

KAPDOS ÁDÁM:

Dinamikus impedanciamérésre alkalmas potenciosztát
fejlesztése és alkalmazása a katódos hidrogénfejlődés
vizsgálatára

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Témavezető:

DR. VESZTERGOM SOMA
egyetemi adjunktus

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék



ELTE
EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

Készült a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-1 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával. Az e pályázatban bemutatott kutatómunkát támogatta továbbá a Magyar Tudományos Akadémia Lendület Programja az LP2022-18/2022. sz. szerződés keretében, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal pedig az FK-135375 azonosítójú pályázat keretében.

A dolgozat lezárásának dátuma: 2023. január 07.



KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS
MINISZTERIUM

Kapdos Ádám
Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék
H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A
E-mail: kapdosi@gmail.com

© 2022 Kapdos Ádám
Minden jog fenntartva!

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	5
1.1. A dolgozat célkitűzései és felépítése	5
1.2. Az elektrokémia mérési módszereinek rövid bemutatása	6
2. Műszerépítés	12
2.1. Miért építsünk potenciosztátot?	12
2.2. A potenciosztátok építőelemei	13
2.2.1. Műveleti erősítők	13
2.2.2. Műszererősítők	15
2.3. Saját potenciosztátom	16
2.3.1. A műszer feladata, célja	16
2.3.2. A használt erősítők	16
2.3.3. A potenciosztát kapcsolási rajza és működési elve	17
2.3.4. A nyomtatott áramkör tervezése és megépítése	20
2.3.5. Digitális szabályozás és mérés	22
2.3.6. A potenciosztát szoftveres automatizálása	23
2.3.7. A gyors impedancia (dEIS) mérések módszere	27
3. A galvanosztatikus hidrogénfejlődés vizsgálata	29
3.1. Katódos hidrogénfejlődés erős savak híg vizes oldataiban	29
3.2. A hidrogénfejlődés vizsgálatának kísérleti módszere	33
3.3. Egy mérés adatainak feldolgozása, értelmezése	34
3.4. A kronopotenciogramok illesztésére vonatkozó következtetések	36
4. Összefoglalás	39
Köszönetnyilvánítás	40
Felhasznált irodalom	41

BEVEZETÉS

1.1 A DOLGOZAT CÉLKITŰZÉSEI ÉS FELÉPÍTÉSE

Az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (EIS) módszerét – mint *kisjelű* perturbációt igénylő, frekvenciadoménen értelmezett mérést – az elektrokémia szakirodalmi jellemzően külön tárgyalja a többi, *nagyjelű* perturbáción alapuló, és szinte kizárólagosan az idődoménen értelmezett mérési módszertől [1]. Egy elektrokémiai rendszer tanulmányozása során az impedanciaválasz rögzítése és vizsgálata (ha erre egyáltalán sor kerül) szintén jellemzően külön történik meg, a rendszer stacionárius állapotában [2].

Bár az impedimetriás mérést a tranziens mérés technikák alkalmazásával *együtt végezve* lehetőség nyílna a rendszer váltóáramú válaszát leíró paraméterek időfüggésének vizsgálatára is [3], e lehetőséget az elektrokémikusok gyakran kiaknázatlanul hagyják. Fenti mulasztás nyilvánvaló oka – a módszertani szokatlanságon túl –, hogy a kereskedelmi forgalomban nem érhetők el olyan elektrokémiai mérőrendszerek (műszerek), amelyek az impedanciaspektrumok gyors, esetleg instabil egyenfeszültségű jel melletti meghatározását lehetővé tennék, holott az így nyert információk bizonyosan elvezethetnének a tranziens módszerekkel nyert eredmények jobb megértéséhez is.

Az e dolgozatban bemutatott Tudományos Diákköri kutatómunka célja éppen e hiányosság pótlása: vagyis egy olyan, dinamikus impedanciamérésekre alkalmas mérőműszer (potenciosztát) kifejlesztése, amelynek segítségével egy elektrokémiai rendszer impedanciája az idő függvényében viszonylag nagy időbeli felbontással és pontossággal követhető, akár úgy is, hogy a vizsgált rendszert eközben nagyjelű (tranziens) perturbációnak is alávetjük. E mérési koncepció hasznát egy egyszerű kísérlettel demonstrálom, amelynek során galvanosztatikus hidrogénfejlesztést végzek erős sav híg vizes oldatába merülő aranyon, megmutatva, hogyan segíti az eközben mérhető kronopotenciogramok leírását (modellezését) az elektród impedanciájának áramugrással párhuzamos, dinamikus monitorozása.

Tudományos diákköri dolgozatom ezen 1. fejezetének következő oldalain igyekszem felvázolni a dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiái (és általában az elektrokémiai) mérések olyan elvi alapjait, amelyek tisztázása a dolgozatban foglaltak megértéséhez elengedhetetlen. Diákköri munkám legnagyobb részét egy különleges tulajdonságokkal rendelkező elektrokémiai mérőműszer áramköreinek megtervezése, majd a műszer megépítése és szoftveres automatizálása jelentette, erről írok majd dolgozatom 2. fejezetében; végül a műszer egy lehetséges elektrokémiai alkalmazásáról lesz szó a 3. fejezetben. Dolgozatom így műszerfejlesztéssel kapcsolatos és kémiai eredményeket egyaránt bemutat, és így nem tartalmaz – a diákköri dolgozatoktól általában elvárt módon – önálló „Irodalmi összefoglalót”. Bízom ugyanakkor abban, hogy az elektrokémia mérési módszereiről szóló 1.2. pont, a potenciosztátok fejlesztési koncepcióit és főbb alkotóelemeit bemutató 2.3.1. és 2.3.2. pontok, illetve a galvanosztatikus hidrogénfejlődéssel kapcsolatban a 3.1. pontban leírtak – és az ott kellő mennyiségben alkalmazott hivatkozások – e mulasztást pótolják.

1.2 AZ ELEKTROKÉMIA MÉRÉSI MÓDSZEREINEK RÖVID BEMUTATÁSA

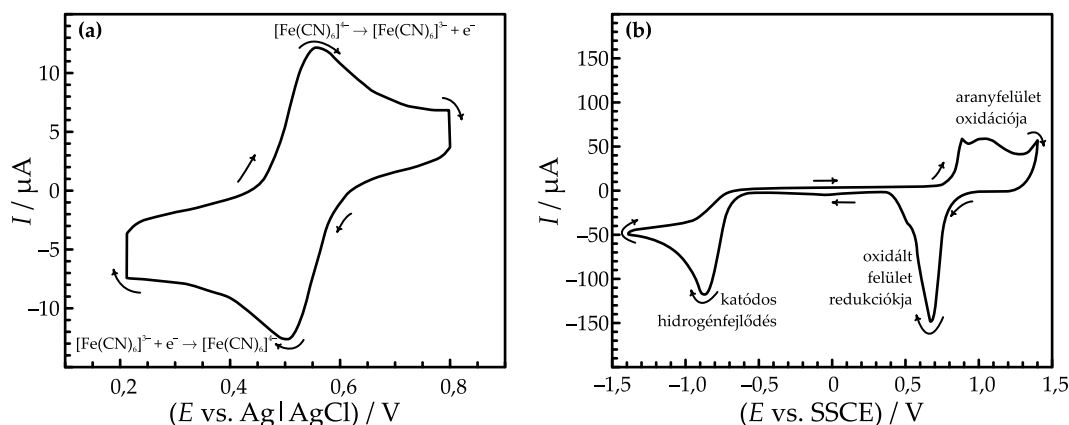
Egy elektrokémiai rendszer olyan ionokat tartalmazó kondenzált rendszer, amelyben potenciálgradiens hatására legalább egy fázisban elmozdulnak a töltéshordozók [4]. Az elektrokémiában különös figyelmet fordítunk a fázishatárokon lezajló, töltésátlépéssel járó folyamatokra. Az olyan fázishatárokat, amelyek elsőfajú (elektron-) és másodfajú (ionos) vezető fázisokat választanak el, elektródnak nevezzük [4]. Az ilyen fázishatárokon történő, töltésátlépést is magukban foglaló folyamatokat elektródfolyamatnak nevezzük. Az elektródfolyamatok vizsgálatának, a folyamatokat összetevő egyszerűbb lépések azonosításának gyakran alkalmazott laboratóriumi módszere például a kronopotenciometria, a kronoamperometria, a ciklikus voltammetria (CV), vagy az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) [1].

Napjainkban a legtöbb elektrokémiai mérési módszer potenciosztatikus (illetve potenciodinamikus), azaz a mérendő (munka-) elektród potenciáljának beállítását kívánja meg. Ez egy referenciaelektródhoz képest történik úgy, hogy egy harmadik (segéd-) elektród és a munkaelektród között éppen annyi áramot hajtunk át, hogy a munkaelektród és a referenciaelektród között a kívánt potenciálkülönbség valósuljon meg. Azt az eszközt, amely e szabályozást lehetővé teszi, potenciosztátnak nevezzük [5].

A potenciosztát tehát az elektródfolyamatok vizsgálatának primer műszere, ennek képességei jelentik az elektrokémiai mérések és alkalmazások sikerének kulcsát. Utóbbit azért, mert potenciosztatikus vagy -dinamikus szabályozással nem csupán az elektrokémiai laboratóriumban, de üzemi vagy félüzemi körülmények között is sűrűn találkozhatunk, és az állandó feszültség fenntartása ugyanúgy fontos lehet például a szén-dioxidot nagy tömegben átalakító reaktorokban [6], mint a finom fémfelületek elektrokémiai úton történő előállítása során [7]. Az e dolgozatban bemutatott, és általam kifejlesztett potenciosztát sem jöhetett volna létre például alumínium, valamint galvanizációs technikával készült nyomtatott áramkörök nélkül: a potenciosztatikus gyártási módszerek a kohászattól a félvezetőgyártásig mindenütt elengedhetetlenek [8].

Egy elektródfolyamat vizsgálata során általában a t idő függvényében mérünk, vagy állítunk be elektródpotenciált (E) és áramerősséget (I). E mérések eredményei összetartozó t - E - I értékhármassok, amelyek elemzésekor azonban bizonyos esetekben nem az időt, hanem a frekvenciát tekintjük független változónak. Ilyenkor a frekvencia- és az időtartomány között legtöbbször Fourier-transzformációt végzünk, és a Fourier-transzformált feszültség- és áramerősségjelek közötti összefüggéseket vizsgáljuk. Ha a mérés során sor kerül az idő- és frekvenciadomén közötti transzformációra, a mérési módszert egyenáramú (DC) helyett váltóáramú (AC) módszernek szokás nevezni [1]. AC jellegű módszer például az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia. Az idődoménon értelmezett méréseket a fentiek értelmében DC módszernek szokás hívni akkor is, ha a módszer esetleg megkívánja nemcsak az elektródpotenciál egy egyenszintjének beállítását (ezek a potenciosztatikus mérések), hanem az elektródpotenciál időbeli változtatását is (ezek a potenciodinamikus vizsgálatok). Utóbbiak közül az egyik legismertebb technika a ciklikus voltammetria [9]. A CV lényege, hogy a vizsgált elektród potenciálját egyenletes sebességgel változtatjuk egy adott irányba, majd vissza. A mérés eredményét, a ciklikus voltammogramot (szintén CV-nek szokás rövidíteni) úgy kapjuk, hogy a mért áramerősséget az alkalmazott potenciál függvényében ábrázoljuk.

A CV módszerét elsődlegesen az ún. redoxelektródok vizsgálatára fejlesztették ki [10]: ilyen elektródot kapunk például akkor, amikor egy fémet egy redoxi pár mindkét tagját



1.1. ábra. (a) Állandósult alakú ciklikus voltammogramok egy tipikus redoxelektrodon, 10 mV s^{-1} polarizációsebességgel mérve. A méréshez egy DropSens 110-es cellát használtam, amelynek munkaelektrodja arany, segédelektrodja üvegszén, referenciaelektrodja kloridozott felületű ezüst. A cella olyan vizes oldatot tartalmazott, amelynek koncentrációja a kálium-hexacianoferrát(II)/hexacianoferrát(III) redox pár mindkét tagjára nézve egyaránt 5 mmol dm^{-3} , nátrium-perklorát vezetősóra nézve pedig $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ volt. (b) $p\text{H} = 3$ -ra savanyított, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 oldatba merülő arany elektrod CV-je 250 mV s^{-1} polarizációsebességgel mérve. Az aranyfelületen végbemenő oxidképződési és redukciós folyamatok miatt a mért görbe szükségképpen bonyolultabb, de különösen a hidrogénfejlődés csúcsa az ábra (a) részén látott katódos csúcshoz igen hasonló karakterű. A mérések saját potenciostátomon készültek.

tartalmazó oldatba merítünk. Egy redoxelektrod egyensúlyi potenciálját a Nernst-egyenlet értelmében a felületközeli koncentrációk aránya határozza meg. Ha az elektródon áramot folytatunk át, az arány felborul, és így az elektródpotenciál is megváltozik. Teljesen reverzibilis, ideális esetben az elektródpotenciál a Nernst-egyenletnek megfelelően egyből követi a felületközeli koncentrációarányok változását; véges sebességű töltésátlépési reakció esetén ez csak késéssel lesz így. Például a hexacianoferrát(II)/hexacianoferrát(III) redoxi pár oldatába merülő arany elektrod jól közelíti a reverzibilis elektrod viselkedését, a töltésátlépési reakció nagyon gyors. Egy ilyen elektrod ciklikus voltammogramja az 1.1.a ábrán látható. Általános esetben egy redoxelektrodon felvett CV-ből kiszámítható például a diffúziós együttható, a reakciósebességi együttható, vagy a töltésátlépési tényező [11]. A kapott ciklikus voltammogramból (1.1.b ábra) jól látszik, hogy a háromszögjelre adott áramválasz nemlineáris függvénye a (nagy amplitúdójú) feszültségperturbációnak.

Persze a ciklikus voltammetriát nemcsak az ilyen, egyszerű redox elektrodok vizsgálatára lehet használni, hanem összetettebb rendszerekben is. Ilyenkor a módszer képes információt szolgáltatni például az esetlegesen több lépésben haladó töltésátlépési reakciókról, az elektródon zajló adszorpció/deszorpció jelenségekről, a tömbfázisban végbemenő tisztán kémiai reakciókról stb. [9]. Egy igen komplex viselkedést mutató elektrod például a perklorosav oldatba merülő arany, amelynek CV-je az 1.1.b ábrán látható. Az ilyen elektrodok ciklikus voltammogramjai szükségképpen bonyolultabbak, és önmagában (kiegészítő módszerek alkalmazása nélkül) a CV módszere gyakran nem is alkalmas az

elektrodfolyamatok kvantitatív igényű leírására: mindenesetre a CV még ilyen esetekben is igen robusztus, gyors kvalitatív módszernek bizonyul.

Annak, hogy a CV-k elemzéséből eljussunk kinetikai paraméterek (pl. reakciósebességi együttható, töltésátlépési tényező) meghatározásáig, éppen az elektrokémiai válaszjelek nemlinearitása jelenti legkomolyabb akadályát, és így az elektrodfolyamatok kinetikai paramétereinek kiszámítása csak bonyolult matematikai módszerek alkalmazásával lesz lehetséges [11] még a legegyszerűbb esetekben is. Ezért, amennyiben egy elektrodfolyamat kvantitatív igényű leírása a célunk, gyakran érdemes a CV helyett olyan módszert választanunk, amely egy kiválasztott potenciálértéknek csak szűk környezetére korlátozódik, amelyen az elektród áram-feszültség viszonyai még jó közelítéssel lineárisnak tekinthetők. Ilyen módszer az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (EIS) is.

Ha kellően kis amplitúdójú perturbációt választunk, akkor az elektrokémiai rendszer a perturbálójelre lineáris operátorként ($\hat{H}$) hatva képzi a válaszjelet. Például perturbáló áramra (I) és feszültségválaszra (E) a

$$\hat{H}I = E \quad (1.1)$$

egyenlet írható fel, a $\hat{H}$ operátor sajátértékegyenlete pedig:

$$\hat{H}I = \tilde{Z}I. \quad (1.2)$$

A $\tilde{Z}$ impedanciát ekkor $\hat{H}$ sajátértékeként definiálhatjuk. Amennyiben a helyzet fordított, és a perturbálójel a feszültség, a válaszjel pedig az áram, a sajátérték az admittancia ($\tilde{Y}$), amely az impedancia reciproka. Mivel az elektrokémiai rendszerben csak kis perturbációt alkalmazunk, feltehetjük, hogy $\hat{H}$ lineáris operátor, amelynek sajátfüggvényei az (1.3) egyenletben látható függvények, illetve azok lineáris kombinációi [12]:

$$I = e^{st} \quad \text{vagy} \quad I = e^{-st}. \quad (1.3)$$

Az impedancia meghatározásához a gyakorlatban a perturbáló- és a válaszjelre is olyan változótranszformációt alkalmazunk, amely mindkét jelet fel tudja bontani az (1.3) egyenletnek megfelelő sajátfüggvények lineáris kombinációjára. A legáltalánosabb ilyen transzformáció a Laplace-transzformáció, amelyet egy tetszőleges $y(t)$ jelre az

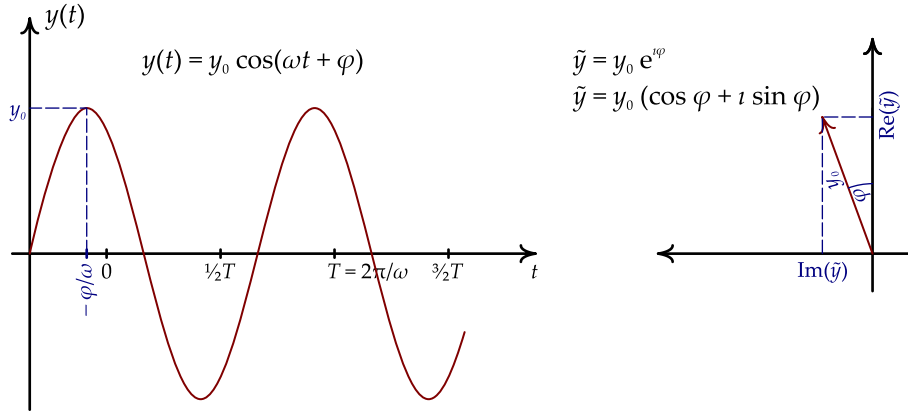
$$\mathcal{L}(y(t)) = \int_0^{\infty} y(t)e^{-st} dt = \int_0^{\infty} y(t)(e^{-at} e^{-i\omega t}) dt \quad (1.4)$$

integrál kiszámításával lehet alkalmazni. A Laplace-transzformáció egyenletében használt $s = a + i\omega$ változó képzetes része (ω) az úgynevezett körfrekvencia, valós része (a) pedig egy időbeli lecsengést ($a < 0$) vagy növekedést ($a > 0$) jellemző kitevő. A Laplace-transzformáció speciális alosa a Fourier-transzformáció ((1.5) egyenlet), ahol $a = 0$:

$$\mathcal{F}(y(t)) = \int_{-\infty}^{\infty} y(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (1.5)$$

Az impedancia meghatározásához többnyire olyan perturbálójeleket használnak, amelyek energiájának nagy része sajátfüggvényekre koncentrálódik: például szinuszoidokat vagy ezek összegét. Egy

$$y(t) = y_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (1.6)$$



1.2. ábra. Szinuszoid az idő függvényében ábrázolva (balra) és a hozzá rendelhető fázor a komplex számsíkon (jobbra).

alakú (azaz szinuszoid) jelre hattanva az (1.5) egyenlet által definiált Fourier-transzformációt egy $\tilde{y} = y_0 e^{-i\varphi}$ komplex számot kapunk, melynek abszolút értéke éppen y_0 , fázisszöge pedig φ . E komplex számrepresentáció neve fázor, és viszonyát az $y(t)$ szinuszoidhoz az 1.2. ábra szemlélteti. A jelhez tartozó fázor ismeretében maga a szinuszoid visszaszámítható az (1.7) egyenlet valós részeként:

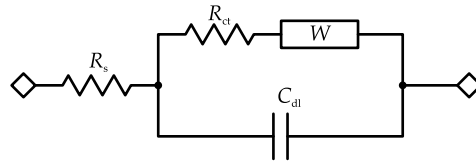
$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(y(t)) e^{it\omega} d\omega. \quad (1.7)$$

Az elektrokémiai rendszerek impedanciájának mérésekor – függetlenül attól, hogy melyik a perturbáló- és melyik a válaszjel – mind a feszültség-, mind pedig az áramjelhez egy-egy fazort, (rendre $\tilde{E}$ -t és $\tilde{I}$ -t) rendelünk, a $\tilde{Z}$ impedanciát pedig e két fázor hányadosaként definiáljuk:

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}}. \quad (1.8)$$

Természetesen az így mért impedancia értéke erősen függ a perturbáló- és a válaszjelek ω körfrekvenciájától. A gyakorlatban ezért a $\tilde{Z}(\omega)$ függvény pontonkénti felvételéhez (vagy másképpen, az impedanciaspektrum meghatározásához) többféle ω körfrekvencián is végzünk perturbációt, amit tehetünk egy időben (így gyorsabb), vagy frekvenciánként külön-külön, időbeli eltolással. Az impedanciamérés közben az áramot és az elektródpotenciált nagy sebességgel mintavételezzük, és az (1.5) egyenletbeli integrált diszkrét formába átírva, azaz diszkrét Fourier-transzformációval határozzuk meg az $\tilde{E}$ és $\tilde{I}$ fazorokat. Mindez azt jelenti, hogy integrálás helyett – gyakran súlyozott – összegzést végzünk olyan határok között, amelyek a $T = 2\pi/\omega$ periódusidő egész számú többszöröseit ölelik fel [13].

Az elektrokémiai rendszerekhez rendelhető $\tilde{Z}$ komplex impedanciának gyakran megfeleltethetők lineáris áramköri analógiák (helyettesítő kapcsolások). Ezek jellemzője, hogy az áram- vagy feszültségperturbációra ugyanúgy hatnak, ahogyan az elektrokémiai rendszer is. Következésképpen a helyettesítő kapcsolások paraméterei gyakran kapcsolatba hozhatók



1.3. ábra. Egy részben diffúzió-limitált elektródfolyamatnak megfelelő lineáris áramköri modell, a Randles-kör.

az elektrokémiai rendszer fizikai kémiai paramétereivel is. Bizonyos a diffúzió- és/vagy töltésát lépés határolta sebességű elektródfolyamatok impedimetriai viselkedésének leírására az egyik leggyakrabban alkalmazott kapcsolás az 1.3. ábrán látható Randles-kör [2]. A Randles-kör tartalmazza az elektródreakcióból származtatható töltésát lépési ellenállást (R_{ct}), a kettősréteg töltődéséhez köthető kettősréteg-kapacitást (C_{dl}), az oldat ellenállását (R_s) és a diffúzióból származtatható Warburg-elemet (W). A Warburg-elem impedanciáját az (1.9) egyenlet adja meg, ahol A_W állandó a reagáló szpéciesz diffúziós együtthatójával is kapcsolatba hozható, úgynevezett Warburg-paraméter [2]:

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}}(1 - i). \quad (1.9)$$

Bár egy töltésát lépéssel járó elektródfolyamat impedanciája (az ún. Faraday-impedancia, az 1.3. ábrán R_{ct} és Z_W soros kapcsolása) gyakran bonyolultabb az 1.3. ábrán mutatottnál [14], szinte minden esetben igaz, hogy ezt egy vele párhuzamos, az elektrokémiai kettősréteg viselkedését leíró, alapvetően kapacitív tag egészíti ki. Utóbbi következménye az elektrokémiai alapkutatásokban leggyakrabban vizsgált rendszerek erős kapacitív karaktere, illetve az, hogy az elektrokémiai rendszerek nagy- és kisfrekvenciás impedanciája gyakran nagyságrendekkel különbözik.

Mivel az EIS mérések célja legtöbb esetben egy fizikai kémiai modell paramétereinek kvantitatív meghatározása, az EIS szinte minden esetben egy DC mérést egészít ki. Egy DC mérésnek megbízhatóan viszont csak a stacionárius állapotait szoktuk hagyományos EIS-sel vizsgálhatónak tartani. Ennek oka, hogy a tranziens DC mérésekkel egy időben végzett impedanciaméréskor az (1.4) és (1.5) egyenletek kapcsán már tárgyalt tökéletes periodicitás nem áll fenn. Ahhoz, hogy az impedanciát a DC kísérlet közben folyamatosan követhessük, a DC és AC méréseket egy időben kell végeznünk. Erre a dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (dEIS) szolgál [15]. A mérés lényege időfüggő impedancia adatok meghatározása. A dEIS mérések akkor kivitelezhetőek, ha az egyenáramúnak tekintett méréshez viszonyítva az impedancia spektroszkópia időskálája sokkal kisebb. Így a DC mérés rövid szakaszára feltételezhetjük, hogy a rendszer kvázi stacionárius, viszont még ezekben az esetekben is gyakran a megszokott Fourier-transzformációtól ((1.5). egyenlet) eltérő módszert kell alkalmaznunk. Ezekről a módszerekről bővebben majd a 2.3.7. pontban írok.

Dolgozatomban meg fogom mutatni, hogy sikerült egy olyan új potenciosztát prototípust kifejlesztenem, amelynek segítségével dEIS mérések igen jó felbontással kivitelezhetővé válnak, és így lehetőségünk nyílik akár tranziens mérési technikák alkalmazása közben is impedanciaspektrumok felvételére, majd ezekből (például) a C_{dl} kapacitás

időfüggésének meghatározására. Kutatócsoportunkban e mérések bevezetésének igényét a csoport közelmúltban zajló, a katódos hidrogénfejlődési reakció (*hydrogen evolution reaction*, HER) enyhén savas közegekben zajló kinetikai vizsgálata adta.

2

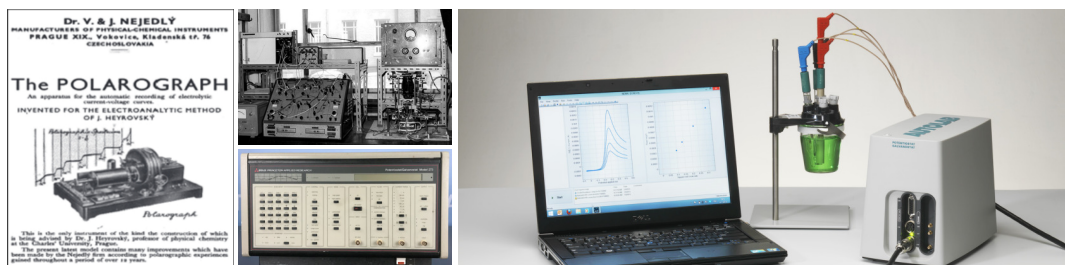
MŰSZERÉPÍTÉS

2.1 MIÉRT ÉPÍTSÜNK POTENCIOSZTÁTOT?

Az első potenciosztátot 1942-ben készítette el Hickling [17]. Az alapelv nyolcvan év óta változatlan: a készülék egy munkaelektród és egy referenciaelektród közti feszültséget állandóan tart úgy, hogy eközben a munka- és a segédelektrodon áramot folyat keresztül [18] – a kivitelezés azonban a kezdetek óta rengeteget változott (2.1. ábra).

A korai potenciosztátok válaszüzeje magas volt, az eszközök jellemzően kis teljesítményűek és gyakran nem megfelelő pontosságúak voltak. A potenciosztátok mérete sokkal nagyobb volt a jelenleginél, kezelésük is igen bonyolult volt. A mért adatok feldolgozása és ábrázolása papíron történt, így még pontosabb mérések során is – mai viszonylatban – nagy hibával lehetett csak dolgozni. Ahogy a technika fejlődött, az alkatrészek egyre kisebbekké váltak, a számítógép megjelenésével pedig nemcsak a mérések automatizálása, de az adatfeldolgozás is jóval egyszerűbb lett. Milliméterpapír helyett ma már számítógépet használunk az adatok értékeléséhez. Mai műszereink egyre kompaktabbak, méretük fokozatosan csökken. Sajnos azonban a mérések egyszerűbbé válásával egyre inkább elveszítjük rálátásunkat a műszer működésére: a műszer „fekete dobozzá” válik, amelybe nem nyúlhatunk bele (így nem végezhetünk lényegi mérés technikai újításokat), és gyakran még a működését sem látjuk át (így az esetleges mérési hibákat sem biztos, hogy észrevesszük). A piaci potenciosztátok ráadásul sokszor funkcionalitásukhoz képest igen drágák, az őket vezérlő szoftverek pedig gyakran megbízhatatlanok.

A fentiek miatt napjainkban még mindig mutatkozik igény arra, hogy a kutatócsoportok maguknak készítsék el műszereiket. Az elmúlt évtizedben több olyan publikáció is született [19–23], amely bemutatta, hogyan készíthetők egyszerűen és olcsón alpmérések elvégzésére



2.1. ábra. Az elektrokémia primer műszerei az elmúlt évszázadban. Balra Heyrovský polarográfja az 1930-as évekből. Középen fent: potenciosztát 1966-ból (John Albery oxfordi laboratóriumából [16]). Középen lent: a Princeton Applied Research kereskedelmi forgalomban is kapható potenciosztátja az 1980-as évek végéről, az ELTE Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumában máig használt, működő modell. Jobbra a Metrohm Autolab egyik potenciosztátja mérési összeállításban, vezérlő számítógéppel (napjaink eszköze).

alkalmas, akár egyetlen chipen [24] megépíthető potenciosztátok, és azt, hogy ezek milyen szerepet kaphatnak például szenzorok automatizálásában [24–26]. Az a törekvés, hogy a házi készítésű potenciosztát alkalmazási terének kiterjedtségében meghaladja akár a piacon kapható, csúcskategóriás műszerek nyújtotta lehetőségeket is, már ritkább, de nem példa nélküli [11]. Az én célom az itt bemutatott fejlesztési munkával egy olyan potenciosztát megépítése volt, amely lehetővé teszi egy vizsgált elektród impedanciájának gyors és pontos időbeni követését egyszerre több frekvencián és aközben, hogy magát az elektródot nagyjelű perturbációknak is alávetjük.

2.2 A POTENCIOSZTÁTOK ÉPÍTŐELEMEI

2.2.1 Műveleti erősítők

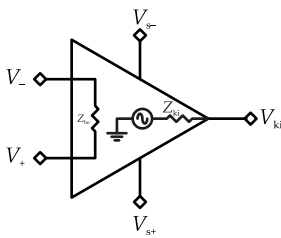
A potenciosztátok működésének alapját a műveleti erősítők képezik [27]. Egy műveleti erősítő (*operational amplifier*, röviden opamp) feladata egy, a bemeneti feszültségek által egyértelműen meghatározott kimeneti feszültség előállítása [28]. Az opamp mindezt úgy éri el, hogy egy külső feszültségforráshoz (táphoz) csatlakozik, amelynek terhelése árán állítja elő a kimeneti potenciált. Egy műveleti erősítő általában öt fő csatlakozási ponttal rendelkezik: egy invertáló és neminvertáló bemenettel, egy negatív és egy pozitív pólusú tápbemenettel, és a kimeneti potenciált előállító kimenettel. Egy opamp vázlatos rajza a 2.2. ábrán látható.

A gyakorlati alkalmazások során a műveleti erősítőket a leggyakrabban (noha nem mindig) ún. negatív visszacsatolási módban alkalmazzuk, vagyis egy áramköri elemet (vezeték, ellenállást, kondenzátort stb.) helyezünk el a kimenet és az invertáló bemenet között. A műveleti erősítő kimeneti feszültsége ilyenkor egyértelmű (bár nem mindig egyszerű) függvénykapcsolatban áll a bemenetek potenciáljával, vagyis a műveleti erősítővel valamilyen tényleges (matematikai) művelet elvégzésére van lehetőségünk.

A műveleti erősítőkre definiálhatunk zárt- és nyílthurkú paramétereket. A nyílthurkú (*open loop*) paraméterek az erősítők áramkörtől független viselkedését írják le, értékük nem függ az alkalmazott visszacsatolástól. Leggyakrabban az erősítők adatlapjain a nyílthurkú paraméterek vannak feltüntetve. A zárthurkú (*closed loop*) paraméterek ezzel szemben az áramkört jellemzik, és értékük függ az alkalmazott visszacsatolás módjától. A nyílthurkú paraméterek és az áramkör ismeretében a zárthurkú paraméterek általában kiszámíthatók.

Egy visszacsatolatlan műveleti erősítő kimeneti feszültsége a bemeneti feszültségektől a

$$V_{ki} = A_u \cdot (V_+ - V_-) + \frac{1}{2} A_k \cdot (V_+ + V_-) \quad (2.1)$$



2.2. ábra. A műveleti erősítő (opamp) vázlatos rajza.

egyenlet szerint függ. A műveleti erősítők egyik legfontosabb paramétere a nyílthurkú erősítési tényező (A_u), amely megadja a kimenetnek a bemenetek differenciális erősítéséből származtatható tagját. A_u értéke rendszerint elég nagy ahhoz, ha a V_+ és V_- közötti feszültségek között akár csak egy kis különbség is jelentkezik, az opamp kimenete „kiüljön”, vagyis (a bemeneti jelszintek különbségének előjele szerinti) tápfeszültséggel legyen egyenlő.

Változó feszültségű bemenetek esetén az A_u nyílthurkú erősítési tényező függ a bemenetre kapcsolt jel frekvenciájától, méghozzá úgy, hogy néhány tíz Hz és néhány száz kHz között a nyílthurkú erősítési tényező és a frekvencia szorzatát jó közelítéssel állandónak lehet feltételezni. Ezt a szorzatot az erősítők adatlapján fel is tüntetik a mért frekvenciával együtt (*gain bandwidth product*, GBWP). A sávszélesség másik jellemzőjeként az adatlapokon megtalálható az egységnyi erősítéshez tartozó határfrekvencia is.

A kimeneti feszültséghez rendszerint egy bemeneti feszültségösszeget tartalmazó tag is adódik (ld. a (2.1) egyenletet) A_k szorzóval. A_k az ún. közös módusú erősítési tényező; értéke a nyílthurkú erősítéshez hasonlóan szintén frekvenciafüggő, e függést pedig jellemzően feltüntetik (Bode-diagram formájában) az erősítő adatlapján. Az minősül jó műveleti erősítőnek, amelynek A_k értéke sokkal kisebb A_u igen nagy értékénél. A relatív mennyiség, amellyel a két erősítési tényező arányát jellemzik, a közös módusú elnyomás (*CMRR*, *common mode rejection ratio*), értékét decibelben szokás kifejezni:

$$CMRR = 10 \lg \left(\frac{A_u}{A_k} \right)^2. \quad (2.2)$$

A műveleti erősítők két bemenete között az ellenállás gyakorlatilag végtelen, ideális esetben a bemenetekre az erősítőbe áram nem folyhat be. A valódi erősítők működéséhez azonban szükséges kis mennyiségű befolyó áram (*input bias current*) biztosítása. Ez egy bipoláris tranzisztoros bemenettel rendelkező erősítőnél 1 és 20 nA közötti, tervezérlésű tranzisztoros bemenettel rendelkező erősítők esetén viszont lehet akár csak néhány femto-ampér is.

Az erősítőknek további fontos paramétere az adatlapukon jellemzően „0,1 és 10 Hz közötti zajként” feltüntetett, $1/f$ -es spektrumsűrűségű zajuk, a kivezérelhető feszültségük és a nullponti hibájuk. Utóbbi szerencsére az $1/f$ -es zajjal ellentétben egyszerűbb alkalmazásoknál kalibrációval kezelhető. A nullponti hiba a hőmérséklettel változik, így ha egy erősítő a működés során felmelegszik, a mérés pontatlan lesz.

A műveleti erősítőket negatív visszacsatolásban tartalmazó áramkörök működésének leírásához szükséges bizonyos további paraméterek bevezetése is. Az első ilyen a visszacsatoló hányados (β), amely megadja, hogy az erősítő kimeneti feszültségének mekkora részét csatoljuk vissza a bemenethez. A második paraméter (A) az erősítő átviteli függvénye, ez az erősítő bemenete és kimenete közötti összefüggést írja le. A és β szorzataként definiálható a körerősítés (más néven hurokerősítés), $A\beta$. Mivel visszacsatoló elemként általánosságban mindenféle impedanciájú áramköri elemek kombinációját alkalmazhatjuk, a körerősítés is egy (frekvenciafüggő) komplex szám lesz, amelynek abszolút értékét erősítéstöbbletnek, fázisszögét fáziskésésnek hívják. A fáziskésésből definiálhatjuk az ún. fázistöbbletet (ϕ) is a (2.3) egyenlet szerint:

$$\phi = 180^\circ - \arg(A\beta). \quad (2.3)$$

Amennyiben a fázistöbblet nem konkrét frekvenciára van megadva, úgy az alatt a pozitív erősítéstöbblet frekvenciatartományára értelmezett fázistöbblet-minimumot kell érteni.

A leggyakrabban a műveleti erősítőket negatív visszacsatolási módban alkalmazzuk: ilyenkor valamilyen áramköri elemet vagy elemeket helyezünk el a kimenet és az in-

vertáló bemenet közé. Ezen elemek eredő impedanciája fogja meghatározni azt, hogy a műveleti erősítő milyen műveletet végez. A negatív visszacsatolásos konfigurációban alkalmazott ideális műveleti erősítőkre két fontos szabály érvényes: *i.)* a két bemenet feszültsége azonos; illetve *ii.)* a műveleti erősítőbe a bemeneteken áram nem jut be. E két szabály figyelembevételére elegendő lesz az általam tervezett potenciosztát kapcsolási rajzának megértéséhez.

2.2.2 Műszererősítők

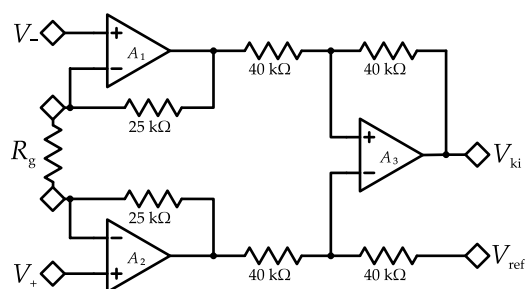
A modern potenciosztátok (és, általában, a modern kémiai mérés technikai megoldások) gyakran igénylik két pont potenciálkülönbségének pontos meghatározását, akár úgy is, hogy említett pontok egyike sem földelt. E célra fejlesztették ki az ún. műszer- vagy instrumentációs erősítőket (*instrumentation amplifier*, INA). Ezek olyan integrált áramkörök, amelyek az invertáló és neminvertáló bemenet közötti feszültséget egy állandó erősítési tényezővel megszorozva adják vissza, adott referenciához képest [29].

Az instrumentációs erősítő felépítését tekintve két vagy három műveleti erősítőre bontható; saját munkám során a három műveleti erősítőre visszavezethető INA 128-at használtam, amelynek szerkezetét a 2.3. ábra mutatja. Az INA-nak hét bemenete van, ebből kettőhöz tápfeszültség, másik kettőhöz a két bemeneti jel csatlakozik. Az ötödik és hatodik bemenet az erősítés szabályzására szolgál. Az erősítési mértéke az INA 128-ban ideális esetben a két R_G pin közé szerelt ellenállásnak a (2.4) egyenlet szerinti függvénye:

$$V_{ki} = \left(\frac{50 \text{ k}\Omega}{R_G} + 1 \right) \cdot (V_+ - V_-) + V_{ref}. \quad (2.4)$$

Az erősítési tényező bekötött ellenállás hiányában egy, a (2.4) egyenletben szereplő 50 k Ω -os értéket az INA felépítésében használt ellenállások határozzák meg. Az INA hetedik bemenete a kimenet feszültségreferenciája. A referencia forrásának mindig kis impedanciájúnak kell lennie, hiszen a forrásimpedancia a 2.3. ábra referenciához csatlakozó ellenállásához adódik. A közös módusú erősítést az erősítőben használt ellenállások eltérése limitálja. 0,01 %-os eltérés (az erősítő adatlapja szerint) kb. 60 dB-ben minimalizálja a közös módusú erősítés értékét [30]; ez alapján nagy referenciaimpedancia mellett a közös módusú erősítés megnő.

Mivel az INA működést leíró paraméterei hasonlóak a műveleti erősítőknél már bemutatottakhoz, azokat itt külön nem tárgyalom. Az ideális instrumentációs erősítőre a műveleti erősítőkhöz hasonlóan jellemző az elhanyagolható közös módusú erősítés, a végtelen nagy



2.3. ábra. Az INA128 és ahhoz hasonló típusú műszererősítők felépítése.

bemeneti impedancia és az elhanyagolható kimeneti impedancia. A műveleti erősítő és az instrumentációs erősítő között mindössze három fontos eltérést kell megjegyezni: *i.)* hogy a műveleti erősítők erősítési tényezőinek szabályozása visszacsatoláson keresztül történik, INA esetén viszont csak egy ellenállást kell szabályozni; *ii.)* hogy a közös módusú erősítés INA esetén nem függ az erősítési tényezőtől, és a közös módusú erősítés jóval kisebb az egyetlen opampból készített differenciális erősítőknél [31]; valamint, *iii.)* hogy míg a kimeneti jel referenciája műveleti erősítőknél a két tápfeszültség átlaga, műszererősítőkben a kimeneti feszültség a bekötött referenciapotenciállal szemben értelmezendő.

2.3 SAJÁT POTENCIOSZTÁTOM

2.3.1 A műszer feladata, célja

Jelen tudományos diákköri munka célja egy dEIS mérésekre is alkalmas, galvanosztát és potenciosztát üzemmódban egyaránt használható műszer kifejlesztése volt. Ehhez szükség van nagy sáv szélességre és tiszta nagyfrekvenciájú tartományra. A műszert a jövőben használni szeretném elektrolizáló cellák tesztelésére is, ezért fel kellett készítenem nagy áramú mérésekre. A potenciosztát hagyományos felhasználási területei természetesen megkövetelik a nagy precizitást alacsony árammal dolgozó DC méréseknél is. A funkcionalitás biztosítása mellett szempont volt az előállítási költség minimalizálása, továbbá a műszer kompaktsága.

2.3.2 A használt erősítők

A műszer elkészítéséhez precíziós műveleti erősítőnek az OPA182 típust választottam, amely ún. *zero-drift* topológiájának köszönhetően többek között alacsony $1/f$ -es zajjal és elhanyagolható nullponti hibával rendelkezik. Nagy teljesítményű erősítőnek az OPA564-et választottam, amely megfelelő hűtés mellett képes hosszútávon fenntartani 1,5 A egyenáramot. Instrumentációs erősítőként az INA128 modellt alkalmaztam, alacsony ára és egyszerű hozzáférhetősége miatt. A három erősítő néhány fontos adatát a 2.1. táblázatban foglaltam össze.

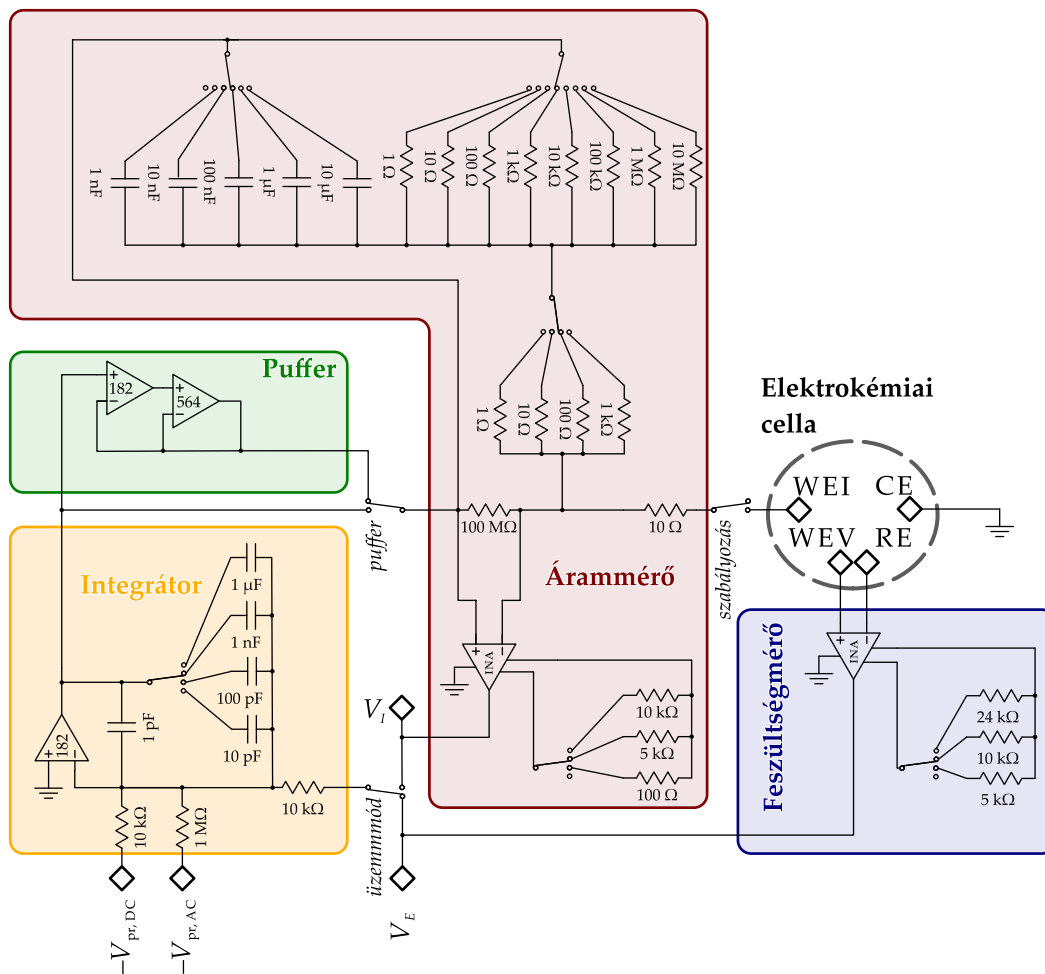
Paraméter	INA128	OPA182	OPA564
Egyenáramú nyílthurkú erősítés	–	170 dB	100 dB
Egységnyi erősítés határfrekvenciája	1,3 MHz	3,6 MHz	20 MHz
Maximális kimeneti áram	–15-től 6 mA-ig	± 65 mA	$\pm 1,5$ A
0,1 Hz és 10 Hz közötti zaj (feszültség)	$\pm 0,1$ μ V	$\pm 0,119$ μ V	$0,85$ μ V Hz ^{-1/2}
0,1 Hz és 10 Hz közötti zaj (áram)	± 15 pA	165 fA Hz ^{-1/2}	350 fA Hz ^{-1/2}
Max. kimeneti feszültség max. áramnál	$V_+ - 1,2$ V $V_- + 1,0$ V	$V_+ - 3,8$ V $V_- + 2,9$ V	$V_+ - 1,5$ V $V_- + 1,1$ V
Bemeneti áram	2 nA	50 pA	10 pA
Üresjáratú áram	0,7 mA	1 mA	40 mA
Bemenő impedancia	10 G Ω /2 pF	100 M Ω /3,7 pF	1 T Ω /16 pF

2.1. táblázat. A felhasznált erősítők fontosabb paraméterei.

2.3.3 A potenciosztát kapcsolási rajza és működési elve

Az áramköröm kapcsolási rajza a 2.4. ábrán látható; az áramkör négy, funkcióját tekintve különböző, de egymással szoros kapcsolatban álló részét színes dobozok szemléltetik.

A műszer olyan elektrokémiai cellákhoz készült, amelyek két potenciálérzékelő (az ábrán WEV, ill. RE), illetve két áramvezető (az ábrán WEI és CE) elektródot tartalmaznak. Ilyen elektrokémiai cellákat lehet pl. egyenáramú vezetésméréshez [32] vagy membránok, esetleg folyadék-folyadék határfelületek [33] vizsgálatához alkalmazni. Az elektrokémiai gyakorlatban legtöbbször használt standard háromelektródos konfigurációhoz esetemben a műszer WEV és WEI pontjainak egyesítése szükséges.



2.4. ábra. Az általam épített potenciosztát egyszerűsített kapcsolási rajza. Az ábrán szereplő kapcsolók beállítását 12 V tápfeszültséggel működő, digitális vonalak segítségével vezérelhető jelfogók valósítják meg, ennek részletei az ábrán nem szerepelnek.

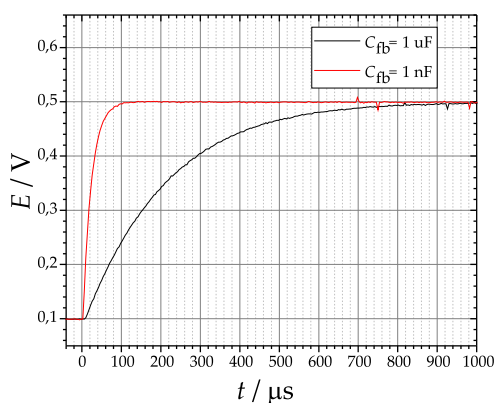
Bár egy elektrokémiai cellának elvileg mindhárom elektródja (a munka-, a referencia- és a segédelektrod is) földelhető lenne, a laboratóriumi gyakorlatban használt műszerek többsége a munkaelektrod földelését preferálja [34]. Noha egyetértek azzal, hogy – elsősorban érintésvédelmi okokból – valóban célszerű a két nagyáramú elektród egyikének földelése, én a munka- helyett a segédelektrod földpotenciálra helyezését választottam. Bár e megoldás drágább (megvalósításához egy műveleti erősítővel mindenképpen többre van szükség a munkaelektrodot földelő, közkedvelt kialakításokhoz képest), a jellemzően nagy felületű, és így az elektrolitoldattal majdhogynem egy potenciálon lévő segédelektrod földelése hatékony árnyékolást biztosít a környezeti zajokkal szemben. Potenciosztátomban tehát a segédelektrodot egyszerűen a földre kapcsoltam, ahogyan ez a 2.4. ábrán is látható.

Az elektrokémiai cella WEV (a munkaelektrod potenciálját mérő) és RE (a referencia-elektrodhoz vezető) csatlakozási pontjai között potenciosztátom a 2.4. ábrán kék dobozzal jelölt feszültségmérője állapítja meg a potenciálkülönbséget (vagyis az elektródpotenciált). Az INA128 műszererősítő nagy bemenő impedanciája (2.1. táblázat) biztosítja a munka- és a referenciaelektrod terheletlenségét. Ahogy arról később, a 2.3.5 pontban még szó lesz, potenciosztátom analóg/digitális átalakítói ± 10 V-os feszültségtartományban működnek, ami jellemzően nagyobb a legtöbb elektrokémiai kísérlet során mért (általában a ± 2 V-os tartományon belül maradó) elektródpotenciál értékeknél. Ezért a feszültségmérő INA a mért elektródpotenciállal arányos V_E kimenetét – opcionálisan – erősíteni is lehet, a megfelelő ellenállásérték beállításával (ld. bővebben a 2.2.2. pontban írtakat). Potenciosztátomban 1, 3, 6 és 11-szeres erősítés beállítására van lehetőség, és bár az erősítés növelésével csökken az elérhető elektródpotenciál-tartomány, a mérések pontossága nő. Itt jegyzem meg, hogy a feszültségmérő kör kalibrációjával az erősítési faktorokat pontosan is kimértem, ezeket pedig (szoftveresen) figyelembe vettem mind az elektródpotenciál-jel mérésekor, mind pedig a programfeszültségek előállításakor.

A mért elektródpotenciállal arányos jel – amennyiben a műszert potenciosztát és nem galvanosztát módban használjuk –, egy üzemmódváltó kapcsolón keresztül az integrátor egységbe jut (sárga doboz a 2.4. ábrán). Az integrátor egy OPA182 műveleti erősítőt tartalmaz, amely – földelt neminvertáló bemenetének köszönhetően – stabil működés során gondoskodik arról, hogy invertáló bemenete is földre kerüljön. Az invertáló bemenet itt feszültségösszegző pontként működik, és kimenete olyan feszültségértéket vesz majd fel, amelynek köszönhetően a (különböző előtét-ellenállásokon keresztül) az összegzőpontba befolyó áramok előjeles összege zérus lesz. Az integrátor egység felel tehát a tényleges szabályozásért, és ez gondoskodik arról, hogy a (célszerűségi okokból egyenáramú és váltóáramú komponensenként külön előállított) $V_{pr} = V_{pr, DC} + V_{pr, AC}$ vezérlőjel végül meghatározza az E elektródpotenciált:

$$-\frac{V_{pr, DC}}{10 \text{ k}\Omega} - \frac{V_{pr, AC}}{1 \text{ M}\Omega} + \frac{V_E}{10 \text{ k}\Omega} = 0. \quad (2.5)$$

A különböző előtét-ellenállások használatának az az oka, hogy így a jellemzően kis amplitúdójú váltóáramú perturbálójeleket is a mérőkártya digitális/analóg átalakítójának teljes kivezérelhető tartományát kihasználva állíthatjuk elő. A nagy előtét-ellenállásának köszönhetően a kiküldött AC jelnek mindössze egy-százada realizálódik a cellán. Természetesen az előtét-ellenállások értékét is gondos kalibrációval állapítottam meg, és ezeket az értékeket a szoftveres jelkezelésben figyelembe vettem.



2.5. ábra. Potenciosztát válasza a vezérlőjel 0,1 V-ról 0,5 V-ra történő ugrására. A cella helyett egy $100\ \Omega$ – $1\ \text{M}\Omega$ | $1\ \mu\text{F}$ kört (műcellát) alkalmaztam, az árammérő impedancia $100\ \Omega$ – $100\ \text{k}\Omega$ | $1\ \mu\text{F}$, az integrátor visszacsatoló kondenzátorának értékét az ábra szerint állítottam be.

Az OPA182 erősítő kimenetét a neminvertáló bemenetbe egy változtatható kapacitású kondenzátor csatolja vissza (ennek köszönhető az egység „integrátor” elnevezése). A visszacsatoló kapacitás értéke fogja meghatározni a szabályozás válaszidejét (2.5. ábra).

Az integrátor kimenete vagy közvetlenül, vagy pedig egy puffer áramkörön áthaladva kerül a munkaelektrod árambelépési pontjára, de csak azután, hogy áthaladt egy elemenként állítható komponensekből összeállított R–R|C körön (ld. a piros doboz határolta árammérő egységet a 2.4. ábrán). A kör két végpontja közötti feszültséget egy újabb hangolható erősítésű INA128 műszererősítővel mérjük, ennek kimeneti potenciálja tehát a mért árammal arányos. Azzal, hogy műszeremben – szemben gyakorlatilag az összes piacon elérhető potenciosztáttal – én egyszerű ellenállás helyett R–R|C kört használok visszacsatoló elemként, sikerül elérnem, hogy az árammérő egység feszültségkimenete (ez a V_I kimenet) az áram frekvenciájától függően legyen arányos a cellán ténylegesen átfolyó I árammal. Természetesen ez az arányosság szigorú értelemben csak a frekvenciadoménen teljesül, vagyis a mért árammal arányos feszültségjelet előbb Fourier-transzformálnom kell majd, és ezután kell elosztanom az eredő visszacsatoló impedancia értékkel ahhoz, hogy megkapjam a Fourier-transzformált áramjelet. Ami az áram egyenszintű komponensét illeti, az a mért feszültség egyenszintű komponensének az alkalmazott ellenállások összegével való elosztásával igen jól közelíthető. Az itt bemutatott frekvenciafüggő kimenetű árammérő egység természetesen gondos kalibrációt igényelt, a tényleges ellenállás- és kapacitásértékeket egyenként meg kellett határoznom.

A szabályozókör teljessé tételéhez ezután nem hiányzik más, minthogy az árammérőből kilépő áramot visszakössük a munkaelektrod árambelépési pontjára. Ha ezt nem tesszük (ld. a *szabályozás* feliratú megszakító kapcsolót a 2.4. ábrán), a szabályozás elmarad: ilyenkor a cellán nem folyik át áram, és a feszültségmérő a munkaelektrod nyílt áramköri potenciálját mutatja.

Arra az esetre, ha a műszer integrátorában alkalmazott OPA182 precíziós erősítő teljesítménye nem lenne elegendő az eredményes szabályozáshoz, a műszerbe egy további (a 2.4. ábrán zölddel jelölt) pufferáramkört is beépítettem. Ez egy további OPA182 precíziós, és egy annak visszacsatoló körében elhelyezett OPA564 nagy teljesítményű műveleti erősítőt tartalmazó, ún. kompozit puffer [35].

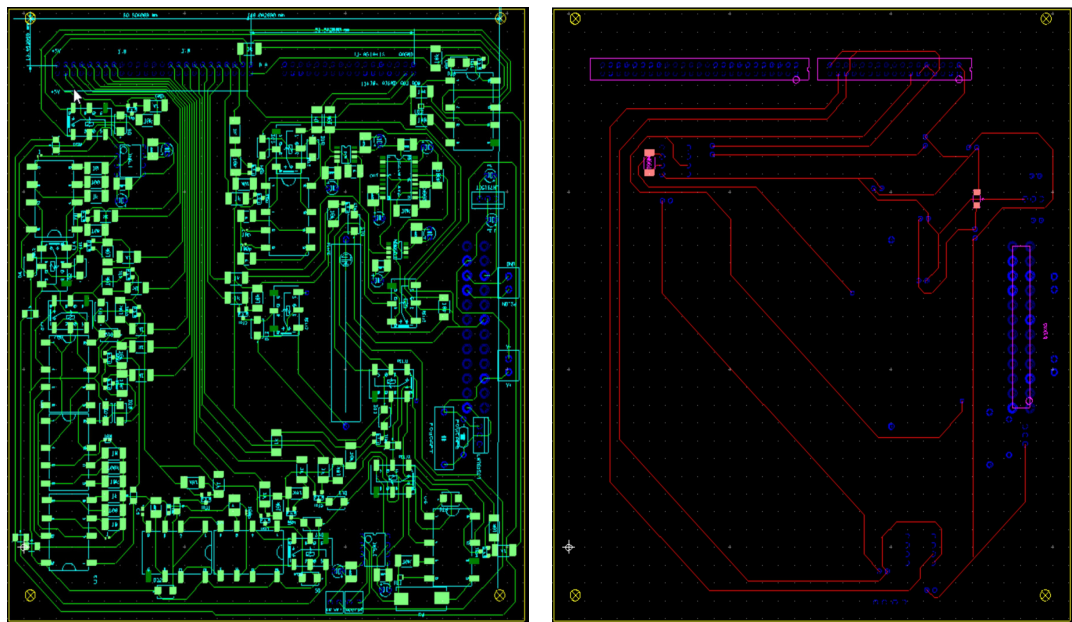
Fontos itt megjegyezni, hogy az elkészült műszer nemcsak potenciosztátként, hanem galvanosztátként is képes működni: ehhez csak annyit kell tennünk, hogy a műszer

üzemmód kapcsolójával nem az elektródpotenciállal arányos V_E , hanem a munkaelektródon áthaladó árammal arányos V_I jelet használjuk az integrátor egység bemeneteként. A műszer ezen kapcsolója is (a többihez hasonlóan) digitálisan vezérelhető, és szoftverből átállítható.

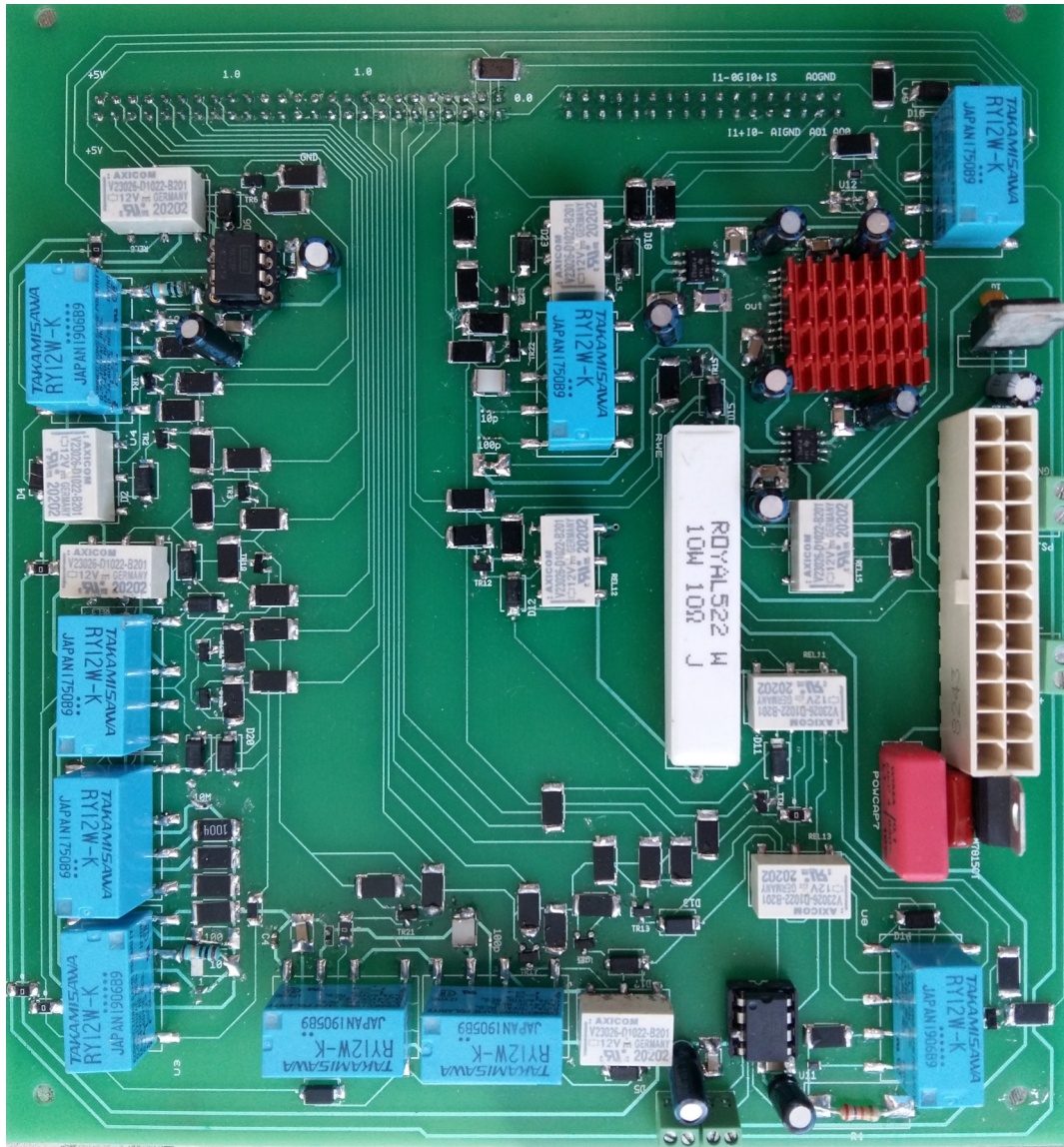
2.3.4 A nyomtatott áramkör tervezése és megépítése

Az áramkör tervét az NI Ultiboard nevű szoftverével készítettem el. A programból kiexportált fájlokat adtam le a nyomtatott áramkör megrendelésekor. A program a nyomtatott áramkört hét rétegből építi fel: a felső és alsó feliratsztázásból (*silkscreen top*, *silkscreen bottom*), forrasztásgátló rétegekből (*solder mask top*, *solder mask bottom*), a vezetőt tartalmazó rétegekből (*copper top*, *copper bottom*) és a hordozó lemezből (*board*). Ezeknek a láthatóságát a szoftverben egyenként állíthatjuk, és tartalmukat is szerkeszthetjük. A tervezés elején célszerű megadni a nyomtatott áramkör méretét, bár ez később is módosítható marad. Ezt követi az áramköri elemek felhelyezése: a szoftver szerencsére gyárilag igen bő sablonválasztékkal rendelkezik. A szoftver hátránya azonban, hogy újabb alkatrészek sablonjainak importálása szinte lehetetlen, a szoftver ugyanis csak az NI saját fájlformátumát fogadja el. Az új modelleket manuálisan kell elkészíteni és hozzáadni az adatbázishoz.

Az elemek tervezésekor először megadandó, hogy furat- vagy felületszerelt-e az alkatrész. Másodszor a lábak elhelyezkedésének mintázatát (például kétsoros, vagy rácspontokon elhelyezkedő) kell kiválasztani öt típus közül. Ezután megadandó az alkatrész mérete, a lábak mérete és távolsága. A galvánózott lyuk, vagy felület mérete szintén állítható. Tetszés szerint rögzíthető az alkatrész 3D-s alakja és mérete is, az alkatrészeket a szoftverben 3D-ben



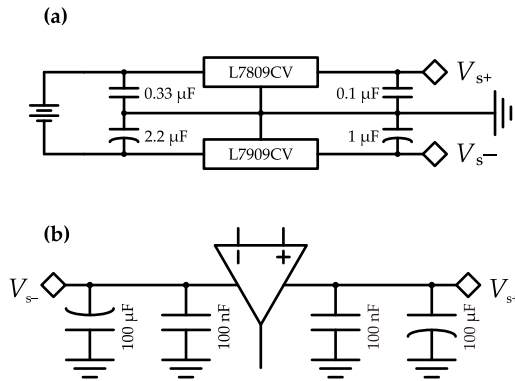
2.6. ábra. A potenciosztátban használt nyomtatott áramkör felső (*copper top*, balra) és alsó (*copper bottom*, jobbra) oldalának végleges terve.



2.7. ábra. Az elkészült nyomtatott áramkör a beforrasztott alkatrészekkel együtt.

is megtekinthetjük. A megtervezett áramköri elemhez beállíthatunk (később módosítható) feliratokat is, amelyek a felirat-szitarétegen jelennek majd meg.

A behelyezett alkatrészek egyes lábait ún. *netlist*ekhez adhatjuk: egy *netlist* a kapcsolás egy ekvipotenciális felületét jelenti. A szoftver érzékeli, ha két eltérő *netlist*en lévő láb érintkezik, illetve, ha az azonos *netlist*en lévő lábak között nem valósítottunk meg *trace* kapcsolatot. A tervezés végén így ellenőrizhetjük, hogy a nyomtatott áramkört vezetőkkel megfelelően elláttuk-e. A szoftver más tervezési hibákra is figyelmeztet, mint például, ha a vezetőt derékszögben véletlenül megtörtük, vagy két alkatrészt egymáshoz kritikusan közel



2.8. ábra. (a) A feszültségstabilizáló áramkör részlet kapcsolási rajza. (b) Az erősítők tápjának földelése kondenzátorokon keresztül.

helyeztünk el. A potencióztát nyomtatott áramkörének Ultiboardban elkészített terve a 2.6. ábrán, az elkészült nyomtatott áramkör a beforrasztott alkatrészekkel együtt pedig a 2.7. ábrán látható.

A műszer működtetése megkíván egy feszültségforrást: az áramkör reléinek 12 V, a műveleti erősítőknek stabil ± 5 és ± 18 V közötti feszültség szükséges. Az említett fogyasztók ellátására egy, a kereskedelemben is elérhető, olcsó ATX szabványnak (ma a számítógépekben használt standard tápegység szabvány) megfelelő tápot használtam. Az ATX táp 12 V-ot és -12 V-ot biztosít. A táp bekapcsolásához a megfelelő pinto földre kell kötni. A föld és e pin közé egy kapcsolót kötöttem be, amit (főkapcsolóként) a műszer előlapján helyeztem el.

Az erősítőknek stabilizált DC feszültségre van szükségük. A stabilizálatlan tápból származhat melegedésből származó zaj, továbbá a hálózat karakterisztikus 50 Hz-es zaja. Ezek a mérések során megjelenhetnek önálló mért jelként, vagy a mért jelek modulátoraiként is. Ennek elkerülése érdekében az áramkörbe bekerült két feszültségstabilizáló integrált áramkör. A feszültségstabilizáló áramkör részlet kapcsolási rajza a 2.8.a ábrán látható. A használt feszültségstabilizátorok kimeneti feszültsége ± 9 V. Hűtésük nagy áramú mérések esetén kiemelten fontos, mivel 1 A mellett 3 W teljesítmény esik rajtuk. Ez szükség esetén hűtőbordákkal, légűtéssel megoldható.

Az erősítők tápbemeneténél közvetlenül helyet kapott egy-egy 100 μF -os alumínium-elektrolit és egy-egy 100 nF-os (1-es típusú) kerámia kondenzátor a táp és a föld között (lásd a 2.8.b ábrát). Ezek feladata a szomszédos erősítők közötti kölcsönhatások megszüntetése, a válaszdő növelése és alacsony impedanciájú földelés biztosítása a magas frekvenciák részére.

2.3.5 Digitális szabályozás és mérés

A potencióztát áramkörének fizikai méreteit, csatlakozóit és rögzítését úgy terveztem meg, hogy az áramkör közvetlenül összekapcsolható legyen egy NI USB-6341 OEM típusú, nagy sebességű adatgyűjtő kártyával (2.9. ábra). Az adatgyűjtő kártyát használok fel a műszer vezérlőjeleinek előállítására D/A, illetve a mért jelek mintavételezésére A/D konverzió által. Ezeken túl a kártya más funkciókkal is rendelkezik, de a DIO (*digital*



2.9. ábra. A potenciosztát digitális vezérlésére használt NI USB-6341 adatgyűjtő kártya.

input-output) funkcionalitás a számunkra legfontosabb: a kártya általánosan 5 V-os TTL (tranzisztor-tranzisztor logika) rendszeren keresztül állít elő logikai igaz-hamis értékeket, amelyeket megfelelő tranzisztoros meghajtás és diódás védelem kialakítása után jelfogók (relék) kapcsolására használók.

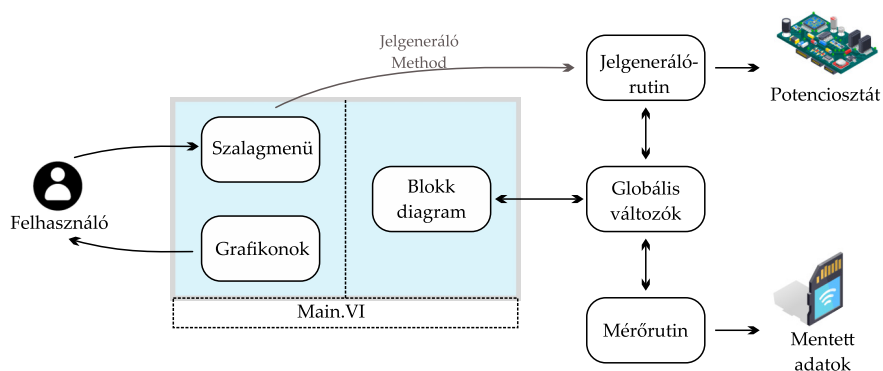
Az NI adatgyűjtő eszközei nagy pontosságúak, megbízhatóak és a LabVIEW fejlesztői környezetben könnyen programozhatók. Az általunk választott NI USB-6341 adatgyűjtő kártya USB-n keresztül kommunikál a számítógéppel. 16 (differenciális mintavételezés esetén csak 8) bemeneti csatornával, két kimeneti csatornával, valamint 24 digitális vonallal is rendelkezik. A digitális vonalak ki- és bemenetként egyaránt konfigurálhatók. Az A/D és D/A konverterek kivezérelhetősége is fontos szempont, a munkám során ± 10 V-os feszültségtartománnyal dolgoztam.

A felbontás, ami esetünkben 16 bites, 2^{16} , azaz 65536 különböző feszültség szintnek felel meg, mind a jelgenerálásra, mind a mérésre vonatkozóan. Ez azt jelenti, hogy a digitális (és a kimeneti analóg) jelben fellelhető „feszültséglépcsők” nagysága $305 \mu\text{V}$. A teljes jelgenerálás frekvenciája 840 kHz, a jelolvasásé 500 kHz, ezt a mérések során igyekszünk maximálisan kihasználni. A mérés során – legalábbis a DC típusú méréseknél – az adatokat a nagy frekvenciával történő gyűjtés után alul-mintavételezzük oly módon, hogy adott frekvenciával az előző periódusban rögzített adatokat átlagoljuk. Ennek lényege a zaj kiküszöbölése. A mérés vezérléséhez két csatornát használtam (egyét az egyenfeszültségű jel, egy másikat pedig a kisjelű perturbáció előállításához), a mért feszültséget és áramot pedig szintén két csatornán mintavételeztem.

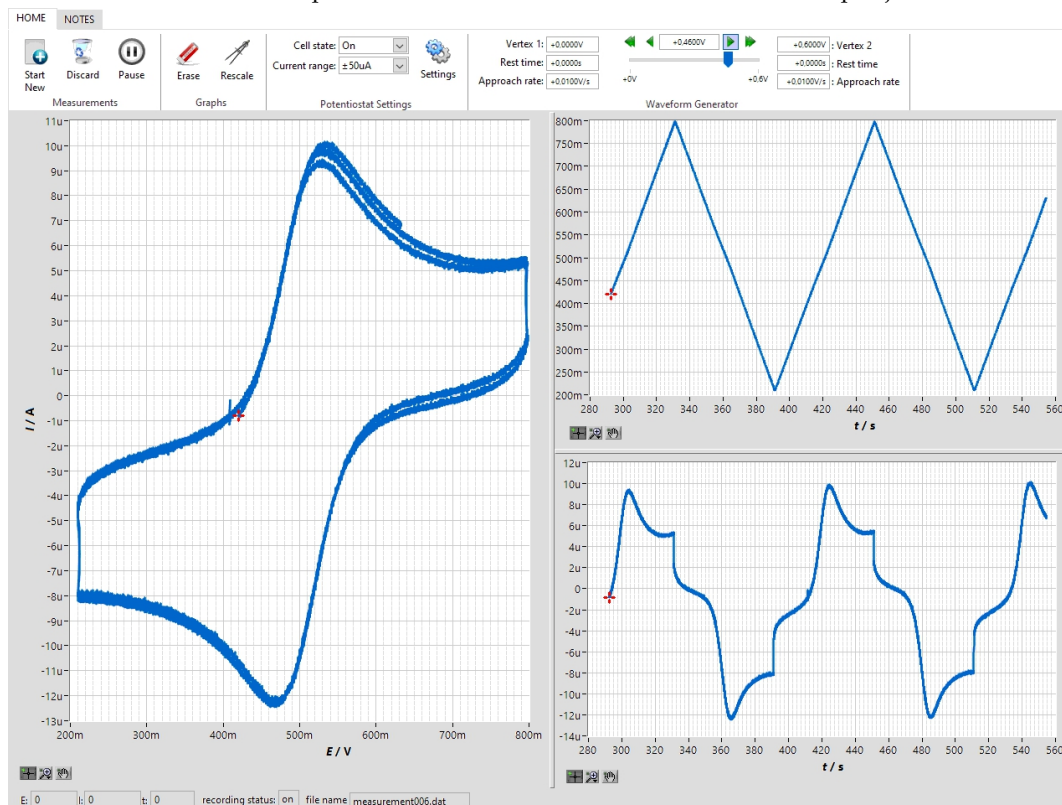
2.3.6 A potenciosztát szoftveres automatizálása

A potenciosztátot működtető szoftvert az NI saját programnyelvében, LabVIEW-ban írtam, mivel e nyelven a szintén az NI által készített adatgyűjtő kártya vezérlése egyszerűen megoldható volt. Számomra a program megírása is sokkal kellemesebb feladat volt LabVIEW-ban, mivel ez egy grafikus programnyelv [36], amelynek használatával már korábban is megismerkedhettem. Az alábbiakban a szoftver működését csak igen általánosan és röviden mutatom be, a teljes kód dokumentációjától – hely hiányában, és mert ez a dolgozat olvasói számára érdekes sem lenne – eltekintek. A szoftver működési sémáját, a műszer szoftveres automatizálásának koncepcióját a 2.10. ábra is szemlélteti.

A LabVIEW programnyelvben az önálló működésre képes kódrészletek tárolása VI-okban (*virtual instrument*, más programnyelvekben a rutin vagy szubrutin megfelelője) történik, ezek a VI-ok alkotják egy projekt gerincét. A VI-ok két részből állnak, az előlapból (*front*

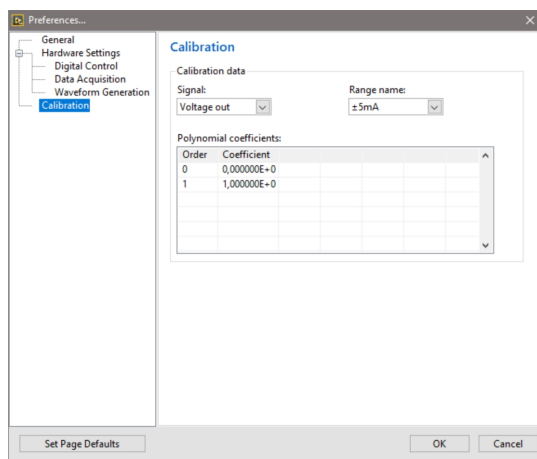


2.10. ábra. A potenciosztát szoftveres automatizálásának koncepciója.



2.11. ábra. Potenciosztátom vezérlőszoftverének grafikus felhasználói felülete (főablaka) mérés közben.

panel, ld. a 2.11 és 2.12. ábrákat) és a hátlapból (block diagram, ld. a 2.13. ábrát). A hátlapon a grafikus kód található meg, folyamatábrára emlékeztető formában. Az előlapon kerülhet



2.12. ábra. A potenciosztát szoftverének *Preferences* (beállítások) ablaka, amely a mérés közben nem folyamatosan változtatott paraméterek rögzítésére szolgál. Itt: az ablak kalibrációs együtthatók rögzítésére szolgáló nézete.

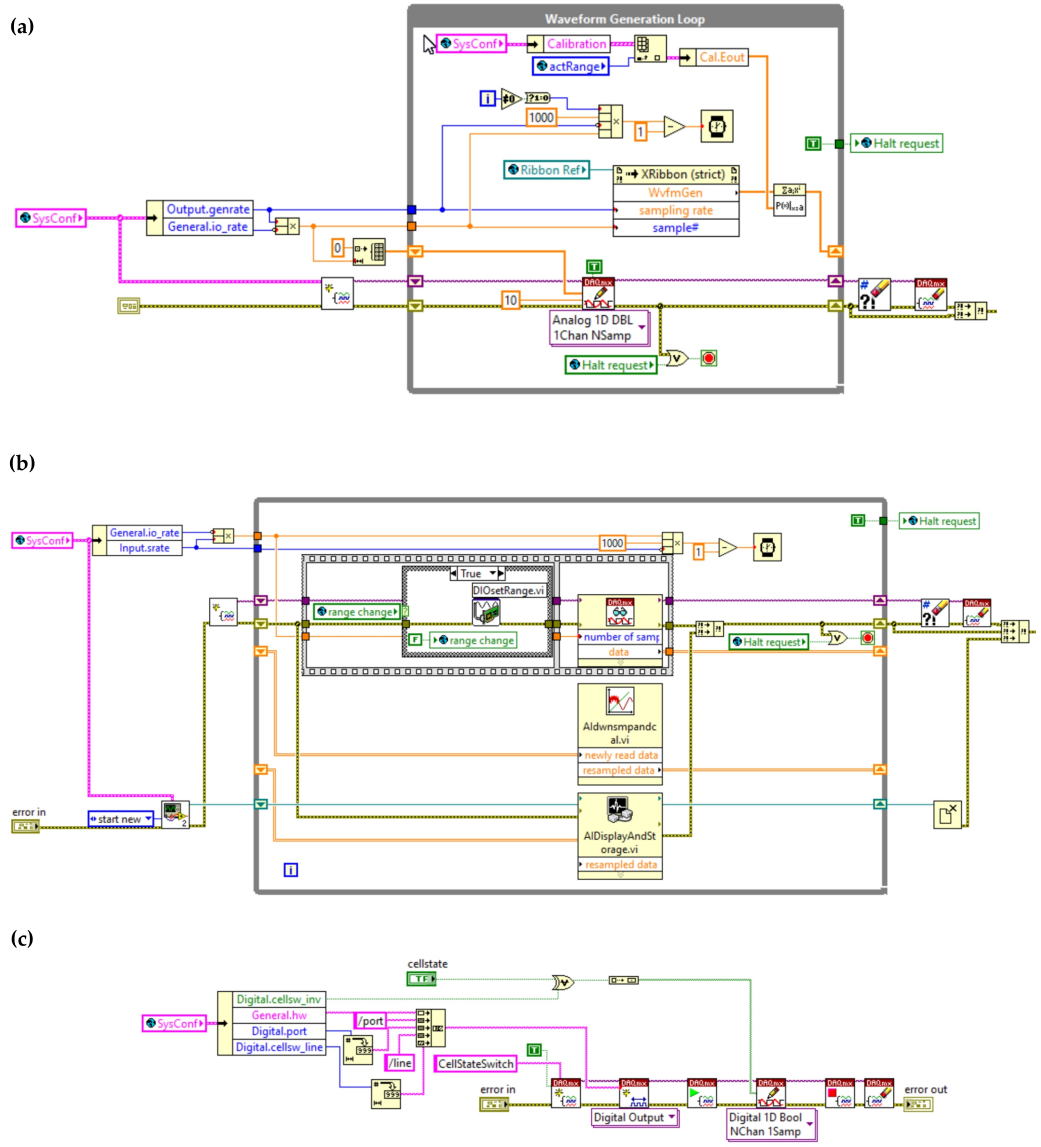
kialakításra a felhasználói felület, feltéve, hogy felhasználói interakcióra számíthatunk az adott VI esetén.

Potenciosztátom kezeléséhez – bár természetesen a műszer minden egyes méréshez külön is programozható, és én jellemzően így is használom – egy egyszerű felhasználói felületet is készítettem, amelynek segítségével egy különösebb informatikai ismeretekkel nem rendelkező kísérletező is elvégezhet rutin méréseket. E szoftver főablaka a 2.11. ábrán, a szoftver beállításainak megadását szolgáló *Preferences* ablaka pedig a 2.12. ábrán látható. A főablak nagyobb részét (egyébként kényelmesen testreszabható küllemű) grafikonok foglalják el, amelyeken a mért adatok mérés közben is megjeleníthetők.

A mért adatok fájlban tárolására, a mérések esetleges szüneteltetésére, új mérések indítására, illetve a grafikonok törlésére a főablak tetején található szalagmenü ad lehetőséget. Ugyanitt állíthatók be a műszer főbb paraméterei, például a galvanosztátikus és potenciosztátikus üzemmód közötti váltást, illetve a szabályozás ki-/bekapcsolását szolgáló relék állapotait is innen változtathatjuk meg, és az áramjel mérésére használt visszacsatoló ellenállást is itt állíthatjuk be.¹ Szintén a szalagmenü ad lehetőséget – a laboratóriumi gyakorlatokból ismert „kézi függvénygenerátorokhoz” hasonló működéssel – az elektródpotenciál beállítására.

Jellemző működése során a szoftver gondoskodik az elektródpotenciál vezérlőjeleinek előállításáról az adatgyűjtő kártya D/A konvertereit használva, ahogyan azt a 2.13.a ábra is mutatja; valamint folyamatosan mintavételezi a potenciosztát áram- és feszültségjeleit, ezeket szűri, fájlban tárolja, illetve a képernyőn is megjeleníti (2.13.b ábra). Felhasználói beavatkozás hatására a szoftver képes továbbá a potenciosztát hardveres állapotát (digitálisan szabályozható kapcsolók, jelfogók segítségével) megváltoztatni (2.13.c ábra). Bár e kódok működését nem kívánom részletesen ismertetni, felhívom a figyelmet a jelgeneráló (2.13.a ábra) és a mérőrutin (2.13.b ábra) bizonyos hasonlóságaira: ez pedig a kódok

¹ E kézi vezérlőszoftver nem dEIS mérésekre való, azokat külön, egy-egy adott kísérlethez készült célprogrammal valósítom meg. Tekintve, hogy a LabVIEW programnyelv erősen „fejlesztési időre optimalizált”, vagyis használata könnyű és gyors, ez sokkal nagyobb szabadságot hagy a mérések automatizálására, mintha olyan általános kezelőszoftvert fejlesztenék, amelybe a műszer összes funkcióját megpróbálnám integrálni.



2.13. ábra. A potenciosztát szoftverének egyes kódrészletei. **(a)** A nagysebességű jelgenerálásért felelős ciklus. **(b)** A mért jelek nagysebességű mintavételezéséért, szűréséért, fájlban tárolásáért és képernyőn való megjelenítéséért felelős ciklus. **(c)** Az adatgyűjtő kártya digitális vonalainak (a potenciosztát kapcsolóinak) állapotváltása szoftveres változók értékeinek megfelelően.

párhuzamosítása az ún. *pipelining* technika [36] alkalmazásával. A párhuzamosítás lényege, hogy egyes nagy számítás- és/vagy memóriaigényű folyamatokat (pl.: jelek előállítás és írás az adatgyűjtő kártya D/A-konverterének memóriapufferébe) egymással egy időben, cikluscsúsztatással végzünk el. A mérésnél ugyanígy: a mért adatok olvasása, (az előbbiekben

mérték) zajszűrése, illetve (az előbbieken kezelték) fájlba írása egymással párhuzamosan történik.

Mindezen módszerekkel a potenciosztát meglehetősen hatékony automatizálását sikerült elérnem, és a gyors adatmozgatásnak köszönhetően viszonylag nagy mennyiségű jel analízisére is jut idő az általam alkalmazott programozási stratégia szerint. Ez lehetővé teszi akár a potenciosztáttal vizsgált rendszerek impedanciájának jó időfelbontású mérését is – ennek módszeréről szól a következő pont.

2.3.7 A gyors impedancia (dEIS) mérések módszere

Saját készítésű potenciosztátomat az alkalmazott NI USB-6341 kártyával kiegészítve olyan rendszert kaptam, amely (a 2.3.5. pontban leírtak, és gyakorlati tapasztalatok szerint is) legalább 100 kHz-es felső határral (és elektrokémiai rendszereken e határ emelése nem igazán indokolt) képes impedanciamérésekre. Ráadásul, köszönhetően az általam alkalmazott egyedi frekvenciafüggő visszacsatolásnak az árammérő körben, egyszerre több (több tíz vagy akár száz) impedancián is képes a műszer a pontos impedanciamérésre – eközben nincs szükség a méréshatár változtatására, mint a piacon elérhető bármely műszer használatakor lenne.

Ahhoz azonban, hogy a vizsgált rendszer impedanciáját egyszerre több frekvencián is megmérhessük, ráadásul az így mért impedancia adatok lehetőleg egyetlen t időponthoz tartozzanak, szoftveres fejlesztésekre is szükség volt, és a mért áram- és feszültségjelek frekvenciaanalíziséhez a Fourier-transzformáció az 1.2. pontban bemutatott technikájához képest összetettebb módszert kellett alkalmaznom.

Egy időbeli jel különböző fazorkomponenseinek meghatározásához kézenfekvő módszernek tűnik a mérési adatok felosztása egymást követő időablakokra, majd azok Fourier-transzformálása. A módszer neve röviden STFT (*short time Fourier-transform*), és a módszer lassú impedanciaváltozás esetén pontos képet tud adni a rendszer frekvenciaválaszának időbeli változásáról. Különösen akkor, ha – mint esetünkben is – az impedanciaválaszt csak néhány perturbálófrekvencián kell meghatároznunk, a módszer tovább pontosítható azzal, ha megengedjük az ablakok közötti átfedést. Az átfedő ablakokat alkalmazó transzformációk kitüntetett esete az egyetlen mért adatponttal eltoltt intervallumok transzformáltjait kiszámító SDFT (*sliding discrete Fourier-transform*) algoritmus. Az SDFT képes az új spektrum rekurzív kiszámítására, ezzel jelentősen csökkentve a számítási időt [37].

Az STFT-n alapuló módszerekkel fázorok időfüggését állapíthatjuk meg. A módszer időbeli felbontását ugyanakkor csak a frekvenciabeli felbontás rovására növelhetjük az ún. Gábor-féle bizonytalansági tétel szerint:

$$\sigma_f \cdot \sigma_t \geq \frac{1}{4\pi}, \quad (2.6)$$

ahol σ_f és σ_t rendre a frekvencia- és időváltozó szórása.

Az STFT számítást elképzelhetjük úgy is, mintha egy négyszögablakkal hatnánk az adatsorra, és az ablakolással kapott adatsort különböző eltolásoknál Fourier-transzformálnánk. Az így felvázolt négyszögablakos STFT nem optimalizálja a frekvencia és időbeli lokalizációt, ennél fogva érdemes valamilyen más, úgynevezett analízisablakot (y) használni a négyszögablak helyett.

A négyszöglaktól eltérő analízisablakot használó transzformációt Gábor-transzformációnak nevezik, diszkrétizált alakját a (2.7) egyenlet adja meg:

$$C(m, n) = \sum_{k=0}^{L-1} S[k] y^*[k - m\Delta M] e^{\frac{2i\pi n}{N}}. \quad (2.7)$$

Az egyenletben M az időablakok száma, N a frekvenciaablakok száma, ΔM az időbeli mintavételezési intervallum, ΔN a frekvenciatartományon tekintett mintavételezési intervallum, L a transzformált adatsor elemszáma, k pedig az adatsor valamely elemének sorszáma. A transzformációval C_n^m együtthatómátrix számítható, melynek m indexe az idővel, n indexe a frekvenciával áll kapcsolatban.

A mintavételezési frekvencia ismeretében a mátrixok soraihoz és oszlopaihoz tartozó frekvencia, illetve idő kiszámítható, az impedancia pedig az áram és feszültségtranszformált C mátrixok elemenkénti hányadosából adódik:

$$Z(m, n) = \frac{C_U(m, n)}{C_I(m, n)} \quad (2.8)$$

Az együttható mátrixból az idődoménbeli jelet az ún. szintézisablakkal ((g)) képezhetjük:

$$S = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} C(m, n) g(m, n). \quad (2.9)$$

A szintézisablakok közül megkülönböztetett a Gauss-ablak, amely maximalizálja a transzformációval kapott információt. Az ehhez tartozó analízisablak kiszámításához a [38] forrás nyújt segítséget. Én a dEIS mérések során a nagy mintavételezési sebességgel gyűjtött elektródpotenciál- és áramjelek transzformálásához a LabVIEW programnyelv *Time Series and Analysis Toolkit*-jében megtalálható gyors diszkrét Gábor-transzformációs algoritmust használtam, amelynek számítási igénye a gyors Fourier-transzformáció számítási igényéhez hasonlóan ($N \log_2 N$) [39].

Gábor-transzformáción alapuló, egyszerre több tíz frekvencián nagy időfelbontással végzett méréseket a következő fejezetben mutatok be.

Mint arról dolgozatomban bevezető, 1.2. pontjának végén is írtam, kutatócsoportunkban a dEIS mérések bevezetésének igényét a csoport közelmúltban zajló, a katódos hidrogénfejlődési reakció (*hydrogen evolution reaction*, HER) enyhén savas közegekben zajló kinetikai vizsgálata adta. Az ilyen közegekben galvanosztatikusan mérhető potenciáltranziensekre témavezetőm a közelmúltban egy meglehetősen jól működő modellt fejlesztett ki, e modellnek a mérési adatokkal való gondos összevetése ugyanakkor felvetette annak kérdését, vajon az elektród kettősréteggkapacitásának mérés közbeni változása hogyan módosítja a méréssel kapott kronopotenciogramokat.

Dolgozatomban e fejezetének 3.1. pontjában röviden leírom az egyenáramú katódos hidrogénfejlődéssel kapcsolatos modellünk alapvetéseit, majd a 3.2. pontban ismertetem a kronopotenciogramok rögzítéséhez használt kísérleti körülményeket. Ezek után a 3.3. és 3.4. pontban a görbék leírásáról és a kísérletek eredményeiről lesz szó.

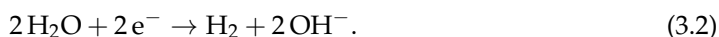
3.1 KATÓDOS HIDROGÉNFEJLŐDÉS ERŐS SAVAK HÍG VIZES OLDATAIBAN

A katódos hidrogénfejlődés talán a legrégebben vizsgált elektródfolyamat, amely egyből az elektrokémikusok érdeklődésének középpontjába került (ld. Nicholson és Carlisle kísérleteit az 1800-as év elején [40]), miután világossá vált a Volta-oszlop elektrolízisekre való felhasználhatósága [41]. Ezek után talán nem csoda, hogy a hidrogénfejlődéssel kapcsolatos munkák lettek úttörőivé az elektrokémia legfontosabb felfedezéseinek, amelyek olyan nevekhez köthetők, mint Julius Tafel [42] vagy Erdey-Grúz Tibor [43]. Bár a téma ennek megfelelően bőven kutatott – a HER mechanizmusának részleteit különböző fémeken már az 1950-es években feltárták Bockris és társai [44] –, azért bőven rejt még újdonságot is: ilyen például a híg savakban zajló hidrogénfejlődés során gyakran fellépő reaktánsváltás jelensége, amelyet először Nagel és Wendler [45] írt le 1956-ban, de amelynek pontos modellezése máig aktuális kihívást jelent [46,47].

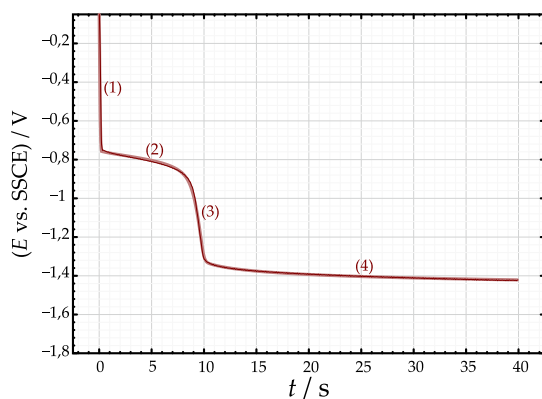
Az elektrokémia szakirodalmában a fent említett reaktánsváltás általában úgy jelenik meg, hogy a hidrogénfejlődés reakciójának egyenletét – a közeg kémhatásától függően – két különböző kémiai formában írják le [48]. Savas oldatban a reakció reaktánsa hidrogénion,



míg semleges közegben vízmolekula:

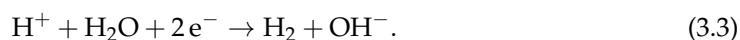


Ennek megfelelően a gyengén savas oldatokban, de kontrollált transzportkörülmények között (például forgó korongelektródon) mért polarizációs görbék lépcsős szerkezetűek. Témavezetőm és szerzőtársai a közelmúltban megmutatták [47], hogy bár a polarizációs görbék lépcsőssége a tradicionális tárgyalás szerint a fenti két reakció közötti mechaniz-



3.1. ábra. Enyhén savas ($pH = 3,00$), perklorát-ionokra nézve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú perklórsav/nátrium-perklorát oldatba merülő arany elektródpotenciáljának változása $-274,2 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ -es áramlépcsőre. (A kísérlet részleteit ld. a 3.2. pontban.)

musváltásnak lenne betudható, a lépcsős görbe leírható akár egyetlen reakció figyelembevételével is:



Az új modell csupán két kinetikai paraméter (töltésátlépési tényező és reakciósebességi együttható), illetve egy, a H^+ és OH^- ionokra azonosnak feltételezett diffúziós együttható felhasználásával írja le a polarizációs görbéket [47]. A forgó korongelektródokon mérhető lépcsős polarizációs görbék sikeres modellezését követően felmerült az az igényünk, hogy a frissen kifejlesztett modellt a galvanosztatikus körülmények között, álló elektródon zajló hidrogénfejlődés vizsgálatára is alkalmazzuk. Egy perklórsavval $pH = 3,00$ -ra savanyított, perklorát-ionokra nézve $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-perklorát oldatba merített arany elektródon mérhető kronopotenciogramot mutat példaként a 3.1. ábra.

A kronopotenciogram kezdeti szakaszán (az ábrán 1-es szám jelzi) az elektródpotenciál a kettősréteg gyors áttöltődésének köszönhetően hirtelen csökken. A kronopotenciogram az ábrán 2-vel jelölt szakaszán a töltőáram már elhanyagolható, az elektródpotenciál igen lassan továbbcsökkenő értékét az elektródon áthaladó Faraday-áram határozza meg. Ahogyan az elektrolízis az időben halad előre, a redukció folyamatosan fogyasztja a felületközei hidrogénionokat, ezek mennyiségét pedig a diffúzió egyre kevésbé képes pótolni. A 3 ponthoz közeledve a felületközei hidrogénion-koncentráció csökkenésével az elektródpotenciál egyre negatívabb értékek felé tart. A 3 pontban, ahol a felületközei hidrogénionok koncentrációja átlépi a semlegességnek megfelelő $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ -es értéket, az elektródpotenciál nagyon hirtelen fog megváltozni: az ehhez tartozó időpontot t_{char} -nak – vagyis a kísérlet karakterisztikus idejének –, t_{char} környezetét pedig átmeneti tartománynak fogom nevezni. Az átmeneti tartományban gyorsan változó elektródpotenciál a kettősrétegkapacitás miatt jelentős töltőáramot eredményez, így a görbe alakja aszimmetrikus lesz. Az ezt követő, 4 jelű szakaszon a felületközei pH már igen nagy, így e szakasz során az elektródpotenciál csak lassan változik tovább.

A kronopotenciogram leírásához témavezetőmmel a [47]-ban leírt modellt módosítottuk (A levezetések részletei a [49] forrásban megalálhatók.) A 3.1. ábra kapcsán is tárgyalt kapacitív hatások leírásához abból indultunk ki, hogy az áramsűrűség felbontható a kapacitív töltőáram (j_C) és a Faraday-áram (j_F) összegére:

$$j = j_C + j_F \quad (3.4)$$

a kapacitív töltőáramot pedig az elektródpotenciál és a C_{dl} kettősréteg-kapacitás szorzatának deriváltja határozza meg:

$$j_C = \frac{d}{dt} (EC) = C_{dl} \frac{dE}{dt} + E \frac{dC_{dl}}{dt}. \quad (3.5)$$

A (3.5) egyenletben szereplő összeg második tagja elhanyagolható, ha C_{dl} -t időfüggetlennek (és így potenciálfüggetlennek) is tartjuk.

A j_F Faraday-áram katódos ($j_{F,k}$) és anódos ($j_{F,a}$) részáramsűrűségek összegére bontható:

$$j_F = j_{F,k} + j_{F,a}. \quad (3.6)$$

Ezek és az elektródpotenciál kapcsolatát az Erdey-Grúz-Volmer-Butler-egyenlet írja le [47]:

$$j_{F,k} = -2FkK_v^{\frac{\alpha_k}{2}} e^{-\frac{\alpha_k FE}{RT}} c_{H^+}^0 \quad (3.7)$$

és

$$j_{F,a} = 2FkK_v^{\frac{\alpha_k}{2}} (c^{\ominus})^2 e^{\frac{(2-\alpha_k)FE}{RT}} \frac{1}{c_{H^+}^0}. \quad (3.8)$$

Fenti egyenletekben k a reakciósebességi együttható, α_k a (katódos) töltésátlépési tényező, c_i^0 az i ion elektródfelületnél tekintett koncentrációja, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ az egyetemes gázállandó, $F = 96485,3 \text{ C mol}^{-1}$ a Faraday-állandó, $T = 298,15 \text{ K}$ a hőmérséklet, $K_v = 1,019 \cdot 10^{-14}$ a vízionszorzat, E pedig a standard hidrogénelektrodhoz viszonyított (!) elektródpotenciál.

A felületközeli pH időfüggésének leírásához a [47]-ben ismertetett modell a hidrogénion-koncentráció helyett a hidrogénionok és hidroxidionok koncentrációjának különbségével (ζ) számol:

$$\zeta = c_{H^+} - c_{OH^-}. \quad (3.9)$$

Fick II. törvényét most mi is e mennyiségre írjuk fel:

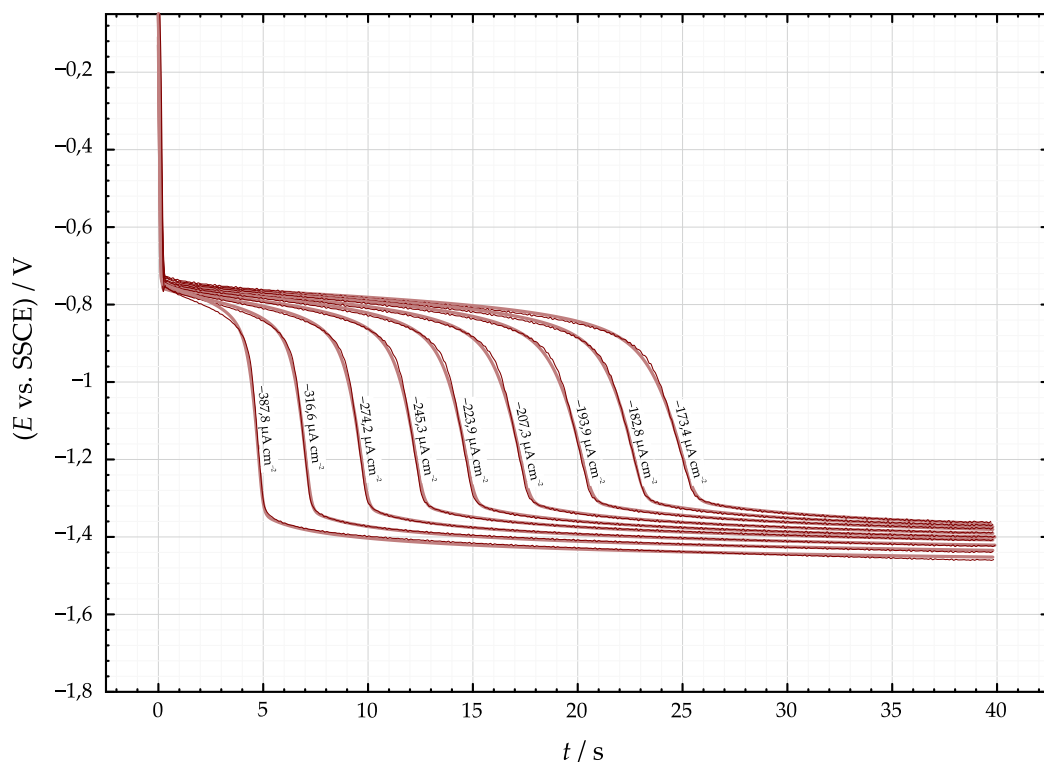
$$\frac{\partial \zeta(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \zeta(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.10)$$

Az egyenletben x változó az elektródtól vett távolság, t a kísérlet elejétől eltelt idő, D pedig a hidroxid- és hidrogén-ionok (a modellben azonos értékűnek feltételezett) diffúziós állandója. Ha a kísérlet egy adott t pillanatában az addig átfolyt j_F Faraday-áramsűrűségek ismertek, akkor ζ felületközeli értéke a

$$\zeta_0(t) = \zeta_{\infty} + \frac{1}{F\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{j_F(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.11)$$

konvolúció meghatározásával számítható ki, ahol ζ_{∞} a H^+ és OH^- ionok koncentrációkülönbségének tömbfázisbeli értéke [50].

A (3.4)–(3.11) egyenletek egy olyan differenciálegyenlet-rendszert határoznak meg, amely analitikusan ugyan nem, de numerikusan (kis Δt lépésközökkel) integrálható, és így ζ^0 , illetve $c_{H^+}^0$ értékének eliminációjával a kronopotenciogramok – a (3.7)–(3.8) egyenletekben numerikus gyökkeresés alkalmazásával – kiszámíthatók lesznek.



3.2. ábra. Enyhén savas ($pH = 3,00$), perklorát-ionokra nézve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú perklórsav/nátrium-perklorát oldatba merülő arany elektródpotenciáljának változása különböző (az ábrán feltüntetett) áramsűrűségekkel végzett elektrolízisek közben. A mért görbékét vékony, sötét, az illesztetteket vastag, halvány görbék jelzik. Az illesztés paramétereit ld. a 3.1. táblázatban, a kísérlet részleteit a 3.2. pontban.

$\frac{-j}{\mu\text{A cm}^{-2}}$	$\frac{C_{dl}}{\mu\text{F cm}^{-2}}$	$\frac{D}{10^{-4}\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}$	α	$-\lg\left(\frac{k}{\text{m s}^{-1}}\right)$	3.1. táblázat. A 3.2. ábra illesztéseiből meghatározott paraméterek 95%-os konfidenciaintervalluma.
173,4	$38,3 \pm 0,5$	$9,194 \pm 0,010$	$0,712 \pm 0,002$	$6,088 \pm 0,018$	
182,8	$38,7 \pm 0,1$	$9,338 \pm 0,013$	$0,713 \pm 0,003$	$6,089 \pm 0,025$	
193,9	$38,7 \pm 0,4$	$9,205 \pm 0,014$	$0,714 \pm 0,003$	$6,070 \pm 0,024$	
207,3	$38,9 \pm 0,3$	$8,940 \pm 0,015$	$0,714 \pm 0,003$	$6,069 \pm 0,027$	
223,9	$38,7 \pm 0,1$	$8,823 \pm 0,023$	$0,713 \pm 0,004$	$6,041 \pm 0,040$	
245,3	$39,7 \pm 0,5$	$8,788 \pm 0,019$	$0,717 \pm 0,003$	$6,051 \pm 0,033$	
274,2	$39,7 \pm 0,6$	$8,547 \pm 0,032$	$0,713 \pm 0,005$	$6,017 \pm 0,056$	
316,6	$39,8 \pm 0,7$	$8,136 \pm 0,026$	$0,710 \pm 0,004$	$5,948 \pm 0,045$	
387,8	$40,7 \pm 0,8$	$8,075 \pm 0,066$	$0,691 \pm 0,008$	$5,668 \pm 0,105$	

Ahogy a 3.2. ábra is mutatja, e számított kronopotenciogramokat akár a mért adatokra is illeszthetjük, négy paramétert – a kettősréteg-kapacitást, a diffúziós együtthatót, a töltésátlépési tényezőt és a reakciósebességi együtthatót – illesztési paraméterként ke-

zelve. Az illesztésekkel és a mérésekkel kapott görbék alakja között számottevő eltérés nem mutatkozik – amely mindenképpen meggyőző érv a modell helyessége mellett – a kapott paraméterértékekben ugyanakkor tendenciózus változásokat vehetünk észre (3.1. táblázat), különösen ami a D diffúziós együtthatót és a k reakciósebességi együtthatót illeti. Különösen a diffúziós együttható esetén nem várnánk az alkalmazott áramsűrűségtől való erős függést.

Itt adódott tehát az az igényünk, miszerint érdemes lenne (legalább) az elektródfelület kapacitását nemcsak mint változtatható paramétert kezelni, hanem annak értékét a mérés során folyamatosan követni. A 2. fejezetben leírt, dEIS mérésekre felkészített potenciostátommal e méréseket sikeresen végeztem el.

3.2 A HIDROGÉNFEJLŐDÉS VIZSGÁLATÁNAK KÍSÉRLETI MÓDSZERE

A kísérleteket egy háromelektrodos cellában végeztem. A használt munkaelektrod egy PINE E7R8 típusú forgó gyűrűs korongelektrod volt (a gyűrűelektrodot kísérleteimben nem használtam). Mind a gyűrű, mind az elektrod aranyból készült. A korongelektrod geometriai felülete $0,164 \text{ cm}^2$, a dolgozatban közölt felületre normált mennyiségek erre a felületre vonatkoznak. Az elektrodot a mérések előtt $1 \text{ }\mu\text{m}$ -es gyémántsuszpenzióval políroztam, majd ezt követően ioncserélt vízben ultrahangos tisztításnak vetettem alá. A mérésekhez használt referenciaelektrod egy Radelkis-SSCE (nátrium-kloriddal telített kalomel elektrod) volt. Segédelektrodként nagy felületű aranylemezt használtam.

A vizsgálatokhoz használt oldat enyhén savas ($\text{pH}=3,00$, kalibrált üvegelektroddal ellenőriztem) perklorosavoldat volt, amelyben a perklorát-ionok koncentrációját nátrium-perklorát segítségével $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ -re állítottam. Az oldat analitikai tisztaságú 70 %-os perklorosav (Merck, ACS) és analitikai tisztaságú szilárd nátrium-perklorát monohidrát (Sigma-Aldrich, ACS) felhasználásával készült. Az oldatkészítéshez használt víz Millipore Synergy UV készülékkel tisztított $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ fajlagos ellenállású víz volt. A mérések előtt az oldaton argon gázt (Linde, 5,0) vezettem keresztül 30 percen keresztül, eközben az elektrod fordulatszámát 2800-on tartottam. Mérések közben az argont az oldat fölé vezettem. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem.

A galvanosztatikai mérőszorozat elvégzése előtt az elektródfelület tisztítása („elektrokémiai polírozása” céljából) húsz ciklikus voltammogramot rögzítettem az elektródon $1,4 \text{ V}$ és $-1,4 \text{ V}$ elektródpotenciálok között, 250 mV s^{-1} -os polarizációsebességgel (egy ilyen CV-t mutattam be korábban az 1.1.b ábrán). A kiindulási potenciál $-0,4 \text{ V}$ volt, a polarizáció $-1,4 \text{ V}$ irányába indult el.

Egy adott kronopotenciometriai görbe felvétele előtt négy CV-t rögzítettem az imént leírt paraméterek mellett. Ezt követően az elektrod forgatását 2800 min^{-1} -es fordulatszámra kapcsoltam, majd a buborékok letisztítása céljából az elektrodot 2 s periódusidejű négyszöghullámmal polarizáltam $-1,2 \text{ V}$ és $0,6 \text{ V}$ között, hat másodpercig. Ezután a cellát lekapcsoltam a műszerről. A lekapcsoláskor az elektródpotenciál $-1,2 \text{ V}$. A kevertetést további 12 másodpercig folytattam, majd lekapcsoltam a forgást is. Az áramlépcsőig további 41 másodpercet vártam; az adatok rögzítését a lépcső előtt 11 másodperccel kezdem, majd a lépcső után 40 másodperccel szüneteltetem. A cellát lekapcsoltam, hat másodpercig bekapcsoltam a forgatást, majd a CV-k felvételével elkezdtem a sorozat második mérését. Ezt kilenc áramra tettem meg.

A műszer galvanosztatikai üzemmódjában az egyenáramú mellett – a dEIS mérések végrehajtása érdekében – kisjelű áramperturbációt is végeztem; ehhez húsz, 4 Hz és

1 kHz közé eső frekvenciájú (logaritmikus egyenletes eloszlást követő), kis – az egyenáram szintjének 2%-át meg nem haladó – amplitúdójú szinuszoidot adtam össze.

3.3 EGY MÉRÉS ADATAINAK FELDOLGOZÁSA, ÉRTELMEZÉSE

Egy, a fenti 3.2. pontban leírtak szerint mért kronopotenciogramot már korábban, a 3.1. ábrán bemutattam. A mérés során nagy sebességgel mintavételezett, az elektródpotenciállal, illetve az áramerősséggel a 2.3.3. pontban szerint arányos jelekből először a DC komponenseket szűrtem ki, alulmintavételezéssel (az átlagolt elektródpotenciál adatokat az eltelt idő függvényében mutatja a 3.1. ábra).

Az impedanciaadatok kiszámításához először egy digitális felüláteresztő Butterworth-szűrővel (a LabVIEW *Time Series and Analysis Toolkit*-jének eleme) eltávolítottam az adatsor 0,5 Hz alatti komponenseit. Az így előkezelt adatokat gyors Gábor-transzformáltam, majd a kapott együtthatómátrixokból kiszámítottam az impedanciaspektrumokat a (2.8) egyenlet szerint, illetve a transzformált adatokhoz tartozó frekvenciaablakok középpontját is meghatároztam. Az analízisablak időbeli hossza 2^{14} elem, a frekvenciaablakok száma pedig 2^{16} volt. Ennek köszönhetően minden 262 ms-ra kaptam egy impedanciaspektrumot 0,954 Hz -es felbontással.

A kapott spektrumsorozatot, amelynek elemei a Gábor-transzformáció szerencsés tulajdonságainak köszönhetően már egy időponthoz tartoznak, egy, az 1.3. ábrán bemutatotthoz hasonló Randles-kör paramétereivel illesztettem meg, de az illesztések során a kapacitást egy állandó fázisú elemmel (CPE) helyettesítettem [2]. Ennek impedanciája

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^\alpha Q} \quad (3.12)$$

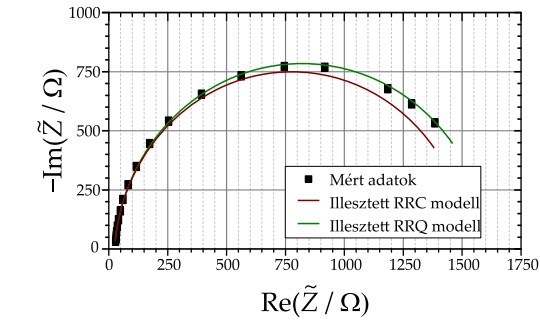
alakú. A Q és α paraméterekből, valamint az R_{ct} töltésátlépési ellenállásból az átlagos kettősréteg-kapacitást a

$$\langle C_{dl} \rangle = \frac{(QR_{ct})^{\frac{1}{\alpha}}}{R_{ct}} \quad (3.13)$$

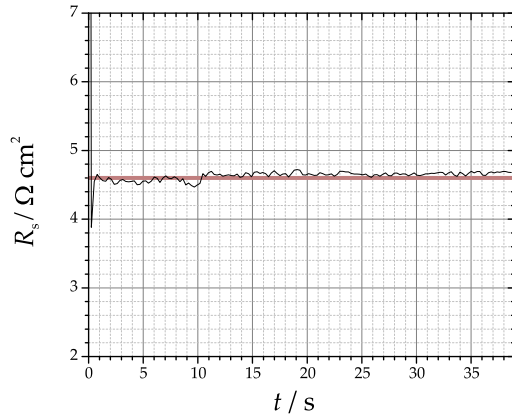
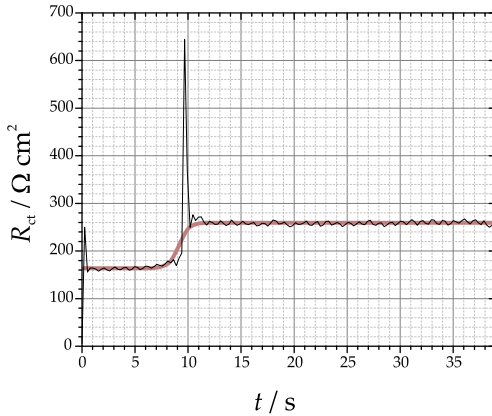
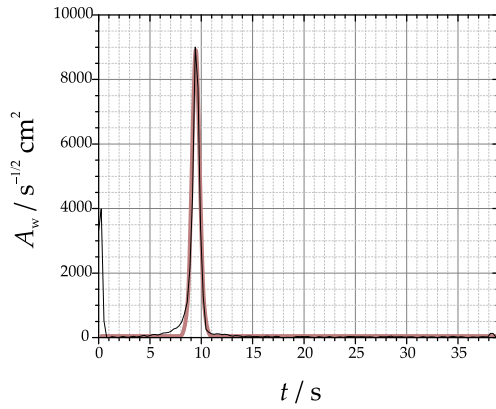
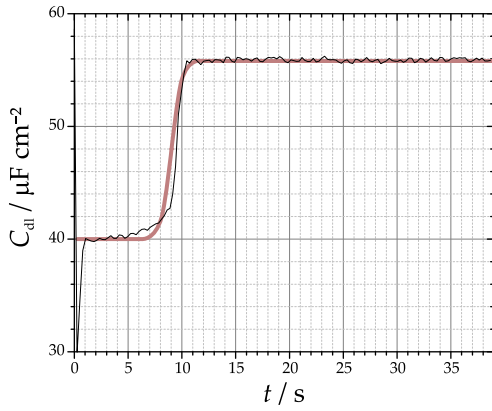
egyenletből számíthatjuk vissza.

A mért spektrumsorozatok illesztéséhez saját algoritmust írtam LabVIEW-ban, amely a Levenberg–Marquardt-féle illesztési eljárás alapján alapul. A CPE elem α kitevőjét minden egyes spektrum illesztésekor 0,985 értéken rögzítettem, a soros és párhuzamos ellenállás értékeit, a CPE Q paraméterét, illetve a Warburg-impedanciát leíró, az (1.9) egyenletben bevezetett A_W értékeit illesztettem a sorozatban mért spektrumokra. A tiszta kapacitás helyett a CPE tag bevezetése azért bizonyult előnyösnek (3.3. ábra), mert az állandó fázisú elemmel a spektrumokon látható, enyhén lapult kapacitív félkör igen jól leírható, és így a Warburg-elem – amelynek a spektrumalakra gyakorolt hatása csak a kronopotenciometriás görbe átmeneti tartományán lesz jelentős – nem torzítja az illesztést.

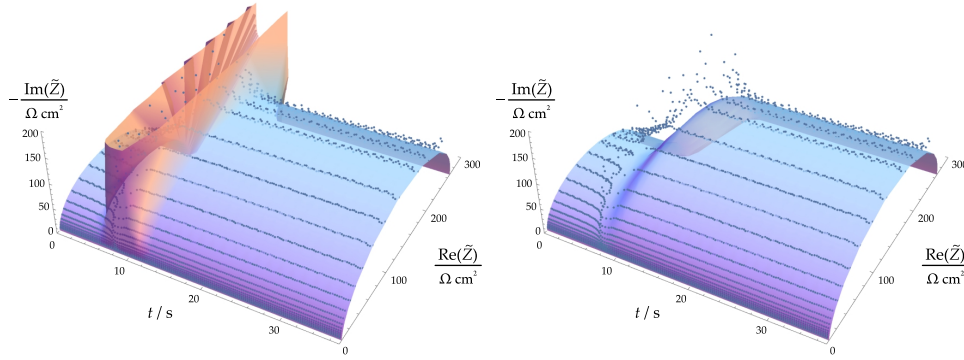
A 3.1. ábrán mutatott kronopotenciogrammal párhuzamosan mért, és Gábor-transzformációval különböző időértékekhez rendelt spektrumok mindegyikére elvégeztem a Randles-körön alapuló paraméterbecslést, így jutva a 3.4. ábrához. Az ábra megmutatja a következőket: *i.*) hogy az oldatellenállás, várakozásainknak megfelelően, a mérés során gyakorlatilag állandó; *ii.*) hogy az A_W Warburg-paraméter értéke valóban csak az átmeneti tartományon válik zérustól különbözővé, itt azonban igen nagy értékeket is felvehet; végül pedig, *iii.*) hogy a kettősréteg-kapacitás és a töltésátlépési ellenállás értéke



3.3. ábra. A 3.1. ábrán mutatott kronopotenciogrammal párhuzamosan mért, Gábor-transzformációval a $t = 30,84$ s időhöz meghatározott impedanciaspektrum, amelyben a Warburg-elem járuléka nem jelentős. Egy (0,985 értéken rögzített kitevőjű) állandó fázisú elemmel (zöld görbe) jobb illeszkedést érünk el, mint egyszerű kapacitás feltételezésével (piros görbe) az 1.3. ábrán látható Randles-körben.



3.4. ábra. A 3.1. ábrán mutatott kronopotenciogrammal párhuzamosan mért, Gábor-transzformációval különböző idő értékekhez számított impedanciaspektrumok paramétereinek időfejlődése. A fekete görbék a mért értékeket, a háttér piros görbéi a (simító) illesztéseket mutatják. A C_{dl} kettősrétegkapacitást a CPE Q paraméteréből a (3.13) egyenletből számítottam.



3.5. ábra. Mért impedanciák (pontok) időbeli változása, és az illesztéssel meghatározott paraméterek időfejlődéséből számolt felületek. A jobb oldali ábrán a felületek kiszámításakor nem vettem figyelembe a Warburg-elem hatását – itt tehát még inkább észrevehető a kapacitív félkör átmérőjének növekedése a galvanosztatikus hidrogénfejlődés átmeneti tartománya során (vö. a 3.1. ábra adataival).

más a kísérlet elején és végén, és az értékváltás az átmeneti tartomány során folyamatosan történik meg. (A fenti elemzés nem vonatkozik a görbék kezdeti adataira, amelynek megbízhatósága kétséges.)

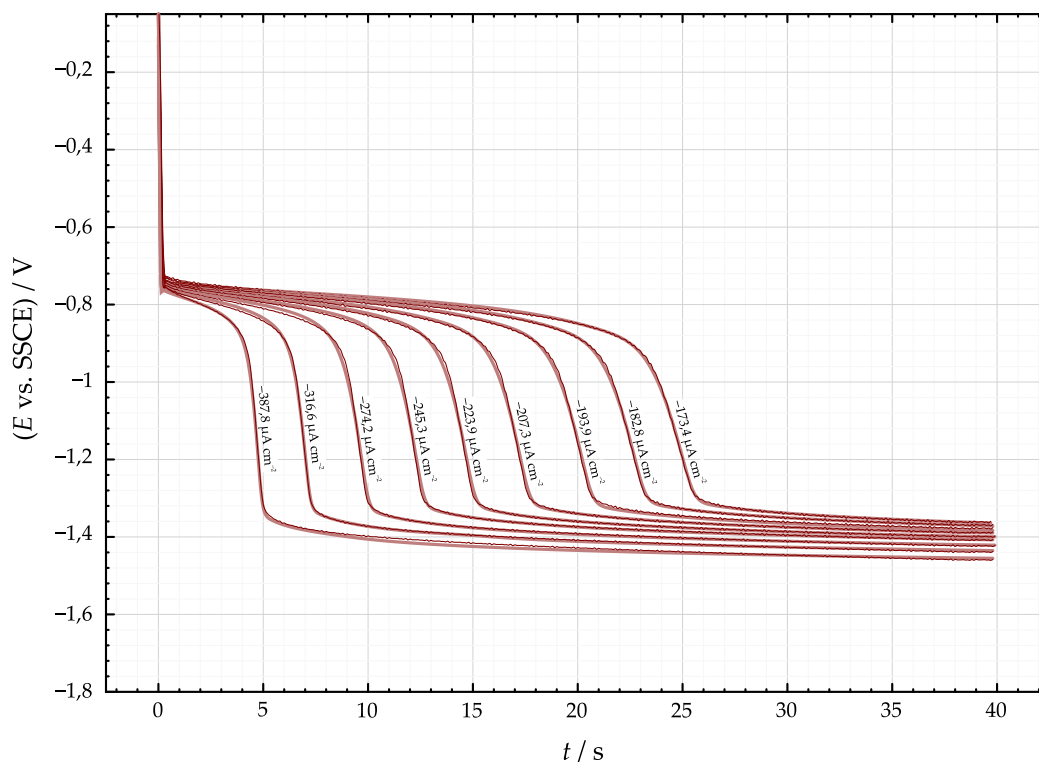
A paraméterek változásának lényegi leírásához a 3.4. ábra mért értékeit (interpoláló jellegű) illesztéseknek vettem alá: ezek eredményeként kaptam az ábrán piros színnel mutatott görbéket. Az R_s oldatellenállásra egyszerű átlagolást végeztem, a többi paraméter időfüggésének interpoláló leírására pedig a C_{dl} és az R_{ct} paraméterek esetén az ún. logisztikai függvényt, a Warburg-paraméter esetén pedig az ún. tűskefüggvényt alkalmaztam.¹ E simító illesztések paramétereire fizikai tartalmat nem rendeltek, az illesztéseket csak azért végeztem, hogy a paraméterek időfüggését meglehetősen pontossággal, ugyanakkor „sima” függvényekkel írhasam le. Ilyenkor lehetőség van az illesztett paraméterekből visszszámított, illetve a Gábor-transzformációval kiszámított („mért”) impedanciák időfüggésének összehasonlítására, ahogyan azt (megnyugtató módon) a 3.5. ábra is mutatja.

3.4 A KRONOPOTENCIÓGRAMOK ILLESZTÉSÉRE VONATKOZÓ KÖVETKEZTETÉSEK

A fenti 3.3. pontban a $-274,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett kísérlet során gyűjtött adatokkal kapcsolatban bemutatott elemzést a 3.2. ábrán bemutatott összes mérésre megismételtem. Céлом az volt, hogy a galvanosztatikus kísérlet során a kettősréteg-kapacitás időfüggését megállapítsam, és így a C_{dl} paramétert ne mint a modell időfüggetlen, variálható paraméterét kezeljem.

A 3.2. ábrán már bemutatott kronopotenciogramokra az illesztést így megismételve a 3.6. ábrán látható görbékhez, és a 3.2. táblázatban listázott paraméter értékekhez jutottam. A 3.6.

¹ Egy P paraméter időfejlődését (áttérését P_0 -ról P_∞ -re) a logisztikai függvény $P(t) = P_0 + \frac{P_\infty - P_0}{1 + e^{-\kappa(t-t_0)}}$ alakban írja le, ahol t_0 az áttérés középideje és κ annak maximális gyorsasága. A tűskefüggvény $P(t) = P_{\max} e^{-\kappa(t-t_0)^2}$ alakú, és egy zérus alapvonalra helyezett csúcsot ír le.



3.6. ábra. Enyhén savas ($pH = 3,00$), perklorát-ionokra nézve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú perklorát/nátrium-perklorát oldatba merülő arany elektródpotenciáljának változása különböző (az ábrán feltüntetett) áramsűrűségekkel végzett elektrolízisek közben. A mért görbék vékony, sötét, az illesztetteket vastag, halvány görbék jelzik. Az illesztés paramétereit ld. a 3.2. táblázatban, a kísérlet részleteit a 3.2. pontban.

$\frac{-j}{\mu\text{A cm}^{-2}}$	$\frac{D}{10^{-4}\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}$	α	$-\lg\left(\frac{k}{\text{m s}^{-1}}\right)$
173,4	$8,862 \pm 0,014$	$0,715 \pm 0,003$	$6,071 \pm 0,024$
182,8	$8,928 \pm 0,015$	$0,715 \pm 0,003$	$6,066 \pm 0,024$
193,9	$8,882 \pm 0,051$	$0,711 \pm 0,001$	$6,049 \pm 0,010$
207,3	$8,659 \pm 0,022$	$0,715 \pm 0,004$	$6,058 \pm 0,037$
223,9	$8,566 \pm 0,032$	$0,713 \pm 0,005$	$6,030 \pm 0,052$
245,3	$8,579 \pm 0,027$	$0,716 \pm 0,004$	$6,034 \pm 0,044$
274,2	$8,355 \pm 0,042$	$0,710 \pm 0,006$	$5,976 \pm 0,069$
316,6	$8,250 \pm 0,028$	$0,709 \pm 0,004$	$5,949 \pm 0,051$
387,8	$8,183 \pm 0,066$	$0,704 \pm 0,009$	$5,895 \pm 0,109$

3.2. táblázat. A 3.6. ábra illesztéseiből meghatározott paraméterek 95%-os konfidenciaintervalluma.

ábrát a 3.2. ábrával összehasonlítva kiderül, hogy az illesztés bár alig észrevehetően, de javult (a mért és számított görbék közötti távolság csökkent). A 3.2. és a 3.1. táblázatok összehasonlításával ugyanakkor ennél nagyobb különbségeket is észrevehetünk.

Egyrészt, bár a szabadon illeszthető paraméterek számát eggyel csökkentettük, ez nem változtatott különösebb mértékben a paraméterek átlagos konfidenciaintervallum-szélességén, vagyis a paraméterek meghatározhatósága nem lett pontatlanabb. A paraméterek a 3.1. táblázatban még látható tendenciózus változása – különösen a D diffúziós a k reakciósebességi együtthatók tekintetében – ugyanakkor jelentősen csökkent, és a tendencia a 3.2. táblázatban már igen kicsinek mondható, legalábbis a konfidenciaintervallumok félszélességéhez (vagyis: a paraméterek meghatározásának bizonytalanságához) képest.

Ez az eredmény szépen megmutatja a dinamikus impedanciaspektroszkópai mérések, és az általam e kísérletek megvalósítása érdekében kidolgozott műszerfejlesztési stratégia hasznosságát. Itt szeretném ugyanakkor elmondani, hogy az illesztések további pontosítására is van még lehetőség. Mint azt korábban, a 3.4. ábra kapcsán kifejtettem, az impedanciát leíró Randles-paraméterek becslése kis időknél nem igazán megbízható, és valószínűleg ez eredményezi a kronopotenciogramok első (tisztán kapacitív) szakaszainak nem tökéletes illeszkedését.

Fenti hiba valószínűsíthető oka az analízishez használt felüáteresztő szűrő tökéletlensége, aminek köszönhetően az egyenfeszültségű trendek részben beszivárognak az adatsorba. A Nyquist-diagramon e hiba jelentkezését az impedanciaadatok forgása jelzi valódi, műtermékek nélkül várt értékük körül. Minél nagyobb a beszivárgott DC jel, annál nagyobb a forgás sugara, a forgás frekvenciája pedig az adott impedanciaadathoz tartozó frekvencia lesz. Egy speciálisan e probléma kiküszöbölésére megalkotott transzformáció a forgó Fourier-transzformáció, amely n -edik rendben alkalmazva ortogonális a Taylor-zajspektrum $n + 1$ -edik tagjára [3,51]. A jövőben dolgozni kívánok e transzformáció megvalósításán, és esetleges összekapcsolásán a gyors Gábor-transzformációval.

ÖSSZEFOGLALÁS

Tudományos diákköri munkám során kifejlesztettem egy teljességében digitálisan vezérelhető potenciosztát/galvanosztát prototípust. A dolgozatban bemutattam a műszer tervezéséhez felhasznált elméleti megfontolásokat, a kész műszer kapcsolási rajzát és áramköri terveit, a hardver összeállítását és az azt automatizáló – LabVIEW nyelven szintén általam írt – szoftver működését. A műszer különböző paramétereit a 4.1. táblázat listázza.

Mintavételezési frekvencia (csatornánként)	250 kS s ⁻¹	4.1. táblázat. Az általam elkészített műszer fontosabb paramétereit.
Mintagenerálási frekvencia (csatornánként)	840 kS s ⁻¹	
Sávszélesség	124 kHz	
Felbontás	16 bit	
Kivezérelhető feszültség	± 9 V	
Maximális áramerősség	± 1,5 A	
Maximális teljesítmény	13 W	
Tápfeszültség	± 12 V	

A műszer újdonsága, hogy képes egy elektrokémiai cellában a munkaelektrod impedanciájának nagy sebességű monitorozására akár úgy is, hogy ezzel egy időben a rendszeren nagyjelű tranziens potencio- vagy galvanodinamikus mérések is zajlanak. A műszer ezeket a dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiai (dEIS) méréseket úgy teszi lehetővé, hogy alkalmat ad az elektrod potenciáljának vagy áramának egyszerre igen sok (több tíz, akár száz) kisjelű szinuszoiddal megvalósított perturbációjára, és a válaszjelek pontos mérésére. Utóbbira az áram méréshatárának módosítása nélkül is lehetőség van, hiszen a műszer árammérő köre (bármely, a piacon elérhető potenciosztáthoz képest egyedülálló módon) nem tiszta ellenállást, hanem egy hangolható $R - R|C$ kört tartalmaz. Az idő függvényében mért impedanciaspektrumok kiszámítását egy, szintén a LabVIEW programnyelvben implementált, Gauss-ablakos gyors Gábor-transzformáción alapuló algoritmus teszi lehetővé.

Saját tervezésű és készítésű műszerem előnyös tulajdonságait a katódos hidrogénfejlődéssel kapcsolatos kísérletekkel demonstráltam. Kis jelű szinuszoidos perturbáció mellett egyenárammal végeztem elektrolíziseket egy olyan arany elektródon, amely H⁺ ionokat csak kis koncentrációban tartalmazó (híg) savoldatba merült. Lévé, hogy az ilyen rendszerekben az elektrolízis hamar kimeríti a diffúziós réteg H⁺ tartalmát, az elektrolízis közben mérhető kronopotenciogramok jellemző lépcsős szerkezetűek lesznek. A kronopotenciogramok illesztését egy témavezetőm és szerzőtársai által korábban publikált modell [47] átdolgozásával oldottuk meg, és ezzel matematikailag becsülhetővé tettük az elektródfolyamat bizonyos paramétereinek (a reakciósebességi és diffúziós együtthatónak, illetve a töltésátlépési tényezőnek) az értékét. Az igazán sikeres paraméterbecslés ugyanakkor csak akkor vált lehetővé, ha a mérés közben az elektródfelület kettősréteg-kapacitásának időbeli változását is követni tudtuk: e mérések megvalósításában játszott kulcsszerepet az általam kifejlesztett műszer.

Jövőbeni terveim között szerepel – az e dolgozatban is bemutatott eredmények publikálásán túl – a műszer továbbfejlesztése, illetve annak alkalmazása nagy áramsűrűséget igénylő (pl. CO₂ redukciós) kísérletekben, ahol a dEIS méréseket a soros ellenállás időbeni változásának monitorozására, valamint ezen alapuló dinamikus *IR* kompenzációhoz kívánjuk felhasználni.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

E dolgozat Dr. Vesztergom Soma témavezetőm segítőkészsége, útmutatása, valamint áldozatos és türelmes munkája nélkül nem jöhetett volna létre. Hálás köszönettel tartozom, amiért az elmúlt években tanított engem a szoftver- és hardverfejlesztésre, az elektrokémia tudományára és a tudományos szövegírásra. Köszönettel tartozom Kis Zoltán Sándornak, amiért segített elindulni a műszerfejlesztés útján. Szeretném megköszönni Dr. Kovács Noéminek, hogy megismertette velem az elektrokémiai laboratórium jellemző munkafolyamatait. Köszönettel tartozom Zsélyné Dr. Ujvári Máriának, amiért a hidrogénfejlődéssel kapcsolatos vizsgálatok laboratóriumi tapasztalatait megosztotta velem.

-
- [1] Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001.
- [2] Lasia A.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: Springer, 2013.
- [3] Szekeres K. J., Vesztergom S., Ujvári M., Láng G. G.: Methods for the determination of valid impedance spectra in non-stationary electrochemical systems: Concepts and techniques of practical importance. *ChemElectroChem* 8 (2021), 1233–1250.
- [4] Kiss L., Láng G.: *Elektrokémia*. Budapest: Semmelweis Kiadó, 2011.
- [5] Harrington M. S., Anderson L. B., Robbins J. A., Karweik D. H.: Multiple electrode potentiostat. *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989), 3323–3328.
- [6] Oloman C., Li H.: Electrochemical processing of carbon dioxide. *ChemSusChem* 1 (2008), 385–391.
- [7] Shinomya T., Gupta V., Miura N.: Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide. *Electrochim. Acta* 51 (2006), 4412–4419.
- [8] Sequeira C. A. C., Santos D. M. F.: Electrochemical routes for industrial synthesis. *J. Brazil. Chem. Soc.* 20 (2009), 387–406.
- [9] Marken F., Neudeck A., Bond A. M.: “Cyclic voltammetry”. *Electroanalytical Methods*. Szerk. F. Scholz. Berlin: Springer, 2010, 57–106.
- [10] Nicholson R. S., Shain I.: Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.* 36 (1964), 706–723.
- [11] Pajkossy T., Mészáros G.: Connection of CVs and impedance spectra of reversible redox systems, as used for the validation of a dynamic electrochemical impedance spectrum measurement system. *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020), 2883–2889.
- [12] Baraniuk R.: *Signals and Systems*. Houston: Rice University, 2015.
- [13] Sundararajan D.: *The Discrete Fourier Transform: Theory, Algorithms and Applications*. Singapore: World Scientific, 2001.
- [14] Itagaki M., Hatada Y., Shitanda I., Watanabe K.: Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. *Electrochim. Acta* 55 (2010), 6255–6262.

- [15] Sacchi R. L., Harrington D.: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *ECS Trans.* 19 (2009), 31–42.
- [16] Dalton F.: ECS Classics: Historical origins of the rotating ring–disk electrode. *Electrochem. Soc. Interface* 25 (2016), 50–59.
- [17] Hickling A.: Studies in electrode polarisation. Part IV.—The automatic control of the potential of a working electrode. *Trans. Faraday Soc.* 38 (1942), 27–33.
- [18] Colburn A. W., Levey K. J., O'Hare D., Macpherson J. V.: Lifting the lid on the potentiostat: A beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021), 8100–8117.
- [19] Rowe A. A., Bonham A. J., White R. J., Zimmer M. P., Yadgar R. J., Hobza T. M., Honea J. W., Ben-Yaacov I., Plaxco K. W.: CheapStat: An open-source, “do-it-yourself” potentiostat for analytical and educational applications. *PLoS ONE* 6 (2011), e23783.
- [20] Dryden M. D. M., Wheeler A. R.: DStat: A versatile, open-source potentiostat for electroanalysis and integration. *PLoS ONE* 10 (2015), e0140349.
- [21] Ainla A., Mousavi M. P. S., Tsaloglou M., Redston J., Bell J. G., Fernández-Abedul M. T., Whitesides G. M.: Open-source potentiostat for wireless electrochemical detection with smartphones. *Anal. Chem.* 90 (2018), 6240–6246. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850>.
- [22] Lee S. C., Burke P. J.: NanoStat: An open source, fully wireless potentiostat. *Electrochim. Acta* 422 (2022), 140481.
- [23] Glasscott M. W., Verber M. D., Hall J. R., Pendergast A. D., McKinney C. J., Dick J. E.: SweepStat: A Build-It-Yourself, Two-Electrode Potentiostat for Macroelectrode and Ultramicroelectrode Studies. *J. Chem. Educ.* 97 (2020), 265–270.
- [24] Kakerow R. G., Kappert H., Spiegel E., Manoli Y.: Low-power single-chip CMOS potentiostat. *Proc. Inter. Solid State Sens. Act. Conf. (Transducers)* 1 (1995), 142–145.
- [25] Li P., Molderez T., Ceyssens F., Rabaey K., Verhelst M.: A 64-channel, 1.1-pA-accurate on-chip potentiostat for parallel electrochemical monitoring. *IEEE Eur. Solid State Circ. Conf.* 1 (2019), 317–320.
- [26] Matsue T., Atsushi A., Eiji A., Isamu U.: Multichannel electrochemical detection system for flow analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 62 (1990), 407–409.
- [27] Floyd T. L.: *Electronic Devices*. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
- [28] Dostal J.: *Operational Amplifiers*. Boston: Butterworth–Heinemann, 1993.
- [29] Kitchin C., Counts L.: *A designer's guide to instrumentation amplifiers*. Norwood: Analog Devices, 2006.

- [30] Abidin Z., Tanno K., Mago S., Tamura H.: Low common-mode gain instrumentation amplifier architecture insensitive to resistor mismatches. *Int. J. Electr. Comput. Eng.* 6 (2016), 3247.
- [31] Pallas-Areny R., Webster J. G.: Common mode rejection ratio in differential amplifiers. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 40 (1991), 669–676.
- [32] Huang W., Chen H., Su Y., Hu R.: A four-electrode microconstant direct current resistance detector for ion chromatography applying ion-exchange membrane and porous electrode. *Talanta* 82 (2010), 1364–1370.
- [33] Bakker E.: Electroanalysis with membrane electrodes and liquid–liquid interfaces. *Anal. Chem.* 88 (2016), 395–413.
- [34] Busoni L., Carla M., Lanzi L.: A comparison between potentiostatic circuits with grounded work or auxiliary electrode. *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), 1921–1923.
- [35] Mikhael W., Michael S.: Composite operational amplifiers: Generation and finite-gain applications. *IEEE Trans Circ. Syst.* 34 (1987), 449–460.
- [36] NI: *Programming Strategies for Multicore Processing: Pipelining*. 2020. URL: <https://www.ni.com/hu-hu/support/documentation/supplemental/07/programming-strategies-for-multicore-processing-pipelining.html> (elérés dátuma 2022. 11. 09.).
- [37] Duda K.: Accurate, guaranteed stable, sliding discrete fourier transform. *IEEE Sig. Proc. Mag.* 27 (2010), 124–127.
- [38] Qian S., Chen D.: Discrete Gabor transform. *IEEE Trans. Signal. Process.* 41 (1993), 2429–2438.
- [39] Qiu S., Zhou F., Crandall P. E.: Discrete Gabor transforms with complexity $O(N \log N)$. *Signal Process.* 77 (1999), 159–170.
- [40] Nicholson W.: Account of the new electrical or galvanic apparatus of sig. Alex. Volta, and experiment performed with the same. *J. Nat. Phys. Chem. Arts* 4 (1800), 179–184.
- [41] Volta A.: On the electricity excited by the mere contact of conduction substances of different kinds. *Phil. Trans. Roy. Soc.* 90 (1800), 403–431.
- [42] Tafel J.: Über die Polarisierung bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Z. Phys. Chem.* 50 (1905), 641–712.
- [43] Erdey-Grúz T., Volmer M.: Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. *Z. Phys. Chem.* 150 (1930), 203–213.
- [44] Pentland N., Bockris J. O., Sheldon E.: Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron. *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957), 182–204.

- [45] Nagel K., Wendler F.: Die Wasserstoffelektrode als zweifache Elektrode. *Z. Elektrochem.* 60 (1956), 1064–1072.
- [46] Shinagawa T., Obata K., Takanabe K.: Switching of kinetically relevant reactants for the aqueous cathodic process determined by mass-transport coupled with protolysis. *ChemCatChem* 11 (2019), 5961–5968.
- [47] Galvez-Vazquez M. J., Grozovski V., Kovács N., Broekmann P., Vesztergom S.: Full model for the two-step polarization curves of hydrogen evolution, measured on RDEs in dilute acid solutions. *J. Phys. Chem. C* 124 (2020), 3988–4000.
- [48] Horányi G.: “Electrochemical hydrogen evolution”. *Electrochemical Dictionary*. Szerk. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. Berlin-Heidelberg: Springer, 2012.
- [49] Sólyom P.: “Az egyenáramú elektrolitikus hidrogénfejlődés tanulmányozása”. Dipl. Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2022.
- [50] Pajkossy T., Vesztergom S.: Analysis of voltammograms of quasi-reversible redox systems: Transformation to potential program invariant form. *Electrochim. Acta* 297 (2019), 1121–1129.
- [51] Stoyanov Z. B.: Rotating fourier transform—New mathematical basis for non-stationary impedance analysis. *Electrochim. Acta* 37 (1992), 2357–2359.