

Magyar–német (TKA–DAAD) kutatócsere projekt

Záró beszámoló

A projekt adatai:

Nyilvántartási szám:	65007
Projektcím:	Az elektrokémiai kettősréteg átrendeződési folyamatainak vizsgálata ionfolyadékokban
Magyar projektvezető neve:	Pajkossy Tamás
Magyar intézmény neve:	MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Német projektvezető neve:	Timo Jacob
Német intézmény neve:	Institut für Elektrochemie, Universität Ulm
Támogatási időszak:	2015–2016

A. A projektidőszakban elvégzett munka összefoglalása (max. 2 oldal)

Az ionfolyadékok (ionic liquids) alacsony, tipikusan szobahőmérséklet alatti olvadáspontú szerves sók, melyek elektrolitként elektrokémiai rendszerekben alkalmazhatók. Közülük egyesek, pl. az imidazólium ionfolyadékok – szabad levegőn is többé-kevésbé stabilak. Amióta (a kilencvenes évek eleje óta) ez utóbbi sók ismertté, sőt, kereskedelemben hozzáférhetővé váltak, az elektrokémikusok nagy reményeket fűznek használatukhoz különleges tulajdonságaik miatt, elsősorban amiatt, hogy igen széles a potenciáltartomány, amelyben stabilnak tekinthetők (szemben a vizes oldatok 1.23 V bomlásfeszültségével, ezekben akár 4–5 V széles oldószer stabilitási potenciáltartományra számíthatunk). Nem elhanyagolható az a technológiai szempont, hogy az ionfolyadékok nem korrozívak és nincsenek mérgező gőzeik (hiszen gőznyomásuk gyakorlatilag zérus). A széles oldószer–stabilitástartomány miatt remény van új fémleválasztási módszerek kifejlesztésére, pl. Al és Ta elektrolízise tűnik ígéretesnek ilyen módon.

Az ionfolyadékok nagy potenciális fontossága ellenére viszonylag keveset tudunk a fémek és ionfolyadékok közötti határréteg szerkezetéről; alapadatok hiányoznak, vagy a szakirodalomban közölt mérési eredmények megbízhatatlanok. Az elektrokémiai kettősrétegben uralkodó viszonyokról – mekkora az elektromos tér, milyen ionok vannak a felületnél – is gyérek az ismereteink. Az ismeretek hiánya két okra vezethető vissza: Egyfelől a téma jelentősége miatt az elektrokémikusok figyelme nem az alapkérdésekre, hanem inkább a potenciális technológiai alkalmazásokra irányul. Másfelől úgy tűnik, hogy az ionfolyadékos rendszerek nagyon különböznek az elektrokémia klasszikus tárgya, a vizes elektrolitos rendszerektől; az ott alkalmazott klasszikus elméletek gyakran nem alkalmazhatók az ionfolyadékok elektrokémiájára. Ez a helyzet a kettősrétegekre vonatkozó elméletek esetében is.

A magyar és a német témavezetők (ideértve a jelenlegi német témavezető tanszékvezető-elődjét, néhai Dieter M. Kolb professzort is) együttműködése majd' két évtizedes; ionfolyadékok tárgyában is hét éves múltra tekint vissza. Az elmúlt években, Au(111) és Au(100) elektródokon, elsősorban 1-butil-3-metil-imidazólium hexafluorofoszfát (BMIPF₆) ionfolyadékban végzett vizsgálataink során maradt nyitott kérdések. A jelen projekt tárgya ezek megválaszolása volt. Konkrétan, a pályázatban a következő kérdések megválaszolását tűztük ki célul: Hogyan kell értelmeznünk a fém/ionfolyadék határreteg impedanciaspektrumát (kapacitásspektrumát)? Hogyan kell értelmeznünk a bemenési tranzienseket? Mi a kapacitásspektrum és a bemenési tranziens kapcsolata? Milyen folyamatok zajlanak le a határretegben, és milyen kinetikával?

Összefoglalva: a kutatások tárgya a nemesfémek és ionfolyadékok alkotta elektródok kettősrétegének átrendeződéseinek kinetikája; ezt feltárandó, nemesfémek egykristályaival imidazólium-alapú ionfolyadékokban végeztünk különböző (időfüggést leíró) elektrokémiai kísérleteket végezni. A rendszerek alapvető elektrokémiai jellemzése, valamint a műszerezés kialakítása, továbbfejlesztése a magyar fél feladata volt, a töltésmentes potenciálok meghatározása, és az alagútmikroszkópiás mérések Ulmban voltak elvégezhetőek.

Követve a sokéves együttműködés munkamegosztás-hagyományait, a kísérletek műszer- és anyag-igényes kritikus részeit Ulmban végeztük el, az ulmi diákok magyarországi látogatásaik során tőlem elektrokémiai módszereket, értékelési módszereket tanultak meg. Továbbá, az én feladatom volt két (tulajdonképpen több) ulmi diák kísérleteinek figyelemmel tartása, ellenőrzése, rendszeres telefon ill. email konzultációk, tartása, tanácsadás. A mi részünkről négyen vettünk részt az együttműködésben: Németh Katalin, az MTA Wigner Intézet doktorandusza, (aki 2016 tavaszán PhD fokozatot kapott) 2015 június-júliusban két hónapot, Kovács Noémi, az ELTE TTK doktorandusza 2016 október 15 – december 15 között dolgozott (illetve dolgozik) az ulmi laboratóriumban. Jomagam 2015 szeptemberében illetve 2016 novemberében dolgoztam egy-egy hónapot az ulmi laboratóriumban. Továbbá, Vesztergom Soma (Kovács Noémi jelenlegi témavezetője), az ELTE TTK Fizikai-kémiai tanszék adjunktusa (más pénzforrás által támogatottan) 2015 augusztusában tíz napot dolgozott Ulmban a projekt témáján.

A projekt témáján dolgozó ulmi diákok közül ketten: Claus Müller és Maximilian Ceblin 2015 november 29 – december 20 között látogatták meg Intézetünket; aholis én (Vesztergom Soma és Németh Katalin segítségével) egy elektrokémiai mérési technikával illetve fogalomrendszerrel (diffúziós kinetika, valamint az impedanciamérés fogalmai ill. mérés technikája) kapcsolatos ismereteiket mélyítettem el. 2016 szeptemberében pedig Maximilian Ceblin és Farkas Attila volt laboratóriumunk vendége, aholis impedanciamérés diagnosztikai célú felhasználásában végeztünk méréseket. A projekt német témavezetője, Timo Jacob, 2016 októberében volt a vendégünk, intézetünkben egy nagyszerű előadást tartott.

B. A közös projekt eredményei (max. 2 oldal)

A kutatások tárgya a nemesfémek és ionfolyadékok alkotta elektródok (konkrétan Au(100) illetve szintetikus grafit (HOPG), BMIPF₆ ionfolyadékban) kettősrétegének átrendeződéseinek kinetikája volt. Ezeken a rendszereken ciklikus voltammetriás, impedanciaspektroszkópiás és in-situ pásztázó alagútmikroszkópiás (in-situ STM) mérések eredményei alapján igazoltuk, hogy ezen rendszerekben mérhető impedanciaspektrumok nagyfrekvenciás része jellemzi a kettősréteg-áttöltődést, a kisfrekvenciás spektrum-részek pedig valamilyen lassú felületi reakció következményei. Ugyanis, ez a kisfrekvenciás rész a merev atomszerkezetű HOPG elektródokon nem figyelhető meg, míg arany (Au(100) felületén igen; ez utóbbi anyag felületén lassú felületi átrendeződések figyelhetőek meg in-situ STM-mel. Ezáltal az impedanciaspektrumokat modellező

helyettesítő áramkörök egyes kapacitív elemeinek fizikai tartalmát –mint a „befagyott” illetve a „elektromos teret követő” állapotra jellemző kapacitást– is azonosítottuk.

Ezen eredményeinket a C. Müller, K. Németh, S. Vesztergom, T. Pajkossy, and T. Jacob, The interface between HOPG and 1 butyl–3–methyl–imidazolium hexafluorophosphate, Phys.Chem.Chem.Phys., 18 (2016) 916–925, doi: 10.1039/c5cp05406k cikkben publikáltuk. Meghatároztuk az Au(100) egykristály–elektrod és egy gyakran használt ionfolyadék közötti kettősrétegre jellemző töltésmentes potenciál értékét. Ez az elektromos kettősréteg egyik alapmennyisége; meghatározása nagyon tiszta rendszereket és pontos elektromos méréseket igényel. Ennek a mérésnek az összeállítása, a kellő tisztaság, időbeli felbontás, precizitás, reprodukálhatóság elérése több év után, többszöri nekifutás eredményeként sikerült. A mérés eredményeit a C. Müller, S. Vesztergom, T. Pajkossy, and T. Jacob, Immersion measurements of potential of zero total charge (pztc) of Au(100) in an ionic liquid, Electrochim. Acta 188 (2016) 512–515, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.141 cikkben publikáltuk.

E két, tematikailag egymástól független cikk eredményei egy irányba mutatnak: a fém–ionfolyadék határfelületen kialakuló elektromos kettősréteg átrendeződései „lassúak”, azaz kinetikai elméletek szükségesek e folyamatok értelmezésére. Ez az eredmény beleillik abba a sorozatba, amit az ezredfordulótól kezdve, főleg Ulmban végzett méréseim során különböző vizes elektrokémiai rendszereken tapasztaltam: az elektrokémiai kettősréteg átrendeződései nem pillanatszerűek, tehát a tisztán elektrosztatikai elméletek nem alkalmasak e rendszerek viselkedésének tárgyalására.

Több kisebb–nagyobb fontosságú további ciklikus voltammetriás, impedanciaspektroszkópiás és in–situ STM kísérletet is végeztünk más nemesfémeken (pl. Pt(100), Ag(100)), más (imidazólium illetve piperidinium alapú) ionfolyadékokban, illetve úgynevezett eutektikum–ionfolyadékban (deep eutectic solvents). Ezek eredményei a régebbiekekkel való összehasonlításra lesznek jók – egy előkészületben lévő témalezáró „The electrochemical interface in ionic liquids”.

C. Az együttműködés további szempontjai: (max. 3 oldal)

1. Mennyiben alapulnak a projekt elért eredményei a német–magyar együttműködésen?

Teljes egészében. Mi nem tudtunk volna ilyen kísérleteket elvégezni, a német diákok pedig kísérleteikben igényelték a módszertani segítséget.

2. Hogyan befolyásolta a támogatás a projekt előmenetelét?

Anélkül nem ment volna. Egyéb pénzforrásunk nem volt.

3. Hogyan csatlakozott a második évi munka az első év eredményeihez?

Simán folytatódott. Ez a projekt végezetül egy majd' húszéves együttműködés része volt; aminek az is része volt, hogy több ulmi diákkal napi (email és telefon) kapcsolatban voltam, tanácsokat adtam – és a tényleges labormunkában is velük együtt vettem részt.

4. Milyen szempontból volt jelentős a projekt a fiatal kutatók tapasztalatszerzése, szakmai fejlődése szempontjából?

Világot látnak. Minden laboratórium másként működik, másként kell a munkát megszervezni, mások a szempontok. Ettől lesznek „profi” kutatók.

5. Sorolja fel azokat a hazai vagy külföldi tudományos közleményeket és publikációkat, amelyek az együttműködés eredményeként jelentek meg!

C. Müller, S. Vesztergom, T. Pajkossy, and T. Jacob, Immersion measurements of potential of zero total charge (pztc) of Au(100) in an ionic liquid, Electrochim. Acta 188 (2016) 512–515, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.141

C. Müller, K. Németh, S. Vesztergom, T. Pajkossy, and T. Jacob, The interface between HOPG and 1 butyl–3–methyl–imidazolium hexafluorophosphate, Phys.Chem.Chem.Phys., 18 (2016) 916–925, doi: 10.1039/c5cp05406k

6. Milyen akadályokat vagy problémákat érzékelt a projekt végrehajtása során?

7. Mi a legjelentősebb szakmai eredmény, amit kiemelne a projektegységműködés kapcsán?

A fenti két publikáció közül az első az, ami egy 2009 óta folyó sorozatot zár le egy világos konklúzióval (nevezetesen hogy a HOPG-n mérhető az az impedanciaspektrum, ami tényleg csak a kettősréteg-átrendeződés folyamánya). Ezután ez a téma nyugodtan lezárható, elvarratlan szál nincs.

8. Van-e olyan javaslat, amivel módosítaná a pályázati felhívás és végrehajtás szempontjait a jövőre nézve?



Aláírás

Kelt: Budapest, 2016. december 12.