

T É Z I S E K

**Fémek elektromos polarizáció  
nélkül végbemenő adszorpciója és  
néhány alkalmazása**

Doktori összefoglaló

S z a b ó S á n d o r

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet  
Budapest  
1993

## I. Előzmények és célkitűzések

Az előleválás -azaz a fémek leválása elektrolitoldatokból elektromos polarizációval idegen fémek felületére egyensúlyi Nernst potenciáljuknál pozitívabb potenciálnál- már régóta ismert jelenség. Az első megfigyelés még valószínűleg Hevesy-től származik, aki kis mennyiségű radioaktív fémeket akart réz felületre elektrolitikusan leválasztani és a Nernst törvénytől eltérő viselkedést tapasztalt. Ezután többen foglalkoztak ezzel a jelenséggel főleg analitikai célú alkalmazás szándékával. A részeredmények ellenére is ezek a kutatások csak tudománytörténeti szempontból érdekesek.

A modern elektrokémia módszereivel a 60-as évek végén indult meg a jelenség széleskörű és mélyreható vizsgálata. Ezután kapta az előleválás (underpotential deposition (UPD)) nevet, de nevezik még fémadszorpciónak (ami sokkal általánosabb mert a túlfeszültség tartományban leváló adszorbeált fématomokat is magában foglalja), elektrokémiai fémadszorpciónak, adatom leválásnak, stb. Kialakultak azok a termodinamikai megfontolások, amelyek segítségével a jelenség pontosabb leírását el lehetett végezni.

A fémek idegen fémek felületén végbemenő adszorpcióját ma olyan jelenségnek tekintik, mint ami igen jelentős nem csupán az elektrokémia területén, hanem a tudományok és technológiák minden olyan ágában, amelyek fémek felületével kapcsolatosak (pl fémkatalízis, fémkorrózió, stb). Ennek ellenére az elektrokémiai kutatások kizárólag az elektromos polarizációval létrehozott adszorbeált fémrétegek kialakulásával és sajátságaiak értelmezésével, esetenként elektrokatalitikus alkalmazásával foglalkoztak. Ennek során gyakorlatilag elhanyagolták azt a lehetőséget, hogy különféle redox folyamatok is eredményezhetnek adszorbeált fématomokat idegen fémfelületeken, ha redox potenciáljuk elég negatív, mert az elektroszorpciós reakciókban az elektronok forrására vonatkozóan semmiféle megszorítás sincs

Az első redox rendszer, amit fémadszorpció létrehozására alkalmaztam, a platinán adszorbeált hidrogén volt. A fő cél az adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő fémadszorpció esetében a folyamat mechanizmusa és a kapott adszorbeált fémréteg sajátságainak megállapítása volt. A legfontosabb kérdés az volt, hogy az ilymódon létrehozott adszorbeált fémréteg sajátságai megegyeznek-e az elektromos polarizációval létrehozott adszorbeált fémrétegek sajátságáival vagy pedig eltérnek attól.

Munkám során felismertem, hogy tulajdonképpen bármilyen redox rendszer lehet az elektronok forrása az elektrokémiai fémadszorpció létrehozásában. Külön is ki kell azonban emelni néhányat. Ezek: a hidrogén (az adszorbeált és gázalaku egyaránt), a diszproporcionálódás és a cementáció. Felismertem továbbá azt is, hogy a különféle adszorbeált fém-alapfém rendszerek sok olyan egyedi sajátságot mutatnak, amelyek részletes megismerése a jelenség jobb megértése és gyakorlati alkalmazása szempontjából nélkülözhetetlen.

Foglalkoztam a hidrogénadszorpció és a fémadszorpció összefüggéseivel. Meghatároztam több, platinán adszorbeált fém által elfoglalt hidrogén adszorpciós helyek számát. Megállapítottam, hogy az elektromos polarizáció nélkül végbemenő fémadszorpció útján létrejövő adszorbeált fémrétegek oxidációs foka általában közel zéró.

Annak ellenére, hogy munkám elsősorban az elektrokémiai alapkutatások tárgykörébe tartozik, erőfeszítéseket tettem az eredményeknek más tudományterületen, illetve e gyakorlatban való alkalmazására is. Eredményeket elsősorban a katalízis területén, kisebb mértékben a korróziós folyamatok értelmezésében és a forrasztási technológiák fejlesztésében értem el.

## II. Vizsgálati módszerek

A fémek elektrokémiai polarizáció nélkül végbemenő adszorpciójának vizsgálatára legeredményesebbeknek az állandó erősségű árammal felvett töltésgörbék, a potenciodinamikus töltésgörbék (potential sweep method) és a ciklikus voltammogramok bizonyultak.

A fémek fémeken végbemenő adszorpciójának sajátosságait figyelembe véve az eredményes munkához új cellát is kellett építenem, aminek jellemzője az, hogy benne az oldatot oxigénmentes körülmények között ki lehet cserélni. Ez lehetővé tette az adszorbeált fématomokkal borított fémfelület vizsgálatát a leváló ionok távollétében is, sőt az adszorbeált fémréteg kialakításakor használt alapoldattól eltérő oldatban is.

A cellából sikerült olyan reaktort is kifejleszteni, amelyben adszorbeált fémréteget tudunk kialakítani még hordozós nemesfémkatalizátorok felületén is, módosítva ezáltal azok katalitikus aktivitását.

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 kísérleti munkában alapelektrolitként a  $\text{HClO}_4$ , a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és a  $\text{HCl}$  vizes oldatait használtam. Ezekben az oldatokban atomokat választottam le a Pt vagy a Pd alapfém felületére és utána az előzőekben említett elektrokémiai módszerek valamelyikével megvizsgáltam a képződött adszorbeált fémréteg sajátságait.

Foglalkoztam a Pt felületére elektromos polarizáció nélkül leváló Cu, Bi, Ag, Pb, Sn, Ru, Re, Pd és Au folyamataival és a képződött adszorbeált fémréteg sajátságáival. Pd alapfém esetében ezeket a vizsgálatokat csak a Bi, a Cu, az Ag és a Ge esetében végeztem el.

### III. Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, hogy a fémek elektrokémiai polarizáció nélkül végbemenő előleválása ugyanolyan sajátosságú adszorbeált fémréteget eredményez mintha elektrokémiai polarizációval hozták volna létre. Másszóval, az adszorbeált fémréteg sajátosságai függetlenek azon elektronok forrásától, amelyek az előleváláshoz szolgáltatták az elektrodokat.

2. Az előleválásban szerepet játszó elektronok forrása alapján osztályozni tudtam azokat a folyamatokat, amelyek adszorbeált fémréteget eredményezhetnek idegen fémek felületén. Így:

#### 2.1. Előleválás elektrokémiai polarizációval

2.1.1. Előleválás az előfeszültség tartományban, azaz a leválás potenciálja ( $E_D$ ) nagyobb vagy egyenlő mint a Nernst ( $E_N$ ) potenciál ( $E_D \geq E_N$ ).

2.1.2. Előleválás a túlfeszültség tartományban, azaz a leválás potenciálja kisebb mint a Nernst potenciál ( $E_D < E_N$ ).

#### 2.2. Előleválás elektrokémiai polarizáció nélkül

2.2.1. Az alapfémen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő előleválás

2.2.1.1. Nemesfémek előleválása

2.2.1.2. Nem nemes fémek előleválása.

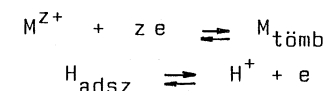
2.2.2. A változó vegyértékű ionok (Sn, Re) esetében az adszorpciós fázis megjelenése miatt megváltozott termodinamikai körülmények következtében diszproporció útján is végbemehet előleválás (katalitikus diszproporcionálódás).

2.2.3. Előleválás gázalaku hidrogénnel végzett polarizáció útján.

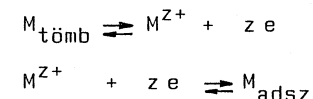
2.2.4. Az alapfém ionizációjának révén végbemenő előleválás (cementáció).

2.2.5. Előleválás bármilyen redukáló anyaggal végzett polarizáció révén.

3. Megállapítottam, hogy az alapfémen adszorbeált hidrogén ionizációjának révén végbemenő előleválás nemesfémek (Au, Pd, Ag, Cu, Bi) esetében két lépésben megy végbe. Az első lépés főleg tömbfázisu leválást eredményez az adszorbeált hidrogén egyidejű ionizációja mellett:



Amikor ez a lépés befejeződött akkor nyitott áramkör körülményei mellett, de csak a leváló ionok jelenlétében a tömbfázisu fémkristályok ionizálódnak és az adszorbeált fémréteg kialakulása befejeződik:



Ha mellékreakciók is vannak akkor a mechanizmus még bonyolultab. (P1 rézleválás esetén a  $Cu^+$  képződése.) A két lépés elkülönülése függ az alapfém felületének durvasági tényezőjétől és a leváló ionok koncentrációjától. (Csak a platinán végbemenő ruténiumleválás esetében tapasztaltunk ettől eltérő viselkedést.)

4. Megállapítottam, hogy állandó erősségű árammal felvett töltésgörbék segítségével meg lehet határozni, hogy egy adszorbeált fématom hány hidrogén adszorpciós helyet foglal el ( $S_r$ ):

$$S_r = \frac{Q_H^0 - Q_H}{\frac{Q_{M_{\text{adsz}}}}{z}}$$

ahol  $Q_H^0$  a kiindulási,  $Q_H$  pedig az adszorbeált fématomokkal borított elektródon adszorbeált hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyisége.  $Q_M^{adsz}$  az adszorbeált fématomok oxidációjához szükséges töltés mennyisége z pedig a töltésváltás.

A fenti képlet nem használható olyan adszorbeált fématomok helyigényének ( $S_r$ ) a meghatározására, amelyek maguk is adszorbeálnak hidrogént (Pd, Ru). Ezekre más megmondásokat kellett alkalmaznunk.

Az idevonatkozó méréseink eredményei megegyeztek az irodalmi adatokkal, illetve a Pd, az Au, a Ru és a Bi esetében új adatokat jelentettünk meg az irodalomban.

(Az alapfém a helyigényre vonatkozó méréseink esetében mindig platina volt.)

5. Megállapítottam, hogy katalitikus diszproporcionálódás akkor megy végbe, amikor a változó vegyértékű ionok közül a kisebb oxidációs fokú a leváló ion és a homogén oldatban érvényes standard potenciálok sorrendje a nagy előfeszültség (underpotential shift) miatt megfordul. Ebben az esetben minden külső beavatkozás nélkül (bemártásra) megy végbe az előleválás.

6. Kísérleteink tanúsága szerint oxigénmentes körülmények között mosva és szárítva az adszorbeált fématomokkal borított nemesfémelektródok a roncsolódás veszélye nélkül a levegőre kiemelhetők. Ha ismét elektrolitba akarjuk visszahelyezni a levegővel érintkezett elektródot akkor az adszorbeált oxigént hidrogénnel kell redukálni és utána oxigénmentesített elektrolitot adagolni.

7. Eljárást dolgoztunk ki a hőkezelésnek az adszorbeált fémmel borított fémek sajátságaira gyakorolt hatásának vizsgálatára és megállapítottuk, hogy a megvizsgált rendszerek közül a Pt/Cu páros esetében a réz már  $\sim 150^\circ$  C-on el-

kezd az alapfémbe ötvöződni, míg a platinán adszorbeált arany esetében az ötvözetképződés csupán  $\sim 350^\circ$  C-nál kezdődik.

8. Megmérve a platinán és az adszorbeált arannyal borított platinán adszorbeált hidrogén mennyiségét elektrokémiai módszerrel és hőmérsékletprogramozott deszorpcióval (TPD) megállapítottuk, hogy az adszorbeált arany alig okozott változást a TPD-vel mért hidrogén mennyiségében, tehát a két módszer eredményeinek összehasonlításakor igen körültekintően kell eljárni ha objektív adatokat akarunk kapni.

9. A platinán végbemenő ólom- és aranyadszorpció esetében sikerült kimutatni, hogy az adszorbeált fémréteg kialakulása közben a kiindulási ion oxidációs fokánál alacsonyabb oxidációs fokú köztitermékek is keletkeznek, amelyek alkalmas körülmények között lemoshatók a felületről.

10. Megállapítottam, hogy az előző pontban említett adszorbeált sók az Au/Pt és a Cu/Pt rendszer esetében úgy viselkednek mint korróziógyorsító katalizátorok és meggyorsítják az alapfém korrózióját.

11. A palladiumra leválasztott germánium és bizmut esetében kimutattuk, hogy az előleválást ötvözetképződés követi. Ez a Cu/Pd rendszer esetében nem volt igazolható.

12. Megoldottuk adszorbeált fémrétegek hordozós katalizátorok felületén történő kialakítását is ami alapvetően új eljárás a két és többfémű katalizátorok előállításának módszerei között.

IV. Az értekezéshöz kapcsolódó közlemények listája

1. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: Platinán adszorbeált hidrogén ionizációjának rovására végbemenő ezüst-, bizmut- és rézadszorpció vizsgálata perklórsavoldatban, Magy.Kém. Folyóirat, 81 (1975) 239.
2. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: A platinán adszorbeált hidrogén ionizációjának rovására végbemenő réz-, bizmut- és palládiumadszorpció vizsgálata sósavas közegben, Magy.Kém. Folyóirat, 81 (1975) 365.
3. Szabó Sándor: Palladiumon végbemenő réz-, ezüst- és bizmutadszorpció vizsgálata perklórsavas közegben, Magy. Kém. Folyóirat, 81 (1975) 238.
4. S. Szabó and F. Nagy: Investigations of silver, bismuth and copper adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum in perchloric acid solutions, J. Electroanal. Chem., 70 (1976) 357.
5. Szabó Sándor, Nagy Ferenc és Móger Dezső: Eljárás adszorbeált fémekkel módosított platinakatalizátorok előállítására, Magy. Kém. Folyóirat, 82 (1976) 305.
6. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: Platinázott platinán végbemenő aranyadszorpció vizsgálata sósavas közegben, Magy. Kém. Folyóirat, 82 (1976) 499.
7. S. Szabó, D. Móger, M. Hegedüs and F. Nagy: TPD studies of hydrogen sorption on platinum powder catalysts modified with adsorbed gold, React. Kinet. Catal. Lett., 6 (1977) 89.
8. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: A közeg hatása bizmutnak platinán végbemenő adszorpciójára, Magy. Kém. Folyóirat, 83 (1977) 164.

9. S. Szabó: Investigations of copper, silver and bismuth deposition on palladium in perchloric acid media, J. Electroanal. Chem., 77 (1977) 193.
10. Szabó Sándor, Móger Dezső, Hegedüs Mihály és Nagy Ferenc: Hidrogénadszorpció vizsgálata adszorbeált arannya módosított platinapor-katalizátoron TPD-Módszerrel, Magy. Kém. Folyóirat, 83 (1977) 224.
11. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: A hidrogénszorpció és hőkezelés hatása az adszorbeált bizmuttal módosított platinakatalizátorra, Magy. Kém. Folyóirat, 83 (1977) 204.
12. S. Szabó and F. Nagy: Investigations of copper adsorption in hydrochloric acid media, via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum, J. Electroanal. Chem., 84 (1977) 93.
13. S. Szabó and F. Nagy: Investigations of gold adsorption on platinized platinum in hydrochloric acid media, J. Electroanal. Chem., 85 (1977) 339.
14. S. Szabó, F. Nagy and D. Móger: Process for preparation of platinum catalysts modified by adsorbed metals, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 93 (1977) 33.
15. S. Szabó and F. Nagy: Investigations of bismuth adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum in hydrochloric acid solutions, J. Electroanal. Chem., 87 (1978) 261.
16. S. Szabó and F. Nagy: The effect of media on the adsorption of bismuth on platinum, J. Electroanal. Chem., 88 (1978) 259.
17. Remigio Germano Barradas, Stephen Fletcher and Sandor Szabó: Catalyst modification by metal deposition: the deposition of silver on platinum at underpotential and overpotential, Can. J. Chem., 56 (1978) 2029.

18. S. Szabó and F. Nagy: Deposition of palladium on platinum in hydrochloric acid media, Israel J. Chem., 18 (1979) 162.
19. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: Platinán végbemenő palladium-leválás vizsgálata sósavas közegben, Magy. Kém. Folyóirat, 86 (1980) 371.
20. J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, S. Gőbölös and M. Hegedüs: Bimetallic supported catalysts prepared via metal adsorption. preparation and catalytic activity of Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Preparation of Catalysts III (G.Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs, Editors) pp. 473, Elsevier, Amsterdam, 1983. (Előadás)
21. Ifandi M., Szabó S., Nagy F.: Isszledoványije adszorpcii renyija na platinirovannom platinovom elektrogye v rasztvore hlornoj kyszlotü, Elektrohimiya, 18 (1982) 1205.
22. S. Szabó and F. Nagy: Investigation of lead adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum, J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 299.
23. S. Szabó: Investigation of tin adsorption on a platinized platinum electrode in hydrochloric acid media, J. Electroanal. Chem., 172 (1984) 359.
24. J. Margitfalvi, M. Hegedüs, S. Gőbölös, E. Kern-Tálas, P. Szedlacsek, S. Szabó and F. Nagy: Controlled surface reactions for preparation of Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Proc. 8th Int. Congr. Catalysis, Berlin, Verlag Chemie, Weinheim Vol. 4. pp 903, 1984.
25. Szabó Sándor és Nagy Ferenc: Platinázott platinán végbemenő ólom és ónadszorpció vizsgálata, Magy. Kém. Folyóirat, 90 (1984) 356.

26. Z.R. Ismagilov, N.M. Dobrynkin, K.P. Shepelin, P.A. Zhdan, V.V. Popovskii, S. Szabó and F. Nagy: Oxidation of ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified with adsorbed bismuth and gold, Oxidation communications, 8 (1985/86) 127.
27. J. Margitfalvi, S. Szabó and F. Nagy: Supported bimetallic catalysts prepared by controlled surface reactions, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 27. Catalytic Hydrogenation (Editor L. Cerweny), Elsevier, 1986, p. 373-409.
28. T. Mallát, S. Szabó and J. Petró: The role of lead in the selectivity of palladium lead (Lindlar type) catalysts, Applied Catal., 29 (1987) 117.
29. S. Szabó and I. Bakos: Investigation of ruthenium deposition onto a platinized platinum electrode in sulfuric acid media, J. Electroanal. Chem., 230 (1987) 233.
30. F. Nagy and S. Szabó: Modification of supported metal catalysts by adsorbed metals, React. Kinet. Catal. Lett., 35 (1987) 133.
31. S. Szabó, I. Bakos, F. Nagy and T. Mallát: Study of the underpotential deposition of copper onto polycrystalline palladium surfaces, J. Electroanal. Chem., 263 (1989) 137.
32. S. Szabó, I. Bakos and F. Nagy: Investigation of ruthenium deposition onto platinum electrode in hydrochloric acid media, J. Electroanal. Chem., 271 (1989) 269.
33. T. Mallát, S. Szabó and J. Petró: Phase structure of carbon supported palladium-copper catalysts, Appl. Surf. Sci., 40 (1990) 309.

34. Bakos István, Szabó Sándor, Nagy Ferenc és Mallát Tamás: Palládiumon végbemenő elektrokémiai rézadszorpció tanulmányozása, Magy. Kém. Folyóirat, 96 (1990) 318.
35. S. Szabó: Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates, Intern. Reviews in Phys. Chem., 10 (1991) 207.
36. Zs. Bodnár, T. Mallát, S. Szabó and J. Petró: Preparation of palladium-copper catalysts of designed surface structure, Preparation of Catalysts V (G. Poncelet, P.A.Jacobs, P. Grange and B. Delmon, Editors) pp 459, 1991 Elsevier, Amsterdam.
37. I. Bakos, S. Szabó, F. Nagy, T. Mallát and Zs. Bodnár: Study of underpotential deposition of germanium onto polycrystalline palladium surfaces, J. Electroanal. Chem., 309 (1991) 293.
38. Bakos István, Szabó Sándor, Mallát Tamás és Bodnár Zsolt: Elektrokémiai germániumadszorpció tanulmányozása polikristályos palládiumfelületen, Magy. Kém. Folyóirat 98 (1992) 225.
39. I. Bakos and S. Szabó: Study of electrochemical gold adsorption on polycrystalline platinum substrates, J. Electroanal. Chem., 344 (1993) 303.
40. I. Bakos and S. Szabó: On the multiple states of gold deposited onto polycrystalline platinum substrates, J. Electroanal. Chem., közlésre elfogadva.