

Kapdos Ádám:

A katódos hidrogénfejlődés vizsgálata kronopotenciometriával kombinált dinamikus elektrokémiai impedancia-spektroszkópiás mérésekkel

Tudományos Diákköri Dolgozat

Témavezető:

Dr. Vesztergom Soma
egyetemi adjunktus

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék



ELTE

EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

Készült a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-2-II-ELTE-26 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: 2024. január 5.



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

© 2024 Kapdos Ádám
Minden jog fenntartva!

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	6
2	Célkitűzés	9
3	A kutatás irodalmi háttere	10
1	Az elektrokémiai reakciók sebessége	10
1.1	Elemi reakciók	10
1.2	Összetett reakciók	12
2	A hidrogénfejlődés kinetikája arany elektródon	14
2.1	A hidrogénfejlődés látszólagos kinetikai paraméterei	14
2.2	A hidrogénfejlődés sebességének pH függése	19
2.3	A hidrogénfejlődés mechanizmusa arany elektródon	22
4	A hidrogénfejlődés vizsgálata	24
1	Kronopotenciometriás kísérletek	24
1.1	A kronopotenciometriás mérések menete	24
1.2	A kronopotenciogramok szerkezete	25
1.3	A kis áramú kronopotenciogramok kinetikai modellje	27
1.4	Az anyagtranszport és a hidrogénion-redukció vizsgálata szabad arany felületen kis áramú kronopotenciometriával	29
1.5	Kinetikai paraméterek meghatározása nagy áramú kronopotenciogramok lúgos felülethez tartozó szakaszaiból	33
2	Dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópia	36
2.1	A dEIS mérések alapjai	36
2.2	A mérés menete	38
2.3	A szabad arany felület meghatározása	39
2.4	A töltésátlépési ellenállás elemzése	43
2.5	A mechanizmusváltás igazolása változó töltésátlépési tényezőknél	46
2.6	A kettősréteg-kapacitás elemzése	47
2.7	A vízredukció töltésátlépési tényezőjének időfüggése	48
3	A hidrogénfejlődés modellje arany elektródon	54
3.1	A hidrogénfejlődés relaxációsidő-függésének modellezése	55
3.2	A CP-dEIS mérések alkalmazása a hidrogénfejlődés paramétereinek meghatározására	57
5	Összefoglalás	68
1	Köszönetnyilvánítás	69
6	Irodalom	70

1 Bevezetés

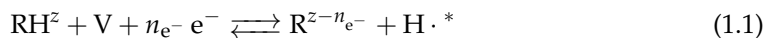
A hidrogén gáz a jövőben valószínűleg központi szerepet fog betölteni a környezetbarát vegyiparban, az energiatárolásban és a közlekedésben. A megújuló energiát alkalmazó elektrolízissel előállított hidrogén, vagyis a *zöld* hidrogén felhasználható alapvető vegyipari alapanyagok, például szénhidrogének és ammónia fenntartható előállítására. A *zöld* hidrogén előállításán, majd oxidációján keresztül a megújuló energiaforrásokból kinyert többletenergia tárolható, illetve visszanyerhető [1]. A *zöld* hidrogén ráadásul járművek üzemanyagaként is nagyon ígéretes [2]. Az elektromos autókban jelenleg elterjedten alkalmazott lítium alapú akkumulátorok előállítása és a lítium bányászata jelentős környezetszennyezéssel jár. Az elektromos autók töltése sokkal körülményesebb, mint egy hidrogén üzemű jármű töltése. Ráadásul a meghibásodott, lítiumot tartalmazó akkumulátorok újrahaznosítása és elhelyezése is jelentős környezetszennyezéssel jár az akkumulátorokban található különböző mérgező szerves oldószerek és nehézfémek miatt. A *zöld* hidrogén üzemanyagként történő alkalmazása mindhárom felsorolt problémára megoldást kínál, emiatt pedig nagy valószínűséggel elterjedten fogják alkalmazni járművek üzemanyagaként.

A *zöld* hidrogén, valamint a rá épülő fenntartható ipari technológiák elterjedésének egyik akadálya a vízbontás olcsó, robusztus és környezetbarát katalizátorainak hiánya. A katalizátorfejlesztés folyamata két alapvető lépésre bontható fel: modellezésre és optimalizálásra. Elsőként a vizsgált rendszerre egy olyan modellt állítanak fel, amely leírja a vizsgált elektród folyamatok kinetikáját, valamint az anyagtranszportot. A felírt modell paramétereit pedig ezt követően optimalizálják a katalizátor szerkezetének és kémiai minőségének változtatásán keresztül. A modell felállításához szükség van elektrokémiai mérési módszerekre, amelyek vizsgálhatóvá teszik az elektródreakciók kinetikáját, és a rendszerben lejátszódó anyagtranszport folyamatokat. A mérési adatok elektrokémiai alap kutatások eredményeinek, például töltésátlépési elméletek, vagy anyagtranszport egyenletek felhasználásával értékelhetők ki.

A tudományos diákköri munkám során mérés technikai módszerfejlesztéssel és modellezéssel foglalkoztam. A kutatás alapját állandó áramú elektrolízises kísérletek, azaz kronopotenciometriás mérések képezték. A kronopotenciometriás méréseket erős savak híg oldatába merülő arany és platina elektródon végeztem el. A mérések során a cellán átfolyó áram hatására változó elektród potenciált vizsgáltam a kísérlet kezdete óta eltelt idő függvényében. A kronopotenciometriás méréseket dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérésekkel, vagy röviden dEIS mérésekkel kombináltam. A dEIS mérések lényege, hogy egy választott tranziens mérés – jelen esetben a kronopotenciometriás mérés – közben meghatározzuk az elektród és a felülethez közeli oldatréteg impedanciáját különböző frekvenciákon. Az impedancia adatokat fel lehet használni a kronopotenciometriás mérések adatainak korrigálására. Korrigálni lehet például a kronopotenciometriás mérésből kapott elektród potenciált az elektródhoz közeli oldatrétegen eső feszültséggel, a beállított áramot pedig a kettősréteg töltőáramával. Az impedancia adatok ennél azonban jóval több információt tartalmaznak: felhasználhatóak például kinetikai és termodinamikai paraméterek, vagy éppen a szabad geometriai felület meghatározására. A munkám során végzett mérés technikai módszerfejlesztés célja ezeknek az adatoknak a kinyerése volt.

A modellezéshez és a mérési adatok értelmezéséhez felhasználtam, hogy a katódos hid-

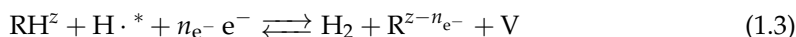
rogénfejlődést a klasszikus és nagyon gyakran a modern irodalomban is három elemi reakcióval írják le [3]. Az első reakció során egy z töltésű oldott részecske n_{e^-} elektronos redukciójával az elektródra leváló adszorbeált hidrogén, valamint ha nem hidrogénion redukálódott, akkor egy $z - n_{e^-}$ töltésű oldott részecske keletkezik. Ezt a reakciót Volmer-lépésnek nevezik.



A reakciókban V a szabad adszorpciós helyeket, $H \cdot^*$ pedig az adszorbeált hidrogént jelöli. A második és harmadik reakcióban az adszorbeált hidrogén deszorbeál a felületről. A deszorpció egyik lehetséges módja a Tafel-reakció. Ennek során két adszorbeált hidrogén kombinációjával oldott hidrogén keletkezik.



A deszorpció lejátszódhat a Heyrovsky-reakción keresztül is. A Heyrovsky-reakcióban egy z töltésű oldott részecske n_{e^-} elektronos redukció során reagál az adszorbeált hidrogénnel. A reakció terméke oldott hidrogén, valamint ha a reaktáns nem hidrogénion, akkor egy $z - n_{e^-}$ töltésű oldott részecske.



A hidrogénfejlődésben RH reaktánsként jellemzően a vízmolekulákat és hidrogénionokat szokták figyelembe venni.

Az irodalomban a jelenleg leggyakoribb matematikai modell a töltésátlépésre az Erdey-Grúz-Volmer-egyenlet. A Volmer- és Heyrovsky-reakciók áramának leírására viszont ez az egyszerű töltésátlépési modell sokszor nem alkalmas. A hidrogénfejlődés vizsgálata során az Erdey-Grúz-Volmer-egyenletből kiszámított kinetikai paraméterek gyakran nem várt módon változnak, időfüggést mutatnak, vagy jelentősen függnak az oldott ionok koncentrációjától, kémiai minőségétől. A mérések alapján a hidrogénionnak sokszor annak ellenére is tört részrendje van, hogy ezt az egyszerű három reakciós modellben szereplő elemi reakciók a borítottság ismeretében lehetőségessé tennék. Ezek miatt az irodalomban egyre gyakrabban foglalkoznak más töltésátlépési elméletekkel, például a Marcus-moddal, vagy a kationcsatolt és protoncsatolt töltésátlépéssel. A mérések közben az elektród szerkezete is megváltozhat, például katódos korrózió során. A szerkezeti változások pedig szintén jelentős hatással lehetnek a kinetikára.

A töltésátlépési modellek és a szerkezeti változások kinetikai hatásának vizsgálata során az áramsűrűsége felírt egyenleteket gyakran az Erdey-Grúz-Volmer-egyenletnek megfelelően paraméterezik, és az egyenletek paramétereinek változását vizsgálják. Ehhez szükséges, hogy a paraméterek változását az alkalmazott mérés technikával a kísérlet közben követni lehessen. A dEIS mérések új adatfeldolgozási módszere lehetőséget teremt többek közt a kinetikai paraméterek követésére is, ezáltal kifejezetten hasznos lehet a jövőben kationhatások, új töltésátlépési elméletek, vagy szerkezeti változások vizsgálatára is.

Ennek bemutatásához a dolgozat középpontjába az arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődés vizsgálata került. Az arany elektród egy jó tulajdonsága, hogy a hidrogénfejlődés sebességét – a klasszikus három elemi reakciós mechanizmust feltételezve – végig Volmer-reakciók határozzák meg. Az arany elektródon mért görbék azonban előzetes vizsgálatok alapján a hidrogénionok és a vízmolekulák redukciójára állandó paraméterekkel felírt Volmer-reakciókkal sokszor nem lehetett megmagyarázni. A kronopotenciogramok alakja ráadásul attól is függött, hogy mennyi idő telt el az előkezelésként végzett ciklikus voltammetriás mérések és a kronopotenciometriás mérések között. A kutatás során kifejlesztett új technikákat felhasználva a kutatásom során modelleztem az

arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődést és megvizsgáltam a kronopotenciogramok furcsa alakjának és időfüggésének okát is.

2 Célkitűzés

A munkám célja elsősorban a hidrogénfejlődés vizsgálatára alkalmazható analitikai eszközkészlet fejlesztése, valamint az új technikák segítségével a hidrogénfejlődés kinetikai vizsgálata volt. Ehhez a kutatás során kronopotenciometriás és dEIS méréseket végeztem. A dEIS technika alapján ki akartam fejleszteni egy módszert, amellyel a töltésátlépési tényező a geometriai felülettől, a felülethez közeli oldatréteg kísérlet során változó pH-jától és a tranziens mérés jellegétől függetlenül meghatározható. A töltésátlépési tényezőket és a tranziens mérés adatait felhasználva további paramétereket, így például reakciósebességi együtthatókat, részrendeket, vagy formálpotenciálokat is meg szerettem volna határozni.

Az új módszereket az előző évben benyújtott TDK munkám eredményei nyomán a katódos hidrogénfejlődés modellezéséhez terveztem felhasználni. A kutatás során elsősorban az arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődést szerettem volna vizsgálni, de végezni akartam méréseket platina elektródon is. Az arany elektródokon végzett mérések során azt tapasztaltam, hogy a nagy áramokkal mért kronopotenciogramok alakja jelentősen eltér a kisebb áramokkal rögzített görbék alakjától. Ráadásul érdekes módon a nagy áramokkal mért görbék egy jól kijelölt szakasza jelentősen függött a mérés és az előkezelésként végzett ciklikus voltammetriás mérések között eltelt időtől. A kutatás során meg szerettem volna vizsgálni, hogy mi okozza a nagy árammal mért görbék furcsa szerkezetét. Azt is ki szerettem volna deríteni, hogy melyik paraméter változása okozza az arany elektródon mért görbék időfüggését. Végül pedig részletesen modellezni akartam az arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődést, és ez alapján szimulációkkal reprodukálni a mért görbéket.

A dolgozatom első fejezetében összegyűjtöttem az irodalomban fellelhető információkat az aranyon lejátszódó hidrogénfejlődésről. Ezt követően a második fejezetben bemutatam a végzett kísérleteket és méréseket: az első alfejezetben az önálló kronopotenciometriás méréseket, a másodikban dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával kombinált méréseket és az új módszereket ismertetem. Végezetül a harmadik alfejezetben bemutatam a hidrogénfejlődésre alkotott modellt és az új módszerekkel különböző rendszerekben meghatározott paramétereit.

3 A kutatás irodalmi háttere

1. Az elektrokémiai reakciók sebessége

1.1. Elemi reakciók

Az elektródreakciókra a hagyományos kémiai reakciókhoz hasonlóan felírható egy kémiai egyenlet. A redukció irányába:

$$n_{\text{e}^-} \text{e}^- + \sum n_{i,\text{red}} \text{A}_i = \sum n_{i,\text{ox}} \text{A}_i \quad (3.1)$$

Az egyenletben A_i az i -edik reakcióban résztvevő speciesz, $n_{i,\text{red}}$ és $n_{i,\text{ox}}$ pedig az i -edik speciesz sztöchiometriai száma rendre a redukciós és oxidációs reakcióban.

Mind az elemi, mind pedig az összetett reakciók egyensúlyi potenciálját (E_{eq}) a Nernst-egyenlet adja meg.

$$E_{\text{eq}} = E^\ominus + \frac{1}{n_{\text{e}^-} f} \ln \prod a_i^{n_{i,\text{red}} - n_{i,\text{ox}}} \quad (3.2)$$

Az egyenletben a_i az i -edik speciesz aktivitása. $f = \frac{F}{RT}$, amelyben T a hőmérséklet, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ az egyetemes gázállandó, $F = 96485,3 \text{ C mol}^{-1}$ pedig a Faraday-állandó. $E^\ominus$ a reakció standard potenciálja.

Az elektródreakciók felületre normált sebességét (r) a hagyományos kémiai reakciókhoz hasonlóan, egy egyszerű egy irányba lejátszódó reakció esetén a következő egyenlet adja meg [4]:

$$r = k_{\text{r}} \prod \frac{c_i^{\nu_i}}{c^\ominus^{\nu_i}} \quad (3.3)$$

Az egyenletben $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ a standard koncentráció. c_i az i -edik reaktáns koncentrációja, ν_i pedig az i -edik speciesz részrendje. A továbbiakban a standard koncentrációt nem tüntetem fel az egyenletekben. A ν_i részrend elemi reakciók esetén megegyezik az n_i sztöchiometriai számmal. k_{r} egy felületre normált reakciósebességi együttható, melynek mértékegysége $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A reakciósebességből felírhatjuk az elektrokémiai reakció áramsűrűségét (j).

$$j = -n_{\text{e}^-} F r \quad (3.4)$$

A negatív előjel azt jelzi, hogy a felírt reakció a redukció irányába játszódik le.

A vizsgált elemi reakció teljes áramsűrűségét az anódos és katódos részáramsűrűség összegeként kaphatjuk meg. Legtöbbször az áramsűrűséget az Erdey-Grúz-Volmer-egyenlettel kellő pontossággal modellezhetjük:

$$j = n_{\text{e}^-} F k^\ominus (e^{(n_{\text{e}^-} - \alpha_{\text{c}}) f (E - E^\ominus)} \prod a_i^{\nu_{i,\text{ox}}} - e^{-\alpha_{\text{c}} f (E - E^\ominus)} \prod a_i^{\nu_{i,\text{red}}}) \quad (3.5)$$

Az Erdey-Grúz-Volmer-egyenletbe $E = E_{\text{eq}}$ -et helyettesítve visszakaphatjuk a 3.2., Nernst-egyenletet. Az egyenletben $k^\ominus$ egy sebességi együttható. α_{c} a katódos részlépés töltésátvételi tényezője, amely tartalmazza a reakcióban résztvevő elektronok számát:

$$\alpha_{\text{c}} = \alpha_{\text{c}}^* n_{\text{e}^-} \quad (3.6)$$

A továbbiakban minden töltéslépcsési tényező a katódos lépésre fog vonatkozni, ezért a c alsó indexet elhagyom.

Az egyenletet a standardpotenciál helyett formálpotenciállal (E^0) is fel lehet írni. A formálpotenciál tartalmazza az aktivitási együtthatókat (γ_i):

$$E^0 = E^\ominus + \frac{1}{n_e f} \ln \prod \frac{\gamma_i^{v_{i,\text{red}}}}{\gamma_i^{v_{i,\text{ox}}}} \quad (3.7)$$

Ekkor az áramsűrűség kifejezése:

$$j = n_e F k^0 (e^{(n_e - \alpha)f(E - E^0)} \prod c_i^{v_{i,\text{ox}}} - e^{-\alpha f(E - E^0)} \prod c_i^{v_{i,\text{red}}}) \quad (3.8)$$

Ha a redukciós reakció sokkal gyorsabb, mint az oxidáció, a formálpotenciál beolvasztatható a sebességi együtthatóba. Így kapjuk a k látszólagos sebességi együtthatót, amely tartalmazza a reakció formálpotenciálját.

$$k = k^0 e^{\alpha f E^0} \quad (3.9)$$

Az áramsűrűség k -val felírt egyenlete:

$$j = -n_e F k e^{-\alpha f E} \prod c_i^{v_{i,\text{red}}} \quad (3.10)$$

Az elemi reakciók jellemezhetők a csereáramsűrűségükkel (j_0). A csereáramsűrűség az anódos, vagy katódos részáramsűrűség abszolút értéke egyensúlyban, E_{eq} potenciálon. Megmutatható [4], hogy a csereáramsűrűség a reaktánsok koncentrációkkal kifejezve:

$$j_0 = n_e F k^0 \prod (c_i^{v_{i,\text{red}}})^\alpha (c_i^{v_{i,\text{ox}}})^{1-\alpha} \quad (3.11)$$

Az elemi lépés csereáramsűrűségével szintén felírható az elemi lépés összaráma:

$$j = j_0 (e^{(n_e - \alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}) \quad (3.12)$$

Az egyenletben η a túlfeszültség: $\eta = (E - E_{\text{eq}})$.

Nagy katódos túlfeszültségnél az anódos áramsűrűséget elhanyagolhatjuk. Ekkor a katódos részáramsűrűség abszolútértékének logaritmusa:

$$\lg j = \lg j_0 - \alpha \frac{f}{\ln 10} (E - E_{\text{eq}}) \quad (3.13)$$

A túlfeszültséget kifejezve a Tafel-egyenletet kapjuk:

$$\eta = \frac{\ln 10}{\alpha f} \lg j_0 - \frac{\ln 10}{\alpha f} \lg j \quad (3.14)$$

Az irodalomban gyakran hivatkozott Tafel-mereedség (b):

$$b = \frac{\ln 10}{\alpha f} \quad (3.15)$$

A standardpotenciálhoz viszonyítva állandó elektródpotenciálon mért áramsűrűségből a részrendet a 3.5. egyenlet alapján, nagy túlfeszültségnél a következőképp lehet kiszámítani:

$$v_i = \left(\frac{\partial \ln |j|}{\partial \ln a_i} \right)_{E, a_{j \neq i}} \quad (3.16)$$

Előfordulhat, hogy egy reakció sebességét az elektródon jelenlévő kationok, vagy anionok befolyásolják, de a reakcióban reaktánsként nem vesznek részt. Az ilyen hatásokat

gyakran írják le egy kvázi részrend (ν'_i) definiálásával, ami szintén a 3.16. egyenletről számítható ki.

$$\nu'_i = \left(\frac{\partial \ln |j|}{\partial \ln a_i} \right)_{E, a_{j \neq i}} \quad (3.17)$$

Ekkor az i -edik részecske aktivitása tulajdonképp az elemi reakció aktiválási energiáját befolyásolja.

1.2. Összetett reakciók

Az összetett reakciók áram-feszültség viszonya gyakran az elemi reakciókhoz hasonlóan írható le. A továbbiakban a túlfeszültséget ($\eta = E - E_{eq}$) definiáljuk összetett reakciókra is. Az összetett reakciók vizsgálatához ezért rendszerint definiálnak egy a 3.12. egyenlethez hasonló, Erdey-Grúz-Volmer-jellegű egyenletet. Nagy katódos túlfeszültségen, ahol az anódos részarámsűrűség elhanyagolható, ez az egyenlet a következő alakot ölti:

$$j = -j'_0 e^{-\alpha' f (E - E_{eq})} \quad (3.18)$$

Az egyenletben α' látszólagos töltésátlépési tényezőt és j'_0 látszólagos csereáram-sűrűséget pontonként definiáljuk:

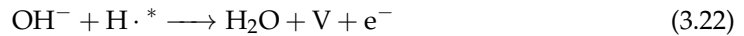
$$\alpha' = -\frac{\ln 10}{f} \frac{\partial \lg |j|}{\partial \eta} \quad (3.19)$$

$$j'_0 = |j| e^{\frac{\partial \ln |j|}{\partial \eta} \eta} \quad (3.20)$$

A látszólagos csereáram-sűrűség alatt tehát a vizsgált reakció katódos, vagy anódos részáramot értjük az egyensúlyi elektródpotenciálra extrapolálva.

Gyakran előfordul, hogy a vizsgált összetett reakciót egy nagy potenciáltartományon jól le lehet írni a 3.18. egyenlettel. Ekkor α' -t és j'_0 -t az összetett reakció töltésátlépési tényezőjének és csereáram-sűrűségének szokták nevezni. A dolgozatban tehát, amikor a hidrogénfejlődés csereáram-sűrűségére és töltésátlépési tényezőjére hivatkozok, ezeken a látszólagos paramétereket értem.

Az összetett reakció egyensúlyi potenciálján a katódos és anódos áramot biztostó mechanizmusok sebességmeghatározó reakciói nem feltétlenül lesznek egyensúlyban, E_{eq} potenciálon mindössze a két folyamat áram-sűrűsége egyezik meg. A hidrogénfejlődés példájával élve elméletileg lehetséges, hogy a reverzibilis hidrogénelektrod potenciálján a következő két Volmer-reakció biztosítsa az egyenlő nagyságú anódos és katódos részáramot:



A nagy katódos túlfeszültségen vizsgált mechanizmusra – a példában a 3.21. reakcióra – nem lesz jellemző E_{eq} potenciál. Emiatt a 3.20 egyenletről kiszámított látszólagos csereáram-sűrűségre nem lesz érvényes a 3.11. egyenlet. Ha meg szeretnénk határozni egy reaktáns részrendjét egy vizsgált mechanizmusban, az áramot érdemes a 3.5. egyenlet alapján paraméterezni:

$$j = -n_e F k^* e^{-\alpha' f E} \prod a_i^{\nu_{i,red}} \quad (3.23)$$

Az egyenletben k^* egy a mechanizmusra jellemző sebességi együttható. Ez alapján az egyenlet alapján egy vizsgált reaktáns részrendje összetett reakcióban is a 3.16. egyenlet szerint határozható meg.

2. A hidrogénfejlődés kinetikája arany elektródon

2.1. A hidrogénfejlődés látszólagos kinetikai paraméterei

Összegyűjtöttem az irodalomban fellelhető cikkekből a hidrogénfejlődésre kísérletileg meghatározott látszólagos töltésátlépési tényezőket és csereáramsűrűségeket. Ha egy cikkben Tafel-meredekséget adtak meg és a hőmérséklet ismeretlen volt, a töltésátlépési tényezőt 25 °C-kal számoltam ki. A kinetikai paraméterek mellé összegyűjtöttem a mérések előtt alkalmazott előkezeléseket is. Kíváncsi voltam, hogy az adatok között fel tűnik-e valamilyen előkezelés szerinti tendencia.

A HER mechanizmusa savas oldatba merülő arany elektródok esetén többféle is lehet. Emiatt a savas arany elektródokon mért polarizációs görbék gyakran két különböző meredekségű Tafel-szakaszból állnak [5], vagy nem mutatnak szép Tafel-egyenest [6]. A savas arany elektródon lejátszódó HER leírásához emiatt legtöbbször két mechanizmust szoktak figyelembe venni.

Az összegyűjtött kinetikai paramétereket a feltételezett mechanizmus alapján csoportosítottam. Ha egy cikkben bemutatott polarizációs görbéken két különböző Tafel-meredekségű szakasz is látszott, a kisebb túlfeszültséghez és a kisebb Tafel-meredekséghez tartozó paramétereket az R1 csoportba, a nagyobb Tafel-meredekséghez és nagyobb túlfeszültséghez tartozókat pedig az R2 csoportba soroltam. Ha a cikkekben nem írtak le mechanizmusváltást, akkor a paramétereket jellemzően az R2 csoportba helyeztem. Kivételt képeztek ez alól a [7]. forrás adatai, mivel ebben a cikkben a töltésátlépési tényező R2 csoporthoz viszonyítva kiugróan nagy lett volna. Emiatt ezek az adatok az R1 csoporthoz kerültek. Az R1 csoport adatai a 3.1. táblázatban, az R2 csoport adatai pedig a 3.2. táblázatban láthatók.

α'	$-\lg j'_0 / \text{A cm}^{-2}$	$T / ^\circ\text{C}$	Oldat	Előkezelés	Forrás
0,83	4,6	25	0,1 mol dm ⁻³ HCl	anódos elektrolízis	[8]
1,94	5,5	20	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	anódos, majd katódos elektrolízis	[9]
0,85	–	–	30 mmol dm ⁻³ HClO ₄ + 70 mmol dm ⁻³ KClO ₄	polírozás	[5]
0,84	4,3	23	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[7]
0,88	–	30	0,1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ + HClO ₄ $pH = 2 - 5$	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[10]
1,05	8,2	–	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	katódos elektrolízis	[11]
0,94	8,3	–	0,1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ + 0,9 mol dm ⁻³ NaClO ₄	katódos elektrolízis	[11]
2,19	–	25	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ 1 % deutériummal	arany lakk kisütése 150 °C-on	[12]
2,22	3,5	29	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	anódos, majd katódos elektrolízis	[13]
1,16	3,1	20	1 mol dm ⁻³ HClO ₄	anellálás, majd anódos elektrolízis	[14]
0,54	5,6	26	0,1 mol dm ⁻³ HCl	anellálás	[15]
1,77	6,1	30	11 mol % HClO ₄ 10 vol % HDO	arany lakk kisütése 180 °C-on	[16]
2,39	–	25	1,3 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	arany film, vagy fólia üvegre szárítása	[17]

3.1. táblázat. A táblázatban a savas arany elektródon lejátszódó HER R1 csoportba sorolt kinetikai paraméterei láthatók.

α'	$-\lg j'_0 / \text{A cm}^{-2}$	$T / ^\circ\text{C}$	Oldat	Előkezelés	Forrás
0,61	5,6	25	0,1 mol dm ⁻³ HCl	anódos elektrolízis	[8]
0,53	5,5	20	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	10 perc anódos és 5 perc katódos elektrolízis	[9]
0,57	–	–	30 mmol dm ⁻³ HClO ₄ + 70 mmol dm ⁻³ KClO ₄	polírozás	[5]
0,44	5,1	20	0,1 mol dm ⁻³ HClO ₄	anellálás	[18]
0,50	–	30	0,1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ + HClO ₄ pH = 2–5	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[10]
0,51	5,4	–	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	katódos elektrolízis	[11]
0,55	6,7	–	0,1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ + 0,9 mol dm ⁻³ NaClO ₄	katódos elektrolízis	[11]
0,42	6,1	25	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ 1 % deutériummal	arany lakk kisütése 150 °C-on	[12]
0,61	6,7	19	1 mol dm ⁻³ ionerősségű NaClO ₄ + 4,75 – 34 mmol dm ⁻³ HClO ₄	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[6]
0,37	4,7	26	0,1 mol dm ⁻³ HCl	anellálás	[15]
0,50	5,4	20	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	anellálás	[9]
0,53	4,5	20	1 mol dm ⁻³ HClO ₄	anellálás, majd anódos elektrolízis	[14]
0,50	–	–	0,1 mol dm ⁻³ Li ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ pH = 3	polírozás	[19]
0,48	–	–	0,1 mol dm ⁻³ K ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ pH = 3	polírozás	[19]
0,48	4,5	25	0,1 mol dm ⁻³ HCl	anellálás	[20]; [21]
0,72	5,7	25	50 mmol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	ismeretlen	[22]
0,48-0,54	–	–	1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ + 0,5 mol dm ⁻³ formiát-borát puffer pH = 1 – 4	polírozás	[23]
0,33-0,38	5,4-4,4	21	1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ , 19 mmol dm ⁻³ – 500 mmol dm ⁻³ foszfát puffer pH = 6,1	ismeretlen	[24]
0,29	5,1	21	1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ , 19 mmol dm ⁻³ – 500 mmol dm ⁻³ borát puffer pH = 8,4	ismeretlen	[24]
0,49	–	30	11 mol % HClO ₄ 10 vol % HDO	arany lakk kisütése 180 °C-on	[16]
0,23	5,8	–	0,1 mol dm ⁻³ HClO ₄	polírozás, majd potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[25]
0,37	6,0	–	0,1 mol dm ⁻³ HCl	polírozás	[25]
0,64	–	37	HClO ₄ + H ₂ O 1:5,5	tömény salétromsavas kezelés	[26]

3.2. táblázat. A táblázatban a savas arany elektródon lejátszódó HER R2 csoportba sorolt kinetikai paraméterei láthatók.

Az irodalmazás során kigyűjtött csereáramsűrűségek nagy szórást mutatnak. Ez részben a mérési körülmények közötti eltérésnek köszönhető: a csereáramsűrűség függ a pH-tól és a hőmérséklettől is. A különböző cikkek adatai még akkor is eltérnek, ha a körülmények azonosak. Ezt okozhatja például az eltérő felületmeghatározási módszerek használata, vagy a felületi hibák eltérő koncentrációja. A nagy szórás miatt a csereáramot csak akkor lehet összehasonlítani például pH függés, vagy hőmérsékletfüggés vizsgálatához, ha a használt arany megegyezik az összehasonlítani kívánt mérésekben.

Az R1 paramétercsoportban a töltésátlépési tényezők értéke bimodális eloszlású: található 7 adat 0,84 és 1,05 között, illetve 5 adat 1,77 és 2,39 között. Ezek mellett van

egy kiugró érték 0,54-nél. A két módus két különböző mechanizmusra utal. A 0,84 és 1,05 közötti töltésátlépési tényezők mechanizmusát a továbbiakban R1A-nak, az 1,77 és 2,39 közötti töltésátlépési tényező mechanizmusát R1B-nek fogom nevezni.

A 3.1. táblázat alapján az R1B mechanizmus az inert hordozóra felvitt arany lakkra, valamint az előbb anódosan, majd utána katódosan nagy árammal kezelt elektródokra jellemző. Az R1A mechanizmus látszólag nem köthető előkezeléshez. A látszólagos töltésátlépési tényező átlaga és 95 %-os konfidencia intervalluma az R1B és az R1A mechanizmus esetén $\alpha'_{R1B} = 2,10 \pm 0,11$ és $\alpha'_{R1A} = 0,937 \pm 0,047$.

Az R2 paramétercsoportban a töltésátlépési tényezők eloszlása egy módusú. Ez alapján valószínűleg mindegyik paraméter ugyanazon mechanizmushoz (a továbbiakban R2 mechanizmus) tartozik. Az R2 mechanizmus kellően nagy túlfeszültségen mindegyik előkezelés után megfigyelhető volt. Volt olyan mérés is, ahol csak R2 volt látható. A töltésátlépési tényező átlaga és 95 %-os konfidencia intervalluma: $\alpha'_{R2} = 0,482 \pm 0,023$.

A savas aranyelektrodra jellemző kinetikai paraméterekhez hasonlóan összegyűjtöttem a lúgos aranyelektrodon mért töltésátlépési tényezőket és csereáramsűrűségeket is. A lúgos arany elektródon mért paraméterek a 3.3. táblázatban láthatók. Az azonos körülmények között végzett méréseket összehasonlítva a töltésátlépési tényezők reprodukálhatósága 0,01 mol dm⁻³ és 0,5 mol dm⁻³ közötti koncentrációjú NaOH oldatokat tekintve kifejezetten jó. KOH oldatoknál a reprodukálhatóság rosszabb. A csereáramsűrűségek reprodukálhatósága a savas elektródon végzett mérésekhez hasonlóan lúgos elektródon is rossz.

A töltésátlépési tényezők értéke hasonló az R2 mechanizmusnál mért 0,5 körüli értékekhez. R2-vel ellentétben lúgos arany elektródon a látszólagos töltésátlépési tényező a különböző kationok oldataiban eltér. Az LiOH, NaOH és KOH oldatokban végzett mérésekben a látszólagos töltésátlépési tényező átlaga és 95 %-os konfidencia intervalluma: $\alpha'_{LiOH} = 0,355 \pm 0,025$, $\alpha'_{NaOH} = 0,507 \pm 0,023$ és $\alpha'_{KOH} = 0,418 \pm 0,036$. Egy további érdekes kísérleti tapasztalat, hogy a töltésátlépési tényező értéke lúgos közegben szokatlanul nagy izotópfüggést mutat [22].

Összegezve tehát a töltésátlépési tényezők alapján savas arany elektródon három, lúgos elektródon egy mechanizmust lehet megkülönböztetni. Az, hogy ezen mechanizmusok közül melyik jelentkezik egy adott mérésben függ az arany előkezelésétől és előéletétől. A csereáramok nagy szórása miatt különböző cikkek eredményeit pH függés, vagy hőmérsékletfüggés vizsgálatának céljával nem lehet egymással összehasonlítani. A töltésátlépési tényezők ezzel szemben jól elkülönülnek az egyes mechanizmusoknál és a különböző cikkek között összehasonlíthatók.

α'	$-\lg j'_0 / \text{A cm}^{-2}$	$T / ^\circ\text{C}$	Oldat	Előkezelés	Forrás
0,61	5,64	25	1 mmol dm ⁻³ NaOH	anódos elektrolízis	[8]
0,50	7,05	25	10 mmol dm ⁻³ NaOH	anódos elektrolízis	[8]
0,50	7,04	25	0,1 mol dm ⁻³ NaOH	anódos elektrolízis	[8]
0,38	-	20	0,1 mol dm ⁻³ mol dm ⁻³ KOH	anellálás hidrogénben	[18]
0,47	6,9	23	0,2 mol dm ⁻³ NaOH	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[7]
0,38	-	-	0,1 mol dm ⁻³ LiOH	polírozás	[19]
0,42	-	-	0,1 mol dm ⁻³ KOH	polírozás	[19]
0,45	5,25	23	0,5 mol dm ⁻³ NaOH	anódos elektrolízis	[27]
0,24	-	-	0,1 mol dm ⁻³ ionerősségű NaOH + NaClO ₄ pH = 10	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[28]
0,36	-	-	0,1 mol dm ⁻³ ionerősségű NaOH + NaClO ₄ pH = 11	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[28]
0,47	-	-	0,1 mol dm ⁻³ ionerősségű NaOH + NaClO ₄ pH = 12	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[28]
0,48	-	-	0,1 mol dm ⁻³ ionerősségű NaOH + NaClO ₄ pH = 13	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[28]
0,51	6	25	0,043 N NaOH	üvegre szárított arany film vagy arany fólia	[17]
0,58	7,15	25	0,1 mol dm ⁻³ KOH	ismeretlen	[22]
0,34-0,37	-	-	1 mol dm ⁻³ NaClO ₄ + 0,5 mol dm ⁻³ formiát-borát puffer pH = 6 – 13	polírozás	[23]
0,35	6,2	-	0,1 mol dm ⁻³ KOH	polírozás	[29]
0,34	7,53	-	0,1 mol dm ⁻³ KOH	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[25]
0,44	6,25	-	1 mol dm ⁻³ KOH	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[25]
0,33	7,39	-	0,1 mol dm ⁻³ LiOH	potenciodynamikus felület oxidáció és redukció	[25]

3.3. táblázat. A táblázatban a lúgos arany elektródon lejátszódó HER kinetikai paraméterei láthatók.

pH tartomány	ν_{H^+}	A meghatározás paramétere	Reakció	Forrás
0 – 1	0,96	$E = -0,28 \text{ V vs SSCE}$	R1	[6]
0 – 1	0,91	$E = -0,38 \text{ V vs SSCE}$	R1	[6]
0 – 2,5	1,1	$j = -j'_0$	R2	[17]
0,7 – 2,7	1,05	$E = -0,25 \text{ V vs SHE}$	R1A	[5]
1 – 2	0,98	$E = -0,4 \text{ V vs SHE}$	R2	[5]
1 – 3	1,10	$E = -0,29 \text{ V vs SHE}$	R1A	[5]
1 – 4	0,57 – 0,67	$j = -0,1 \text{ vagy } -1 \text{ mA cm}^{-2}$	R2	[23]
2 – 4	0,77	$E = -0,41 \text{ V vs SHE}$	R2	[10]
3 – 5	0,82	$E = -0,33 \text{ V vs SHE}$	R1A	[10]

3.4. táblázat. A táblázatban a publikációkban talált, valamint az irodalmi adatokból kiszámolt savas arany elektródra vonatkozó részrend adatok találhatók.

2.2. A hidrogénfejlődés sebességének pH függése

Az arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődés mechanizmusának meghatározásához és kinetikai modellezéséhez ismerni kell a HER sebességének pH függését. Az irodalmazás következő lépéseként ezért összegyűjtöttem azokat a cikkeket, amelyekben a HER kinetikájának pH függését vizsgálták. A cikkekben a pH hatását sokszor a csereáramsűrűség, vagy az egy adott áram eléréséhez szükséges túlfeszültség pH függésével adják meg. A munkám során egységesítettem ezeket a vizsgálatokat a hidrogénion részrendjének kiszámításán keresztül.

A hidrogénion részrendje potenciosztatikusan határozható meg a legpontosabban. A potenciosztatikus mérések során különböző pH-jú oldatokba merülő elektródokon megméri az áramot egy tetszőleges, a standard hidrogén elektródhoz viszonyítva állandó elektródpotenciálon. Ekkor az áramsűrűségek logaritmusának pH szerinti deriváltja megadja a részrendet.

$$\nu_{H^+} = - \left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH} \right)_E \quad (3.24)$$

Ha a mérést galvanosztatikusan, azaz egy állandó áram beállításával végezzük, a részrend kiszámításához ismerni kell a Tafel-merevedésként. Ezt egy külön mérésben kell meghatározni, emiatt a galvanosztatikusan részrend meghatározás pontatlanabb potenciosztatikus párjánál. A galvanosztatikusan mérés során állandó áram beállítását követően méri az elektródpotenciált különböző pH-jú elektródokon. A részrend az elektródpotenciál pH szerinti deriváltjából és a Tafel-merevedésként (b) számítható.

$$\nu_{H^+} = - \left(\frac{\partial \lg j}{\partial E} \right)_{pH} \left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_j \quad (3.25)$$

$$\nu_{H^+} = \frac{1}{b} \left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_j \quad (3.26)$$

A részrend meghatározható a HER csereáramából és a töltésátlépési tényezőjéből is. Ehhez meg kell adni az áramsűrűség pH szerinti deriváltját abban az esetben, ha a túlfeszültség állandó. Ehhez először fel kell írni a HER áramsűrűségét a 3.23. egyenlet alapján:

$$j = -Fk^* a_{H^+}^{\nu_{H^+}} e^{-\alpha' f E} \quad (3.27)$$

Ezt követően ki kell fejezni az áramot a HER túlfeszültségével ($\eta = E - E_{\text{eq}}$):

$$j = -Fk^* a_{\text{H}^+}^{\nu_{\text{H}^+}} e^{-\alpha' f(\eta + E_{\text{eq}})} \quad (3.28)$$

Ezután meg kell adni az áramsűrűség abszolút értékének logaritmusát a $p\text{H}$ függvényében:

$$\lg |j| = \lg Fk^* - \nu_{\text{H}^+} p\text{H} - \left(\frac{\alpha' f}{\ln 10}\right)(\eta + E_{\text{eq}}) \quad (3.29)$$

A potenciálokat az egyszerűség kedvéért viszonyíthatjuk a standard hidrogénelektroddhoz. Így az egyensúlyi potenciál megegyezik a reverzibilis hidrogénelektrodd potenciáljával (vagy röviden RHE-vel).

$$E_{\text{eq}} = -\frac{\ln 10}{f} p\text{H} \quad (3.30)$$

Ezt behelyettesítve a 3.29. egyenletbe:

$$\lg |j| = \lg Fk^* - (\nu_{\text{H}^+} - \alpha') p\text{H} + \frac{\alpha' f}{\ln 10} \eta \quad (3.31)$$

Ekkor az áramsűrűség $p\text{H}$ függése állandó túlfeszültségen:

$$\left(\frac{\partial \lg |j|}{\partial p\text{H}}\right)_{\eta} = \alpha' - \nu_{\text{H}^+} \quad (3.32)$$

Az egyenlet érvényes a HER csereáramsűrűségére is, azaz ha $\eta = 0$ és $|j| = j'_0$.

Az irodalomból összegyűjtött savas arany elektrodon mért hidrogénion részrend adatait a 3.4. táblázat foglalja össze. A HER mechanizmusai közül R1B-ről nem találtam megbízható információt. Az adatok alapján R1A és R2 mechanizmusokban a hidrogénion részrendje tömény savas elektrodon egy körüli, a $p\text{H}$ növekedésével pedig lassan csökken.

Lúgos elektrodonok a hidrogénion részrendjének vizsgálata a savas elektroddokhoz képest bonyolultabb, mivel a HER sebessége függ az oldott alkálifém kationok koncentrációjától is. A savas elektroddokra ismertett részrendek ezért csak olyan mérésekre alkalmazhatók, amelyekben az alkálifém kationok koncentrációja állandó. Ilyen méréseket tudomásom szerint csak két cikkben írnak le [28] [23].

Koper és munkatársai a részrendet állandó túlfeszültségen, állandó kation koncentráció mellett mérték [28]. A cikkben meghatározott töltésátlépési tényezők a különböző $p\text{H}$ -k között jelentősen eltérnek. A részrendet a cikk adataiból a 3.32. egyenlet alapján felírt numerikus deriváltból számoltam:

$$\frac{\lg |j(p\text{H}_2)| - \lg |j(p\text{H}_1)|}{p\text{H}_2 - p\text{H}_1} = (\alpha'(p\text{H}_2) - \nu_{\text{H}^+}) p\text{H}_2 - (\alpha'(p\text{H}_1) - \nu_{\text{H}^+}) p\text{H}_1 \quad (3.33)$$

Jung et. al. galvanosztatikusan határozták meg a HER részrendjét [23]. A kísérletekben $-0,1$ és -1 mA cm^{-2} beállítása mellett mérték az elektroddpotenciált különböző $p\text{H}$ -jú oldatokban. A részrendet ebben a cikkben a 3.26. egyenlet szerint kiszámították, így a részrend adatait a cikkből vettem át.

A többi kísérletben a $p\text{H}$ -t alkálifém-hidroxidokkal állították be, így a számítás során a fémionok HER-re kifejtett hatását is figyelembe kellett venni. Ehhez bevezethetjük az M^+ alkálifémionok kvázi részrendjét:

$$\nu'_{\text{M}^+} = \frac{\partial \lg |j|}{\partial \lg a_{\text{M}^+}} \quad (3.34)$$

A HER áramára (η) túlfeszültségen felírhatjuk a következő egyenletet:

pH tartomány	ν_{H^+}	A meghatározás paramétere	Forrás
11 – 13	$-0,06 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^a$	[17]
12,5 – 13,7	$-0,29 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^a$	[27]
10,1 – 12,5	$0,13 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^a$	[27]
12,5 – 13,7	$-0,05 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^b$	[27]
10,1 – 12,5	$1,45 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^b$	[27]
6 – 11	0,38 - 0,43	$j = -0,1$, vagy -1 mA cm^{-2}	[23]
11 – 13	0,04 - 0,11	$j = -0,1$, vagy -1 mA cm^{-2}	[23]
12 – 13	0,4	$\eta = -0,65 \text{ V}$	[28]
11 – 12	1,4	$\eta = -0,65 \text{ V}$	[28]
10 – 11	1,3	$\eta = -0,65 \text{ V}$	[28]
12 – 13	$0,52 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^b$	[8]
11 – 12	$2,28 + \nu'_{Na^+}$	$j = -j'_0{}^b$	[8]

3.5. táblázat. A táblázatban a hidrogénion részrendje látható lúgos arany elektródon végzett mérések adataiból kiszámítva. A vonal alatti részében a részrendet numerikus deriválással számítottam ki. a) A csereáram töltésátlépési ellenállásokból lett kiszámolva. b) A csereáram polarizációs görbékből extrapolálással lett meghatározva.

$$\lg |j| = \lg Fk^* - (\nu_{H^+} - \alpha')pH + \frac{\alpha' f}{\ln 10} \eta + \nu'_{M^+} \lg a_{M^+} \quad (3.35)$$

Kihasználva, hogy a pH és – a fémion aktivitási együtthatóját állandónak feltételezve – a_{M^+} is kifejezhető a fém-hidroxid koncentrációjával, megadhatjuk az állandó túlfeszültségen mért áramsűrűség logaritmusának deriváltját:

$$\left(\frac{\partial \lg |j|}{\partial \lg c_{MOH}} \right)_{\eta} = \alpha' + \nu'_{M^+} - \nu_{H^+} \quad (3.36)$$

Az egyenlet segítségével a lúgos elektródon meghatározott csereáramsűrűségekből kiszámítottam a hidrogénion részrendjét ν'_{M^+} paraméterrel kifejezve. Sasaki és Matsuda [17], valamint Ohmori és Enyo [27] cikkében a töltésátlépési ellenállásból számított csereáramsűrűségeket használtam fel. Az előbbi cikkben a töltésátlépési tényezőt 0,5-nek, utóbbiban az ábrákról leolvasva 0,45-nek tekintetem a vizsgált pH tartományon. Bockris és Pentland cikkében [8] a megadott töltésátlépési tényezőket felhasználva numerikus deriváltból számítottam ki a részrendet.

A lúgos arany elektródra kiszámított részrendeket a 3.5. táblázat mutatja. A részrend adatok közötti eltérés nagyon nagy, ennek elsősorban két oka van: a kationok részrendje a különböző pH -k között jelentősen megváltozik [28], [19], valamint a numerikus deriválás nagyon pontatlan eredményekhez vezet. Ezek miatt az egyetlen megbízható forrás, amelyből a hidrogénion részrendje lúgos elektródon kiderül, a Jung és kollégái által írt publikáció [23]. Ez alapján a hidrogénion részrendje a pH növekedésével fokozatosan nullára csökken. Kérdéses azonban, hogy általánosítható-e ez a következtetés olyan rendszerekre, amelyek nem tartalmazznak puffert.

Az irodalmi adatok alapján a hidrogénion részrendjében csak a savas arany elektródon lezajló HER esetén lehetünk biztosak. Savas elektródon a hidrogénion részrendje közel

egy, a pH csökkenésével fokozatosan csökken. Lúgos arany elektródról csak kevés és azon belül pontatlan mérés áll rendelkezésre. Az egyetlen feltehetően megbízható adatokkal szolgáló cikk [23] szerint a részrend lúgos elektródon alacsony, pH 12 felett 0,1 alatti.

2.3. A hidrogénfejlődés mechanizmusa arany elektródon

Savas arany elektródon a hidrogénfejlődés az arany előéletétől és a túlfeszültségtől függően három mechanizmus szerint játszódhat le. Az R1A mechanizmusban a látszólagos töltésátlépési tényező 0,94, a hidrogénionok részrendje kb. 1. Ha a reakcióban a Volmer-lépés sebességmeghatározó, az Erdey-Grúz-Volmer-elmélet szerint az aktiválási energia közel nulla. Emiatt ezt a mechanizmust akadálymentes kisülésnek is nevezik [11]. A modellben ahogyan az aktiválási energia tart nullához, a katódos reakciósebesség elméletileg tart végtelenhez, az anódos reakciósebesség pedig egy állandó értékhez. Ez az elemi reakcióra nézve előegyensúlyhoz vezetne, ami látszólag a sebességmeghatározó lépés feltételezésének ellent mond. Figyelembe kell azonban venni, hogy az aktiválási energia hiánya kizárólag az elektronátmenetre vonatkozik, így a hidrogén adszorpciója előtt még mindig van energia gát. Fotoelektronokkal előállított hidrogényökök vizsgálata alátámasztja ezt az elméletet [5]. Arany elektródon a hidrogén borítottság alacsony [30] [7] [31], ezért a modell alapján az áramsűrűség egyenlete a következő:

$$j = 2Fk_V c_{H^+} e^{-\alpha f(E-E^0)} \quad (3.37)$$

Az egyenletben E^0 a Volmer-lépés formálpotenciálja, k_V pedig a reakciósebességi együtthatója. Az akadálymentes kisülés határesetében $\alpha = 1$.

A másik elmélet szerint az R1A mechanizmusban a Volmer-lépés előegyensúlyban van, a HER sebességmeghatározó lépése pedig – mivel sem a Heyrovsky-lépés, sem a Tafel-lépés nem lenne konzisztens a kísérletekkel – az adszorbeált hidrogén felületi diffúziója deszorpciós helyekre [7] [10]. Az elmélet alapján felírható matematikai modell az áramsűrűsége:

$$j = 2Fk_{diff}k_V c_{H^+} e^{-f(E-E^0)} \quad (3.38)$$

Az egyenletben k_{diff} a felületi diffúzió sebességi állandója. Az egyenlet felírása során feltételeztük, hogy a borítottság az adszorpciós és a deszorpciós helyeken is alacsony.

Az R1B mechanizmusról kevesebb információ áll rendelkezésre. A látszólagos töltésátlépési tényező értéke a mérések átlagából 2,1, a hidrogénion részrendje a folyamatban ismeretlen. Ha feltételezzük, hogy az elméleti látszólagos töltésátlépési tényező és a hidrogénion részrendje kettő, a folyamatot megmagyarázhatja például egy előegyensúlyban lévő Volmer-reakció, amelyet egy Tafel-lépés követ.

Az R1A és R1B mechanizmust nagy túlfeszültségen felváltja az R2 mechanizmus. Az R2 mechanizmus látszólagos töltésátlépési tényezője kb. 0,48, benne a hidrogénion részrendje egy körüli. Ezek alapján az R2 reakciót egy hagyományos sebességmeghatározó Volmer-lépésnek szokták tekinteni. A felületi diffúziós modellben ez azt jelenti, hogy a Volmer-lépés túl lassú lesz az előegyensúly fenntartásához egy adott borítottság felett. Az akadálymentes kisülés modelljében a mechanizmusváltás kiváltó oka nehezen értelmezhető.

Lúgos arany elektródon a mechanizmus a látszólagos töltésátlépési tényezők alapján egyféle lehet. A látszólagos töltésátlépési tényező az összegyűjtött irodalmi adatok alapján függ az elektródon jelenlévő alkálifém kation minőségétől, értéke 0,3 – 0,6 közötti. A HER sebessége állandó túlfeszültségen függ az oldott kation minőségétől és mennyiségétől [28] [19]. A hidrogénion részrendjéről lúgos oldatban kevés pontos kísérleti adat áll rendelkezésre. Valószínűleg a hidrogénionnak 0,5 alatti tört részrendje van, ami a pH növekedésével csökken [23].

Jelenleg nincs olyan elfogadott mechanizmus, amely alapján lúgos elektródon az összes kísérleti tapasztalatot leíró matematikai modellt lehetne felírni. Többnyire egy bonyolult Volmer-jellegű lépést szoktak feltételezni, amely sebessége a hidrogénionok, valamint az egyéb oldott kationok koncentrációjától is függ [28]. Vannak, akik feltételezik a protonok alagutazását is a redukció során [22].

Mivel a deszorpciós lépéseknek nincs hatása az aranyon lejátszódó hidrogénfejlődésre, a deszorpció mechanizmusát egyszerű elektródkinetikai mérésekkel nem lehet vizsgálni. Emiatt nem lehet azt sem megmondani, hogy a deszorpció Heyrovsky-, vagy Tafel-lépésen keresztül játszódik le. A deszorpciós lépésekről szinte csak a kinetikai izotóphatás vizsgálatán keresztül állnak rendelkezésre adatok. A kinetikai izotóphatást jellemezhetik a dúsítási tényezővel. A dúsítási tényező megadja az oldatban és a fejlesztett hidrogénben előforduló deutérium móltörtjének arányát. Ha a deszorpció Tafel-lépésen keresztül játszódik le, csak a Volmer-lépés kinetikai izotóphatása határozza meg a dúsítási tényezőt. Ha viszont az egyik hidrogén a Heyrovsky-lépésből származik, a Heyrovsky-lépés eltérő kinetikai izotóphatása miatt a dúsítási tényező ettől eltérő lesz. A dúsítási faktor különbségét sajnos modellezéssel kell meghatározni [32], emiatt a kísérletek értékelése sokszor nem egyértelmű. A dúsítási tényező R1B és R2 mechanizmusok esetén arany elektródon 5 körüli [16] [12]. Mivel a Volmer-lépésre három körüli dúsítási faktor jellemző [32], ez alapján a Volmer-Heyrovsky mechanizmust tartom a legvalószínűbbnek. R1B töltésátlépési tényezőjét figyelembe véve Grambow és Heitbaum Volmer-Tafel mechanizmust javasoltak [16]. Ennek bizonyításához, vagy cáfolásához meg kellene határozni a hidrogénionok részrendjét R1B mechanizmusban.

4 A hidrogénfejlődés vizsgálata

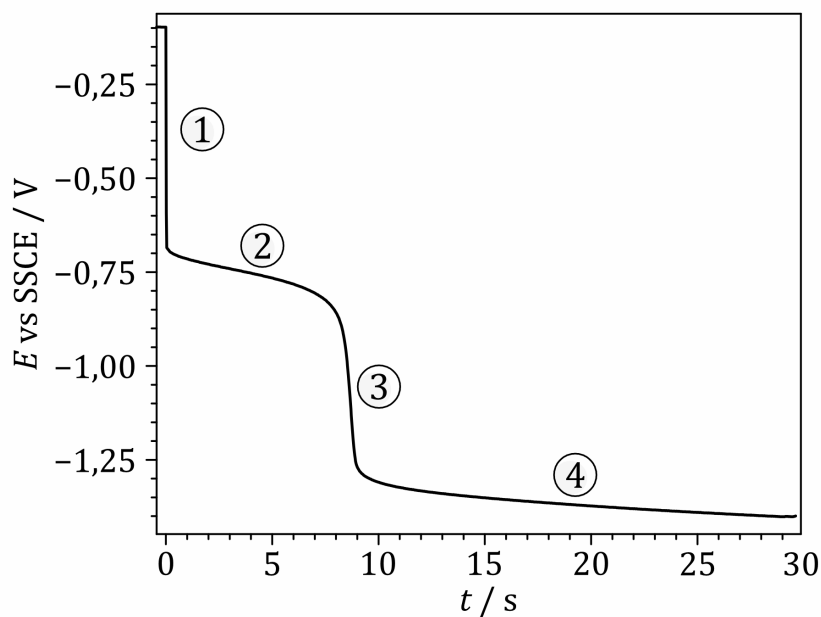
1. Kronopotenciometriás kísérletek

1.1. A kronopotenciometriás mérések menete

A dolgozatban kiértékelt méréseket 0,25 mikronos gyémánt szuszpenzióval karcmentesre polírozott PINE E7R8 típusú forgó gyűrűs korongelektrodon (rotating ring disk electrode, RRDE) végeztem. A mérések során a gyűrű nem volt a potenciostáthoz csatlakoztatva. Az elektrodon korongja és gyűrűje is aranyból készült. Az RRDE-t polírozás után az aranyat ultrahangos fürdőben ioncserélt vízben tisztítottam 30 másodpercig. A mérések előtt az oxigén eltávolításához az oldatokon nitrogént (Linde 5.0) buborékolattam át. A mérések közben a nitrogén az oldattér fölé volt vezetve. A mérések során nátrium-kloriddal telített kalomel referenciaelektrodot (SSCE) használtam. A kísérletleírásokban szereplő potenciálok megadott referenciapotenciál hiányában mindig SSCE-hez viszonyítva értendők. A mérések során a referenciaelektrodot egy Luggin-kapillárisal volt elválasztva az oldattértől. A segédelektrodot egyes mérésekben egy hosszú aranydrótot, máskor egy aranylemez volt. A segédelektrodot egy üvegfrittel szintén minden mérés során el volt választva az oldattértől.

A kronopotenciometriás méréseket perklórsavat és 0,1 mol dm⁻³ alkálifém-perklorátot tartalmazó oldatokba merülő arany elektrodon végeztem. A mérésorozatok előtt az elektrodon 50 db ciklikus voltammogramot (CV-t) rögzítettem 250 mV⁻¹ pásztázási sebességgel, ezt követően végeztem el a kronopotenciometriás méréseket. A kronopotenciometriás méréseket a dolgozatban kis áramúnak hívom, ha a mérés pH- és potenciáltartományán a mért görbék jó közelítéssel egy sebességhatározó reakció leírja. Ellenkező esetben, ha a görbék szerkezete összetettebb, a kronopotenciometriás mérést nagy áramúnak nevezem. A nagy áramú kronopotenciometriás kísérletek előtt a CV-k két potenciálhatára 3-as pH-n 1,20 V és -1,55 V volt. A CV-k közben az RRDE 900 fordulat per perccel (revolutions per minute, RPM) forgott. A forgatásra azért volt szükség, hogy az oldatok esetleges pH változását nyomon lehessen követni a határáram megváltozásán keresztül. A kis áramú kronopotenciometriás mérések előtt rögzített CV-k alsó potenciálhatára -1,20 V, felső potenciálhatára pedig a felület oxidációs áramának minimuma volt. A kis áramú kronopotenciometriás mérések előtt rögzített CV-k során az elektrodot nem forgott.

Az 50 CV felvétele után rögzítésre kerültek a kronopotenciometriás mérésorozatok. A mérésorozat egy mérésciklusának első lépése 8 db CV rögzítése az előző bekezdésben leírt módon. A CV-k rögzítése után az RDE 2800 RPM fordulatszámmal megkeveri az oldatot legalább 10 másodpercig. A keverést követően az RDE 15 másodpercig áll. A 15 másodperc várakozás után a műszer galvanosztátikus üzemmódba kapcsol és átállítja a megfelelő beállításokat. Ezután két másodperccel elkezdődik a kronopotenciometriás mérés, a galvanosztát a megadott áramot átvezeti a cellán az előre beállított időtartamon keresztül. A kronopotenciometriás mérés és a CV-k között eltelt relaxációs időt a dolgozat során t_{relax} -szal jelölöm. t_{relax} tartalmazza a keverés és 17 s várakozás időtartamát. A kronopotenciometriás mérés után a galvanosztát lekapcsolja a cellát a műszerről és 2800 RPM fordulatszámmal megkeveri az oldatot. Ezt követően elkezdődik a mérésorozat következő mérésciklusa és a leírt lépések addig ismétlődnek, ameddig a műszer a mérésorozat végére nem ér.

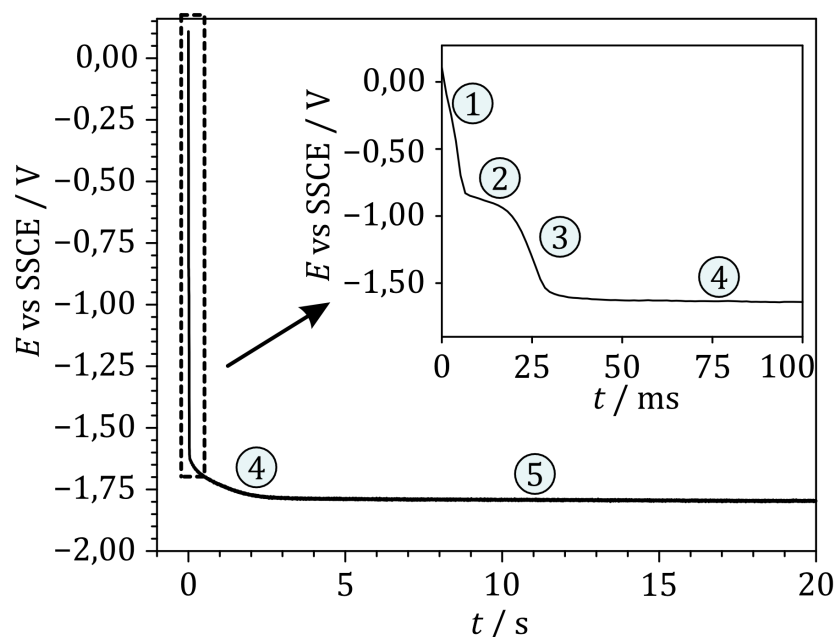


4.1. ábra. Az ábrán egy $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 -ot tartalmazó 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsavoldatba merülő arany elektródon $-207 \mu\text{A cm}^{-2}$ áramsűrűséggel 40°C -on rögzített kronopotenciogram látható.

1.2. A kronopotenciogramok szerkezete

Elsőként tekintsük a kis áramú kronopotenciogramok szerkezetét. A 4.1. ábrán egy 1 mmol dm^{-3} perklórsavat tartalmazó $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-perklorát oldatba merülő aranyelektrodon $-207 \mu\text{A cm}^{-2}$ áramsűrűséggel rögzített kronopotenciogram látható. A kis áramú kronopotenciogramok szerkezetét egy karakterisztikus feszültséglépcső jellemzi. A 4.1. ábrán látható görbe 1-es számmal jelzett szakaszán az elektródpotenciál gyorsan csökken. Ezen a szakaszon a beállított áramot a kettősréteg kapacitív töltőárama tartja fenn, a túlfeszültség nem elég nagy a hidrogénionok kellően gyors redukciójához. A meredek csökkenés után a görbe 2-vel jelzett szakaszán egy plató alakul ki. A túlfeszültség ekkor már kellően nagy a savas felületen történő vízbontáshoz, az áram szinte teljes része a hidrogénionok redukciójára fordítódik. Az elektrolízis által elfogyasztott hidrogénionokat a diffúzió kezdetben pótolja, így a felület ezen a szakaszon még savas marad. Egy idő után a hidrogénionok a felület közeléből elfogynak és a felület ellúgosodik. Ennek a következménye a 4.1. ábrán 3-mal jelzett lépcső. Az elektródpotenciál ekkor gyorsan csökken, emiatt az áram jelentős része újból kapacitív lesz. Az inflexiós pontban a felület semleges, az ehhez tartozó időt nevezzük karakterisztikus időnek. A lépcső után az elektródpotenciál csökkenése újból lelassul. A görbe ezen szakaszán a felület már enyhén lúgos. Az alacsony beállított áram miatt a hidrogénionok redukciója még a lúgos felületen is biztosítani tudja az áram legnagyobb részét, esetleg a reaktánsváltás éppen elkezdődik.

Ha a kísérletet elvégezzük a korábbinál nagyobb áramsűrűségekkel, a görbék szerkezete összetettebb lesz. A 4.2. ábrán egy $-6,95 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel elvégzett mérés kronopotenciogramja látható. A nagy árammal mért görbe teljes szerkezetét sokszor egyszerűbb úgy áttekinteni, ha az elektródpotenciált az idő logaritmusának függvényében ábrázoljuk. Egy ilyen logaritmikus kronopotenciogram a 4.3. ábrán látható. A 20 másodperces mérés karakterisztikus ideje 25 ms. A 4.3. és a 4.2. ábra görbéjén 1 – 3-ig jelzett szakaszok meg-



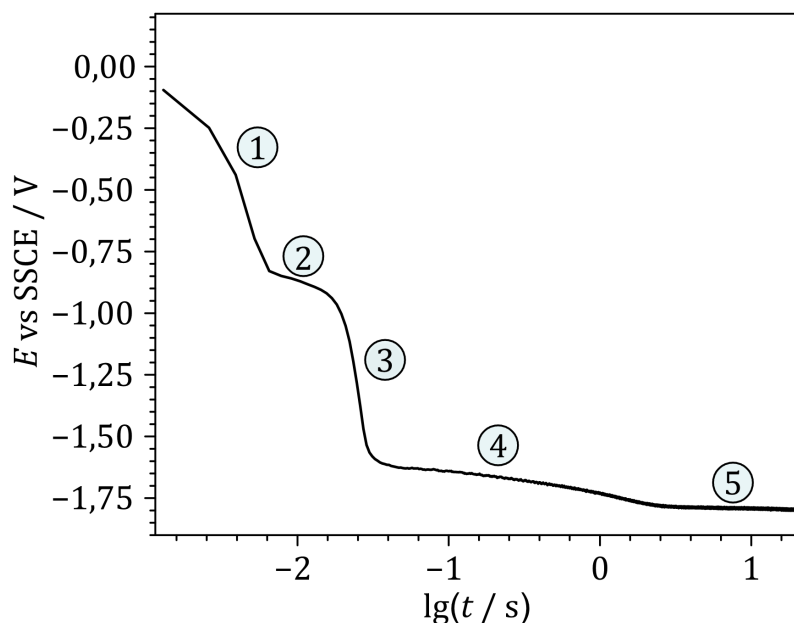
4.2. ábra. Az ábrán egy $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ -ot tartalmazó 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsavoldatba merülő arany elektródon $-6,95 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel rögzített kronopotenciogram látható.

egyeznek a 4.1. ábra első három szakaszával. Az 1-es szakaszon a kettősréteg töltődik, a 2-es szakaszon hidrogénionok redukálódnak savas felületen. A 3-as szakaszon a felület közeléből elfogynak a hidrogénionok és a felület ellúgosodik, ez egy lépcsőt eredményez.

A két mérés közötti hasonlóságot a felület ellúgosodása utáni, a 4.2. ábrán 4-es számmal jelzett, ferde szakasz töri meg. A 4-es szakasz a 4.2. ábrán látható módon a teljesen vízszintes, 5-ös szakaszba megy át. Az 5-ös szakasz vízszinteségét az is mutatja, hogy a 4.3. ábrán látható logaritmikus kronopotenciogramon sem figyelhető meg az elektródpotenciál csökkenése.

A mért kronopotenciogramok meredekségeért a reakciók pH függése és a kinetikai paraméterek változása a felelős. Ha a felülettel közvetlenül érintkező oldatréteg pH -ja változik, a pH függő reakciónak az áram fenntartásához egyre nagyobb túlfeszültségre van szükségük. A 4.2. ábra 5-ös szakasza teljesen egyenes. Ez arra utal, hogy a HER sebessége ezen a tartományon elveszíti pH függését és a kinetikai paraméterek értéke is időben állandóvá válik. A hidrogénionok részrendjének nullázódásából következik, hogy a 4.3. görbe 4-es, vagy 3-as szakaszán reaktánsváltásnak kell történnie.

A görbéknek meg kell említeni egy érdekes tulajdonságát: a 4.3. ábra 4-es szakasza függ a mérés és az előkezelésként szolgáló CV-k között eltelt t_{relax} relaxációs időtől. A 4.4. ábrán hat olyan mérés látható, amelyek kísérlet előtt eltelt relaxációs időben különböznek egymástól. A görbéknek egyedül a 4-es szakasza függ a relaxációs időtől. Az időfüggés oka feltehetően az elektród valamilyen szerkezeti változása. A CV-k során az elektród szerkezete több módon is megváltozhat. A CV-k során keletkező stacionárius arany felület nincs egyensúlyban. Az arany felülethez közeli szerkezete a cella kikapcsolása után elkezdi stabilabbá alakulni. Ez történhet például felületi diffúzió, izoterm átkristályosodás [33] során. A kronopotenciometriás mérés kezdetéig ezek a folyamatok csak részben mennek végbe. Emiatt az arany kémiai tulajdonságai eltérőek lesznek a kronopotenciometriás



4.3. ábra. Az ábrán egy $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 -ot tartalmazó 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsavoldatba merülő arany elektródon $-6,95 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel rögzített logaritmusos kronopotenciogram látható.

mérések során.

Végeztem kronopotenciometriás méréseket közvetlenül polírozás után is. A görbék alakja ekkor is a 4.3. ábrán láthatóhoz hasonlított, mindössze a 4-es szakasz pozíciója tért el. Ez alapján tehát az egyensúlyhoz közeli aranyfelületen is lejátszódnak ugyanazok a folyamatok, mindössze a kinetikai paramétereikben térnek el.

1.3. A kis áramú kronopotenciogramok kinetikai modellje

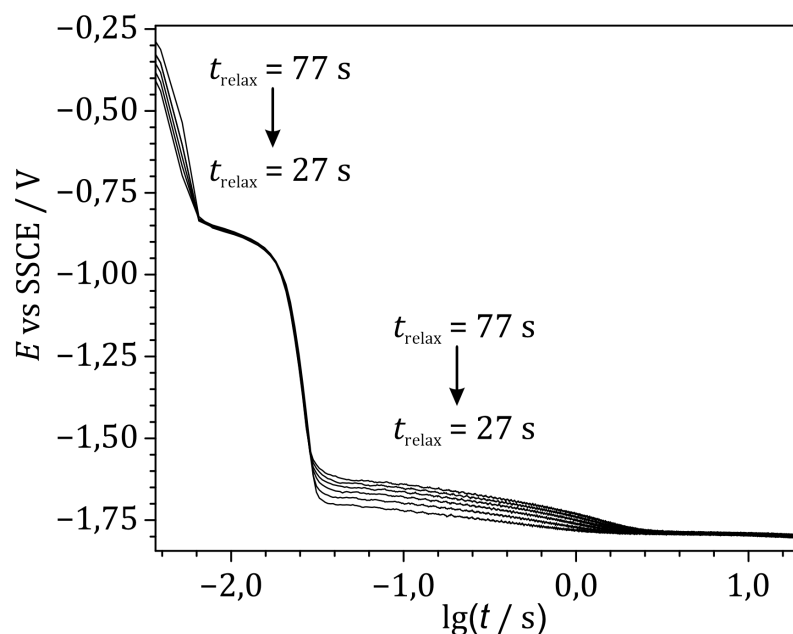
A kis áramú kronopotenciometriás mérések leírásához először készítettem egy egyszerű modellt, ami csak a hidrogénionok redukcióját veszi figyelembe. Ezt az egyszerű modellt egy korábbi tudományos diákköri dolgozatomban már bemutattam [34], de akkor csak a pH 3-as nátrium-perklorát oldatba merülő arany elektródok vizsgálatához használtam fel. A jelen dolgozatban a modellt felhasználtam több különböző pH-jú arany elektród vizsgálatára. A modell segítségével meg szerettem volna határozni a hidrogénionok redukciójának látszólagos reakciósebességi együtthatóját (k_1) és töltéslépési tényezőjét (α_1), valamint a hidrogén- és hidroxidionok átlagos diffúziós állandóját (D).

A modell alapját képező Volmer-reakció a következő volt:



A modellezés első lépéseként meg kell adni az áramsűrűséget az elektródpotenciál függvényében. Ehhez feltételezzük, hogy a vizsgált paramétertartományon a 4.3. reakció sebességmeghatározó, valamint a borítottság alacsony. Ekkor az áramsűrűség a 3.10. egyenlet alapján:

$$j_1 = -Fk_1c_{\text{H}^+}^{\nu_{\text{H}^+}} e^{-\alpha_1 f E} \quad (4.2)$$

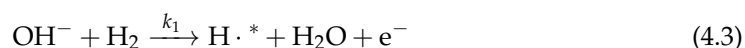


4.4. ábra. Az ábrán egy $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ -ot tartalmazó 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsavoldatba merülő arany elektródon $-6,95 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel rögzített kronopotenciogram látható. A görbék rögzítése és az előkezelésként szolgáló CV-k közt eltelt idő a legelső görbétől indulva rendre 27 s, 37 s, 47 s, 57 s, 67 s és 77 s.

A Volmer-Tafel-mechanizmussal fejlődő hidrogénmolekula mindkét atomja a Volmer-lépésből származik. Ezzel szemben a Volmer-Heyrovsky-mechanizmus során fejlődő hidrogénben csak az egyik atom származik a Volmer-lépésből. Emiatt adott sebességű Volmer-lépésnél a Volmer-Heyrovsky-mechanizmusban kétszer nagyobb áramsűrűség mérhető, mint a Volmer-Tafel-mechanizmusban. A két mechanizmus egyszerű kinetikai vizsgálatokkal megkülönböztethetetlen, így az esetleges kettes szorzót k_1 -be olvadtam tekintetem. A kis áramú kronopotenciogramok kiértékelése során közelítésként feltételeztem, hogy $\nu_{\text{H}^+} = 1$.

Korábbi munkám során figyelembe vettem egy empirikus anódos áramtagot, de az anódos áram értéke a vizsgált tartományon az illesztések során rendre sok nagyságrenddel kisebbnek bizonyult a katódos tagnál. A korábban figyelembe vett anódos tag ráadásul anódos potenciálokon meglehetősen nagy hidrogén oxidációs áramot jósol, ami pedig aranyra nem jellemző. A kis áram miatt azt sem lehet feltétlenül tudni, hogy az anódos tagra alkalmazott empirikus sebességi egyenlet egyáltalán jól írta-e le a hidrogén oxidációs részáramát. Arany elektródon a hidrogén oxidáció szokatlan, kemisorbeált anionok által katalizált mechanizmus szerint játszódik le. Valószínűleg egy anódos tagot tartalmazó modellben ennek a kinetikáját kellene figyelembe venni [35].

A kutatás egy pontján felmerült, hogy a felület ellúgosodása után a Heyrovsky-lépés elindulhat anódos irányba:



Mivel a görbék hidrogénnel és nitrogénnel telített oldatokban minden áramsűrűség esetén esetén megbízható egyezést mutattak, végül a visszafelé lejátszódó Heyrovsky-reakciót is

elhanyagolhatónak tekintettem.

A Faraday-áram mellett a görbék leírásához figyelembe kell venni a kettősréteg-kapacitás töltőáramát is. A kapacitív áramot állandó kettősréteg-kapacitást feltételezve az alábbi deriváltból számíthatjuk ki:

$$j_C = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (4.4)$$

Ekkor a teljes áram a felírt részáramok összege.

$$j_{tot} = j_1 + j_C \quad (4.5)$$

Végezetül a mérések leírásához szükséges az anyagtranszport leírása. A mérések során az anyagtranszportot a diffúzió biztosítja, melynek leírásához a korábbi TDK munkámban bemutatott módszert alkalmaztam [34]. Ennek során először definiálni kell a hidrogénion többletet (ξ) a hidrogénionok (c_{H^+}) és a hidroxidionok (c_{OH^-}) koncentrációjának különbségeként.

$$\xi = c_{H^+} - c_{OH^-} \quad (4.6)$$

Fick II. törvénye a hidrogénion-többletre közvetlenül is felírható, ha az anyagtranszport egyenletében feltételezzük, hogy az oldott hidrogén- és hidroxidionok diffúziós együtthatója azonos D érték:

$$\frac{\partial \xi(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \xi(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

Az egyenlet megoldásával a j_F Faraday-áramból – jelen esetben $j_F = j_1$ áramból – a felületi hidrogénion-többlet ($\xi_0(t)$) kiszámítható. A felületi hidrogénion többlet a következő egyenlettel határozható meg:

$$\xi_0(t) = \xi_\infty + \frac{1}{F\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{j_F(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (4.8)$$

Az egyenletben ξ_∞ a hidrogénion többlet a mérés előtt a felületen és az oldatban. A felületi hidrogénion többlet analitikus formában is megadható, ha elhanyagoljuk a kapacitív áramot:

$$\xi_0(t) = \xi_\infty + \frac{2j_F}{F} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (4.9)$$

A modell alapján felírt egyenleteket felhasználtam platina elektródokon végzett mérések kiértékelésére is. A platina esetén a borítottság természetesen nem alacsony és a sebességmeghatározó lépés valószínűleg nem a Volmer-lépés. Az áramsűrűség egyenlete ebben az esetben kizárólag empirikus. Az elemi lépések meghatározásához és a pontos sebességi egyenlet felírásához szükség lenne az arany elektródhoz hasonlóan az irodalom részletes áttekintésére és további mérésekre.

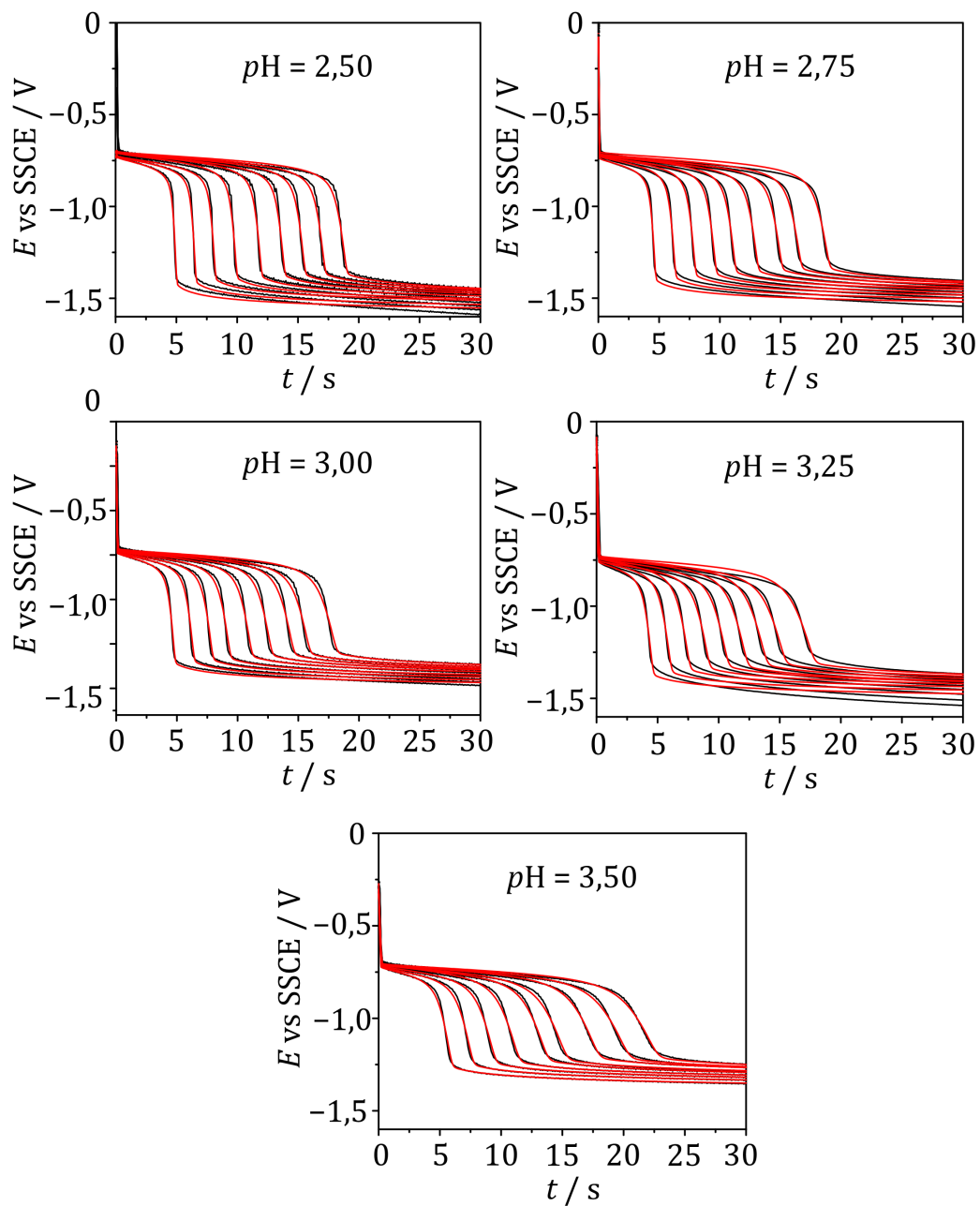
1.4. Az anyagtranszport és a hidrogénion-redukció vizsgálata szabad arany felületen kis áramú kronopotenciometriával

A kis áramú kronopotenciometriás méréseket platina és arany elektródokon végeztem el. A kronopotenciometriás mérések során az arany elektród esetén az 1.1. alfejezetben leírtak szerint jártam el. A platina elektród esetén a mérés menete korábban leírtaktól kissé eltért, mivel a kronopotenciometriás kísérlet előtt keverés közben az elektródpotenciált rövid ideig a hidrogénleválás potenciáltartományára állítottam. Erre azért volt szükség, hogy

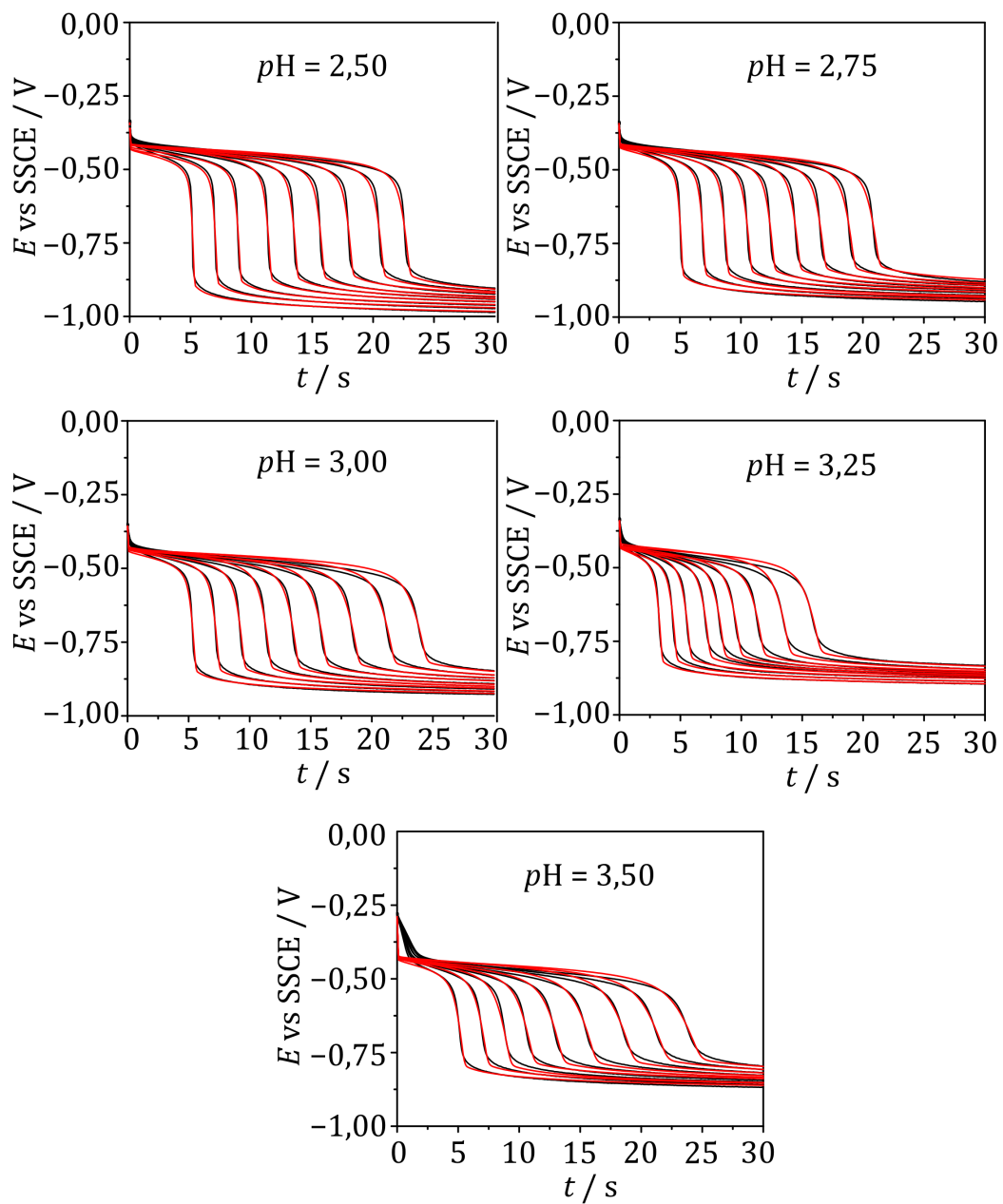
a méréseken a hidrogénleválás ne látszódjon. A méréseket mindkét fémen elvégeztem öt különböző pH -n kilenc különböző árammal 25 °C-on.

A mérésekből kapott kronopotenciogramokat egy Mathematica programnyelvben írt kód segítségével megillesztettem. A platina elektródon mért görbék elején látható, hidrogénleváláshoz tartozó, rövid pszeudokapacitív szakaszt az illesztések során nem vettem figyelembe. Az arany elektródon mért görbék esetén a karakterisztikus idő utáni szakaszt a rossz illeszkedés miatt sokszor kisebb súllyal vettem figyelembe. Ennek eredményeképp az illesztéssel kapott sebességi állandók és a töltésátlépési tényezők értéke minden görbe esetén hibahatáron belül azonos volt. Az illesztésekből kapott paraméterek átlagolásakor mindegyik mérésorozat adatait figyelembe vettem.

A különböző pH -kon mért kronopotenciogramok és a mérésekre illesztett, modellből kapott görbék a 4.5. és a 4.6. ábrán láthatók. Az arany elektródhoz tartozó görbék a 4.5. ábrán, a platina elektródhoz tartozó görbék pedig a 4.6. ábrán szerepelnek. Az illesztések a platina elektródon végzett mérések esetében a mért görbék alakját minden esetben jól követik. Az arany elektródon a 2,50-ös, 2,75-ös és a 3,25-ös pH -n végzett mérések esetében a kronopotenciogramok karakterisztikus idő utáni szakaszán az illesztések kissé eltérnek a mért görbéktől. Az eltérés oka röviden az, hogy az illesztés során állandónak tekintett sebességi együttható, részrend és töltésátlépési tényező valójában a mérés során nem maradnak állandó. A dolgozat hátralévő részében ezeket a változásokat egy jobb modell kidolgozásán keresztül részletesen is bemutatom. Mivel a görbék rögzítésekor nem volt tudomásom a görbék időfüggéséről, valószínűleg a 3,00-as és 3,50-ös pH -n végzett mérések előtt hosszabb kevertetést alkalmaztam, mint a másik három pH vizsgálatkor. Ez megmagyarázhatja, miért futnak együtt ezeken a pH -kon a mért és a rájuk illesztett görbék.



4.5. ábra. Az ábrán az arany elektródon rögzített kronopotenciogramok láthatók. A mért görbék fekete, az illesztett görbék piros színűek.



4.6. ábra. Az ábrán a platina elektródon rögzített kronopotenciogramok láthatók. A mért görbék fekete, az illesztett görbék piros színűek.

Az illesztésekből kapott diffúziós állandók egy adott mérésen belül kis lineáris trendet, a különböző pH-k között pedig nagyobb mértékű véletlenszerű eltérést mutatnak. A diffúziós együttható nagyobb, véletlenszerű hibáját valószínűleg a pH mérés hibája okozza. Ez alapján a diffúziós állandó hibáját lognormálisnak tekintettem. A kis lineáris trendet okozhatja például a felületre merőleges irányba történő diffúzió. Ezen túl lehet a következménye annak is, hogy a hidroxidionok és hidrogénionok diffúziós állandója az egyik közelítés miatt azonosként szerepel. A platina esetén a 3,50-ös pH-hoz tartozó diffúziós állandók kiugrónak mutatkoztak, így azokat az átlagolás során figyelmen kívül hagytam. A másik kilenc pH-n végzett mérés adatai alapján a diffúziós állandó logaritmus és 95 %-os konfidencia intervalluma: $\lg(D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}) = -4,0293 \pm 0,0057$.

Az illesztésekből kapott töltésátlépési tényezők hibáját normál eloszlással vettem figyelembe. A 3.9. egyenlet alapján a töltésátlépési tényezők normál eloszlású hibája a látszólagos sebességi állandó lognormális hibájához vezet. A kinetikai paraméterek átlagai és 95 %-os konfidencia intervallumai a 4.1. táblázatban láthatók.

A 3.2. táblázatban összegyűjtött irodalmi adatok átlagolásával kapott töltésátlépési tényező 0,482 volt. A táblázatban szereplő 24 adat között a modellből kapott érték lenne a második legnagyobb. A nagy töltésátlépési tényező oka valószínűleg az, hogy a modellezés során nem lett figyelembe véve a hidrogénion részrendjének fokozatos csökkenése, vagy a sebességi együttható esetleges változása. Ezeket az elhanyagolásokat az illesztés képes lehet korrigálni a töltésátlépési tényező növelésével.

A kapott sebességi együtthatók értéke arany és platina esetén közel van egymáshoz. Ez látszólag ellentmond annak, hogy a platina a mérések és az irodalmi adatok alapján a hidrogénfejlődésnek sokkal jobb katalizátora az aragnál. A látszólagos ellentmondás oka, hogy a k_1 együttható a 3.9. egyenlet alapján tartalmazza az elemi lépés formálpotenciálját is. A sebességi együttható ezért nem feltétlenül jellemzi az elektród katalitikus képességét. A katalitikus hatást a vizsgált kémiai reakció pH és potenciáltartományán belül jól jellemző paramétert, a csereáramsűrűséget ($j_{0,M}$) meghatározhatjuk a modell adataiból az RHE potenciáljára történő extrapolálással. Az aranyra kiszámított csereáramsűrűségek a 4.7. ábrán, a platinára jellemző csereáramsűrűségek a 4.8. ábrán láthatók. A kapott csereáramsűrűségek a 3.2. táblázat adatai alapján az irodalmi adatokhoz hasonló nagyságrendűek.

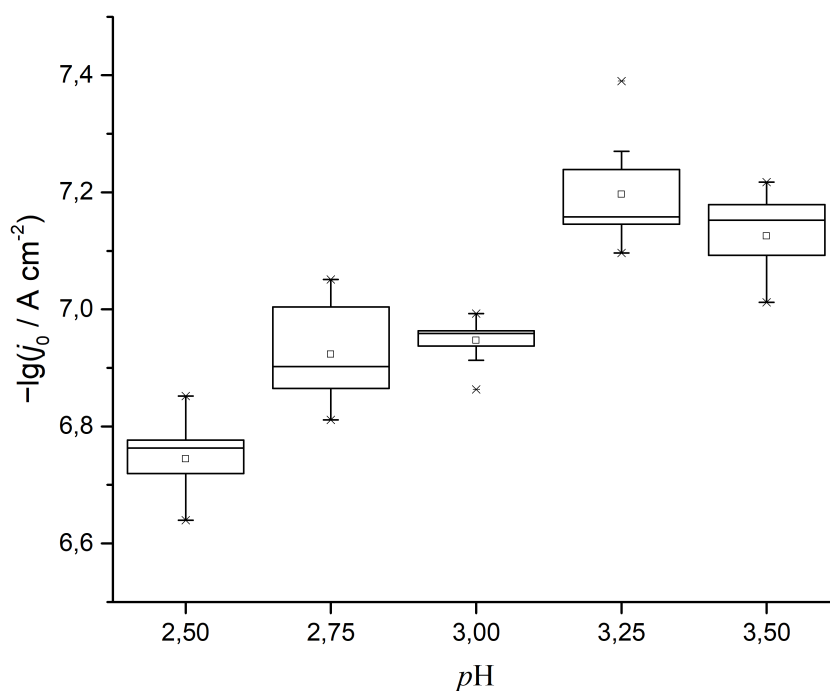
	$-\lg(k_1 / \text{mol dm}^{-2} \text{s}^{-1})$	α_1
Au	$8,978 \pm 0,020$	$0,6691 \pm 0,0022$
Pt	$6,658 \pm 0,023$	$0,9972 \pm 0,0020$

4.1. táblázat. A táblázatban a 4.5. és a 4.6. ábrán látható kis áramú kronopotenciogramok illesztésével kapott kinetikai paraméterek átlaga és 95 %-os konfidencia intervalluma látható.

1.5. Kinetikai paraméterek meghatározása nagy áramú kronopotenciogramok lúgos felülethez tartozó szakaszaiból

Egy 25 °C-os, pH 3-as, 0,1 mol dm⁻³ nátrium-perklorát oldatba merülő platina elektródon mért nagy áramú kronopotenciometriás mérőszorozat a 4.9. ábrán látható. Lúgos felületen az elektródpotenciál lineárisan csökken az idő logaritmusának függvényében. A linearitás annak köszönhető, hogy nagy áramoknál a 4.9. egyenlet alapján jó közelítésként felírható:

$$c_{\text{OH}^-} \approx \frac{2j_F}{F} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (4.10)$$



4.7. ábra. A grafikonon a 4.5. ábrán látható, arany elektródon mért görbék illesztésével kapott paraméterekből meghatározott csereáramsűrűségek láthatók.

Meg lehet mutatni, hogy a közelítést a 4.39. egyenletbe helyettesítve:

$$\frac{dE}{d \lg t} \approx -\frac{\ln 10 \nu_{H^+}}{2\alpha f} \quad (4.11)$$

Az egyenes meredekségét meghatároztam illesztésekkel. Ezek alapján a lúgos platina elektródra a legnagyobb áramsűrűség kivételével $\frac{\alpha_1}{\nu_{H^+}} \approx 0,65-0,7$. A legnagyobb áramsűrűség esetében a tört értéke 1,1. Ez alapján ott már jelentősebb a a reakciórend csökkenése.

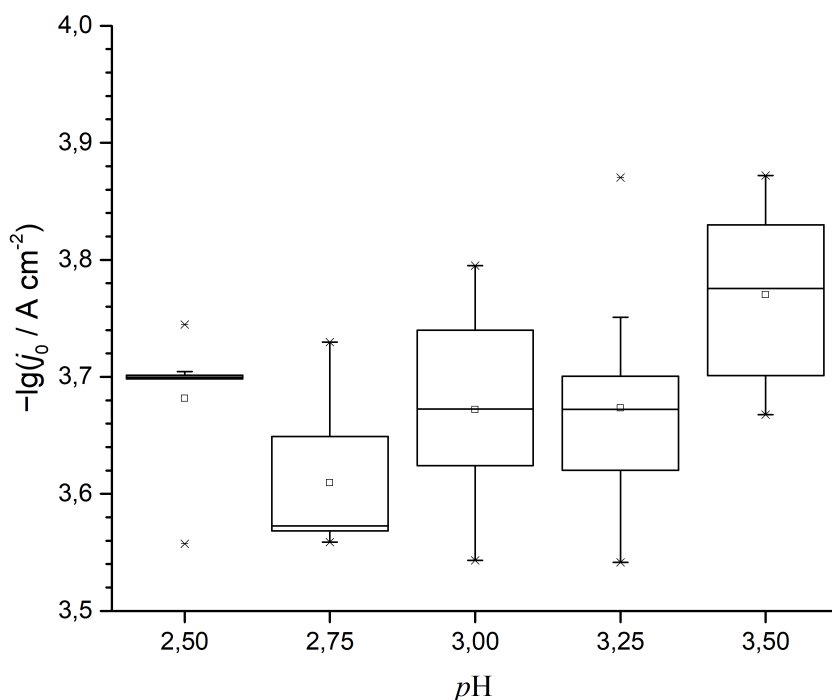
Az arany elektródon végzett méréseknek azon szakasza is jól vizsgálható, ahol a mechanizmusváltás már biztosan lezajlott és az elektródpotenciál állandósult. A domináló kémiai reakció ekkor a vízmolekulák redukciója:



A reakció sebessége a pH-tól független, az áramsűrűséget a következő egyenlet adja meg:

$$j_2 = -Fk_2 e^{-\alpha_2 f E} \quad (4.13)$$

Az egyenlet kinetikai paramétereinek meghatározásához különböző áramsűrűségekkel nagy áramú kronopotenciometriás méréseket kell végezni. A paraméterek meghatározásához szerkeszti kell egy Tafel-egyenest a beállított áramsűrűségekből és a kronopotenciogramok végső, egyenes szakaszáról leolvasott elektródpotenciálokból. A 4.40.



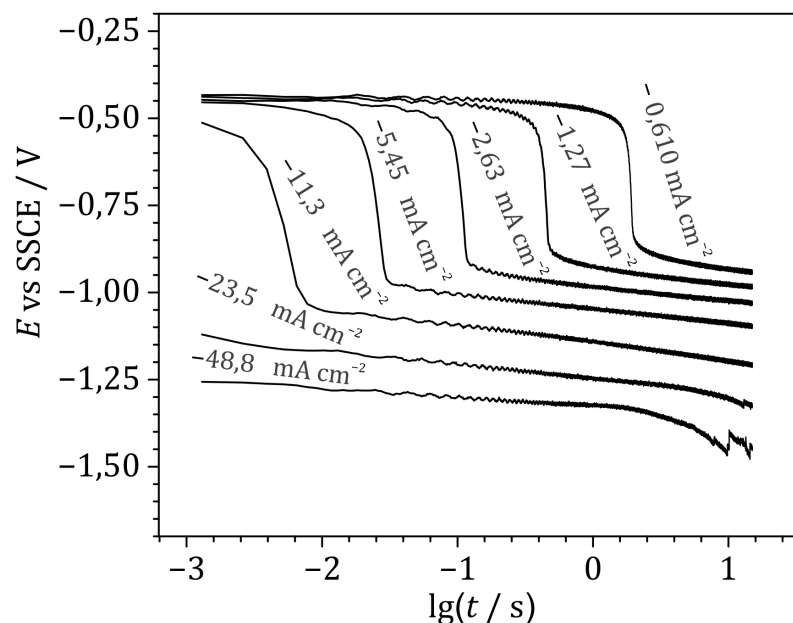
4.8. ábra. A grafikonon a 4.6. ábrán látható, platina elektródon mért görbék illesztésével kapott paraméterekből meghatározott csereáramsűrűségek láthatók.

egyenlet alapján az áramsűrűség logaritmusát az elektródpotenciál függvényében a következő egyenlet adja meg:

$$\ln |j_2| = \ln(Fk_2) - \alpha_2 f E \quad (4.14)$$

A paraméterek meghatározásához méréseket végeztem 1 mmol dm⁻³ perklorosavat és 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú nátrium-perklorát oldatban 40°C-on. A kapott logaritmi-kus kronopotenciogramok a 4.10. ábrán láthatók. A 4.10. ábrán a legkisebb áramhoz tartozó görbén még nem látható a teljesen egyenes szakasz, mivel ennél az áramnál a hidrogénion-redukció végig kiteszi az áram egy jelentős részét. A többi mérés esetén szépen látható a vízredukcióra jellemző, állandó elektródpotenciál szakasza. Ezeket a méréseket használtam fel a vízredukció kinetikai paramétereinek meghatározásához. A nagyobb áramoknál a mérés végéhez közeledve megfigyelhető a buborékok által okozott lassú elektródpotenciál csökkenés, majd a fodrozódás. A görbéket ott olvastam le, ahol a buborékok nem zavarták a mérést.

A kiértékeléshez felhasznált, a görbékről leolvasott pontok és a rájuk illesztett egyenes a 4.11. ábrán látható. Az egyenes egyenlete alapján a vízredukció töltésátlépési tényezőjének értéke 95 %-os konfidencia intervallumával: $\alpha_2 = 0,5548 \pm 0,0076$; $\lg k_2$ értéke és 95 %-os konfidencia intervalluma: $\lg(k_2/\text{mol dm}^{-2} \text{s}^{-1}) = -20,76 \pm 0,21$. A 3.3. táblázat adatai alapján a töltésátlépési tényező az irodalmi adatokkal egyezik.



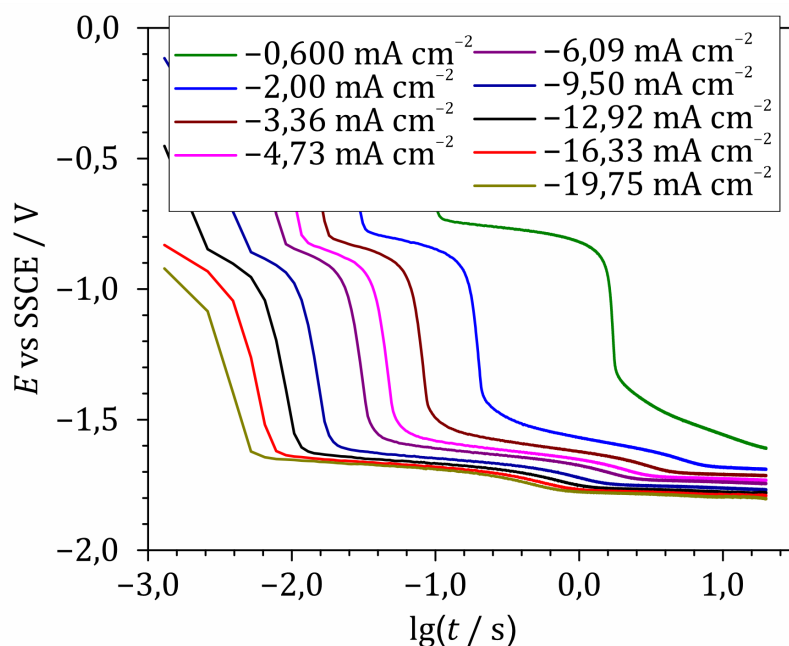
4.9. ábra. Az ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot és 1 mmol dm^{-3} perklorosavat tartalmazó $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -os oldatokba merülő platina elektródon különböző áramokkal mért nagy áramú kronopotenciometriás mérések logaritmikus kronopotenciogramjai láthatók. A három legnagyobb áram esetében a buborékok torzítják és zajossá teszik a görbék alakját.

2. Dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópia

2.1. A dEIS mérések alapjai

Az arany elektródon nagy árammal mért görbék modellezéséhez a kronopotenciometriás mérések nem biztosítanak elegendő információt. Emiatt az önálló kronopotenciometriás mérések mellett egy napjainkban gyorsan fejlődő kvantitatív mérési módszert, a dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiát, vagy röviden dEIS-t is alkalmaztam [36] [37] [38]. A dEIS mérések két párhuzamos mérésből állnak: egy választott tranziens mérésből, illetve egy stacionárius impedanciamérésből. A dEIS lényege, hogy az impedanciaméréssel követni lehet a tranziens mérés során megváltozó paraméterek értékét. A dEIS mérések során a tranziens mérés szabályzott jeléhez szinuszos perturbálójeleket adunk. Ha a szinuszos perturbálójelek amplitúdója alacsony, a tranziens mérés válaszjelében szintén szinuszos, lineáris válaszjelek jelennek meg. A beállított szinuszos perturbálójelekből és a válaszjelekből ki lehet számítani az elektród és az elektródhoz közeli oldatréteg impedanciáját különböző frekvenciákon [39]. A dEIS mérések időbeli felbontása függ az impedanciamérés periódusidejétől, így a szinuszos jel frekvenciájától. Mivel az impedanciamérés stacionárius mérési módszer, csak akkor lehet követni egy paraméter megváltozását, ha a tranziens mérés során a vizsgált rendszer időbeli megváltozása az impedanciamérés periódusideje alatt elhanyagolható.

A kvantitatív információk kinyeréséhez a vizsgált elektród impedanciáját modellezni kell. Az impedanciamodellek jellemzően lineáris áramköri elemekből álló egyszerű helyettesítő kapcsolások. Tekintsünk egy olyan homogén elektródot, amelyen a következő



4.10. ábra. Az ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot tartalmazó 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklorosav oldatba merülő arany elektródon különböző áramokkal rögzített, nagy áramú logaritmikus kronopotenciogramok láthatók.

egyszerű elemi reakció játszódik le:



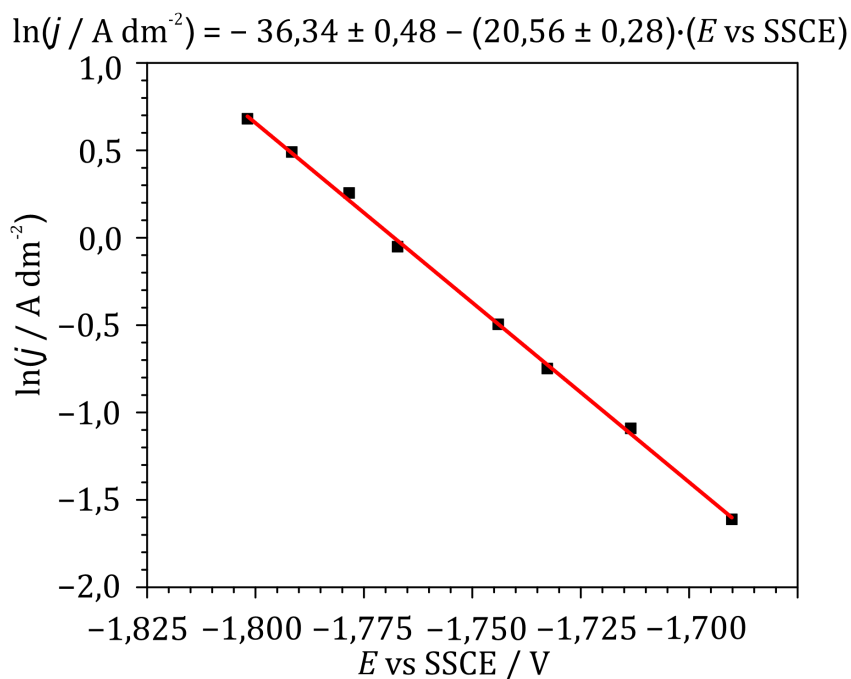
Ennek az elektródnak az impedanciáját lineáris áramköri elemek felhasználásával a Randles-körrel modellezhetjük [40]. A Randles-kör kapcsolási rajza a 4.12. ábrán látható. A Randles-körben található R_s soros ellenállás az oldatellenállást modellezi. Az áramkörben C_{dl} a kettősréteg-kapacitás. Az R_{ct} töltésátlépési ellenállás és Z_w Warburg-impedancia az elektródreakcióból származtatható [41]. A töltésátlépési ellenállást definiálhatjuk az alábbi deriválttal [6]:

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial I_F} \right)_{c_i} \quad (4.16)$$

Az egyenletben $I_F = A j_F$ a Faraday-áramerősség. A Warburg-elem impedanciája akkor jelenik meg az impedanciaspektrumokban, ha a szinuszos perturbálás hatására számottevően változik valamelyik reaktáns koncentrációja a felület közelében. A Warburg-elem impedanciájának általános alakját a következő egyenlet adja meg:

$$Z_w = A_w \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi f}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} i \right) \quad (4.17)$$

Az egyenletben A_w a Warburg-paraméter, amely függ többek között a diffúziós együtthatótól, a változó koncentrációjú reaktáns részrendjétől és a tranziens mérés áramától.

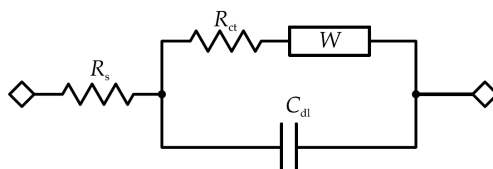


4.11. ábra. Az ábrán a 4.10. ábrán látható mérések áramainak abszolútértékének logaritmusa látható a mérések utolsó, egyenes szakaszairól leolvasott elektródpotenciál értékek függvényében ábrázolva. A piros vonal jelzi a pontokra illesztett egyenest.

2.2. A mérés menete

A mérésekhez használt kísérleti összeállítás a használt műszer kivételével megegyezett az 1.1. alfejezetben bemutatottakkal. A dEIS méréseket egy saját készítésű potenci-osztáton/galvanosztáton végeztem el. A műszer egy korábbi változatáról részletesebben írtam a 2022-es TDK dolgozatomban [34]. Azóta a műszeren csak apróbb változtatások történtek, amelyek a műszer stabilitását növelték. A nagyobb stabilitás lehetővé tette a sávzélesség növelését nagyjából két dekáddal. Ennek köszönhetően a műszer tökéletes volt az impedanciaméréshez.

A dEIS mérés pár tranziens mérése kronopotenciometria volt. Ezt a mérés párt a továbbiakban CP-dEIS-nek rövidíttem. Ennek során ugyanúgy jártam el, mint a korábbi kronopotenciometriás kísérletek esetén: a mérés előtt rögzítettem 7 db CV-t az arany elektródon. Az oldatot az elektród forgatásával megkevertem, majd állni hagytam. A



4.12. ábra. Az ábrán az elektród lineáris áramköri elemekből álló helyettesítő kapcsolása, a Randles-kör látható.

műszert átállítottam galvanosztatisztikus üzemmódba, majd 2 másodperccel később a cella bekapcsolásával elkezdtem a mérést. A méréseket ebben a mérésorozatban 100 másodpercig végeztem. Egy mérés végeztével megint megkevertem az oldatot és elkezdtem a következő mérés CV-inek rögzítését.

Az impedanciamérés során a kronopotenciometria szabályzott áramjeléhez szinuszhullámok összegét adtam. Az impedanciát az adatok egy másodperces részleteiből gyors Fourier-transzformációs algoritmussal számítottam ki. A mért feszültség és áramjeleket $-600 \mu\text{A cm}^{-2}$ áramsűrűség felett Hanning-ablakkal, ennél kisebb áramsűrűségeknél negyed rendű Blackmann-Harris-ablakkal szoroztam. Azoknál a méréseknél, ahol a töltésátlépési tényezőt nem értékeltem ki egy időtartományon, a tranziens mérés deriváltja túl nagy volt, így a kapott adatok nem feleltek volna meg a valóságnak.

A töltésátlépési ellenállást az impedanciaadatokból úgy határoztam meg, hogy egy választott kis frekvencia (jellemzően 3 Hz) impedanciájának valós részéből kivontam az oldatellenállást. Az oldatellenállást a töltésátlépési ellenálláshoz hasonlóan szintén követni kellett a mérés során. Sajnos azonban a szeparált segédelektrod miatti inhomogén elektromos tér egy induktív műtermékhez vezetett nagy frekvenciákon. Emiatt az oldatellenállás meghatározása nehézségekbe ütközött.

Az szabad arany felületen mérhető oldatellenállást a kísérletek előtt nagy egyenáram mellett határoztam meg. Ekkor a nagy egyenáram miatt a töltésátlépési ellenállás kis frekvenciákon elhanyagolhatóvá vált. Emiatt az oldatellenállást kis frekvenciákon is le tudtam olvasni, ahol nem volt jelen az induktív műtermék. A mérések közben a segéd elektróddal szemben egy arany lemezt helyeztem az oldatba, amelyet egy kondenzátoron keresztül leföldeltem. Ennek köszönhetően nagy frekvenciákon a rendszer szimmetrikussá vált, így az induktív műtermék eltűnt a spektrumról. Ennek köszönhetően a mérések közben egy jól mérhető oldatellenállást tudtam követni. A töltésátlépési ellenállás számítását és az IR-kompenzációt azonban a régi geometriához tartozó oldatellenállással kellett elvégezni. Emiatt a mért oldatellenállást megszoroztam a korábban kisfrekvencián mért oldatellenállás és a kísérlet elején mért oldatellenállás arányával.

A következő néhány alfejezetben bemutatott kísérlet kiértékelésekor a legtöbb esetben Warburg-impedanciát elhanyagoltam. Ennek oka az, hogy annak értéke elhanyagolható volt. A kísérletek során a Warburg-elem impedanciája nem a felülethez közeli oldatrét pH-jával, hanem a ζ_0 hidrogénion többlettel arányos. Tapasztalatom alapján a Warburg-impedancia csak 4-es és 10-es közötti felület közeli pH-nál volt jelentős. Ez a pH-tartomány az itt bemutatott mérések esetén a potenciállépcső – lásd pl. a 4.3. ábra 3-as szakasza – közepén áll csak fenn, ahol az impedanciaadatok valódisága egyébként is megkérdőjelezhető. Végeztem méréseket 4-es pH-jú perklórsavoldatban is, kis beállított áramokkal. Azokban a mérésekben például már szépen látszik a spektrumokon a Warburg-impedancia, viszont ezeket a méréseket a dolgozatban nem dolgoztam fel. A Warburg-impedancia vizsgálatához elsősorban a potenciosztatisztikus mérési módszerek biztosítanak lehetőséget. Mivel az intézményi TDK konferencia után a dolgozathoz nem adhatok hozzá új mérési eredményt, a híg oldatokban végzett méréseket és a hozzájuk tartozó Warburg-impedancia-idő görbéket nem adhatom hozzá a dolgozathoz. Amennyiben a Bírálónak kétsége támad a Warburg-impedancia elhanyagolásának helyessége felől, a dolgozatban szereplő adatokon túl további mért adatokat is szívesen a bíráló rendelkezésére bocsájtok.

2.3. A szabad arany felület meghatározása

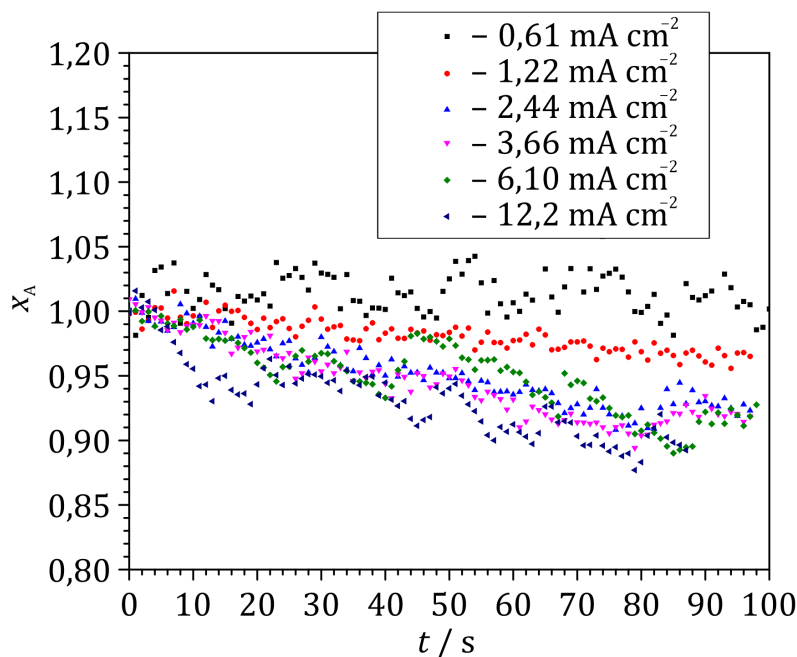
A mérések során nagy áramsűrűségeknél buborékok jelennek meg a felületen. A buborékok a mérés során az elektród felületét csökkentik, a beállított áramsűrűséget és a mért kapacitás adatokat ezáltal befolyásolhatják. Néhány számításhoz emiatt szükséges

lehet ismerni a valódi geometriai felületet. Ennek meghatározására két módszert ismertettek.

Az első módszer a dEIS mérésekkel meghatározható oldatellenállás (R_s) követésén alapul. Az oldatellenállás jellemzően felületérzékeny mennyiség, nem túl nagy buborék borítottság mellett a felülettel fordítottan arányos. Emiatt az oldatellenállás kezdeti értékét elosztva az oldatellenállás kiindulási értékével a szabad geometriai felület felülettörtje ($x_A(t) = \frac{A(t)}{A(0)}$) kiszámítható.

$$\frac{R_s(0)}{R_s(t)} = x_A(t) \quad (4.18)$$

Ezzel a módszerrel meghatároztam a fejezetben később részletesen elemzett mérések során változó felületet. A felülettörtek az idő függvényében ábrázolva a 4.13. ábrán láthatók.



4.13. ábra. Az ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot és 1 mmol dm^{-3} perklorosavat tartalmazó 25°C -os oldatokban különböző áramokkal mért CP-dEIS mérések közben változó felülettört látható. Az adatok az oldatellenállásból lettek kiszámítva.

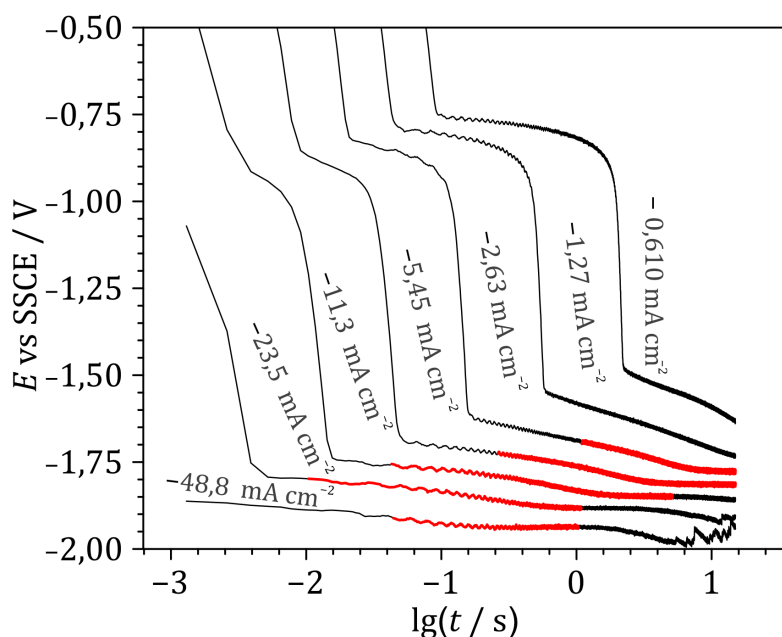
A másik módszer a szabad felület meghatározására az, ha kiszámítjuk a mért elektródpotenciál-változásból a töltésátlépési tényező ismeretében az áramsűrűséget. Az elektródpotenciál felületfüggése állandó áramerősségen a 3.10. egyenlet alapján a vízredukció potenciáltartományán következő:

$$\frac{d \ln A}{dE} = \alpha_2 f \quad (4.19)$$

Az egyenletet integrálni kell a szabad felületen lejátszódó vízredukció platójához tartozó E_p potenciáltól a vizsgált E potenciálig. Ez alapján:

$$\alpha_2 f (E - E_p) = \ln A(t) - \ln A(0) \quad (4.20)$$

Innen a felülettört:

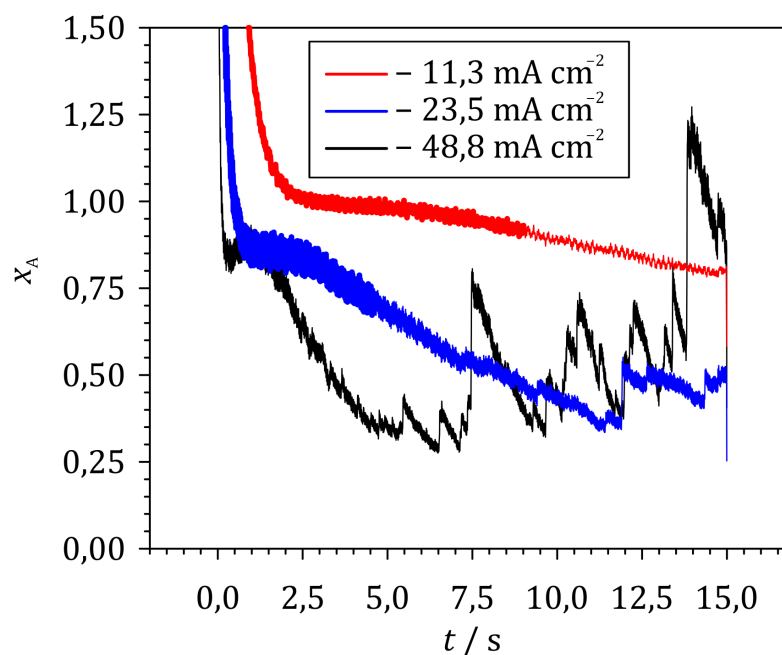


4.14. ábra. Az ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot és 1 mmol dm^{-3} perklorosavat tartalmazó 25°C -os oldatokba merülő arany elektródon különböző áramokkal mért nagy áramú kronopotenciometriás mérések logaritmikus kronopotenciogramjai láthatók. Az ábrán piros háttérrel jelölt görbeszakaszok deriváltjai lettek ábrázolva a 4.25. ábrán.

$$x_A(t) = e^{\alpha_2 f(E-E_p)} \quad (4.21)$$

Egy arany elektródon rögzített méréssorozat kronopotenciogramjai a 4.14. ábrán, egy platina elektródon ugyanilyen áramsűrűségekkel végzett méréssorozat kronopotenciogramjai pedig a 4.9. ábrán láthatók. Az utolsó három mérés esetén lehet látni a buborékok hatását a kronopotenciogramokra. Az arany elektródon végzett mérések adataiból kiszámoltam a felülettörtet a 4.21. egyenlet alapján. A kapott felülettörtek az idő függvényében ábrázolva a 4.15. ábrán láthatók. A két módszer a -10 mA cm^{-2} körüli áramsűrűségekre nagyjából azonos felülettörtet adott. Ez alapján mindkét mérési módszer alkalmazható a geometriai felület korrigálására, attól függően, hogy milyen adatok állnak rendelkezésre az épp elvégzett mérésekből. A platinán rögzített kronopotenciogramokból is el lehet végezni a felület kiszámítását, de ebben az esetben állandó potenciál helyett az idő logaritmusaival lineárisan csökkenő elektródpotenciálhoz kell viszonyítani.

A buborékok távozása a felülethez közeli oldatréteget megkeveri. A kisebb buborékok távozása nem keveri meg eléggé az oldatot ahhoz, hogy a felülethez közeli pH jelentősen lecsökkenjen. Emiatt a hidrogénionok részrendje nulla marad, a felülethez közeli pH megváltozása nem befolyásolja a mért görbék alakját. Ettől függetlenül figyelembe kell venni, hogy miután a felületről elkezdnek távozni a buborékok, az anyagtranszport egyenletek megoldása a pH -t túlbecsli. Nagy áramsűrűségeknel, amikor nagy buborékok távoznak, a felülethez közeli pH lecsökkenhet annyira, hogy az a mért görbéken látható legyen. A 4.15. ábrán a felülettört az egyik görbe néhány pontján egy fölé megy. Ez annak köszönhető, hogy a buborékok távozása rövid időre annyira elsavasítja a felülethez közeli oldatréteget, hogy a hidrogénionok részrendje nullánál nagyobb lesz.



4.15. ábra. A grafikonon a 4.14. ábrán látható kronopotenciogramokból a 4.21. egyenlet alapján kiszámított felülettörtek láthatók.

A kísérleteket egy fejjel lefelé fordított forgó korong elektródon végeztem, így a buborékok elektródról való távozásáért nem a felhajtóerő volt felelős. A buborékok a mérések közben az elektródtól oldalirányba elhelyezkedő segédelektrod felé *leugráltak* az arany korongról. Elsőként az arany szélén lévő buborékok távoznak az arany korong, és a körülötte elhelyezkedő arany gyűrű közötti vékony teflongyűrűre. A víz a katódosan erősen polarizált aranyat nedvesíti, a teflont ellenben nem. Termodinamikailag tehát kedvező a buboréknak, ha a teflonra átugrik. Ehhez azonban kell kinetikai hajtóerő is. Az *ugrálás* alapvető oka az, hogy az oldatban az elektromos tér aszimmetrikus, a térerősség a segédelektrod irányába mutat. Ez az impedanciaspektrumokban is látszik, nagy frekvenciákon egy induktív műtermék látható. Mivel a buborék-oldat felület a hármas fázishatáron érintkezik az elektróddal, ezért a buborékok felülete lassan negatívra töltődik. A buborék-oldat felület töltődése a buborék-oldat-arany hármas fázishatáron keresztül történik, ezért a töltődés lassú. Mivel a töltődés lassú, ezt a jelenséget a kapacitásban nem látjuk.

A töltött buborékra annál nagyobb erő hat, minél nagyobb a töltése és a mérete. Egy bizonyos mérethatár alatt az egyensúlyi töltéssel rendelkező buborékok nem mozdulnak el. Egy adott mérethatár fölött viszont a buborékra hathat elegendő erő ahhoz, hogy elmozduljon. A buborék ekkor felugrik, és elindul a kisebb potenciál irányába, azaz a segédelektrod felé. A felugrott buborék töltése hamar lecsökken, mivel azt az elektródnál sokkal kisebb potenciálú oldat a teljes felületén keresztül tölti át. Ennek köszönhetően az arany és a buborék közötti taszítás eltűnik és a buborék a felhajtóerő miatt visszaesik az elektródra. A semleges, vagy pozitívan töltött buborék idővel újból áttöltődik. Ez addig ismétlődik, ameddig a buborék le nem ér az elektródról.

A buborékok lassú töltődését használtam ki akkor is, amikor az elektródhoz tapadt buborékokat, amelyek forgatás hatására sem távoznak, kis frekvenciás négyzetöghullámmal távolítottam el az elektródról. Ezt a technikát a 3.2. alfejezetben bemutatott mérések esetében

alkalmaztam.

2.4. A töltésátlépési ellenállás elemzése

A töltésátlépési ellenállás elemzését a dolgozatban egy új módszerrel végeztem el. Az új módszer lényege, hogy a töltésátlépési ellenállásból közvetlenül a töltésátlépési tényezőt határozzuk meg. A töltésátlépési tényezőtől és a kronopotenciogramok adataiból pedig további paramétereket határoztam meg. A hidrogénfejlődés Faraday-áramsűrűsége az elektródpotenciál függvényeként felírva a 3.23. egyenletet tovább felbontva a következő egyenlet szerint paraméterezhető:

$$j_F = -n_e F k^{0*} c_{H^+}^{\nu_{H^+}} e^{\alpha' f E'} e^{-\alpha' f E} \quad (4.22)$$

Az egyenletben E' konstans felelne meg a formálpotenciálnak, ha az áramsűrűségért egy elemi reakció lenne felelős. A 4.22. egyenlet alapján a Faraday-áramsűrűség elektródpotenciál szerinti deriváltja felírható:

$$\frac{dj_F}{dE} = -\alpha' f j_F \quad (4.23)$$

Felhasználva, hogy $I_F = A j_F$, a Faraday-áramerősség deriváltja be is helyettesíthető a 4.16. egyenletbe:

$$R_{ct} = -\frac{1}{\alpha' f I_F} \quad (4.24)$$

Az egyenlet átrendezésével a felület nagyságától és a felülethez közeli oldatréteg hidrogénion-koncentrációjától függetlenül kifejezhető a látszólagos töltésátlépési tényező.

$$\alpha' = -\frac{1}{f I_F R_{ct}} \quad (4.25)$$

A mérésekből ismerjük még az eddig számításhoz fel nem használt elektródpotenciált is. Emiatt az elektródpotenciálból felírhatunk egy további összefüggést. A mennyiség jelölésére vezessük be q -t:

$$q = \frac{j_F}{n_e F} e^{\alpha' f E} \quad (4.26)$$

A 4.22. egyenlet felhasználásával:

$$q = k^{0*} c_{H^+}^{\nu_{H^+}} e^{\alpha' f E'} = \frac{j_F}{n_e F} e^{\alpha' f E} \quad (4.27)$$

A 4.27 egyenlet bal oldalának a logaritmusát véve:

$$\lg q = \lg k^{0*} + \nu_{H^+} \lg c_{H^+} + \frac{\alpha' f E'}{\ln 10} \quad (4.28)$$

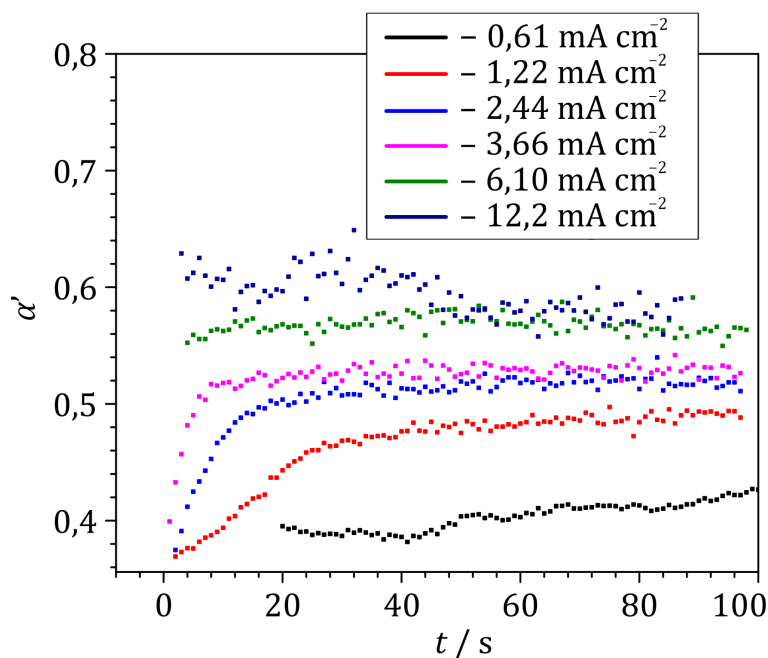
Ha a hidrogénfejlődés áramsűrűségéért jó közelítéssel egy sebességmeghatározó elemi reakció a felelős, $\lg q$ -t a töltésátlépési tényező függvényében ábrázolva meghatározható a sebességmeghatározó elemi reakció formálpotenciálja az adatok deriváltjából.

$$E^0 = \frac{\ln 10}{f} \frac{d \lg q}{d \alpha'} \quad (4.29)$$

Természetesen akkor is meg lehet határozni formálpotenciálokat, ha egyszerre több reakció játszódik le, de akkor az összefüggések bonyolultabbak lesznek. A lényeg, hogy a szóban forgó elemi lépés kellően nagy töltésátlépéstényező-tartományban mérhető legyen.

A dEIS mérésekkel – az impedanciamérés kritériumainak teljesülése mellett – tehát a mérések minden pontjában meghatározhatjuk q és α' értékét. α' -t ráadásul a geometriai felület és a hidrogénion-koncentráció ismerete nélkül. Ha egy elemi reakciónak egy mérés során elég nagy tartományon változik a töltésátlépési tényezője, a formálpotenciálját és a k^0 reakciósebességi együtthatóját is ki lehet számítani. Az új technika bemutatásához méréseket végeztem 1 mmol dm⁻³ perklórsavat és 0,1 mol dm⁻³ nátrium-perklorátot tartalmazó oldatban CP-dEIS méréseket végeztem.

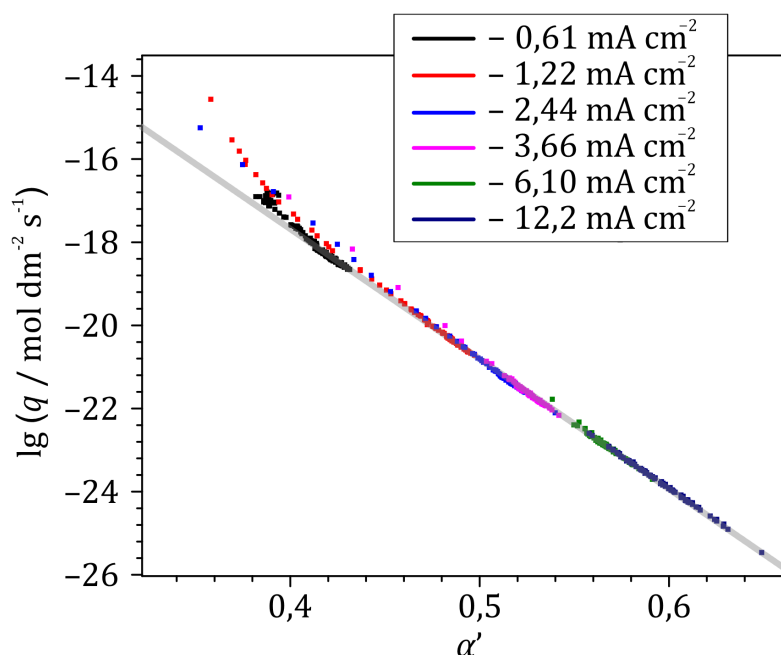
Az első méréssorozatban a CP-dEIS méréseket 27 másodperces relaxációs idő mellett hat különböző árammal végeztem el $-0,61 \text{ mA cm}^{-2}$ és $-12,20 \text{ mA cm}^{-2}$ közötti áramsűrűség-tartományban. Nagyobb áramokon a töltésátlépési ellenállás értéke túl alacsony volt a mérési zajhoz képest, így azokból a mérésekből pontatlan adatokat kaptam volna. A mérések során azt tapasztaltam, hogy a töltésátlépési ellenállás az idő előrehaladtával lecsökkent. Az impedanciaspektrum megváltozása egy tipikus kísérletben az $-1,22 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett mérés példáján keresztül illusztrálva a 4.18. ábrán látható.



4.16. ábra. Az ábrán 1 mmol dm⁻³ perklórsavat és 0,1 mol dm⁻³-es nátrium-perklorátot tartalmazó oldatban 40 °C-on végzett dEIS mérések impedanciaspektrumaiból kiszámított töltésátlépési tényezők láthatók.

A kapott töltésátlépési tényezők az idő függvényében ábrázolva a 4.16. ábrán láthatók. A kisebb áramsűrűségeknél a kísérletek elején a látszólagos töltésátlépési tényező fokozatosan növekszik, az idő előrehaladtával egy állandó értéket vesz fel. A töltésátlépési tényező stacionárius értéke a mérések alapján 0,5 és 0,6 közötti. A $-0,61 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett mérésben az elektródpotenciál és a pH valószínűleg túl alacsony ahhoz, hogy a mechanizmusváltás, vagy a töltésátlépési tényező állandósulása teljes mértékben végbemenjen.

A töltésátlépési tényezők után tekintsük a belőlük kiszámolt q értékeket. A q értékek kiszámításához már szükséges a felület ismerete. A számításhoz az oldatellenállásból kiszámított felülettörttel korrigált geometriai felületet használtam fel. $\lg q$ α' függvényében

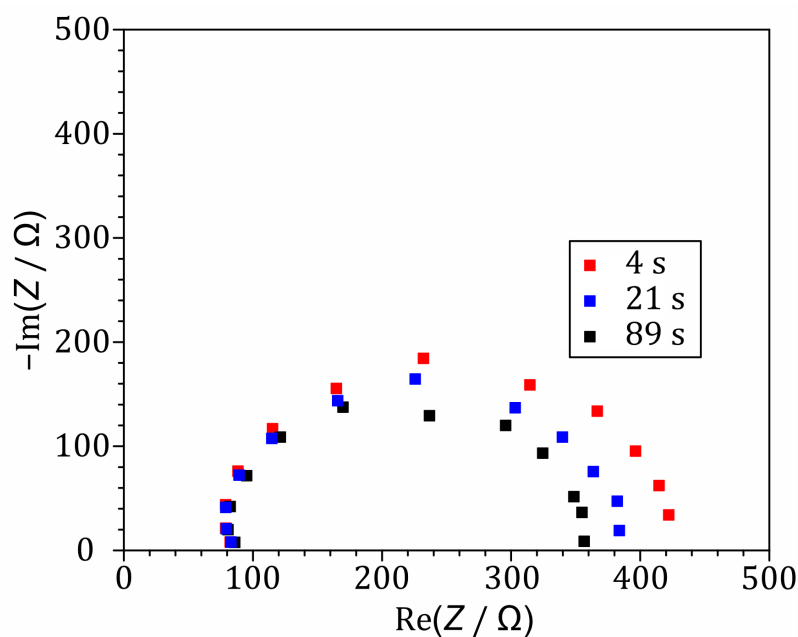


4.17. ábra. Az ábrán a 4.16. ábrán látható mérések adataiból kiszámított $\lg q$ értékek láthatók.

ábrázolva a 4.17. ábrán látható. Azon a tartományon, ahol az adatok egy egyenesre estek, egyenest illesztettem rájuk. Az illesztett egyenes a 4.17. ábrán szürke színnel látható. A pontok azért esnek egy egyenesre, mert a vízredukció sebessége nem függ a pH-tól. Az egyenes meredekségéből meghatároztam a formálpotenciált a 4.29. egyenlet alapján. Mivel q a vízredukció esetében pH független, az illesztett egyenes tengelymetszete megadja a reakciósebességi együtthatót is.

Az impedanciaspektroszkópia vizsgálatok messze legnagyobb nehézségét elsősorban a műtermék eredmények kiszűrése jelenti. Nincs ez másképp a jelenleg kidolgozott módszerrel sem: a 4.17. ábrán látszólag minden mérés esetén van információ a töltésátlépési tényező legalább 0,1-es intervallumáról. A látvány azonban csal, mivel a töltésátlépési tényező zaja az intervallumot felnagyítja. $\lg q$ a számítás során szintén nő a zajjal, így paradox módon sokszor akkor kapjuk a legszebb egy egyenesre eső adatokat, ha valójában a zajból számítottunk ki mindent. Ha két mérésben a töltésátlépési tényező hibás oldatellenállással lett kiszámolva, az adatok szintén nagyjából egy egyenes mentén tolnak el. A módszer alkalmazásánál tehát nagyon óvatossá kell lenni a műtermék eredményekkel, mindig meg kell róla győződni, hogy a számításokhoz használt adatok valóban léteznek.

Valódi időben változó töltésátlépési tényezők a 4.16. ábra alapján a négy legkisebb áramsűrűséggel végzett mérésekből adódtak. A különböző mérések között eltér a látszólagos töltésátlépési tényező, ezért elvileg a mérések összesítéséből is lehet formálpotenciált számítani. Figyelembe kell azonban venni, hogy ha az adatok különbségét ismételtetési hiba, vagy az oldatellenállás pontatlansága okozza, ez nem valódi eredmény. Ettől függetlenül ezt is feltüntettem a 4.2. táblázatban. A formálpotenciálokat és sebességi együtthatókat a 4.2. táblázat foglalja össze. Az összesített adatokból számolt paraméterek jelentősen eltérnek az egyes mérésekből kapott paraméterektől. Ez alapján ezek a paraméterek műtermékek, a töltésátlépési tényezők közötti konstans eltérést pedig valószínűleg mérési hiba okozza.



4.18. ábra. Az ábrázolt spektrumok a 4.16. ábrán látható $-1,22 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett mérés különböző időpontjaihoz tartoznak.

$j / \text{mA cm}^{-2}$	-0,61	-1,22	-2,44	-3,66	Az összes mérés alapján számítva
$\lg(k_2^0 / \text{mol dm}^{-2} \text{s}^{-1})$	-3,03	-3,64	-3,45	-2,61	-5,17
$E_2^0 \text{ vs SSCE} / \text{V}$	-2,25	-2,14	-2,16	-2,25	-1,94

4.2. táblázat. A táblázatban a 4.17. ábrán látható adatokra illesztett egyenesekből kiszámított formálpotenciálok láthatók.

A formálpotenciálok alapján a hidrogén borítottságának $-2,2 \text{ V} - -2,4 \text{ V}$ körüli potenciáltartományon erősen lúgos felületen el kell kezdenie növekedni. Sajnos ezt a gyakorlatban az alacsony töltésátlépési ellenállás miatt nem tudtam impedanciámérésekkel igazolni. A vizsgált áram- és potenciáltartományon a töltésátlépési ellenállással sorosan kapcsolt kapacitást nem tapasztaltam, ezért a hidrogén borítottság a mérések tartományán a kapott formálpotenciáloknak megfelelően alacsony volt.

2.5. A mechanizmusváltás igazolása változó töltésátlépési tényezőknél

Az eddigi vizsgálatok alapján jó okkal lehet feltételezni, hogy a vízredukció már bőven a kronopotenciogramokon látható egyenes szakasz előtt is az áram jelentős részét biztosítja. Ennél fogva szükség van egy olyan módszerre, amellyel meg lehet állapítani, mikortól hanyagolható el a hidrogénion-redukció a mérések során.

A mechanizmusváltás befejeződését nagyjából az $\lg q - \alpha'$ grafikonokról is látni lehet, hiszen pH független reakciók esetén a pontok egy egyenest írnak le. A mechanizmusváltás végéhez tartozó időpontot azonban pontosabban is meg lehet határozni. Ehhez elsőként meg kell határozni a vízredukció formálpotenciálját azon a tartományon, ahol az $\lg q$ és α' grafikon pontjai biztosan egy egyenesre esnek. Ezt követően a 4.28. egyenlet szerint ki kell

vonni $\lg q$ -ból az E' -t tartalmazó tagot a meghatározott formálpotenciál behelyettesítésével ($E' = E^0$). Így bevezethető k_H :

$$\lg k_H = \lg q - \frac{\alpha' f E^0}{\ln 10} \quad (4.30)$$

A 4.28. egyenlet alapján:

$$\lg k_H \approx \lg k^{0*} + \nu_{H^+} \lg c_{H^+} \quad (4.31)$$

Mivel a felülettel közvetlenül érintkező oldatréteg pH-ja egy mérés során végig változik, $\lg k_H$ csak akkor állandósul, ha a reakcióban a részrend nullára csökkent. Mivel $\lg k_H$ -t minden mérés majdnem minden időpontjára ki tudjuk számítani, ellenőrizhetjük, hogy meddig pH függő egy reakció. Fontos, hogy a részrend kiszámítására $\lg k_H$ nem alkalmas, mivel az $E' = E^0$ egyenlőség csak akkor áll fenn, ha kizárólag a vízredukció játszódik le.

A módszerrel elvégeztem a mechanizmusváltás validálását a 4.16. ábrán látható kísérletekre. A számítások során annál a négy mérésnél, ahol volt formálpotenciál meghatározva, azokat használtam. Ahol nem állt rendelkezésre elegendő adat, ott a korábbi három formálpotenciál átlagával számoltam. A kapott k_H sebességi együtthatók a 4.19. ábrán láthatók az idő függvényében ábrázolva. Amint az látható, a három legkisebb áramnál még lejátszódik hidrogénion-redukció a kísérletek elején, nagyobb áramoknál azonban teljes mértékben vízredukció mérhető.

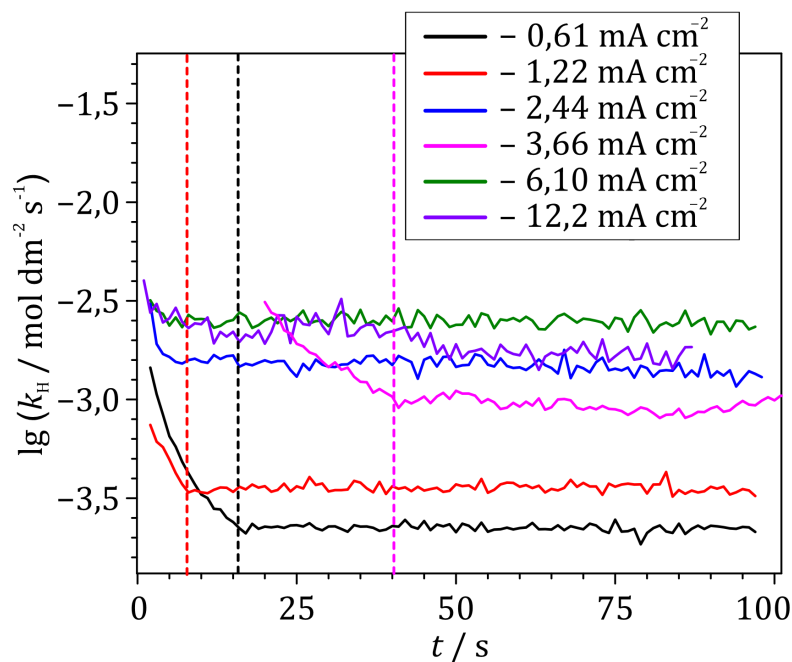
k_H -t ábrázoltam a hidrogénion koncentráció logaritmusának függvényében is, ez a 4.20. ábrán látható. Ehhez a felületi hidrogénion-koncentrációt a 4.9. egyenletből számítottam ki. Az egyenlet használhatóságáról ebben az esetben tudni kell, hogy kb. 20 – 25 másodperc után túlbecsüli a hidrogénion-koncentrációt a kísérlethez képest, mivel nem veszi figyelembe az oldal irányú diffúziót. Emellett az elektródok buborékosodása is okoz eltéréseket a kapott hidrogénion-koncentrációban. A számított hidrogénion-koncentráció ettől függetlenül nagyságrendi becslésre még alkalmas. A 4.9. ábra alapján a mechanizmusváltás pH 11,5 és 12,0 között játszódik le teljes mértékben.

2.6. A kettősréteg-kapacitás elemzése

A dEIS mérések adataiból kiszámoltam a kettősréteg-kapacitásokat. A számításhoz a spektrumok 500 Hz és 1 kHz közötti frekvenciák impedanciájának komplex részét használtam fel. A kettősréteg-kapacitásokat ábrázolva az elektródpotenciál függvényében azt látjuk, hogy a kapacitások egy adott áram esetében állandó értéket vesznek fel, nem függnek jelentősen a potenciáltól. Ha a kapacitást ábrázoljuk az áramok függvényében, azt tapasztaljuk, hogy a pontok egy egyenesre esnek.

A kettősréteg-kapacitás áramfüggése egy speciesz stacionárius borítottságával lehet magyarázható. A vizsgált potenciáltartományon önállóan adszorbeált hidroxidionok szignifikáns jelenléte erősen valószínűtlen, a hidrogén borítottság pedig szintén alacsony. Következésképp a kapacitás növekedésében szerepet kell játszania a jelenlévő kationoknak. Ez történhet önálló kation adszorpcióként, vagy hidroxidionnal együtt történő koadszorpcióként. Nem egyértelmű, hogy az önálló kationadszorpció hogyan okozhatná a kapacitás áramfüggő és potenciálfüggetlen növekedését. A jelenség oldott ionokon alapuló magyarázatát emiatt hidroxidionok és kationok koadszorpciójában látom.

A vízredukció során a belső Helmholtz-rétegben elhelyezkedő vízmolekula redukciója valószínűleg a legkedvezőbb a kis távolság miatt. A vízmolekulák redukciójával specifikusan adszorbeált hidroxidionok keletkeznek. A hidroxidion specifikus adszorpciója nem kedvező $-1,7 \text{ V} - -2,0 \text{ V}$ vs SSCE potenciál közelében. A hidroxidionok emiatt a keletkezésük után a belső Helmholtz-rétegből gyorsan távoznak. A vízmolekulák redukciója a kationok környezetében a legkedvezőbb, ekkor a redukció termékeként rövid életű ionpár keletkezik. A hidroxidionok gyors távozása és lassú keletkezése miatt az ionpárok mennyisége stacionárius lesz, azaz az árammal arányos. Ez alapján a kettősréteg-kapacitás



4.19. ábra. Az ábrán a 4.16. ábrán látható mérések adataiból kiszámított k_H^0 értékek láthatók az idő függvényében ábrázolva.

áramfüggése értelmet nyer. A hidrogénfejődés kinetikáját tekintve ez a kémiai modell megmagyarázza a HER sebességének erős kationfüggését is [28] [19].

2.7. A vízredukció töltésátlépési tényezőjének időfüggése

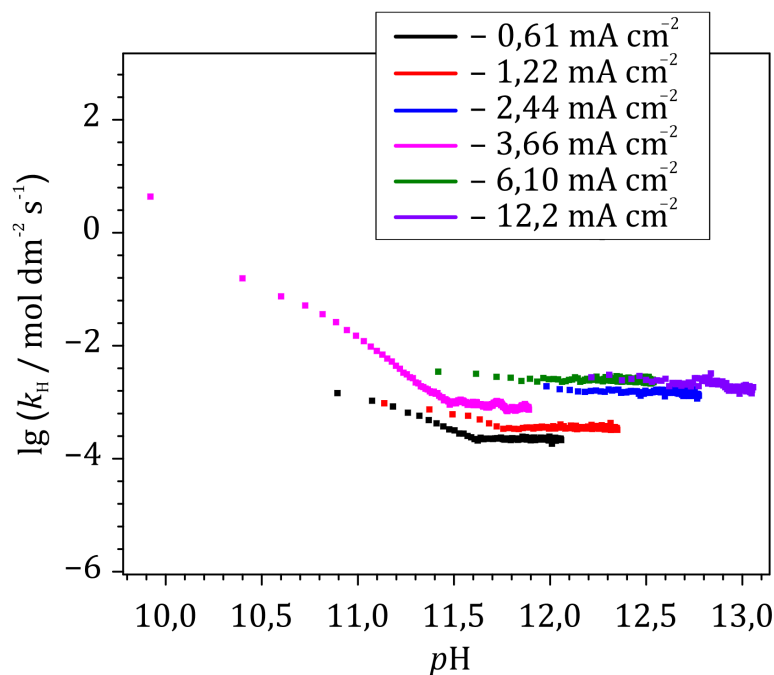
A vízredukció leírásához szükség van egy matematikai modellre, amely leírja a töltésátlépési tényező időbeli változását. A nagy áramú kronopotenciogramok végső, egyenes szakaszán a töltésátlépési tényező végig állandó, ezért az nem függ a pH -tól. Korábban több különböző árammal végzett kronopotenciogram végpontjából is ugyanazt a töltésátlépési tényezőt sikerült meghatározni, ezért az a vizsgált pH - és potenciáltartományon az áramtól és a feszültségtől sem függhet jelentős mértékben. Ezek alapján a vízredukció töltésátlépési tényezőjének végtelenben vett határértéke egy mérési paraméterektől független konstans definiál:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha_2 = \alpha_{2,eq} \quad (4.32)$$

$\alpha_{2,eq}$ paramétert a továbbiakban egyensúlyi töltésátlépési tényezőnek nevezem.

A töltésátlépési tényező megváltozását elsőként az előző alfejezetben leírt galvanosztatikus dEIS mérések adatain keresztül vizsgáltam. A 4.16. ábrán a négy legkisebb áramsűrűségű mérésnél látszik a töltésátlépési tényező időbeli változása. A méréseket az időfüggés vizsgálatához a 4.19. ábra alapján validált intervallumon (ahol k_H állandó) értékeltem ki. Az időfüggés vizsgálatához használt adatsorok a 4.23. ábrán láthatók. A töltésátlépési tényezők időfüggése ránézésre egy exponenciális lecsengésnek tűnt, így megillesztettem az adatsorokat egy-egy exponenciális függvénnyel. Az illesztések az adatsorokkal együtt ábrázolva a 4.23. ábrán láthatók. Az exponenciális görbék az adatokra jól illeszkedtek.

Az illesztett exponenciális függvény a 4.32. egyenlet figyelembe vételével a következő:



4.20. ábra. Az ábrán a 4.16. ábrán látható mérések adataiból kiszámított k_H^0 értékek láthatók a becsült pH függvényében ábrázolva.

$$\alpha_2 = \alpha_{2,eq} + (\alpha_2(t_0) - \alpha_{2,eq})e^{-k_\alpha t} \quad (4.33)$$

Az egyenletben $\alpha_2(t_0)$ a töltésátlépési tényező a számítás kezdeti időpontjában, k_α pedig a töltésátlépési tényező változásának sebességi állandója. A töltésátlépési tényező relaxációjának kezdete a mérések során a karakterisztikus idővel eltolódni látszik. Ez tömény oldatokban figyelhető meg jól, ahol kis áramváltozás is nagy eltérést okoz a karakterisztikus időben. Ilyen például a 4.24. ábrán látható, 1,5-ös pH-n végzett mérőssorozat. Ez alapján feltételezhető, hogy α_2 megváltozása a felület ellúgosodása után indul el. Ennél fogva a számolások során t_0 -t a karakterisztikus időnek választottam.

A CP-dEIS-sel kb. -4 mA cm^{-2} -nél nagyobb áramsűrűséggel végzett méréseket a töltésátlépési tényező gyors megváltozása és a Gábor-limit által megszabott lehetséges maximális időfelbontás miatt nem lehet követni. Azért, hogy a vízredukció töltésátlépési tényezőjének megváltozásáról nagyobb áramsűrűség-tartományban is kapjak információt, a kronopotenciogramok adatainak feldolgozásával is megvizsgáltam a töltésátlépési tényező időfüggését.

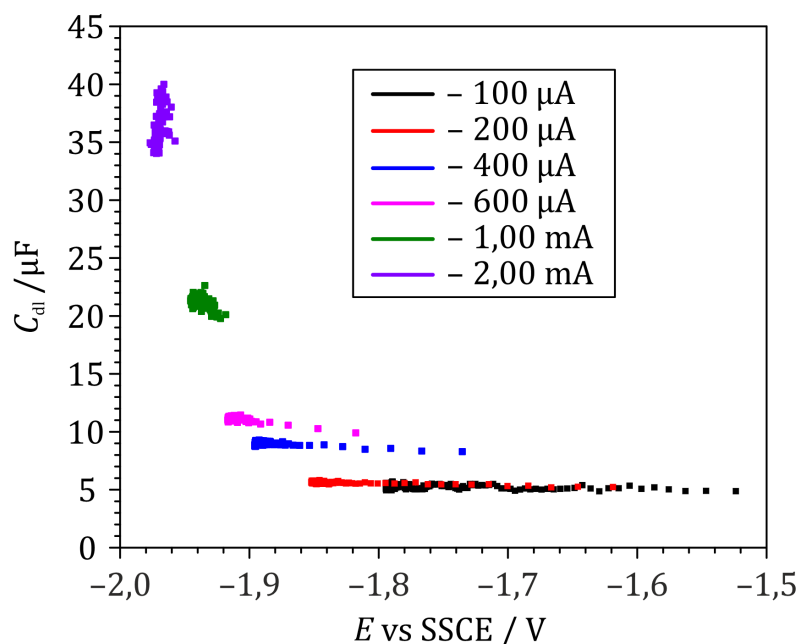
Ehhez elsőként a vízredukcióra felírt 4.40. egyenletből és a 3.9. egyenletből ki kellett fejezni a töltésátlépési tényezőt:

$$\alpha_2 = -\frac{\ln |j_2| - \ln(Fk_2^0)}{f(E - E_2^0)} \quad (4.34)$$

A 4.33. egyenlet visszavezethető egy differenciálegyenletre:

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_\alpha(\alpha_2 - \alpha_{2,eq}(t)) \quad (4.35)$$

A 4.34. és a 4.35. egyenlet alapján a következő differenciál egyenlet:



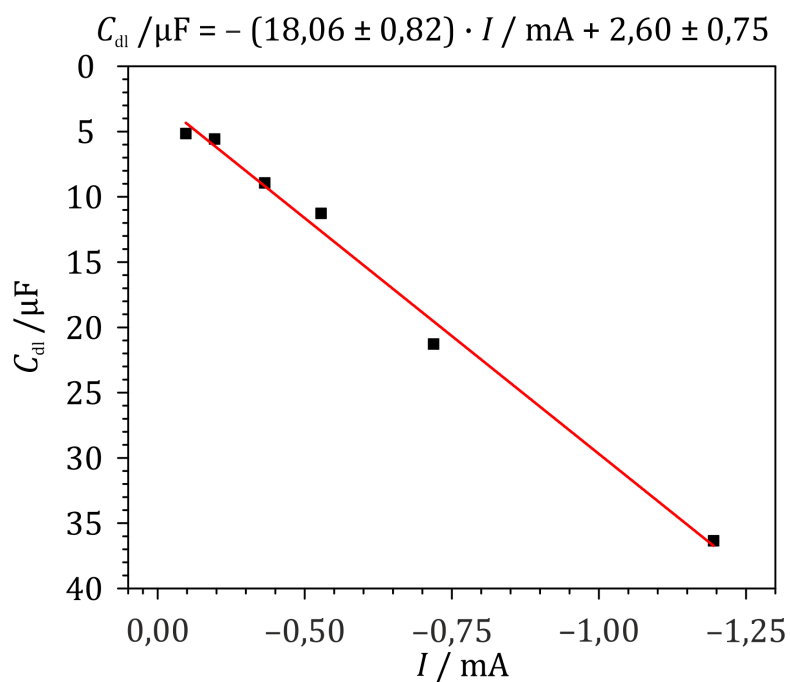
4.21. ábra. Az ábrán a 4.16. ábrán látható mérések impedanciaadataiból kiszámított kettősréteg-kapacitás láthatók az idő függvényében ábrázolva.

$$\frac{dE}{dt} = -k_{\alpha}(E_2^0 - E)^2 \left(\frac{\ln |j_2| - \ln(Fk_2^0)}{f(E - E_2^0)} - \alpha_{2,eq} \right) \quad (4.36)$$

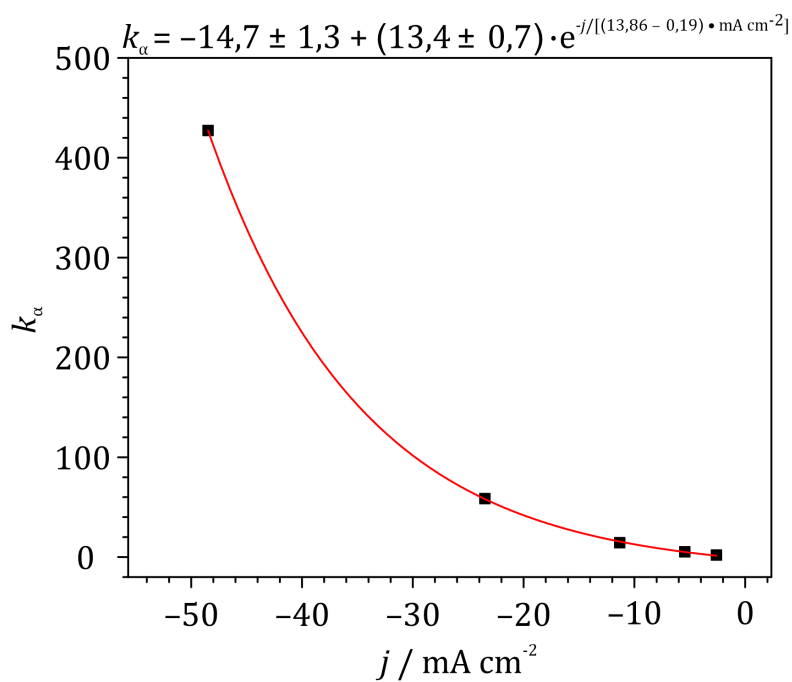
Ha tehát egy kronopotenciometriás mérés vízredukciós szakaszán ábrázoljuk az elektródpotenciál deriváltját az elektródpotenciál függvényében, megillesszhetjük azt a 4.36. egyenlettel. Ennek feltétele, hogy a tartományon az egyensúlyi töltésátlépési tényező közel állandó legyen, valamint a hidrogénion-redukció ne adjon jelentős áramot. A 4.36. egyenletnek négy paramétere van: a formálpotenciál, a töltésátlépési tényező egyensúlyi értéke, k_{α} relaxációs paraméter és k_2^0 sebességi együttható. A túlillesztés elkerülése végett érdemes a formálpotenciált és az egyensúlyi töltésátlépési tényezőt az illesztések során állandónak tekinteni, mivel ezeket a paramétereket más mérésekből előre meg lehet kapni. A maradék két paraméter, k_{α} és k_2^0 sebességi együttható viszont illesztéssel meghatározható.

Néhány 25 °C-on, 1 mmol dm⁻³-es perklórsav oldatba merülő arany elektródon rögzített mérés vízredukciós szakaszára elvégeztem az illesztést. A kronopotenciogramokat a számolás során elvégzett deriválás előtt simítottam. Az elektródpotenciál idő szerinti első deriváltja az elektródpotenciál függvényében ábrázolva a rájuk illesztett görbékkel együtt a 4.25. ábrán látható.

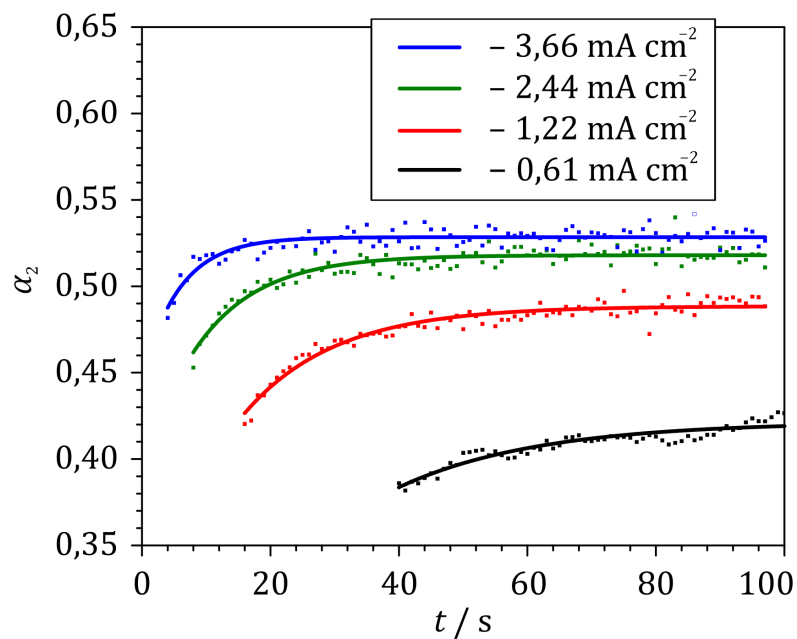
A töltésátlépési tényező változásához tartozó k_{α} sebességi együtthatók a különböző áramsűrűségekkel végzett mérések között eltérnek. A sebességi együtthatókat az áramsűrűség függvényében ábrázolva egy jól illeszthető exponenciális függvényt kapunk. Az illesztést elvégeztem az állandósított paraméterek különböző értékeivel is, bármely reális megadott értéknél mutatkozott k_{α} áramfüggése.



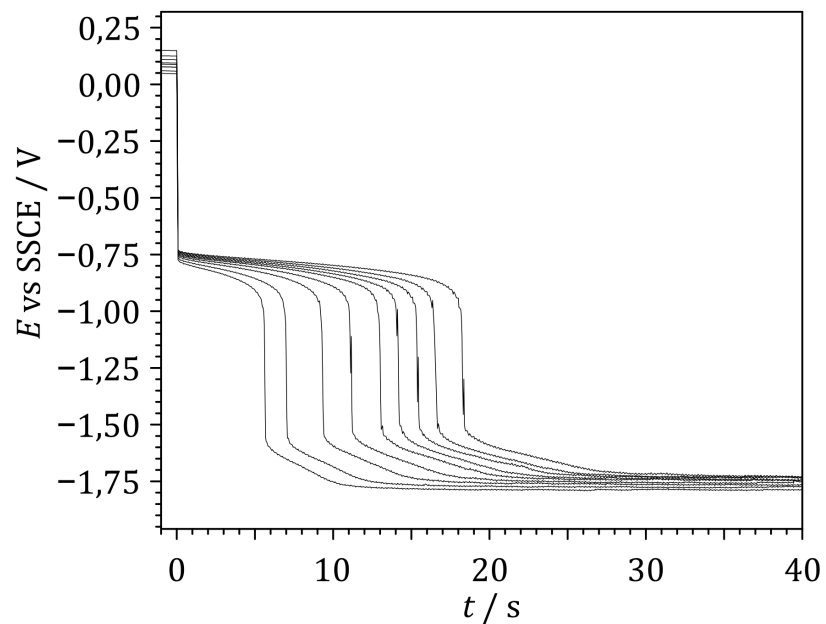
4.22. ábra. Az ábrán a 4.21. ábrán látható kapacitás adatok végpontjai láthatók a beállított áramsűrűség függvényében ábrázolva.



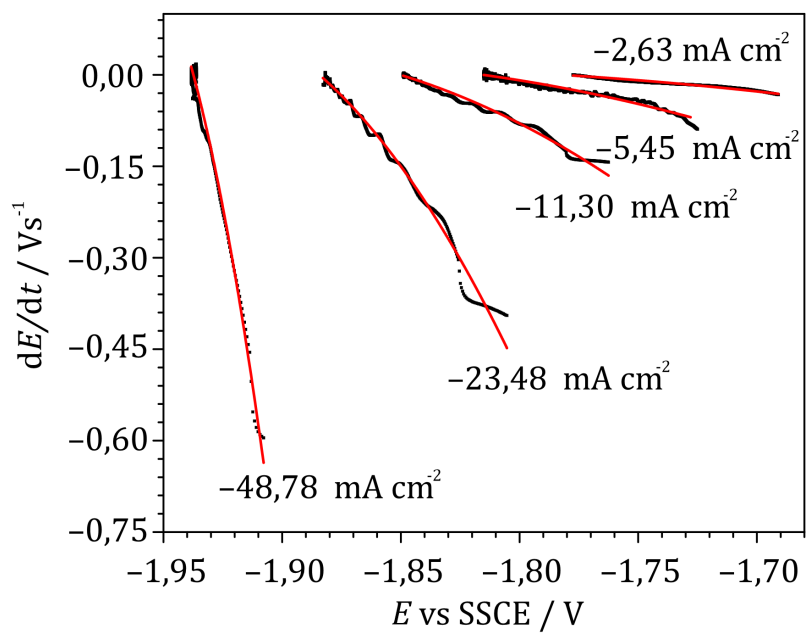
4.26. ábra. Az ábrázolt fekete pontok a 4.25. ábrán látható illesztésekből meghatározott, töltésátlépési tényező időbeli változását meghatározó (lásd a 4.33. egyenlet) sebességi együtthatók láthatók az áramsűrűség függvényében meghatározva. Pirossal a rájuk illesztett exponenciális lecsengés látható.



4.23. ábra. Az ábrán a 4.16. ábrán látható mérések adatainak a 4.19. ábra alapján pH független, vízredukcióhoz tartozó részletei és a 4.33. egyenlet alapján rájuk illesztett exponenciális függvények láthatók.



4.24. ábra. Az ábrán $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ -es, $1,5$ -ös pH -jú nátrium-perklorát oldatban rögzített nagy áramú kronopotenciogramok láthatók.



4.25. ábra. Az ábrán feketével a 4.14. ábrán látható nagy áramú kronopotenciogramok elektródpotenciáljainak idő szerinti deriváltja látható az elektródpotenciál függvényében ábrázolva. Pirossal ábrázolva a 4.36. egyenlet alapján a mérésekre illesztett görbék láthatók. A méréseknek azon szakaszát ábrázoltam, ahol a felület már ellúgosodott, de még nem zavaróan buborékos (lásd a 4.15. ábrán pirossal jelölt görbeszakaszokat).

3. A hidrogénfejlődés modellje arany elektródon

Az eddig bemutatott kvalitatív eredményeket összefoglalva felírhatjuk hidrogénfejlődés modelljét. Ennek során két kémiai reakciót kell figyelembe venni. Az első a hidrogénionok redukciója:



A második a vízmolekulák redukciója:



A két kémiai reakció alapján felírható a hidrogénfejlődésre fordított Faraday-áramsűrűség. A hidrogénion-redukció áramsűrűsége:

$$j_1 = -Fk_1c_{H^+}^{v_{H^+}} e^{-\alpha_1 f E} \quad (4.39)$$

A vízredukció áramsűrűsége:

$$j_2 = -Fk_2^0 e^{\alpha_2 f (E - E_2^0)} \quad (4.40)$$

A Faraday-áramsűrűség a két részáramsűrűség összege.

$$j_F = j_1 + j_2 \quad (4.41)$$

A cellán átfolyó teljes áram kiszámításához figyelembe kell venni a 4.4. egyenletben definiált j_C kapacitív töltőáramot is.

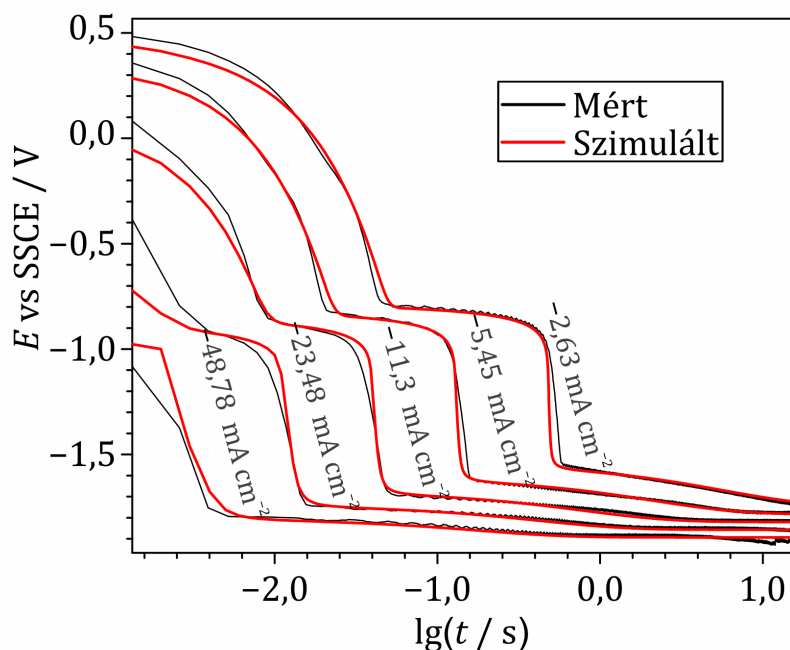
$$j = j_C + j_1 + j_2 \quad (4.42)$$

A következő lépés a felületi hidrogénion koncentráció kiszámítása. Ennek során ugyanúgy jártam el, mint az egyszerűbb modellben: j_F ismeretében a 4.8. egyenlet alapján kiszámítottam a felületi hidrogénion-többletet, majd a felülethez közeli oldatréteg hidrogénion-koncentrációját.

A modell alapján MATLAB-ban kronopotenciometriás kísérleteket szimuláltam. A szimulációkat olyan rendszerekre korlátoztam, ahol a beállított áram elég nagy ahhoz, hogy a karakterisztikus idő után leginkább csak egy fajta vízredukció játszódjon le. Ekkor a hidrogénion részrendjét – ezúttal jogosan – a hidrogénion-redukcióban végig egynek lehet tekinteni, továbbá a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjét állandóként lehet kezelni.

A vízredukció α_2 töltésátlépési tényezője a szimulációk során ezzel szemben nem lehet állandó. Az áramsűrűség felírásához α_2 -t a karakterisztikus idő előtt végig $\alpha_2(t_0)$ -nak tekintjük. Értéke ekkor tulajdonképp tetszőleges, mivel a vízredukció árama savas felületen elhanyagolható. A karakterisztikus idő után α_2 értékét a 4.33. egyenletből számíthatjuk ki. Mivel a karakterisztikus időre α_2 kiszámításához már a kísérlet elején szükség van, ezért azt a kapacitív áram elhagyásával, a 4.9. egyenlet nullára rendezésével becsültem meg.

k_a értéke a mérések alapján függ az áramtól. Az, hogy k_a követi a karakterisztikus időt, arra utal, hogy k_a kizárólag a vízredukció áramsűrűségétől függ. A szimulációkban k_a -t a karakterisztikus idő előtt nullának, utána állandó értéknek tekintettem. Ekkor gyakorlatilag azzal a közelítéssel számítjuk ki α_2 -t, hogy a karakterisztikus idő után az áram nagy része a vízredukcióból származik. Ha k_a pontos áramfüggését ismerjük, pontosabb szimulációkat is végezhetünk a 4.35. egyenletet időben változó k_a -ra megoldva. Mint azt azonban látni fogjuk, kellően nagy áramoknál a konstans sebességi állandó is szép görbéket szolgáltat.



4.27. ábra. Az ábrán a 4.14. ábrán látható mérések és az azokat szimuláló görbék láthatók. A szimulációs paraméterek közül a görbék egyedül k_a és a D diffúziós együtthatóban térnek el. A diffúziós együttható a 2., 3. és 4. görbék esetén azonos.

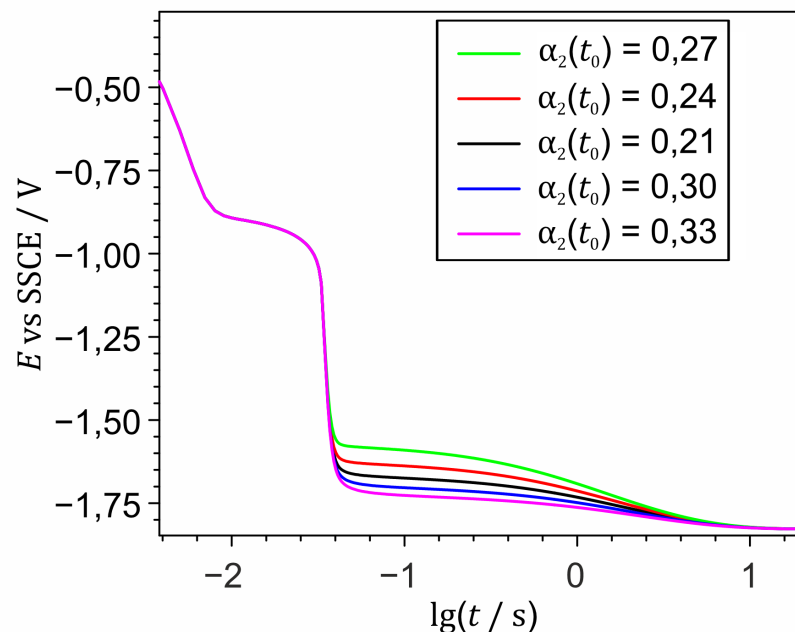
A szimulációkkal elsőként $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-perklorátba merülő arany elektródon különböző áramokkal, 25°C -on végzett méréseket igyekeztem reprodukálni. A mért és szimulált görbék a 4.27. ábrán láthatók. Az öt különböző áramsűrűséggel végzett szimuláció paraméterei csak a diffúziós együtthatóban és k_a sebességi együtthatóban különböznek. A diffúziós együtthatókban a kis áramú kronopotenciometriás mérések illesztése során tapasztalt lineáris trend itt is mutatkozik. A második, harmadik és negyedik mérés esetében a diffúziós együttható értéke megegyezik, csak a legnagyobb és legkisebb áram esetén tér el ezektől. A szimulációval kapott görbék végig jól leírják a mért görbéket. Ami az új modell szempontjából a legfontosabb, az állandó k_a értékekkel szimulált vízredukció szépen leírja a görbék karakterisztikus idő utáni részét.

A modell alapján megvizsgáltam, melyik paraméter változása okozza az eltérő relaxációs időkkel mért görbék közötti különbséget. A tapasztalatok alapján a relaxációs idő különbsége $\alpha_2(t_0)$ eltérését okozza. A 4.28. ábrán eltérő $\alpha_2(t_0)$ értékekkel szimulált, a 4.29. ábrán pedig különböző relaxációs időkkel mért nagy áramú kronopotenciogramok láthatók. A mérésorozatot a szimulációkkal összehasonlítva a hasonlóság egyértelmű.

3.1. A hidrogénfejlődés relaxációsidő-függésének modellezése

A modell alapján a különböző relaxációs idővel mért görbék a vízredukció kezdeti töltésátlépési tényezőjében térnek el. Ennek tudatában kidolgozhatunk egy módszert $\alpha_2(t_0)$ időfüggésének vizsgálatára. A bemutatott modell és mérések alapján a vízredukció paraméterei közül egyedül a töltésátlépési tényező változik. Ekkor a vízredukció állandó árama miatt a 4.40. egyenlet exponenciálisának kitevője állandó lesz:

$$-\alpha_2 f(E - E_2^0) = \text{konst.} \quad (4.43)$$



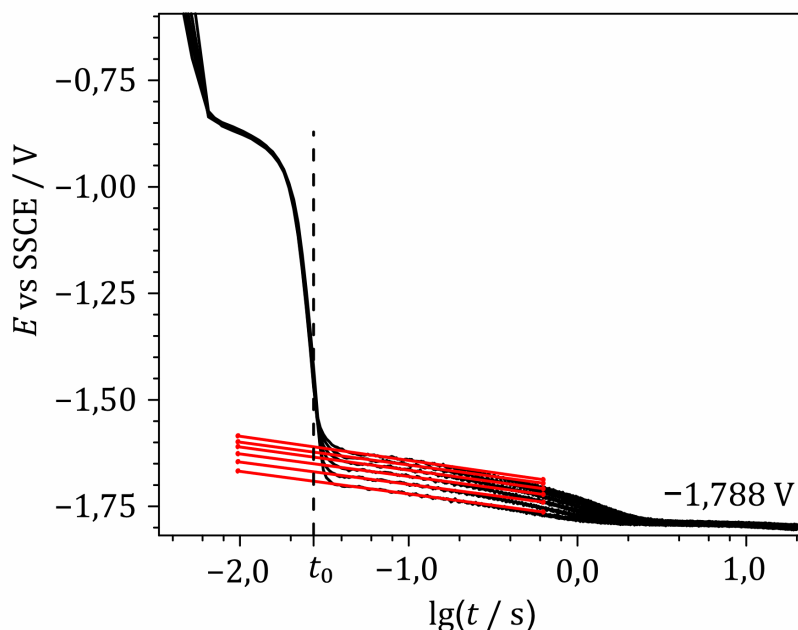
4.28. ábra. Az ábrán különböző $\alpha_2(t_0)$ értékekkel szimulált logaritmusos kronopotenciogramok láthatók.

Ez alapján a töltésátlépési tényező értékére következtethetünk az elektródpotenciál értékéből, és fordítva. Ezt kihasználva rendelkezünk α_2 -höz egy olyan $E(\alpha_2)$ potenciált, amely megadja a vízredukcióhoz szükséges elektródpotenciált adott áramon a töltésátlépési tényező függvényében. A paraméterek ismerete nélkül tehát egyelőre meghatározhatjuk az elektródpotenciál időfüggését, és később hozzá rendelhetjük azt a töltésátlépési tényezőhöz a paraméterek ismeretében.

A kérdéses $E(\alpha_2)$ függvény értékeit $\alpha_2(t_0)$ vizsgálatára szeretnénk használni, ehhez extrapolálni kell t_0 -ba. Korábban a karakterisztikus időnek választottuk t_0 -t, így oda kell extrapolálni. Kihasználva, hogy a vízredukció kezdeti szakaszán az $E(\lg t)$ függvény közel egyenes, $E(\alpha_2(t_0))$ -t lineáris extrapolációval határoztam meg.

A 4.29. ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-perklorátba merülő arany elektródon 40°C -on különböző t_{relax} relaxációs idővel mért nagy áramú kronopotenciogramok láthatók. A karakterisztikus időt az egyik görbe derivált maximumának megkeresésével határoztam meg. Az extrapolálást a 4.29. ábrán pirossal jelzett egyenesek segítségével végeztem. Az egyeneseket a szaggatott vonallal jelölt karakterisztikus időnél olvastam le.

A leolvasott értékeket ábrázoltam a relaxációs idő függvényében, ez a 4.30. ábrán látható. A pontokra exponenciális függvényt illesztettem, ez az ábrán piros színnel van feltüntetve. Az exponenciális függvény a pontokra szépen illeszkedik. Az exponenciális függvény értéke zérus relaxációs időnél $E(\alpha_2(t_0)) = -1,774 \pm 0,016 \text{ V}$. A 4.29. ábrán látható kronopotenciogramok végén található egyenes, vízredukcióhoz köthető szakaszon, amelyen a töltésátlépési tényező már eléri $\alpha_{2,\text{eq}}$ értékét, az elektródpotenciál értéke $-1,788 \text{ V}$. Ez az érték hibahatáron belül megegyezik az illesztett exponenciális függvény értékével zérus relaxációs időnél. Ez azt jelenti, hogy az időfüggés méréséből történő extrapolálással visszakapható a stacionárius állapothoz tartozó elektródpotenciál, valamint az egyértelmű hozzárendelés miatt a töltésátlépési tényező is. Másképp fogalmazva extrapolációval az



4.29. ábra. Az ábrán $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot és 1 mmol dm^{-3} perklorosavat tartalmazó oldatban különböző relaxációs időkkel mért logaritmusos kronopotenciogramok láthatók. A szaggatott vonal a deriváltakból meghatározott karakterisztikus időt, a piros vonalak az extrapoláláshoz használt egyeneseket jelölik. A feltüntetett $-1,788 \text{ V}$ a kísérlet végén a plató potenciálja.

jött ki, hogy ha egy kísérlet végén nem várunk, az elektródpotenciál és a töltésátlépési tényező ugyanaz marad. Ez kifejezetten fontos, mivel ez alátámasztja az $\alpha_2(t_0)$ kezdeti töltésátlépési tényező relaxációs idő-függésére adott modellt.

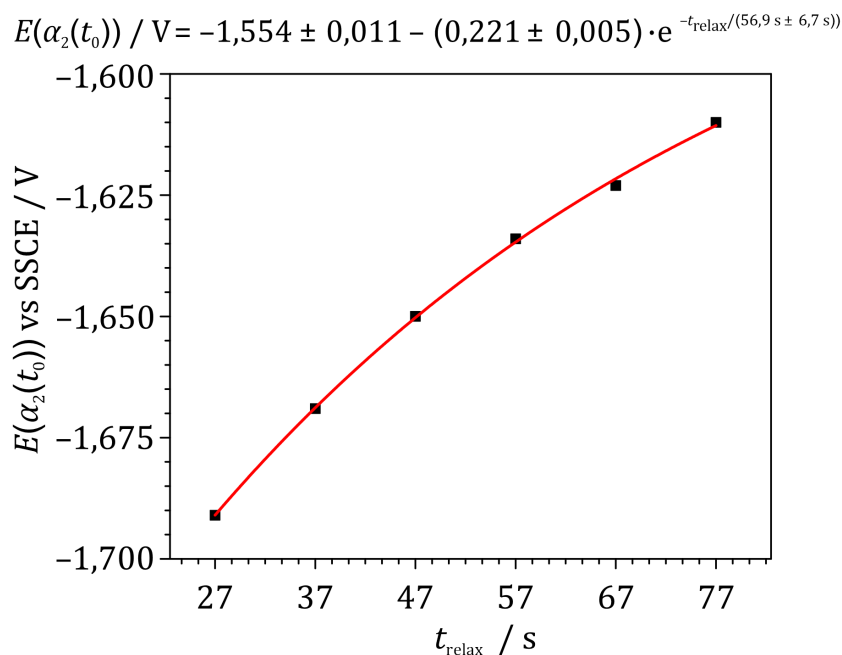
A 4.30. ábra exponenciálisának végtelenben vett határértékéhez szintén hozzárendelhető egy másik töltésátlépési tényező:

$$\lim_{t_{\text{real}} \rightarrow \infty} \alpha_2(t_0) = \alpha_{2,\infty} \quad (4.44)$$

A töltésátlépési tényező megváltozása alapján feltételezhető, hogy vízredukció hatására az arany felület megváltozik. Ennek fényében $\alpha_{2,\infty}$ valószínűleg az egyensúlyi savas arany elektródon lejátszódó vízredukció töltésátlépési tényezője. Mivel az átalakulás sebességét az áram befolyásolja, feltételezhető, hogy a redukció során keletkező stacionárius közti-termékek, például ionpárok, vagy az adszorbeált hidrogén a folyamatot felgyorsítják. Felhasználva, hogy a kísérlet körülményei között korábban az egyensúlyi töltésátlépési tényező $0,55$ -nek, a formálpotenciált pedig kb. $-2,2 \text{ V vs SSCE}$ -nek adódott, a 4.30. ábrán látható illesztett exponenciális határértéke alapján $\alpha_{2,\infty} \approx 0,35$.

3.2. A CP-dEIS mérések alkalmazása a hidrogénfejlődés paramétereinek meghatározására

Az aranyon lejátszódó hidrogénfejlődésre készített modell paramétereinek meghatározásához további vizsgálatokat végeztem. A korábbi fejezetekben már bemutattam CP-dEIS méréseket, amelyeknek a lényege elsősorban a dEIS gyakorlati alkalmazásainak



4.30. ábra. Az ábrán a 4.29. ábrán látható, különböző relaxációs idők után rögzített kronopotenciogramok karakterisztikus időre extrapolált vízredukciós potenciáljai láthatók a relaxációs idő függvényében ábrázolva. A piros görbe egy a pontokra illesztett exponenciális függvény, amelynek egyenlete a grafikon felett látható.

bemutatása volt. A töltésátlépési ellenállást azoknál a méréseknél egy a kis frekvenciás impedancia valós része és az oldatellenállás különbségeként számoltam ki. Ennek következményeként az impedanciaadatok meglehetősen pontatlanok voltak. A pontatlansághoz az is hozzá járult, hogy a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-perklorát oldatokban nagy áramoknál a nagy oldatellenállás miatt a töltésátlépési tényező értékét pontatlanul lehetett csak meghatározni. Emiatt szerettem volna további méréseket végezni a modell paramétereinek meghatározásához. Az új mérések kiértékelésekor felhasználtam a hidrogénfejlődésről korábbi mérésekben szerzett kvalitatív eredményeket, illetve a felírt modellt.

A CP-dEIS méréseket $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-perklorátot tartalmazó perklorásv oldatba merülő arany elektródon végeztem. A kísérleti összeállítás az 1.1. alfejezetben bemutatottaktól két pontban tért el: az oldaton mérés előtt átbuborékolatott gáz nitrogén helyett argon volt, a segédelektrod pedig üvegfrít helyett egy csővel volt a munkaelektrod oldatterétől elválasztva.

A kronopotenciometriás méréseket az 1.1. alfejezetben leírtakhoz hasonlóan végeztem, két kivétellel: a CV-k rögzítése közben nem forgattam az elektródot, illetve a CV-k után a kettősréteg-tartományban a buborékok eltávolítása végett forgatás közben 1 Hz -es nagy amplitúdójú négyszöghullámmal változtattam az elektródpotenciált. Ezek a változtatások feltehetően a kronopotenciometriás mérési eredményeket nem befolyásolták.

Az CP-dEIS mérésekből az impedancia adatokat és az elektród lineáris áramköri modelljeként szolgáló Randles-kör paramétereinek értékét a pontosabb eredmények reményében a korábbiaktól eltérően számítottam ki. A CP-dEIS mérési adatait az impedancia kiszámítása előtt digitális felül áteresztő szűrővel szűrtem, majd deriváltam. Az így kapott adatokból gyors Gábor-transzformációs [Kawady2008] algoritmussal határoztam meg

az impedanciát [Darowicki2003a]. Az impedanciaadatokból a Randles-kör paramétereit illesztéssel határoztam meg.

A CP-DEIS méréseket három különböző pH-n végeztem el, mindegyiken kilenc különböző árammal. Az áramokat igyekeztem úgy beállítani, hogy a karakterisztikus idők a különböző pH-kon hasonlóak legyenek. A mérésekből kapott kronopotenciogramok a 4.31. ábra bal oldalán, az impedanciaadatokból kapott látszólagos töltésátlépési tényezők pedig a 4.31. ábra jobb oldalán láthatók. A látszólagos töltésátlépési tényezők mindhárom mérésorozat esetében áramtól függetlenül 0,6-tól indulnak, majd a karakterisztikus idő után, azaz a felülethez közeli oldatréteg ellúgosodása után jelentősen megváltoznak. A mérés elején mért látszólagos töltésátlépési tényező a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezője.

A karakterisztikus idő után a látszólagos töltésátlépési tényező mindhárom mérésorozatban különböző módon viselkedett. Az 1 mmol dm⁻³-es perklórsav oldatban végzett mérésben a mért látszólagos töltésátlépési tényező a karakterisztikus idő után a beállított áramtól függetlenül végig 0,4 volt, szemben a karakterisztikus idő előtti 0,6-tal. A mért töltésátlépési tényező csökkenését okozhatja a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjének megváltozása, vagy a vízredukció áramának növekedése. A két eset megkülönböztetéséhez kiszámítottam az egyik mérés adataiból a hidrogénionok bruttó részrendjét.

Állandó látszólagos töltésátlépési tényező esetén a 4.28. egyenlet alapján $\lg q$ alábbi deriváltja megadja a hidrogénionok részrendjét:

$$\nu_{H^+} = - \left(\frac{\partial \lg q}{\partial \lg c_{H^+}} \right)'_{\alpha} \quad (4.45)$$

A felületközei hidrogénion-koncentrációt a beállított áram felhasználásával a 4.9. egyenletből határoztam meg. Az 1 mmol dm⁻³-es perklórsav oldatban $-225,8 \mu A \text{ cm}^{-2}$ -rel végzett mérés adataiból kapott $\lg q - \lg c_{H^+}$ grafikon a 4.32. ábrán látható. A részrendet egyenes illesztéssel határoztam meg. Az adatokra illesztett egyenesek a 4.32. ábrán piros színnel láthatók. Ezek alapján a hidrogénion részrendje a karakterisztikus idő előtt $0,88 \pm 0,15$, míg a karakterisztikus idő után $0,12 \pm 0,12$. Ez alapján már egy 1 mmol dm⁻³-es perklórsav oldatban végzett mérés esetén is jelentős áramot szolgáltat a vízredukció a karakterisztikus idő után.

A hidrogénion-redukció részáramát meg is lehet becsülni, felhasználva, hogy az impedanciaméréssel meghatározott látszólagos töltésátlépési tényező a két párhuzamos elemi lépés töltésátlépési tényezőjének részárammal súlyozott átlaga. Legyen x a hidrogénion-redukció részáramsűrűsége (j_1) és a beállított áramsűrűség (j) hányadosa.

$$x = \frac{j_1}{j} \quad (4.46)$$

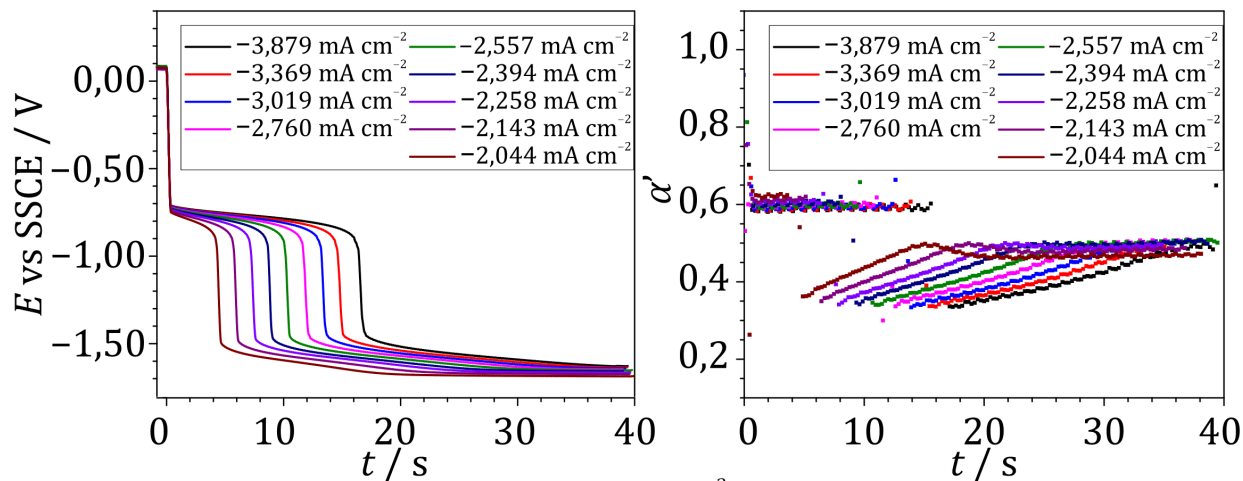
Ekkor a látszólagos töltésátlépési tényező kifejezése:

$$\alpha' = \alpha_2 + x(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (4.47)$$

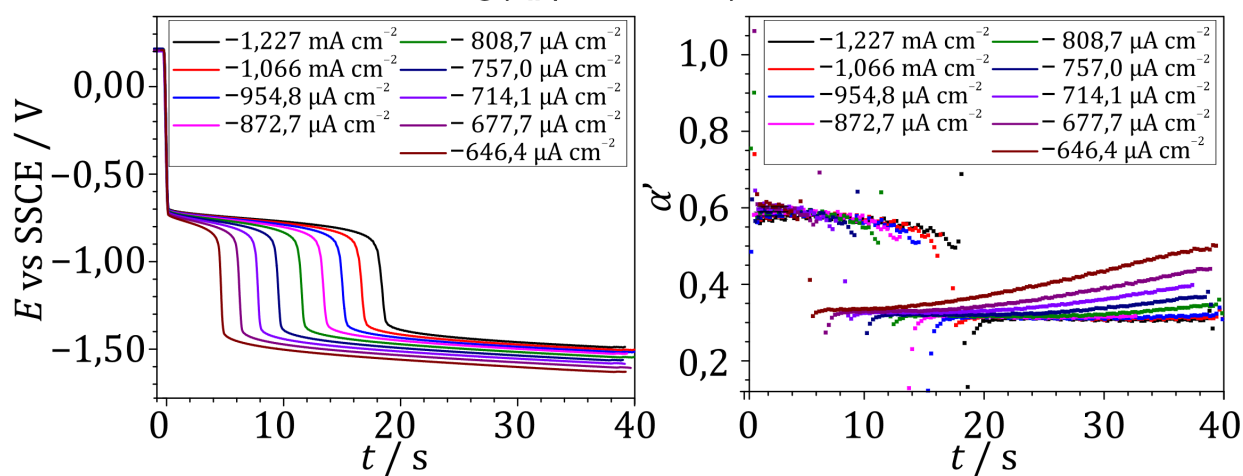
A 4.31. ábráról a 10 mmol dm⁻³ kiindulási perklórsav koncentrációval végzett mérések görbéi alapján a vízredukció töltésátlépési tényezőjének kiindulási értékei átlaga: $\alpha_2(t_0) = 0,34$. A savas felületen az 1 mmol dm⁻³ kiindulási perklórsav koncentrációval végzett mérések alapján a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjének átlaga: $\alpha_1 = 0,63$. A karakterisztikus idő utáni látszólagos töltésátlépési tényezők átlaga az ugyanebben az oldatban végzett méréseknél $\alpha' = 0,43$. Ezek alapján ha a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezője a mérés során nem változik, $x \approx 0,31$, azaz az áramnak kb. a harmadát teszi ki hidrogénion-redukció. Ettől függetlenül, mivel a kronopotenciogramok

nem egyenesednek ki, a látszólagos töltésátlépési tényező pedig a karakterisztikus idő után közel állandó, a hidrogénion redukciójának az 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsav oldatban mért görbék teljes szakaszán jelentős az árama.

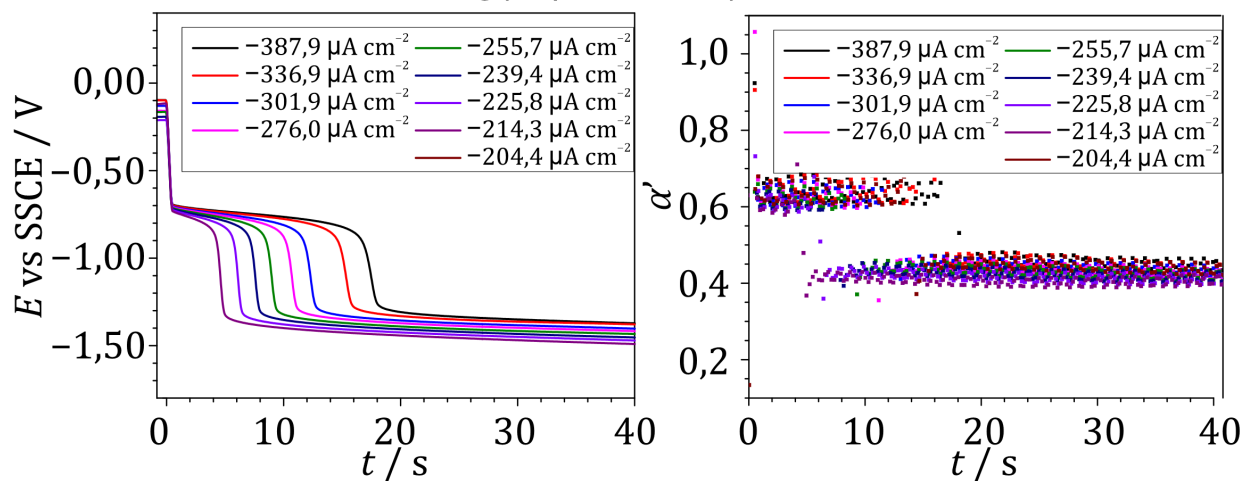
$$-\lg(c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) = 2,00$$



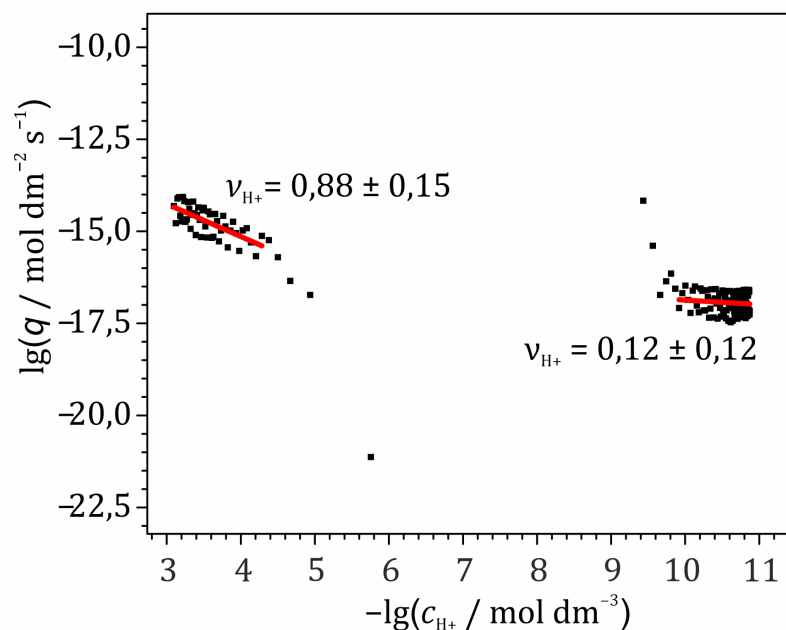
$$-\lg(c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) = 2,50$$



$$-\lg(c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) = 3,00$$



4.31. ábra. Az ábrán 10,0, 3,16 és 1,00 mmol dm⁻³ perklórsavat és 0,5 mol dm⁻³-es nátrium-perklorátot tartalmazó oldatban 25 °C-on végzett CP-dEIS mérésekből kapott kronopotenciogramok (bal oldali ábrák) és a hozzájuk tartozó töltésátlépési tényező-ideő görbék (jobb oldali ábrák) láthatók.

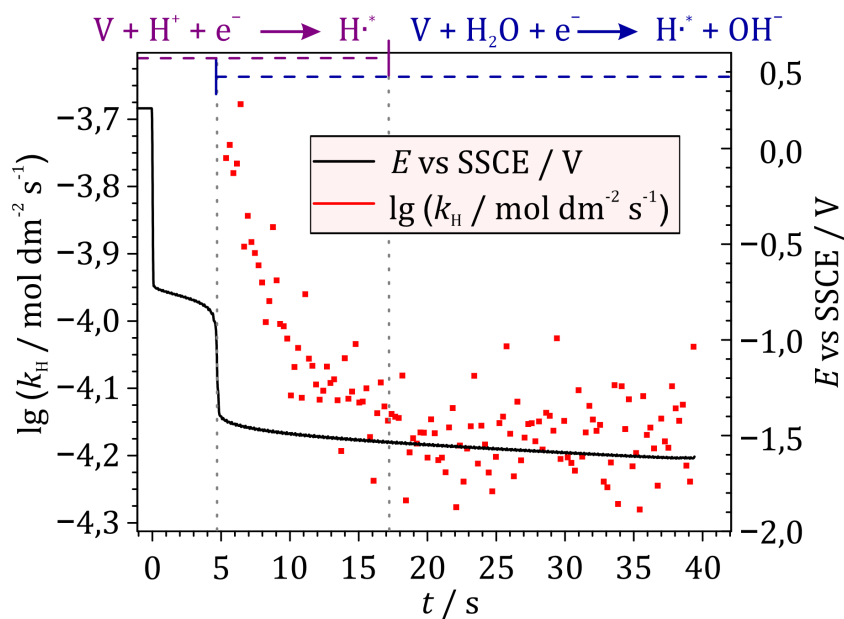


4.32. ábra. Az ábrán 1 mmol dm^{-3} -es perklórsav oldatban $-225,8 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ -rel végzett mérés adataiból kiszámolt $\lg q$ értékek láthatók a hidrogénion-koncentráció negatív logaritmusának függvényében ábrázolva. Pirossal az adatokra illesztett egyeneseket tüntettem fel. Az ábra bal oldalán a savas, jobb oldalán a lúgos elektródhoz tartozó pontok láthatók.

A $3,16 \text{ mmol dm}^{-3}$ -es perklórsav oldatban ($\text{pH} \approx 2,50$) végzett mérésekben a látszólagos töltésátlépési tényező a karakterisztikus idő után először $0,35$ -re esik vissza, idővel pedig fokozatosan növekszik. Ezeknél a méréseknél már nem biztos, hogy a hidrogénion-redukció áramát végig figyelembe kell venni: a kronopotenciogramok karakterisztikus idő utáni alakját okozhatja a látszólagos töltésátlépési tényező időbeli változása is.

Azt, hogy meddig jelentős a hidrogénion-redukció árama, a 2.5. alfejezetben bemutatott módszerrel határozhatjuk meg. Elsőként ki kell számítani $\lg q$ -t és ábrázolni azt α függvényében. Ezt követően meg kell határozni az $\lg q - \alpha$ egyenes meredekségét az egy egyenesre eső pontokban. A kapott egyenes meredekségét felhasználva ki kell számítani $\lg k_{\text{H}^+}$ -t és ábrázolni azt az idő függvényében. $\lg k_{\text{H}^+}$ állandósulása jelzi, hogy a mérés adott pontjától számítva már csak a vízmolekulák redukciója biztosít jelentős áramot.

A mechanizmusváltás vizsgálatát a $3,16 \text{ mmol dm}^{-3}$ -es perklórsav oldatba merülő elektródon $-1,227 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel rögzített mérés adatainak felhasználásával végeztem el. A mérés adataiból kiszámított $\lg k_{\text{H}^+}$ értékek és a kronopotenciogram a 4.33. ábrán látható. Az ábra alapján a hidrogénionok redukciója nagyjából 17 másodperc után válik elhanyagolhatóvá.

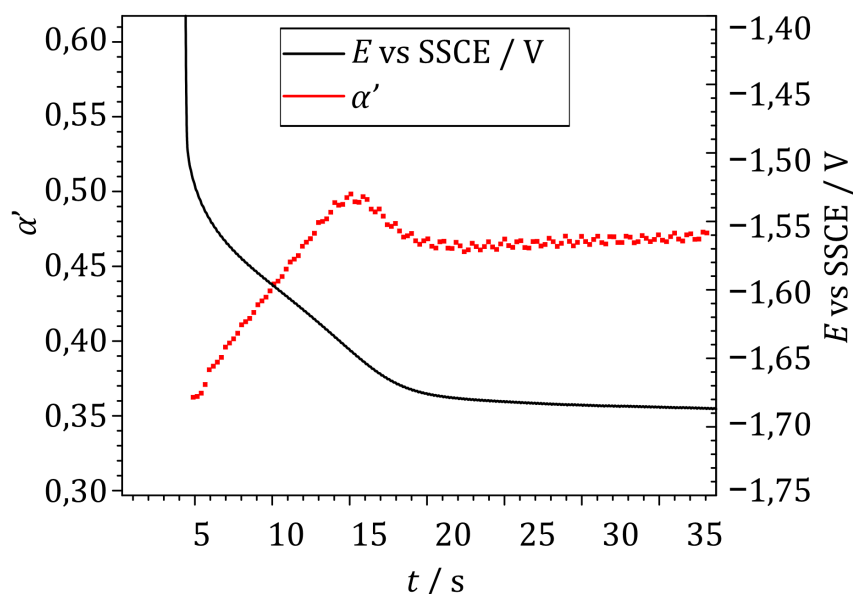


4.33. ábra. Az ábrán feketével a 4.31. ábra 2,5-ös pH -n $-1,227 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett CP-dEIS mérésből kapott kronopotenciogram, pirossal pedig a dEIS mérésből és elektródpotenciálból meghatározott k_H^0 sebességi együttható látható.

A 10 mmol dm^{-3} koncentrációjú perklórsav oldatban végzett mérések esetén a karakterisztikus idő után már szépen látszik a vízredukcióra jellemző töltésátlépésitényező-növekedés. Ezeknél a méréseknél a kronopotenciogramokon meg is jelenik a pH független sebességmeghatározó lépésre jellemző vízszintes szakasz. A töltésátlépési tényezők időbeli változása kissé eltér a korábbi méréseknél meghatározottaktól, itt inkább lineáris a trend, mint sem exponenciális. A vízredukció töltésátlépési tényezője a nagyobb áramoknál érdekes módon elér egy maximumot, majd kissé visszacsökken. Ezeket a jelenségeket ilyen áramoknál és felülethez közeli pH -knál korábban nem lehetett látni. Emiatt feltételezem, hogy elsősorban a korábbiaktól eltérő, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú fémion-koncentráció hatására alakultak ki. Koper és munkatársai valószínűleg ezt a hatást mérték tömény oldatokban inhibíciós hatásként [19] [28].

A jelenség vizsgálatához a 4.31. ábrán látható, 10 mmol dm^{-3} -es perklórsavoldatban $-3,879 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett mérésből kapott kronopotenciogramot és a méréshez tartozó látszólagos töltésátlépési tényezőket a 4.34. ábrán kinagyítva ábrázoltam. A töltésátlépési tényezőkből kiszámítottam az $\lg q$ értékeket is. Az $\lg q - \alpha$ grafikon a 4.35. ábrán látható. A grafikonon a pontok két különböző csoportra oszlanak, amelyek közül az egyik ponthalmaz egy egyenesre esik. Az egyenesre eső pontokra egyenest illesztettem, ez a 4.35. ábrán piros színnel látható. Az egyenes meredekségéből meghatároztam a vízredukció formálpotenciálját és a k_2^0 sebességi együttható logaritmusát minden mérési pontban. A kapott formálpotenciál $E_2^0 = -1,90 \text{ V vs SSCE}$ volt. A számításokból kapott reakciósebességi együtthatók és a töltésátlépési tényezők az idő függvényében ábrázolva a 4.36. ábrán láthatók.

A 10 mmol dm^{-3} perklórsavat tartalmazó oldatban végzett mérésekből a modell mindegyik paraméterét meg lehetett határozni, ezért ezeket a méréseket értékeltem ki részletesen. Ebben a mérésorozatban ráadásul a vízredukció töltésátlépési tényezője



4.34. ábra. Az ábrán a 4.31. ábrán látható mérések közül a 10 mmol dm^{-3} perklórsavat tartalmazó oldatban $-3,879 \text{ mA cm}^{-2}$ áramsűrűséggel végzett mérés kronopotenciogramjának karakterisztikus idő utáni elektródpotenciál és töltésátlépési tényező adatai láthatók.

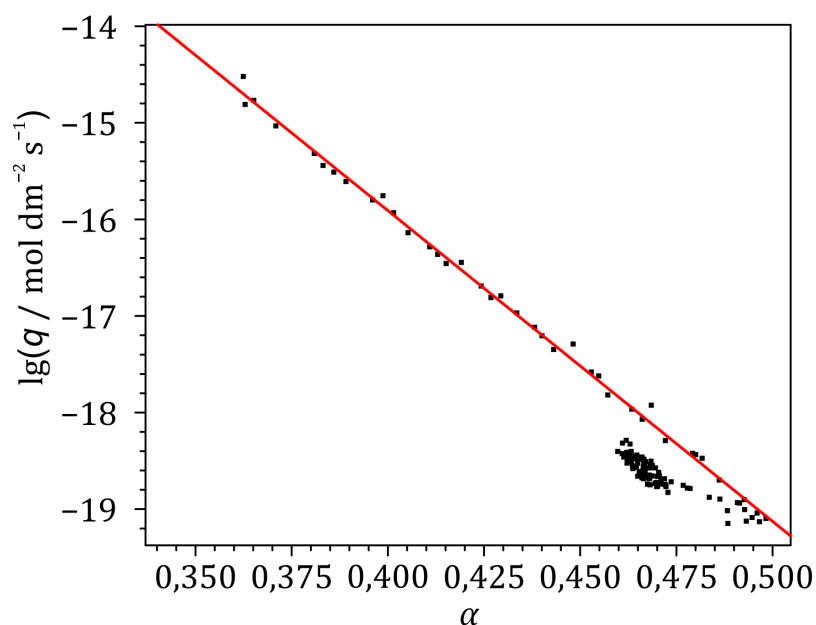
nagy tartományban mérhető volt, így a vízredukció paramétereit pontosan meg lehetett határozni. A méréssorozat adataiból meghatároztam a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjét és látszólagos reakciósebességi együtthatóját, a vízredukció kiindulási és egyensúlyi töltésátlépési tényezőjét, valamint a vízredukció formálpotenciálját és reakciósebességi együtthatóját. A mérési adatokból megbecsültem a hidrogénionok hidrogénion-redukcióbéli részrendjét is.

A hidrogénion-redukció paramétereit a karakterisztikus idő előtt mért adatokból határoztam meg. A hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjét (α_1) a látszólagos töltésátlépési tényezők átlagolásával kaptam meg. A részrendet (ν_{H^+}) és a látszólagos reakciósebességi együtthatót (k_1) úgy határoztam meg, hogy ábrázoltam $\lg q$ -t a kiszámított hidrogénion-koncentráció logaritmusának függvényében. A 3.9. egyenletet a 4.28. egyenletbe helyettesítve ($k^0 = k^{0*}$):

$$\lg q = \lg k_1 + \nu_{\text{H}^+} \lg c_{\text{H}^+} \quad (4.48)$$

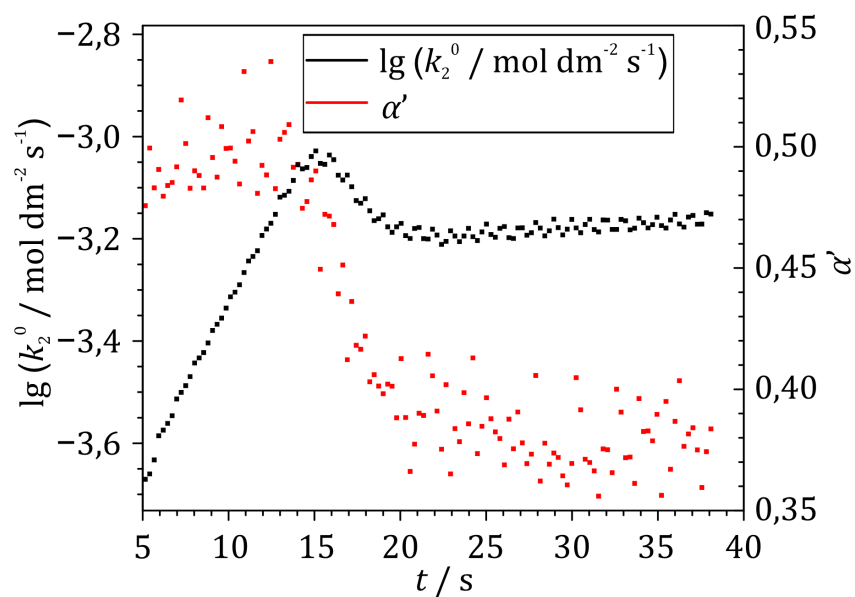
Az ábrázolt pontok egy egyenesre estek, így egy egyenes illesztésével a tengelymetszetből a reakciósebességi együtthatóhoz, a meredekségből pedig a részrendhez jutottam.

A lúgos elektródon lejátszódó vízredukció töltésátlépési tényezőjének kezdeti értékét ($\alpha_2(t_0)$) az első mért töltésátlépési tényezővel közelítettem. Az egyensúlyi töltésátlépési tényezőt ($\alpha_{2,\text{eq}}$) a mérések végére állandósult töltésátlépési tényezők átlagolásával számítottam ki. A vízredukció formálpotenciálját (E_2^0) és reakciósebességi együtthatóját (k_2^0) a 4.28. egyenlet alapján, $\lg q$ kiszámításán keresztül határoztam meg. $\lg q$ -t ábrázoltam α_2 függvényében, majd az egy egyenesre eső pontokra egyenest illesztettem. Az egyenes tengelymetszetéből a reakciósebességi együtthatót, a meredekségéből a formálpotenciált határoztam meg.



4.35. ábra. Az ábrán a 4.31. ábrán látható mérések közül a 10 mmol dm⁻³ perklórsavat tartalmazó oldatban -3,879 mA cm⁻² áramsűrűséggel végzett mérés kronopotenciogramjának karakterisztikus idő utáni adataiból kiszámított lg q - α grafikonja látható.

A hidrogénion-redukció paraméterei a 4.3. táblázatban, a vízredukció paraméterei pedig a 4.3. táblázatban láthatók. Az utolsó sorokban az adatok átlaga és 95 % -os konfidencia-intervalluma látható. Az átlagoláskor a mechanizmusváltás utáni vízredukcióhoz tartozó egyensúlyi töltésátlépési tényezőket nem vettem figyelembe. A kiindulási töltésátlépési tényező a két legnagyobb áramnál a többihez képest nagyobb volt, valószínűleg azért, mert azoknál a méréseknél már túl gyors volt a töltésátlépési-tényező változás. Ezeket az adatokat szintén nem vettem figyelembe az átlagoláskor.



4.36. ábra. Az ábrán a 4.35. ábrán látható $\lg q-\alpha$ paraméterekből kiszámított sebességi együttható és a korábban meghatározott töltésátlépési tényező látható az idő függvényében.

$j / \text{A cm}^{-2}$	α_1	ν_{H^+}	$\lg(k_1 / \text{mol dm}^{-2} \text{s}^{-1})$
-2,044	0,591	0,87	-11,07
-2,143	0,592	0,99	-11,80
-2,258	0,594	0,96	-10,92
-2,394	0,599	1,08	-10,67
-2,557	0,598	1,19	-10,38
-2,760	0,604	1,14	-10,55
-3,019	0,608	1,05	-10,84
-3,369	0,612	1,19	-10,58
-3,879	0,623	–	–
–	$0,602 \pm 0,004$	$1,06 \pm 0,04$	$-10,73 \pm 0,08$

4.3. táblázat. A táblázatban a hidrogénion-redukció CP-dEIS mérésekből meghatározott paraméterei láthatók. Az utolsó sorban az adatok átlaga és 95 %-os konfidenciaintervalluma található. A paramétereket a 4.31. ábra felső két grafikonján látható, 10 mmol dm⁻³ perklórsavat és 0,5 mol dm⁻³ nátrium-perklorátot tartalmazó oldatban 25 °C-on végzett mérések adataiból számítottam ki.

$j / \text{A cm}^{-2}$	$\lg(k_2^0 / \text{mol dm}^{-2} \text{s}^{-1})$	$E_2^0 \text{ vs SSCE} / \text{V}$	$\alpha_{2,\text{eq}}$	$\alpha_2(t_0)$
-2,044	-3,401	-1,897	0,489	0,335
-2,143	-3,384	-1,894	0,489	0,337
-2,258	-3,297	-1,904	0,495	0,334
-2,394	-3,166	-1,919	0,500	0,336
-2,557	-3,017	-1,934	0,499	0,341
-2,760	-3,044	-1,925	0,498	0,342
-3,019	-3,201	-1,898	0,489	0,341
-3,369	-2,960	-1,924	0,481	0,350
-3,879	-3,041	-1,903	0,467	0,362
–	$-3,17 \pm 0,05$	$-1,911 \pm 0,005$	$0,494^a \pm 0,002$	$0,338^b \pm 0,001$

4.4. táblázat. A táblázatban a vízredukció CP-dEIS mérésekből meghatározott paraméterei láthatók. Az utolsó sorban az adatok átlaga és 95 % -os konfidenciaintervalluma található. A paramétereket a 4.31. ábra felső két grafikonján látható, 10 mmol dm⁻³ perklórsavat és 0,5 mol dm⁻³ nátrium-perklorátot tartalmazó oldatban 25 °C-on végzett mérések adataiból számítottam ki. a): Az átlagoláskor a mechanizmusváltás utáni vízredukcióhoz tartozó egyensúlyi töltésátlépési tényezőket nem vettem figyelembe. b): A két legnagyobb áramhoz tartozó értéket kihagytam az átlagolásból.

Összegezve tehát, a 4.31. ábrán szereplő méréseken szépen látszik, hogy különböző pH-kon és különböző áramokkal végzett mérések esetében hogyan változik a töltésátlépési tényező a mérések során. A hidrogénionok részrendje a felülethez közeli oldatréteg ellúgosodása után a 4.5. ábra alapján már 1 mmol dm⁻³-es perklórsav oldatban, kis áramokkal végzett mérések esetén is sokkal kisebb egynél. A hidrogénionok redukciójának szerepe a hidrogénfejlődésben kisebb pH-kon nagyobb áramoknál a mérések közben elhanyagolhatóvá válik. Ez alapján meglepő, hogy a kis áramú kronopotenciogramok illesztésére használt, állandó töltésátlépési tényezőt és a hidrogénionra nézve végig egységnyi részrendet feltételező egyszerű modell korábban milyen jól leírta a görbéket. A modell valószínűleg csak jelentős túlillesztés miatt működött ilyen jól, emiatt az illesztésből kapott paraméterek is megbízhatatlanok, vagy pontatlanok. A kronopotenciometria önmagában tehát messze nem elég érzékeny módszer a hidrogénfejlődés kinetikájának vizsgálatára, hiszen a hidrogénfejlődés rengeteg paraméteréről egyetlen szigmoid görbe nem tartalmaz elég információt. Ezzel szemben a dolgozatban bemutatott új CP-dEIS mérés technika rávilágított, hogy a mérések során a kinetikai paraméterek jelentősen megváltoznak, valamint lehetőséget biztosított a hidrogénfejlődésre alkotott modell összes paraméterének meghatározására is.

5 Összefoglalás

A tudományos diákköri munkám során kifejlesztettem egy dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópián (dEIS) alapuló technikát, amellyel bármely tranziens mérés közben követni lehet a töltésátlépési tényező időbeli változását a geometriai felület, vagy a felülettel érintkező oldatréteg pH-jának ismerete nélkül is. Ez a jövőben várhatóan egy gyakran alkalmazott technikává válik majd, például nagy áramú gázfejlődéssel járó reakciók tanulmányozására, ahol a fejlődő buborékok miatt minden más méréstechnika hatástalan lenne. Az új technika alkalmazható potenciosztatikus és galvanosztatikus mérések esetében is. A választott tranziens mérés adatait felhasználva kiszámítható egy további paraméter a tranziens mérés különböző időpontjaira, amely felhasználható a lejátszódó elektródreakciók kinetikai paramétereinek – például részrendjének, vagy sebességi együtthatójának – és bizonyos esetenként még akár a formálpotenciáljának kiszámítására is. Egy sebességmeghatározó lépés formálpotenciáljának meghatározására kizárólag kinetikai adatokból eddig egyáltalán nem volt lehetőség.

A dEIS mérések adatait nem csak paraméterek kiszámítására lehetett felhasználni. A dEIS mérésekből kapott paraméterek a tranziens mérésből származó adatok korrekciójára is egyedülálló lehetőséget biztosítottak. Buborékos rendszerekben például sikerült az elektródpotenciált az időben gyorsan változó oldatellenállással korrigálni. Ezt más mérési módszer egyáltalán nem tette volna lehetővé. Sikerült az oldatellenállás alapján meghatározni a szabad geometriai felületet is. A geometriai felület kiszámítása lehetővé tette buborékos rendszerekben a töltésátlépési tényezőtől más paraméterek meghatározását. A mért kettősréteg-kapacitást a beállított áram korrekciójára használtam fel.

Az dolgozatban elsőként ismertetett új technika adta lehetőségeket galvanosztatikus mérések adatainak feldolgozásán keresztül mutattam be. A kísérletek során kronopotenciometriával kombinált dEIS méréseket, röviden CP-dEIS méréseket végeztem. A CP-dEIS mérésekkel nátrium-perklorátot tartalmazó híg perklorosav oldatokba merülő arany elektródokat vizsgáltam meg. Az arany elektródokon lejátszódó hidrogénfejlődést az új mérési technikának köszönhetően sikerült minden eddigénél részletesebben megvizsgálni és modellezni. A mért kronopotenciogramokat pedig sikerült a modellen alapuló szimulációkkal reprodukálni.

A mérések során elsőként dokumentáltam az arany elektródon lejátszódó, vízredukcióval járó Volmer-lépés töltésátlépési tényezőjének időfüggését. Ez egy nagyon fontos eredmény, ennek köszönhetően például vizes oldatok elektrolízisét váltóárammal végezve jelentősen javulhat a vízbontás hatékonysága. A töltésátlépési tényező változása valószínűleg nem csak az arany elektródra jellemző, így más fémeken is meg kell vizsgálni, tapasztalható-e a kinetikai paraméterek valamilyen időfüggése. Azt is jó okkal feltételezhetjük, hogy a töltésátlépési tényező más aranyon lejátszódó reakciók esetén is jelentősen változik, például a széndioxid-redukció elemi lépéseiben. A mérések alapján sikerült megmutatni, hogy a vízredukció töltésátlépési tényezője:

- savas és lúgos oldatba merülő arany elektródokon két különböző egyensúlyi értékre törekszik,
- a töltésátlépési tényező változása $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -es nátrium-perklorát oldatokban az idő exponenciális függvénye mind lúgos, mind savas oldatba merülő elektródon,
- a töltésátlépési tényező megváltozásának sebessége a kísérletekben arányos az áram

exponenciális függvényével. A mérések alapján jó okkal lehet azt is feltételezni, hogy az arányossági tényezőt kizárólag a vízredukció árama befolyásolja.

A vízredukció töltésátlépési tényezőjének kísérletek közötti és kísérletek közbeni időfüggését is sikerült matematikailag modellezni.

Az eddigi mérések és az irodalom alapján nem tartom valószínűnek, hogy az időfüggést korrózió, vagy az arany rekonstrukciója okozza. Azt sejttem, hogy az aranyban az elektródhoz közel keletkező mechanikai feszültség okozza a töltésátlépési tényező változását. Az időfüggés pedig sejtésem szerint az arany felületének aránylag lassú anizotróp tágulásához, vagy összehúzódásához kapcsolható.

Az új CP-dEIS-en alapuló módszernek köszönhetően sikerült meghatározni az aranyon lejátszódó Volmer-lépések minden modellezéshez szükséges paraméterét. Meghatároztam a hidrogénion-redukcióval járó Volmer-lépés töltésátlépési tényezőjét, a látszólagos reakciósebességi együtthatóját, illetve a hidrogénion reakcióbeli részrendjét is. A vízredukcióval járó Volmer-lépésnek meghatároztam a reakciósebességi együtthatóját, a reakció töltésátlépési tényezőjének teljes modelljét minden paraméterével együtt, valamint még a reakció formálpotenciálját is.

A jelen dolgozat számtalan jövőbeli kutatás előtt nyitja meg az utat. A hidrogénfejlődés vizsgálatát folytatva a CP-dEIS módszerrel megvizsgálhatók például a hidrogénfejlődés katalizátorai, vagy egyéb kémiai reakciók is. A módszerfejlesztést folytatva fontos lenne a keretrendszert kiterjeszteni a Warburg-paraméter kiértékelésére is, hiszen annak köszönhetően még több információt lehetne kinyerni a dEIS mérések adataiból. Emellett érdemes lenne a töltésátlépési tényező megváltozásának fizikai és szerkezeti hátterét is megvizsgálni.

1. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozok Dr. Vesztergom Soma témavezetőmnek, amiért lehetővé tette, hogy kutatómunkát végezhsek az ELTE Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumában, valamint amiért szaktudásával segítette munkámat és kritikáival próbára tette a modelleket, korábbi hipotéziseket. Köszönettel tartozok az Új Nemzeti Kiválóság Programnak, amiért ösztöndíjjal támogatták munkámat.

Irodalom

- [1] Amirante R., Cassone E., Distaso E., Tamburrano P.: Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Conversion and Management* 132 (2017), 372–387.
- [2] Eftekhari A., Fang B.: Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017), 25143–25165.
- [3] Lasia A.: Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019), 19484–19518.
- [4] Allen J. Bard L. R. F.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2001.
- [5] Parsons R., Picq G., Vennereau P.: Comparison between the protonation of atomic hydrogen resulting in hydrogen evolution and in the protonic trapping of photoemitted electrons on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 181 (1984), 281–287.
- [6] Brug G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J., Hemelin A.: The kinetics of the reduction of protons at polycrystalline and monocrystalline gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 181 (1984), 245–266.
- [7] Conway B., Bai L.: State of adsorption and coverage by overpotential-deposited H in the H₂ evolution reaction at Au and Pt. *Electrochimica Acta* 31 (1986), 1013–1024.
- [8] Pentland N., Bockris J. O., Sheldon E.: Hydrogen Evolution Reaction on Copper, Gold, Molybdenum, Palladium, Rhodium, and Iron. *Journal of The Electrochemical Society* 104 (1957), 182.
- [9] Kuhn A., Byrne M.: The hydrogen- and deuterium-evolution reactions on gold in acid solutions. *Electrochimica Acta* 16 (1971), 391–399.
- [10] Kahyarian A., Brown B., Nesic S.: Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction in Mildly Acidic Environments on Gold. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), H365–H374.
- [11] Khanova L. A., Krishtalik L. I.: Kinetics of the hydrogen evolution reaction on gold electrode. A new case of the barrierless discharge. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660 (2011), 224–229.
- [12] Kretschmer J., Heitbaum J.: An e.m.s. study of the cathodic H/D separation factor at gold electrodes in sulfuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 97 (1979), 211–218.

- [13] Schuldiner S., Hoare J. P.: An Electrochemical Study of Hydrogen Producing Reactions Catalyzed by Gold and Gold–Palladium Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), 705–708.
- [14] Schmid G.: Hydrogen overvoltage on gold. *Electrochimica Acta* 12 (1967), 449–459.
- [15] Conway B. E. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 256 (1960), 128–144.
- [16] Grambow L., Heitbaum J.: Bestimmung von kathodischen H/D-Trennfaktoren an Au und Hg in saurer Lösung. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 83 (1979), 1151–1156.
- [17] Sasaki T., Matsuda A.: Mechanism of hydrogen evolution reaction on gold in aqueous sulfuric acid and sodium hydroxide. *Journal of the research institute for catalysis* 3 (1982), 113–132.
- [18] Tang Z. qiang, Liao L. wen, Zheng Y. li, Kang J., Chen Y. xia: Temperature Effect on Hydrogen Evolution Reaction at Au Electrode. *Chinese Journal of Chemical Physics* 25 (2012), 469–474.
- [19] Monteiro M. C. O., Goyal A., Moerland P., Koper M. T. M.: Understanding Cation Trends for Hydrogen Evolution on Platinum and Gold Electrodes in Alkaline Media. *ACS Catalysis* 11 (2021), 14328–14335.
- [20] Ives D. J. G., Swaroopa S.: Hydrogen electrode processes. Part II. Gold–hydrogen electrodes. *J. Chem. Soc.* 0 (1955), 3489–3497.
- [21] Ives D. J. G.: SOME ABNORMAL HYDROGEN ELECTRODE REACTIONS. *Canadian Journal of Chemistry* 37 (1959), 213–221.
- [22] Sakaushi K.: Quantum proton tunneling in multi-electron/-proton transfer electrode processes. *Faraday Discussions* 221 (2020), 428–448.
- [23] Jung O., Jackson M. N., Bisbey R. P., Kogan N. E., Surendranath Y.: Innocent buffers reveal the intrinsic pH- and coverage-dependent kinetics of the hydrogen evolution reaction on noble metals. *Joule* 6 (2022), 476–493.
- [24] Jackson M. N., Jung O., Lamotte H. C., Surendranath Y.: Donor-Dependent Promotion of Interfacial Proton-Coupled Electron Transfer in Aqueous Electrocatalysis. *ACS Catalysis* 9 (2019), 3737–3743.
- [25] Gebremariam G. K., Jovanović A. Z., Pašti I. A.: Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Monometallic Bulk Electrodes in Various Electrolytic Solutions. *Catalysts* 13 (2023), 1373.
- [26] Frese U., Stimming U.: Hydrogen evolution on copper, silver and gold electrodes in aqueous perchloric acid 130 to 300 K. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 198 (1986), 409–416.
- [27] Ohmori T., Enyo M.: Hydrogen evolution reaction on gold electrode in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 37 (1992), 2021–2028.
- [28] Goyal A., Koper M. T. M.: The Interrelated Effect of Cations and Electrolyte pH on the Hydrogen Evolution Reaction on Gold Electrodes in Alkaline Media. *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021), 13452–13462.

- [29] Sheng W., Myint M., Chen J. G., Yan Y.: Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environmental Science* 6 (2013), 1509.
- [30] Su L., Wu B.-L.: Investigation of surface diffusion and recombination reaction kinetics of H-adatoms in the process of the hydrogen evolution reaction (her) at Au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565 (2004), 1–6.
- [31] Will F. G., Knorr C. A.: Untersuchung von Adsorptionserscheinungen an Rhodium, Iridium, Palladium und Gold mit der potentiostatischen Dreiecksmethode. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 64 (1960), 270–275.
- [32] Conway B. E.: The Electrolytic Hydrogen-Deuterium Separation Factor and Reaction Mechanism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 247 (1958), 400–419.
- [33] Buckley D. N., Ahmed S.: Real time observation by atomic force microscopy of spontaneous recrystallization at room temperature in electrodeposited copper metallization. *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), C33.
- [34] Ádám K.: Dinamikus impedanciamérésre alkalmas potenciosztát fejlesztése és alkalmazása a katódos hidrogénfejlődés vizsgálatára. *Tudományos Diákköri Dolgozat* (2023).
- [35] Angerstein-Kozłowska H., Conway B. E., Hamelin A.: Electrocatalytic mediation of oxidation of H₂ at gold by chemisorbed states of anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 277 (1990), 233–252.
- [36] Pajkossy T.: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of quasi-reversible redox systems. Properties of the Faradaic impedance, and relations to those of voltammograms. *Electrochimica Acta* 308 (2019), 410–417.
- [37] Pajkossy T., Ceblin M. U., Mészáros G.: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy for the charge transfer rate measurement of the ferro/ferricyanide redox couple on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 899 (2021), 115655.
- [38] Pajkossy T.: Determination of Electrode Kinetics Parameters from Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements via Potential-Program Invariant Functions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 14 (2023), 10599–10608.
- [39] Sacci R. L., Harrington D.: Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ECS Transactions* 19 (2009), 31–42.
- [40] Lasia A.: *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Springer US, 2002.
- [41] Elumalai P., Vasan H. N., Munichandraiah N.: A note on overpotential dependence of AC impedance data. *Journal of Solid State Electrochemistry* 3 (1999), 470–473.