

XXIX. Országos Tudományos Diákköri Konferencia  
Kémiai és Vegyipari Szekció

Debrecen, 2009. április 6-8.

**BERKES BALÁZS B.**

**PLATINA VIZSGÁLATA TÜZELŐANYAG-  
CELLÁK KATALITIKUS FOLYAMATAINAK  
MODELLEZÉSÉHEZ**

**Témavezető:**

**Dr. Inzelt György**  
egyetemi tanár  
Fizikai Kémiai Tanszék



**Eötvös Loránd Tudományegyetem**  
**Természettudományi Kar**

## TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. BEVEZETÉS</b> .....	4
<b>2. KAPCSOLÓDÓ TUDNIVALÓK</b> .....	5
2.1. TÜZELŐANYAG-CELLÁK.....	5
2.2. CÍKLIKUS VOLTAMMETRIA.....	7
2.3. AZ ELEKTROKÉMIAI KV-ARCKRISTÁLY-NANOMÉRLEG .....	7
2.4. A PLATINAELEKTÓD TULAJDONSÁGAI.....	8
<b>3. KÍSÉRLETI RÉSZ</b> .....	9
<b>4. A KAPOTT EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK</b> .....	10
<b>5. TANULSÁGOK</b> .....	25
<b>6. MELLÉKLET (A SZÁMÍTÁSOK MENETE)</b> .....	26
<b>7. IRODALOMJEGYZÉK</b> .....	29

## **Köszönetnyilvánítás**

Témavezetőm, Inzelt György professzor úr kitartó, nélkülözhetetlen segítségadását, megjegyzéseit, útmutatását, Kriston Ákos PhD hallgató tanácsait, ötleteit, Róka András főiskolai docens kísérleti munkában nyújtott támogatását, valamint Kasek Andrásné segítségét ehelyütt is megköszönöm.

## 1. Bevezetés

Mint lehetséges energiaátalakító rendszerek és energiaforrások, a tüzelőanyag-cellák egyre nagyobb érdeklődést váltanak ki napjainkban [1]. Az Európai Unió, az Amerikai Egyesült Államok, Japán és még számos más ország ösztönzi és támogatja az ilyen célú alap- és alkalmazott kutatásokat. Ennek alapvetően két oka van: környezetvédelmi, azaz nem szennyező energiaforrások iránti igény, valamint a hagyományos energiahordozók egyre magasabb ára által kiváltott aggodalom. A később ismertetésre kerülő tüzelőanyag-cellák közül, a polimer-elektrolit membrános (PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell = proton exchange membrane fuel cell) cellákban lezajló folyamatok jobb megértését tűztük ki célul.

E típusú rendszerek tömeges elterjedésének egyik jelentős akadálya az alkalmazott platinakatalizátor stabilitása valódi (nem laboratóriumi) környezetben. Ugyanis a PEMFC-k gyors ellenőrzésének és szabályozásának egyik kritikus pontja a platinakatalizátor pillanatnyi állapotának illetve stabilitásának ismerete [2].

A mikro- és nanoméretű katalizátorrészekéken végbemenő változások detektálásához azonban nagyon érzékeny módszerekre van szükség. A felületi tömegváltozás mérése például az adszorpciós folyamatok felderítésére ad módot. Ilyen kis mértékű tömegváltozás megfigyeléséhez az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg (EQCN: electrochemical quartz crystal nanobalance) alkalmas és hatékony eszköz. A piezoelektromos nanogravimetria és a ciklikus voltammetria kombinált alkalmazása lehetővé teszi az elektrokémiai folyamatokkal egyidejűleg lejátszódó felületi történések nyomon követését.

Noha a platinakatalizátor illetve a platinaelektród esetében régóta vizsgált rendszerről van szó, az irodalomban [3-6] sok ellentmondás található, ily módon az eddigi ismeretek alapján megbízható modell felállítása és használata nem lehetséges.

## 2. Kapcsolódó tudnivalók

Alább néhány, a későbbiekben esetleg előkerülő tényanyag kerül rövid ismertetésre. Az összefoglaló a mai kutatások főbb irányairól, a vizsgálati módszerek elméleti háttéréről kíván tájékoztatást adni. A tüzelőanyag-cellákkal foglalkozó rész betekintést nyújt az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumon belül folyó aktuális kutatási munkálatokba [7].

### 2.1. Tüzelőanyag-cellák

Az elnevezés tulajdonképpen olyan áramforrásra (elemre) utal, melynél az elektromosságot különböző anyagi formákban ( $H_2$ , CO, szénhidrogének,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , stb.) tárolt energiából nyerjük. Az alapjelenség felfedezése *W. Grove* nevéhez fűződik, aki az 1839-es év környékén észrevette, hogy a víz elektrolízise után az áramforrást kikapcsolva az áramkörben ellentétes irányú áram kezdett folyni.

Manapság, az elektrolit anyagától függően, öt nagyobb csoportba lehet sorolni a cellákat [1,8]:

- 1) *Szilárd polimerelektrolitot használó elemek* (SPEFC: solid polymer electrolyte fuel cell vagy PEMFC): felépítése, működése később kerül részletezésre.
- 2) *Szilárd oxidos tüzelőanyag-elem* (SOFC: solid oxide fuel cell): ennek legfőbb része egy ittriummal stabilizált  $ZrO_2$ -film, mely az égéshez (oxidációhoz) szükséges  $O_2$ -ionok vezetését biztosítja.
- 3) *Foszforsavas tüzelőanyag-elemek* (PAFC: phosphoric acid fuel cell)
- 4) *Karbonátolvadékot alkalmazó elemek* (MCFC: molten carbonate fuel cell): akárcsak a SOFC-k ezek is magas hőmérsékleten üzemelnek.
- 5) *Alkáliikus elemek* (AFC: alkalic fuel cell): a PEMFC-khez hasonlóan működésük nem igényel magas hőmérsékletet, az ionvezetést a hidroxidionok biztosítják.

A legegyszerűbb elemek, így kb. 170 év elteltével is a tulajdonképpeni durranógáz-elemek. Tudniillik, akárcsak a durranógáznál, ezeknél is hidrogén kerül elégetésre levegőben. Ahhoz, hogy a lejátszódó folyamatot áramtermelésre tudjuk

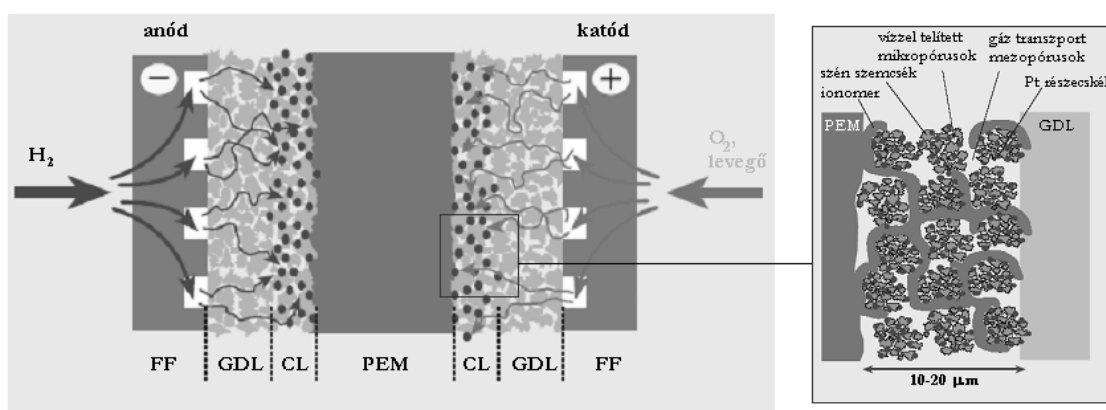
használni, el kell választanunk a redoxireakció lépéseit: az oxidációs folyamatokat a redukciósaktól külön térben kell lejátszatni. Ekkor – igen egyszerűen fogalmazva – a hidrogén oxidációja során keletkező elektronokat egy külső körön átvezetve (és ott akár munkavégzésre kényszerítve őket) juttatjuk az oxigénredukciós térbe. Azonban a folyamat során – annak ellenére, hogy lényege elég könnyen megérthető – számtalan bonyodalom lép fel: a membránig bediffundáló gázok sebességétől, a katalizátor mérgeződésén át a megfelelő nedvességtartalomig, hőmérsékletig. Hogy e hatások mértékét figyelembe tudjuk venni a fejlesztések során, szükség van a működést leíró modellekre. Jelenleg a kutatócsoport ezen problémák megoldásával foglalkozik, amiről egy rövid, vázlatos összefoglalót ismertetek alább.

Az üzemanyagcella modellezés szintjei a következők:

- Töltéstranszport – elektronok, protonok ( $H^+$ )
- Gáztranszport – anódon ( $H_2$ ,  $H_2O_{(g)}$ ), katódon ( $O_2$ ,  $H_2O_{(g)}$ )
- Víztranszport – a membránon kívül ill. a membránban
- Hőtranszport – párolgáshő, ohmikus hő, reakcióhő

A fenti problémák némelyikének megoldásához nyilvánvalóan szükség van a végbemenő kémiai reakciók bizonyos szintű ismeretére. Ugyanis tudnunk kell, hogy a kinetika során melyek a sebességmeghatározó lépések. Munkám során ehhez kívántam hozzájárulni a használt Pt katalizátor vizsgálatával, a lépések alaposabb megértésével.

Az 1. ábrán egy PEMFC membrán-elektrodjának (MEA: membrane electrode assembly) vázlatos felépítése látható. Külön ki van emelve a platina nano-szemcséket tartalmazó katalizátorréteg.



**1. ÁBRA.** A tüzelőanyag-cella „lelke”: a MEA. FF: áramlási mező (flow field), GDL: gáz diffúziós réteg (gas diffusion layer) vastagsága 100-300  $\mu m$ , CL: katalizátorréteg (catalyst layer)  $\sim 25 \mu m$ , PEM: protonvezető membrán (proton exchange layer) 25-200  $\mu m$ . A kinagyított részen a katalizátor felépítése van szemléltetve.

## 2.2. Ciklikus voltammetria

A módszer alapja, hogy állandó polarizációsebességnél (időben lineárisan változó elektródpotenciál) potenciál – áramerősség értékpárokat regisztrálunk. Ezzel a technikával elektrokémiailag aktív anyagok redoxitulajdonságai, kinetikai paramétereit meghatározhatók. A mi szempontunkból a fő cél a felületen végbemenő folyamatok vizsgálata.

A felületi voltammogramokon található csúcsáramokra vonatkozó összefüggés egy hosszabb levezetés [8] eredményeképpen a következő lesz:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \Gamma A v \quad (1)$$

ahol  $n$  a reakcióban bekövetkező elektronszám-változás,  $F$  a Faraday-állandó,  $R$  a gázállandó,  $\Gamma$  az ún. felületi borítottság,  $A$  az elektród felülete,  $T$  a termodinamikai hőmérséklet,  $v$  a polarizációsebesség,  $I_p$  pedig a csúcsáram nagysága. Azaz, mint az (1) egyenleten látható a polarizációsebességgel lineárisan változó áramjelet várunk, melynek diszkussziójára a későbbi ábrákon visszatérünk. Az áramjel előjeléből a folyamat anódos ill. katódos jellege következik. A kísérleti adatok értelmezésénél a módszer felhasználása sorra kerül.

## 2.3. Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg

Ha egy megfelelően előkészített piezoelektromos kristálylapka két oldalára vezető réteget viszünk fel, és a vezetőkre különböző potenciálokat adunk, akkor a kristály deformációt szenved (a jelenség fordítva is megfigyelhető: a kristályt deformálva, annak két vége között feszültség ébred). Ha a két réteg közötti potenciált periodikusan változtatjuk (váltóáram segítségével), a kristály rezgésbe jön.

A fenti tulajdonságokkal rendelkezik például egy speciális (ún. AT vágású) kvarclapka. A benne előidézett transzverzális hullámok (rezgések) amplitúdója párhuzamos a fémbevonatokkal. A fémbevonatokat elektromos okokból – a kapacitás csökkentése céljából – eltérő nagyságúra készítik a kristály két oldalán. A kisebb felületű a meghatározó a később ismertetendő eljárások, a felületi tömeg mérése során. Feltéve, hogy a hullám terjedési sebessége ( $v_\pi$ ) a kvarcban és a fémrétegekben azonos az alaprezgés frekvenciájára a következőt írhatjuk:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2L} \quad (2)$$

ahol  $L$  a lapka vastagsága. Továbbá, ha feltesszük, hogy bármely a fém felületére felvitt további anyagban is  $v_{tr}$  a hullám sebessége, akkor e réteg vastagságának változása ugyanazt jelenti, mintha a kvarclapka  $L$  vastagságát változtatnánk. Azaz a felületre került réteg miatt  $f_0$  megváltozik. Ez az a jelenség, ami miatt a felületi tömeg igen kis változása jól meghatározható (frekvenciát ugyanis akár 0,1 Hz pontossággal is tudunk mérni). A frekvencia és a tömeg változása közötti összefüggést fejezi ki a *Sauerbrey*-féle egyenlet [9]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_k \rho_k} A} \Delta m = -C_f \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

ahol  $\Delta f$  a frekvencia  $\Delta m$  pedig a tömeg változása  $\mu_k$  és  $\rho_k$  a kristály nyírási rugalmassági modulusa illetve sűrűsége,  $A$  a piezoelektromosan aktív felület,  $C_f$  ún. integrális érzékenység. Ez az összefüggés mindaddig alkalmazható, amíg a réteg vastagsága a kvarc vastagságának 2%-át nem haladja meg, és a ráakódott anyag rugalmasan deformálódik. Az általunk használt kvarclapkák esetén  $f_0 / \text{MHz} \in \{5,6\}$ . Tehát ha a fenti képletet tekintjük, kiszámítható, hogy néhány tized Hz-es változások esetén tized ng-nyi mennyiségek detektálhatók.

A kvarckristály-mikromérleget (illetve újabban nanomérleget) eredetileg gázfázisú mérések kivitelezéséhez használták. Azonban szerencsére – a tulajdonképpen rezgőkörrel modellezhető rendszer – jósági tényezője folyadékba merítve is mintegy 1000-3000 körüli értéken marad, ami még lehetővé teszi folyadékbeli használatát (szilárd anyagban, a nagy tömeg okozta jelentős csillapítás miatt, a műszer már nem tud működni).

Tehát a ciklikus voltammetriával követett változásoknak innentől már nemcsak az elektrokémiai vonatkozásait ismerhetjük meg, hiszen a tömegváltozások tendenciáiból, nagyságaiból a folyamatokban részt vevő anyagok milyenségére is nyerhetünk utalásokat.

#### 2.4. A platinaelektrod tulajdonságai

A platinaelektrod a köztudatban úgy él, mint inert, ideálisan polarizálható elektrod. Ez távolról sincs így, mert az ideális polarizálhatóság csak nagyon kis potenciálintervallumra terjed ki, kis potenciáloknál hidrogén elektronátmenettel járó adszorpciója (kemisorpciója), nagyobb pozitív potenciáloknál pedig az oxidréteg kialakulása történik [4-6]. Ismert az is,

hogy kloridionok jelenlétében való oxidációkor oldható platinakomplexek képződnek. A viszonyokat a későbbiekben saját mérési eredményeink felhasználásával illusztráljuk.

### 3. Kísérleti rész

A mérések szokásos háromelektrodos, osztatlan terű cellában folytak. Segédelektrodként Pt-t használtam, amelyet előzőleg többszöri ciklizálással egy különálló cellában megtisztítottam, ahol a munkaelektrod ugyanolyan minőségű Pt volt. Referenciaelektrodként kettős, Radelkis gyártmányú kalomelektrod (SCE: saturated calomel electrode) szolgált, mely telített NaCl oldattal volt feltöltve. A „kettős” jelző azt jelenti, hogy az egyszerű kalomelektrodot egy üvegfrittel ellátott edénybe téve helyeztem a cellába. Ennek oka, hogy az oldatba kerülő  $\text{Cl}^-$  ionok jelentős hatást gyakorolnak a ciklikus voltammogramok (CV-k) alakjára. Hogy pontosan mi is ez a hatás, azt a későbbiekben konkrét vizsgálat során bemutatom. Az ábrákon az ehhez a referenciaelektrodhoz viszonyított elektrodpotenciálokat tüntettem fel. A munkaelektrodok 5 MHz-es polírozott platina-bevonatú kvarckristály illetve 6 MHz-es platinázott arany kristály voltak. Az előbbi a Stanford Research System cég QCM 100 típusú interfészén, míg az utóbbi egy, a laboratóriumban kifejlesztett rezgőkörön keresztül kapcsolódott a frekvenciaszámlálóhoz (Philips PM6685). A voltammogramok felvételét egy számítógép vezérelt potenciosztát segítette, mely a szegedi Elektroflex cég terméke (Elektroflex, EF453). Mind a frekvenciaszámláló, mind a potenciosztát GPIB interfészen keresztül csatlakozott egy személyi számítógéphez: innen történt a mérés vezérlése és az adatgyűjtés.

A kísérleteket savas közegben végeztem, melynek biztosításához az Analyticals cég analitikai tisztaságú (RPE: reagente puro erba) kénsavoldatát és Mercktől vásárolt „pro analysi” minőségű perklórsav oldatát használtam. A kénsav eredetileg tömény volt, melyből megfelelő hígítások (0,4 M; 0,5 M; 1 M; 2 M; 4 M) készültek, a 70 %-os  $\text{HClO}_4$ -ból szintúgy hígított oldat (1 M) készült. Hígításhoz, a készülékek mosogatásához Millipore ioncserélővel tisztított (ún. kétszer desztillált) víz állt rendelkezésre.

A fényes Pt munkaelektrod kalibrálása Ag leválasztásával történt 0,01 M  $\text{AgNO}_3$ -t tartalmazó 1 M  $\text{HClO}_4$  oldattal. Jóságáról már vízbe merítés során meggyőződtem, ahol frekvenciája – a próbát többször megismételve – 700 - 800 MHz között változott. Az esetlegesen a felületen maradt ezüstöt (noha a potenciált huzamos ideig az Ag oldódási

potenciálján tartottam) cc.  $\text{HNO}_3$ -mal távolítottam el: a kristályt egy speciális (a gyártótól kapott) teflon tárolóba téve helyeztem a tömény savba. A felületi durvasági faktor számítása a hidrogén ún. előleválási (UPD: underpotential deposition) tartományának csúcs alatti területeiből történt kis polarizációsebességnél. Ennek értéke 3,8-nak adódott(a számítások menete a mellékletben található).

A hőmérsékletet – termosztát segítségével – 298 K-en tartottam. Mérések előtt, miután az elektródok és a folyadék a cellába kerültek, a felületeket többszöri (30-40) ciklizálással megtisztítottam, illetve az oxigént ultratiszta argon (99,999 %; 5.0) 15-20 percen át való átbuborékolásával kiűztem. A mérések során az oldat fölé vezetett argon gázzal tartottam távol az oxigént.

A  $\text{Cl}^-$  ionok hatásának tanulmányozásához tiszta (kloridmentes) kénsavoldatba annyi sósavat öntöttem, hogy végül a klorid koncentrációja 0,01 M legyen. A változások igazán szembe ötlők lettek, melyeket később értelmezek.

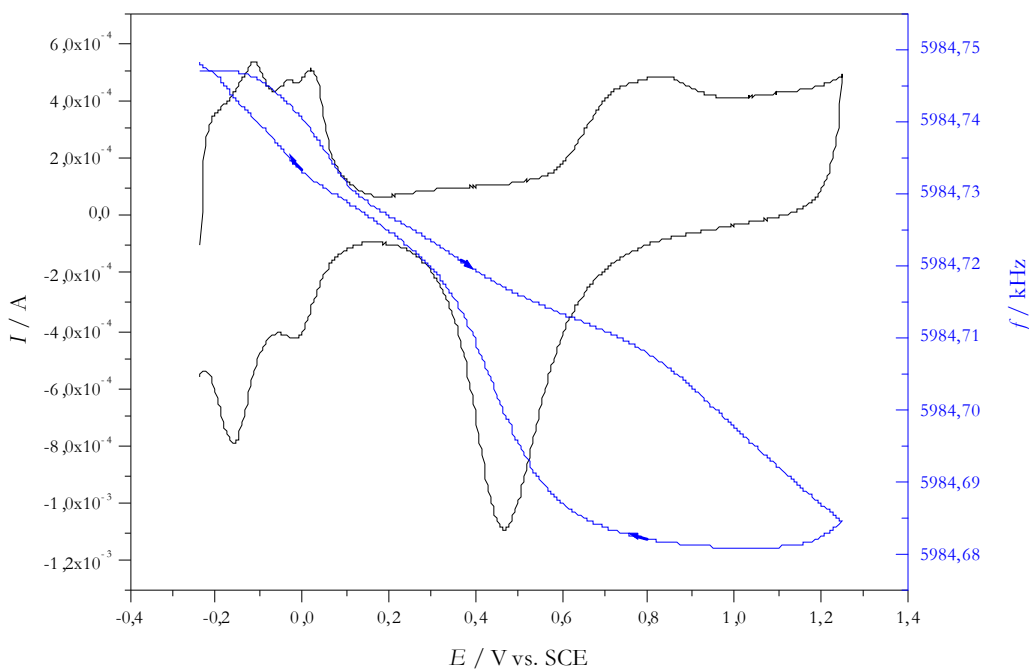
Néhány száz (akár ezer) mérés után a frekvenciagörbék alakja teljesen megváltozott. Ennek okát nem sikerült kideríteni, a rejtély megfejtése további vizsgálatokat kíván. Hasonló jelenséget közlő tanulmány megtalálható az irodalomban [10,11], azonban az eset okfejtése ott is hiányzik.

#### 4. A kapott eredmények és értelmezésük

A Pt elektródokat évtizedek óta, sokszor vizsgálták már [4-6], beleértve az EQCM módszer felhasználását [10-15] is. Mégis a 2. ábrán látható görbék pontos értelmezése még várat magára. Különböző elgondolások láttak napvilágot a folyamatok részleteire vonatkozóan. Az eddigi ismereteket szemléltetem egy általam mért voltammogramon.

Tekintsük először az anódos folyamatra jellemző részeket. A -0,15 V – 0,1 V tartományban három, jól elkülöníthető csúcs jelenik meg. Ezek a felületen adszorbeálódott hidrogén oxidációjának jelei. A hidrogén a feltételezések szerint itt főként atomos, kemisorbeált formában van jelen, hiszen a Pt atomosan köti meg a hidrogént (Pt-H). Ez a terület sokszor csak UPD H néven hivatkozott, ami az underpotential deposited hydrogen rövidítéséből ered. Magyarul előleválási szakasz. Előleválásnak vagy adatomos leválásnak nevezzük azt a jelenséget, amikor az illető anyag a leválási potenciáljánál pozitívabb potenciálon adszorbeálódik más anyagú elektród felületén. A három eltérő helyen

jelentkező csúcs jelzi, hogy a hidrogének eltérő potenciális energiájú felületeken kötődtek meg a polikristályos platinán. Ennek megfelelően nyilván más energiáknál (potenciáloknál) következik be oxidációjuk. A frekvenciagörbén az oxidációs történésekkel párhuzamosan tömegnövekedés (frekvenciacsökkenés, ld. 3. egyenlet) észlelhető. Ennek magyarázatára későbbi ábrák kapcsán kitérek.

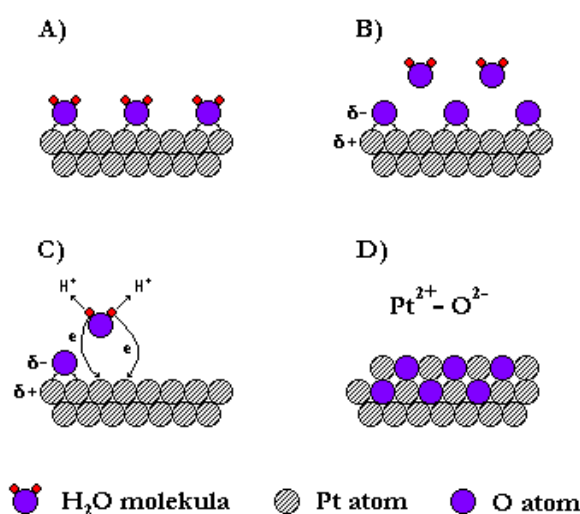


**2. ÁBRA.** 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ben nagy felületű Pt elektródon felvett ciklikus voltammogram a hozzá tartozó frekvenciagörbével,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . A görbén lévő nyilak a felvétel irányát jelzik.

A  $-0,15 \text{ V}$ -nál kisebb potenciáloknál egy kis váll látható a görbén. Ez az oldatbeli hidrogén oxidációjának tulajdonítható. Az oldatba az előző ciklusok redukciós (H<sub>2</sub> fejlesztési) fázisa által került hidrogén. A következő módszert dolgoztuk ki a görbék jobb felvétele érdekében: a ciklus megkezdése előtt hidrogént adszorbeáltattunk a platinán az induló potenciál ráadásával. Miután az áram értéke egészen lecsökkent, a feszültséget lekapcsolva indítottuk a mérést. Az adszorbeált hidrogén oxidációjára jellemző három csúcs után egy kisáramú, az abszcisszával párhuzamos szakasz következik, amely az ún. elektrokémiai kettősréteg-tartomány. Ha az ennek leírására szolgáló elméletek közül az egyik legegyszerűbbet, a *Helmholtz*-féle síkkondenzátor-modellt tekintjük, akkor azt mondhatjuk, hogy a végzett munka (a potenciál növelése) az elektródfém és az oldat között kialakuló kondenzátor feltöltését szolgálja. Kialakul a kettős réteg, melynek során a pozitív

töltésű fémfelület környezetében az oldatfázisban anionok dúsulnak fel (a platina nullapont-töltés potenciálja kb. 0 V vs. SCE) illetve az anionok specifikusan adszorbeálódhatnak (e feltevést *Helmholtz* még nem vette be a modellbe, de *Stern* elképzelései szerint ez is lehetséges). A tömeg jól láthatóan e részen is növekszik: ezzel is bizonyítékul szolgálva a fenti elképzelésnek.

Az áram ezután bekövetkező hirtelen megnövekedte jelzi a felület oxidálásának folyamatát, ami PtOH, Pt(OH)<sub>2</sub>, PtO stb. felületi vegyületeket eredményez. [4,9] Valójában a szakasz több, egymásra szuperponálódó, összemosódó csúcs eredőjeként jön létre. Egy, manapság már elfogadott, de bizonytalanságot kiváltó magyarázat látható a 3. ábrán.



**3. ÁBRA.** A Pt felület oxidálódását, az oxidréteg növekedését megjelenítő folyamatára. Az A) lépésben a víz negatívan polározott O atomjai a pozitív Pt felülethez rendeződnek. A B) rész az első unimolekuláris réteg létrejöttét mutatja. C) a második réteg kapcsolódása, az oxigén kemiszorpciója. D) a kialakult Pt-O rétegben O-Pt csere megy végbe, többszörös réteg képződik.

Az oxidációs folyamat során a víz negatívan polározott O atomjai a pozitívan töltött Pt felülethez kapcsolódnak. Pontosabban ez a folyamat már kisebb potenciáloknál elkezdődik: a kettős réteg tartomány pozitívabb potenciálok felé eső végén. Töltésátlépés ekkor még nincs, tehát eleinte áramjellel sem kell számolnunk. Az így kialakuló „kondenzátor” kisülésekor hirtelen megnő az áramerősség, kialakul egy Pt-O felület. Az ábra sematikus, egyszerűsített, nem mutatja a vízmolekulák különféle elrendeződését. Sőt feltételezi, hogy a hidrogénionok is egyszerre távoznak az oxigénről, nem számol hidroxid részecskék

adszorpciójával. A potenciál további növelésének hatására a második, rendeződött, vízmolekulákat is tartalmazó réteg is kisül. Még több Pt-O kötés alakul ki. Eközben persze történik egyfajta átrendeződés: a Pt és O atomok helycseréje. Így egy olyan szerkezet áll elő, amelyben az oxigén beépül a platinába, és kristályrácsát a felületen megváltoztatja. Ha figyelmünket ismét a frekvenciagörbére fordítjuk, láthatjuk, hogy a görbe meredeksége is megváltozik a tartományban. Tulajdonképpen elvárásainknak tökéletesen megfelel, hiszen oxidossá válik a felület, tömege nő, mégpedig jóval nagyobb mértékben, mintha csak egyszerű adszorpció történe és kémiai reakció nem. Ugyanis a kémiailag kötött részecskék már a kristállyal együtt rezegnek (feltételezéseink szerint a rezgési hullámok is ugyanolyan sebességgel terjednek bennünk), azonban lazán kötött, másodlagos erők által a felület közelében tartott molekulák egymáson elcsúszva, a feszültségeket részben disszipálva mozognak.

A polarizáció iránya 1,25 V-nál előjelet vált, a potenciálértékek ennek megfelelően rendre csökkennek. Az áramerősség is elkezd csökkenni, majd nullán áthaladva redukciós (katódos) áram jelentkezik. Ha még vetünk egy pillantást a frekvencia változására, feltűnik, hogy annak ellenére, hogy a polarizáció irányt váltott a frekvencia tovább csökken. Igen, ez mindaddig csökken, amíg anódos áram folyik, hisz az oxidos réteg tovább épül. Ahogy azonban negatív áram kezd folyni, a tömeg csökken, azaz ismét valami változás történik a felületen. Erre utal a voltammogramon a 0,47 V-nál minimumát elérő, jelentős nagyságú csúcs is. Ennek nagysága attól függ, hogy milyen mennyiségű redukálható oxid képződött előzőleg a felületen.

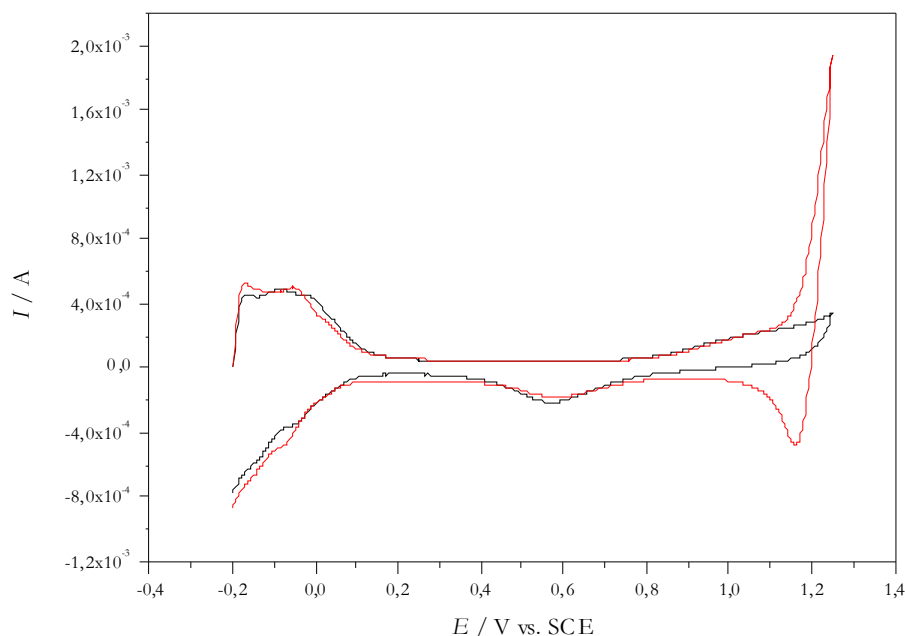
Az oxid redukciójára felhasznált töltés arányos azzal a töltésmennyiséggel, amit az oxid képződésére fordítottunk. A frekvencia – potenciál görbét differenciálva annak maximuma az áramcsúcsnál jelenik meg. Meglepő, először általunk észlelt jelenség, hogy kloridionokat nem tartalmazó kénsavoldatokban is platina kerül az oldatba, hozzá még nem az oxidáció, hanem a redukció során (a kísérleti bizonyítékokat ld. később)! A belső rétegekben lévő oxidok oldódása során tehát a felületről platina részek is leszakadoznak. A korábbiakban platina oldódást csak kloridionokat tartalmazó közegben figyeltek meg. Itt azonban nem komplexképződési folyamat játssza a főszerepet, hisz szulfátos komplexei nem ismertek az említett fémnek.

Az oxidréteg redukcióját követően ismét a kettős réteg tartományt észlelhetjük, a tömegcsökkenésből az anionok deszorpciójára következtethetünk.

0,1 V körül megindul a hidrogén-ionok redukciója, és a kemisorbeált hidrogénatomok leválása a platina felületére. A különböző potenciális energiájú felületi helyek kezdenek

betöltődni adszorbeálódott hidrogénnel. Érdekes módon itt kettőnél több csúcsot sohasem sikerült megfigyelni. Ennek oka lehet, hogy mint láttuk, az egyik csúcs az oxidációs fázisban sem volt kiemelkedő, sőt egyes esetekben nem is tapasztalható (pl. sima felületű, polírozott platinán). Ennek megfelelően redukciós párja sem túl éles. A ciklus  $-0,24$  V-nál véget ér. Ha ennél tovább mennénk, megindulna a  $H_2$  fejlődés (ui.  $\varepsilon_{SCE} = 0,2438$  V).

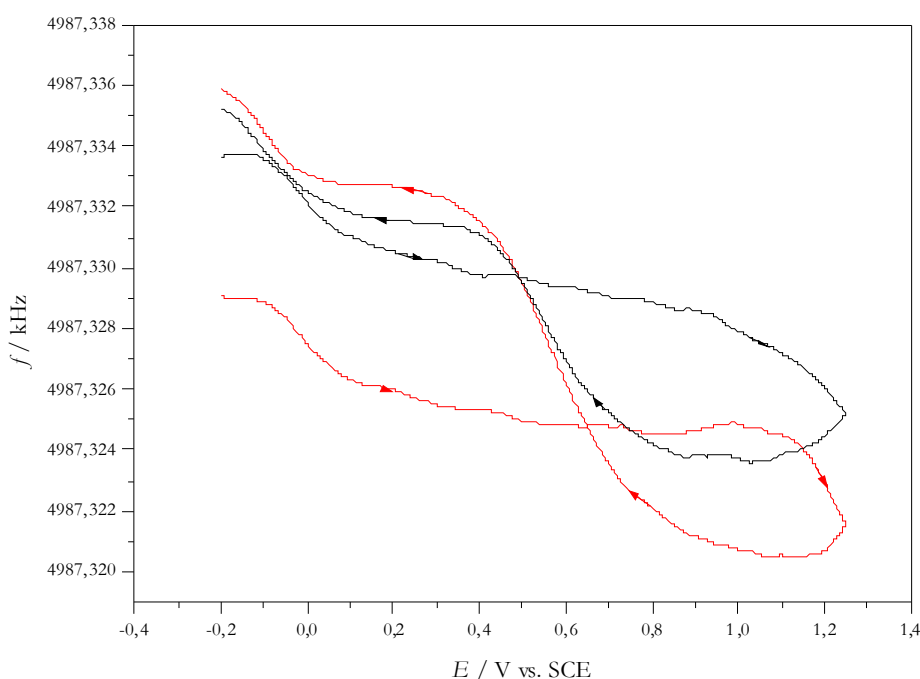
Az oldathoz adott kloridionok hatására a 4. ábrán látható változás volt tapasztalható. A vizsgálat (kloridionok hatása) azért különösen fontos, hiszen a levegővel üzemelő tüzelőanyag-cellákba a levegőben lévő porral, szálló szemcsékkel kloridtartalmú sók bekerülhetnek. Mivel ezek jelentős hatással vannak (ld. alább) a katalizátorra, így mindenképpen szükséges e részecskék kiszűrése.[13]



**4. ÁBRA.** 2 M  $H_2SO_4$ -ben felvett voltammogram összehasonlítása a 0,01 M  $Cl^-$  iont tartalmazó ugyanazon kénsavban felvett oldatével ( $T = 298$  K,  $\nu = 50$  mVs $^{-1}$ ). A piros vonal a kloridos, míg a fekete a kloridtól mentes oldatról készült mérést mutatja.

Régóta ismert tény, hogy a kloridionok nagyon jól adszorbeálódnak a platina felületén. Kötődésük olyan erős, hogy – legalábbis részlegesen – még a hidrogén atomokat is kiszorítják a felületről. A 4. ábrán látható az, hogy kloridtartalmú oldatban felvett CV lényegesen különbözik a kloridmentes oldatétól. (A 2. ábrán még csak vállként jelentkező, az oldatbeli hidrogén oxidációjára jellemző jel itt már határozott csúcsalak. Noha ennél a mérésnél csak  $-0,2$  V-tól indult a polarizáció a hidrogénionok  $2$  mol/dm $^3$ -es oldatban való

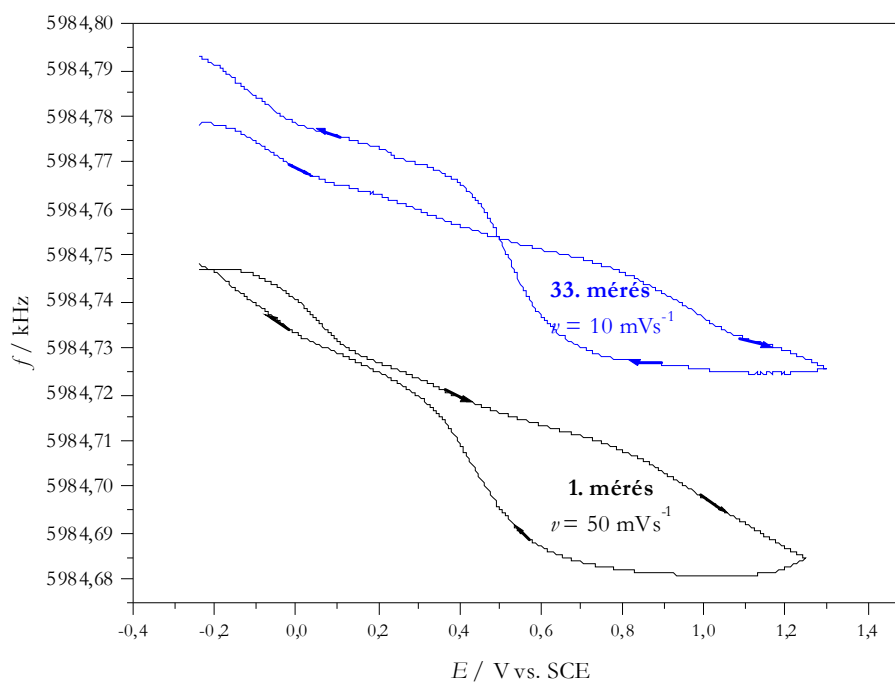
nagyobb aktivitása miatt a hidrogénfejlődés kevésbé negatív potenciálnál jelentkezik!) A kloridionok adszorpciója hatással van a platina oxidációjára is. A kettősréteg-tartomány hosszabb, mert az adszorbeálódó kloridionok mind az oxidkiépülést, mind a hidrogénadszorpciót gátolják. Megváltozik a csúcsalak is az 1,1 – 1,25 V szakaszon: az oxidkiépülés mellett megjelenik a platina oxidálódására és a platinaionok redukációjára jellemző áram is. Az 5. ábrán bemutatott tömegváltozás azonban még szemléletesebben mutatja a viszonyokat. Míg a kénsavas oldatban a ciklus kvázi reverzibilis (a platina kénsavban való oldódásáról később esik szó), addig a kloridtartalmú oldatban jelentős mennyiségű platina oldódott kloro-komplex formájában (ui. a görbe jóval nagyobb frekvenciaértéknél végződik, mint aminél kezdődik). Összhangban a ciklikus voltammogramokkal a tömegnövekedés is csak 1,1 V-nál indul meg klorid jelenlétében. Az UPD H részen nem találunk jelentős különbséget, a görbék lefutása 0,6 V-ig közel párhuzamos.



**5. ÁBRA.** A 4. ábrán látható CV-khez tartozó frekvenciagörbék. A színek jelentése ez esetben is ugyanaz. A nyilak az időbeli változást hivatottak kifejezni.

Térjünk vissza a platina kénsavban való oldódásának tényéhez. Mint már említettem a szóban forgó fém oldódása klorid-tartalmú oldatokban köztudott volt. Azonban amit új dologként észleltünk, a redukációs szakaszban bekövetkező oldódás.

A 6. ábrán látható két frekvenciagörbe közti eltolódásra hívnám fel elsősorban a figyelmet. A fekete színű görbe az adott nap készült első mérés egy fényes platinaelektóddal ( $A = 1,37 \text{ cm}^2$ ). A zöld színű görbe a harmincharmadik ciklikus voltammetriás mérést mutatja. Az első méréshez képest a frekvencia 31,25 Hz-cel nőtt. Ez 123 ng tömegcsökkenésnek felel meg (a számítás menetét ld. a mellékletben). Ez tulajdonképpen az elsőszámú bizonyíték. Azonban egy mérésen belül is megfigyelhető a tömegcsökkenés, főleg kis polarizációsebességeknél, amikor is a rendszer több időt tölt nagy pozitív potenciálokon. Így mind az oxidréteg képződése, mind ennek átalakulása nagyobb mértékben végbe tud menni. Ha a 6. ábra zöld színű görbéjére tekintünk, észrevehetjük, hogy a mérés kezdetekor a frekvencia kisebb értékről indult, mint amire visszatért. Tehát a második számú bizonyíték, hogy már egy mérésen belül is észlelhető változás (persze ez az első állításból is következik).



**6. ÁBRA.** Platina kénsavban való oldódásának szemléltetése. A fekete színű görbe az aznap készült első mérés a nagy felületű platina elektróddal. A zöld színű a harmincharmadik mérés. Jól látható a kettő közötti frekvenciabeli eltolódás.

A ciklikus voltammogramok hasonlóak a többi ábrán bemutatottakhoz, érdemi változást nem mutatnak. Ennek oka, hogy a platinafelület csak kis mértékben változott („durvult”) a sorozatos ciklizálások során. Az  $50 \text{ mVs}^{-1}$  polarizációsebességgel végzett méréseknél az oldódási effektus egy ciklus során kisebb (gyakorlatilag elhanyagolható), mert

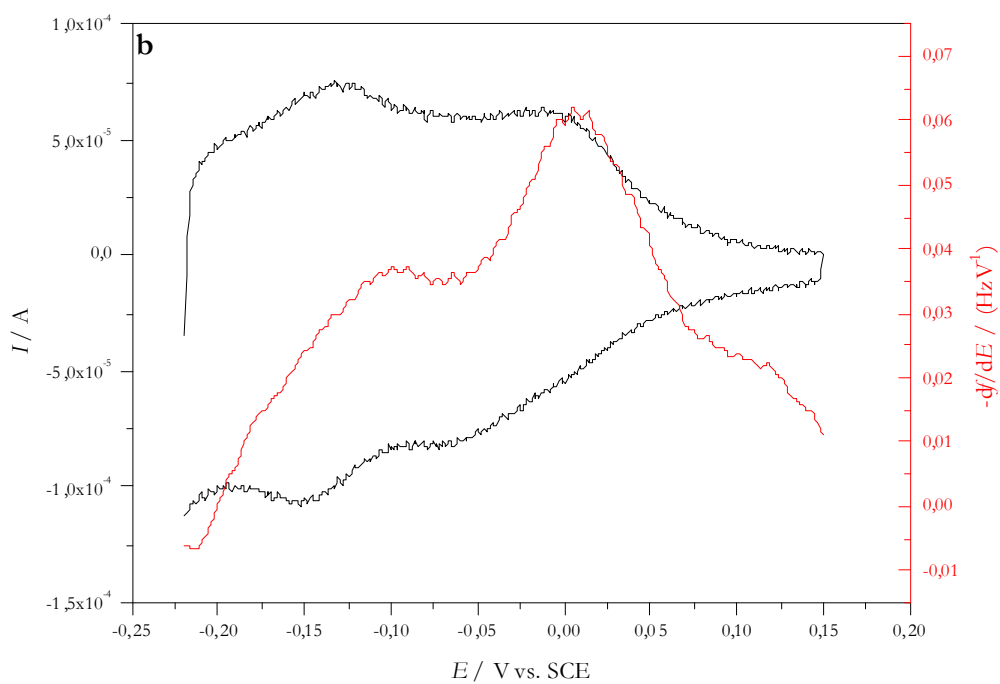
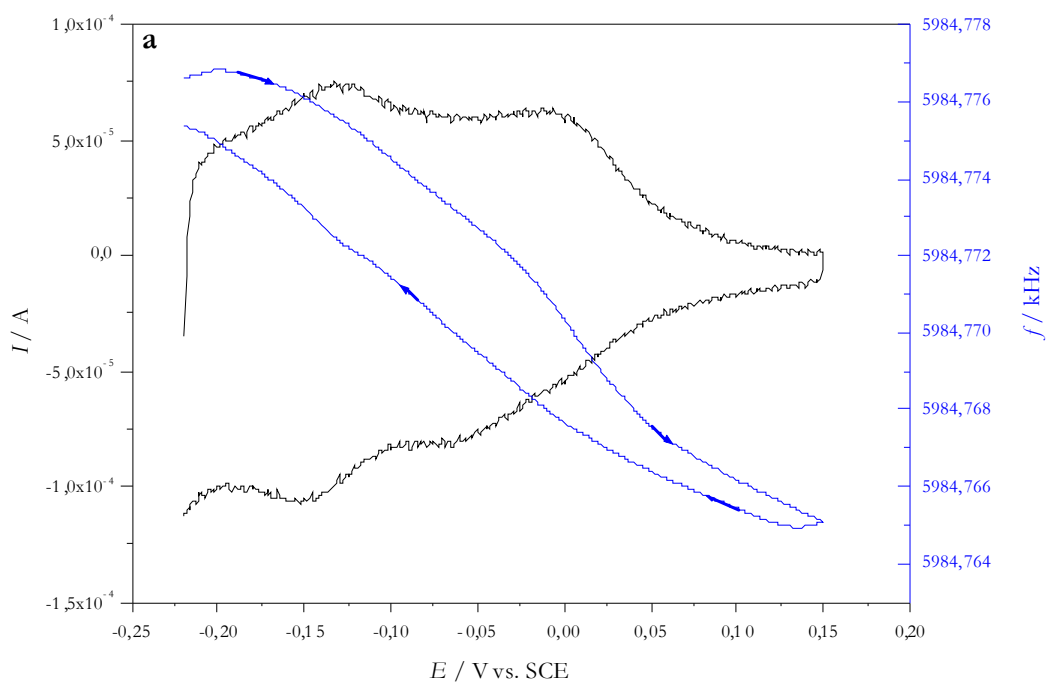
a nagyobb polarizációsebességnél a kritikus oxidképződési – átalakulási potenciáltartománynak a rendszer rövidebb ideig volt kitéve.

A platina a Pt-H (hidrogén oxidációs illetve hidrogénion redukciós) szakaszban nem oldódik. A folyamat teljesen reverzibilis, a tömeg nem hogy csökkenne, hanem kissé még nő is (7.a ábra). Ez a kis növekedés abból adódik, hogy a hidrogénionok redukciója során keletkező atomok (molekulák) a platina felületére adszorbeálódnak.

A platina oldódása kénsavban egy olyan jelenség, amelyet eddig még nem figyeltek meg. Nem is csoda, hisz több ezer ciklus után sem feltűnő a változás, nem tapasztalható szemmel látható méretcsökkenése az elektródnak és a tized mg pontossággal mérő mérlegek is kevésnek bizonyulnának a jelenség kimutatásához. A tüzelőanyag-cellák tekintetében azonban igen fontos jelenségről van szó, mert a platinakatalizátor oldódása és a platina esetleges újbóli leválása, esetleg a membrán más részén, mind a cella élettartamát, mind annak stabilitását nagymértékben befolyásolhatja.

Ez az ábra az előbbi okfejtésen kívül is tartogat még hasznos információkat a bekövetkező változásokról. A tartomány ilyen részletességű vizsgálatát még senki sem írta le, tehát a következő tapasztalatok is újdonságnak minősülnek. Megfigyelhető, hogy  $-0,2$  V körül enyhe tömegcsökkenés után kezdődik, majd ezt követi egy tömegnövekedés. Ez általános megfigyelésnek bizonyult minden, e tartományban felvett CV-nél. Ennek oka vélhetően az anionadszorpció előtt bekövetkező kötött hidrogén oxidációjára vezethető vissza (oxónium-ion formájában oldatba kerül). A frekvenciaváltozásból ( $\sim 0,3$  Hz)  $1,2$  ng tömegcsökkenés következik.

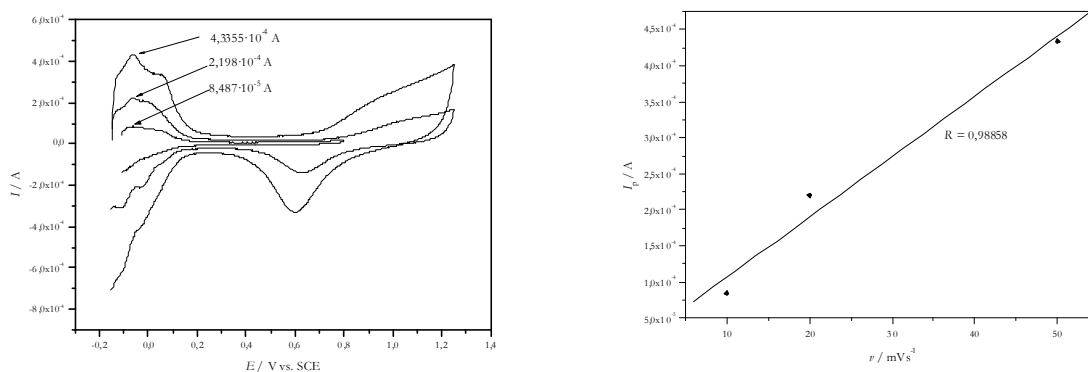
Ami még szintén minden mérésnél észlelhető, hogy a második hidrogén-oxidációs csúcs után a tömegnövekedés nagyobb (meredekebb lefutású a görbe). Az első szakasz a számítások alapján  $n \cdot 5,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a második szakasz  $n \cdot 7,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  molekulatömegnek felel meg ( $n$  az oxidációs folyamatban bekövetkező elektronszám-változás). Tehát valóban egy nagyobb molekulatömegű anyag adszorbeálódhat a második szakaszban. Nem szabad azonban megfeledkezni arról, hogy a csak gyengén (nem kémiaiilag) kötött molekulák esetén a számított molekulatömegek nem szolgáltatnak megbízható információt. A ródiumelektrodon mért párhuzamos EQCN és nyomjelzéses mérések [16] esetén tapasztaltakat felhasználva arra a következtetésre juthatunk, hogy a tömegnövekedés a  $\text{HSO}_4^-$  ionok adszorpciójának tulajdonítható, a vízadszorpció csak kisebb szerepet játszik. Végül a kettősréteg-tartomány kezdetével a tömegváltozás mértéke ismét csökken.



**7. ÁBRA. a:** -0,22 V – 0,15 V tartományban (Pt-H) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ben felvett CV. Érdemes megfigyelni, hogy a ciklus befejeztével a tömeg némileg növekedett. Ennek magyarázatát ld. a szövegben. ( $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) **b:** a frekvenciagörbe deriváltja és menetének meglepő egyezősége a CV-vel.

Ennek a potenciáltartománynak a beható vizsgálata még további rendkívüli érdekességeket hozott napvilágra. Tulajdonképpen, némileg meglepetésszerűen a frekvenciaváltozás – potenciál görbe deriváltja, ami a 7.b ábrán látható, szinte pontosan visszaadja a CV görbe alakját. Ez azért meglepő, mert az adszorbeált hidrogén oxidációjakor felszabaduló felületi helyeken szulfátionok kötődnek meg, tehát nem egyszerűen leoldással vagy leválással járó tömegváltozásról van szó. E görbe kitűnően illusztrálja azt a hidrogén – anion cserefolyamatot, amely a felületen végbemegy. A tömegváltozás tekintetében az előbbiekkal összhangban, a második csúcs nagyobb bizonyul. Ezzel is igazolva a már megállapítottakat: nagyobb tömegváltozás következik be egységnyi potenciálváltozás alatt a második csúcs környékén.

Térjünk vissza arra a tényre, hogy a felületi voltammogramok esetén az áramerősség a polarizációsebességtől lineárisan függ. Ezt igazolandó adott oldatban különböző polarizációsebességeknél végeztem méréseket és a negatívabb potenciálnál lejátszódó hidrogénoxidáció csúcsáramát ábrázoltam a polarizációsebesség függvényében. Valóban jól lehet az adatokra egyenest illeszteni. Ez a 8. ábrán látható.



**8. ÁBRA.** Az áramerősség polarizációfüggésének elemzése. Jobb oldalon a 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ben felvett CV-k láthatók rendre 10, 20 és 50 mVs<sup>-1</sup> sebességgel fölveve őket. A bal oldalon a megfelelő csúcsáramértékek ábrázolása látható a polarizációsebesség függvényében az illesztett egyenessel.

Tudjuk, hogy azon esetekben ahol a diffúziós folyamatok játszanak döntő szerepet az elektródfolyamatok kinetikája során, ott az áramerősség a polarizációsebesség gyökétől függ (ld. *Randles-Sevcik*-egyenlet). Elképzelhetőek azonban olyan felületi reakciók, ahol a diffúzió is befolyásolja a sebességet. Ekkor nyilván az áramerősség – polarizációsebesség grafikonon az egyenestől eltérő függvényeket kapunk.

Mivel a szulfátionok adszorpciója számottevő szerepet játszik, valamint a katalizátorrétegben található Nafion® protoncserélő membrán is erős sav, és lokálisan

megváltoztatja a savasságot, tanulságos megvizsgálni azt, hogy miként befolyásolja a savak töménysége a CV-k alakját. Ennek felderítésére különböző koncentrációjú kénsav oldatokban végeztem méréseket. Az eredmények a 9. ábrán tekinthetők meg.

Fontos észrevétel, hogy a pH csökkenésével (a hidrogénion aktivitás növekedésével) az oxidációs folyamatok egyre pozitívabb potenciáloknál kezdődnek el. Ez jól magyarázható, a folyamatot sematikusan bemutató (4) egyenlettel.



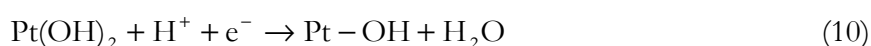
Látható, hogy a pH csökkenésével a reakció a baloldal irányába tolódik el, ennek megfelelően késleltetve a platina oxidálódását. Ha az oxid redukcióját tekintjük, ezzel összefüggésben álló megállapításhoz juthatunk: a savkoncentráció növelésével egyre kisebb a redukciós áramcsúcs.

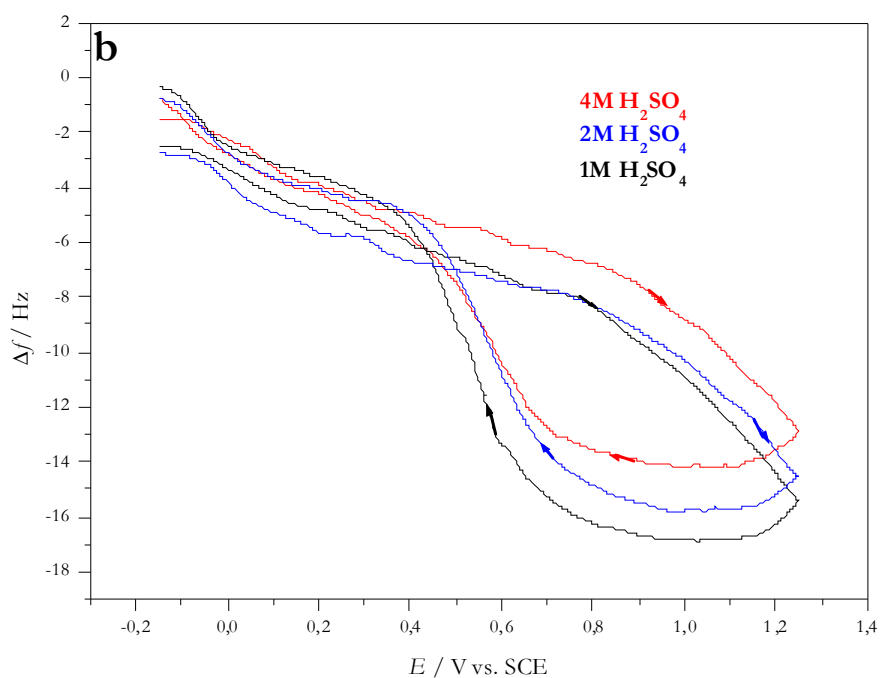
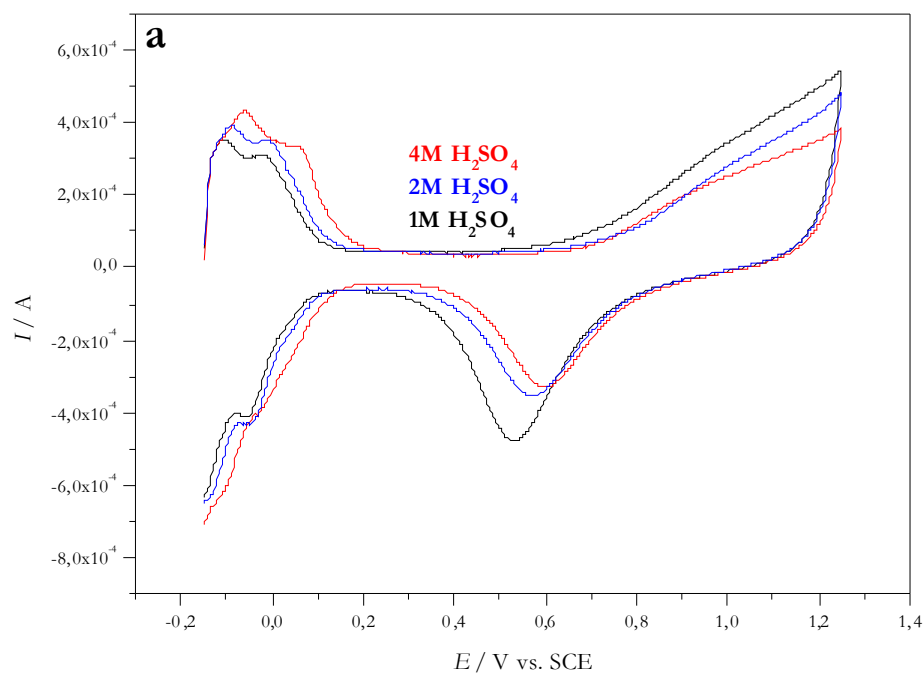
A pH csökkenésével természetesen a hidrogénfejlődés és a hidrogénadszorpció illetve – oldódás potenciálja is pozitívabb potenciálnál lesz:



A 9. ábrán megfigyelhető, hogy a hidrogén oxidációja során nagyobb csúcsáramot észleltünk a savkoncentráció növelésével. Ez feltehetően a felület közelében még jelenlévő  $\text{H}_2$  molekulák oxidációjának tulajdonítható. Ebből következően a hidrogénadszorpción alapuló valódi felület meghatározásakor (töltési görbéből vagy a voltammogram hidrogénoxidációs csúcsához tartozó töltésből) figyelemmel kell lenni az alkalmazott kénsav-koncentrációra, illetve az ebből származó hatásra. Következésképpen megbízható adathoz úgy juthatunk, ha különböző kénsav-koncentrációknál mérünk és a töltést nulla koncentrációra extrapoláljuk. Ezeket a tényeket azonban az eddigi gyakorlat során nem vették figyelembe.

Egy polarizációs ciklus során felmerülő változásokat leíró egyenleteket az alábbiakban foglaljuk össze:

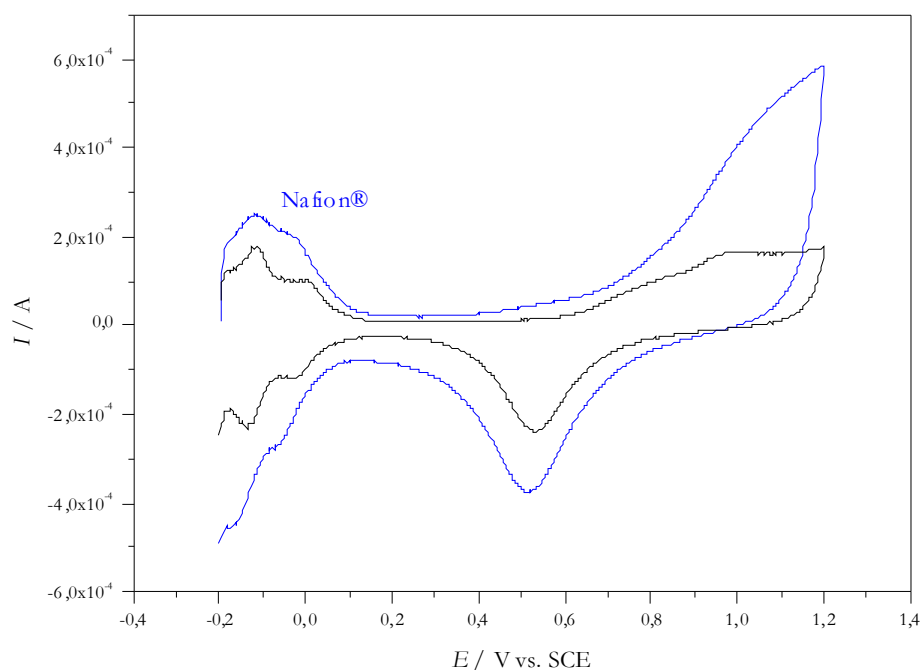




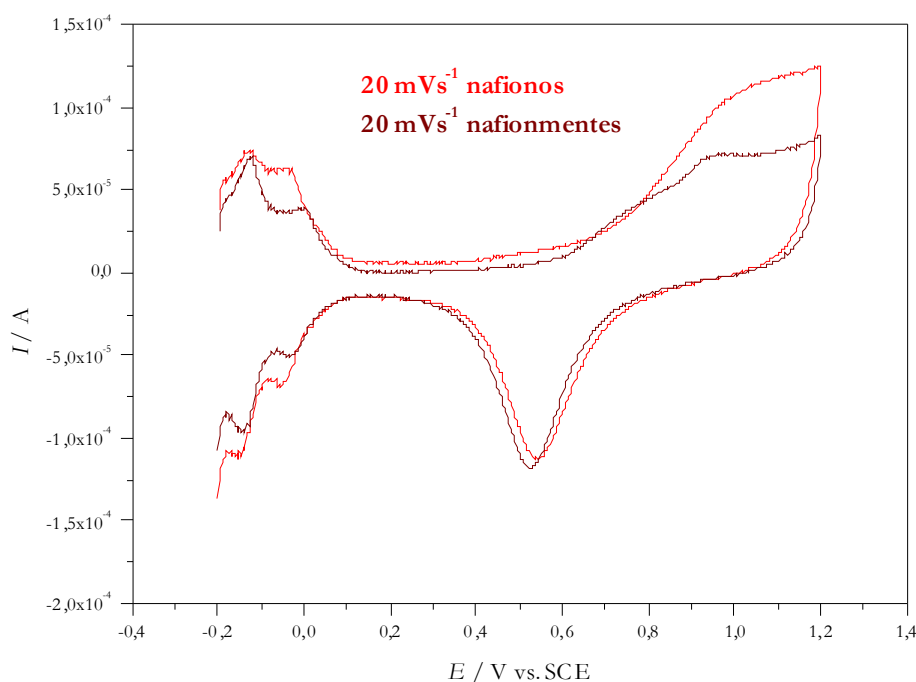
**9. ÁBRA.** Különböző töménységű kénsavoldatokban végzett mérések eredménye. **a:** CV-k ( $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ), **b:** a hozzájuk tartozó frekvenciagörbék

A tüzelőanyag-cellák esetén fontos tudni, hogy milyen hatást fejt ki a katalizátorrétegben jelenlévő Nafion® a platínakatalizátor/elektrod működésére. (Ez az

anyag perfluorozott teflon származék. A MEA-ban fontos szerepet játszik a hidrogénionok vezetésében.) Ennek tanulmányozására platina elektródot Nafionnal® vontam be. A Nafion® 10%-os oldat formájában állt rendelkezésre, ebből vittem fel néhány cseppet a platina felületére, hogy azt teljesen elfedje. Mintegy másfél órás száradás után kezdődhetett a mérés. Összehasonlítás céljából az eredeti elektróddal is készültek mérések 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ben. A kapott eredmények a 10. és 11. ábrán láthatók. Igen meglepő módon a Nafionnal bevont fényes platinaelektród esetén nem kisebb, hanem jelentősen nagyobb áramot kaptunk. Ez azért volt váratlan észlelés, mert általában bármilyen bevonat csökkenti az aktív és hozzáférhető helyek számát, ami az áram csökkenését vonja maga után. Ezt a hatást azzal magyarázhatjuk, hogy a Nafion® filmben bizonyos mennyiségű H<sub>2</sub> oldódott. Másrészt a kationszelektív, protoncserélő membránon keresztül az anionok nem tudnak a felület közelébe férkőzni, és így az anionok adszorpciója sem következik be. A nagy pozitív potenciálokat is magába foglaló ciklusok számának növekedtével a polimerréteg minden bizonnyal többé-kevésbé sérül, a felületet a polimer már nem vonja be olyan tökéletesen, mint kezdetben. A 11. ábrán éppen ilyen, többszöri ciklizálásnak kitett elektródról készült mérések láthatók, illetve összehasonlításként a még be nem vont elektróddal készültek.

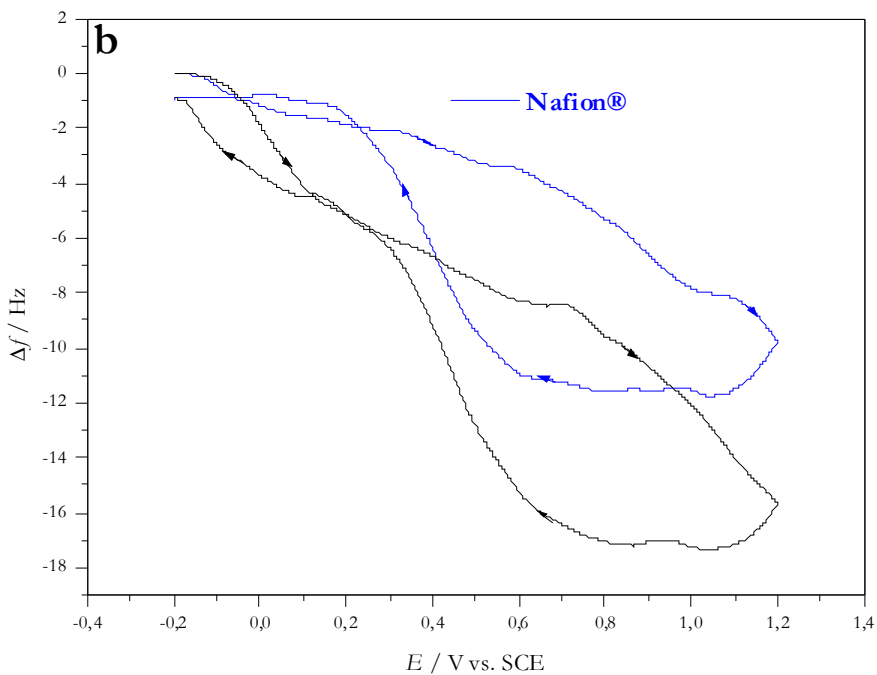
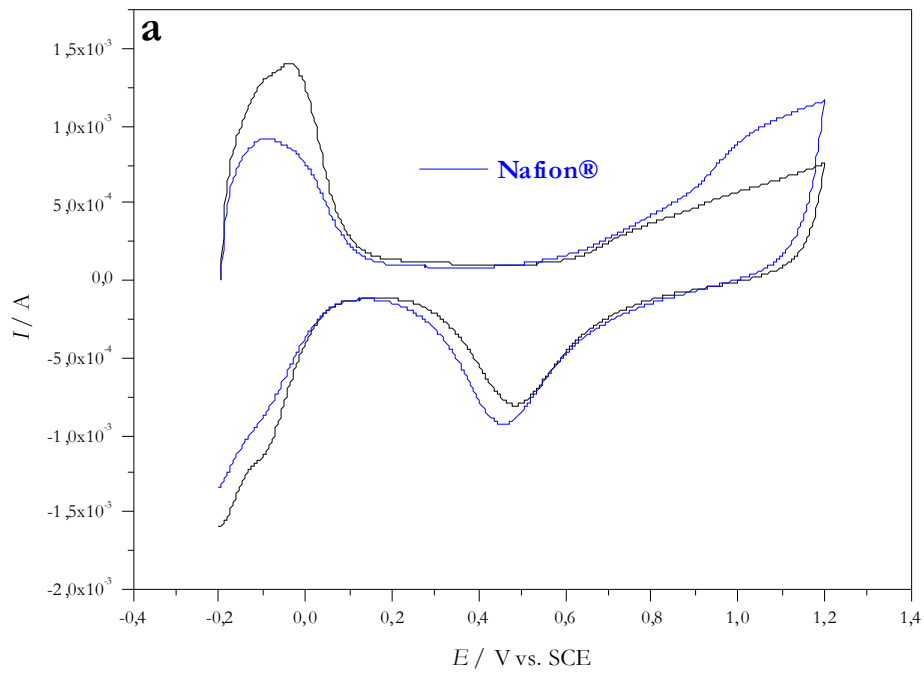


**10. ÁBRA.** 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban Nafionnal bevont (—), illetve ugyanarra a platinaelektródra bevonás előtt (—) kapott ciklikus voltammogram. Polarizációsebesség,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$



**11. ÁBRA.** 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban a 10. ábrán bemutatott Nafionnal bevont elektród és a bevonatlan elektród ciklikus voltammogramjainak összehasonlítása nagyszámú ciklus után. Oldat: 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Az elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálatok platinázott platinaelektrodra felvitt, különböző rétegvastagságú Nafion® filmek esetében további, igen fontos információt szolgáltatottak. A szárazon mért és az oldatba helyezett kristály esetén a viszkozus csatolás miatti, a folyadék sűrűségével, illetve viszkozitásával arányos, kb. - 800 Hz frekvenciacsökkenés helyett, ennél jelentősen nagyobb értéket mértünk, ami függött a Nafion® film vastagságától. Ezt úgy értelmeztük, hogy a Nafion® jelentős, a tömegével összemérhető mennyiségű vizet adszorbeál. Például egy, szárazon -16000 Hz frekvenciacsökkenést okozó Nafion® film esetén, azt folyadékba merítve -13000 Hz frekvenciaváltozást mértünk. A hidrogénadszorpció tartományában a frekvenciaváltozás kisebb, mint bevonatlan platina esetén, ami alátámasztja azt a következtetésünket, hogy jelentősen kisebb mértékű anionadszorpcióval kell számolnunk. Figyelemreméltó, hogy a tömegváltozás az oxidréteg képződése során kisebb, ami arra utal, hogy a Nafionmentes platinánál a tömegnövekedéshez az oxidképződés mellett anionadszorpció is hozzájárul, ami Nafionbevonat esetén nem történik meg. A Nafion® hatásáról kapott új információ nagy jelentőségű a tüzelőanyag-cellákban lejátszódó folyamatok értelmezése tekintetében.



**12. ÁBRA.** 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatban Nafionnal® bevont platinázott platinaelektród és a bevonatlan elektród ciklikus voltammogramjainak és frekvenciagörbéinek összehasonlítása. Oldat: 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Polarizációsebesség,  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

## 5. Tanulságok

- 1.) Elsőként figyeltünk fel arra, hogy a szulfát-és hidrogénszulfát-ionok is, erősen adszorbeálódnak a platina felületén még negatív potenciálokra is. Az adszorbeált hidrogén oxidációjakor a felszabaduló felületi helyeket speciálisan adszorbeálódó  $\text{HSO}_4^-$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok foglalják el. Töményebb kénsavoldatokban ( $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) az adszorbeálódott szulfátionok befolyásolják a hidrogén kötődését. Ebből következően, valamint a fejlődött molekuláris hidrogén jelenléte miatt a hidrogénadszorpció alapuló valódi felület meghatározása (töltési görbéből vagy a voltammogram hidrogénoxidációs csúcsához tartozó töltésből) némileg függ az alkalmazott kénsav-koncentrációtól.
- 2.) A fényes platinára felvitt vékony Nafionréteg esetén nagyobb reakciósebesség (áram) észlelhető a hidrogén oxidációjakor, amit a filmben adszorbeálódott hidrogénnek, illetve annak tulajdoníthatunk, hogy a kationszelektív, protoncserélő membrán meggátolja az anionok adszorpcióját.
- 3.) Megállapítottuk, hogy a tüzelőanyag-cellába a levegőből bekerülő, illetve egyes esetekben a platina katalizátor gyártása során visszamaradó kloridionok jelenlétében a platina nagy pozitív potenciálokra oldódik. A beoldódó, majd a redukció során kiváló platina lerövidíti a cella élettartamát. A hidrogénadszorpciót gátló kloridionok pedig rontják a cella működését.
- 4.) Kimutattuk, hogy a felületről platinaatomok kerülnek az oldatfázisba kénsavas közegben, de ez nem az oxidáció, hanem az oxidredukció során következik be. A folyamat lehetséges mechanizmusát megadjuk. Ez eltér a kloridtartalmú közegben az oxidáció során leírt platina-klorokomplex képződésétől és a platina oldódásától. A jelenség felismerése különösen fontos a tüzelőanyag-cellák stabilis üzemelése szempontjából, valamint figyelemmel kell lenni erre a folyamatra a cellát leíró egyenletek, szabályozó algoritmusok megalkotásánál.
- 5.) Az EQCN frekvenciagörbe különböző szakaszainak deriválásával előálló függvények vizsgálata, amit bevezettünk, jobban segítik a folyamatok mibenlétének szemléltetését, a megfelelő következtetések levonását.

## 6. Melléklet (a számítások menete)

Itt néhány, a dolgozatban elforduló számadat számításának menete található részletezve. A felületi durvasági tényező meghatározása miatt adódó nagy bizonytalanság csak közelítő (tájékoztató jellegű) számítások elvégzését teszi lehetővé. A durvasági tényező pontosabb meghatározására jelenleg folytatunk kísérleteket.

1.) Az 5 MHz-es kristály integrális érzékenységének kiszámítása:

Az alkalmazott AT vágású kvarclapkánk esetén  $\rho_k = 2,648 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  és  $\mu_k = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ . Ezen adatokból a 3. képlet alkalmazásával:

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_k \mu_k}} = \frac{2 \cdot (5 \cdot 10^6 \text{ Hz})^2}{\sqrt{(2,648 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot (2,947 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})}} = \\ = 5,66 \cdot 10^6 \text{ Hz m}^2 \text{kg}^{-1} = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{g}^{-1}$$

2.) 6 MHz-es kristály integrális érzékenységének számítása:

Az előbbiekkal analóg:

$$C_f = 8,15 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{g}^{-1}$$

3.) A 6 MHz-es kristály esetén 31,25 Hz-es frekvenciaváltozásból számítható tömegváltozás (a 6 MHz-es kristály piezoelektromosan aktív felülete:  $A = 0,32 \text{ cm}^2$ ,  $R = 35$ ):

A 3. képletet alkalmazzuk:

$$|\Delta m| = \left| \frac{\Delta f \cdot A}{C_f} \right| = \frac{31,25 \cdot 0,32}{8,15 \cdot 10^7} = 123 \text{ ng}$$

4.) 6 MHz-es kristálynál 0,31 Hz-es frekvenciaváltozásból számítható tömegváltozás:

Az előbbiekkal analóg:

$$|\Delta m| = \left| \frac{\Delta f \cdot A}{C_f} \right| = \frac{0,31 \cdot 0,32}{8,15 \cdot 10^7} = 1,2 \text{ ng}$$

5.) Molekulatömeg számítása az áram-és frekvenciajel változásából:

A tömegváltozás a 3. egyenlet alapján:

$$\Delta m = - \frac{\Delta f \cdot A}{C_f}$$

Az időközben áthaladt töltést a következő egyenletből kapjuk:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

Mivel mi az áramerősséget az elektródpotenciál függvényében vesszük föl, és a polarizációsebességet ismerjük, így könnyen készíthetünk áramerősség vs. idő grafikont. Ennek integrálásával nyerhető az áthaladt töltés.

Az  $i$ -edik időpillanat ( $t_i$ ) a feszültségértékekből ( $E_i$ ) egyszerűen számítható ( $t_1 = 0$  s):

$$t_i = t_{i-1} + \frac{E_i - E_{i-1}}{v}, \text{ ahol } v \text{ a polarizációsebesség.}$$

Így  $N = \frac{Q}{nF}$  megkapható ( $n$  a redoxireakcióban bekövetkező elektronszám-változás,

$F$  a Faraday-állandó,  $N$  a reagáló anyag anyagmennyisége mólokban).

Tehát  $M = \Delta m \cdot n \cdot F / Q$ , ahol  $M$  a keresett molekulatömeg.

#### 6.) Durvasági tényező ( $R$ ) számítása:

Elterjedten alkalmazott módszer (aminek korlátaira a dolgozatban elsőként hívjuk fel a figyelmet) az UPD H tartománybeli hidrogének számítása, majd a tény tudatában, hogy  $1,31 \cdot 10^{15}$  Pt atom található  $\text{cm}^2$ -enként sima felületű fémen illetve feltételezve, hogy minden platina atomhoz kapcsolódik pontosan egy hidrogén, a számítás egyszerűen elvégezhető. Lássuk erre a példát mindkét alkalmazott elektródra.

##### Nagyfelületű Pt elektród:

Az integrálás alapján  $Q = 0,00234$  C.  $Q / F = 2,43 \cdot 10^{-8}$  mol =  $1,46 \cdot 10^{16}$  db.

A geometriai felület:  $A = 0,32$   $\text{cm}^2$ . Tehát  $4,56 \cdot 10^{16} / \text{cm}^2$  atom van a felületen.

Ebből  $R = 4,56 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} / 1,31 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \approx 35$ .

##### Polírozott Pt elektród:

Az integrálás alapján:

$Q = 0,00109$  C  $\Rightarrow n_{\text{H}} = 0,00109 / 96487 = 1,13 \cdot 10^{-8}$  mol =  $6,80 \cdot 10^{15}$  db

A geometriai felület:  $A = 1,37 \text{ cm}^2$ . Így a felületi atomsűrűség:  $4,97 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Tehát:  $R = 4,97 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} / 1,31 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \approx 3,8$ .

## 7. Irodalomjegyzék

- [1] Inzelt Gy., Fizikai Szemle 54, (2004) 252-258
- [2] Faragó, I., Inzelt, G., Korniyik, M., Kriston, Á., Szabó, T., Stabilization of a numerical model through the boundary conditions for the real-time simulation of fuel cells. Innovations and Advanced Techniques in Systems, Computing Sciences and Software Engineering (ed. K. Elleithy), Springer, pp. 489-494, 2008.
- [3] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, 2005
- [4] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach, Plenum Press, New York and London, 1993
- [5] R.Woods, Chemisorption at electrodes: Hydrogen and oxygen on noble metals and their alloys, In: Electroanalytical Chemistry (ed. A.J.Bard) Vol.9, Marcel Dekker, New York, 1976, pp.1-162.
- [6] E.Gileadi, Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and material scientists, VCH Publishers, Inc., 1993
- [7] [www.fuelcell.hu](http://www.fuelcell.hu)
- [8] Inzelt Gy., Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, II. kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1999).
- [9] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1955) 206.
- [10] R. Raudonis, D. Plaušinitis and V. Daujotis, J. Electroanal. Chem., 358 (1993) 351-356
- [11] V. Tsionsky, L. Daikhin, M. Urbakh, and E. Gileadi: Looking at the metal/solution interface with the electrochemical quartz-crystal microbalance: theory and experiment, in Electroanalytical Chemistry (eds. A. J. Bard and I. Rubinstein) Vol. 22, Marcel Dekker, New York, Basel 2004, pp. 1-100.
- [12] V. I. Birss, M. Chang and J. Segal, J. Electroanal. Chem., 355 (1993) 181-191
- [13] A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochim. Acta 52 (2007) 7444-7542
- [14] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. S. Park, Electrochim. Acta 49 (2004) 1451-1459
- [15] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A Zolfaghari, B. E. Conway, Electrochim. Acta 48 (2003) 1613-1622
- [16] M. Wasberg, J. Bácskai, G. Inzelt, G. Horányi, J. Electroanal. Chem., 418 (1996) 195-198