

Fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő
adszorpciója és néhány alkalmazása

Doktori értekezés

Irta

S z a b ó S á n d o r

M T A Központi Kémiai Kutató Intézete

B u d a p e s t

1 9 9 3

Köszönetnyilvánítás

Ezúttal szeretnék köszönetet mondani egykori osztályvezetőmnek Dr. N a g y F e r e n c akadémikusnak a téma kezdeményezéséért.

Köszönetet szeretnék mondani továbbá S z a b ó P é t e r vegyésztechnikusnak és dr. B a k o s I s t v á n tudományos munkatársnak a doktori értekezés témáját felölő kutatásokban való részvételéért.

Végül köszönetet szeretnék mondani a K a t a l í - z i s és a K o r r ó z i ó s é s o l d a t k é m i a i osztály vezetőinek és dolgozóinak illetve a Központi Kémiai Kutató Intézet dolgozóinak, igazgatóságának és igazgatójának Dr. M á r t a F e r e n c akadémikusnak, akinek dolgozataim iránti figyelme sokat segített doktori értekezésem létrejöttében.

TARTALOMJEGYZÉK

1. A fémeknek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójáról általában
 - 1.1. A fémadszorpció meghatározása
 - 1.2. Az elektroszorpciós egyensúly potenciálfüggése
 - 1.2.1. A fémadszorpció termodinamikai vonatkozásai
 - 1.2.1.1. Az elektroszorpciós vegyérték
 - 1.2.1.2. Az adszorbeált réteg egyensúlyi potenciálja
 - 1.2.1.3. Az előfeszültség (ΔU) borítottság izotermák
 - 1.3. Utószó az 1. fejezethez
2. Vizsgálati módszerek
3. A fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő adszorpciója
 - 3.1. Fémadszorpció elektromos polarizációval
 - 3.1.1. Fémadszorpció az előleválás tartományában
 - 3.1.2. Fémadszorpció a túlfeszültség tartományában
 - 3.2. Az elektromos polarizáció nélkül végbemenő fémadszorpció
 - 3.2.1. Az alapfémen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció
 - 3.2.1.1. A nemesfémeknek az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő adszorpciója
 - 3.2.1.2. A nem nemesfémeknek az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő adszorpciója
 - 3.2.1.3. A hidrogénadszorpció és a fémadszorpció közti összefüggés
 - 3.2.1.4. Az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció során megfigyelt mellékfolyamatok
 - 3.2.2. Katalitikus diszproporcionálódás
 - 3.2.3. Fémadszorpció gázalakú hidrogénnel végzett polarizáció következtében
 - 3.2.4. Az alapfém ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció
 - 3.2.5. Fémadszorpció bármilyen redukáló anyaggal végzett polarizáció útján
 - 3.2.6. A fémek adszorpciója közben leváló adszorbeált vegyületek
 - 3.2.7. Az oxigénadszorpció hatása az adszorbeált fémrétegre
 - 3.2.8. A hőkezelés hatása az adszorbeált fémrétegre

4. Adszorbeált fémek mint korróziógyorsító katalizátorok
5. Adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok előállítása
 - 5.1. Az adszorbeált fémekkel módosított katalizátorok előállításának főbb lépései
 - 5.1.1. Fémkatalizátorok bevitele elektrolitoldatokba
 - 5.1.2. Adszorbeált fémrétegek kialakítása fémkatalizátorok felületén
 - 5.1.2.1. Hordozó nélküli és aktívszénhordozós fémkatalizátorok módosítása nem nemesfémekkel
 - 5.1.2.2. Hordozó nélküli és aktívszénhordozós fémkatalizátorok módosítása nemesfémekkel
 - 5.1.2.3. Hordozós fémkatalizátorok módosítása adszorbeált nem nemesfémekkel
 - 5.1.2.4. Hordozós fémkatalizátorok módosítása adszorbeált nemesfémekkel
 - 5.1.3. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok mosása
 - 5.1.4. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok szárítása
 - 5.1.5. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok tárolása
 - 5.1.6. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok utókezelése
 - 5.2. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorokkal elért eredmények
6. A fémadszorpció szerepe fémek forrasztásában
7. Utószó

Bevezetés és célkitűzések

Elektrolitoldatokból elektromos polarizációva idegen fémek felületére leválasztott kismennyiségű fém rendellenes viselkedése már régóta ismert jelenség. A rendellenes viselkedés abban nyilvánul meg, hogy a leválasztott fém egy bizonyos mennyisége sokkal pozitívabb potenciálon oxidálódik, mint annak egyensúlyi Nernst potenciálja a leválasztás körülményei között. A jelenség első felismerése és leírása még valószínűleg Hevesytől származik, aki kismennyiségű radioaktív anyagot akart réz felületére leválasztani és a Nernst törvénytől eltérő viselkedést tapasztalt. Hevesy felismerése után többen foglalkoztak ezzel a jelenséggel, főleg analitikai célú alkalmazás szándékával. A részeredmények ellenére is azonban ezek a kutatások elsősorban csak tudománytörténeti szempontból érdekesek.

A modern elektrokémia módszereivel a 60-as évek második felében indult meg a jelenség széleskörű és mélyreható vizsgálata. Ezután kapta az előleválás (underpotential deposition (UPD)) nevet. Meg kell azonban itt jegyezni, hogy a jelenséget nevezik még fémadszorpciónak (ami célszerűbb elnevezés, mert a túlfeszültség tartományában képződő adszorbeált fémeket is magában foglalja), elektrokémiai fémadszorpciónak (megkülönböztetve a gázfázisú fémadszorpciótól), atomos leválásnak, a fémek kemiszorpciójának, stb.

Jól ismert azonban, hogy a fémek idegen fémek felületén gázfázisban is adszorbeálódnak, amit a felületfizika módszereivel ultravákuumban széleskörűen vizsgálnak. Annak ellenére azonban, hogy lényegében azonos jelenségről van szó, a két terület teljesen elkülönülten fejlődött. Az elkülönült fejlődés magyarázata a rendkívül különböző kísérleti technika mellett az a tény, hogy az elektrokémiai fémadszorpciót megelőzi a töltésátlépés, ami az elektrokémiai kettősréteg hatása alatt megy végbe.

A fémek idegen fémek felületén végbemenő adszorpcióját ma olyan jelenségnek tekintik, ami igen jelentős nem csupán az elektrokémia területén, hanem a tudományok és technológiák minden olyan ágában, ami fémek felületével kapcsolatos (pl. fémkatalízis, fémkorrózió, stb.), tehát kutatása alapvető fontosságú.

Bár a fenti álláspont széleskörűen elfogadott, ennek ellenére a fémek fémeken végbemenő adszorpciójának kutatása elsősorban az elektromos polarizációval létrehozott adszorbeált fémrétegek kialakulásával és sajátságaik értelmezésével, esetenként elektrokatalitikus alkalmazásával foglalkozik. A fémadszorpció alapjainak feltárását célzó kutatásokat illetően ez érthető is, mivel adszorbeált fémréteget idegen fémek felületén elektromos polarizációval lehet a legegyszerűbben létrehozni.

Az elektromos polarizációval kialakított adszorbeált fémrétegek kutatása mellett gyakorlatilag elhanyagolták azt a lehetőséget, hogy különféle redox folyamatok elektromos polarizáció nélkül is eredményezhetnek adszorbeált fémréteget idegen fémek felületén, mivel az elektroszorpciós reakciókban az elektronok forrására vonatkozóan semmiféle megszorítás sincs. Ezeknek a folyamatoknak az ismerete olyan esetekben igen fontos, amikor elektromos polarizációval nem lehet adatokat leválasztani (pl. fémkatalizátorok) illetve olyan esetekben, amikor az önként kialakuló adszorbeált fémréteg által megváltoztatott fémfelület sajátságait kell értelmezni (fémkorrózió).

Munkám célja és így a jelen értekezés témája az, hogy milyen folyamatok eredményeznek elektromos polarizáció nélkül is adszorbeált fémréteget idegen fémek felületén elektrolitoldatokban. Hogyan lehet ezeket a folyamatokat rendszerezni, hogyan lehet őket felhasználni fémkatalizátorok módosításában, esetenként korróziós folyamatok értelmezésében és forrasztási technológiák megvalósításában.

1. A fémeknek idegen fémek felületén végbemenő
adszorpciójáról általában

1.1. A fémadszorpció meghatározása

A fémadszorpció a fémek azon sajátossága, hogy ion-
jaik (M^{Z+}) elektrolitoldatokból idegen fémek felületére
(S) az egyensúlyi Nernst (E_N) potenciáljuknál pozitívabb
(E_{adsz}) potenciálon (azaz az előleválás vagy előfeszültség
(underpotential range, ΔU tartományban) redukálva is levál-
nak adszorbeált fémréteget (M_{adsz}) eredményezve az alapfém
(S) felületén:

$$\Delta U = E_{adsz} - E_N \geq 0 \quad (1)$$

Az adszorpció oka az a többletenergia, amennyivel egy
fématom erősebben kötődik idegen fémek felületére ($S-M_{adsz}$)
mint saját kristályrácsába ($M-M_{adsz}$):

$$S-M_{adsz} \geq M-M_{adsz} \quad (2)$$

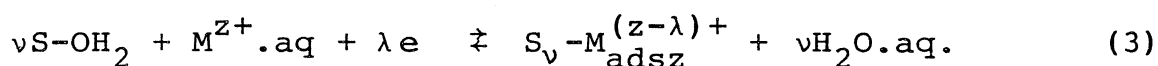
Az adszorpciót okozó többletenergia független attól
a potenciáltól, amelyen az előleválás végbement. Ebből kö-
vetkezik, hogy helyesebb, ha az adszorpciót nem a hozzáve-
zető út, hanem a végeredmény sajátosságai alapján közelít-
jük meg. Ezek szerint azokat az idegen fémek felületére
elektrolitoldatokból levált fémeket, amelyek pozitívabb
potenciálon oxidálódnak, mint a levált fém egyensúlyi Nernst
potenciálja a leválás körülményei között, adszorbeált fémek-
nek kell tekinteni.

Az a többletenergia, amennyiben az adszorbeált fém az idegen fémfelülethez kötődik függ az adszorbeált fém és az alapfém (S) anyagi minőségétől és az alapfém különböző kristálysíkjaitól.

1.2. A fémadszorpció termodinamikai vonatkozásai

A fémadszorpció során a leváló ion (M^{z+}) behatol a kettősrétegbe és az alapfémmel (S) közvetlen érintkezésbe kerül. Közben adszorbeált vízmolekulák szakadnak le az alapfém felületéről és a leváló ion szolvátburka részben vagy teljesen megsemmisül. A leváló ion és az alapfém közti kölcsönhatástól függően fizikai adszorpció vagy kémiai adszorpció megy végbe. Ha kémiai kötés jön létre a felület és a leváló ion között (és csak ez tekinthető fémadszorpciónak) akkor részleges töltésátlépés megy végbe a leváló ion és az alapfém között, amelynek folyamán elektron lép át az alapfémből az ionra.

A fentiek alapján a fémadszorpciót a következő elektrokémiai reakcióval írhatjuk le:



ahol λ a részleges töltésátlépési koefficiens és azt a tényt fejezi ki, hogy az adszorpció során az alapfémről a leváló fémionra átlépő töltés nem elemi töltés egységként megy végbe, tehát λ nem egész szám.

A részleges töltésátlépési koefficiens nem más mint az idegen fémfelületre levált fématom maradék töltése (z_{adsz}) és a leváló ion eredeti töltése (z) közötti különbség:

$$\lambda = z - z_{adsz} \quad (4)$$

Az adszorbeált fématomon maradó töltés általában igen kicsi és nem lehet meghatározni kísérleti módszerekkel.

Vannak szerzők, akik a részleges töltésátlépési koeficiens helyett az elektroszorpciós vegyértéket (γ) használják eredményeik értelmezésében. Ebben az esetben elhanyagolják azt a tényt, hogy az adszorpció miatt megváltozik a kettősréteg szerkezete és a felület nulla töltésének potenciálja.

A részleges töltésátlépés elméletéből következik, hogy a leváló fémion behatol a kettősrétegbe és egy bizonyos potenciálon, az adszorpció potenciálján (ϕ_{adsz}) megállapodik, tehát nem a kompakt kettősrétegben uralkodó teljes potenciálás hat reá (potenciálja kisebb mint az alapfém potenciálja (ϕ_S)):

$$\phi_{\text{adsz}} \leq \phi_S \quad (5)$$

Az adszorbeált fématomnak a kettősrétegben elfoglalt helyét a geometriai tényezővel fejezik ki:

$$g = \frac{\phi_{\text{adsz}} - \phi_e}{\phi_S - \phi_e} \quad (6)$$

ahol ϕ_e a leváló ion potenciálja az alapelektrolitban. Ha nincs alapelektrolit, akkor figyelembe kell venni a diffúz kettősréteg hatását is oly módon, hogy a ϕ_e potenciál helyett a ϕ_h potenciált (a Helmholtz réteg potenciálja) helyettesítjük a (6) egyenletbe.

1.2.1. Az elektroszorpciós egyensúly potenciálfüggése

1.2.1.1. Az elektroszorpciós vegyérték

Az elektroszorpciós egyensúly potenciálfüggése az elektroszorpciós vegyérték (γ) fogalmának bevezetésével írható le. Az elektroszorpciós vegyérték alapelektrolit jelenlétében és egy adszorbeálódó részecske esetén a következő egyenlettel határozható meg:

$$\gamma F = - \left(\frac{\partial q_S}{\partial \Gamma_{\text{adsz}}} \right)_E = \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial E} \right)_{\Gamma_{\text{adsz}}} \quad (7)$$

ahol q_S a felület töltése, Γ_{adsz} az adszorbeált fém felületi koncentrációja, E az elektród (a felület) potenciálja, és μ_M a fémionok (M^{2+}) kémiai potenciálja az alapelektrolitban.

A Nernst vagy Faraday vegyértékkel ellentétben az elektroszorpciós vegyérték (γ) tört szám is lehet. Az elektroszorpciós folyamatok átfogó elemzése alapján Schultze és Vetter szerint a következő egyenlettel írható le az elektroszorpciós vegyérték:

$$\gamma = \gamma_{\text{PZC}} - \frac{1}{F} \int_{E_{\text{PZC}}}^E \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma_{\text{adsz}}} \right)_E dE \quad (8)$$

ahol C_D a kettős rétegekcapacitás konstans felületi koncentráció (Γ_{adsz}) mellett, γ_{PZC} az elektroszorpciós vegyérték akkor, ha $E = E_{\text{PZC}}$, azaz a felületi nulla töltés potenciáljánál.

Az elektroszorpciós vegyérték a felületi nulla töltés potenciáljánál (γ_{PZC}):

$$\gamma_{PZC} = z g - \lambda (1 - g) + k_M - \nu k_W \quad (9)$$

ahol k_M az adszorbeált anyag, k_W a kettősrétegben található víz dipólus sajátságait kifejező tag, g pedig a geometriai tényező.

A (8) és a (9) egyenlet azt a tényt fejezi ki, hogy az elektroszorpció folyamán nem csupán az adszorbeálódó fémionra lép át töltés, hanem az adszorpció következtében a kettősréteg szerkezete is megváltozik és ez a változás is fogyaszt elektromos töltést. Ionok elektroszorpciója esetében a k_M és a k_W kicsik, tehát fémek adszorpciójakor egyszerűen elhagyhatók. Fémek adszorpciójakor $d\gamma/dE \approx 0$, tehát jó közelítéssel alkalmazható $\gamma = \gamma_{PZC}$ a számításokban.

Amint ott is említettem, a (7) egyenlet segítségével meghatározott elektroszorpciós vegyérték csak egy adszorbeálódó részecske esetén írja le helyesen az elektroszorpciós folyamat potenciálfüggését. A termodinamikai megfontolások több adszorbeálódó részecske esetén is a (7) egyenlethez hasonló egyenletet eredményeztek, de az úgynevezett "kevert elektroszorpciós vegyértékkel" (γ_{mix}).

Ha egy második adszorbeálódó részecske is van az oldatban, akkor a kevert elektroszorpciós vegyérték az adszorbeálódó részecskékre külön-külön érvényes elektroszorpciós vegyértékek összege:

$$\gamma_{mix} = \gamma + \rho \gamma_x \quad (10)$$

ahol ρ az úgynevezett összekapcsoló tényező:

$$\rho = \left(\frac{\partial \Gamma_{x \text{ adsz}}}{\partial \Gamma_{M \text{ adsz}}} \right)_{E, \mu_x} \quad (11)$$

Az összekapcsoló tényező pozitív együttadszorpció esetén és negatív konkurens adszorpció esetén.

Ennek a fejezetnek a végén meg kell azonban jegyezni, hogy a (7) egyenlettel definiált elektroszorpciós vegyértéket elvi okokból látszólagos vagy formális töltésszámnak is nevezik. Ennek különösen akkor van jelentősége, ha az adszorbeálódó fém ionjai többféle oxidációs fokúak lehetnek. Ekkor ugyanis az elektroszorpciós vegyérték a zéró töltésű adszorbeált atomok illetve a zérótól eltérő, de a kiindulási ionok töltésénél kisebb töltésű adszorbeált ionok átlagából is kialakulhat, és ez már eltér az eredeti modelltől.

1.2.1.2. Az adszorbeált réteg egyensúlyi potenciálja

Az elektroszorpciós folyamatok egyensúlyi sajátosságai leírhatók az "adszorbeált réteg egyensúlyi potenciálja" fogalmának bevezetésével. Ez az elképzelés azon alapszik, hogy az adszorbeált atomok és az alapelektrolitban lévő adszorbeálódó ionok között a (3) egyenlet szerint egyensúly áll fenn. Az adszorbeált réteg egyensúlyi potenciálja (E_{ML}) a (3) egyenlet szerint:

$$E_{ML} = E_{ML}^O + \frac{RT}{\gamma F} \ln \frac{a_M^{z+}}{a_{ML}} \quad (12)$$

ahol a_M^{z+} az adszorbeálódó ion aktivitása az alapelektrolitban és a_{ML} az adszorbeált fém aktivitása. a_{ML} függ attól, hogy az adszorpció milyen izotermával írható le. A (12) egyenlet csak egy adszorbeált állapotra írható fel. Ha egy felületen többféle adszorbeált állapot van (a felület különböző kristálysíkjain különböző energiával adszorbeálódó részecskék miatt) akkor a (12) egyenletet mindegyik állapotra külön-külön

kell felírni.

E_{ML}° az adszorbeált fémréteg standard potenciálja, amely az elektroszorpciós egyensúly standard szabad entalpia változásával a következő összefüggésben van:

$$\Delta G_{ML}^{\circ} = \gamma F E_{ML}^{\circ} \quad (13)$$

E_{ML}° következésképpen G_{ML}° függ attól az adszorpciós izotermától, amellyel az adszorbeált fémréteg leírható.

Az adszorbeált fémréteg egyensúlyi potenciálja fogalmának bevezetése a fémadszorpció leírásába, lehetővé teszi az adszorpció potenciálja és az egyensúlyi Nernst potenciál közti különbség pontosabb meghatározását, ha a (12) egyenletet az (1) egyenletbe helyettesítjük. Ezek szerint az előfeszültség (ΔU):

$$\Delta U = (E_{ML}^{\circ} - E_N^{\circ}) + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{z} \right) \ln a_{M^{z+}} - \frac{RT}{\gamma F} \ln a_{ML} \quad (14)$$

ahol

$$E_{ML}^{\circ} - E_N^{\circ} = \Delta U^{\circ} = \frac{\Delta G_N^{\circ}}{zF} - \frac{\Delta G_{ML}^{\circ}}{\gamma F} \quad (15)$$

ahol E_N° az $M^{z+} + z e \rightleftharpoons M_{tömb}$ egyensúly standard potenciálja és ΔG_N° ennek a standard szabad entalpia változása.

1.2.1.3. Az előfeszültség (ΔU) borítottság izotermák

Az adszorpció szabad entalpia változása függ a borítottságtól, mivel a legtöbb alapfém felülete energetikailag heterogén. A tapasztalatok szerint az adszorpció szabad entalpia változása gyakran lineárisan csökken a borítottsággal. Ezt az $fRT\theta$ taggal lehet kifejezni.

Az adszorbeált fématom és az alapfém felülete között kialakuló kölcsönhatásnak a borítottság növekedésével végbemenő csökkenése mellett figyelembe kell venni a borítottság növekedése miatt az adszorbeált részecskék egymásrahatásából adódó szabad entalpia csökkenést is. Ennek oka egyrészt az adszorbeált fémrétegben maradó pozitív töltés ($\gamma \neq 0$) miatt létrejövő taszítás, másrészt az alapfémből és az adszorbeált atomokból képződő dipólok egymásra hatása, ami akkor is csökkenti az adszorpció okozta szabad entalpia változást, ha az elektroszorpciós vegyérték értéke $\gamma = 0$. Az adszorbeált fémréteg ezen sajátosságait a $gRT\theta^{3/2}$ tag formájában lehet figyelembe venni.

A fenti kölcsönhatások figyelembe vételével az adszorbeált fémréteg képződésének standard szabad entalpia változása (ΔG_{ML}°):

$$\Delta G_{ML}^{\circ} = \Delta G_{ML}^{\theta \rightarrow 0} + fRT\theta + gRT\theta^{3/2} \quad (16)$$

ahol f tulajdonképpen a Tyomkin állandó, a g pedig a Frumkin állandó.

A (16) egyenletet a (14) egyenletbe helyettesítve megkapjuk a borítottság előfeszültség általános izotermáját:

$$\Delta U = \left(\frac{\Delta G_N^{\circ}}{zF} - \frac{\Delta G_{ML}^{\theta \rightarrow 0}}{\gamma F} \right) + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{z} \right) \ln a_M z + - \frac{RT}{\gamma F} \left[\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + f\theta + g\theta^{3/2} \right] \quad (17)$$

A (17) egyenlet valójában egy Langmuir típusú izoterma és feltételezi, hogy az adszorbeált részecskék és az alapfém illetve az adszorbeált részecskék egymás közötti kölcsönhatása additív sajátosságú.

A tapasztalat szerint az f és a g konstans zérónak tekinthető körülbelül 0.2 borítottságig, tehát az adszorpció a Langmuir izotermával is leírható.

Mivel a fémek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójakor az elektroszorpciós vegyérték (γ) értéke kicsi, a (17) egyenlet második tagja zéróvá válik. Ez azt jelenti, hogy a fémadszorpció által okozott potenciálváltozás (ΔU) függetlenné válik a leváló ionok aktivitásától.

1.3. Utószó az 1. fejezethez

Annak ellenére, hogy a fémeknek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójáról monográfiám jelent meg [1], mégis szükségét láttam, hogy az adszorpció termodinamikájának legfontosabb eredményeit röviden összefoglaljam azért, hogy az olvasó könnyebben meg tudja érteni és meg tudja ítélni, hogy dolgozataim hogyan kapcsolódnak a tudományterület fő irányához.

Az 1. fejezetben összefoglalt eredményeket elsősorban J.W. Schultze és munkatársai, illetve S. Bruckenstein és munkatársai dolgozatai alapján állítottam össze, ragaszkodva az eredeti dolgozatokban közzétett elképzelésekhez és elnevezésekhez. További részletek az előzőekben említett monográfiában [1].

2. Vizsgálati módszerek

A fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő adszorpciójának vizsgálatában legeredményesebbeknek az állandó árammal felvett töltésgörbék, a potenciódinamikus töltésgörbék (potential sweep method) és a ciklikus voltammogramok bizonyultak.

A kísérleti munkához új cellát is szerkesztettem [2, 3]. A cella sajátossága, hogy benne az oldatot oxigénmentes körülmények között ki lehetett cserélni. Ez lehetővé teszi az adszorbeált fématomokkal borított elektród vizsgálatát a leváló ionok távollétében is, sőt az adszorbeált fémréteg kialakításakor használt alapoldattól eltérő oldatban is. A cella egyébként a szokásos 3 elektródtérre (referencia-, fő- és segédelektrod) osztott cella volt.

A referencia- és a segédelektrod elhagyásával a cellából sikerült olyan reaktort is kialakítani, amelyben adszorbeált fémréteget tudtam kialakítani még hordozós nemesfémkatalizátorok felületén is [21].

Tekintettel arra, hogy az adszorpciós jelenségek vizsgálata nagy tisztaságot igényel, ezért a kísérleti munkában nagy tisztaságú savakat (Merck), vegyszereket és háromszor desztillált vizet használtam. A desztillált víz előállításakor a második és a harmadik desztilláció KMnO_4 adagolása mellett ment végbe, hogy a kapott víz szervesanyag tartalma minél kisebb legyen [3].

Az alapfémként használt platinázott platina (Pt/Pt) elektródot úgy állítottam elő, hogy a $\sim 2 \text{ cm}^2$ felületű és 99.99% tisztaságú Pt lemezt királyvizzel mostam a felületi, a hengerlés által elroncsolt réteg eltávolításáig. Ezután desztillált vizes mosás következett és utána 10 percig 15 mA/cm^2 , majd 3.5 órán át 3 mA/cm^2 áramsűrűséggel szobahő-

mérsékleten platináztam a következő összetételű oldatban: 3 g PtCl_4 feloldva 20 cm^3 konc. HCl-ben és 120 cm^3 -re feltöltve.

A palládiumozott platina (Pd/Pt) elektródhoz a platínát ugyanúgy készítettem elő, mint a Pt/Pt elektród készítése esetében. A palládiumozást a 2% PdCl_2 0.1 M HCl összetételű palládiumozó oldatban $0 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 10 mA/cm^2 áramsűrűséggel 15 percig végeztem. A Pd/Pt elektródot a palládiumozás után kloridmentesíteni kellett. Ebből a célból a frissen palládiumozott elektródot külön cellában $\sim 0.5 \text{ A}$ áramerősséggel katódosan, anódosan, majd ismét katódosan polarizáltam $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ oldatban a gázfejlődés megindulásáig. A cellában ezután kicseréltem a savat és a Pd/Pt elektródot anódosan, katódosan és végül ismét anódosan polarizáltam. A tapasztalat szerint ezek a műveletek kloridmentessé tették a Pd felületét.

Az elektródokat esetenként külön cellában az alapelektrolittal azonos összetételű oldatban aktiváltam, illetve akkor ha az alapelektrolit sósavoldat volt, az aktiválást hasonló koncentrációjú perklórsav- vagy kénsavoldatban végeztem.

A kísérleti munkában a referencia elektród kizárólag a főelektród terébe töltött alapelektrolittal megegyező összetételű oldatba merülő hidrogénelektrod volt. A hidrogén nyomása megegyezett a külső nyomással. (Azért használtam kizárólag hidrogénelektrodot, hogy elkerüljem a cellának idegen ionokkal történő elszennyeződését, ami a kismennyiségű adszorbeált anyagok mérésénél nagy zavart okozhatott volna.)

A főelektród terén gondosan oxigénmentesített argon vagy nitrogén áramlott át abból a célból, hogy az oldatot keverje, oxigénmentesítse, illetve a főelektród anódos és katódos polarizációja esetén keletkező oxigén és hidrogén nyomokat eltávolítsa.

A kísérleteket termosztálás nélkül, szobahőmérsékleten végeztem.

3. Fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő adszorpciója

Amint az értekezés bevezetőjében is említettem, a fémadszorpció végbemehet elektromos polarizáció nélkül is, ha van olyan redox folyamat a rendszerben, ami a (3) folyamat végbemeneteléhez elektronokat tud leadni. Természetesen számtalan redox rendszer képzelhető el, ami ezzel a sajátossággal rendelkezik. Ebből az következne, hogy nincs értelme az elektromos polarizáció nélkül végbemenő előleválást külön kezelni. Ha csupán a (3) egyensúly sajátosságait vizsgáljuk, akkor ez valóban így is van és ebben az esetben az elektronok forrásául az elektrokémiai polarizációs rendszer alkalmazása a legelőnyösebb a kutatásban. Ha azonban az adszorbeált fémréteg elektromos polarizáció nélkül jön létre, akkor a (3) egyensúly kiegészül az elektronokat szolgáltató redox folyamat sajátosságaival és a két folyamat együttes hatásaként jön létre a fémadszorpció és ez indokolja az elkülönítést.

A fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő adszorpciója tehát elektrokémiai műveletek nélkül, kizárólag redox folyamatok eredményeképpen történik meg. Elektrokémiai módszerek csupán a folyamat megfigyelésében és a végeredmény sajátosságainak vizsgálatában játszanak szerepet.

Mivel számtalan redox rendszer, vagy egyszerűen redukáló anyag szolgálhat az adszorpcióhoz szükséges elektronok forrásául, célszerű ezek osztályozása és azok részletesebb vizsgálata, amelyek valamilyen szempontból kitüntetett helyzetben vannak a természetben.

A korábban említett monográfiámban [1] ezt az osztályozást már közzéttem és értekezésemnek ezt a fejezetét is ennek az osztályozásnak megfelelően állítottam össze.

Annak ellenére, hogy az értekezésnek nem témája, a teljesség kedvéért az elektromos polarizációval végbemenő fémadszorpcióra is röviden kitérek, mivel az osztályozást magát is az értekezés tudományos eredményei közé sorolom.

3.1. Fémadszorpció elektromos polarizációval

A fémadszorpció elektromos polarizációval azt jelenti, hogy a (3) elektroszorpciós reakcióban az elektronok forrása az elektrokémiában használt polarizációs rendszerek valamelyike. A polarizáció potenciálhatárai a hidrogén és az oxigénfejlődés kezdete az adott körülmények között. Az eredmények értelmezéséhez ezen kívül még figyelembe kell venni az adszorbeálódó ionok egyensúlyi Nernst potenciálját a fémadszorpció körülményei között.

Ha az adszorbeálódó fém egyensúlyi Nernst potenciálja negatívabb, mint a hidrogénelektród potenciálja az alapelektrolitban, akkor a teljes vizsgálható potenciál-intervallum az előleválás tartománya. Nemesfémek adszorpciójakor az előleválás tartománya a nagy egyensúlyi Nernst potenciál miatt általában elég szűk.

3.1.1. Fémadszorpció az előleválás tartományában

Ha a fémleválás potenciálja (E_D) nagyobb vagy egyenlő ($E_D \geq E_N$), mint az egyensúlyi Nernst potenciál (E_N) a leválás körülményei között, akkor csak előleválás mehet végbem és az alapfém felületének a polarizáció potenciálján végbemenő telítődéséig folytatódik [1].

3.1.2. Fémadszorpció a túlfeszültség tartományában

Ha a fémleválás potenciálja negatívabb mint az egyensúlyi Nernst potenciál a leválás körülményei között ($E_D < E_N$) fémadszorpció ekkor is végbemehet, azonban az adszorbeált fématomok leválása mellett tömbfázisú leválással is számolni kell, mert az adszorpciós fázis telítődése után a leválás nem szűnik meg. A tömbfázis akkor kezd kialakulni, amikor az adszorpció sebessége kisebbé válik a fémleválás sebességénél [1].

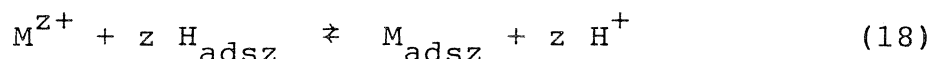
3.2. Elektromos polarizáció nélkül végbemenő fémadszorpció

A fémek elektromos polarizáció nélkül végbemenő adszorpciója a nemzetközi tudományos irodalomban a fémfelületek kémiájának teljesen elhanyagolt területe. Ennek következtében ennek a fejezetnek az összeállításánál még kiegészítések formájában sem támaszkodhattam mások dolgozataira. A fémeknek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójának ez a területe elsősorban saját munkásságom eredménye.

3.2.1. Az alapfémen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció

Azoknak a fémeknek a felületére, amelyek hidrogént is adszorbeálnak, az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén adszorbeált fématomok választhatók le. Ebben az esetben az alapfémet először hidrogénnel kell telíteni és utána a leváló ionokat kell bejuttatni az alapelektrolitba. Nyitott áramkör körülményei között az adszorbeált hidrogén

egyidejű ionizációja és az alapfém potenciáljának pozitív irányba történő elmozdulása mellett kialakul az adszorbeált fémréteg [3]:



Először olyan fémek (Ag, Cu, Bi) adszorpcióját vizsgáltam ezzel a módszerrel, amelyek adszorpciójának vizsgálatát elektromos polarizációval már elvégezték és az általam mért adatokat (a hidrogénadszorpció és a fémadszorpció közti összefüggés, az egy adszorbeált fématom által elfoglalt hidrogénadszorpciós helyek száma, az adszorbeált fémréteg ionizációjának potenciálja) összehasonlíthattam az irodalmi adatokkal. Arra a következtetésre jutottam, hogy az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémleválás útján ugyanolyan sajátosságú adszorbeált fémréteget lehet kialakítani idegen fémek felületén, mint amelyet elektromos polarizációval [3-6].

Ha az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén ugyanolyan sajátosságú adszorbeált fémréteg alakítható ki idegen fémek felületén, mint elektromos polarizációval, akkor az elektroszorpciós egyensúly potenciálfüggésének is ugyanolyannak kell lennie ((7) egyenletet). Erre az elképzelésre támaszkodva eljárást dolgoztam ki az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció útján kialakuló adszorbeált fémrétegek elektroszorpciós vegyértékének meghatározására [4]. A mérés azon a feltételezésen alapszik, mely szerint a részlegesen kisült ionokból álló adszorbeált fémréteg zéró töltésű réteggé redukálható [1, 4].

Az adszorbeált fémréteg oxidációjához szükséges töltés mennyisége a (7) egyenlet alapján:

$$dq_S = \gamma F d\Gamma_{adsz} \quad (19)$$

és annak a töltésnek a mennyisége, ami ugyanezen a felületen ugyanakkora, de az alapelektrolitban, erős katódos polarizációval (legfeljebb -10 mV-ig) zéró töltésű atomokká redukált adszorbeált fémréteg oxidációjához szükséges:

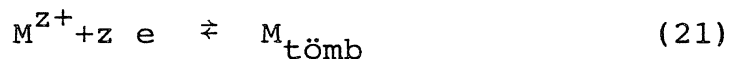
$$dq_{S_R} = zF d\Gamma_{adsz} \quad (20)$$

A (19) és (20) egyenlet hányadosa alapján az elektroszorpciós vegyérték kiszámítható, mivel a dq_S és a dq_{S_R} értéke az adszorbeált rétegek oxidációjakor kapott töltésgörbék-ből meghatározható.

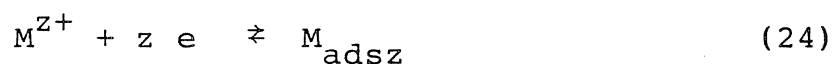
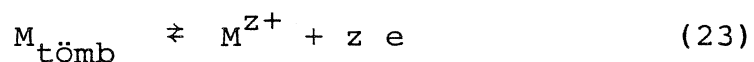
A mérések szerint az elektroszorpciós vegyérték vagy másnéven részleges töltésszám értéke potenciosztatikus polarizációval sósavban Pt felületen létrehozott adszorbeált rézréteg esetében közelítőleg az irodalmi érték volt [4]. Az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció esetében azonban ennél valamivel kisebb volt [4]. Más esetekben az általunk mért értékek alapján szintén azt lehet állítani, hogy az adszorbeált rétegen maradó töltés igen kicsiny [5-7], tehát az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció majdnem teljesen kisült fématomokból álló adszorbeált fémréteget eredményez. Nagyobb eltérést csak a Bi/Pt rendszer esetében tapasztaltam. Ezt felületi BiCl gyökök létével próbáltam magyarázni [6].

3.2.1.1. A nemesfémeknek az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő adszorpciója

Mivel a nemesfémek egyensúlyi Nernst potenciálja általában sokkal pozitívabb, mint a hidrogénnel telített alapfém (Pt, Pd, stb.) potenciálja, ezért a fémadszorpció mellett tömbfázisú leválás is várható, mert a fémadszorpció a túlfeszültség tartományában kezdődik. A kísérleti megfigyelések megerősítették ezt a megfigyelést, mert a megvizsgált nemesfémek (Ag, Cu, Bi, Pd, Au) adszorpciója (a platinázott platinán adszorbeált hidrogén ionizációjának révén) két lépésben ment végbe [2-8]. Az első lépés főleg tömbfázisú fémleválás az adszorbeált hidrogén egyidejű ionizációja mellett:



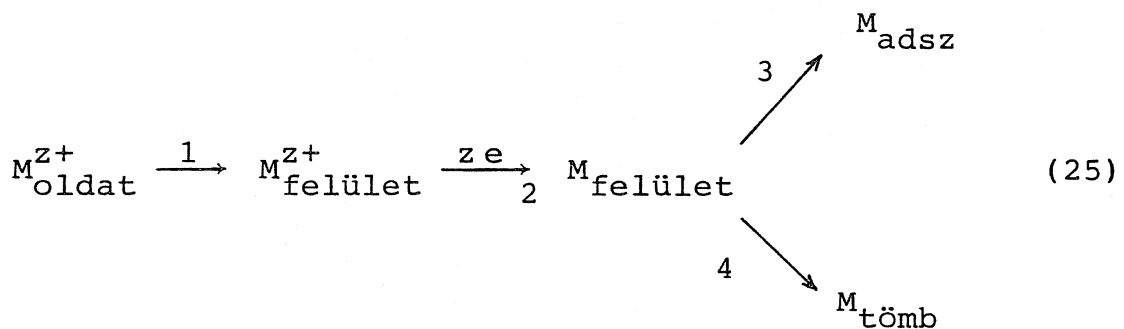
Amikor a fenti lépés befejeződött, akkor nyitott áramköri körülmények között, de csak a leváló ionok jelenlétében a tömbfázisú fémkristályok ionizálódtak és az adszorbeált fémréteg kialakult (az arany és a réz élénk színe miatt ezek esetében az adszorbeált fémréteg kialakulása vizuálisan is követhető) [3,8]:



(Gyakran a mechanizmus sokkal bonyolultabb, mert közben

mellékreakciók is végbemehetnek)

A termodinamikai okok mellett azok a kinetikai feltételek, amelyek szükségszerűen tömbleváláshoz vezetnek szintén meghatározásra kerültek [7]. Ha az alapfém potenciálja a fémleváláskor negatívabb, mint az M^{z+}/M rendszer egyensúlyi Nernst potenciálja, akkor a következő folyamatok mennek végbe [1, 7]:



ahol az 1 folyamat a fémion diffúziója a felülethez, a 2 folyamat a töltésátlépés, a 3 folyamat a fémadszorpció, a 4 folyamat pedig a tömbfázis formálódása. Ha nincs szabad fémion a rendszerben, akkor az adszorpció ebben az állapotban megreked (a (23) és (24) reakciók nem mehetnek végbe), ami azt jelenti, hogy atomok felületi diffúzióval ilyen körülmények között nem jönnek létre, bár vannak szabad adszorpciós helyek.

Feltételezve, hogy a sebességmeghatározó lépés lehet a diffúzió az adszorpció és a tömbfázisú leválás:

$$r_1 = r_3 + r_4 \quad (26)$$

Az adszorpció sebessége a borítottság függvénye, következésképpen a tömbfázisú leválás akkor kezdődik, ha $r_1 \geq r_3$. A lassú pórusdiffúzió miatt az adszorpcióban résztvevő adszorpciós helyek száma az első lépés ((21) és (22) reakció) végbemenetelekor elég kicsi, ha az alapfém platinázott platina, tehát az r_3 és az r_4 aránya függ a felületi durvaságtól.

Amikor a nem-egyensúlyi feltételek megszűnnek, azaz a (21) és (22) reakció lezajlott, a potenciál a túlfeszültség tartományából az előleválás tartományába emelkedett, akkor a (23) és (24) reakció megindul, a felületen levő anyag átrendeződik és kialakul az adszorbeált réteg, a rendszer egyensúlyba jut.

Ez a mechanizmus általában igaznak bizonyult, kivéve a platinán végbemenő ruténium adszorpciót [9, 10]. A ruténium kivételes viselkedése azzal magyarázható, hogy a töltésátlépés lassú (2. folyamat) és ezért a ruténium ionnak elég ideje van a pórusok belsejébe történő diffúzióhoz, tehát a tömbfázisú leválás helyett adszorbeált anyag válik le.

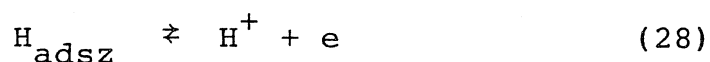
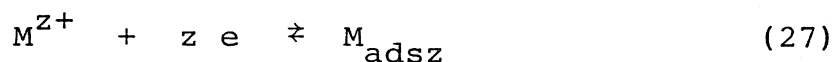
Foglalkoztam a szorbeált hidrogén ionizációjának révén palládium alapfémre történő nemesfém adszorpcióval (Cu, Bi, Ag) is [11]. Az adszorbeált fémréteg kialakulásakor ebben az esetben is ki lehetett mutatni tömbfázisú fém megjelenését, tehát az előzőekben részletezett mechanizmus nemcsak platinázott platina esetében bizonyult igaznak.

Az alapfémen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció mechanizmusában kimutatható hasonlóság ellenére tapasztalatom szerint a fémek adszorpciója palládiumon, a platinán tapasztalt sajátosságoktól eltérő képet mutat. Szinte mindig felmerül a gyanú, hogy a fémadszorpcióval egyidejűleg ötvözetképződés is végbemegy. Más mellékfolyamatok is zavarták a világos modellelképzés kialakulását, amire a megfelelő helyen visszatérek.

3.2.1.2. A nem nemesfémeknek az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő adszorpciója

A nem nemesfémek egyensúlyi Nernst potenciálja kisebb, mint a hidrogénnel telített Pt elektród potenciálja, tehát tömbfázisú leválás nem várható ezeknek az alapfémen előze-

tesen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő adszorpciójaker. Ha mellékreakciók nincsenek, akkor az adszorpció mechanizmusa [1]:



miközben az alapfém potenciálja pozitív irányba változik.

A gyakorlatban az Pb^{2+} ionok és az Sn^{4+} ionok adszorpciójával foglalkoztam [12, 13]. A (27) és (28) egyenlettel leírható mechanizmus igaznak bizonyult. Az Pb^{2+} és az Sn^{2+} ionok adszorpciójaker azonban a mellékreakciók bonyolultabbá tették az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpciót.

3.2.1.3. A hidrogénadszorpció és fémadszorpció közti összefüggés

Azon fémek esetében, amelyek a hidrogént is jól adszorbeálják, az adszorbeált fémek gátolják a hidrogénadszorpciót, mert a fémek ugyanazokon az adszorpciós helyeken adszorbeálódnak, mint a hidrogén. Az egy adszorbeált fématom által elfoglalt hidrogén adszorpciós helyek száma a kísérleti adatokból kiszámítható.

Tekintettel arra, hogy az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén keletkezett fémbevonat sajátságait általában galvanosztikus töltésgörbék segítségével vizsgáltam, a töltésgörbék alapján a helyigény (egy adszorbeált fématom által elfoglalt hidrogén adszorpciós helyek száma (S_T)) értékét is megtudtam határozni a következő összefüggés alapján [1, 3]:

$$S_{\Gamma} = \frac{Q_H^{\circ} - Q_H^*}{\frac{Q_{M_{adsz}}}{z}} \quad (29)$$

ahol Q_H° a tiszta alapfémfelületen adszorbeálódó hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyisége, Q_H^* az adszorbeált fémmel borított fémfelületen adszorbeálódó hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyisége és $Q_{M_{adsz}}$ az adszorbeált fémréteg oxidációjához szükséges töltés mennyisége, z a képződő fémionok pozitív töltéseinek a száma. (Ez az összefüggés természetesen csak akkor használható, ha az adszorbeált fémen a hidrogén nem adszorbeálódik.)

Ezzel a módszerrel először az ezüstnek [3], a bizmutnak [3, 5, 6] és a réznek [4] a helyigényét határoztam meg. Ugyanazokat az eredményeket kaptam, mint az irodalmi adatok [1], ami azt bizonyítja, hogy az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén valóban ugyanolyan sajátosságú adszorbeált fémréteg jön létre, mintha elektromos polarizációval hozták volna létre. (Az eredmények másrésről azt is bizonyítják, hogy a módszer megbízható eredményeket szolgáltat.)

Bár a kísérleteknek nem volt célja, ennek ellenére ezek a vizsgálatok új eredménnyel is szolgáltak. Kiderült, hogy az adszorbeált bizmut egy része perklórsav oldatban irreverzibilisen adszorbeálódik és csak sósavban történő anódos polarizáció eredményeként deszorbeálódik a Pt felületről. Az irreverzibilis rész helyigénye nem kettő, hanem három [6]. A különös helyigény és a mért elektroszorpciós vegyérték értékek arra mutatnak, hogy a Bi/Pt rendszer megismerése még nem fejeződött be, mert ezeknek az adatoknak az értelmezése még várat magára.

Külön kérdés azoknak a fémeknek a helyigénye, amelyekben a hidrogén adszorbeálódik (Pd, Ru) [6, 10]. Ebben

az esetben a számításokban figyelembe kellett venni az adszorbeált fémen adszorbeált hidrogén mennyiségét is. Mivel az adszorbeált fémen adszorbeált hidrogén mennyisége változó, ezért minden fémre külön összefüggést kell levezetni.

A legváratlanabb eredménye a platinán végbemenő Pd adszorpciónak, hogy még az adszorbeált palládium is gátolja a hidrogénadszorpciót. Ez csak úgy képzelhető el, hogy az adszorbeált Pd atom nem egy hidrogén adszorpciós helyet foglal el (feltételezve, hogy egy adszorbeált Pd atomon egy hidrogén atom adszorbeálódik), tehát helyigénye 1-nél nagyobb. A palládium helyigényét a következő összefüggés alapján számíthatjuk ki [1, 6]:

$$S_{\Gamma_{\text{Pd}}} = 1 + \frac{2\Delta Q_{\text{H}}}{Q_{\text{Pd}_{\text{adsz}}}} \quad (30)$$

ahol $\Delta Q_{\text{H}} = Q_{\text{H}}^{\circ} - Q_{\text{H}}^*$. Méréseink szerint az $S_{\Gamma_{\text{Pd}}}$ értéke 1.5.

Hasonló a helyzet az adszorbeált ruténium helyigényét illetően is. Ebben az esetben azonban nem lehet feltételezni azt, hogy minden Ru_{adsz} atomon egy hidrogén adszorbeálódik. Méréseink szerint a Ru felületen az azonos nagyságú platina felületen adszorbeálódó hidrogénnek a 15%-a adszorbeálódik. Ennek alapján a platina felületen adszorbeált ruténiumatom helyigényére a következő összefüggést tudtam levezetni [10]:

$$S_{\Gamma_{\text{Ru}}} = \frac{z}{0.85} \left(1 - \frac{Q_{\text{H}}^{\text{r}}}{Q_{\text{H}}^{\circ}} \right) \quad (31)$$

ahol Q_{H}^{r} a ruténiummal borított felületen adszorbeált hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyisége. Bár a z értékének meghatározásában vannak bizonytalanságok, a ki-

sérleteti eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy $S_{\Gamma_{\text{Ru}}} = 1.7$ [10].

Foglalkoztam az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén leváló adszorbeált ólomatomok helyigényének meghatározásával is [12]. A mérést két mellékfolyamat zavarta. Az adszorbeált ólomréteg képződése közben vizoldható Pb^+ ionok keletkeztek, illetve az oxigénadszorpció tartományában deszorbeálódó ólom oxidációjára fordított töltést nem lehetett egyszerűen elkülöníteni az oxigénadszorpciótól, másszóval a $Q_{\text{Pb}_{\text{adsz}}}$ mennyiségének meghatározása okozott nehézségeket. Ennek a mennyiségét annak a megfigyelésnek alapján lehetett kiszámítani, hogy az ólommal borított elektród potenciódinamikus töltésgörbéje az ólom deszorpciója után összefutott az alapgörbével [12]. Ennek alapján a $Q_{\text{Pb}_{\text{adsz}}}$ mennyiségét egyszerűen mérhető adatokra tudtam visszavezetni. Ezek szerint a helyigény:

$$S_{\Gamma_{\text{Pb}}} = \frac{Q_{\text{H}}^{\circ} - Q_{\text{H}}^*}{(Q_{\text{H}}^{\circ} - Q_{\text{H}}^* - Q_1 + Q_4) / z} \quad (32)$$

ahol Q_1 annak a töltésnek a mennyisége, ami ahhoz szükséges, hogy az ólommentes elektródot tiszta alapoldatban az ólomleválasztás kezdetének megfelelő potenciáltól (0.06 V) az ólom deszorpciója végének megfelelő potenciálra polarizáljam, Q_4 pedig az ólommal borított elektródnak ugyanezen potenciálhatárok között ugyancsak tiszta alapoldatban történő polarizációjához szükséges töltés mennyisége.

A platinán adszorbeált ólomatom helyigényét a kísérleti adatokból a (32) egyenlet segítségével számolva azt kaptam, hogy a helyigény perklórsavas oldatban 2.3 sósavas oldatban pedig 1.9. A nagy eltérést a Cl^- ionos specifikus adszorpciójával magyaráztam. (A különbség jobb

megértéséhez azonban további vizsgálatokra van szükség.)

A (29) és (32) egyenletek segítségével a platinán adszorbeált ónatom helyigényét is meghatároztam [13]. Sósavas közegben mérve ez 2.2-nek adódott függetlenül attól, hogy Sn^{2+} vagy Sn^{4+} ionokból indultam ki.

Utolsóként említeném a platina felületén adszorbeált aranyatom és réniomatom helyigényét. A platinán adszorbeált aranyatom helyigénye először 1.25-nek adódott [8], azonban az aranyadszorpció részletesebb vizsgálata után kiderült, hogy ez csupán 1.0 [14]. A platinán adszorbeált réniomatom esetében a helyigény bizonytalansága abból származik, hogy bizonytalan magának az adszorbeált részecskének a szerkezete is. Ennek ellenére a mért 2.3 érték nem haszontalan, mert más körülmények között mért értékekkel összevetve mélyebb bepillantást tesz lehetővé az adszorbeált réteg szerkezetébe [15].

A hidrogén és a fémadszorpció közötti összefüggés vizsgálata hőmérsékletprogramozott deszorpcióval

A hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) a potenciódinamikus töltésgörbével analóg módszer csak gázfázisban. Az elektródpotenciál helyett a programozott intenzív változó a hőmérséklet. A deszorbeálódott hidrogén mennyiségét pedig a gázkromatográfokban használatos hővezetőképességi cellával mérik.

Elvégeztük az adszorbeált arannyal borított és az aranymentes platina vizsgálatát és megállapítottuk, hogy az elektrokémiai polarizációval és a TPD módszerrel mért hidrogén között szinte nincs kapcsolat, más szóval a TPD által mért hidrogén nem felületi hidrogén [16]. Érdekes-

séggként kell még megemlítenem, hogy a TPD módszerrel hidrogénnel telített és hidrogénmentes Pt galvanosztatisztikus töltésgörbéje között nem volt látható különbség [16].

Az ígértes területet sajnos különböző okok miatt nem folytattuk, pedig az elektrokémiai és gázfázisú módszerek eredményeinek összehasonlítása sok érdekes felismerés forrásául szolgálhatna.

3.2.1.4. Az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció során megfigyelt mellékfolyamatok

Az adszorbeált (esetenként adszorbeált és abszorbeált) hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció vizsgálatakor a mellékreakciók igen könnyen észlelhetők, ha a kapott adszorbeált réteg sajátosságait galvanosztatisztikus töltésgörbék segítségével vizsgáljuk. Ha ugyanis az adszorbeált fémréteg oxidációjához ugyanannyi töltésre van szükség, mint a fémionmentes alapelektrolitban a tiszta felületen adszorbeált hidrogén oxidációjához (a két töltésgörbe egybefut az oxigénszakaszban), akkor a felületen levő teljes töltés veszteség nélkül más adszorbeált anyaggá alakult át. Az eredmény azonban gyakran eltér ettől.

a.) Töltésvesztést okozó mellékfolyamat nem figyelhető meg az Ag^+ [3], a Bi^{3+} [3, 5, 6], a Pd^{2+} [7], az Sn^{4+} [13], és a Re^{4+} [15] adszorpciójakor. Az Sn^{4+} és a Re^{4+} adszorpciójakor ezt valószínűleg véletlennek kell tekinteni. A töltésvesztést okozó mellékfolyamat hiánya az Sn^{4+} adszorpciójakor azzal magyarázható, hogy a közti-termékként keletkező Sn^{2+} ion alig deszorbeálódik a felületről és ezért nincs töltésvesztés. Az Re^{4+} adszorpciójának részletei nem eléggé ismertek ahhoz, hogy a jelenleg értelmezhető legyen.

b.) Töltésvesztéséget okozó mellékfolyamat figyelhető meg a Cu^{2+} [4] és a Pb^{2+} [12] ionok adszorpciójakor. A vesztés mindkét esetben az egyértékű ionok képződésével és a felületről való leoldódásával értelmezhető. A Pb^{2+} ionok leoldódása a platina felületéről elég lassú ahhoz, hogy itt adszorbeált Pb^{2+} vegyületről is lehessen beszélni [12].

c.) Az Au^{3+} ionoknak a platina [8] és a Cu^{2+} ionoknak a palládium [17] felületén végbemenő adszorpciójának vizsgálatakor azt tapasztaltam, hogy a képződött adszorbeált fémréteg oxidációjához több töltésre van szükség, mint amennyi szükséges volt annak létrehozásához. A különös jelenség értelmezésére külön fejezetben tértek vissza, mert ezeknek az anomáliáknak a vizsgálata során a fémek fémeken végbemenő adszorpciójával kapcsolatos jelenségek új területére bukkantam.

d.) Annak ellenére, hogy a következő jelenség nem tartozik szorosan az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció mellékfolyamataihoz, a teljesség kedvéért mégis itt kell megemlítenem, mert ennek a jelenségnek a vizsgálata kapcsán ismertem fel őket. Tapasztalataim szerint az Sn^{2+} [13], a Re^{4+} [15] és az Au^{3+} [14] ionok esetében adszorbeált fémréteg jön létre külső elektronok részvétele nélkül is, azaz adatomok váltak le a Pt felületre az elektród egyszerű bemártása után is. A jelenség magyarázatára szintén vissza fogok térni.

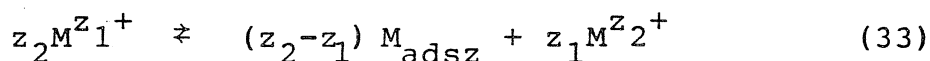
3.2.2. Katalitikus diszproporcionálódás

Amint a 3.2.1.4. fejezet d.) pontjában említettem, platina felületen adszorbeált ón és rénius réteget lehet kialakítani külső elektronok forrásának igénybevételével nél-

kül is [13, 15]. A folyamat úgy megy végbe, hogy bemártásra, vagy pedig a Pt elektród potenciálját a kettősréteg tartományba polarizálva nyitott áramkör körülményei között Sn^{2+} vagy Re^{4+} ionokat juttatva az alapelektrolitba, bizonyos várakozás után adszorbeált fémréteg létrejöttét lehet észlelni. A jelenséget katalitikus diszproporcionálódásnak neveztem el, mert a fémleválás közben a potenciál változásából arra lehetett következtetni, hogy az adszorpció diszproporció következménye [13].

A diszproporcionálódásra mutatott az a kísérleti megfigyelés is, hogy sem az Sn^{4+} , sem pedig a ReO_4^- ionok sem hoztak létre adszorbeált fémréteget külső elektronok forrása nélkül.

A diszproporcionálódást a következő általános egyenlettel lehet leírni [1, 18]:



ahol a fémionok töltéseinek aránya: $z_2 > z_1 > 0$.

3.2.1.1. A katalitikus diszproporcionálódás termodinamikai okai

Katalitikus diszproporcionálódás természetesen csak olyan ionok esetében fordulhat elő, amelyeknek többféle oxidációs fokuk van. Tételezzük fel, hogy vizes oldatban M^{z_1+} és M^{z_2+} ionok vannak, amelyek ugyanannak a fémnek a z_1 és a z_2 oxidációs fokú ionjai. Ha vizes oldatban homogén rendszerben nem megy végbe a diszproporcionálódás, akkor ezeknek az ionoknak a normál potenciáljai a következő egyenlőtlenség formájában írhatók fel:

$$E_{M^{z_1}^+/M_{tömb}}^{\circ} < E_{M^{z_2}^+/M_{bulk}}^{\circ} < E_{M^{z_2}^+/M^{z_1}^+}^{\circ} \quad (34)$$

Az adszorpciós fázis megjelenése következtében új egyensúlyok jelennek meg a rendszerben. A katalitikus diszproporcionálódás egyensúlyi állandója (K_d) a következő egyenlettel adható meg, ha feltételezzük, hogy az adszorbeált fém aktivitása (M_{adsz}) közel egységnyi:

$$K_d = \frac{[M^{z_2}^+]^{z_1}}{[M^{z_1}^+]^{z_2}} \quad (35)$$

A termodinamikai egyensúly feltétele abban az oldatban, amelyben a diszproporcionálódás végbemegy az, hogy a rendszerben található összes redoxrendszer potenciálja egyenlő legyen. Ennek alapján a (12) egyenlet segítségével ki lehet számítani az ionaktivitásokat, feltételezve, hogy az elektrodszorpciós vegyérték megegyezik az iontöltéssel. Az eredményt a (35) egyenletbe helyettesítve a következő összefüggést kapjuk [1, 18]:

$$\ln K_d = \frac{F}{RT} z_1 z_2 (E_{ML_{M^{z_1}^+/M_{adsz}}}^{\circ} - E_{ML_{M^{z_2}^+/M_{adsz}}}^{\circ}) \quad (36)$$

A katalitikus diszproporcionálódás feltétele az, ha a $K_d > 1$. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a (34) egyenlőtlenségben a standard potenciálok sorrendje megfordul. Ezek szerint a katalitikus diszproporcionálódás feltétele [1, 13, 18]:

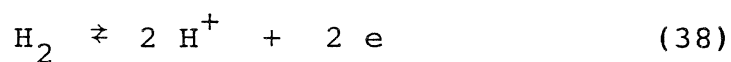
$$E_{ML_{M^{z_1}^+/M_{adsz}}}^{\circ} > E_{ML_{M^{z_2}^+/M_{adsz}}}^{\circ} > E_{M^{z_2}^+/M^{z_1}^+}^{\circ} \quad (37)$$

Ha a fenti feltétel teljesül, akkor az adszorbeált fémréteg minden külső beavatkozás nélkül jön létre. Az elektronok forrása a (3) elektroszorpciós reakcióban maga a diszproporcionálódás.

Az előfeszültség értékének és a helyigény értékének alapján azt állíthatom, hogy az adszorbeált ónréteg sajátossága - amint már említettem - nem függött attól, hogy Sn^{2+} vagy Sn^{4+} ionból indultam-e ki. A Re adszorpció esetében a jelenség sokkal összetettebb, csak részeredmények vannak, amelyek alapján egyértelmű állásfoglalást tenni még nem lehet.

3.2.3. Fémadszorpció gázalakú hidrogénnel végzett polarizáció következtében

Az elektrokémiai polarizációs rendszerek használata nélkül, pusztán gázalakú hidrogénnel is lehet az alapfém polarizálni, ha az alapfémen a gázalakú hidrogén ionizációja végbemegy [1]:



Az alapfém potenciálja gázalakú hidrogénnel való polarizáció esetében a hidrogénnyomás függvénye. Gyakorlati okokból kifolyólag az alapfém potenciálja -0.06 V és 0.1 V között lehetséges, mert egyébként technikailag nehezen megvalósítható nyomásokat kellene alkalmazni.

Az előzőekben említett potenciál-határok miatt ezzel a módszerrel csak a nem nemesfémek adszorpciója valósítható meg. Ha nemesfémeket akarunk leválasztani gázalakú hidrogénnel végbemenő polarizáció segítségével, akkor az adatomok leválása és a tömbfázisú leválás aligha választható el.

A másik mellékfolyamat, amellyel ebben az esetben esetleg számolni kell, a fémionoknak és a hidrogénnek a reakciója az alapelektrolitban, különösen akkor, ha az adszorbeálódó ion nemesfémnek az ionja.

Jól ismert azonban, hogy a (38) reakció katalitikus folyamat, tehát ez a módszer elsősorban olyan alapfémek esetében alkalmazható, amelyeket a katalitikus hidrogénezésben is használnak (Pt, Pd, stb.). Természetesen az adatomok leválasztásának ezt a módját már régóta alkalmazzák a katalízisben (pl. Lindlar katalizátor (adszorbeált ólommal mérgezett Pd katalizátor)), de a katalitikus közvéleményben kevésbé tudatosult, hogy valójában adszorbeált fémekkel módosított katalizátorokról van szó, mert az előleválás egy speciális esetét alkalmazták a katalizátor előállításában.

A gázalakú hidrogénnel végzett polarizáció segítségével leválasztott adszorbeált fémmel módosított katalizátorokat leggyakrabban magában a hidrogénező reaktorban állítják elő oly módon, hogy a reakcióelegybe adagolják a módosító fém ionjait. A fémadszorpció folyamatainak részletes ismerete nélkül azonban a katalízisben sem lehet teljes egészében kiaknázni az adszorbeált fémekkel módosított katalizátorok használatának előnyeit, mert enélkül nem lehet előre megtervezni a katalizátor felületére leváló idegen fém mennyiségét, sajátságait (pl. adszorbeált fém/tömbfázisú fém, stb.).

3.2.4. Az alapfém ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció

Amint a 3.2.1.4. fejezet d.) pontjában említettem, az Au^{3+} ionokat tartalmazó sósav oldatban is adszorbeált fémréteg alakul ki Pt alapfém felületén külső elektronok forrásának a folyamatban való részvétele nélkül [14]. Termé-

szetesen ebben az esetben is felmerült az a gondolat, hogy talán az aranyoldatban előforduló Au^+ ionok diszproporcionálódása a jelenség magyarázata. Részletesebb vizsgálatok után be kellett látni azonban, hogy ez az elképzelés nem állja meg a helyét. A jelenség okát másutt kell keresni [14].

A körülmények részletes elemzése után arra a következtetésre kellett jutni, hogy az elektroszorpciós folyamatban ((3) egyensúly) az elektronok forrása nem más, mint a platina alapfém ionizációja, tehát az alapfém ionizációjának révén végbemenő fémadszorpcióval vagy másképpen fogalmazva, cementáció útján végbemenő fémadszorpcióval van dolgunk [1, 14].

A cementációval foglalkozó kutatók már régen felismerték, hogy a cementáció útján leváló tömbfázisú fémet meg kell előznie az adatomos leválásnak. Mivel a cementáció úgy is felfogható, mint fémleválás a túlfeszültség tartományban, tehát a 3.2.1.1. pontban ismertetett kinetikai modell szerint már az adszorbeált réteg kiépülésének befejeződése előtt elkezdődik a tömbfázis formálódása, tehát a tömb és az adszorpciós fázis szétválasztása nehezen oldható meg, az adszorpciós fázis rejtett marad [1].

3.2.5. Fémadszorpció bármilyen redukáló anyaggal végzett polarizáció útján

Természetesen bármilyen szervetlen vagy szerves redukáló anyag lehet az elektronok forrása a (3) elektroszorpciós egyensúlyban. A fémadszorpciónak az előzőekben említett esetei mellett a fémleválás még két olyan területét kell megemlítenem, ahol az adatomok fontos szerepet játszanak. Az egyik a kontakt galvanizálás, ahol az elektro-

nok forrása a fémadszorpcióban és a galvánbevonat kiépülésében a kontaktanyag. A másik az áramnélküli galvanizálás (electroless metal deposition), ahol az elektrolitba bevitt redukálóanyag az elektronok forrása a fémbevonat kiépülésének adszorpciós és tömbfázisú részében egyaránt [1].

3.2.6. A fémek adszorpciója közben leváló adszorbeált vegyületek

Ahogy az 1.2. fejezetben említettem az általánosan elfogadott álláspont szerint az adszorbeált fématomon maradó töltés általában kicsi. Ezt a töltést a részleges töltésátlépési koeficiens (λ) illetve az elektroszorpciós vegyérték (γ) fogalmának bevezetésével vették figyelembe a jelenséget leíró termodinamikai összefüggések levezetésében [1].

A fenti modelleképzelésekbe nehezen illeszthetők be azok a megfigyelések, amelyek szerint olyan adszorbeált vegyületek is képződnek a fémadszorpció során, amelyek az adszorbeált fémréteg oxidációjakor adszorbeált fémeknek tűnnek. Az első ilyen megfigyelésem az adszorbeált BiO^+ keletkezésének megfigyelése volt [5]. Ennek kimondása akkoriban túl merésznek tűnt, de szerencsére azóta mások is igazolták. Ezt követte az adszorbeált Pb^+ (valószínűleg adszorbeált PbCl) feltételezése. Mert - amint már említettem - ennek deszorpciója sokkal lassabban ment végbe, mint a Cu^+ ionok deszorpciója és fel lehetett tételezni, hogy bizonyos része a felületen maradt és az adszorbeált fémréteg oxidációja során szintén Pb^{2+} -vé oxidálódott [12]. (A különböző közegekben mért helyigények között a kísérleti hibát messze meghaladó eltérés egyik magyarázata az is lehet, hogy az adszorbeált fémréteg mennyi Pb^+ -t tartalmazott.)

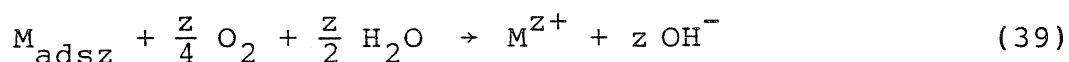
Az előzőeknél sokkal bonyolultabb a platinán végbemenő ruténium-adszorpció esete [9, 10]. Ebben az esetben az adszorbeált ruténiumbevonat sajátosságai erősen függték a leválasztás potenciáljától, jeléül annak, hogy valószínűleg nemcsak Ru_{adsz} leválásáról van szó, hanem különböző oxidációs fokú ruténiumvegyületek egyidejű leválásával is számolni kell.

A palládiumon végbemenő rézadszorpció vizsgálatánál tapasztalt jelenségek értelmezéséhez fel kell tételeznem kismennyiségű adszorbeált $CuCl$ jelenlétét [17].

A platinán adszorbeálódó arany esetében ki lehetett mutatni, hogy bizonyos körülmények között adszorbeált $AuCl$ is keletkezhet a felületen [19].

3.2.7. Az oxigénadszorpció hatása az adszorbeált fémrétegre

Az adszorbeált fémekkel módosított fémfelületek gyakorlati alkalmazásának szempontjából igen fontos annak a kérdésnek az eldöntése, hogy az adszorbeált fémmel borított fémfelület kiemelhető-e az elektrokémiai cellából az eredeti sajátosságok megváltozásának veszélye nélkül. Az adszorbeált fémek ugyanis általában sokkal negatívabb potenciálon oxidálódnak, mint a levegő oxigénjének potenciálja, tehát a savas oldatból kiemelve az adszorbeált fémmel borított elektródot (vagy bármiféle más fémet, ami adszorbeált fémmel van borítva), az adszorbeált fémréteg megsemmisülésével kell számolni a következő egyenlet szerint [2]:



Önmagában az oxidáció nem jelentene akkora veszélyt a rétegre, azonban a képződő fémion a felületre tapadó folyadékfilmben elmozogva biztosan nem ugyanoda, esetleg nem is adszorbeált formában válik vissza a felületre ha redukálják.

A (39) egyenlet alapján világosan megítélhető, hogy vagy oxigénmentes, vagy pedig vízmentes körülményeket kell teremteni ahhoz, hogy az adszorbeált fémmel borított fémet az elektrokémiai cellából kiemelhessük és máshol megvizsgáljuk vagy felhasználjuk. A gyakorlatban a vízmentes körülmények előállítása egyszerűbb. Tapasztalatom szerint a légszáraz és adszorbeált fémmel borított platina levegőn nem veszti el eredeti sajátosságait, mert a cellába visszahelyezve a galvanosztátikus töltésgörbéje megegyezett a levegővel, nem érintkezett elektród töltésgörbéjével [2].

Ha az adszorbeált fém olyan nemesfém, ami Cl^- -ionmentes körülmények között nem oldódik (pl. kénsavban vagy perklórsavban), akkor várható, hogy az adszorbeált fémmel borított elektródot Cl^- -ion mentesre mosva a levegő oxidáló hatását sérülés nélkül elviseli. A platinán adszorbeált arany és palládium esetében valóban ezt találtam [7, 8].

3.2.8. A hőkezelés hatása az adszorbeált fémrétegre

Ha adszorbeált fémekkel módosított katalizátorokat akarunk felhasználni katalitikus vagy elektrokatalitikus reakciókban, amelyek általában nem szobahőmérsékleten mennek végbe, akkor célszerű ismerni, hogy milyen hőmérsékletig marad változatlan az adszorbeált fémréteg. Ennek a kérdésnek a vizsgálatára eljárást dolgoztam ki [2]. Ennek lényege, hogy egy magas hőmérsékleten (400°C - 500°C) előkezelt platinázott platina függőelektródot, más szóval Pt lemez

katalizátort borítottam adszorbeált fémmel, oxigénmentes körülmények között megszáritottam és gázfázisban adott hőmérsékleten hőkezelttem. A hőkezelés után a lemezt visszahelyeztem a cellába és töltésgörbéjét összehasonlítottam a hőkezelés nélküli elektród töltésgörbéjével [2]. A töltésgörbék közötti különbségből jól lehetett látni az ötvözetformálódás kezdetét.

Példaként a platinán adszorbeált arany, réz, [2] és palládium [20] hőállóságát szeretném megemlíteni. A réz $\sim 150^\circ\text{C}$ után, az arany csak $\sim 350^\circ\text{C}$ után, a palládium pedig már $\sim 250^\circ\text{C}$ után elkezdi ötvöződni az alapfémmel hidrogén atmoszférában.

3.3. Az előfeszültségről általában

Az előfeszültség (underpotential, underpotential shift) meghatározása termodinamikai szempontból a (14) és a (17) egyenlet szerint teljesen pontos. A valós értékek kiszámítása esetében az adszorbeált fém aktivitásának meghatározása okozhat nehézségeket, pedig ezek ismerete nagy segítséget nyújthatna kétfémes rendszerek sajátosságainak értelmezésében, pl. a katalízis és a korrózió területén.

Első a borítottság meghatározása. Ennek kiszámítása az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció esetében a legegyszerűbb, mivel ha nincs mellékreakció, akkor:

$$\theta_{\text{M adsz}} = \frac{\theta_{\text{HO}}}{z} S_{\Gamma} \quad (40)$$

Mellékreakciók illetve a fémadszorpció vizsgálatának más módszerei esetében általában coulombmetriás módszerrel

határozzák meg az adszorbeált mennyiséget és ebből számítják ki a borítottságot.

A borítottság értékeinek meghatározása után a következő kérdés az adszorpciós izoterma típusa. A legegyszerűbb eset az, ha Langmuir típusú izotermát lehet alkalmazni az adszorpció leírásában, mivel a Tyomkin és Frumkin paraméterek meghatározása további nehézséget okoz.

A fentieken kívül figyelembe kell még venni az alapfém különböző kristálysíkjain végbemenő adszorpció különbözőségét is. Gyakran polikristályos felületen is elválnak a különböző kristálysíkokhoz tartozó adszorpciós állapotok [1], de éppen az aranyadszorpció vizsgálatában kapott eredmények mutatják, hogy ez nagyon függ a felület állapotától [19].

Az irodalomban közölt mérések nagy része és a saját méréseim kizárólag polikristályos felületeken végbemenő fémadszorpció vizsgálatára vonatkoznak. Méréseimből egy esetben számítottam ki ΔU^0 értékét Langmuir izotermát feltételezve és a borítottságot pontosan meghatározva [14]. Igen gyakori az irodalomban, hogy az adszorbeált- és a tömbfázisú fém ionizációjának potenciálját egymásból kivonják és ezt az értéket használják a rendszer jellemzésére. Ez a módszer azonban csak akkor ad a ΔU^0 -hoz közeli értéket, ha az adszorpció Langmuir típusú, a borítottság közel 0.5 és az elektroszorpciós vegyérték $\gamma = z$ ((14) egyenlet).

A fenti bizonytalanságokat figyelembe véve kell értékelni a közzétett eredményeket [18], amellyel azt a célt kívántam szolgálni, hogy a más területen (katalízis, korrózió, stb.) dolgozó kutatók könnyebben felhasználhassák a fémadszorpció eredményeit saját eredményeik értékelésében.

4. Adszorbeált fémek mint korróziógyorsító katalizátorok

Amint a 3.2.1.4. fejezet c.) pontjában említettem az Au^{3+} ionoknak platina [8, 14, 19] és a Cu^{2+} ionoknak palládium felületén végbemenő adszorpciójának vizsgálatánál [17] azt tapasztaltam, hogy az adszorbeált fémréteg oxidációjához több töltésre van szükség, mint amennyi annak létrehozásához.

Az aranyadszorpció esetében a többletet magyarázhatná a platina alapfém ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció. A többlet azonban olyan nagy, hogy csupán ezzel az effektussal nem magyarázható az eredmény. A mérhető többlet nagysága függ az adszorbeált aranyréteg oxidációjakor alkalmazott áramsűrűségtől is [14], ami szintén arra mutat, hogy nem a fémleváláskor kialakult adszorbeált többlet oxidációjáról van szó.

A palládium felületén végbemenő rézadszorpció esetében [17] elsősorban azt lehetne várni, hogy kevesebb töltésre lesz szükség az adszorbeált rézréteg oxidációjához, mint amennyi annak kialakításához, mert a Cu^+ -ionok keletkezése töltésvesztéset fog okozni. Ezt az eredményt is kaptam, ha az alapelektrolit kénsav volt, de perklórsavas oldatban nem ez volt a kísérlet eredménye. Itt mindig többlet mutatkozott az oxidációhoz szükséges töltés mennyiségében. Ha kénsavhoz ugyanennyi sósavat adtam, mint amennyi Cl^- -ion szennyezés van a perklórsav oldatban, akkor a többlet szintén megjelent, tehát a többletet okozó reakció kapcsolatban van a kloridnyomokkal. (Ugyanennyi klorid adszorbeált réz nélkül nem okoz torzulást a töltésgörbén [17].)

A palládiumon adszorbeált réz oxidációjához szükséges töltés mennyisége szintén függött az alkalmazott áramsűrűségtől, ha klorid nyomokat tartalmazó alapelektrolitot használtam [17], ami ebben az esetben is arra enged követ-

keztetni, hogy a többletet okozó reakció nem az adszorbeált fázisban található anyag többlet oxidációjából ered.

Erre utal az is, hogy a többlet Cl^- -ion szennyezés mellett is csak galvanosztatisztikus polarizáció esetében mutatkozott, míg potenciodynamikus töltésgörbe esetében a többlet potenciáljánál alig lehetett észlelni adszorbeált anyag oxidációjából eredő csúcsot jelölő annak, hogy a többlet kismennyiségű anyag által katalizált ismeretlen reakció eredménye [17].

Természetesen fel lehet tételezni, hogy az ismeretlen oxidációs reakció az alapelektrolit Cl^- -ionjainak (HClO_4 oldat esetében a Cl^- -ion szennyezés) oxidációja. Ennek azonban ellentmond az a megfigyelés, hogy a galvanosztatisztikus polarizáció végén az alapfém korróziós termékeit (Pt^{4+} és Pd^{2+} ionokat) ki lehetett mutatni az alapelektrolitban.

A kísérleti eredmények elemzése alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az adszorbeált arany és réz oxidációjakor töltéstöbbletet okozó reakció nem lehet más, mint a platina vagy a palládium alapfém oxidációja (korróziója), és ezt a korróziós folyamatot az adszorbeált fémből és Cl^- -ionból képződő felületi katalizátor katalizálja. Az aranyadszorpció esetében ez a felületi katalizátor valószínűleg adszorbeált AuCl (amelynek létét be is lehetett bizonyítani) [14, 19], míg a palládium felületén végbemenő rézadszorpció esetében a kísérleti adatokból arra lehetett következtetni, hogy ez kismennyiségű adszorbeált CuCl [17].

5. Adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok előállítása

Amint a bevezetőben is említettem, adszorbeált fémrétegeknek idegen fémek felületén történő kialakítására többféle út is kínálkozik, mivel a végeredmény szempontjából teljesen mindegy, hogy milyen módszerrel juttatom az adszorbeálódó fématomot az idegen fémfelület olyan közelségébe, hogy az adszorpciós kötés kialakulhasson, jelenleg három módszer terjedt el a gyakorlatban.

a.) Fémgőzők adszorpciója idegen fémek felületén. Előnye, hogy idegen anyagok nem zavarják az adszorpciót, mert a folyamat rendszerint ultravákumban megy végbe. Hátránya, hogy az adszorbeált- és tömbfázisú leválás elválasztása nagy körültekintést igényel. A bonyolult ultravákumtechnika miatt a módszer elsősorban alapkutatásokban nyert alkalmazást. Ipari megvalósításra az eljárás csak korlátozottan alkalmas.

b.) A másik, és egyre jobban terjedő módszer a szerves fémvegyületek bontása révén kialakuló adszorbeált fémréteg. Nem igényel ultravákumot, ipari megvalósításra is alkalmas. Hátránya, hogy a fémadszorpciót kísérő szerveskémi folyamatok eredményeképpen a felület elszennyeződik nagyrészt ismeretlen szervesanyagoktól.

c.) A harmadik az elektrokémiai fémadszorpció. Nemesfémek adszorpciója esetén az adszorbeált- és tömbfázisú leválás keveredése ebben az esetben is okozhat gondot. A másik hátránya, hogy figyelembe kell venni annak az elektrolitnak az anyagi minőségét is, amiben az adszorpció végbemeleg. Mivel a fémadszorpciót megelőzi a töltésátlépés, ezért megbízható alkalmazása adszorbeált fémrétegek kialakítása céljából széleskörű elektrokémiai ismereteket igényel.

nyel. Az előzőekben említett hátrányok ellenére ipari megvalósításra alkalmas, különösen poláros oldószerekben végbemenő katalitikus reakciókban.

Természetesen mindhárom módszer alkalmas adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok előállítására, azonban a továbbiakban értelemszerűen csak azokkal az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorokkal foglalkozom, amelyek az elektrokémiai fémadszorpció segítségével állíthatók elő [2, 18, 21].

5.1. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok előállításának főbb lépései

Az elektrokémiai fémadszorpciónak vagy más szóval a fémek előleválásának az adszorbeált fémekkel módosított katalizátorok előállításában történő alkalmazása összetett folyamat, amelyet több alapvető lépésre lehet bontani [2, 21].

1.) A katalizátort először szerkezetének megváltozása nélkül be kell vinni az alkalmas elektrolitoldatba.

2.) Ki kell alakítani a katalizátor felületén az adszorbeált fémréteget, figyelembe véve azokat az elektrokémiai eredményeket, amelyeket az előzőekben ismertettem. A katalizátor felületén adszorbeált fémréteg kialakításakor ugyancsak figyelembe kell venni a választott alapkatalizátor (alapfém)-adszorbeált fém páros esetleges egyedi sajátosságait is. A tudományterület jelenlegi szintjénél esetleg az irodalmi adatokat további elektrokémiai kutatásokkal is ki kell egészíteni.

3.) Az adszorbeált fémréteg kialakítása után a katalizátort tisztára kell mosni az alapelektrolittól, a levált fémionok után maradó anionoktól és a módosító fém-

ionok maradékától.

4.) A tisztára mosott katalizátort ki kell hozni a reaktorból oly módon, hogy eredeti szerkezetét megőrizze.

5.) A módosított katalizátort megfelelő körülmények között tárolni kell, ahol eredeti szerkezetét megőrzi.

5.) Az adszorbeált fémekkel módosított katalizátort sajátságainak további módosítása végett utókezelésnek is alá lehet vetni.

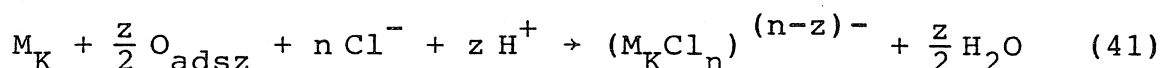
5.1.1. Fémkatalizátorok bevitele elektrolitoldatokba

Mint ismeretes, az elektrokémiai fémadszorpció folyamatai elektrolitoldatokban mennek végbe, tehát ha ezzel a módszerrel akarunk adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátort előállítani, akkor a katalizátort - gyakran savas vagy sósavas - elektrolitoldatba kell bevinni, méghozzá oly módon, hogy a katalizátor szerkezete ne változzon meg. Az elektrolitoldat alkalmazásából egyértelműen következik, hogy a hordozós fémkatalizátor módosítása esetén a katalizátorban a fémtartalomnak redukált formában kell lennie, mert egyébként a fém nagyrésze ki fog oldódni a hordozóból, különösen akkor, ha az elektrolitoldat sósav.

Legfeljebb lúgos, esetleg semleges elektrolitban képzelhető el az, hogy nem előredukált katalizátort használtam a módosításhoz. Ezekben a közegekben azonban a fémadszorpció folyamatai kevésbé ismertek, ezenkívül sok fém hidroxidja lúgos közegben nem is oldódik, tehát a kutatások jelenlegi állásánál a lúgos és a semleges közeget figyelmen kívül hagyhatjuk.

Az előredukált és levegőn tárolt katalizátor felületén lassan kialakul a levegő oxigéntartalmának megfelelő

oxigénborítottság, tehát ha a katalizátor elektrolitoldatba kerül, akkor potenciálja az ugyanolyan p_H -jú oldatba merülő hidrogénelektródhoz képest 1.2 V körül lesz. Ez igen pozitív érték és Cl^- -ionok jelenlétében még a nemesfémkatalizátorok korróziója is végbemegy a következő általános egyenlet szerint [22]:



ahol M_K a katalizátorfém és z annak várható oxidációs foka.

A (41) egyenletből adódó következményeket még akkor is figyelembe kell venni, ha a közeg nem tartalmaz Cl^- ionokat, mert a fémkatalizátorokat igen gyakran kloridokból állítják elő és a fémkatalizátor magával hurcolja a kloridokat, ami az elektrolitban kioldódik és lehetővé teszi a (41) folyamat végbemenetelét.

Tapasztalataim szerint [2], ha az adszorbeált oxigént gázfázisban hidrogénnel redukálom és utána oxigénmentesített elektrolitba viszem be a katalizátort, akkor szerkezete nem változik meg az elektrolitoldattal való érintkezés hatására, mivel az adszorbeált oxigént már előzőleg vízzé redukáltam. A katalizátor elektródpotenciálja ezután már olyan érték lesz (0-0.3 V között), ahol a (nemesfém, Pt, Pd, stb.) katalizátorfém korróziója már nem mehet végbe.

5.1.2. Adszorbeált fémrétegek kialakítása fémkatalizátorok területén

Attól függően, hogy milyen fémkatalizátorról van szó, többféle út is kínálkozik katalizátorok felületén adszorbeált fémrétegek kialakítására. Egészen más eljárást lehet követni akkor, ha hordozómentes fémkatalizátorról van szó

és megint mást, ha egy kis fémtartalmú és az elektromos áram vezetésére nem alkalmas hordozóból (pl. Al_2O_3) készített katalizátort kell módosítani.

Amint az elektrokémiai alapok tárgyalásánál is megpróbáltam kihangsúlyozni, az is lényeges különbség, hogy módosítás céljára nemesfémeket vagy pedig nem nemesfémeket választok.

Az előzőekben tárgyalt szempontok alapján a kutatásban és a termelésben használt katalizátorok elektrokémiai fémadszorpcióval történő módosítása négy csoportra osztható.

5.1.2.1. Hordozó nélküli és aktív szénhordozós fémkatalizátorok módosítása nem nemesfémekkel

Ezeknek a katalizátoroknak a módosítása adszorbeált fémekkel a legegyszerűbb, mert vezetik az elektromos áramot és ezért megfelelően kialakított elektrokémiai cellában elektródként is polarizálhatók. Ekkor az alapelektrolitba fölös mennyiségben be kell mérni a módosító fém megfelelő sóját és utána a választott rendszer elektrokémiai sajátosságait figyelembe véve meghatározzuk a polarizáció potenciálját és a katalizátort ezen potenciálon potenciósztáttal polarizáljuk. A polarizációt addig kell folytatni, amíg az áram közel nullára csökken.

Tekintettel arra, hogy a módosító fém nem nemesfém, tehát tömbfázisú leválással nem kell számolni, ezért a (3) számú elektroszorpciós reakcióban az elektronok forrásául gázalakú hidrogén is szolgálhat (ahogyan a 3.2.3. fejezetben részletesen kifejtettem), ha a leváló fémionok és a hidrogén közvetlen reakciójával az alapelektrolitban nem kell számolni.

Gázalakú hidrogénnel kétféleképpen is redukálhatjuk a módosító fémet. Vagy úgy, hogy az alapelektrolitba be-
mérjük a módosító fém választott sójának számított mennyi-
ségét és utána gázalakú hidrogénnel telítjük az elektro-
litból és katalizátorból álló rendszert és közben végbe-
megy a fémadszorpció és kialakul az adszorbeált fémmel
módosított katalizátor.

A másik lehetőség szerint a katalizátort a módosító
fém bevitele előtt hidrogénnel kell telíteni, a fölös hid-
rogént a reaktorból ki kell fuvatni és utána kell az elek-
trolitba bevinni a módosításra kiválasztott fém alkalmas
sójának fölös mennyiségét. (A módosítás elektrokémiai hát-
tere a 3.2.1.2. fejezetben található.)

Természetesen a katalitikus diszproporcionálódás is
alkalmazható adszorbeált fémekkel módosított katalizáto-
rok előállítására. Amint a 3.2.2. fejezetben rámutattam,
ebben az esetben a (3) elektroszorpciós reakció megvaló-
sításához külső elektronok forrására nincs szükség. A mó-
dosító fémiont fölös mennyiségben kell az alapelektrolit-
ba bevinni és az adszorbeált fémréteg magától kialakul. A
várható eredmény megítéléséhez a diszproporcionálódás fo-
lyamatát legalább olyan mélységig kell ismerni, mint az
 Sn^{2+} diszproporcionálódás esetében [13].

5.1.2.2. Hordozó nélküli és aktívszénhordozós fémkatali- zátorok módosítása nemesfémekkel

A legegyszerűbb eljárás ebben az esetben is az elek-
trokémiai polarizáció, azonban először a választott rend-
szerben meg kell határozni az adszorbeálódó fém Nernst po-
tenciálját, mivel ennél negatívabb potenciálon végzett po-
larizációnál főleg tömbfázisú leválás várható.

A gázalakú hidrogénnel végzett polarizációnál nagyon körültekintően kell eljárni ahhoz, hogy a tömbfázisú leválást elkerüljük. A hidrogén higításával az adszorbeálódó ion koncentrációjának helyes megválasztásával, esetleg komplexképzők alkalmazásával lehet a körülményeket úgy alakítani, hogy többé-kevésbé elkerülhető legyen a tömbfázisú leválás.

Katalizátorokat az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció alkalmazásával is lehet nemesfémekkel módosítani. Természetesen az elektrolitba bevitt katalizátort először hidrogénnel kell telíteni és a fölös hidrogént inertgázzal a reaktorból ki kell fuvatni. Az adszorbeált fémréteg ebben az esetben a 3.2.1.1. fejezetben taglalt mechanizmus szerint alakul ki, ezért figyelemmel kell kísérni azt, hogy a (21)-(24) egyenletekkel illetve a (25) folyamattal leírt tömbfázis-adszorbeált fázis átalakulása végbement-e? Tömbfázisú leválásra ugyanis mindig számítani kell. A (23) és (24) egyenlettel leírt átalakuláshoz szabad fémionokra van szükség, tehát az adszorbeálódó fémionokat fölös mennyiségben kell adagolni.

Természetesen a katalitikus diszproporcionálódás ebben az esetben is alkalmazható adszorbeált fémrétegeknek katalizátorok felületén történő kialakítására, ha alkalmas reakció rendelkezésre áll. A diszproporció előnye, hogy bármilyen katalizátorra alkalmazható. Kevés olyan fém van azonban, ahol a diszproporciót, mint az adszorbeált fémréteg kialakítására alkalmas elektroszorpciós reakciót figyelembe lehetne venni. Ha azonban ilyen rendelkezésre áll, a módosítást rendkívül egyszerűvé teszi.

5.1.2.3. Hordozós fémkatalizátorok módosítása adszorbeált nem nemesfémekkel

Ha a hordozó nem vezeti az elektromos áramot, akkor az elektrokémiai polarizáció nem alkalmazható adszorbeált fémrétegeknek a katalizátor felületén történő kialakítására. A (3) elektroszorpciós reakcióban az elektronok forrásául a hidrogén szolgálhat. Lényegében ugyanúgy lehet eljárni, mint ahogy az aktívszénhordozós fémkatalizátorok módosításánál jártunk el (5.1.2.1. fejezet).

Ebben az esetben is kétféleképpen redukálhatjuk az adszorbeálódó fémet hidrogénnel. Vagy bemérjük a módosító fémet az alapelektrolitba és utána az alapelektrolitot és az abba bevitt katalizátort telítjük hidrogénnel. A másik lehetőség az alapkatalizátoron adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció a 3.2.1.2. illetve az 5.1.2.1. fejezetben vázolt elképzelés szerint.

Amint az előzőekben említettem, a katalitikus diszproporcionálódás szintén alkalmazható hordozós katalizátorok felületén adszorbeált fémrétegek kialakítására, ha a választott módosító fémnek van ilyen reakciója.

5.1.2.4. Hordozós fémkatalizátorok módosítása adszorbeált nemesfémekkel

Természetesen a (3) elektroszorpciós reakcióban itt is elsősorban a hidrogén jöhet számításba, mint az elektronok forrása. Tulajdonképpen elvben bármilyen alkalmas redukáló anyag is szolgálhat az elektronok forrásául, azonban más redukálóanyagok után visszamaradt szennyezés ismeretlen és valószínűleg nehezen reprodukálható katalizátormódosító ha-

tásának figyelembe vétele nélkül nehéz előre látni, hogy a mellékhatások vagy a fémadszorpció felelős az eredményért.

Egyébként itt is ugyanúgy járhatunk el, mint a hordozó nélküli és aktívszénhordozós fémkatalizátorok módosításkor (5.1.2.2. fejezet). Ha gázalakú hidrogént használunk a polarizációra, akkor a tömbfázisú leválás okozhat gondot a módosított katalizátor minőségében. Ha az alapelektrolitba bevitt katalizátoron adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció útján próbálunk meg adszorbeált fémréteget kialakítani a katalizátor felületén, akkor a kezdetben kialakuló tömbfázisú leválás átalakulása adszorbeált anyaggá okozhat gondokat ((21)-(24) reakciók).

Végül itt is meg kell említenem, hogy a diszproporcionálódás is felhasználható az adszorbeált fémréteg kialakítására, ha olyan fémet választunk módosítás céljára, amelynek van ilyen reakciója.

5.1.3. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok mosása

A módosítás reakcióinak befejeződése után a katalizátort tisztára kell mosni az alapelektrolittól és a módosításra használt fém ionjainak a maradékától. Mivel az adszorbeált fémréteg igen érzékeny az oxigénszennyezésekre, amíg az oldatban van (3.2.7. fejezet [2]), a mosást lehetőleg oxigénmentes körülmények között kell végezni, legalábbis a mosás kezdetén [21].

A mosást célszerű az alapelektrolittal való mosással kezdeni, hogy először az adszorbeálódó ion maradékától tisztítsuk meg a katalizátort és ennek befejeztével az alapelektrolitot kell kimosni a katalizátorból.

A mosás előrehaladását egyszerű analitikai módszerekkel lehet követni és az adott katalizátor és módosító ion sajátságainak megfelelően kell megtervezni és lefolytatni [2, 21].

A mosás befejeztével a reaktorban oxigénmentes desztillált vízben található a katalizátor. Ha nem oxigén érzékeny katalizátorról van szó, akkor a reaktort ki lehet nyitni és a katalizátort a szokásos módon exikátorban megszáritani. Ez azonban a ritkább esetek közé tartozik.

5.1.4. Az adszorbeált fémekkel módosított katalizátorok szárítása

Eltekintve a kivételnek számító nem oxigénérzékeny adszorbeált fémekkel módosított katalizátoroktól, az adszorbeált fémmel módosított katalizátor nedvesen nem vehető ki a reaktorból, mert az adszorbeált fémréteg a (39) egyenlet szerint oxidálódik és kloridnyomok jelenléte esetén még az alapkatalizátor korróziója is megindul a (41) egyenlet szerint. Mindkét egyenletből az a következtetés vonható le, hogy a mosás után a katalizátorra tapadó víztől oxigénmentes körülmények között meg kell szabadulni, ha azt akarjuk, hogy az adszorbeált fémmel módosított katalizátorunk megtartsa a fémadszorpció során kialakult szerkezetét [2, 21, 22]. Ezt oxigénmentes körülmények között végzett szárítással oldhatjuk meg.

5.1.5. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok tárolása

Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok tárolása is nagy körültekintést igényel, mert a fémek a katalizátorban redukált állapotban vannak és így a levegőben levő különféle szerves anyagoktól könnyen elszennyeződhetnek. Ennek következtében csak légmentesen lezárt edényekben, alapkutatás esetén üvegampullákba forrasztva célszerű őket tárolni.

5.1.6. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok utókezelése

Az adszorbeált fémekkel módosított katalizátorokat fel lehet használni a szárítás után, vagy pedig további módosításnak lehet alávetni őket. Ez a módosítás általában magasabb hőmérsékleten történő szárítás, vagy pedig az adszorbeált fémrétegnek az alapfémbe történő beötvözése lehet. Ha ugyanis az adszorbeált fémmel módosított katalizátort az ötvözetképződés hőmérsékleténél magasabb hőmérsékleten hőkezelem, akkor az adszorbeált fém az alapfémbe ötvöződik [2].

Az alapkatalizátorból és módosító fémből álló kétfémes katalizátort a hidrogénes és oxigénes kezelések különféle kombinációival tovább lehet alakítani az adott követelményeknek megfelelően, de ez már nem tartozik az elektrokémiai fémadszorpció útján megvalósuló katalizátormódosítás tárgykörébe.

5.2. Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorokkal elért eredmények

Az adszorbeált fémekkel módosított fémkatalizátorok alkalmazása gázfázisú katalitikus reakciókban még csupán a kezdeteknél tart. Első eredményem - amiről már említést is tettem [16] - a hőmérsékletprogramozott deszorpcióval és az elektrokémiai polarizációval mérhető adszorbeált hidrogén mennyiségének összehasonlítása platina adszorbens esetében.

Nagyobb mennyiségben állítottam elő Sn-Pt/Al₂O₃, Pd-Pt/Al₂O₃, Re-Pt/Al₂O₃ és Bi-Pt/Al₂O₃ katalizátorokat, amelyeket különböző intézetekben vizsgáltak meg (Katalízis Intézet, Novoszibirszk, Szerves Katalízis és Elektrokémiai Intézet, Alma-Ata és Intézetünk).

A Bi-Pt katalizátor az alkoholok teljes oxidációjában nem mutatott különösebben előnyös tulajdonságot. (Ennek ellenére az irodalmi adatok szerint ismét foglalkoznak vele.)

A többi katalizátort szénhidrogén reakciókban vizsgálták. Ha fémadszorpcióval állítottam elő az Sn-Pt katalizátort, akkor sokkal kevesebb ónnal tudtam ugyanolyan hatást elérni, mintha impregnálással állítottam volna elő az ónnal módosított kétfémes katalizátort. A két platina fém (Pd-Pt) tartalmazó hordozós katalizátorban ezzel a módszerrel valódi ötvözet kialakulását lehetett elérni. Az ilyen katalizátor más fémekkel tovább is módosítható illetve utókezeléssel tulajdonságai kedvezőbbé tehetők.

Eltekintve a TPD vizsgálatoktól, a katalitikus reakciók vizsgálatában nem vettem részt, ezért a részletek ismertetésétől el kell tekintenem és ismét megköszönöm azok segítségét, akik ebben segítségemre voltak.

6. A fémadszorpció szerepe fémek forrasztásában

A fémek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójának a fémfelületekkel kapcsolatos technológiákban is alapvető szerepe van. Kézenfekvő ugyanis, hogy például a galvánbevonatok kezdeti lépése nem lehet más mint a bevonatként használt fém adszorpciója a munkadarabon.

Ha tovább gondoljuk a jelenség szerepét, akkor meg kell értenünk, hogy a fémadszorpciónak alapvető szerepet kell játszania minden olyan technológiában, ahol idegen fémek közötti kötés létrehozása a cél. A galvánbevonatok mellett ilyen - egyébként ősrégi eljárás - a fémfelületek összekötése forrasztással. Bár a forrasztásnál a fémek egymásba is diffundálhatnak, a kezdeti lépés egészen biztosan a fémadszorpció, ami később esetleg abszorpcióvá változik.

Figyelembe kell azonban azt is venni, hogy a forrasztási technológiák egy része igen rövid ideig tartó és viszonylag alacsony hőmérsékleten végzett hőkezelés útján válsul meg, tehát az adszorpció mellett az abszorpciónak nem sok szerep jut.

A fentiekből egyrészt az következik, hogy a forrasztáskor az idegen fémek között működő kötőerők részben vagy teljesen a fémek idegen fémfelületen végbemenő adszorpciójának tárgykörébe tartoznak, másrészt pedig az, hogy a galvánbevonatok és forrasztások esetében az idegen fémeket összekötő kötőerők lényegében ugyanazok.

Az előzőekben analizált élveket figyelembe véve két forrasztási technológiát fejlesztettem ki. Az egyiket gázvizmelegítőekben és egyedi lakás fűtőberendezésekben használatos hőcserélők gyártására, a másikat korróziótűrő (bronzacél) földelési pontok megvalósítására [23-26].

7. Utószó

A fémeknek idegen fémek felületén végbemenő előleválásának, adszorpciójának vizsgálatát eredetileg csupán az-
zal a céllal kezdtük el, hogy két- vagy többfémes katalizá-
torokat állítsunk elő az alapkatalizátoron adszorbeált hid-
rogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció útján.

A katalitikus megfontolások miatt először a nemesfé-
meknek a platinán adszorbeált hidrogén ionizációjának ré-
vén végbemenő adszorpcióját választottuk a részletes vizs-
gálatok tárgyául. Ez ugyan nem volt túl szerencsés válasz-
tás, de az elektromos polarizációval kialakított adszorbe-
ált fémrétegek vizsgálata is ezt ölelte fel ebben az idő-
ben, és ez természetesen nagy hatással volt munkámra. Évek
multán azonban a témát sikerült kiszélesítenem és a katalí-
zis szempontjai mellett más tudományterületek és technoló-
giák szempontjait is figyelembe vennem.

A nemesfémek adszorpciójának vizsgálata mellett a mun-
kámot fokozatosan kiterjesztettem a nem nemesfémek adszorp-
ciójának illetve a fémadszorpció tanulmányozása során meg-
figyelhető mellékjelenségek megismerésére is. Igyekeztem
figyelembe venni minden olyan redox folyamatot, melynek
eredményeképpen adatomok válhatnak le idegen fémek felüle-
tén, és ezáltal fokozatosan felismertem az alapkutatásoknak
és technológiáknak mindazokat a területeit, amelyek valami
módon kapcsolatban vannak a fémeknek idegen fémek felületén
végbemenő adszorpciójával.

Amint az értekezésemből is világosan kitűnik, csupán
egy olyan fontos technológia maradt ki munkámból, ami az
elektrolitoldatokban végbemenő fémadszorpcióval kapcsola-
tos, a galvánbevonatokat megelőző fémadszorpció, illetve
annak hatása a bevonat tapadására és szerkezetére.

Az eredmények ismertetésének során szerettem volna rámutatni arra is, hogy esetenként igen nehéz egy témát a hagyományos tudományterületek valamelyikéhez hozzásorolni. Ebben az esetben a téma lehet elektrokémia, elektrokémiai fémadszorpció, katalízis, korrózió, stb. Fontosnak tartom ezt azért is hangsúlyozni, mert igen gyakran egy témát az alkalmazott mérés-technika vagy a technológiai cél alapján határoznak meg, ami sok formális megközelítés forrásává válik és akadályozza a tisztánlátást, figyelmen kívül hagyja az alapkutatás lényegét.

Amint az értekezésemben is igyekszem rámutatni, a fémek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciója alapján véve nem elektrokémiai jelenség, mert az adszorpció gőzfázisban és szerves fémvegyületek bontásának útján is végbemegy. Valójában a fémek felületének kémiájáról van szó, a jelen esetben pedig ennek a felületi kémiának a poláros oldószerekben, elsősorban vizes oldatokban végbemenő területről és az eredmények alkalmazásáról más tudományterületekben és technológiákban.

Értekezésemben monográfiászerűen igyekeztem összefoglalni a témában publikált dolgozataim eredményeit. Kitértem olyan részletek ismertetésére is, amelyek doktori értekezésekben általában nem kerülnek közlésre. Tettem ezt azért, hogy az értekezés az eredeti közlemények másolatai nélkül is érthető legyen. Ebből a megfontolásból kiindulva írtam egy rövid összefoglalót a fémeknek idegen fémek felületén végbemenő adszorpciójáról általában. Ebben az összefoglalóban azokat az előzményeket igyekeztem ismertetni, amelyek véleményem szerint fontosak ahhoz, hogy az értekezésben közzétett eredményeket el tudjuk helyezni az irodalomban.

Az értekezésben idézett dolgozataim

1. Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates. S. Szabó, International Rev. in Phys. Chem., 10 (1991) 207.
2. Process for the preparation of platinum catalysts modified by adsorbed metals. S. Szabó, F. Nagy és D. Móger, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 93 (1977) 33.
3. Investigations of silver, bismuth and copper adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum in perchloric acid media. S. Szabó, F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 70 (1976) 357.
4. Investigations of copper adsorption in hydrochloric acid media, via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum. S. Szabó and F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 84 (1977) 93.
5. Investigations of bismuth adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum in hydrochloric acid solutions. S. Szabó and F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 87 (1978) 261.
6. The effect of media on the adsorption of bismuth on platinum. S. Szabó and F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 88 (1978) 259.
7. Deposition of palladium on platinum in hydrochloric acid media. S. Szabó and F. Nagy, Israel J. Chem., 18 (1979) 162.
8. Investigations of gold adsorption on platinized platinum in hydrochloric acid media. S. Szabó and F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 85 (1977) 339.

9. Investigation of ruthenium deposition onto a platinized platinum electrode in sulfuric acid media. S. Szabó and I. Bakos, *J. Electroanal. Chem.*, 230 (1987) 233.
10. Investigation of ruthenium deposition onto a platinum electrode in hydrochloric acid media. S. Szabó and I. Bakos, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 269.
11. Investigations of copper, silver and bismuth deposition on palladium in perchloric acid media. S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 193.
12. Investigation of lead adsorption via ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum. S. Szabó and F. Nagy, *J. Electroanal. Chem.*, 160 (1984) 299.
13. Investigation of tin adsorption on a platinized platinum electrode in hydrochloric acid media. S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.*, 172 (1984) 359.
14. Study of electrochemical gold adsorption on polycrystalline platinum surfaces. I. Bakos and S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 303.
15. Isszledoványije adszorpcii renyija na platyinirovannom platinovom elektrode v rasztvore hlornoj kyszlotü. Ifandi M., Szabó S., Nagy F., *Elektrohimiya*, 18 (1982) 1205.
16. TPD studies of hydrogen sorption on platinum powder catalysts modified by adsorbed gold. S. Szabó, D. Móger, M. Hegedüs and F. Nagy, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 6 (1977) 89.
17. Study of the underpotential deposition of copper onto polycrystalline palladium surfaces. S. Szabó, I. Bakos, F. Nagy and T. Mallát, *J. Electroanal. Chem.*, 263 (1989) 137.
18. Modification of supported metal catalysts by adsorbed metals. F. Nagy, S. Szabó, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35 (1987) 133.

19. On the multiple states of gold deposited onto polycrystalline platinum substrates. I. Bakos and S. Szabó, J. Electroanal. Chem., közlésre beküldve
20. Platinán végbemenő palládiumleválás vizsgálata sósavas közegben. Szabó Sándor és Nagy Ferenc, Magy. Kém. Folyóirat, 86 (1980) 371.
21. Adszorbeált fémekkel módosított katalizátorok előállítása. Szabó Sándor és Nagy Ferenc, Magy. Kémikusok. Lapja, 36 (1981) 410.
22. Titration of hydrogen chemisorbed on supported platinum catalysts by ferric chloride solution. S. Szabó and F. Nagy, Appl. Catal., 16 (1985) 209.
23. Verfahren zum Hartlöten von Kupfer an Kupfer oder an Stahllegierungen, Szabó Sándor, Szentgyörgyi Alfonz, Szabó Péter és Nagy Ferenc, Német szabadalom, DE 3247830 C2
24. Eljárás réznek rézhez vagy rozsdamentes acélhoz, illetve rozsdamentes acéloknak egymáshoz történő keményforrasztására. Szabó Sándor, Szentgyörgyi Alfonz, Szabó Péter és Nagy Ferenc, Magyar szabadalom, 188 730.
25. Procédé de brasage de cuivre sur du cuivre ou sur des alliages d'acier. Szabó Sándor, Szentgyörgyi Alfonz, Szabó Péter és Nagy Ferenc, Francia szabadalom, 2 518 440-81.
26. Réz-acél vagy bron-acél kötőelem és eljárás annak előállítására. Szabó Sándor, Kovács Gizella, Szabó Péter és Kwaysser Endre, Magyar szabadalom, 188 340.