

Tudományos Diákköri Dolgozat

Hideg Ádám

Anódos vízbontás kinetikájának tanulmányozása forgó korongelektróddal

Témavezetők:

Dr. Kovács Noémi
tudományos munkatárs

Dr. Vesztergom Soma
egyetemi adjunktus



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM, KÉMIAI INTÉZET
MTA–ELTE Határfelületi Elektrokémia Kutatócsoport
Budapest, 2023.

Köszönetnyilvánítás

Hálás vagyok témavezetőimnek, Dr. Kovács Noéminek és Dr. Vesztergom Somának rám áldozott idejüket, azért, hogy bevezettek az elektrokémia tudományába, megosztották velem számos ismeretüket, megtanítottak a mérésekre, illetve a mérések kiértékeléséhez szükséges programok használatára. Dr. Láng Győzőnek, Dr. Ujvári Máriának és Kapdos Ádámnak köszönöm a kísérleti munkával kapcsolatos hasznos tanácsaikat és ötleteiket.

Az itt bemutatott kutatómunkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal az FK-135375 azonosító számú, a Magyar Tudományos Akadémia Lendület programja pedig a 2022-76 sz. pályázata keretében támogatta.

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	3
Tartalomjegyzék	5
1. Bevezetés	7
1.1. A dolgozat célkitűzései és felépítése	7
1.2. Elektrokémiai alapok	8
1.3. Az anódos oxigénfejlődéssel kapcsolatos irodalmi eredmények	13
2. Elmélet	16
3. Kísérleti eredmények	20
3.1. A kísérletek körülményei	20
3.2. Mért adatok	20
3.3. A mért adatok értékelése	21
4. Összefoglalás	25
Irodalomjegyzék	26
Függelék	29

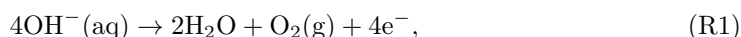
1. Bevezetés

1.1. A dolgozat célkitűzései és felépítése

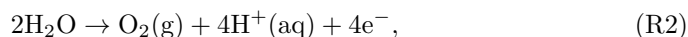
Dolgozatomban az elektrokémiai oxigénfejlődéssel (*oxygen evolution reaction*, OER) foglalkozom [1–4]. Ez a folyamat a vízbontás anódos reakciója, de más katód folyamatoknak is párja lehet. Vagyis, egy olyan elektrokémiai reaktorban, ahol az anódon oxigén fejlődik, a katódon nagyon sokféle reakció végbemehet, például nitrátionok [5] vagy szén-dioxid redukciója [6], fémleválás [7], hidrogénfejlődés [8] stb.

Bár az elektrokémiai kutatások fókuszában manapság azok technológiai fontossága miatt többségében katódreakciók állnak [5–8], a hatékonyan működő elektrokémiai reaktorok létrehozásához nemcsak a katód folyamatnak és a cella vezetési és transzportviszonyainak, de az anód folyamatnak is jól optimálnak kell lennie.

Mivel a legtöbb elektrokémiai reaktor anódreakciója oxigénfejlődés, történjék ez akár (lúgos közegben) a hidroxidionok,



akár (semleges vagy savas közegben) a vízmolekulák oxidációjával,



az elektrokémiai oxigénfejlődéshez szükséges katalizátorok kifejlesztése továbbra is fontos terület.

Egy katalizátor működését annak anyagi minősége mellett fizikai struktúrája és morfológiája is meghatározza [9], illetve a katalizátor működése szempontjából a közeg összetételének is szerepe van [6]. Az OER-ről általánosan elmondható, hogy annak sebessége lúgos közegben, vagyis az (R1) reakcióúton keresztül jellemzően nagyobb, mint savas vagy semleges közegben, az (R2) reakcióúton keresztül lenne, és a reakciósebesség a hidroxidionok koncentrációjával nő [10].

Az elektrokémiai kutatásokban fontos lehet az egyes katalizátorok működőképességének egyszerű számokkal kifejezhető jellemzése annak érdekében, hogy a katalizátorok hatékonysága könnyen összehasonlítható legyen. Ezt általában kis paraméterkészlet alapján igyekszünk elérni, és a katalizátorok hatékonyság alapján történő rangsorolását *benchmarking*-nak nevezzük. A megfelelő benchmarking stratégiák kidolgozása azért is fontos, hogy a katalizátorokat ne csak laboratóriumi körülmények között használhassuk, hanem – éppen az egyszerű és viszonylag olcsó laboratóriumi kísérletek alapján – az elektrokémiai reaktorok méretnövelhetőségére is kísérletet tehessünk.

Az OER-hez fejlesztett katalizátorok jelenleg széles körben elfogadott benchmarking módszerét *Jaramillo* és munkatársai dolgozták ki [11]. E protokoll szerint egy OER katalizátor annál jobbnak tekinthető, minél kisebb túlfeszültség alkalmazásával érhető el rajta 10 mA cm⁻² névleges áramsűrűségű elektrolízis 1 mol dm⁻³ koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatban. (A recept 2 órán át tartó elektrolízist, és a túlfeszültségnek az elektrolízis utolsó pillanatában történő rögzítését írja elő.)

A fenti benchmarking módszer [11] sok szempontból kritizálható. Egyrészt nem veszi figyelembe a bázis koncentrációjának hatását, nem is beszélve annak felületközei változásairól. Másrészt a módszer nem szól a tesztelés transzportviszonyairól sem, tehát például arról, milyen jellegű kevertetést érdemes alkalmazni, illetve – ennek hiányában –, hogyan lehet a természetes keveredés (nyilvánvalóan rendszerről rendszerre változó) hatását kiküszöbölni [11].

Mivel nagy sebességgel végbemenő OER esetén igen gyakran előfordul, hogy az elektrod környezetének kezdetben bázikus kémhatása a reakció hatására előbb semlegesbe, majd savasba fordul, és ilyen esetekben a víz



egyenlettel felírható autoprotolízisét a reakció megfelelő leírásához nyilvánvalóan figyelembe kell venni; továbbá, mivel az elektród fent említett környezetének fizikai kiterjedését a keverési viszonyok is meghatározzák, témavezetőimmel egy forgó korongelektródos (*rotating disk electrode*, RDE [12]) módszert dolgoztunk ki az OER vizsgálatára. Amint azt majd bemutatom, az RDE alkalmazásával a tömbfázisban lejátszódó folyamatokat (transzport, protolízis), illetve a katalitikus hatásokat jól el tudjuk különíteni.

Az itt bemutatott munka alapját egy, az erős savak híg oldatában végbemenő hidrogénfejlődésre leírt korábbi munka adja [13]. Ez a modell (kis módosítással, amelynek részleteit a 2. fejezetben fogom bemutatni) egyszerűen alkalmazható az erős bázisok híg oldatában bekövetkező oxigénfejlődésre. A modell lényege két közelítés: egyrészt az oxigénfejlődés bázikus és savas/semleges közegben felírható reakcióegyenleteit egyesítjük, másrészt a hidroxid- és hidrogénionok oldatbeli diffúziós együtthatóit azonosnak feltételezzük. Ezzel az egyszerű modellel az oxigénfejlődés folyamatát három paraméterrel: egy diffúziós együtthatóval ($\mathcal{D}$), egy reakciósebességi együtthatóval (k), és egy töltésátlépési tényezővel (α) írhatjuk le. Utóbbi két paraméter valóban a felület elektrokatalitikus tulajdonságát jellemzi, és e két paramétert egy pH -függő csereáram-sűrűséggé kombinálhatjuk. Ez a mennyiség a katalizátorok jóságát leíró, és a transzportthatásoktól mentes benchmarking paraméternek tekinthető.

Dolgozatom ezen első fejezetének következő, 1.2. alfejezetében általános áttekintést adok a dolgozat tartalmának megértéséhez feltétlenül szükséges, alapvető elektrokémiai összefüggésekről és mérési módszerekről. Ezután, az 1.3. alfejezetben röviden ismertetem az anódos oxigénfejlődéssel kapcsolatos eddigi eredményeket a vonatkozó szakirodalom áttekintésével. Az erős bázisok híg vizes oldataiban, forgó korongelektródokon mérhető, úgymond „lépcsős” jellegű OER polarizációs görbék elméleti modelljét a 2. fejezetben mutatom be, majd ilyen célú – oxidált arany, illetve platina elektródfelületeken végzett – saját méréseimről, és a mért görbék alapján történő paraméterbecslésről a 3. fejezetben írok. Egy, a mérések illesztéséhez kidolgozott programkódot dolgozatomhoz Függeléként csatolok. A dolgozatot rövid összefoglalás (4. fejezet) zárja.

1.2. Elektrokémiai alapok

Általánosságban is elmondható, hogy egy kémiai reakció végbemenetelének szükséges – azonban, mint azt látni fogjuk, nem feltétlenül elégséges – feltétele a megfelelő termodinamikai hajtóerő megléte, vagyis az, hogy (állandó nyomáson és hőmérsékleten) a folyamat végbemenetelekor a rendszer szabadentalpiája csökkenjen. Igaz ez a dolgozatban is vizsgált, vizes oldatban bekövetkező oxigénfejlődésre is. Hogy egy adott folyamat termodinamikailag lehetségesnek mondható-e, úgy ellenőrizhető tehát a legegyszerűbben, ha a kiindulási és a végállapotok szabadentalpiáit összehasonlítjuk [14]. Egy ilyen összehasonlításból következik például az, hogy ha vízben elemi fluort nyeletünk el, akkor a fluorból fluoridionok, a vízből pedig oxigén képződésére számíthatunk; ugyanakkor például vas(III)-klorid vízhez adagolása nem fogja a vízmolekulák oxidációját (és vas(II)-ionok keletkezését) eredményezni. Az előbbi folyamat termodinamikailag azért mehet végbe, mert az „oxigén gázzal érintkező hidrogén-fluorid oldatnak” mint termodinamikai rendszernek jellemzően (bár ez függ a komponensek aktivitásától is) kisebb a moláris szabadentalpiája, mint a „fluor gázzal érintkező víz” rendszernek [15]. (Utóbbi állítás nem lesz igaz a „vas(III)-oldat” és az „oxigénnel érintkező vas(II)-oldat” rendszerek vonatkozásában.)

Fenti képet annyiban szükséges árnyalni, hogy a kezdeti és végállapotok jellemző szabadentalpiájának összehasonlítása csak a reakció termodinamikai lehetőségéről beszél: gyakran azonban kinetikai feltételei is lehetnek egy reakció tényleges végbemenetelének. Így például a termodinamika elvileg megengedné a vízmolekulák perklorácionok által történő oxidációját, ez a folyamat azonban közönséges körülmények között nem szokott végbemenni, a perklorácionok nagyfokú kinetikai stabilitása miatt [16].

Szemben a tömbfázisú kémiával (a fentiekben ilyen reakciókra igyekeztem példákat

hozni), az elektrokémiában lehetőségünk nyílik, különböző elektródok alkalmazásával, a redoxi reakciók térben való szétválasztására: vagyis arra, hogy az elektron leadásának és felvételének folyamatait elkülönítsük. Egy vizes oldatba inert fémdarabot merítve például létrehozhatunk egy olyan elektródot, amelynek E elektródpotenciálját megváltoztatva (ehhez persze egy másik elektródra is szükségünk lesz) kellő termodinamikai hajtóerőt teremthetünk akár az OER lejátszatásához is.

Feltéve, hogy az OER-en kívül más reakciók végbemenetele az elektród felületén az adott kísérletben kizárható, az OER-t magát pedig reverzibilisnek (avagy a termodinamika szabta kényszereknek késedelem nélkül, gyakorlatilag végtelen sebességgel engedelmeskedő reakciónak) tekinthetjük, a töltésátlépési reakcióban résztvevő anyagfajták felületközeli aktivitása az E elektródpotenciállal a *Nernst*-egyenletnek megfelelő egyértelmű kapcsolatban fog állni. Mivel az OER kétféleképpen is felírható (ld. fentebb az (R1) és (R2) reakcióegyenleteket), a Nernst-egyenlet felírása is kétféleképpen lehetséges [17]. Egyrészt

$$E = E_{\text{R1}}^{\ominus} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{\Phi_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \right), \quad (1)$$

másrészt

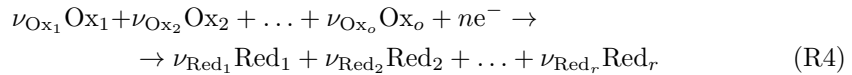
$$(\text{ugyanaz az}) \quad E = E_{\text{R2}}^{\ominus} + \frac{RT}{4F} \ln (\Phi_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4). \quad (2)$$

Fenti egyenletekben $E_{\text{R1}}^{\ominus} = 0,401 \text{ V}$ és $E_{\text{R2}}^{\ominus} = 1,229 \text{ V}$ az (R1) és (R2) elektródreakciók standard potenciálja, Φ fugacitást és a (koncentrációkkal kifejezett, relatív) aktivitást jelöl. Könnyen belátható, hogy (1) és (2) egyenletek csak akkor teljesülhetnek egyszerre, ha fennáll az autoprotolízis (R3) egyensúlya. Ilyenkor a $K_v = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ vízionszorzat értékét (25°C -on és standard nyomáson $K_v = 1,005 \cdot 10^{-14}$) a standard potenciálok különbsége egyértelműen meghatározza:

$$E_{\text{R1}}^{\ominus} - E_{\text{R2}}^{\ominus} = \frac{RT}{F} \ln K_v. \quad (3)$$

A fent leírtakból kitűnik az, hogy valójában *mindegy*, hogy az anódos oxigénfejlődés az (R1) vagy az (R2) reakción keresztül játszódik le, az E elektródpotenciál ugyanazt a végső egyensúlyi összetételt határozza meg. Ami kérdéses, az e végállapot elérésének sebessége.

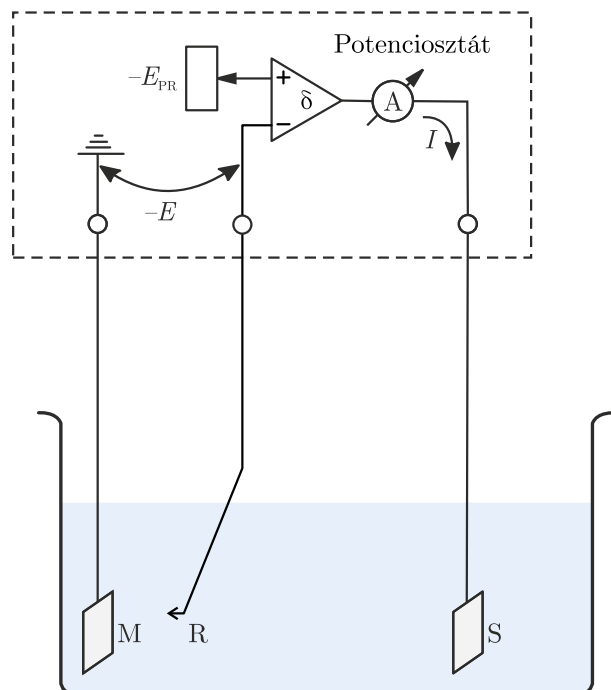
Egy általánosságban



egyenlettel felírható töltésátlépési reakció sebességét – pontosabban, az e reakció hatására az elektródon áthaladó, felületre normált áramot, azaz a j áramsűrűséget – általában jól leírhatjuk az *Erdey-Grúz-Volmer*-egyenlet alkalmazásával [17]:

$$\begin{aligned} j = n F k \left(\exp \left[\frac{(n - \alpha) F}{RT} (E - E_{\text{R4}}^{\ominus}) \right] \prod_{i=1}^r c_{0, \text{Red}_i}^{\nu_{\text{Red}_i}} - \right. \\ \left. \exp \left[\frac{-\alpha F}{RT} (E - E_{\text{R4}}^{\ominus}) \right] \prod_{i=1}^o c_{0, \text{Ox}_i}^{\nu_{\text{Ox}_i}} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

A (4) egyenletben c_0 az elektródfelület közvetlen közelében vett koncentrációkat, k és α pedig reakciósebességi együtthatót és (katód folyamatra vonatkozó) töltésátlépési tényezőt jelöl. A (4) egyenlet alapján megmutatható, hogy az elektródon áthaladó j áramsűrűség hatására az elektróddal határos oldatréteg komponenseinek koncentrációarányai időben a Nernst-egyenlet által meghatározott arányokhoz tartanak.



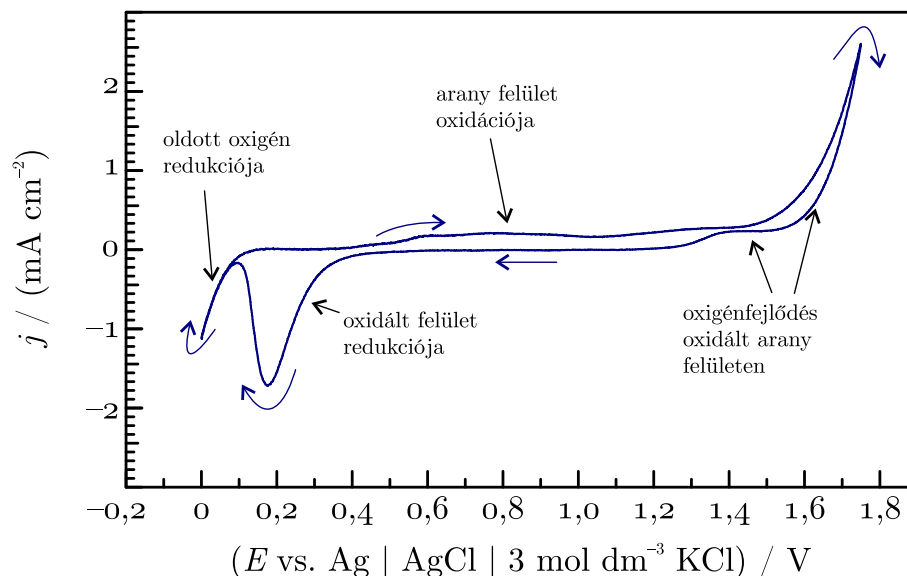
1. ábra. Az M munkaelektrod, R referenciaelektrod és S segédelektrod tartalmazó standard háromelektrodos cella és a hozzá kapcsolt potenciosztát elvi vázlata. A potenciosztát a földelt M-hez képest R-en mért feszültséget, amely az E elektrodpotenciál ellentettje, összehasonlítja a beállítani kívánt E_{PR} programpotenciál ellentettjével, és az így kapott δ hibajelket kompenzáló áramot hajt át S és M között. A potenciosztát eközben gondoskodik az I áram méréséről is.

Ha a folyamat lassú (kis k értékkel jellemezhető, ez a „rossz katalizátor” határeset), akkor a felületközeli koncentrációk alig fognak különbözni a tömbfázisbeli értéktől, és az anyagtranszport (diffúzió) sebessége könnyen kiegyenlíti az esetleges változásokat. Ilyenkor az elektrod-folyamatot teljes egészében a töltésátlépés által kontrolláltnak mondjuk. Nagy k értékeknél viszont (ez a „jó katalizátor” esete) a felületközeli koncentrációk jelentősen eltérnek a tömbfázisra jellemző értékektől, és ilyenkor a reaktánsok felülethez érkezésének (illetve a termékek onnan való eltávolításának) sebessége határozza meg a folyamat sebességét és a mérhető áramot.

Fentiekből kitűnik, hogy egy elektrod-folyamat vizsgálatának első lépése az elektrod-potenciál mérhetővé tétele: ez egy másik, ún. referenciaelektrod alkalmazását igényli, amellyel kapcsolatban ki kell kötnünk, hogy elektrod-potenciálja legyen ismert, és a kísérlet során ne változzon meg. Így lehetünk biztosak afelől, hogy a kísérlet során vizsgálni kívánt (munka-) elektrodunk és a referenciaelektrod között mért feszültség esetleges megváltozása kizárólag a munkaelektrod állapotának megváltozásával lesz összefüggésbe hozható.

A munkaelektrod potenciáljának megváltoztatását úgy érhetjük el, hogy azon áramot folyatunk keresztül. Mivel ugyanezt az áramot a referenciaelektrodon (annak állapotváltozását elkerülendő) nem célszerű átfolyatni, a legtöbb elektrokémiai mérés során egy ún. segédelektrodot is a cellába helyezünk. A munkaelektrod elektrod-potenciálját egy potenciosztátnak nevezett szabályozóáramkörrel állítjuk be, méghozzá úgy, hogy a kívánt és az éppen aktuális elektrod-potenciál közötti hibajelnek megfelelő áramot hajtunk át a segéd- és a munkaelektrod között. Egy, a leírtaknak megfelelő mérési összeállítást (ún. standard háromelektrodos cellát) mutat az 1. ábra.

Egy potenciosztatikus elven kivitelezett elektrokémiai mérés során az elektrod-poten-



2. ábra. NaOH hozzáadásával enyhén bázikus ($pH = 10$) kémhatásúvá tett, oxigénnel telített $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaClO_4 oldatban Au elektródon felvett ciklikus voltammogram, a mért áramok kvalitatív értelmezésével.

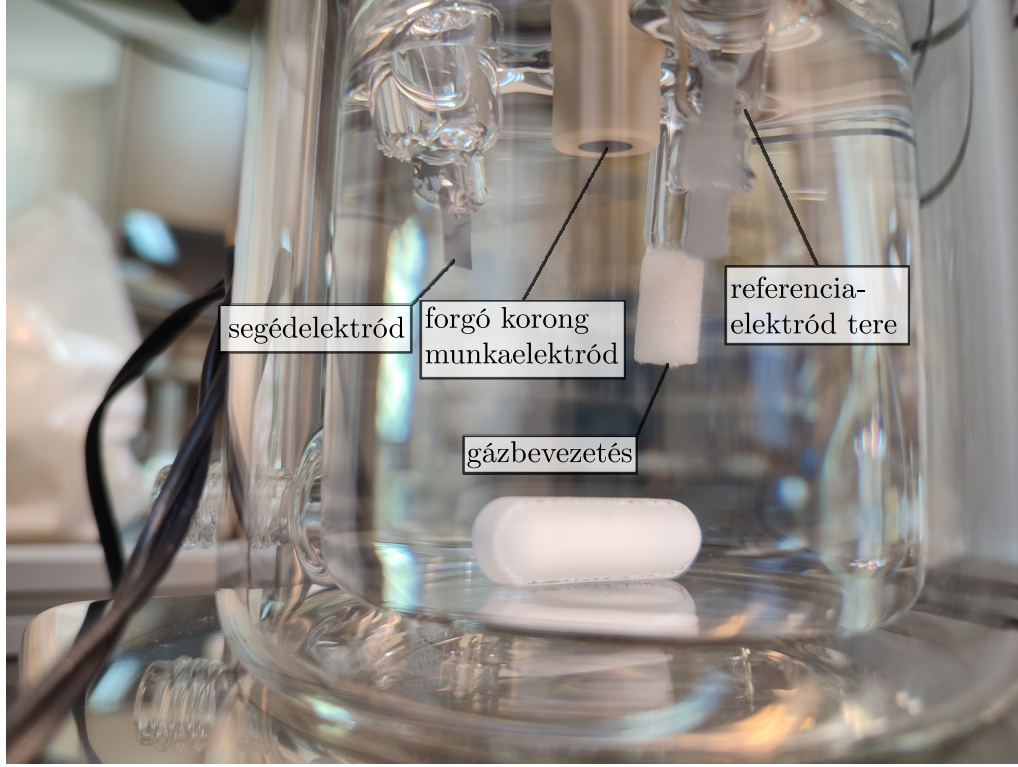
ciált beállítva az ehhez szükséges áramerősséget mérjük. A potenciál beállítása történhet egy meghatározott egyenszintre, vagy akár az időben változtatva (például állandó dE/dt pásztázási sebességgel növelve, majd bizonyos határérték elérése után a polarizáció irányát megfordítva) is. A mérés közben idő–elektródpotenciál–áram értékeket rögzítünk; az áram jellemzően árulkodni fog a vizsgált elektródfolyamatok (elektródfelületre vonatkoztatott) reakciósebességéről.

Mivel igen gyakran előfordul, hogy egy elektródon a beállított potenciál erősen meghatározza a mérhető áramot (mert egyes folyamatok bizonyos potenciálokon nem, másokon viszont igen gyorsan zajlanak le), gyakori a mért áramot a beállított potenciál függvényében ábrázoló, ún. voltammetriás technikák alkalmazása az elektródfolyamatok jellemzésében. Bár egy elektródfolyamat sebessége szempontjából magának a töltésátlépésnek, vagyis a szűkebb értelemben vett elektródreakciónak a gyorsasága mindenképpen fontos, a reakciósebességet, és így az elektródon átfolyó áramot, más folyamatok is befolyásolhatják. Ezek közül a reaktánsok felülethez jutásának, illetve a termékek onnan való eltávozásának sebessége – vagyis a fentebb már említett transzportkontroll – jellemzően nem elhanyagolható. Ha az anyagutánpótlás lassú, akkor bizonyos potenciálokon gyakran mérhetünk időben is változó (jellemzően csökkenő) áramjeleket.

A tipikusan viszonylag nagy polarizációsebességgel végzett voltammetriás méréseknél, mint amilyen a periodikus háromszögjelet vezérlőjelként alkalmazó ciklikus voltammetria is, a rendszer időfüggésének gyakori bizonyítéka a hiszterézis(ek) voltammogramon való megjelenése. Az ilyen, ún. tranziens mérés technikák, bár igen alkalmasak elektrokémiai rendszerek kvalitatív vizsgálatára (ld. a 2. ábrát), éppen időfüggésük miatt csak meglehetősen bonyolult matematikai módszerek alkalmazása árán tesznek lehetővé kvantitatív leírást [18]. Éppen ezért az elektrokémikusok szívesen alkalmaznak a tranziens technikák helyett más, stacionárius, vagyis időfüggetlen lényegében nem mutató eredményeket szolgáltatató mérési metódusokat.

Az elektródfolyamatok vizsgálatának egy gyakran alkalmazott stacionárius módszere az RDE-k alkalmazása: az RDE azért különösen népszerű eszköz, mert a rá jellemző áramlási viszonyok matematikai leírása zárt alakú közelítő formulákkal lehetséges [12].

Fizikailag a forgó korongelektród egy elektromosan szigetelő (például teflon) rúd



3. ábra. A használt mérési összeállítás (forgó korongelektrodot tartalmazó háromelektrodos cella).

centrálisan beágyazott fémrúdból áll, amelynek az oldattal érintkező alulnézete (3. ábra) adott sugarú fémkorong, amelyet (nála nagyobb, szintén adott sugarú) szigetelő köpeny vesz körbe [12]. Az RDE-t az oldatba merítve egy motor segítségével állandó f fordulatszámmal (vagyis, állandó $\omega = 2\pi f$ körfrekvenciával) forgathatjuk.

A forgatás általában $100 \text{ min}^{-1} \leq f \leq 3000 \text{ min}^{-1}$ fordulatszám-tartományon történik. Ez az oldatban kellő sebességű örvényes (az oldat belsejéből az elektrod felületének irányába, majd onnan centrifugálisan kifelé ható) áramlást idéz elő. Ez az áramlás biztosítja az elektrod felület reaktánsokkal való, megfelelő sebességű ellátását, és a mérhető áram-feszültség karakterisztika stacionaritását.

A matematikai leírás szempontjából a stacionaritás annyiban jelent könnyebbséget, hogy míg egy keveretlen rendszernél a transzportfolyamatok leírásához a

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (5)$$

parciális differenciálegyenletet kell megoldani minden, a reakcióban résztvevő anyagfajta c_i koncentrációjára (itt x általános hely-, t időkoordinátát, D_i az i -edik anyagfajta diffúziós együtthatóját jelöli), addig forgó korongelektrodok alkalmazásakor, stacionárius viselkedés esetén (azaz, amikor $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), elegendő a

$$0 = D_i \frac{d^2 c_i}{dz^2} + v_z \frac{dc_i}{dz}, \quad (6)$$

közönséges differenciálegyenlet megoldása. Fenti egyenletben z a forgó korongelektrod orientációjának megfelelően a függőleges helykoordináta, v_z jelöli az áramlási sebesség z irányú komponensét, amelyről – Kármán Tódor a témával kapcsolatos kutatásai óta [19]



4. ábra. Nicholson és Carlisle az első vízbontó készülékkel. Forrás: [1].

– tudott, hogy az jó közelítéssel leírható a

$$v_z = -a_K z^2 \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}} \quad (7)$$

egyenlettel. Itt ν az oldat kinematikai viszkozitása (25 °C-on vízre $\nu = 8,917 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), az $a_K = 0,51023$ Kármán-féle együtttható értékét pedig Kármán iteratív módszerrel határozta meg [12].

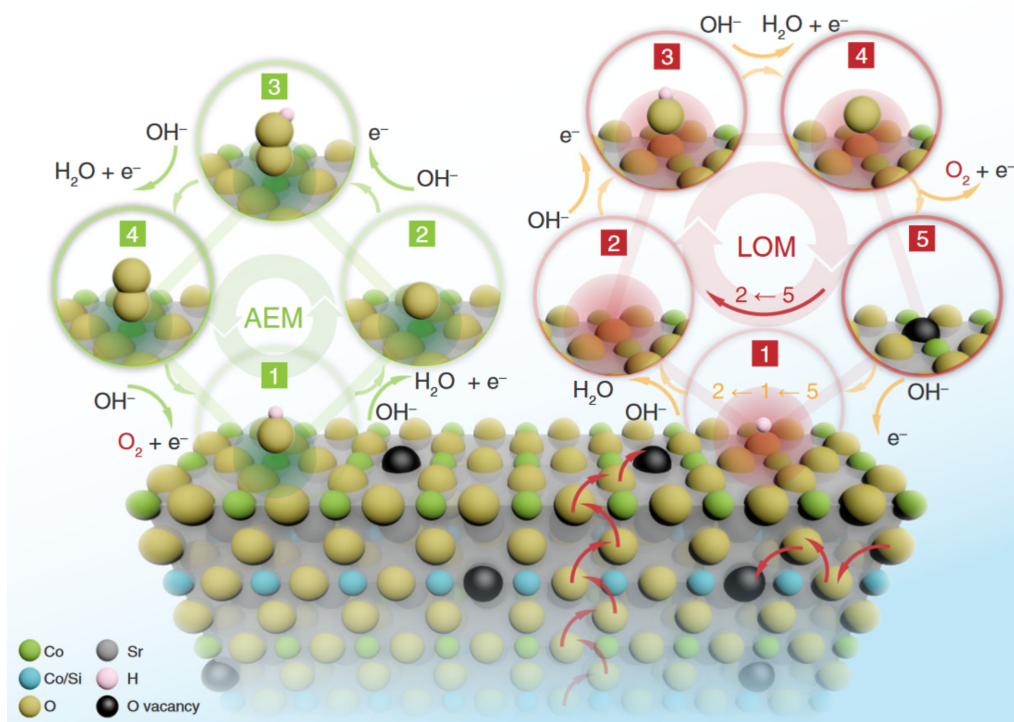
Az RDE mérések során megfelelő peremfeltételeket teremthetünk ahhoz, hogy a (6) egyenletet analitikusan is megoldhassuk, és az így kapott koncentrácioprofilokból a (4) egyenletben is szereplő felületi koncentrációkat számolhassunk. Ez – ahogyan azt dolgozatomban 2. fejezetében részletesen is bemutatok majd – lehetőséget teremt az RDE-ken mérhető stacionárius áram-feszültség görbék leírására.

1.3. Az anódos oxigénfejlődéssel kapcsolatos irodalmi eredmények

Habár az elektrokémiai vízbontást *Nicholson* és *Carlisle* már a XIX. században felfedezte (4. ábra), az OER tényleges mechanizmusa máig intenzíven kutatott téma. Az első vízbontó készülék egy két végén platina lemezekkel fedett, vízzel töltött üvegcsőből állt. A lemezeket egy Volta-féle oszlophoz kötve (ez volt egyébként a Volta-oszlop első, felfedezőjétől független „kipróbálása”), a két kutató buborékképződést tapasztalt az elektródokon: a katódon hidrogén, az anódon pedig oxigén fejlődött [1].

Ahhoz, hogy kellő sebességgel végezhesünk oxigénfejlesztést egy adott fémen, általában igen nagy túlfeszültség alkalmazására van szükség. Az ún. *Sabatier*-elv kimondja, hogy a reakció lejátszódásához szükséges túlfeszültség úgy csökkenthető, ha az elektródfelület katalitikus tulajdonságai „éppen megfelelőek”, vagyis például OER esetén akkor, ha a felület az oxigént se túl erősen, se túl gyengén nem köti [20].

Hogy valójában mit is tekinthetünk a katalizátor aktív felületének, az OER esetén nem egyszerűen eldönthető kérdés, ugyanis az aktív oxigénfejlődés a legtöbb elektródfelületen csak olyan nagy pozitív potenciál alkalmazása esetén figyelhető meg, ahol már maga a felület is oxidálódik. Ennek nyomát láthatjuk például a fentebb, a 2. ábrán bemutatott, „aranyon” felvett ciklikus voltammogramon is: bár a bemerítés pillanatában az elektródfelület tiszta arany, amikor az oxigénfejlődés megindul, a felület már oxidálódott. Éppen ezért a tényleges OER katalizátorok valószínűleg nem is maguk a fémek, hanem azok oxidjai [1].



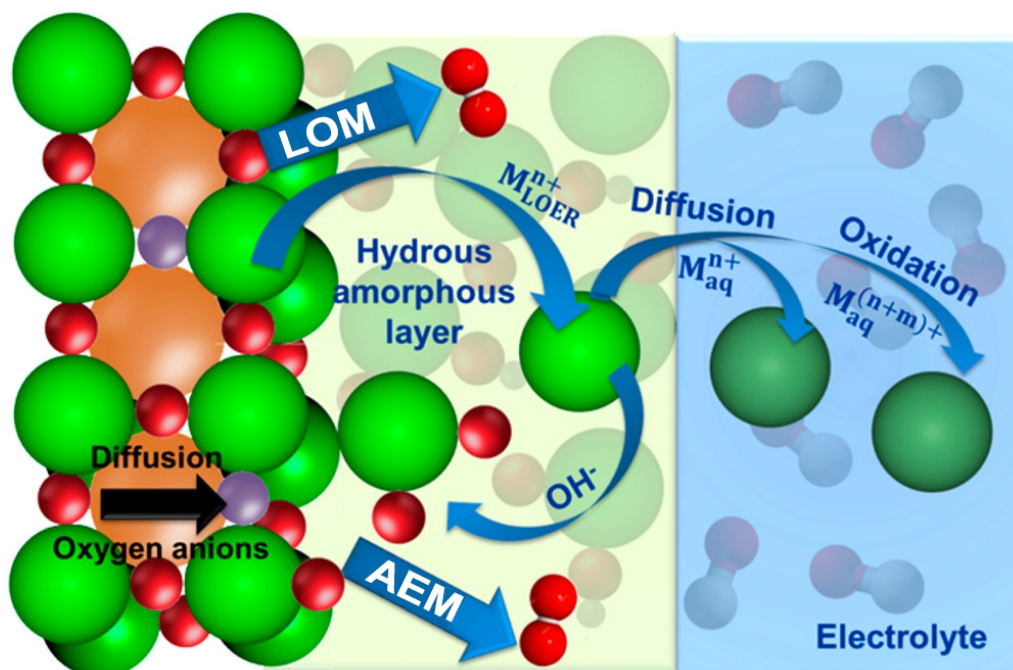
5. ábra. Az oxidált fémfelületeken bekövetkező anódos oxigénfejlődés két útja: az AEM (*adsorbate evolution mechanism*) és a LOM (*lattice oxygen mechanism*). Forrás: [21].

A vonatkozó szakirodalom áttekintéséből az tűnik ki, hogy manapság az irídiumot (illetve, a fentiek alapján helyesbítve: az oxidált felületű irídiumot) szokás, akár film vagy nanorészecske formában, az egyik legjobb OER katalizátornak tekinteni [22]. Az IrO_x (illetve még a RuO_x alapú [23]) katalizátorok tényleges erénye, hogy savas közegben is alkalmazhatók [24]: ha ezt a feltételt elhagyjuk [25], a kobalt- és nikkeltartalmú, esetleg vegyes oxidok – pl. a Co_3O_4 [26], a LaNiO_3 [27], a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [28] és a SrCoO_3 [29] – szintén alkalmas és erősen kutatott katalizátoroknak mondhatók.

Az OER mechanizmusának feltárásával kapcsolatban fontos megfigyeléseket tett már a múlt század '70-es és '80-as éveiben *Damjanović* [30], *Bockris* [31] és *Heitbaum* [32] is. Munkájukból főleg az olvasható ki, hogy az oxigénfejlődés elsődleges mechanizmusa valószínűleg az adszorpcióhoz kötött AEM (*adsorbate evolution mechanism*, az 5. ábrán balra), amelynek során egy hidroxidion köt be egy aktív fémcentrumhoz, majd újabb hidroxidion vagy vízmolekula kapcsolódása fiziszorbeált hidrogén-peroxid keletkezéséhez vezet. Ez később deszorbeálódik és vízre, valamint oxigénre bomlik. (Bockris megjegyzi, hogy a mechanizmus emlékeztet a hidrogénfejlődés *Heyrovský*-lépésére [31].)

A fent vázolt AEM mechanizmus mellett ugyanakkor – ahogyan az már Bockrisnál felmerült [31], és újabban egyre nagyobb hangsúlyt is kap [21] –, főleg perovszkit típusú katalizátorokon valószínűleg nem elhanyagolható a rácsoxigének szerepe az oxigénfejlődésben (*lattice oxygen mechanism*, LOM, az 5. ábrán jobbra). Ennek lényege [30], hogy a rácsoxigének (pontosabban az oxidionok) szolgálnak OH-gyökök kötőhelyeiként, ezáltal közvetlenül is résztvevőjévé válva az oxigénfejlődésnek. Az OER következtében a felületből kilépő rácsoxigének a víz disszociációjából származó OH^- ionokkal pótlódnak [1].

Hogy az OER folyamata mennyire oszlik meg az AEM és LOM mechanizmusok között, az valószínűleg több tényezőtől is függ [33]: ilyen a felület oxigénvakanciáinak koncentrátsága [33, 34], a felületközeli pH, illetve a felület (gyakran amorf) oxid/hidroxid



6. ábra. Az AEM, a LOM és az ezekkel párhuzamos fémoldódás egyszerre határozhatják meg az OER mechanizmusát. Készült Schmidt és munkatársai ábrájának módosításával [3].

borítottsága is (6. ábra), ahogyan arra *Schmidt* és szerzőtársainak több munkája is rámutatott [1–3]. Ebből az következik, hogy a felületi pH elektrolízis közbeni megváltozásának leírása lényeges előfeltétele lenne a mechanizmusok további vizsgálatának, noha ez a fontos kérdés a szakirodalomban eddig kevés figyelmet kapott.

Dolgozatomban az OER mechanizmusának részletes tisztázására nem vállalkozom, de be fogom mutatni, hogyan lehetséges forgó korongelektrodok használatakor a felületközeli pH kiszámítása és a polarizációs görbék modellezése. A dolgozat eredményei rámutatnak arra, hogy maga az OER folyamata egy egyszerű Erdey-Grúz–Volmer egyenlettel is jól leírható széles potenciál- és pH -tartományon az általam eddig megvizsgált, oxidált arany és platina felületeken.

Hasonló vizsgálatok elvégzésére egyéb katalizátorokkal is szükség lesz; amiből a mechanizmus esetleges változásaira lehet következtetni, az a folyamatparaméterek (k és α) potenciál- és pH -függése, ez utóbbit azonban e dolgozatban nem elemzem.

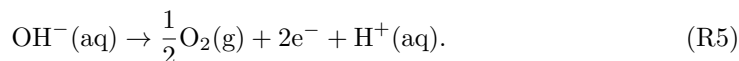
2. Elmélet

Mint azt dolgozatom 1.1. részében már leírtam, az anódos oxigénfejlődés sebessége erős pH -függést mutat. A folyamat a klasszikus értelmezés szerint bázikus közegben – a hidroxidionok oxidációjával – gyorsabban megy végbe, mint semleges vagy savas oldatban, ahol a klasszikus értelmezés szerint a folyamat reaktánsa a vízmolekula. Ennek köszönhetően nem túlságosan lúgos oldatban – vagyis, ahol a felület kémhatása még a jól mérhető áramok tartományán bázikusból semlegesbe majd savasba csap át –, a forgó korongelektrodon mért OER áram-feszültség karakterisztikák a 7. ábrán bemutatott módon lépcsős szerkezetűek, és hasonlítanak a (katódos) hidrogénfejlődés híg savas oldatokban mérhető, szintén lépcsős szerkezetű polarizációs görbéihez [35].

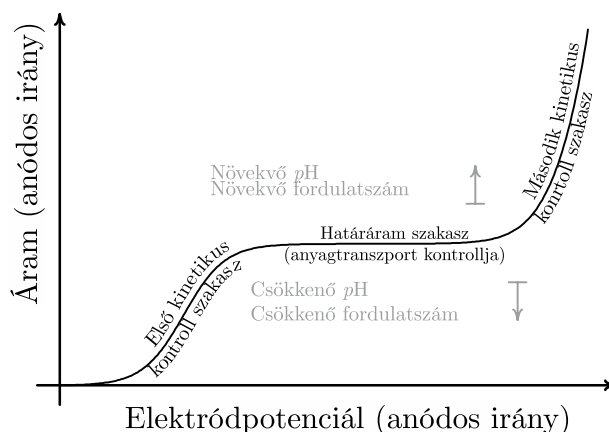
Ezek a görbék két töltésátlépési kontroll szakaszt egy határáram szakasz választ el. Az exponenciális jellegű töltésátlépési kontroll szakaszok közül az elsőt a hidroxidionok, a másodikat a vízmolekulák oxidációjához szokás rendelni [35]: a két szakaszt elválasztó vízszintes plató, azaz a határáram nagysága a hidroxidionok koncentrációjától, illetve az elektród fordulatszámától egyaránt függ.

A katódos hidrogénfejlődés esetére témavezetőim korábban megmutatták [13], hogy a 7. ábrán is látható, lépcsős szerkezetű görbék – szemben az általánosan elfogadott, kétféle elektródreakciót feltételező elgondolásokkal [36] – igen jól leírhatók úgy is, ha kettő helyett csak egy töltésátlépési reakciót feltételezünk; továbbá, a görbéket leíró analitikus formulához eljuthatunk abban az esetben, ha feltételezzük, hogy az oldatbeli H^+ és OH^- -ionok diffúziós együtthatója azonos. A [13]-ban a katódos hidrogénfejlődésre kidolgozott modell fenti alapvetéseit dolgozatomban az anódos oxigénfejlődésre fogom alkalmazni, az itt bemutatott módon. (Dolgozatom következő, 3. fejezetében a modellt mérési eredményekkel is összevetem majd.)

A 7. ábra polarizációs görbéinek kiszámításához alkalmazott *első fontos feltételezésünk*, hogy az OER-t az azt bázikus közegben megadó (R1), illetve savas vagy semleges közegben megadó (R2) egyenletek helyett az alábbi (R5) egyenlettel írjuk le:



Az (R5) reakcióegyenletet (R1) és (R2) egyenletek összeadásával nyertük, de itt jegyzem meg, hogy alkalmazhattunk volna tetszőleges lineáris kombinációt is. Az (R5) reakció



7. ábra. Az oxigénfejlődés nem túlságosan bázikus oldatban forgó korongelektrodokon mérhető polarizációs görbéi, amelyeken két töltésátlépési kontroll szakaszt egy határáram szakasz választ el. Az exponenciális jellegű töltésátlépési kontroll szakaszok közül az elsőt a hidroxidionok, a másodikat a vízmolekulák oxidációjához szokás rendelni [35].

standard potenciáljáról megmutatható, hogy annak értéke

$$E_{\text{R5}}^{\ominus} = E_{\text{R2}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln K_v = 0,8151 \text{ V}, \quad (8)$$

és így az (R5) reakció áramsűrűségét megadó Erdey-Grúz-Volmer egyenlet a

$$j = 2FkK_v^{\alpha/2-1} \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{\text{R2}}^{\ominus}) \right] \left\{ c_{0,\text{OH}^-} \exp \left[\frac{2F}{RT} (E - E_{\text{R2}}^{\ominus}) \right] - \frac{K_v (c^{\ominus})^2}{c_{0,\text{OH}^-}} \right\} \quad (9)$$

alakban lesz felírható. A (9) egyenlettel kapcsolatban a következő megjegyzéseket tesszük:

- A (9) egyenletben szereplő α a konvencionális alakú (4) Erdey-Grúz-Volmer-egyenletnek megfelelően a katód folyamatra vonatkozó töltésátvételi tényezőt jelöli.
- Az oldott oxigén (telítődést hamar elérő) koncentrációját, illetve a víznek mint az (R5) reakció reaktánsának koncentrációját egyaránt konstansnak tekintjük, és ezeket a távolság/idő dimenziójú k reakciósebességi együtthatóba beépítettük.
- $E_{\text{R2}}^{\ominus}$ értékét korábban, az 1.2. fejezetben már megadtuk. Mivel ez az érték a standard hidrogénelektrodhoz viszonyított, a számítások során az E elektródpotenciál értékét szintén a standard hidrogénelektrodhoz kell viszonyítanunk.
- A (9) egyenletben c_{0,OH^-} a hidroxidionok felületközeli (erre utal a 0 index) koncentrációját jelöli.
- Megjegyzendő, hogy az (R5) reakciót nem tartjuk elemi lépésnek, és az ennek áramsűrűségét megadó (9) egyenlet nem ad számot a reakció részletes mechanizmusáról sem (nem veszi figyelembe például a folyamat adszorbeált köztiterméken keresztül történő lejátszódásának lehetőségét).
- A (9) egyenletben megjelenő, korábban, az 1.2. fejezetben megadott értékű K_v víz-ionszorzat dimenziótlan, emiatt jelenik meg a (9) egyenletben a $c^{\ominus} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ értékű standard koncentráció; a reagáló szpécieszek relatív aktivitási tényezőjét egységnyinek tekintjük, így bármely i anyagfajta relatív aktivitása $a_i = c_i/c^{\ominus}$, és így a

$$K_v = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{(c^{\ominus})^2} \quad (10)$$

egyenletet a teljes vizsgált rendszerre (beleértve az elektródfelület közvetlen környezetét is) érvényesnek tekintjük.

A (9) egyenletet akkor tudjuk felhasználni a j áramsűrűség E elektródpotenciál ismeretében történő kiszámítására, ha c_{0,OH^-} (az elektród forgatásának és a kísérletben alkalmazott kellően lassú polarizációnak köszönhetően stacionáriusnak tekinthető) értékét ismerjük. Ennek megismerése úgy válna lehetségessé, ha a (6) egyenletet felírnánk mind a hidroxid-, mind a hidrogénionok transzportjára, majd abban a hidrogénionok koncentrációját a (10) egyenlet alapján a hidroxidionokéval fejeznénk ki. Ez azonban, általános esetben, egy nemlineáris közönséges differenciálegyenlethez vezetne, amelynek analitikus megoldása nincs. Ezt a problémát *Tóbiás Károly* ötlete nyomán [37] úgy küszöbölhetjük ki, ha – modellünk *második fontos közelítéseként* – a hidrogén- és hidroxidionok diffúziós együtthatóit azonosnak tételezzük fel. Ekkor a (6) egyenlet a

$$0 = \mathcal{D} \frac{d^2 \xi}{dz^2} - a_K z^2 \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}} \frac{d\xi}{dz} \quad (11)$$

alakot ölti. Ebben az egyenletben $\mathcal{D}$ jelöli az egységes diffúziós együtthatót, a

$$\xi = c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} \quad (12)$$

előjeles (!) mennyiséget pedig *differenciális aciditásnak* nevezzük. A (11) egyenlet analitikus megoldása

$$\xi(z) = \xi_\infty + (\xi_0 - \xi_\infty) \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{a z^3 \omega^{3/2}}{3 \mathcal{D} \nu^{1/2}}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{3}, 0\right)}, \quad (13)$$

ahol z a távolságot, ξ_0 és ξ_∞ a differenciális aciditás rendre az elektródfelületre és a tömbfázisra jellemző értékeit jelöli, az ún. nemteljes gamma függvényt pedig a következő integrál definiálja:

$$\Gamma(u, v) = \int_v^\infty \tau^{u-1} e^{-\tau} d\tau. \quad (14)$$

Felhasználva, hogy a j áramsűrűség a $\xi(z)$ aciditásprofil $z = 0$ értéknél vett gradien-sével *Fick* első törvényének megfelelően a

$$j = -F \mathcal{D} \left. \frac{d\xi}{dz} \right|_{z=0} \quad (15)$$

összefüggésben áll [17], a j stacionárius áramsűrűség az E elektródpotenciáltól való függését a következő egyenletekkel fejezhetjük ki:

$$j = F \frac{\mathcal{D}}{\delta_N} (\xi_0 - \xi_\infty), \quad (16)$$

ahol

$$\delta_N = \frac{\nu^{1/6} \mathcal{D}^{1/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}, 0\right)}{3^{2/3} a^{1/3} \omega^{1/2}} \quad (17)$$

a Nernst-féle diffúziós rétegvastagság, az elektródpotenciáltól való függés pedig ξ_0 -on keresztül jelenik meg, amely a

$$c_{0, \text{OH}^-} = K_v^{1/2} \frac{\sqrt{(c^\ominus)^2 \Theta(2 - \alpha) \Theta(-\alpha) + \xi_\infty^2 - \xi_\infty}}{\Theta(2 - \alpha)} \quad (18)$$

egyenletből a (10) egyenlet segítségével számítható ki; a (18) egyenletbeli $\Theta(u)$ függvényt pedig a

$$\Theta(u) = 2 K_v^{1/2} \left(1 + 2 k K_v^{-u/2} \frac{\delta_N}{\mathcal{D}} \exp \left[\frac{u F}{R T} (E - E_{\text{R2}}^\ominus) \right] \right) \quad (19)$$

egyenlet definiálja.

A (16)–(19) egyenletek a (10) egyenlettel együtt felhasználhatók a forgó korongelektrodokon erős bázisok híg vizes oldatában mérhető OER polarizációs görbék illesztésére, amint azt a következő, 3. fejezetben be is mutatom. A katalizátorok teljesítményét jellemző j_0 csereáram-sűrűséget az anódos áramsűrűség transzportkontrolltól mentes határesetének (azaz pl. az $\omega \rightarrow \infty$ határértéknek) a kiszámításával kaphatjuk meg. Abban az esetben, ha az egyenletbe behelyettesítjük az egyensúlyi potenciál (1) vagy (2) egyenletekből kiszámított értékét. Ebből

$$j_0 = 2 F k (c^\ominus)^2 K_v^{\alpha/2 - 1/2} 10^{-p \text{H}_\infty (2 - \alpha)} \quad (20)$$

adódik a csereáram-sűrűségre, amely tehát javaslatunk szerint megfelelő benchmarking paramétere a katalizátorok hatékonyságának.

A modell bemeneti paramétereit az 1. táblázat foglalja össze.

Jelölés	Magyarázat	Jellemző érték
k	reakciósebességi együttható	illesztésből meghatározott érték, $10^{-21} \text{ m s}^{-1}$ nagyságrendű
α	(katódos) töltésátlépési tényező	illesztésből meghatározott érték 0 és 2 között
$\mathcal{D}$	(egyesített) diffúziós együttható	illesztésből meghatározott érték, $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű
pH_∞	a tömbfázis pH-ja	kísérletenként változó, ismert (mért) érték, illesztéskor rögzített
f	az RDE fordulatszáma	kísérletenként változó, ismert (mért) érték, illesztéskor rögzített
$E_{\text{R2}}^\ominus$	a víz oxidációjának (R2 reakció) standard potenciálja	1,229 V <i>vs.</i> SHE
ν	kinematikai viszkozitás	$8,917 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
K_v	vízionszorzat	$K_v = 1,005 \cdot 10^{-14}$
T	termodinamikai hőmérséklet	298,15 K
a_K	Kármán-féle konstans	0,51023
R	gázállandó	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
F	<i>Faraday</i> -állandó	$96485,3 \text{ C mol}^{-1}$

1. táblázat. A modell bemeneti paraméterei.

3. Kísérleti eredmények

3.1. A kísérletek körülményei

A mérések a 3. ábrán korábban már bemutatott elektrokémiai cellában történtek. A kísérlethez platina (Metrohm, RDE.PT50.S), illetve arany (Metrohm, RDE.AU.50.S) forgó korongelektrodokat használtunk 5 mm átmérővel; az ebből számított $0,1963 \text{ cm}^2$ geometriai felületet használtam a mért áramok normálására minden olyan esetben, ahol a dolgozatban áram helyett áramsűrűséget adok meg. A polikristályos felületű korongelektrodokat a mérések előtt políroztuk: az aranykorong polírozásához $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ -es, a platinakorongéhoz $1 \text{ }\mu\text{m}$ -es átmérőjű gyémánszemcséket tartalmazó szuszpenziót (Struers) használtunk.

Referenciaelektrodként egy, a munkaelektrodtétől kettős frittel elválasztott, Metrohm típusú $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ elektródot alkalmaztunk, amelynek külső terébe $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ -oldatot töltöttünk. Minden méréshez a munkaelektroddal azonos anyagú lemezeket használtunk segédelektrodként.

A kísérletek során Millipore gyártmányú ioncserélő készülékkel tisztított desztillált vizet használtunk. A méréseket nagy tisztaságú, vízmentes nátrium-perklorátból (Merck) készített $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ -oldatban végeztük, amelynek pH-ját előzetes becslés alapján adagolt mennyiségű, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH törzsoldat (nagy tisztaságú nátrium-hidroxidból a mérés napján frissen készült, Merck) állítottuk be, közvetlenül a cellában. A kémhatás beállításához mágneses keverőt használtunk; ezt azonban a mérések közben nem működtettük, és a hálózati feszültségről is leválasztottuk a zaj csökkentése érdekében. A pH-t (közvetlenül a cellában) Metrohm LL Profitrode DJ WOC típusú kombinált üvegelektroddal, Metrohm 913 pH-mérővel mértük.

Minden, a dolgozatban kvantitatíven értékelt mérés előtt a rendszert nagy tisztaságú argon gázzal (5.0, Linde) telítettük, legalább 30 percen keresztül. A pH beállítása közben és a mérések ideje alatt az Ar gázt az oldat fölé vezettük.

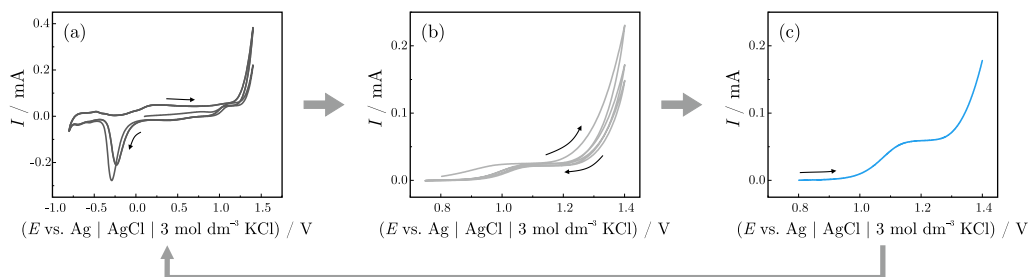
A mérésekhez Metrohm elektródforgató egységet és Metrohm Autolab PGSTAT302N típusú potenciosztátot, illetve az Autolab Nova 2.1 szoftverét használtuk.

3.2. Mért adatok

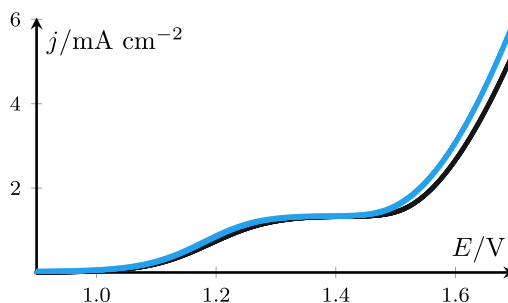
Amint azt dolgozatom 1.3. fejezetében már említettem, az OER-t fémfelületeken (legalábbis, az általam vizsgált platinán és aranyon) nem lehet közvetlenül megfigyelni, hiszen a folyamat nem magán a fémen, hanem annak oxid borította felületén zajlik le. Azokon a túlfeszültségeken, ahol az oxigénfejlődés sebessége már számottevő lehet, a fém már mindenképpen oxidálódott (ld. korábban a 2. ábrát). Éppen ezért az általam végzett mérésekből csak az oxidálódott arany, illetve platina felületek katalitikus tulajdonságaira lehet következtetni; arra viszont, hogy e felületek legalább hasonló mértékben legyenek oxidáltak, igyekeztem törekedni. Ezért a vizsgált elektrodokat a tényleges mérések előtt egy kondicionálási eljárásnak vetettem alá, amit *minden egyes* OER polarizációs görbe felvétele előtt megismételtem.

Az eljárás első lépése ciklikus voltammogramok egy viszonylag széles, a felületi oxid redukcióját is magában foglaló potenciáltartományon történő rögzítése volt. E voltammogramokat (8.a ábra) 200 mV s^{-1} pásztázási sebességgel rögzítettem, a ciklusok számát pedig az határozta meg, hogy a rögzített utolsó és utolsó előtti ciklus között szemmel észrevehető különbség ne legyen. Ezen „elektrokémiai polírozásnak” is nevezhető előkezelésnek az volt a célja, hogy a korábbiakban kialakított felületi oxidot redukáljuk, majd ismét kialakítsuk és újból redukáljuk, egészen addig, amíg a felület állapota már nem változik.

A felület rekonstrukcióját követően további ciklikus voltammogramok felvételére került sor. A pozitív csúcspotenciál itt megfelelt az előbbi, „polírozási” lépésben használatnak, de a negatív csúcspotenciált most úgy állítottuk be, hogy a felületen kialakult



8. ábra. A mérési protokoll lépései (Pt forgó korongelektrod, $pH=10,00$). Széles potenciáltartományon nagy sebességgel (200 mV s^{-1}), 400 min^{-1} fordulatszámon felvett ciklikus voltammogramok (a). Az oxidált felületnek megfelelő potenciáltartományon kisebb, 50 mV s^{-1} sebességgel, 400 min^{-1} fordulatszámon rögzített ciklikus voltammogramok (b). 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, az előző lépésnek megfelelő potenciáltartományon anódos irányba haladva, adott (az ábrán 2500 min^{-1}) fordulatszámon rögzített lineáris pásztázó voltammogram (polarizációs görbe), amely kiértékelésre is került (c).



9. ábra. Platina elektródon $pH=10,97$ oldatban felvett polarizációs görbék. A fekete görbét 10 mV s^{-1} , a kékét 50 mV s^{-1} pásztázási sebességgel mértük 400 min^{-1} fordulatszám mellett.

oxidréteg redukciójára már ne kerüljön sor (8.b ábra). E kondicionálási lépéstől (összesen három ciklus felvételére került sor) azt reméltük, hogy segítségével azonos felületi oxidborítottság alakítható ki a kísérlet következő lépéséhez.

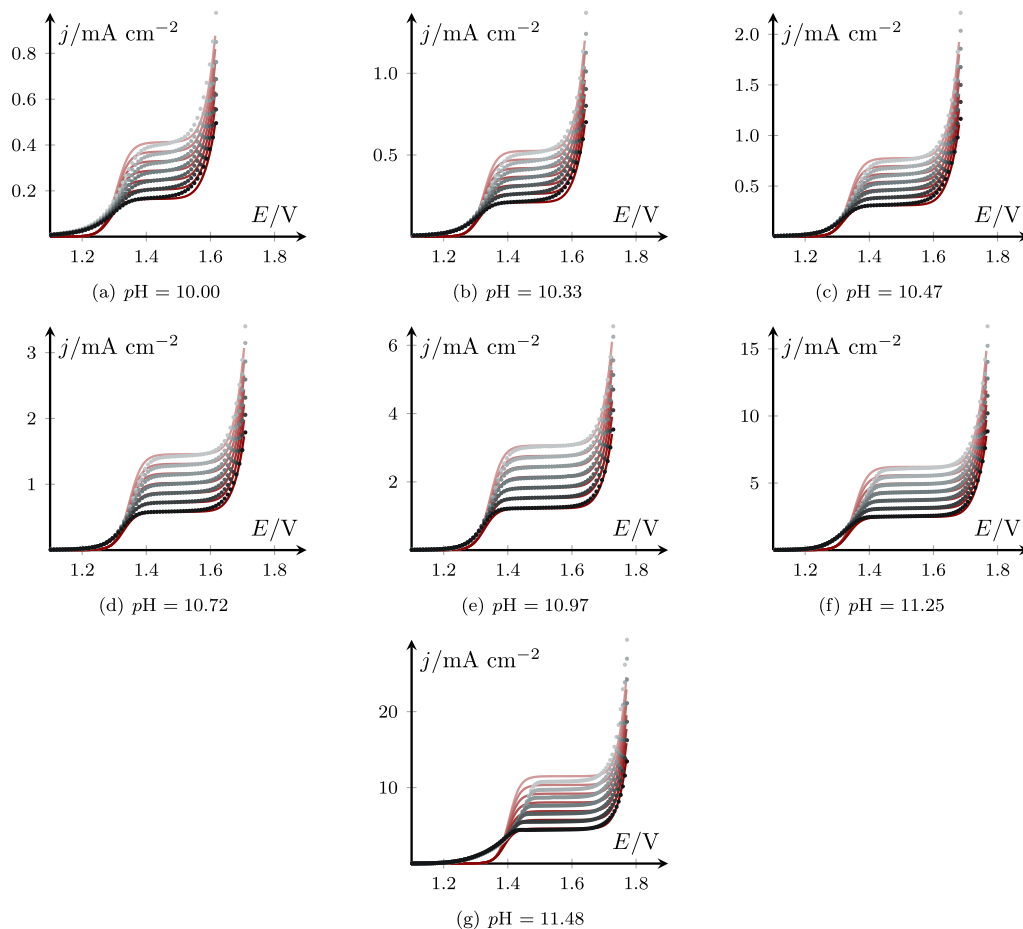
E következő lépés (8.c ábra) a lineáris pásztázó voltammogramok felvétele volt a megfelelő fordulatszámon (alkalmazott értékek: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 és 2500 min^{-1}). A mért polarizációs görbék a 2. fejezetben leírtaknak megfelelően a 7. ábrának megfelelő, lépcsős szerkezetűek, és a fordulatszám négyzetgyökével arányos nagyságú határáramszakaszokat mutatnak.

A görbék felvételére 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel került sor, de a görbéknek ennek ellenére stacionáriusként kezeljük. Ez a feltételezés a 9. ábra szerint elfogadható, hiszen az 50 és a 10 mV s^{-1} pásztázási sebességgel rögzített polarizációs görbék alig különböznek – utóbbi, kisebb polarizációs sebességgel rögzített görbéknél ugyanakkor sokkal határozottabban volt megfigyelhető buborékképződés az elektród felületén, amely a mérési adatok értékelését megnehezítette volna.

A fent leírt módszert követve Au és Pt forgó korong elektródokon hét különböző (enyhén bázikus) közegben, közegenként hét különböző fordulatszámon vettünk fel OER polarizációs görbéket. Az eredményeket a 10. és 11. ábrák foglalják össze.

3.3. A mért adatok értékelése

A 10. és a 11. ábrákon szereplő adatok illesztését a 2. pontban leírt modell alapján végeztük el. Mivel az oldat ellenállása a mért eredményeket a (kompenzálatlan) IR po-

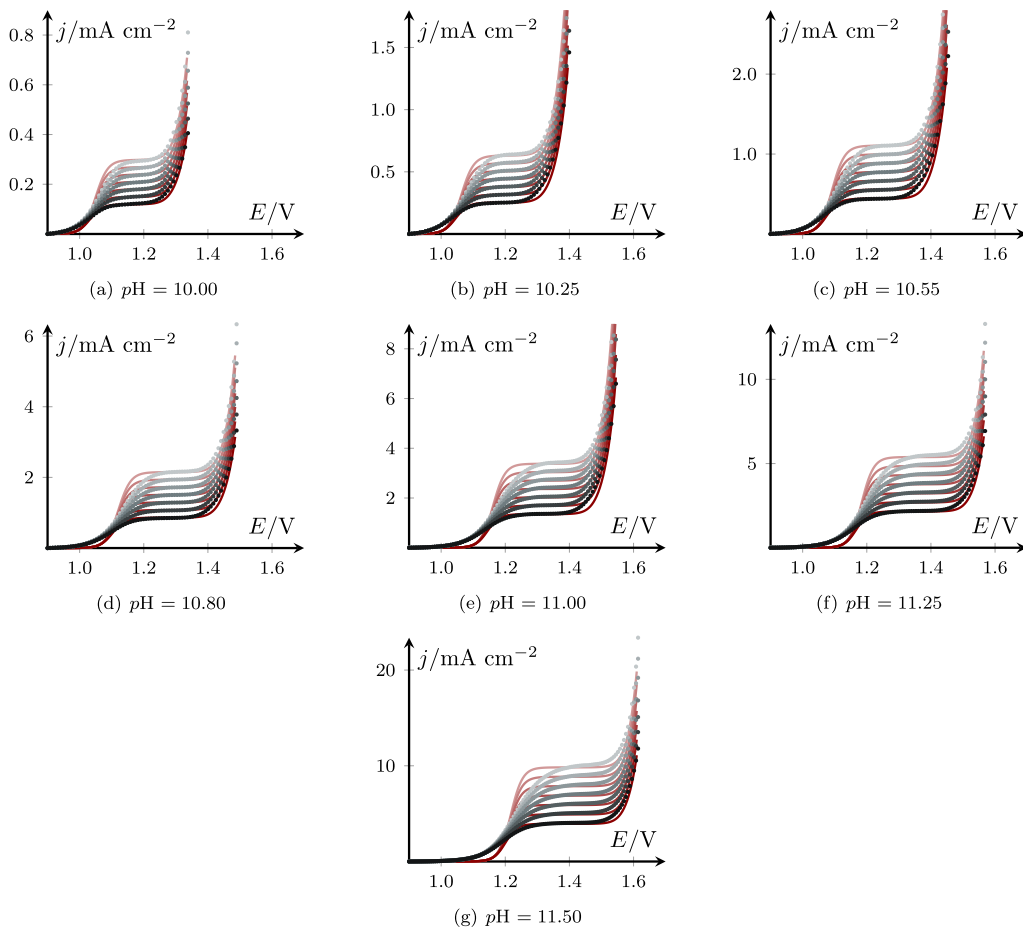


10. ábra. Az OER polarizációs görbéi Au elektródon, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH adagolásával különböző mértékben lúgosított $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 oldatokban, hét különböző fordulatszám (alulról felfelé: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 és 2500 min^{-1}) mérve. A fekete pontok (alul-mintavételezett, IR -korrigált) mérési adatok, a piros vonalak értékenként illesztett görbék. Az illesztések pH értékenként történtek, egy adott panel összes adatát figyelembe véve.

tenciálesés miatt [17] erősen torzította, az adatokat utólagosan IR -korrigálnunk kellett. Ezt úgy tettük meg, hogy az illesztési algoritmus (ld. a dolgozat Függelékét) segítségével nemcsak a modellparamétereket, hanem az oldatellenállás értékét is optimalizáltuk. Az IR -korrekció hatását egy kiválasztott polarizációs görbére a 12. ábrán mutatjuk meg, az oldatellenállás pH -tól való függését (az optimalizációval kapott értékeket) pedig a 2. táblázat mutatja.

Az illesztés során (ld. a Függelékben közölt kódot a mért adatokat alul-mintavételeztük, és a mért potenciálértékeket $0,244 \text{ V}$ -tal pozitív irányba csúsztattuk, hogy azok a mérésekhez használt $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ referenciaelektrod helyett a standard hidrogénelektroddal szemben legyenek értelmezettek. Az illesztések során az R_s oldatellenállás mellett a $\mathcal{D}$, k és α modellparaméterek értékeit variáltuk egy olyan iterációban, ahol a (potenciál függvényében, különböző fordulatszámokon) mért és illesztett áramok eltérésnégyzetének összegét minimalizáltuk.

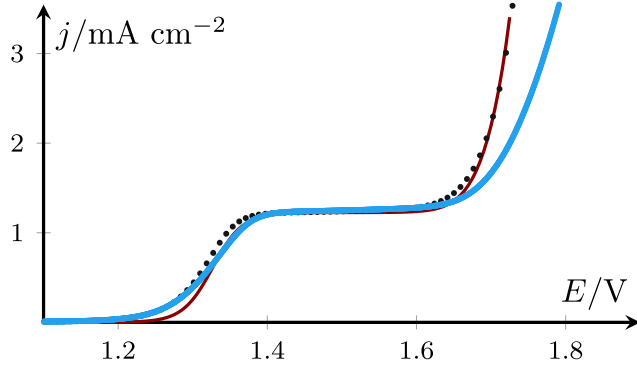
Az illesztés során meghatározott paraméterek értékeit a 3. táblázatban listáztam ki. E táblázat áttekintésével megállapítható, hogy míg a meghatározott diffúziós együtthatók az oldat pH -jával alig változnak, és inkább a hidroxid-, mint a hidrogénionokéra jellemző értékeket vesznek fel [15], addig az α töltésátlépési tényező, és különösen a k reakciósebességi együttható értéke az oldat tömbi pH -jával erősen csökken; k esetében ez



11. ábra. Az OER polarizációs görbéi Pt elektródon, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH adagolásával különböző mértékben lúgosított $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO₄ oldatokban, hét különböző fordulatszám (alulról felfelé: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 és 2500 min^{-1}) mérve. A fekete pontok (alul-mintavételezett, *IR*-korrigált) mérési adatok, a piros vonalak értékenként illesztett görbék. Az illesztések pH értékenként történtek, egy adott panel összes adatát figyelembe véve.

a csökkenés több nagyságrendnyi. Talán elhamarkodott lenne, és mindenképpen további méréseket igényelne e trendből az OER lehetséges mechanizmusára következtetni (míg kisebb pH-kon a LOM, addig nagyobb pH értékek mellett inkább az AEM lehet sebességmeghatározó), eredményeinkről annyi mégis kijelenthető, hogy azok összhangban állnak más szerzők, elsősorban *Weber* újabb közléseivel [10].

Annak érdekében, hogy bemutassam, az e dolgozatban leírt elméleti modell és mérési protokoll miként lehet alkalmas elektródfelületek katalitikus aktivitásának benchmarkingjára, kiszámítottam a 3. táblázat töltéslépést leíró paramétereinek alkalmazásával az elektródokat jellemző j_0 csereáram-sűrűségeket is a (20) egyenlet alkalmazásával, majd ezeket a pH függvényében ábrázoltam a 13. ábrán. Erről az ábráról leolvasható, hogy az arany „katalitikus teljesítménye” – a várakozásoknak megfelelően [38] kb. három nagyságrenddel múlja alul a platináét.



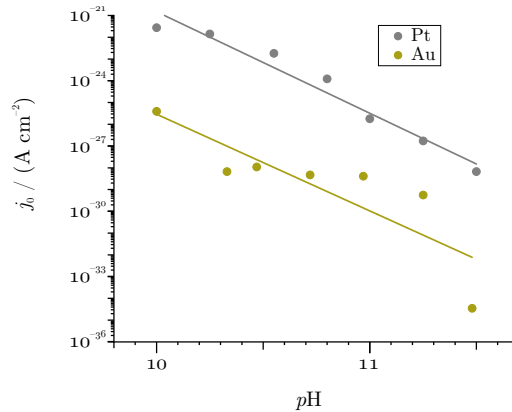
Pt		Au	
pH	$\frac{R}{\Omega \text{ cm}^2}$	pH	$\frac{R}{\Omega \text{ cm}^2}$
10,00	40,1	10,00	14,1
10,25	22,0	10,33	20,4
10,55	17,3	10,47	15,7
10,80	13,4	10,72	12,6
11,0	12,6	10,97	11,8
11,25	11,8	11,25	9,42
11,50	11,0	11,48	9,42

12. ábra. Az IR -korrekció hatása a mért adatokra a 2. táblázat kékkel jelölt sorára vonatkozó mérésnél (fordulatszám: 400 min^{-1}). Kék vonal jelzi a mérésből közvetlenül kapott, pontok az IR -korrigált és alul-mintavételezett adatokat, piros vonal az illesztett görbét.

2. táblázat. Az optimalizációval meghatározott oldatellenállások különböző pH értékeknél, a két különböző fémre vonatkozó mérésnél.

Au				Pt			
pH	$10^{-5} \frac{D}{\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\lg \left(\frac{k}{\text{m s}^{-1}} \right)$	α	pH	$10^{-5} \frac{D}{\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\lg \left(\frac{k}{\text{m s}^{-1}} \right)$	α
10,00	8,291	-18,99	0,7698	10,00	5,093	-14,78	0,6457
10,33	3,807	-20,99	0,6592	10,25	6,620	-14,81	0,6690
10,47	4,219	-20,73	0,6998	10,55	5,450	-15,36	0,6864
10,72	4,577	-20,80	0,7077	10,80	6,227	-16,13	0,6684
10,97	5,895	-20,57	0,7161	11,00	6,147	-17,52	0,6222
11,25	6,455	-20,99	0,6978	11,25	5,221	-18,16	0,6152
11,48	7,364	-24,97	0,4893	11,50	5,433	-19,13	0,5957
Konf. int., 95%	$5,8 \pm 1,6$	$-21,2 \pm 1,7$	$0,677 \pm 0,082$		$5,74 \pm 0,54$	$-16,5 \pm 1,6$	$0,643 \pm 0,031$

3. táblázat. A 10. és 11. ábrákon bemutatott illesztésekkel meghatározott modellparaméterek, illetve azok 95%-os megbízhatósági szintre vonatkozó konfidenciaintervallumai.



13. ábra. Az egyes pH -kra jellemző csereáram-sűrűségek a 3. táblázat értékeiből a (20) egyenletből számítva aranyra és platínára, illetve a konfidenciaintervallumokból számolható görbék.

4. Összefoglalás

Dolgozatomban az elektrokémiai oxigénfejlődéssel foglalkoztam; e folyamat komoly technológiai jelentőséggel bír mint a legtöbb vizes közegű elektrolízis anódreakciója. Tudományos diákköri munkám során az anódos oxigénfejlődést erős bázisok híg vizes oldataiban, arany és platina forgó korongelektrodokon vizsgáltam meg. Mivel a vonatkozó irodalom áttekintése során arra a következtetésre jutottunk, hogy a reakció tényleges szintere nem maga a fém, hanem az oxidált állapotú fémfelület, témavezetőimmel módszert dolgoztunk ki e fémfelületek megfelelő állapotban történő reprodukálására, ami megbízható mérési eredményekhez segített hozzá.

Az általam vizsgált elektrodokon mért polarizációs görbék jellemzően lépcsős szerkezetűek, amit a szakirodalom általában úgy magyaráz meg, hogy egy kisebb túlfeszültséggel végbemenő lépést (amely a hidroxidionok határáramban végződő oxidációja) egy nagyobb túlfeszültségű lépés, a vízmolekulák közvetlen oxidációja követ.

Témavezetőim egy korábbi, a katódos hidrogénfejlődésre vonatkozó modelljének átdolgozásával megmutattuk ugyanakkor, hogy a polarizációs görbék a gyakorlatban egyetlen reakcióegyenlettel is leírhatók, és e kételektronos lépésre, az Erdey-Grúz-Volmer-egyenlet jó közelítéssel érvényesnek tekinthető.

A forgó korongelektrodokon mérhető polarizációs görbéknek analitikus formájú leírása is lehetséges, ha feltételezzük, hogy a hidrogén- és hidroxidionok azonos oldatbeli diffúziós együtthatóval jellemezhetők. Dolgozatom nemcsak a modell levezetését tartalmazza, de Függelékében egy, a mérési adatok illesztéséhez írt kódot is közöl).

A különböző pH és fordulatszám beállítások mellett oxidált Au és Pt felületeken mért görbéket sikerült megillesztenem mindössze három modellparaméter (az α töltésátlépési tényező, a k reakciósebességi együttható és a $\mathcal{D}$ egyesített diffúziós együttható) változtatásával. E paraméterek közül az előbbi kettő csak a felületre jellemző, és kombinálható egy (pH -függő) csereáram-sűrűséggé. Ez a mennyiség a katalizátorok jóságát leíró, és a transzportthatásoktól mentes benchmarking paraméternek tekinthető, amit a jövőben felhasználhatunk katalizátorok összehasonlítására és esetleges méretnövelhetőségi becslések megtételére is.

Tudományos diákköri munkámat a továbbiakban más rendszerek (így pl. oxidált irídium és nikkel felületek) vizsgálatára is ki kívánom terjeszteni.

Irodalomjegyzék

- [1] Fabbri, E.; Schmidt, Th. J. Oxygen evolution reaction—The enigma in water electrolysis. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9765–9774.
- [2] Fabbri, E.; Haberer, A.; Waltar, K.; Kötz, R.; Schmidt, Th. J. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3800–3821.
- [3] Binninger, T.; Mohamed, R.; Waltar, K.; Fabbri, E.; Levecque, P.; Kötz, R.; Schmidt, Th. J. Thermodynamic explanation of the universal correlation between oxygen evolution activity and corrosion of oxide catalysts. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12167.
- [4] Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy)hydroxides: Activity trends and design principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7549–7558.
- [5] Murphy, E.; Liu, Y.; Matanovic, I.; Rüsch, M.; Huang, Y.; Ly, A.; Guo, S.; Zang, W.; Yan, X.; Martini, A.; Timoshenko, J.; Roldán Cuenya, B.; Zhenyuk, I. V.; Pan, X.; Spörker, E. D.; Atanassov, P. Elucidating electrochemical nitrate and nitrite reduction over atomically-dispersed transition metal sites. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4554.
- [6] Vass, A.; Kormányos, A.; Kószó, Z.; Endrődi, B.; Jánáky, Cs. Anode catalysts in CO₂ electrolysis: Challenges and untapped opportunities. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1037–1051.
- [7] Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, N.J., 2006.
- [8] Schröder, J.; Mints, V. A.; Bornet, A.; Berner, E.; Fathi Tovini, M.; Quinson, J.; Wiberg, G. K. H.; Bizzotto, F.; El-Sayed, H. A.; Arenz, M. The gas diffusion electrode setup as straightforward testing device for proton exchange membrane water electrolyzer catalysts. *JACS Au* **2021**, *1*, 247–251.
- [9] Akbar, S.; Anwar, A.; Noon, M. Z.; Elliott, J. M.; Squires, A. M. Platinum as an electrocatalyst: effect of morphological aspects of Pt/Pt-based materials. *Mater. Sci. Tech.* **2018**, *35*, 1–11.
- [10] Fornaciari, J. C.; Weng, L.-C.; Alia, S. M.; Zhan, C.; Pham, T. A.; Bell, A. T.; Ogitsu, T.; Danilovic, N.; Weber, A. Z. Mechanistic understanding of pH effects on the oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta* **2022**, *405*, 139810.
- [11] McCrory, C. C. L.; Jung, S.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, Th. F. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357.
- [12] Veszteg, S. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018; pp 421–444.
- [13] Gálvez-Vázquez, M. d. J.; Grozovski, V.; Kovács, N.; Broekmann, P.; Veszteg, S. Full model for the two-step polarization curves of hydrogen evolution, measured on RDEs in dilute acid solutions. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3988–4000.
- [14] Coffey, P. Chemical free energies and the third law of thermodynamics. *Hist. Stud. Phys. Biol. Sci.* **2006**, *36*, 365–396.

- [15] Rumble, J. R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 104th ed.; CRC Press: Boca Raton FL, 2023.
- [16] Láng, G.; Horányi, G. Some interesting aspects of the catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate ions. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *552*, 197–211.
- [17] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- [18] Pajkossy, T.; Vesztergom, S. Analysis of voltammograms of quasi-reversible redox systems: Transformation to potential program invariant form. *Electrochim. Acta* **2019**, *297*, 1121–1129.
- [19] von Kármán, Th. Über laminare und turbulente Reibung. *Z. Angew. Math. Mech.* **1921**, *1*, 233–252.
- [20] Ooka, H.; Huang, J.; Exner, K. S. The Sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. *Frontiers in Energy Research* **2021**, *9*, 654460.
- [21] Pan, Y.; Xu, X.; Zhong, Y.; Ge, L.; Chen, Y.; Veder, J.-P. M.; Guan, D.; O’Hayre, R.; Li, M.; Wang, G.; Wang, H.; Zhou, W.; Shao, Z. Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2002.
- [22] Wu, H.; Wang, Y.; Shi, Z.; Wang, X.; Yang, J.; Xiao, M.; Ge, J.; Xing, W.; Liu, C. Recent developments of iridium-based catalysts for the oxygen evolution reaction in acidic water electrolysis. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 13170–13189.
- [23] Rossmeisl, J.; Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Kroes, G.-J.; Nørskov, J. Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *607*, 83–89.
- [24] Reier, T.; Nong, H. N.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Strasser, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments – Reaction mechanisms and catalysts. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *7*.
- [25] Jamesh, M.-I.; Harb, M. Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting – A review. *J. Energy Chem.* **2021**, *56*, 299–342.
- [26] Li, Y.; Li, F.-M.; Meng, X.-Y.; Li, S.-N.; Zeng, J.-H.; Chen, Y. Ultrathin Co₃O₄ nanomeshes for the oxygen evolution reaction. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1913–1920.
- [27] Sakthivel, M.; Bhandari, S.; Drillet, J.-F. On activity and stability of rhombohedral LaNiO₃ catalyst towards ORR and OER in alkaline electrolyte. *ECS Electrochem. Lett.* **2015**, *4*, A56–A58.
- [28] Mefford, J. T.; Rong, X.; Abakumov, A. M.; Hardin, W. G.; Dai, S.; Kolpak, A. M.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Water electrolysis on La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite electrocatalysts. *Nat. Commun.* **2016**,
- [29] Tahini, H. A.; Tan, X.; Schwingenschlögl, U.; Smith, S. C. Formation and migration of oxygen vacancies in SrCoO₃ and their effect on oxygen evolution reactions. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5565–5570.
- [30] Damjanovic, A.; Jovanovic, B. Anodic oxide films as barriers to charge transfer in O₂ evolution at Pt in acid solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 374–381.
- [31] Bockris, J. O.; Otagawa, T. Mechanism of oxygen evolution on perovskites. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2960–2971.

- [32] Wohlfahrt-Mehrens, M.; Heitbaum, J. Oxygen evolution on Ru and RuO₂ electrodes studied using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *237*, 251–260.
- [33] Grimaud, A.; Diaz-Morales, O.; Han, B.; Hong, W. T.; Lee, Y.-L.; Giordano, L.; Stoerzinger, K. A.; Koper, M. T. M.; Shao-Horn, Y. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 457–465.
- [34] Kang, T.; Kim, J. Optimal cobalt-based catalyst containing high-ratio of oxygen vacancy synthesized from metal-organic-framework (MOF) for oxygen evolution reaction (OER) enhancement. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *560*, 150035.
- [35] Wiberg, G. K. H.; Arenz, M. On the influence of hydronium and hydroxide ion diffusion on the hydrogen and oxygen evolution reactions in aqueous media. *Electrochim. Acta* **2015**, *159*, 66–70.
- [36] Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 300–306.
- [37] Hessami, S.; Tobias, C. W. In-situ measurement of interfacial pH using a rotating ring-disk electrode. *AIChE J.* **1993**, *39*, 149–162.
- [38] Rüetschi, P.; Delahay, P. Influence of electrode material on oxygen overvoltage: A theoretical analysis. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 556–560.

Függelék

A következő oldalak az erős bázisok híg vizes oldataiban mérhető OER polarizációs görbék illesztésére (numerikus paraméterbecslésre) Wolfram Research Mathematica 12.0-ban kidolgozott algoritmust (programkódot) mutatják.

In[7]:=

```
(*THIS IS AN INITIALIZATION CELL. MAKE
SURE IT IS RUN BEFORE EVALUATING ANY OTHER CELLS.*)
(*These are global parameters:*)
F = 96485.3 (*C mol-1 *);
Rgas = 8.314 (*J mol-1 K-1 *);
cps = 1. (*mol dm-3 *);
Karman = 0.51023;
```

```
(*These are the default model parameters. The
manual fitting session starts with these values:*)
```

GlobalParTable =

"Symbol"	"Meaning"	"Unit"	"Default value"	"Minimum value"	"Maximum value"	"Step size"	"Fit by Default"
"pH _∞ "	"Bulk pH"	" "	11	7	14	0.01	0
"D"	"Diffusion coeff."	" (10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹) "	4.8	1	15	0.05	1
"lgk"	"Reaction rate coeff."	" (m s ⁻¹) "	-17	-25	-1	0.1	1
"α"	"Charge transfer coeff."	" "	0.5	0.001	1.999	0.001	1
"Est"	"St. pot. of H ₂ O oxidation"	"V vs. SHE"	1.229	-10	10	0.001	0
"Eref"	"Ref. electrode pot."	"V vs. SHE"	0.244	-10	10	0.001	0
"Rs"	"Sol. resistance"	" (Ohm cm ²) "	18.5384	0	250	1	1
"pK _w "	"Autoprotolysis constant"	" "	13.9918	8	16	0.01	0
"T"	"Temperature"	"°C"	25	0	100	0.1	0
"ν"	"Kin. viscosity"	"cSt"	0.8917	0.5	5	0.1	0

```
(*This is the model definition. Note that the spatial coordinate is in dm:*)
```

$$j[\text{pH}_\infty, D, \lg k, \alpha, E_{\text{st}}, E_{\text{ref}}, R_s, \text{pK}_w, T, \nu][\text{rpm}, E] = \left(\begin{aligned} &\xi_\infty = \text{cps} 10^{-\text{pH}_\infty} - \frac{10^{-\text{pK}_w} \text{cps}}{10^{-\text{pH}_\infty}}; \\ &\delta N = \frac{(10^{-4} \nu)^{1/6} (10^{-7} D)^{1/3} \text{Gamma}\left[\frac{1}{3}\right]}{3^{2/3} \text{Karman}^{1/3} \left(\frac{\text{rpm}}{60} 2 \pi\right)^{1/2}}; \\ &\theta[\alpha_{\text{var}}] = 2 \times 10^{\frac{-\text{pK}_w}{2}} \left(1 + 2 \times 10^{\lg k + 1} \frac{\delta N}{(10^{-7} D)} \left(10^{\frac{\text{pK}_w \alpha_{\text{var}}}{2}} \right) e^{\frac{F \alpha_{\text{var}}}{R_{\text{gas}} (T + 273.15)}} (E + E_{\text{ref}} - E_{\text{st}}) \right); \\ &c_{\text{OH}0} = 10^{\frac{-\text{pK}_w}{2}} \frac{\left(\sqrt{\text{cps}^2 \theta[2 - \alpha] \times \theta[-\alpha] + \xi_\infty^2} - \xi_\infty \right)}{\theta[2 - \alpha]}; \\ &\xi_0 = \frac{10^{-\text{pK}_w} \text{cps}^2}{c_{\text{OH}0}} - c_{\text{OH}0}; \\ &\frac{F (10^{-7} D) (\xi_0 - \xi_\infty)}{100 \delta N} \end{aligned} \right);$$

This loads the measured dataset and plots it without any manipulation

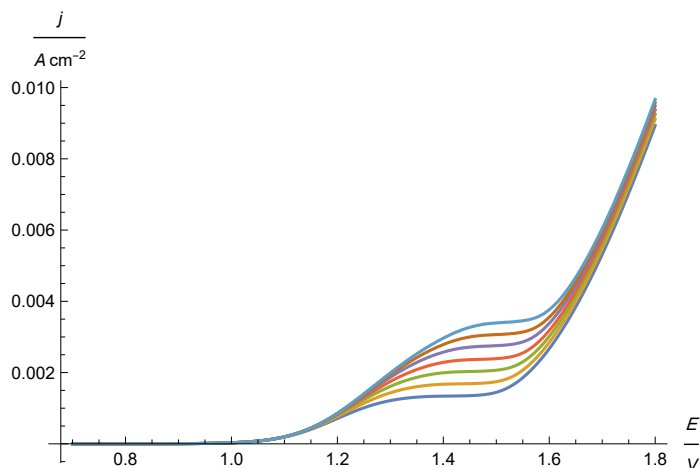
```
In[14]:= (*ALL txt files in the same directory with this notebook file are to be read.*)
(*Edit the following three rows if needed:*)
area =  $\left(\frac{0.5}{2}\right)^2 \pi (*\text{cm}^2*)$ ; (*Surface area of the electrode.*)
Ecol = 2; (*Index of the column with E values*)
Icol = 3; (*Index of the column with I values*)
rpmcol = 4; (*Index of the column with the rotation rate in the 1st row*)

measuredRPMs = {};
measuredLSVs = {};

filestoread = FileNames["*.txt", NotebookDirectory[]];
measuredRPMs = 1000 Drop[Import[#, "Table"], 1][[1, rpmcol]] & /@ filestoread;
sortedfilenamesandrpms = SortBy[Transpose[{measuredRPMs, filestoread}], First];
measuredRPMs = sortedfilenamesandrpms[[All, 1]];
filestoread = sortedfilenamesandrpms[[All, 2]];
For[i = 1, i ≤ Length[filestoread], i++,
  readdata = Drop[Import[filestoread[[i]], "Table"], 1];
  AppendTo[measuredLSVs, Transpose[{readdata[[All, Ecol]], readdata[[All, Icol]] / area}]]
]

ListLinePlot[measuredLSVs, AxesLabel → { $\frac{E}{V}$ ,  $\frac{j}{A\text{ cm}^{-2}}$ }, PlotRange → All]
```

Out[26]=



Here we fit the model to the processed LSV data

```
In[27]:= startpot = 0.9(*V*); (*the start potential of the fitted interval*)
endpot = 1.79(*V*); (*the end potential of the fitted interval*)
ΔE = 0.01; (*resolution*)

processedLSVs = {};
```

```

For[i = 1, i ≤ Length[measuredLSVs], i++,
  AppendTo[processedLSVs, Table[
    {E, Interpolation[MovingAverage[measuredLSVs[[i]], 9], InterpolationOrder → 3][E]},
    {E, Min[{startpot, endpot}], Max[{startpot, endpot}], ΔE}]
  ]]
processedLSVs[[All, All, 2]] = #[[All, 2]] - Min[#[[All, 2]]] & /@ processedLSVs;

Clear /@ AllParNames;
Clear /@ AllFitCtrlNames;
GlobParTab = Drop[GlobalParTable, 1];
AllParNames = GlobParTab[[All, 1]];
AllFitCtrlNames = StringJoin[#, "Fit"] & /@ AllParNames;
AllParLabels = GlobParTab[[All, 2]];
AllParUnits = GlobParTab[[All, 3]];
AllParDefaults = GlobParTab[[All, 4]];
AllParMins = GlobParTab[[All, 5]];
AllParMaxs = GlobParTab[[All, 6]];
AllParSteps = GlobParTab[[All, 7]];
AllParFitByDef = GlobParTab[[All, 8]];
For[i = 1, i ≤ Length[AllParNames], i++,
  AllParLabels[[i]] = StringJoin[AllParLabels[[i]], " (", ToString[AllParNames[[i]]]];
  If[AllParUnits[[i]] == "",
    AllParLabels[[i]] = StringJoin[AllParLabels[[i]], ")"],
    AllParLabels[[i]] = StringJoin[AllParLabels[[i]], " / ", AllParUnits[[i], ")"]
  ]];

ManipulateParCtrlColumn = {};
For[i = 1, i ≤ Length[AllParNames], i++, AppendTo[ManipulateParCtrlColumn,
  {{ToExpression[AllParNames[[i]], AllParDefaults[[i]], AllParLabels[[i]],
    AllParMins[[i]], AllParMaxs[[i]], AllParSteps[[i]], ControlType → Manipulator,
    ImageSize → Tiny, Appearance → {"Labeled", "Closed", Tiny},
    AppearanceElements → {"StepLeftButton", "StepRightButton"}}}}];
ManipulateParCtrlColumn = Dynamic /@ Control /@ ManipulateParCtrlColumn;

ManipulateFitCtrlColumn = {};
For[i = 1, i ≤ Length[AllParNames], i++, AppendTo[ManipulateFitCtrlColumn,
  {{ToExpression[AllFitCtrlNames[[i]], AllParFitByDef[[i]], ""], {0, 1}}}}];
ManipulateFitCtrlColumn = Dynamic /@ Control /@ ManipulateFitCtrlColumn;

reset = False;
exportdata = False;
undo = False;
dofit = False;
undolist = AllParDefaults;
AllParSyms = AllParNames;

DynamicModule[{sss}, Manipulate[
  If[exportdata,
    Export[StringJoin[NotebookDirectory[], "measured.out"],
      Prepend[Transpose[Prepend[IRcLSVs[[All, All, 2]], IRcLSVs[[1, All, 1]]],

```

```

Prepend[StringJoin["j", StringDrop[ToString[#], -1], "rpm / (A cm-2)"] & /@
  measuredRPMs, "E/V"]], "Table"];
Export[StringJoin[NotebookDirectory[], "modelled.out"],
  Prepend[Transpose[Prepend[moddata[[All, All, 2]], moddata[[1, All, 1]]],
    Prepend[StringJoin["j", StringDrop[ToString[#], -1], "rpm / (A cm-2)"] & /@
      measuredRPMs, "E/V"]], "Table"];
Export[StringJoin[NotebookDirectory[], "parameters.out"],
  StringJoin[StringJoin /@ Transpose[{StringJoin[ToString[#], "="] & /@ AllParNames,
    ToString /@ (Symbol /@ AllParNames), StringJoin[" ",
      ToString[#, FormatType -> InputForm], "\n"] & /@ (AllParUnits) }]], "Table"];
];
If[reset,
  Clear /@ AllParNames;
  For[i = 1, i <= Length[AllParNames], i++,
    Set[Evaluate[Symbol[AllParNames[[i]]], AllParDefaults[[i]]];
  reset = False];
If[undo,
  Clear /@ AllParNames;
  For[i = 1, i <= Length[AllParNames],
    i++, Set[Evaluate[Symbol[AllParNames[[i]]], undolist[[i]]];
  undo = False];
If[dofit,
  dofit = False;
  undolist = ToExpression /@ AllParNames;
  FitParNames = {};
  FitParVals = {};
  FixParNames = {};
  FixParVals = {};
  FullParList = {};
  For[i = 1, i <= Length[AllParNames], i++,
    If[ToExpression[AllFitCtrlNames[[i]]] == 1,
      AppendTo[FitParVals, ToExpression[AllParNames[[i]]];
      AppendTo[FitParNames, StringJoin[AllParNames[[i]], "fitpar"]];
      AppendTo[FullParList, Symbol[StringJoin[AllParNames[[i]], "fitpar"]];
      AppendTo[FixParVals, ToExpression[AllParNames[[i]]];
      AppendTo[FixParNames, AllParNames[[i]]];
      AppendTo[FullParList, Symbol[AllParNames[[i]]];
    ];
  ];
  If[MemberQ[FitParNames, "Rsfitpar"], Rsactual = Rsfitpar, Rsactual = Rs];
  fitres = Quiet[FindMinimum[
    Total[(Re[(j @@ FullParList) @@ # & /@ Transpose[{Flatten[(measuredRPMs +
      0 processedLSVs) [[All, All, 1]], Flatten[processedLSVs[[
        All, All, 1] - Rsactual processedLSVs[[All, All, 2]]]]] -
      Flatten[processedLSVs[[All, All, 2]]])^2],
    Transpose[{Symbol /@ FitParNames, Evaluate[FitParVals]}],
    Method -> {"Newton", "StepControl" -> "LineSearch"}]];
  If[Length[fitres[[2, All]]] == Length[FitParNames],
    idx = 1;
    newParVals = {};
    For[i = 1, i <= Length[AllParNames], i++, If[ToExpression[AllFitCtrlNames[[i]]] == 1,

```

```

AppendTo[newParVals, Last[fitres[[2, idx]]]; idx++;
AppendTo[newParVals, Symbol[AllParNames[[i]]]];
Clear /@ AllParNames;
For[i = 1, i ≤ Length[AllParNames],
  i++, Set[Evaluate[Symbol[AllParNames[[i]]], newParVals[[i]]];
];
];

IRcLSVs = processedLSVs;
IRcLSVs[[All, All, 1]] = IRcLSVs[[All, All, 1]] - Rs IRcLSVs[[All, All, 2]];
IRcResampStartE = Max[Min /@ IRcLSVs[[All, All, 1]]];
IRcResampEndE = Min[Max /@ IRcLSVs[[All, All, 1]]];
IRcResampES = Table[measLSVecxportE, {measLSVecxportE,
  IRcResampStartE, IRcResampEndE,  $\frac{\text{IRcResampEndE} - \text{IRcResampStartE}}{\text{Length}[\text{IRcLSVs}[[1, \text{All}]]] - 1}$  }];
IRcLSVs[[All, All, 2]] =
  (Interpolation[#, InterpolationOrder → 3] /@ IRcResampES) & /@ IRcLSVs;
IRcLSVs[[All, All, 1]] = IRcResampES;
IRcLSVsplot = ListPlot[IRcLSVs, PlotRange → All];
moddata = Table[{Evals, Apply[j, Symbol /@ AllParNames][#, Evals]},
  {Evals, Min[IRcLSVs[[All, All, 1]]], Max[IRcLSVs[[All, All, 1]]], 0.005}] & /@
  measuredRPMs;
modplot =
  ListLinePlot[moddata, AxesLabel → { $\frac{E}{V}$ ,  $\frac{j}{A \text{ cm}^{-2}}$ }, PlotStyle → Thickness[0.002]];
Show[modplot, IRcLSVsplot, PlotRange → {0, Max[processedLSVs[[All, All, 2]]]}],

Row[{Dynamic[Button["Export", exportdata = True]],
  Dynamic[Button["Default", reset = True]], Dynamic[Button["Undo", undo = True]],
  Dynamic[Button["Fit", dofit = True]]}, Alignment → Right],
Grid[
  Transpose[{ManipulateParCtrlColumn, ManipulateFitCtrlColumn}], Alignment → Right],
ControlPlacement → Left, ControlAlignment → Right,
AppearanceElements → None, TrackedSymbols → All]]

```

Out[58]=

