

A katódos hidrogénfejlődés vizsgálata kronopotenciometriával kombinált dinamikus elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérésekkel

Kapdos Ádám, I. évf. vegyész

Témavezetők: Dr. Vesztergom Soma egyetemi adjunktus
ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

A tudományos diákköri munkám során kifejlesztettem egy dinamikus elektrokémiai impedanciamérésen (dEIS) mérésen alapuló technikát, amellyel bármely tranziens mérés közben követni lehet a töltésátlépési tényező időbeli változását a szabad felülettől, a változó pH -tól és a tranziens mérésben szabályozott jel típusától függetlenül. Ennek köszönhetően sikerült meghatározni a kronopotenciometriás kísérletek közben a töltésátlépési tényező, valamint egy a többi ismeretlen paraméter által definiált konstans értékét a kísérletek minden időpontjára.

Az új technikát a híg perklórsavas nátrium-perklorát oldatba merülő arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődés vizsgálatára alkalmaztam. A dEIS méréseket állandó áramú elektrolízissel kombináltam, melynek során mértem az elektródpotenciált az idő függvényében. Az így kapott kronopotenciogramok alakja a beállított áramtól függően jelentősen eltért. Ráadásul a nagy áramú görbék szerkezete függött a mérés és az előkezelésként szolgáló polarizáció között eltelt időtől. Az új módszernek köszönhetően sikerült modellezni az arany elektródon lejátszódó hidrogénfejlődést és sikerült megmagyarázni a mért kronopotenciogramok alakját. A kísérletek során a cellán átfolyó áram felosztható a vízredukció és a hidrogénion-redukció áramára. A görbe szokatlan alakjáért a vízredukció töltésátlépési tényezőjének időfüggése volt a felelős: nyugalmi állapotú, savas elektródon a vízredukció töltésátlépési tényezőjének értéke sokkal alacsonyabb, mint a stacionárius értéke elektrolízis közben. Ezért az elektród kikapcsolt állapotban történő pihentetése során a kiindulási töltésátlépési tényező konvergál a nyugalmi értékéhez, míg elektrolízis során a stacionárius értékéhez. Ez a görbék időfüggését eredményezi. A töltésátlépési tényező változásának sebességi állandója furcsa módon a beállított áram exponenciális függvényének bizonyult. A vízredukció töltésátlépési tényezőjének változása egyáltalán nincs hatással a hidrogénion-redukció töltésátlépési tényezőjére, ez is mutatja, hogy két párhuzamos folyamatról van szó.

Az új mérési módszer segítségével sikerült meghatározni a vízredukció kísérletekben vizsgált paramétertartományon történő leírásához szükséges összes kinetikai paramétert, mint például a nyugalmi töltésátlépési tényezőket, vagy a sebességi együtthatókat. Sikerült emellett illesztésekből meghatározni a hidrogénion és a hidroxidion átlagos diffúziós együtthatóját is. Az új mérés technika és a változó töltésátlépési tényezők azt is lehetővé tették, hogy a vízredukció sebességmeghatározó lépésének formálpotenciálja kizárólag kinetikai adatokból kiszámításra kerüljön. Erre korábban egyáltalán nem volt lehetőség.