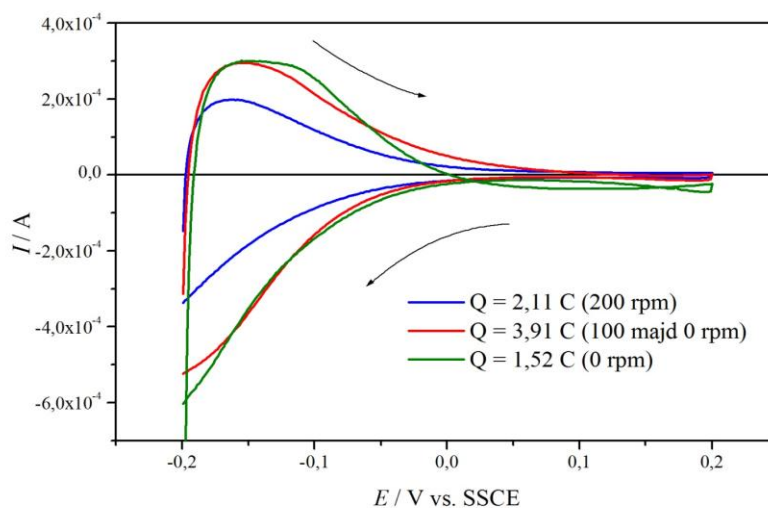


Projekt záró beszámoló a PD75445 sz. pályázathoz

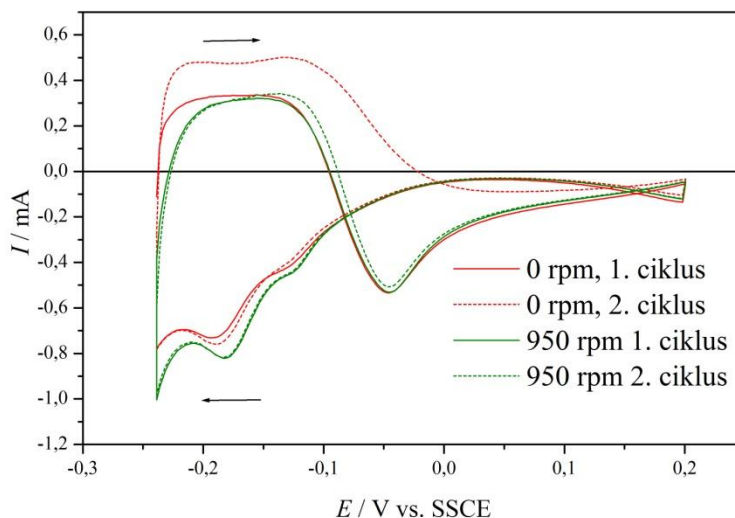
A perklorátionok különböző fémek jelenlétében bekövetkező redukciójának vizsgálata két szempontból is érdeklődésre tart számot: Egyrészt elektrokémiai vizsgálatok során a perklorátsavat és sóit gyakran használják ún. inert elektrolitként. Nem szabad ugyanakkor megfeledkezni arról, hogy a perklorátionok csak kinetikailag stabilak, termodinamikailag nem azok. Redukciójuk során – több lépésben – kloridionok keletkezhetnek, melyek erősen adszorbeálódnak az elektródok felületén, és már kis mennyiségben is jelentősen módosíthatják azok viselkedését. Mivel a perklorátionok redukciója kísérője lehet a fémoldódási folyamatoknak, jelentkezhethet elektroszorpciós kísérleteknél, és általában az elektródfolyamatok tanulmányozása során, nagyon fontos kérdés, hogy az elektrokémiában gyakran használt fémek jelenlétében ez a reakció milyen mértékben, és milyen sebességgel játszódik le. Másrészt ismeretes, hogy a talajvíz és a felszíni vizek perklorátszennyezése sok országban okoz környezetvédelmi problémákat. A perklorátionok a vizekbe ammónium-, ólom-, magnézium- vagy kálium sók oldódása során kerülnek. Minthogy a perklorát lebomlása, kémiai redukciója természetes körülmények között csekély mértékű, a perklorátok rendkívül mobilisak vizes közegekben, és tipikus talaj- és felszíni vízi körülmények között évtizedekig megmaradnak. A szennyezés egyik fő forrása az ammónium-perklorát, ami szilárd hajtóanyagú rakétákban, lövedékekben, áramforrásokban és tűzijátékokban előszeretettel alkalmazott oxidálószer. A legsúlyosabb egészségügyi kockázat azzal a ténnyel kapcsolatos, hogy a perklorát gátolja a jódfelvételt a pajzsmirigyben. Az e téren általunk elért eredmények tehát környezetvédelmi szempontból is fontosak lehetnek, hiszen az ivóvíz tisztításának egyik – bár nem olcsó – módja lehet az elektrokémiai úton történő kezelés.

Korábbi kutatásaink során már végeztünk egyszerű analitikai vizsgálatokat perklorátionokat tartalmazó oldatokban: nikkelt, rézt, alumíniumot, cinket, vasat és kobaltot jelenlétében figyeltük a bekövetkező változásokat és meghatároztuk a keletkezett kloridionok mennyiségét. Jelen kutatás során folytattuk elektrokémiai vizsgálatainkat ródiumon, s impedanciaspektroszkópiát és bending beam méréseket végeztünk ruténiumon. Eredményeink egy részét nemzetközi folyóiratokban illetve egy könyvfejezetben publikáltuk, egy kézirat beküldése a ruténium/perklorátsav rendszerben kapott eredményekről folyamatban van s még legalább egy cikk közlése várható. Kísérleteink során különböző módon előállított mintákkal dolgoztunk: tömbfázisú fémekkel, arany hordozóra leválasztott illetve vákuumpárolgatott rétegekkel (ruténium esetén ez utóbbit magas olvadáspontja miatt nem lehet előállítani). Mindkét fém és mindegyik előállítási mód esetén tapasztaltuk a perklorátionok redukcióját. A redukció mértéke függött a felület érdességétől és az aktív helyek számától. Az 1. ábrán egy olyan görbesorozatot látunk, mikor a ródiumosítás folyamatát megszakítva vettünk fel ciklikus voltammogramokat perklorátsav oldatban. A kék görbén még alig látszik a perklorátionok redukciója, a felület viszonylag sima. További leválasztás után a piros görbén már kissé aszimmetrikus a görbe a 0,1 – 0,2 V közötti tartományban. További ródiumosítás hatására a zöld görbét kapjuk: itt már egyértelműen látszik a negatív redukciós áram. Érdekes azt is, hogy a redukció sebessége úgy nőtt meg, hogy a felület nagysága (amire a hidrogén-adszorpciós csúcsok nagyságából következtethetünk) alig változott. Valószínűleg a felület struktúrája alakult át, több aktív centrum jött létre.



1. ábra. 1 mV/s sebességgel felvett ciklikus voltammogramok 1 mol/dm³ HClO₄-oldatban különböző ródiiumozottsági fok esetén: a kék görbe felvétele után további ródiiumozást végezve kaptuk a piros, majd még tovább ródiiumozva a zöld görbét.

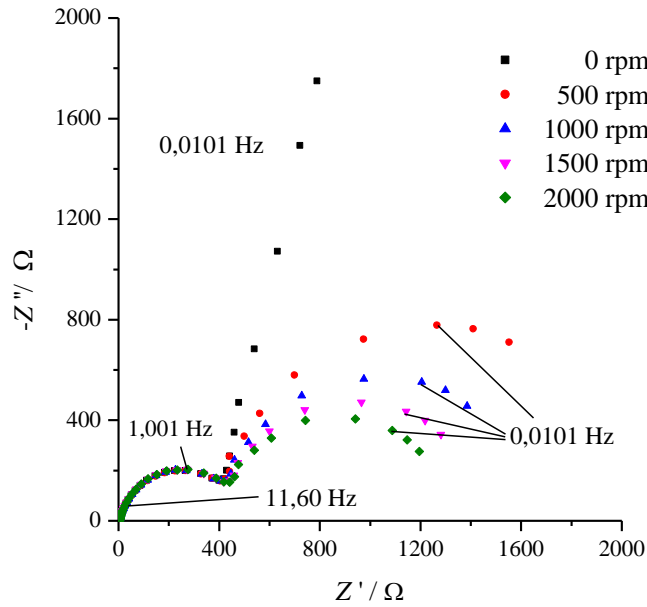
Az elektródok forgatása közben és álló helyzetében is végeztünk méréseket. Ilyen, ródiumon felvett voltammetriás görbéket láthatunk a 2. ábrán.



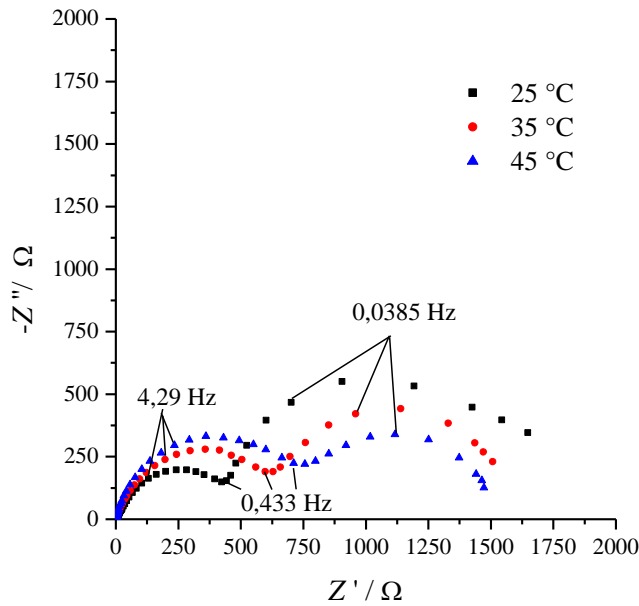
2. ábra. 1 mol/dm³ perklórsavban felvett egymást követő ciklikus voltammogramok álló és forgó ródiumon ($v = 5$ mV/s).

Mindkét esetben az első cikluson jól látható a pozitív pászta során (kb. -0,05 V-nál) megjelenő negatív csúcs. A redukció terméke kloridion, amely erős adszorpciója révén gátolja a perklorátionok redukcióját. Álló elektród esetén a második ciklus során az áram már kevésbé negatív, míg forgó elektród esetén a negatív csúcs nagysága gyakorlatilag változatlan marad. Ebből arra következtethetünk, hogy a redukció során keletkezett kloridionok deszorpciójának sebessége a “töltésátlépés - deszorpció - diffúzió csatolás” miatt erősen függ a hidrodinamikai körülményektől. Ezt támasztják alá a különböző hőmérsékleteken végzett kronoamperometriás mérések eredményei is.

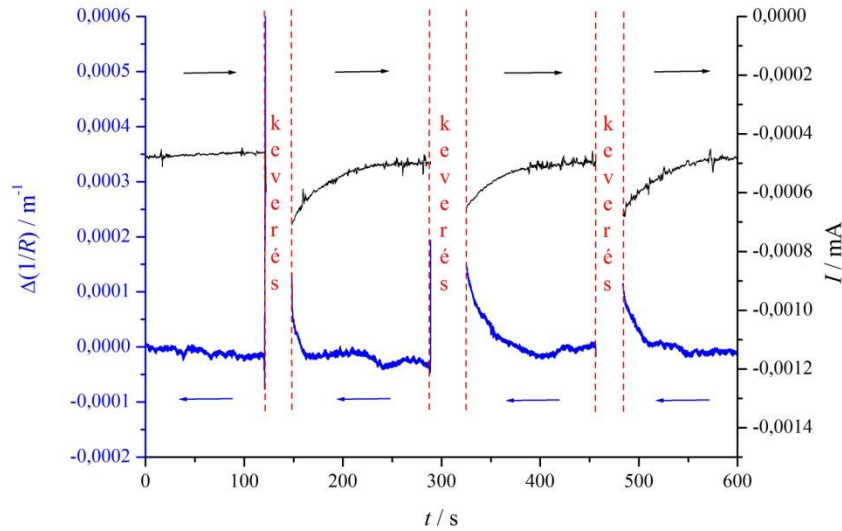
Impedanciaspektroszkópai méréseket is végeztünk (3. és 4. ábra). A görbék alakja szintén diffúzióval csatolt töltéslépésre utal, a kisfrekvenciás ív átmérője a fordulatszám növelésével csökken. A hőmérsékletfüggés nem ilyen egyszerű, mert a perklorátredukcióval párhuzamosan jelentkezik a hidrogén adszorpciója, előleválása is. Az impedanciaspektroszkópai eredmények értelmezéséhez még néhány kiegészítő mérés elvégzésére szükség van.



3. ábra. Ruténiumon $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$ -oldatban szobahőmérsékleten -0.2 V (vs. SSCE) potenciálon különböző fordulatszámon felvett impedanciaspektrumok



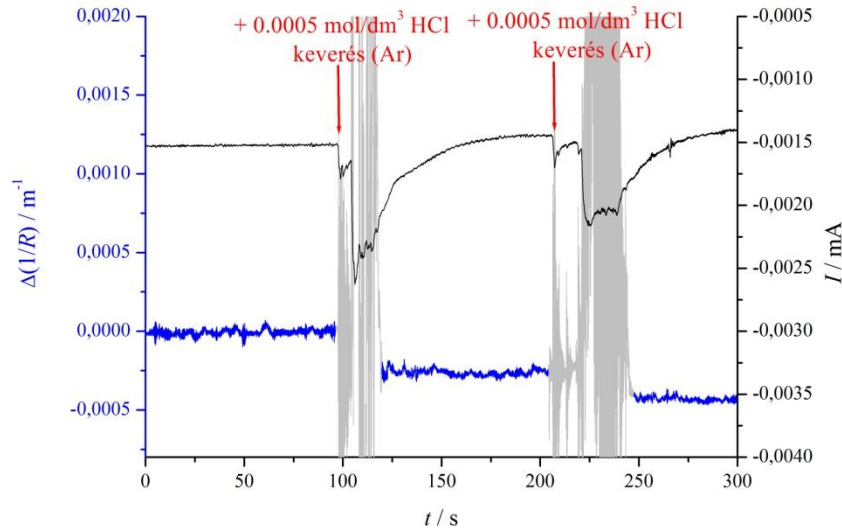
4. ábra. Ruténiumon $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$ -oldatban különböző hőmérsékleteken -0.2 V (vs. SSCE) potenciálon felvett impedanciaspektrumok. A forgás sebessége 1000 fordulat/perc.



5. ábra. A görbületi sugár és az áram változása párologtatott ródiom minta esetén 0,007 V potenciálon 0,1 M HClO₄-oldatban

A kloridion adszorpciója befolyásolhatja a felületi energiaviszonyokat, ezért ún. bending beam méréseket is végeztünk. Ennek során elektródként egy egyik oldalán ródiummal bevont üveglapot használtunk. A ródiomos oldalt elektromosan polarizáltuk. A polarizáció következtében a felületen vagy a fázis belsejében végbemenő mechanikai változások hatására a lemez deformálódik, a minta hosszirányú metszetéhez tartozó görbületi sugár az elektródpotenciál függvényében megváltozik. A görbületi sugár (melynek értékének megváltozását a mintáról visszaverődő lézerek sugár pozíciójának mérésével határoztuk meg) reciprokának változása arányos a felületi feszültség változásával. Az 5. ábrán látható, hogy ha egy közel stacionárius állapotból indulva gázt vezetünk a cellába (a gázbevezetés alatt a nagy zaj miatt a görbületi sugár változása nem mérhető, ezért vannak szakadások a görbén), akkor a gáz elzárása után közvetlenül a felületi feszültség megnő, ezzel egyidejűleg a redukációs áram is megnő. Ebből a kloridionok felületi koncentrációjának keverés miatti csökkenésére következtethetünk. Az idő előrehaladásával visszaáll a kiindulási kloridion borítottság, így a redukációs áram és a görbületi sugár reprodukálhatóan visszaáll a keverés előtti értékre. Vizsgáltuk a kloridionok hatását is a redukcióra: adott mennyiségű kloridiont adtunk a rendszerhez, jól megkevertük, s figyeltük a hatást. A keverés hatására a felületen addig adszorbeált állapotban lévő kloridionok egy része eltávozott, így átmenetileg megnőtt a redukációs áram, majd a kiindulásnál kevésbé negatívabb értékre állt be. A felületi feszültség csökkent a kloridionok mennyiségének növelésével. (ld. 6. ábra). Hasonlóan csökkenő tendenciát láthatunk a felületi energia változásában akkor is, ha egy kezdetben kloridion mentes perklórsav oldatban a redukció tartományában polarizáljuk az elektródot.

A fenti vizsgálatokat aranyrétegre leválasztott ruténiumon is elvégeztük – hasonló eredményeket kaptunk. A ruténium réteget magas olvadáspontja miatt nem tudtuk párologtatással előállítani, ezért elektrokémiai úton választottuk le. Az előállított felületről elektronmikroszkóppal és AFM-mel szereztünk szerkezeti információkat. A mind a bending beam módszerrel felvett görbék, mind a felületről készült felvételeket tartalmazó cikk (M. Ujvári, S. Vesztergom, C.B. Péntes, G.G. Láng Changes of the interfacial stress with electrode potential in the Ru/0.1 M perchloric acid system) beküldése folyamatban van.



6. ábra A görbületi sugár és az áram változása párologtatott ródiум minta esetén 0,207 V potenciálon 0,1M HClO₄-oldatban

A ródiум és a ruténium alkalmazása szennyvizek perklorátmentesítésére tiszta állapotban nyilvánvalóan nem gazdaságos. Irodalmi analógiák alapján felmerült annak lehetősége, hogy a perklorátionok redukciója fém/vezető polimer kompozitokban is lejátszódik. A fém a polimer felületére leválasztva nagy aktív felület érhető el, s megfelelően megválasztott polimer esetén a redukció a polimeren is lejátszódhat. Így nagyobb hatékonyság érhető el miközben a költségek csökkenthetők. Az e célra használható polimerek közül az egyik legfontosabb a PEDOT (poli(3,4-etiléndioxitifén)). Gyakorlati alkalmazások szempontjából a polimer stabilitása nagyon fontos kérdés, ezért mindenekelőtt ezt vizsgáltuk meg. A PEDOT kellően pozitív potenciálokon túloxidálódik, közben elektrokémiai-mechanikai tulajdonságai megváltoznak. E témával kapcsolatban született két cikkünk már megtalálható a szakirodalomban.

Az elektrokémiában az egyik elterjedt ún. generátor-kollektor rendszer a forgó gyűrűs korongelektrod. Ilyenkor két munkaelektrodunk van, a korong az ún. generátor elektrod, ezen megy végbe az általunk vizsgált folyamat, a gyűrű pedig a kollektor, ez detektálja a korongon képződött, onnan eltávozó termékeket. A hagyományos mérési módszerek esetén az egyik elektrod potenciálját mindenképpen állandó értéken tartják. Kutatócsoportunkban kifejlesztésre került egy olyan mérési módszer, mely lehetővé teszi, hogy mindkét munkaelektrod potenciálját folyamatosan változtathassuk egymástól függetlenül, s a korongon zajló folyamatról még több információt nyerhessünk. A mérőrendszer felépítése és a különféle modellrendszereken kapott első eredményeink elérhetőek az angol nyelvű közleményekben és közlés alatt van egy magyar nyelvű cikk is. Az új rendszerrel várhatóan mind a polimerek stabilitásáról mind a perklorát redukció részleteiről hasznos információk nyerhetők a jövőben.

Megjegyzések: Az OTKA felületen szereplő FTE érték 3 évre vonatkozik.

Javításokra kevesebbet használtam fel a tervezettnél, ezért kértem engedélyt 50000 Ft átcsoportosítására az egyéb rovatról. Szerencsére az utolsó hónapokban lehetőség nyílt elektronmikroszkópos mérések elvégzésére - ami a felületről hasznos információkat szolgáltatott - így nem innen csoportosítottam át, hanem még ide tettem át keretet a készletbeszerzés rovatról.