektus a polimer oxidációs csúcsának lecsengésével szinte teljesen eltűnt (a termék nyilvánvalóan csak a túloxidációs folyamat során keletkezett), addig az árnyékoló hatás folyamatosan megfigyelhető maradt.

Kísérletet tettünk az Au | PEDOT | $0,1$ M H_2SO_4 elektród – irreverzibilis átalakulásokat nem okozó – polarizációját kísérő ionvándorlás követésére a gyűrű kettősréteg-

kapacitásának (C_{dl}) változása alapján. A kettősréteg kapacitásának közvetett mérését kétféleképp is megkíséreltük: egy gyors gyűrűpásztázási technikával, valamint egy impedancia mérésén alapuló módszerrel.

A gyors gyűrűpásztázás módszere során a korong (polimerfilm-elektrod) lassú ciklizálását az aranygyűrű egy szűk, kettősréteg-tartományon belüli potenciáltartományban történő gyors pásztázása kísérte. Ezen mérések során (műszer érzékenységi probléma miatt) egyelőre nem sikerült elérnünk a kívánt pontosságot.

Az impedancia mérésen alapuló módszer esetén a korongelektrod tetszés szerinti polarizációja mellett a gyűrűpotenciált meghatározott frekvenciájú és kis amplitúdójú (a lineáris válasz tartományába eső) szinuszhullámmal vezéreltük. Ezen mérési módszer továbbfejlesztése, finomítása jelenleg még folyamatban lévő munka. Mindazonáltal már az eddigi eredmények is biztatóak abban a tekintetben, hogy a gyűrűelektrod kapacitásának a korongpolarizáció hatására bekövetkező változásai mérhetők, és ezzel a méréssel a korongon zajló folyamatokkal kapcsolatban hasznos információk szerezhetők.

Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban folyó módszertani fejlesztésekbe kapcsolódtam be. Részt vettem egy új mérőrendszer kialakításában (és az ehhez kapcsolódó szoftver megírásában), amely négyelektrodos, két munkaelektrodos, elsősorban ún. generátor-kollektor rendszerek (pl. forgó gyűrűs korongelektród, RRDE) vizsgálatára alkalmas. Ennek eredményeképp nemcsak hagyományos RRDE mérések végezhetőek, melyek során az egyik munkaelektród potenciálját állandó értéken tartjuk, hanem a két munkaelektród *egyidejű potenciodynamikus* vezérlése is megvalósíthatóvá vált. A laboratóriumban kifejlesztett módszerek [9] alkalmazhatóságát korábban már tanulmányozott rendszereken vizsgáltuk tesztelés, illetve további információszerzés céljából.

Az Au | 0,5 M H₂SO₄ rendszeren sikerrel alkalmazott, a háromszögjelek fázisának eltolásán alapuló kettős ciklikus voltammetriás mérést (PSDCV) [3] a Pt | 0,5 M H₂SO₄ rendszerre adaptáltuk annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, a platina felület ciklikus voltammetriás oxidációja (illetve azt követő redukciója) mennyiben vezet redukálható köztitermékek keletkezéséhez. Tapasztalataink szerint e módszer használatával a redukálható köztitermékek keletkezése platinán nem mutatható ki olyan egyértelműen, mint az arany esetében. Ennek oka vélekedésünk szerint a kedvezőtlen válaszjel/alapjel viszony: a módszer alapjel-intenzitás csökkentését célzó átalakításával ugyanis a redukálható köztitermékek keletkezése mind a platinafelület oxidációja, mind annak redukciója során jelezhető volt – igaz, még mindig jóval kisebb intenzitással, mint ahogy azt az aranyon tapasztaltuk. A rendszeren végzett további kísérletek során a korong kondicionálásának hatásáról is információkat kaptunk. A kloridion jelenlétének befolyását vizsgálva megállapítottuk, hogy az alkalmazott körülmények között a platina oldódhat. Azt tapasztaltuk, hogy a kloridion nagyobb koncentrációban az anódos oldódást segíti jobban elő, kis koncentrációknál a kloridionok hatása nem szignifikáns.

A gyors gyűrűpásztázás technikájával [4] sikeresen kimutattuk, hogy az Au | PEDOT | 0,1 M H₂SO₄ rendszerben a poli(3,4-etiléndioxitiofén) (PEDOT) degradációja során továbboxidálható (közti)termék keletkezik. Az irreverzibilis oxidáció vizsgálata mellett kísérletet tettünk a polimer reverzibilis redoxi-átalakulását kísérő ionvándorlás követésére a gyűrű kettősréteg-kapacitásának változása alapján. A kettősréteg

kapacitásának közvetett mérését kétféleképp is megkíséreltük: egyrészt a kettősréteg töltőáramának mérésével, másrészt a gyűrű impedanciájának kis amplitúdójú szinuszhullám-perturbáción alapuló meghatározásával. Az e fejezetben bemutatottakkal elsődleges célunk az volt, hogy felvessük az RRDE gyűrűelektrodján végzett kapacitásmérés lehetőségét; az ilyen méréseknek ugyanis nincs előzménye a forgó gyűrűs korongelektrodok irodalmában. Mindkét kettősréteg-kapacitás meghatározási módszer további finomítást igényel, az ezzel kapcsolatos kísérletek jelenleg is folynak.

Hivatkozások

- [1] S. Vesztergom, N. Barankai, N. Kovács, M. Ujvári, T. Wandlowski, G.G. Láng: Rotating ring–disk electrode with dual dynamic potential control: Theory and practice. *Acta Chimica Slovenica* 61 (2014), 223–232.
- [2] Vesztergom Soma: Számítógép-vezérelt potenciosztát építése különleges elektrokémiai mérésekhez. Az Apáczai Csere János Doktoranduszi Ösztöndíjhoz kapcsolódó záró beszámoló melléklete. Jelentés, 2014, Közigazgatási és Igazságügyi Hivatal.
- [3] S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: RRDE experiments with potential scans at the ring and disk electrodes. *Electrochemistry Communications* 13 (2011), 378–381.
- [4] S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: RRDE experiments with independent potential scans at the ring and disk electrodes — 3D map of intermediates and products of electrode processes. *Electrochemistry Communications* 19 (2012), 1–4.
- [5] Ujvári Mária, Vesztergom Soma, Láng Győző: Elektrokémiai mérőrendszerek és kísérleti módszerek fejlesztése, elektródfolyamatok tanulmányozása. *Magyar Kémiai Folyóirat* 118 (2012), 118–128.
- [6] S. Vesztergom, G.G. Láng: The construction of a novel electrochemical measuring system for enhanced rotating ring–disk electrode experiments. *Journal of Instrumentation Science & Technology* 41 (2013), 82–95.
- [7] S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: Dual cyclic voltammetry with rotating ring–disk electrodes. *Electrochimica Acta* 110 (2013), 49–55.
- [8] S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: Dual dynamic voltammetry with rotating ring–disk electrodes. In Y. Saito, T. Kikuchi (szerk.): *Voltammetry: Theory, Types and Applications*. New York, Amerikai Egyesült Államok, 2013, Nova Science Publishers.
- [9] Vesztergom Soma: *Különleges elektrokémiai mérések forgó gyűrűs korongelektrodokon*. PhD értekezés (ELTE). 2013.
- [10] Kiss L., Láng Gy.: *Elektrokémia*. Budapest, 2011, Semmelweis Kiadó.

- [11] G.G. Láng, C.A. Barbero: *Laser Techniques for the Study of Electrode Processes*. Berlin, 2012, Springer.
- [12] D.T. Napp, D.C. Johnson, S. Bruckenstein: Simultaneous and independent potentiostatic control of two indicator electrodes. *Analytical Chemistry* 39 (1967), 481–485.
- [13] A.N. Frumkin, L.N. Nekrasov, V.G. Levich, Yu.B. Ivanov: Die Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode mit einem Ringe zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1 (1959), 84–89.
- [14] E.O. Barnes, G.E.M. Lewis, S.E.C. Dale, F. Marken, R.G. Compton: Generator-collector double electrode systems: A review. *Analyst* 137 (2012), 1068–1081.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2. kiadás. New York, 2001, Wiley.
- [16] J. Farkas, L. Kiss, Á. Fóthi: Digital simulation model of the rotating ring–disc electrode. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 104 (1980), 405–415.
- [17] W.J. Albery, M.L. Hitchman: *Ring-disc electrodes*. London, 1971, Oxford University Press.
- [18] S.H. Cadle, S. Bruckenstein: Ring-disk electrode study of the anodic behavior of gold in 0.2M sulfuric acid. *Analytical Chemistry* 46 (1974), 16–20.
- [19] S. Cherevko, A.A. Topalov, Io. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer: Electrochemical dissolution of gold in acidic medium. *Electrochemistry Communications* 28 (2013), 44–46.
- [20] D.C. Johnson, D.T. Napp, S. Bruckenstein: A ring–disk electrode study of the current/potential behaviour of platinum in 1.0 M sulphuric and 0.1 M perchloric acids. *Electrochimica Acta* 15 (1970), 1493–1509.
- [21] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru: Effect of halogen ions on platinum dissolution under potential cycling in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Electrochimica Acta* 52 (2007), 7444–7452.

- [22] G. Inzelt, B. Berkes, Á. Kriston: Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study. *Electrochimica Acta* 55 (2010), 4742–4749.
- [23] G. Inzelt, B.B. Berkes, Á. Kriston, A. Székely: Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid media. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011), 901–915.
- [24] A.A. Topalov, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, J.C. Mejer, Io. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer: Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media. *Chemical Science* 5 (2014), 631–638.
- [25] G. Inzelt: *Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry*. 2. kiadás. Berlin, 2012, Springer.
- [26] M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Ujhelyi, G.G. Láng: Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011), 2341–2349.
- [27] G.G. Láng, M. Ujvári, F. Bazsó, S. Vesztergom, F. Ujhelyi: In situ monitoring of the electrochemical degradation of polymer films on metals using the bending beam method and impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 73 (2012), 59–69.
- [28] Bazsó Fanni Laura: *A poli(3,4-etiléndioxitiofén) elektrokémiai degradációjának vizsgálata*. Tudományos Diákköri Dolgozat (ELTE). 2011.
- [29] A.T. Lawal, G.G. Wallace: Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: A review. *Talanta* 119 (2014), 133–143.
- [30] Z.A. King, C.M. Shaw, S.A. Spanninga, D.C. Martin: Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments. *Polymer* 52 (2011), 1302–1308.
- [31] V. Castagnola, C. Bayon, E. Descamps, C. Bergaud: Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. *Synthetic Metals* 189 (2014), 7–16.

- [32] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.Y. Lee: Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 129 (1981), 115–132.
- [33] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke: On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers. *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007), 989–997.
- [34] G. Láng, G. Inzelt: An advanced model of the impedance of polymer film electrodes. *Electrochimica Acta* 44 (1999), 2037–2051.
- [35] L. Wengeler, M. Schmitt, K. Peters, P. Scharfer, W. Schabel: Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 68 (2013), 38–44.
- [36] E. Antolini, E.R. Gonzalez: Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis, A: General* 365 (2009), 1–19.
- [37] K.S. Ryu, Y.G. Lee, Y.S. Hong, Y.J. Park, X. Wu, K.M. Kim, M.G. Kang, N.G. Park, S H. Chang: Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta* 50 (2004), 843–847.
- [38] V. Karagkiozaki, P.G. Karagiannidis, M. Gioti, P. Kavatzikidou, D. Georgiou, E. Georgarakis, S. Logothetidis: Bioelectronics meets nanomedicine for cardiovascular implants: PEDOT-based nanocoatings for tissue regeneration. *Biochimica et Biophysica Acta* 1830 (2013), 4294–4304.
- [39] L.B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced Materials* 12 (2000), 481–494.
- [40] S. Kirchmeyer, K. Reuter: Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), 2077–2088.
- [41] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), 1589–1610.

- [42] J. Poater, J. Casanova, M. Solá, C. Alemán: Examining the planarity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): consideration of self-rigidification, electronic, and geometric effects. *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010), 1023–1028.
- [43] A. Zykwińska, W. Domagala, B. Pilawa M. Lapkowski: Electrochemical overoxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — PEDOT studied by means of in situ ESR spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta* 50 (2005), 1625–1633.
- [44] C.P. Andrieux, J.M. Savéant: Electroneutrality coupling of electron hopping between localized sites with electroinactive counterion displacement. Part 1. — Potential-step plateau currents. *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), 6761–6767.
- [45] M. Lovrić, F. Scholz: A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals. *Journal of Solid State Electrochemistry* 3 (1999), 172–175.
- [46] J. Wang, A.J. Bard: On the absence of a diffuse double layer at electronically conductive polymer film electrodes. Direct evidence by atomic force microscopy of complete charge compensation. *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), 498–499.
- [47] A. Więckowski: *Interfacial electrochemistry: Theory, experiment and applications*. New York, 1999, Marcel Dekker.
- [48] T. Pajkossy, Th. Wandlowski, D.M. Kolb: Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 414 (1996), 209–220.
- [49] V.D. Jović, B.M. Jović: EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions. Part 1. — Ag(111) in 0.01 M NaCl. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 541 (2003), 1–11.
- [50] H. Ibach: *Physics of surfaces and interfaces*. Berlin, 2006, Springer.
- [51] J.R. MacDonald: Comparison and discussion of some theories of the equilibrium electrical double layer in liquid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 223 (1987), 1–23.

- [52] D.C. Grahame: Differential capacity of mercury in aqueous sodium fluoride solutions. Part 1. — Effect of concentration at 25°. *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954), 4819–4823.
- [53] E. McCafferty, N. Hackerman: Double layer capacitance of iron and corrosion inhibition with polymethylene diamines. *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972), 146–154.
- [54] A. Lasia: *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Berlin, 2014, Springer.

Függelék

Az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban kifejlesztett általános felhasználási célú mérőrendszer építésének két fő célja:

1. A rendszer alkalmas kell, hogy legyen négyelektródos (két munkaelektródos) elektrokémiai mérések automatizálására; ideértve az ún. forgó gyűrűs korong-elektród, illetve egyéb „generátor/kollektor” módszerek használatán alapuló mérések esetén a szoftveres vezérlés megvalósítását, az adatok gyűjtését, képernyőn való megjelenítését és fájlokban történő tárolását.
2. A kereskedelmi forgalomban hozzáférhető kettős potenciosztátok vezérlésén túl a szoftver lehetőséget kell, hogy biztosítson egy „házi építésű” potenciosztát működésének automatizálására is.

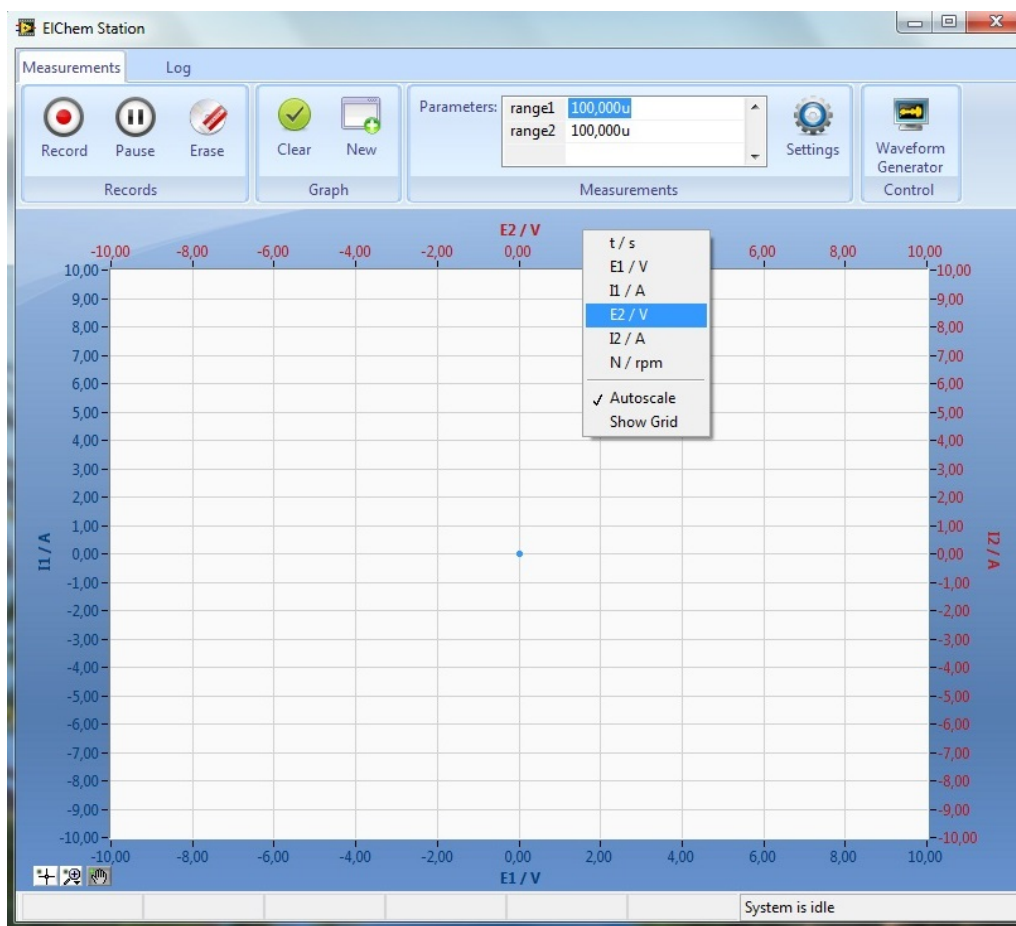
A mérőprogram dokumentációja a kötelező szakmai gyakorlat beszámolójához készült.

A mérőprogramról

A szoftver LabVIEW fejlesztői környezetben készült, platformfüggetlen alkalmazás, amely tehát nemcsak Windows, de MacOS és Linux rendszereken is futtatható. Ha a mérőrendszert külső gyártótól származó (kettős) potenciosztátok automatizálására használjuk, feltétlenül szükséges valamilyen National Instruments adatgyűjtő kártya illesztése az adatgyűjtést végző számítógépbe (bár megjegyzendő, hogy erre a saját hardver alkalmazásakor már nincs szükség).

A mérőprogram elindításával a 26. ábrán látható, angol nyelvű, felhasználóbarát kezelőfelület jelenik meg. A felület két nagy részre, az MS Office alkalmazásokból mindenki számára ismert (és ezért bárki által kényelmesen használható), szalagos szerkezetű eszköztárra és az ablak nagy részét kitöltő grafikonra osztható.

A mérés elindítása az eszköztárak *Measurements* fülének segítségével történhet (a *Record* feliratú gomb megnyomásával, ld. 26. ábra) – a mérés megkezdése előtt azonban mindenképpen javasolt a mérési paraméterek beállítása, amely a *Measurements* almenü *Settings* ikonjára kattintva tehető meg. Ilyenkor egy, a mérési beállítások megadását



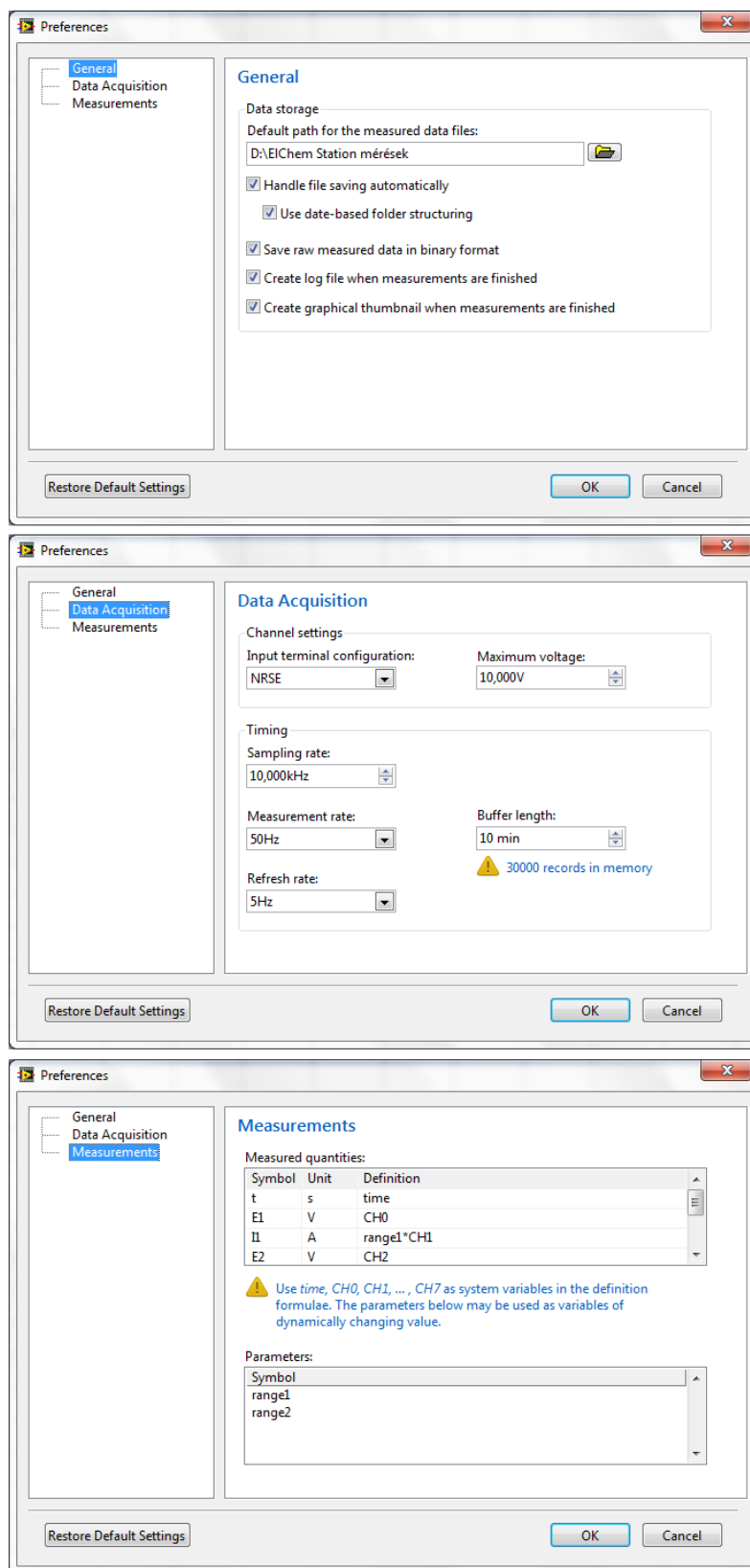
26. ábra. A felhasználói felület.

szolgáló ablak jelenik meg (27. ábra). A lehetséges beállításokat a következőkben mutatom be.

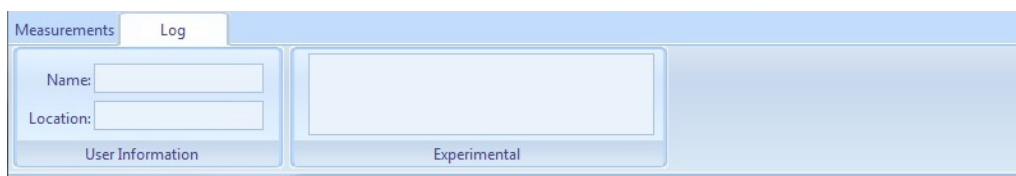
A szoftver lehetséges beállításai

A beállításokat szolgáló ablakban a *General* fület kiválasztva megadhatjuk azt az alapértelmezett elérési utat, ahol a mért adatokat tárolni kívánjuk (tetszésünk szerint élhetünk az automatikus mentés, illetve a dátum szerinti almappszerkezet kialakításának lehetőségével is).

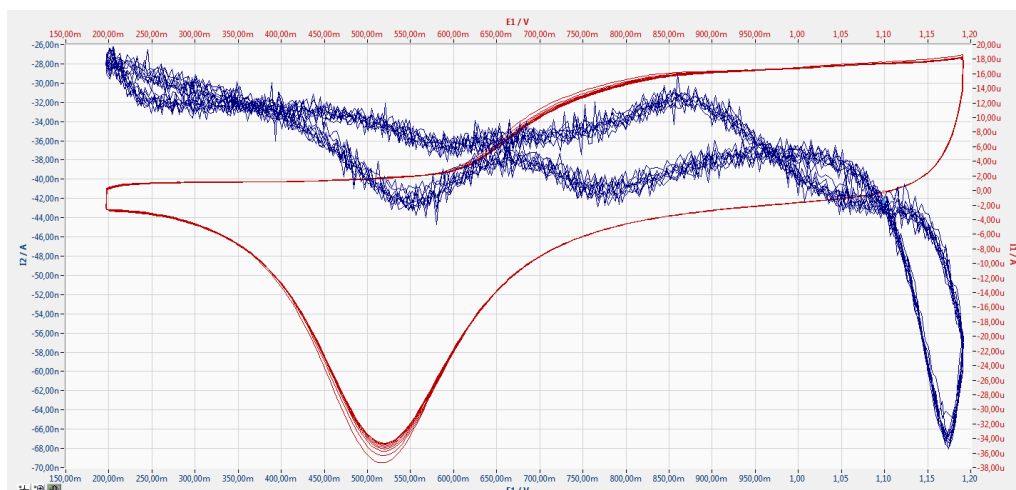
A szoftver – működése során – az adatgyűjtő kártyák bemeneti csatornáit nagy sebességgel (ld. a *Data acquisition* fül *Sampling rate* beállítását) mintavételezi, majd (a zajcsökkentést, illetve a kezelendő adattömeg redukcióját célzandó) átlagolást végez úgy, hogy végül az adataink kisebb mintavételezési frekvenciával (*Measurement rate*)



27. ábra. A szoftverbeállítások módosítására szolgáló ablak három különböző nézetben.



28. ábra. A kezelőfelület (26. ábra) *Log* lapja, amely a mérés dokumentálását segíti.



29. ábra. Grafikus *thumbnail*, amely mért adatok rögzítése során keletkezik (vö. a 27. ábrán látható ablak *General* lapjával).

állnak majd rendelkezésre, és kerülnek megjelenítésre a grafikonon, illetve tárolásra a fájlban. (A 27. ábrán látható beállítások mellett egyetlen fájlba mentett mérési pont 400 mért érték átlaga – amely igen komoly biztosítéka a mérések alacsony zajszintjének.)

A szoftver az adatokat .txt kiterjedésű ASCII-fájlokban helyezi el, ezeket a mérés végén a fent említett elérési úton találjuk meg. Lehetőségünk nyílik azonban a nyers – és nagy frekvencián, akár 200 kHz-en mintavételezett (!) – adatok binárisan kódolt fájlba gyűjtésére is, amit megint csak a *General* fülön állíthatunk be. Itt még megemlíjtük a *log* és *thumbnail* információk mentésének lehetőségét is; az előbbi hozzásegít a mérésre vonatkozó járulékos adatok szöveges rögzítéséhez (vö. 28. ábra), utóbbi pedig vizuális segítséget nyújt a fájlok közötti tájékozódásban – amennyiben képként rögzíti a grafikon állapotát a mentés pillanatában, így később az adatsorok körülményes ábrázolása nélkül is látjuk, egy adott fájlban milyen mérés vonatkozó adatait találhatjuk meg (29. ábra).

Lényeges beállítás még (27. ábra) a *Data Acquisition* lap *Refresh rate* paramétere is,

amely a grafikonok frissítésének sűrűségét adja meg, illetve a *Buffer length* paraméter, amely meghatározza, egyszerre mekkora adattömeg jelenhet meg a grafikonokon. Mivel a rendelkezésre álló memória véges, az itt megadott idő elteltével a „régebbi” adatok a mérés során a grafikonokról lekerülnek (és már csak a mérés során rögzített fájlokból lesznek visszakereshetők). Értelemszerűen a *Buffer length* és a *Measurement rate* túlságosan nagy értékre állítása nem szerencsés: ez ugyanis gyakran vezethet memória-túlcsorduláshoz.

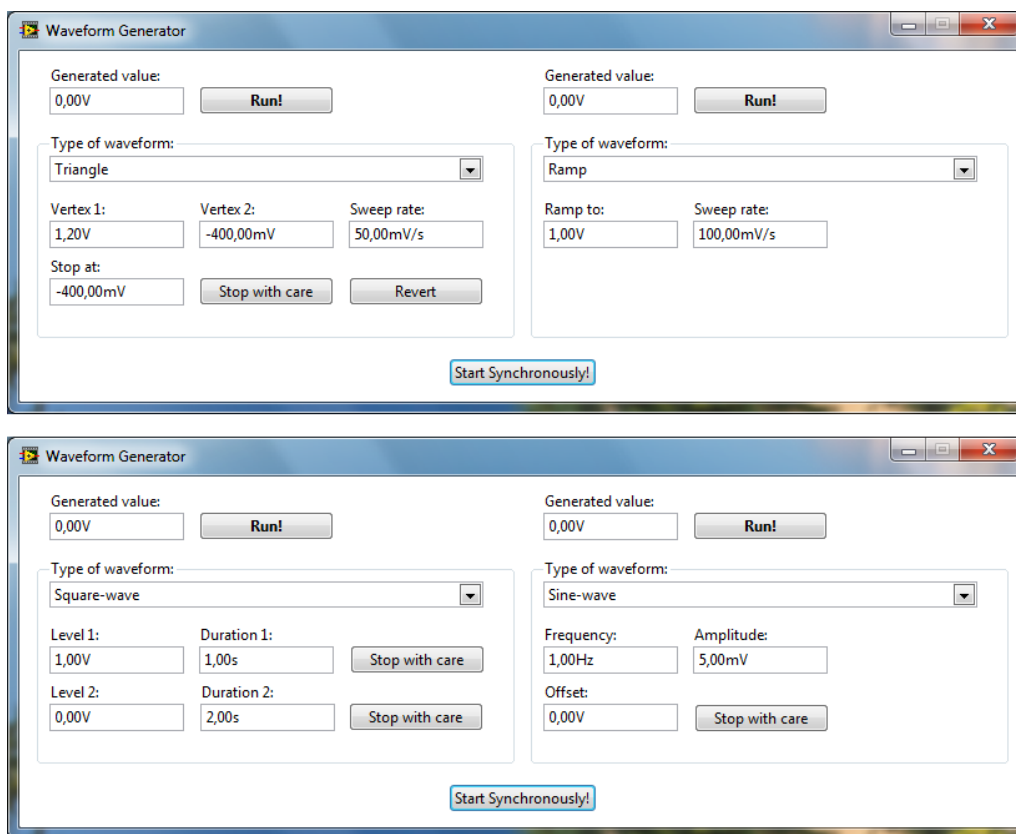
Szót kell még ejtenünk továbbá (a 27. ábra kapcsán) a *Measurements* lapon található beállításokról. Itt lehetséges ugyanis a mérendő fizikai mennyiségek, illetve ezek átviteli függvényeinek (zárt alakú formulákkal történő!) definiálása. A szoftver hasznos tulajdonsága, hogy a definíciók egy paraméterlistával bővíthetők, és amellet, hogy a paraméterek a formulákban felhasználhatók, értékeik a program futása során bármikor át is állíthatók (ld. a 26. ábrán az eszköztár szerkeszthető *Parameters* listáját). Mindez dinamikus adatkezelést tesz lehetővé, és nagy szabadságot hagy a felhasználónak a programműködés meghatározásában.¹²

A mérések menete

A szoftveres mérés a *Record* gomb megnyomásával indítható (26. ábra) – ezután a mért adatok a grafikonon lesznek megfigyelhetők. A grafikon beállításai egyszerűen testreszabhatók: a tengelyekre jobb egérgombbal történő kattintással előhívható a 26. ábrán is látható *context menu*, amelynek segítségével különböző mért mennyiségek rendelhetők az adott tengelyhez (így bármely mért mennyiséget bármely más mennyiség függvényében ábrázolhatjuk). Lehetőségünk van még a tengelyek automatikus skálázására, illetve rácsvonalak berajzolására – de a skálázás a tengelyfeliratok közvetlen szerkesztésével is megoldható.

A mérések során az eszköztár *Measurements* lapjának *Graph* almenüjében a grafikon törlésére (*Clear*), illetve új ablakokban új grafikonok megnyitására (*New*) is van lehe-

¹² A felhasználó (például) definiálhat olyan mennyiségeket, mint a 27. ábrán is látható ($I1 = range1 * CH1$), amely nem jelent mást, minthogy egy mennyiség (célszerűen az $I1$ áram) a mérés során úgy származtatható, hogy a $CH1$ jelű bemeneti csatorna feszültségét a $range1$ paraméterrel (az árammérő erősítési tényezőjével) megszorozzuk. Különleges mérésekre is lehetőséget ad azonban e megoldás, tekintve, hogy segítségével gyakorlatilag *bármilyen*, tetszés szerinti függvénykapcsolatot meghatározhatunk. Lehetséges például, hogy egy mérés során a $\log I1 = \text{Log}(range1 * CH1 / A1)$ formulával definiáljunk egy mérendő mennyiséget ($range1$ és $A1$ paraméterekkel, a logaritmus függvényt a formulába építve) – és mindezt a programkód megváltoztatása nélkül tehetjük meg!



30. ábra. A vezérlő jelalakok beállítására szolgáló „függvénygenerátor” ablak különböző jelalakok esetén.

tőségünk. A *Records* almenü pedig az adatrögzítés folyamatának vezérlésére szolgál: a korábban említett *Record/Stop* gomb az egy fájlba való mentés kezdetét és végét határozza meg; a *Pause* gomb segítségével lehetőség van a rögzítés felfüggesztésére (például méréshatár-váltás idejére); az *Erase* gomb pedig az addig fájlba írt adatok törlését jelenti (ennek megnyomására felugrik egy ablak, amely megerősítést kér a kiadott utasítás végrehajtása előtt).

A vezérlés

A bemutatott szoftver természetesen nemcsak a mért adatok gyűjtését, de a vezérlést (az elektródpotenciál-, esetleg áram perturbációját) is automatizáltan végzi. E célt szolgálja a *Measurements* eszköztár *Waveform Generator* gombja, amelynek segítségével egy, 30. ábrán bemutatott lebegőablak nyílik meg. Itt méréshez használni kívánt vezérlő jelalakok állíthatók be, amelyeket a National Instruments kártya D/A konvertereivel

állítunk elő, és amelyek a kettős potenciosztát megfelelő bemeneteire kerülnek. A munkaelektrodok teljesen független, és bizonyos mértékig összehangolt vezérlése egyaránt lehetséges; a vezérléshez pedig többféle jelalakot használhatunk (ld. 30. ábra).

A vezérlés megkezdése előtt ellenőrizendő az adatgyűjtéshez használni kívánt számítógép és potenciosztát, valamint a potenciosztát és a vizsgált mérőrendszer elektrodjainak megfelelő csatlakozása (illetőleg a potenciosztát bekapcsolt állapota). Érdemes továbbá meggyőződni arról, hogy a kívánt méréshatár van-e beállítva a potenciosztáton (a mérőprogram annak átállítását ugyanis nem vezérli).