

ADATOK A PRIMER ALKOHOLOK ÉS
EGYES SZÁRMAZÉKAIK ELEKTROKÉMIAI
OXIDÁCIÓJÁNAK MEGISMERÉSÉHEZ

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

Major Tibor

Készült a József Attila Tudományegyetem

Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén

Szeged, 1974



T A R T A L O M J E G Y Z É K

BEVEZETÉS	1. oldal
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3. "
1./ Szerves anyagok oxidációját meghatározó tényezők	3. "
2./ Az elektrokémiai kinetika főbb vizsgálati módszerei	4. "
3./ A platina elektrokémiai tulajdonságai	8. "
4./ Az alkoholok és származékaik elektrokémiai oxidációja	11. "
CÉLKITÜZÉSEK	22. "
II. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK	23. "
1./ Mérőcella	23. "
2./ Elektromos készülékek	25. "
3./ Segédberendezések	28. "
III. KISÉRLETEK KIVITELEZÉSE	31. "
1./ Az elektrolit előkészítése	31. "
2./ Az elektród előkészítése	31. "
3./ Potenciosztatikus mérések	33. "
4./ Galvanosztatikuss mérések	33. "
5./ Potenciodynamikus mérések	34. "
IV. KISÉRLET EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	36. "
1./ A reakciósebesség függése az elektrolízis idejétől és az elektródpotenciáltól	36. "

2./	Az elektród borítottságának változása az adszorpció idejével és az elektród-potenciállal	38. oldal
3./	Az adszorbeált anyag szerepe az oxidációban	42. "
4./	A bruttó áram és az adszorpció áramának viszonya	47. "
5./	A reakciósebesség változása a borítottsággal	50. "
6./	A borítottság és a reakciósebesség változása az elektród fordulatszámával alakol anódos oxidációja során	52. "
7./	Oxidatív deszorpció	56. "
8./	Platinafelület és a szerves anyag kölcsönhatásának kezdetén bekövetkező változások	64. "
9./	Az elektródfelület szerves anyaggal való borítottságának változása a potenciáloszcilláció során	71. "
10./	A kísérleti eredményekből levonható további következtetések	77. "
V.	ÖSSZEFOGLALÁS	83. "
	IRODALOMJEGYZÉK	85. "

B E V E Z E T É S

A szerves vegyületek elektrokémiai sajátosságai sokkal kevésbé ismertek, mint a szervetlen vegyületeké. Az elektrokémiai kutatások jelentős része ezért az organikus anyagok sajátosságainak megismerésére irányul.

Ezek a vizsgálatok elméleti jelentőségükön túlmenően, igen fontos adatokat szolgáltathatnak egy sor ipari és technikai probléma megoldásához. Napjaink energiatermelése elmentmondásoktól terhes. Ezek egy részének kiküszöbölését sokan az elektrokémiai módszerekkel történő energiaátalakításban látják. A tüzelőanyag-cellák / fuel cells / hatékony és gazdaságos működésének megvalósítása, valamint az eddigieknél célszerűbb technológiák kidolgozása a rohamosan fejlődő szerves kémiai nagyiparban, a szerves anyagok elektrokémiai viselkedésének részletes megismerését igényli.

A szerves anyagok elektrokémiai sajátosságainak feltárása során felhalmozódó ismeretanyag ugyanakkor önmagától kínálja új, szerves kémiai analitikai módszerek kidolgozását.

A vázoltakból kitűnik, hogy az organikus anyagok széles körének részletes elektrokémiai vizsgálata szükséges olyan adatok nyeréséhez, amelyek alkalmasak a tárgykör elméleti és gyakorlati problémáinak mind jobb megoldására. Ezek a kutatások az utóbbi évtized jelentős eredményei ellenére szám-talan, egymásnak ellentmondó következtetést szültek, hiányos adatokat eredményeztek, egyes vegyületeket esetleg nem is

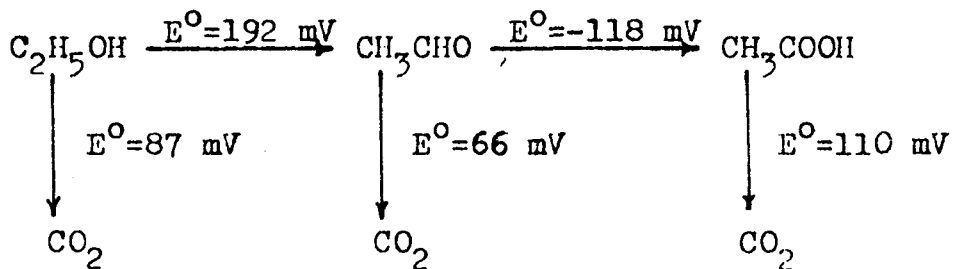
érintettek.

Az értekezésemben tárgyalt problémakör - alkoholok és egyes oxidációs származékaik viselkedésének tanulmányozása - részét képezi a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén a tárgykörben folyó kutatásoknak. A munkánk során elvégzett kísérleteket is alapvetően ez határozta meg.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. Szerves anyagok oxidációját meghatározó tényezők.

A szerves anyagok egy-egy oxidációs folyamatához tartozó reverzibilis potenciálértékek, termodinamikai adatokból kiszámíthatók. Ezekből az adatokból arra következtethetünk, hogy az említett reakciók már aránylag alacsony potenciálértéken - néhány száz milivolton - végbemehetnek. Az alábbi séma az etilalkohol $\longrightarrow$ acetaldehid $\longrightarrow$ ecetsav, valamint ezek széndioxiddá történő elektrokémiai oxidációjának számított reverzibilis potenciálértékeit tünteti fel, normál hidrogénelektródra vonatkoztatva /1/.



Természetesen ezek az adatok csak a termodinamikailag lehetséges állapotot tükrözik. Az egyes oxidációs lépések tényleges potenciálértékeit elsősorban kinetikai tényezők határozzák meg.

Az elektrooxidáció, más elektrokémiai reakciókhoz hasonlóan az elektróddal érintkező elektrolit határfelületén bekövetkező kémiai változás általános bruttó egyenlete:



A bruttó folyamat több részfolyamatból áll;
ezek közül a főbb lépések:

1. A szerves molekula transzportja az elektródfelülethez
2. A molekula adszorpciója
3. Reakció a felületen
4. A reakciótermék deszorpciója
5. A termék diffúziója az oldattér belsejébe.

Amennyiben az 1. vagy 5. diffúziós lépések határozzák meg a bruttó folyamat sebességét, a reakciósebesség közönséges mechanikai eljárásokkal szabályozható. Lényegesen nagyobb feladat a 2., 3. és 4. lépés és a bruttó reakciósebesség közötti kapcsolat értelmezése.

Az elektrooxidáció szempontjából nem elhanyagolható tényező az elektródfelület minősége, katalitikus jellege sem. Egyre több kutató foglalkozik a fémeknek és nemfémeknek anódos oxidációs folyamatokra gyakorolt katalitikus hatásával /2//3//4/. Az eddigi tapasztalatok azt mutatják, hogy a platinafémek a szerves anyagok oxidációjának legjobb katalizátorai.

2. Az elektrokémiai kinetika főbb vizsgálati módszerei.

Az elektrod-folyamatoknál a reakciósebesség a fém felület-egységen időegység alatt áthaladt töltések számával, azaz az

áramsűrűséggel jellemezhető. Az elektród és az oldat közötti potenciálkülönbség a reakció aktiválási energiáját befolyásolja. A kinetikai vizsgálatok ezért elsősorban az adott rendszerben az áram-feszültség összefüggések megállapítására, valamint ezeknek, a körülmények változása során bekövetkező módosulásának megállapítására irányulnak.

A szerves anyagoknak az elektród felületén történő adszorpciójával kapcsolatos jelenségekre szintúgy az áram-feszültség összefüggések különböző módszerekkel mért eredményeiből vonhatók le következtetések.

2.1. Az áram potenciálfüggésének meghatározása.

A kidolgozott kísérleti módszerekkel a stacionárius és az azt megelőző nemstacionárius állapotok tanulmányozhatók. A stacionárius állapotok vizsgálata során a bruttó folyamat leglassabb, tehát sebességhatározó lépéseiről nyerhetünk adatokat. A módszer előnye, hogy viszonylag egyszerű kísérleti berendezéseket igényel. Mindenképpen hátrányos viszont, hogy nagyon időigényes, mivel stacionárius állapotnak sokszor csak a tetemes idő elteltével kialakuló viszonyok tekinthetők.

A nemstacionárius mérési módszerek a gyorsabb részfolyamatok sajátosságainak megismerését is lehetővé teszik. Ebben az esetben rövid idő alatt aránylag sok információ birtokába juthatunk. A mérések kivitelezése bonyolultabb berende-

zést követel, az eredmények értékeléséhez nagyobb matematikai apparátus szükséges.

A gyakorlatban legtöbbször galvanosztátikus, potenciosztátikus és potenciodinamikus eljárásokat alkalmaznak.

A galvanosztátikus mérések során egy adott, állandó áramerősséget kényszerítünk át az elektródon. Ennek hatására a töltésátlépéssel járó folyamatok konstans bruttó sebességgel játszódnak le. A munkaelektród potenciálja a reakció jellegének megfelelően változik. A mérés az elektród-potenciál időbeni változásának regisztrálásából áll.

A potenciosztátikus eljárásnál a munkaelektródot egy arra alkalmas potenciosztáttal úgy polarizáljuk, hogy annak potenciálja a vizsgálat időtartama alatt ne változzék. Az elektrolízis folyamán mérjük az áramerősség időbeni változását. Mivel az elektródpotenciál értéke nagymértékben befolyásolja az aktiválási energiát, mód van arra, hogy a potenciál-érték alkalmas megválasztásával különböző reakciókat vizsgáljunk ugyanazon rendszeren belül.

A potenciodinamikus vizsgálatok során a munkaelektród potenciálját változtatjuk az idő függvényében. A potenciál-változtatás leggyakrabban időben konstans sebességgel történik, miközben folyamatosan regisztráljuk az áram értékét. Megfelelő potenciálprogram megválasztásával az áramot csak a felületen lévő anyag reakciója szolgáltatja. Ebben az esetben azzal a feltételezéssel kell élnünk, hogy az így nyert adatok ugyanugy alkalmasak a vizsgált folyamatok leírására,

mint a potenciosztatikus módszerrel nyertek.

2.2. A felület boritottságának leírására alkalmas módszerek.

Az elektród felületén adszorbeált anyag mennyiségének mérésére leghasználatosabbak az elektrokémiai és izotópos módszerek.

BOCKRIS és munkatársai /6/ C^{14} atommal jelzett szerves anyagok adszorpcióját mérték izotópos eljárással. Ily módon a boritottság mértékét 10-15 % pontossággal tudták megadni. Általánosabban használtak az elektrokémiai módszerek.

A felületen lévő szerves anyag mennyiségének meghatározása elvileg lehetséges úgy is, hogy mérjük az oxidációjukra, vagy redukciójukra fordított töltést. Pontos eredményt csak akkor várhatunk, ha csupán a felületen lévő anyag lép reakcióba.

Kidolgoztak olyan módszert, amelynek során a szerves anyaggal borított elektródot tiszta segédelektrolittal lemoszák, majd alapoldatban galvanosztátikus oxidációnak vetik alá. /7//8/. A kapott töltésgörbéből következtetnek a felületet borító szerves anyag mennyiségére. Ez a módszer csak akkor alkalmazható, ha alapoldatban elhanyagolható a deszorpció sebessége.

Kényelmesebb a munkamenet és pontosabbak az eredmények, ha az oxidációhoz gyors töltésimpulzust használnak /9/. Az impulzus sebességét és időtartamát úgy kell megválasztani, hogy az oldatban lévő szerves anyag ne tudjon az elektród

felületéhez diffundálni, és ott a reakcióban résztvenni. Így elérhető, hogy csak a felületen lévő anyaghoz rendelkezhető töltésátmenetet mérjük.

Az a tény, hogy a szerves anyagok adszorpciója és deszorpciója viszonylag lassu folyamat, míg a hidrogén nagyon gyors adszorpciót szenved, felhasználható a boritottság meghatározására. Ennek, során az elektród szerves anyagtól mentes szabad felületére katódos polarizációval atomos hidrogént választanak le /10/.

Ha a hidrogénleválasztás sebessége elég nagy, akkor az a szerves anyaggal nem lép kölcsönhatásba, és a felhasznált töltés értéke az adott pillanatban szabad felület függvénye.

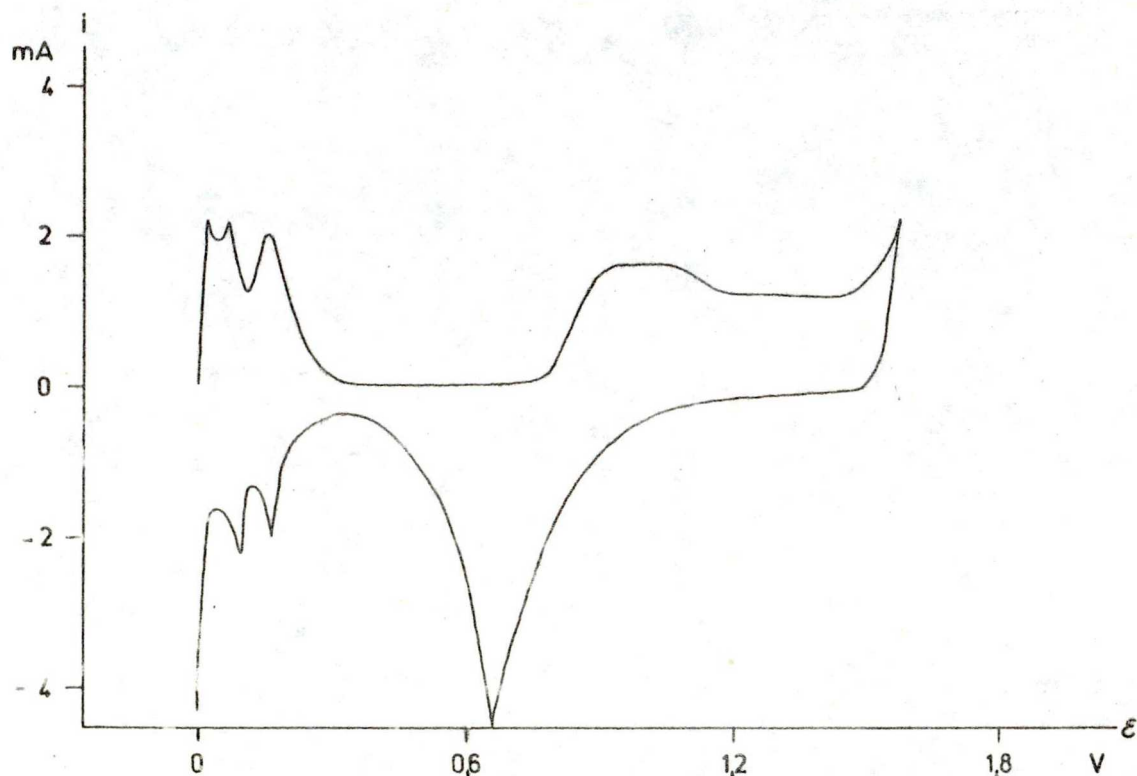
Tekintettel arra, hogy szerves anyagtól mentes alapoldatban a felületen szerves adszorbeátum nincs, könnyen belátható, hogy az alapoldatban (Q_H^o) és a szerves anyag jelenlétében (Q_H) a hidrogén leválasztására felhasznált töltésértékekből a felület boritottsága (θ) kiszámítható:

$$\theta = \frac{Q_H^o - Q_H}{Q_H^o}$$

3. A platina elektrokémiai tulajdonságai.

Mivel méréseinket sima platinaelektróddal végeztük, ezért az alábbiakban összefoglaljuk a platina legfőbb elektrokémiai sajátosságait.

Az 1. ábrán a platina potenciodinamikus áram-potenciál görbéje látható, amelyről leolvasható, hogy az anódos potenciáltartomány egyes szakaszán milyen a fémfelület állapota [11/].



1. ábra: a platina potenciodinamikus áram-potenciál diagramja

Az elektrolit 1N H_2SO_4 , a potenciálváltozás sebessége 1 Vsec^{-1} . A diagramot tekintve a következő megállapításokat tehetjük: Anódos irányban változtatva az elektródpotenciált 0-380 mV intervallumban a felületen adszorbeált hidrogén oxidációja történik. Ebben a tartományban a potenciálértéktől függően több-kevesebb hidrogén található a fémfelületen. Ezt a te-

rületet hidrogénterületnek nevezzük. 380-800 mV potenciál-
értékek között a platina felületén sem hidrogén, sem oxigén
nem található, ez az ugynevezett kettősréteg tartomány. A
felületi oxid képződése 800 mV -on indul meg és az oxigén
fejlődés potenciáljáig tart. A felületen lévő oxid összeté-
tele függ a potenciál értékétől. A platina-oxigén arányára
vonatkozó vizsgálatok a mult századra visszanyulnak, de egy-
séges álláspont a mai napig nem alakult ki, /12//13//14/
/15/. Az elektród felületén képződő anyag lehet változó ösz-
szetételű kemisorbeált réteg is. A potenciált katódos érté-
kek felé változtatva 700 mV -on történik legnagyobb áram-
erősséggel az oxidfilm redukciója. Ennél kisebb potenciál-
értékeken a kettősréteg tartománya után, a hidrogénionok re-
dukciója és a hidrogén adszorpciója következik be.

Az oxidációs reakcióban feltehetően szerepet játszik az
ugynevezett vizkiszülési lépés /16//17/ :



aminek eredményeképpen a platina felületén már 800 mV a-
latt is adszorbeált -OH gyök található. Spektroszkópikus
vizsgálatokkal az -OH gyök jelenlétét, illetve szerepét az
oxidációs reakciókban sikerült is bizonyítani /18/.

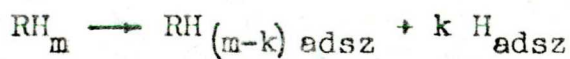
A platina különböző rácssíkjaiban nem azonos az atomok
száma, következésképpen a különböző síkokra leválasztható
hidrogén mennyisége sem /19/. A polikristályos platina 1 cm²

felületére leválasztható hidrogén 210/4C töltésátmenetet igényel. Ennek az adatnak felhasználásával kiszámítható a platinaelektród reális felülete.

4. Alkoholok és származékaik elektrokémiai oxidációja.

Az alkoholok anódos oxidációjának sajátásaival először PAVELA foglalkozott /7/. Jelentős mennyiségű kísérleti adat gyűlt össze, amely a homológ sor első tagjának, a metanolnak elektrokémiai oxidációjára vonatkozik. Kezdetben olyan egyszerű reakciómechanizmust tétéleztek fel, amelynek terméke széndioxid. A későbbi vizsgálatok azonban rámutattak, hogy a reakció az elképzelttől sokkal összetettebb, és a végtermék kialakulását nagymértékben meghatározza az adszorbeált anyag jellege.

Már MÜLLER feltételezte, hogy a szerves anyagok platinán és palládiumon történő adszorpciója során részleges dehidrogéneződéssel kell számolni. A disszociatív adszorpció általános egyenlete a következő formában adható meg:



BAGOTZKY és munkatársai közvetlen kísérlettel bizonyították szerves molekula adszorpciója során keletkező atomos hidrogén létezését /20/. Egy elektrolizáló cellát palládium-membrán elektróddal két részre osztottak, a cellába ln kénsavat töltöttek. Két potenciosztát segítségével az e-

lektród potenciálját 0,5- illetve 0,6 V -ra állították be, és a cella egyik részébe metanolt vezettek. Az alkohol oxidációjának áramát mérték. Kis idő múlva a cella másik felében is anódos áramot tapasztaltak. Ezt az áramot a szerves molekuláról leszakadó, a palládium-membránon átdiffundáló hidrogén atomok ionizációjának tulajdonították. A kísérletet hangyasavval is elvégezték.

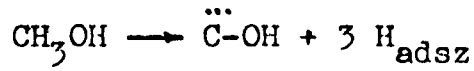
A metanol adszorpciója során keletkező hidrogén mennyiségét PODLOVCSENKO vizsgálta /21/. Az elektród felületén adszorbeált szerves vegyület és a hidrogén galvanosztatisztikus oxidációjának töltésgörbájéből becsülte meg a hidrogén mennyiségét. Feltételezte, hogy a metanol molekulából három hidrogén és egy HCO csoport keletkezik, valamint az alkohol széndioxiddá történő teljes oxidációja hat-, a HCO csoport teljes oxidációja pedig három elektronátmenetet igényel. A szerves gyök strukturája lehet H-C-O, vagy C-OH.

Nincs egyöntetű állásfoglalás, amely eldöntené a felületen található adszorpciós termék jellegét. BIEGLER úgy vélte, hogy az elektród felületén lévő anyag CO /22/. Megmérte a metanol adszorpciója során átlépő töltést, majd lemosta az elektródot és potenciodynamikus módszerrel meghatározta az adszorbeált anyag oxidációjára fordított töltésmennyiséget. Mivel számítása szerint minden adszorbeált részecske oxidációja két elektronátmenetet igényelt, a felületet CO -val borítottak tételezte fel. Állítását azzal igyekezett erősíteni, hogy a széndioxid redukciója során a felületen adszor-

beált CO potenciodynamikus diagramja jól egyezik a metanol hasonló diagramjával. SIDHESWARAN és munkatársai platinázott platinaelektrodon, savas közegben vizsgálták különböző szerves anyagok adszorpcióját / 23 /. Kénsav oldatban a formaldehid adszorpcióját vizsgálva feltételezték, hogy a boritottság a CO adszorpciójából ered, sósavban azonban 75 % HCO⁻ -t és 25 % CO⁻ -t mértek a felületen. A klorid ion effektusát metanol adszorpciójánál is megfigyelték. Analógiát állapítottak meg a metanol, a formaldehid, a hangyasav és a redukált széndioxid anódos oxidációjának paramétereit között. Adszorbeált köztiterméként túlnyomórészt HCO⁻ és CO gyökök jelenlétét tételezték fe. Más kutatók hasonló véleményen vannak, bár nem zárják ki azt a lehetőséget, hogy magasabb potenciálértékeken a sav mint COOH gyök szenved adszorpciót /24/.

SOBKOWSKI izotóptechnikával végzett kísérleti eredményeképpen azt a következtetést szűrte le, hogy a metanol adszorpciójának mechanizmusa változik az elektródpotenciál függvényében /25/. Mások nagyobb szénatomszámú szerves savak vizsgálata során hasonló jelenséget tapasztaltak /26//27/.

BAGOTZKY és munkatársai a metanol adszorpcióját reverzibilis folyamatként kezelték /28/. A deszorpció sebességét arányosnak találták az idő logaritmusával. Ugyanezen szerzők az oxidáció sebességmeghatározó lépésének az adszorpciót tartják /29/. Feltételezésük szerint a felületen három ponton kötődő $\ddot{O}H$ csoport alakul ki:



Az adszorbeált hidrogén ezt követő oxidációja gyors folyamat:



Az áram nagysága az adszorpciósebességgel arányos:

$$i = k V_{\text{adsz}} = k \frac{d\theta}{dt}$$

Az adszorpció sebessége exponenciálisan csökken a felület borítottságával:

$$i = k \frac{d\theta}{dt} = k'c \exp(-\alpha f\theta)$$

ahol c a szerves anyag koncentrációja az oldatban; $\alpha \sim 0,5$;
 f a platinafelület inhomogenitási faktora. Ebből meghatározva a borítottságot:

$$\theta = \text{konst.} + \frac{1}{\alpha f} \cdot \ln t$$

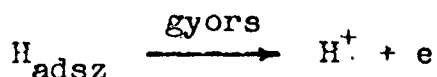
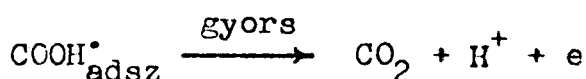
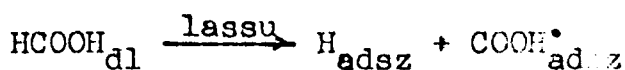
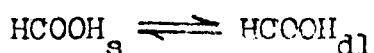
ezt visszahelyettesítve:

$$i = \text{konst.} \cdot \frac{1}{t}$$

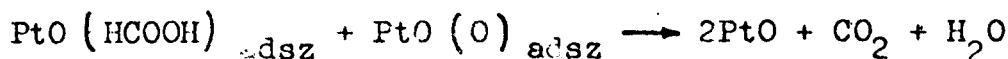
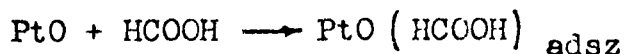
$$\ln i = \text{konst}' - \ln t$$

Kísérleti adataik a fenti egyenlettel nem minden vonatkozásban mutattak egyezést. Az eltérést azzal magyarázták, hogy a felületen adszorbeált szerves vegyület részben továbboxidálódott.

BRUMMER a hangyasavat vizsgálva úgy találta, hogy 0,35- és 0,45 V között annak adszorpciója leírható a Langmuir izotermával, de 0,5 V -nál ez már nem alkalmazható [30]. Adott borítottságnál a felület aktivitásának csökkenését figyelte meg a potenciál növekedésével. A hangyasav oxidációjára a következő mechanizmust javasolta:



Más szerzők szerint feltételezhető, hogy a hangyasav oxidációja során a szerves anyag és a felületi oxid között reakció játszódik le [31]:



Többen vizsgálták a szerves anyagok anódos oxidációját a

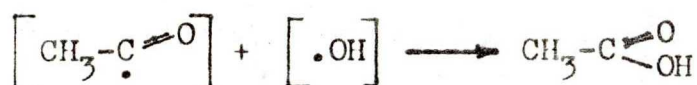
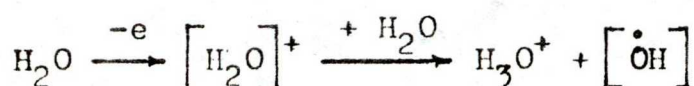
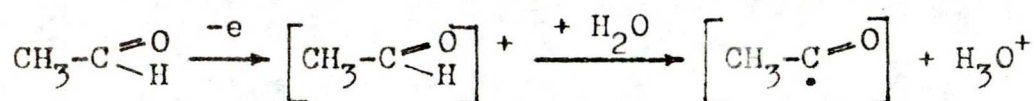
nyitott áramköri potenciál változásának tanulmányozásával. Potenciosztatikus módszerrel anódosan polarizálva az elektródot, majd megszakítva az áramkört, a nyitott áramköri potenciál a jelenlévő szerves anyag oxidációjának jellegétől függően változik. Ennél a módszernél azonban figyelembe kell venni, hogy a vizsgált folyamatok nemstacionárius körülmények között játszódnak le.

Előzőleg nagy potenciál értékre polarizált elektród nyitott áramköri potenciálja különböző alkoholok hatására csökken, majd 150- 200 mV-os minimumon keresztül növekszik. Metanolnál ilyen növekedési szakaszt nem találtak. Az elektród-potenciál minimumon keresztül való változását két, egymással szemben ható reakcióval magyarázták.

BURKE a metanol, a hangyasav és a hidrogén anódos oxidációját vizsgálta ezzel a technikával./32/. Sima platinaelektrodot 1,6 V potenciál beállításával öt percig polarizált. A képződött oxidot galvanosztatikusan mérte. Megállapította, hogy a metanol reakciója kezdetben gyors, majd lassul, és 40 %-os boritottságnál ismét felgyorsul. A hangyasav hatásosabban redukálja a felületi oxidot, mint a metanol. Feltételezte, hogy a szerves anyagok reakciójának kinetikája változik a folyamat előrehaladtával.

SLYGIN nagyméretű platinázott platinaelektrodon vizsgálta az alkoholok és aldehidek oxidációjának sajátosságait árammentes állapotban /33/ /34//35/. Mérései szerint a potenciál megváltozása már akkor bekövetkezett, amikor még nem volt a

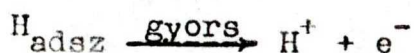
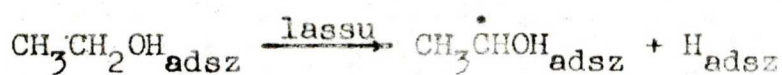
felületen szerves anyag. Ebből arra következtetett, hogy elektroncsere van a felület és a szerves molekula között, de a töltésátvitel nem kapcsolódik adszorpcióhoz. A reakciót elektron-gyök mechanizmussal **értelmezte**. Így az acetaldehid oxidációja ecetsavvá:



A semleges szerves molekula - anélkül, hogy adszorpciót szenvedne - elektront ad a fémnek, majd protonvesztéssel gyökké alakul. A vízből kialakuló hidroxilgyök és a szerves gyök reakciójával képződik az ecetsav. Megítélése szerint hasonló mechanizmus szerint oxidálódik az etanol és a propanol is.

Más kísérletek arra mutatnak, hogy az oxidáció adszorpcióhoz kötött. FRUMKIN és munkatársai a nyitott áramköri potenciál lecsökkenése után tiszta alapoldatba helyezve az elektrodát, olyan galvanosztatisztikus töltésgörbét kaptak, amelyből az adszorbeált szerves anyag jelenlétére következtettek /36/. A 150-200 mV -os potenciálminimumért a hidrogén redox rendszert tették felelőssé, és ebből arra következtettek, hogy a

platina és a szerves anyag kölcsönhatásakor hidrogén is keletkezik. Feltételezésük szerint a hidrogén disszociatív adszorpció során keletkezik, amit gyors hidrogén-ionizációs lépés követ:

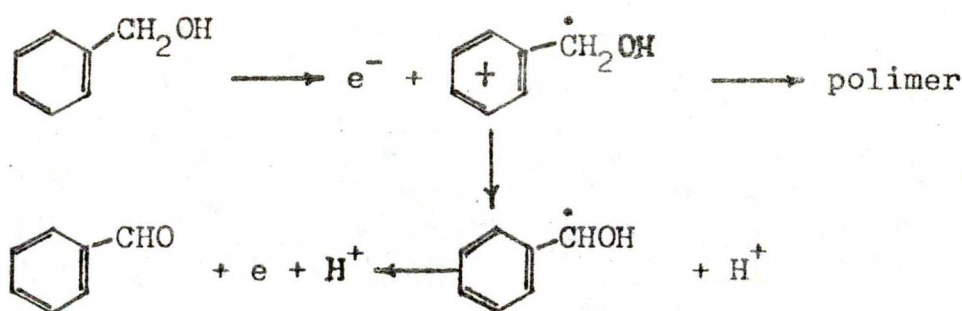


A nyitott-áramkörü potenciál minimum utáni növekedését PODLOVCSENKO próbálta magyarázni /37/. Méréseit savas közegben nagy felületű platinázott platinaelektrodon végezte. A nyugalmi potenciál beállta után azt vizsgálta, hogy a felületen található anyag hidrogénezésével milyen termékhez jut. Propanolból 70 % propán, emellett etán, és kevés etilén keletkezett, butanolból 76 % bután, 23 % propán, kevés etán, etilén és metán alakult ki. Ebből arra következtetett, hogy legkönnyebben a C-O, kevésbé a C₂-C₁, legkevésbé a többi C-C kötés szakadásával kell számolni. A folyamat lejátszódásához az is szükséges, hogy a megfelelő kötést biztosító atomok az elektroód egy-egy aktiv centrumához rendelhetők legyenek. Figyelmet kell tehát fordítani a molekulák orientációjára is. Arra a következtetésre jutott, hogy árammentes állapotban a szerves anyag adszorpciója során a dehidrogéneződés mellett szén-szén kötés szakadása és egyéb redox reakciók lejátszódása is lehetséges. A potenciál lassu növekedéséért ezeket

a folyamatokat tette felelőssé.

A több szénatomszámú alkoholok és oxidációs származékaik adszorpciója során kialakuló termékek milyenségéről változatos elképzelések születtek. Az etanol radiolízisére vonatkozó adatok /38/ alapján FRUMKIN valószínűbbnek találta, hogy az elektród felületén $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ gyökök keletkeznek, mint $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ gyökök. KAZAINOV izotópadszorpciós vizsgálataiból arra következtetett, hogy platina felületén $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ gyökök mellett $\text{HCO}^\bullet$ gyök is keletkezik /39/. Ez utóbbi oxidációjából származtatja a széndioxidot, míg az előző gyök oxidációjának eredménye véleménye szerint ecetsav.

BROWN és munkatársai a benzilalkohol oxidációját az alábbi módon értelmezik /40/:



Látható, hogy a hidrogén leszakadását nem az oxigén mellől, hanem a szénatomról tételezik fel.

A primer alkoholok elektrooxidációja összetett folyamat, ezért feltehetőleg többféle reakciótermékkel kell számolnunk. A metanol oxidációjának során, stacionárius állapotban a széndioxid mellett formaldehid és hangyasav is képződik /40/ /41/. A széndioxid termelés hatásfoka nagymértékben

függ az elektrolízis körülményeitől, a szerves anyag koncentrációjától, az elektród potenciáljától.

Az etanol elektrolízisének eredményeként keletkező reakciótermékek mennyiségét gázkromatográfiás analízissel határozták meg /42/. Az elektród potenciálját 0,75 V -ra állítva be több acetuldehidet, és kevesebb ecetsavat találtak. Más mérések ugyanakkor arra utalnak, hogy hosszabb idejű elektrolízisnél több ecetsav és kevesebb aldehid keletkezik.

NOVÁK és CSÁTI a n-propanol oxidációjának termékanalízist végezték el /43/. Az oxidáció fő termékeként propionaldehidet azonosítottak. 600 mV fölötti potenciáltartományban jelentős mennyiségű karbonsav is kimutatható volt. A két termék aránya az elektród fordulatszámával változott. Álló elektródnál több, forgó elektródnál kevesebb karbonsavat tudtak kimutatni. Az aldehid mennyisége fordítva változott. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a karbonsav, az első oxidációs lépés során keletkezett aldehid újraadszorpciója után keletkezik. A közvetlen alkoholból keletkező sav mennyisége, megítélésük szerint elenyésző.

CONWAY és munkatársai vizsgálták az etilén és a formaldehid oxidációját galvanosztatikus és potenciosztatikus polarizációval /44/. Azt találták, hogy galvanosztatikus polarizáció során előálló feszültség-oszcilláció az elektród felületén lejátszódó diffúziós, és elektronátlépési részfolyamatokkal áll összefüggésben. Az oszcilláció magyarázatánál lényeges szerepet tulajdonotanak annak, hogy a felület oxi-

dokkal való boritottsága időben periódikusan változik.

Elméletük kifejtése során modellt állítanak fel és erre matematikai összefüggéseket vezetnek le, amellyel, a paraméterek megfelelő megválasztása esetén a feszültség kísérletileg talált időbeni változása formálisan leírható.

CÉLKITÜZÉSEK

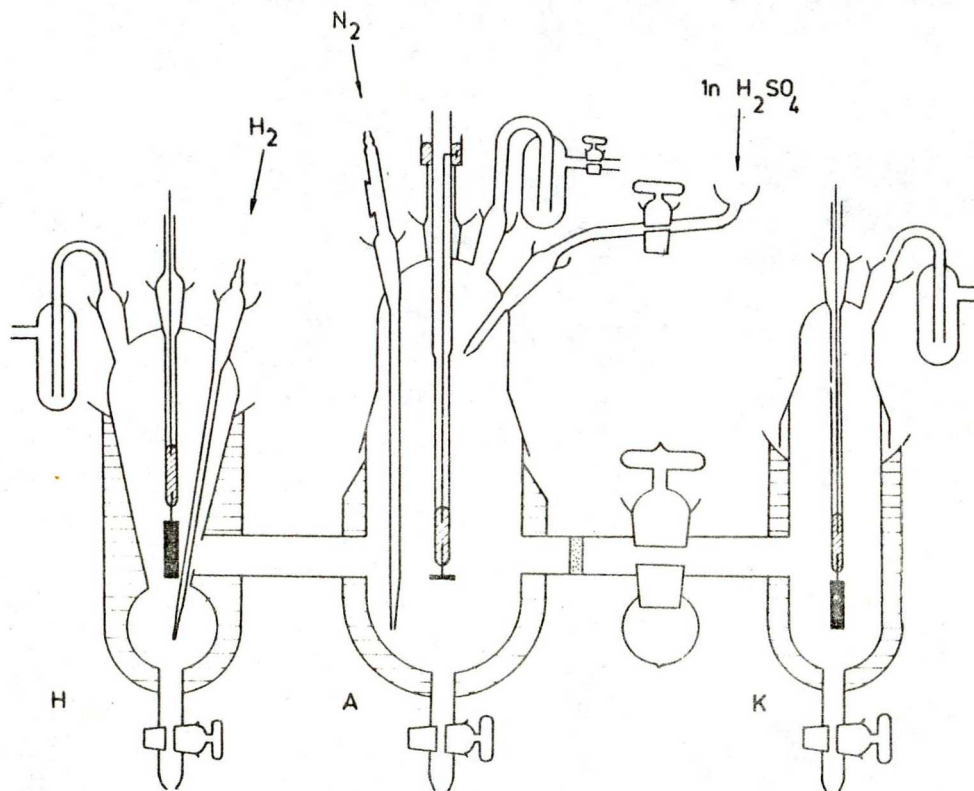
Az irodalom áttanulmányozása után a csoport korábbi munkájának figyelembevételével munkánk céljául tűztük ki:

1. megvizsgáljuk az etilalkohol és az acetaldehid elektrooxidációja során a kinetikai paraméterek változását,
2. meghatározzuk az elektród felületén adszorbeált anyag és az oxidáció közötti összefüggéseket,
3. megvizsgáljuk az elektród fordulatszámának és az adszorpciónak viszonyát etilalkohol oldatában,
4. meghatározzuk az oxidatív deszorpció jellemző vonásait etilalkohol és acetaldehid oldatában,
5. megkíséreljük a katalizátor felület és az etilalkohol illetve az acetaldehid kölcsönhatásának kezdeti idején bekövetkező történések leírását,
6. meghatározzuk a metanol, formaldehid és hangyásav galvanosztatisz oxidációjakor tapasztalható potenciál-oscilláció során bekövetkező boritottságváltozásokat.

II. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK

1. Mérőcella.

Méréseinket a 2. ábrán látható, talpazatra erősített, üvegből készült cellában végeztük.



2. ábra: mérőcella

H: hidrogénelektrod

A: anód

K: katód

A cella csatlakozásai csiszolatosak voltak, amelyek tömítését folyadékzár biztosította. Leürítését, illetve tisztítását legalacsonyabb pontjain elhelyezett csapok tették lehetővé. A nagy felületeket temperáló köpennyel láttuk el. A cella három részből áll: anódtér, katódtér és a hidrogénelektrod tere.

Az anódteret a katód felől egy szinterüveg lap és egy csap, a másik oldalról pedig a csapként elforgatható hidrogénelektród határolja. A harang formájú fedálhoz csatlakozik a munkaelektród, az elektrolit bevezető cső, a nitrogénbevezető cső és egy gázmosó. A munkaelektrodot polírozott keverőszárra építettük fel. Méréseink alatt mindvégig ugyanazt a korong alakú, sima platinaelektrodot használtuk. Ennek geometriai felülete $0,8 \text{ cm}^2$ volt. Érdességi faktora méréseink alapján 6,2 -nek adódott. Az elektromos kontaktust higany, illetve az üvegcsőbe forrasztott platina szál biztosította. Az elektrodszárat flexibilis tengely közbeiktatásával, szabályozható fordulatszámú elektromotorral forgattuk meg.

Az elektrolit bevezetésére szolgáló cső gömbcsiszolattal illeszkedik a viztisztító berendezéshez. A nitrogénbevezető oldalán kiképzett nyílást műanyag sapkával zártuk le. Azon keresztül adagoltuk be injekciós tűvel a vizsgált szerves anyagot.

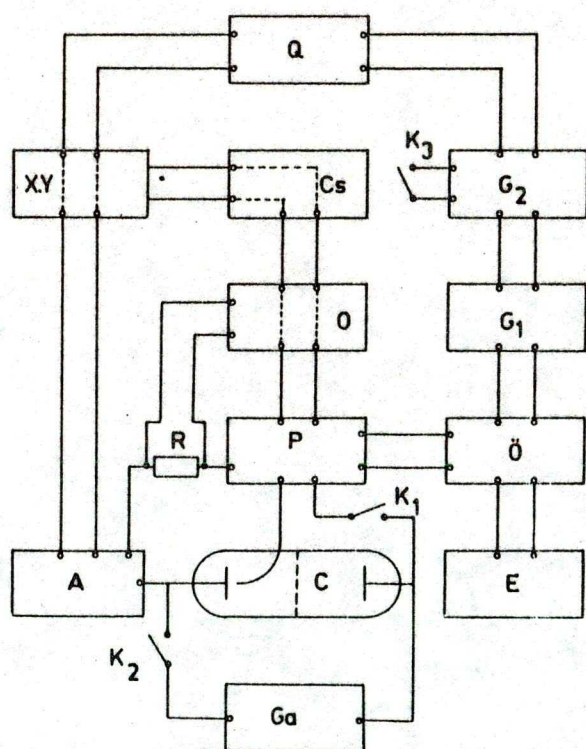
A gázmosót nagy tisztaságú desztillált vízzel töltöttük meg. A gázmosó elvezető csővét csappal láttuk el, így lehetővé vált a nitrogénezés során szükséges csekély túlnyomás biztosítása.

A katódtérben $1,8 \text{ cm}^2$ geometriai felületű platinázott platina szolgált ellenelektrodként. Összehasonlító elektrodként hidrogénelektrodot használtunk. A platinázott platinaelektrodot egy nagyméretű, alkalmasan kiképzett csiszolt

csap belsejében helyeztük el. A hidrogén bevezetésére szolgáló kapilláris a referenstér aljáig ért le. Ennek kialakítása során ügyeltünk arra, hogy a hidrogén áramlása folyamatosan, és kellően diszpergált buborékok alakjában történjen. A munkaelektród és a hidrogénelektród elektromos kapcsolatát az elzárt csiszolat falai között kialakuló elektrolit réteg biztosította.

2. Elektromos készülékek.

Az elektromos készülékeket a 3. és 4. ábrán látható kapcsolási rajz szerint állítottuk össze.



3. ábra: Kapcsolási vázlat 1 sec -nál hosszabb mérésekhez. Jelölések: C mérőcella, P potenciosztát, Ga galvanosztát, Cs csővoltmérő, A árammérő, R nagy pontosságú ellenállás, O oszcilloszkóp, XY XY író, Q coulombmérő.

Ö összegző áramkör, E elektródelőkészítő, G_1 impulzusgenerátor, G_2 indító-vezérlő generátor, $K_1K_2K_3$ kapcsolók.

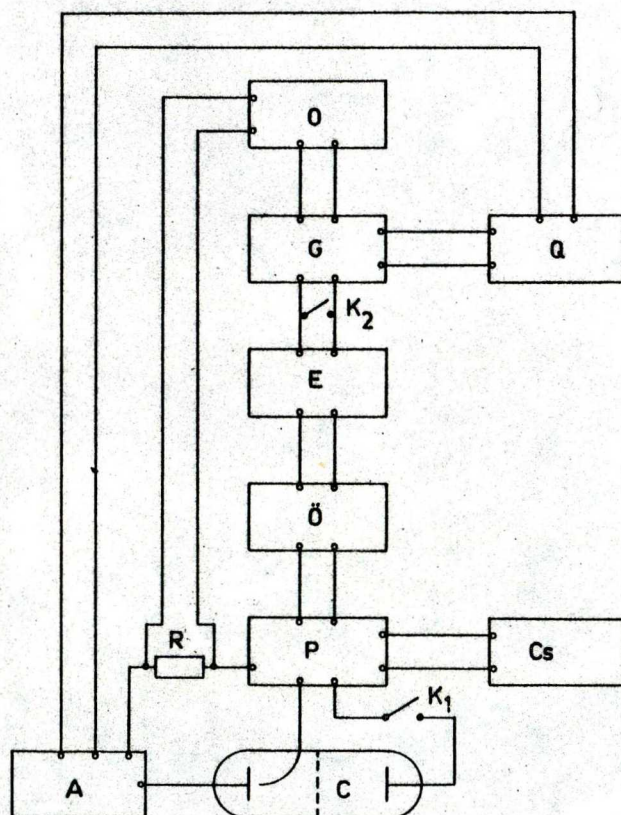
A potenciosztátot az összegző áramkörön keresztül csatlakoztatott vezérlő egységgel működtettük. A beépített műcella lehetővé tette a kísérleti paraméterek előzetes beállítását anélkül, hogy a mérőcellát polarizáltuk volna. Az elektródpotenciált a potenciosztáthoz kapcsolt csővoltage-mérővel OP 204/1, szükség esetén a Bryans típusú X-Y íróval illetve az Orion EMG TR-4103 típusú oszcilloszkóppal mértük. A munkaelektrod áramkörébe iktatott 1Ω -os ellenállás két oldalán, valamint az árammérő két kimenetén lévő potenciálkülönbséget a rekorderre és az oszcilloszkópra kapcsolva regisztráltuk az elektrolízis áramát. Mind a rekorder, mind az oszcilloszkóp alkalmas volt áram-idő és áram-potenciál görbék felvételére. Az összegző áramkör a hozzá kapcsolt Orion EMG 1117/1 gyártmányú impulzusgenerátor V nagyságrendű feszültségeit azzal arányos mV nagyságúakká alakította át, és lehetővé tette a potenciosztát, az elektródelőkészítő egység és a generátor gerjedésmentes összekapcsolását. Az előkészítőegységen négy potenciálszintet lehetett beállítani.

A K_1, K_2 kapcsoló kikapcsolt helyzetében a nyitott áramköri potenciál mérése vált lehetővé.

Potenciosztatikus mérések alatt a K_1 kapcsoló zárt, a K_2 pedig pedig nyitott állásban volt. A rekorder áram-

-idő görbéket regisztrált. A 3.ábra szerinti összeállítással a hosszabb idejű elektroliziseket végeztük.

A 4.ábrán látható összeállítás kizárólag az 1 sec -nál rövidebb potenciosztatikus mérések kivitelezésére szolgált.



4.ábra. Kapcsolási vázlat 1 sec -nál rövidebb mérésekhez. Jelölések: C mérőcella, P potenciosztát, Cs csővoltmérő, A árammérő, Ö összesítő, E elektródelőkészítő, G indító-vezérlő generátor, O oszcilloszkóp, Q coulombméter

Az áram egy sec -nál rövidebb idők alatt bekövetkező változását az oszcilloszkóp ernyőjén megjelenő kép lefényképezésével, és a coulombméter segítségével regisztráltuk.

Galvanosztátikus vizsgálatok során az elektródfelület megtisztításáig a potenciosztátot és a galvanosztátot is be-

iktattuk az áramkörbe. A potenciosztát nagy áramkapacitása túlkompenzálta a galvanosztát maximálisan néhány mA áramát, és biztosította az elektród megtisztításához megkívánt potenciálértékeket. A tényleges galvanosztatikus polarizáció alatt K_1 kapcsolóval kikapcsoltuk a potenciosztátot az áramkörből.

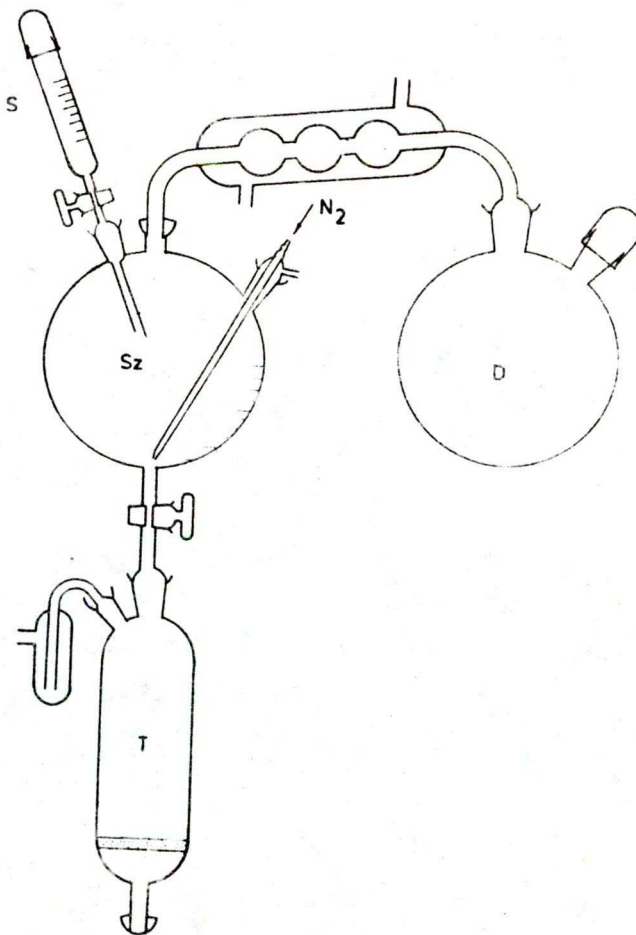
Az elektródfelület boritottságát a katódos potenciodinamikus impulzus alatt mért töltésértékekből határoztuk meg. Az impulzusgenerátort és a coulombmért egy TNG 2004 típusu generátorral végeztük. Ezáltal megoldható volt, hogy a coulombméter csak a hidrogénfejlődés kezdetéig átlépő töltéseket összegezze. Az egy másodpercnél kisebb adszorpciós időket a vezérlőgenerátoron állítottuk be, az ennél hosszabbakat kézi stopperórával mértük. A galvanosztatikus és potenciodinamikus mérések között úgy képeztünk átmenetet, hogy a K_1 és K_3 kapcsolót egy többpólusú kapcsolóval helyettesítettük. Így a potenciosztát közbeiktatásának pillanatában indult a hidrogénleválasztó, nagysebességű potenciálprogram is.

3. Segédberendezések.

A mérési adatok reprodukálhatósága érdekében különös gondot kellett fordítanunk a mérőcellába kerülő anyagok tisztaságára, oxigénmentességére.

Tapasztalatunk szerint ilyen szennyezések az oldószerként használt vízből kerülhetnek be legnagyobb mennyiségben.

Ezért a Simax készüléken kétszeresen desztillált vizet a felhasználás előtt ismét desztilláltuk lugos KMnO_4 -ról, majd H_2SO_4 -ról. Az így nyert vizet az 5. ábrán vázolt berendezés desztilláló lombikjába öntöttük. A lombikban lévő granulált aktív szénről nagytisztaságú nitrogén átbuborékolgatása közben, kalibrált szedőbe desztilláltuk. Ebbe kénsavat csepegtetve $\ln \text{H}_2\text{SO}_4$ oldatot készítettünk, majd a kész alapoldatot a tárolóba teljesen oxigénmentesítettük. A tárolóedény gömbcsiszolata a cella oldatbavezető csövéhez illeszkedett.



5. ábra: Víz tisztító berendezés.

Jelölések: D desztilláló lombik, Sz szedő, S savtároló
tölcsér, T tároló

Igy biztosítani tudtuk, az alapoldat cellába való juttatását anélkül, hogy az a külső atmoszférával érintkezett volna.

A szerves anyagok oxigénmentesítése egy csiszolt dugóval ellátott gázmosóban történt. Ezekből a szükséges mennyiséget Sicoflex injekciós tűvel adagoltuk a cellába.

A referens elektród működéséhez szükséges hidrogént 30%-os kénsavból elektrolizissal állítottuk elő. A gázt a cellába gázmosón és horzsakő oszlopon keresztül vezettük be.

Az üvegeszközök tisztításához fuvókával ellátott gőzfejlesztő lombikot szereltünk össze.

A felhasznált vegyszerek analitikai tisztaságu Reanal, Merck, BDH, Analar és Lachema készítmények voltak.

III. KISÉRLETEK KIVITELEZÉSE

1. Az elektrolit előkészítése.

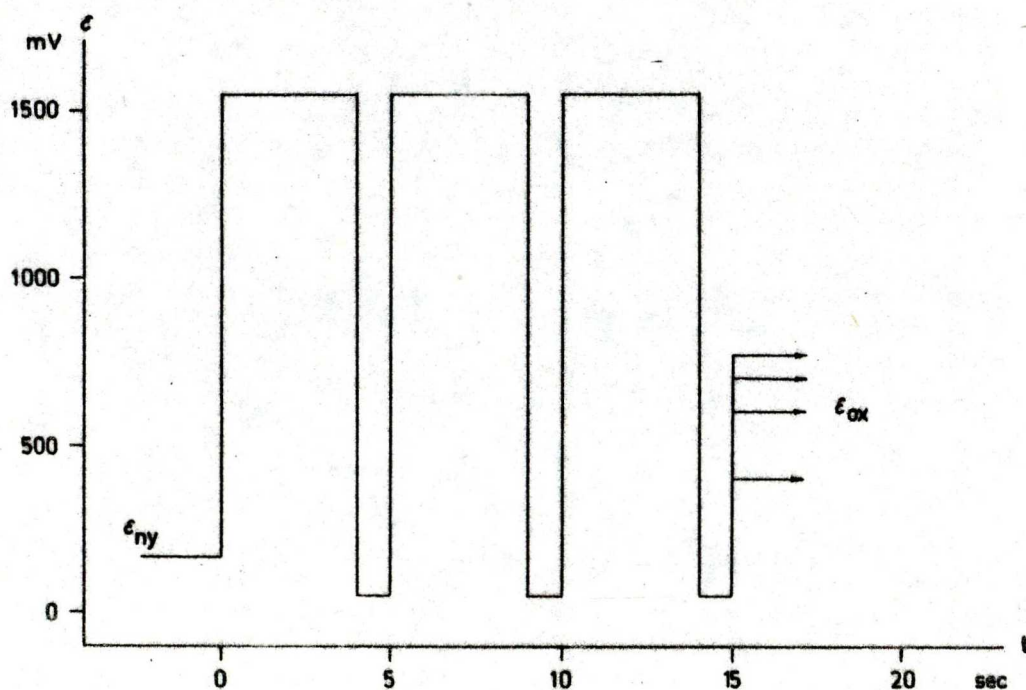
A gondosan kitisztított elektrolizáló cella mindhárom részét 5-6 percen keresztül erős nitrogénárammal öblítettük át. Ezután az anódtérbe, onnan pedig a hidrogénelektród és az ellenelektród terébe engedték az oxigénmentes alapelektrolitot. A referens elektród hidrogénnel való telítődése után / kb. 30 perc / az alapoldat tisztaságát a nyitott áramköri potenciál mérésével ellenőriztük, majd a nitrogénárammal az anódtérbe juttattuk a vizsgálni kívánt oxigénmentes szerves anyagot.

2. Az elektród előkészítése.

A munkaelektrodot 0-, 500-, 1000-, 1500 ford. per⁻¹ sebességgel forgattuk. A fordulatszámot műszerrel ellenőriztük. A pörgetéssel kiküszöböltük a diffúzió sebesség - meghatározó szerepét, és a reakciótermék elektród körüli felhalmozódását.

A reprodukálható körülmények érdekében az elektródot minden egyes mérési pont felvétele előtt GILMAN által kidolgozott tisztítási eljárásnak vetettük alá /45/. Az áramkört egy percre megszakítottuk, majd azt ismét zárva, felváltva, egymást követően 1550 - és 50 mV-ra kapcsoltuk az elektródpotenciált. A polarizáció ideje 1550 mV-on 4 sec, 50 mV-on 1 sec volt. Az utolsó 50 mV-ról a mérés potenciálértékére, vagy pedig galvanosztatikus konstans áramra kap-

csoltuk át. Az elektródtisztítás potenciál - idő programját szemlélteti a 6. ábra.



6. ábra: Az elektródtisztítás potenciálprogramja.

Az elektród felületén lévő szerves anyagok 1550 mV-on feltehetően leoxidálódnak a felületről, a kialakuló oxidréteg pedig 50 mV-on gyorsan redukálódik.

3. Potenciosztatikus mérések.

Elektrodtisztítás után a vizsgált potenciálra / 400-, 600-, 700-, 770 mV / kapcsolva az elektródot az 1 sec-nál hosszabb elektrolizisek idejét stopperórával mértük. Az áramot 1-, 3-, 5-, 10-, 30-, 50-, 100-, 300-, 500-, és 1000 sec után mértük, és potenciodynamikus impulzussal meghatároztuk az elektródfelület boritottságát. Az áramértékek mindenkor a teljes elektródfelületre vonatkoznak. Az 1 sec-nál kisebb időknél az áram - potenciál görbét oszcilloszkópon regisztráltuk. A reakció töltésszükségletét 5 msec-től 40 msec-ig 5 msec-onként, majd ezután 50-, 70-, 100-, 200-, 300-, 500-, 700-, és 1000 msec elteltével mértük.

4. Galvanosztatikus mérések.

Galvanosztatikus módszerrel a potenciáloszcilláció jelenségét tanulmányoztuk. Az elektród előkészítése a már ismertetett módon történt. Viszonylag kis áramerősséggel történő méréseknél / 0.2 - 2 mA / a vizsgált jelenség potenciál - idő diagramjait X - Y íróval regisztráltuk. Amikor az elektródpotenciál az általunk kívánt értéket elérte, előre beállított paraméterű katódos potenciodynamikus impulzusra kapcsolunk át, és meghatároztuk az elektród felületének boritottságát.

5. Potenciodynamikus mérések.

Az elektród borítottságát a szerves anyagtól mentes és a szerves anyag által befedett felület aránya adja meg. A szabad felületrész nagyságát a rá leválasztható hidrogén mennyiségéből határoztuk meg. A hidrogén leválasztásához célszerű gyors potenciodynamikus impulzust használni. Ilyen körülmények között egy platina atomhoz egy hidrogén atom rendelhető, és kiküszöbölhető a hidrogén és a szerves adszorbeátum kölcsönhatása. Ha a potenciálváltozás sebessége elég nagy, akkor a felület hidrogénnel való borítása során átlépő töltésérték független az impulzus sebességétől. Tapasztalataink alapján ezt a feltételt már 1 Vsec^{-1} sebességű impulzus kielégíti. Méréseinket 20 Vsec^{-1} jelsebességgel végeztük. Ilyen sebességű impulzus mellett a hidrogéngáz fejlődése -120 mV/-on indul meg. Ezért a coulombmértet úgy vezéreltük, hogy csak azt a töltést mérje, amely $400 - /-120/\text{mV}$ potenciáltartományban szükséges a hidrogén leválasztásához.

Az alapadatban mért töltésértékből a kettősréteg feltöltésére szükséges töltésértéket ki kellett vonni. Számításaink szerint ez az érték $50 \mu\text{C}$ -nak adódott. Szerves anyag jelenlétében a kettős réteg kapacitása elhanyagolható mértékű, korrekciót nem alkalmaztunk. Az elektród borítottságát a

$$\theta = \frac{Q_H^0 - Q_K^0 - Q_H^{sz}}{Q_H^0 - Q_K^0}$$

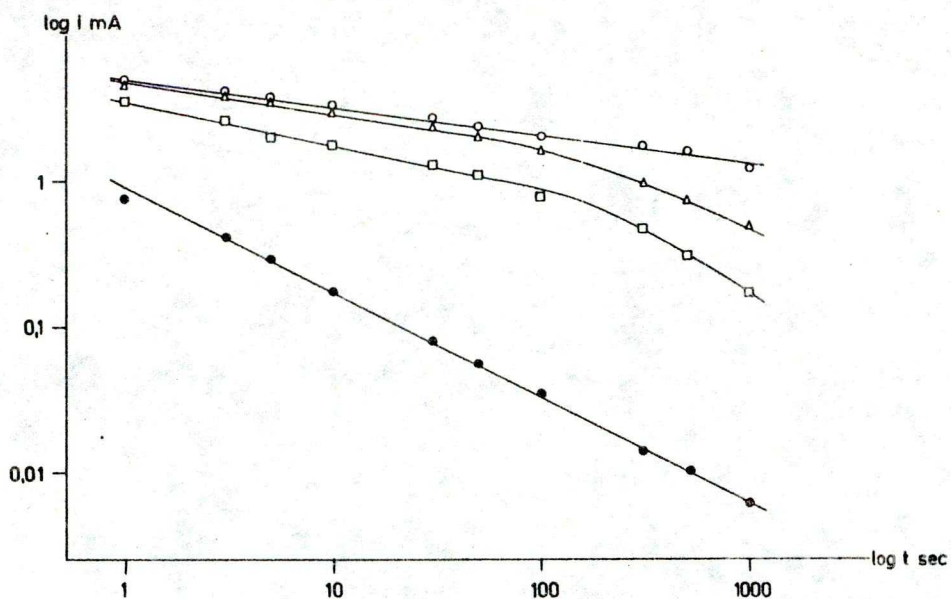
egyenlettel számítottuk, ahol Q_H^O az alapadatban mért töltésérték, Q_K^O a kettősréteg kapacitásából adódó töltésértékkorrekció / 504 C/, Q_H^{Sz} a szerves anyag mellé leválasztható hidrogén töltésszükséglete.

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK

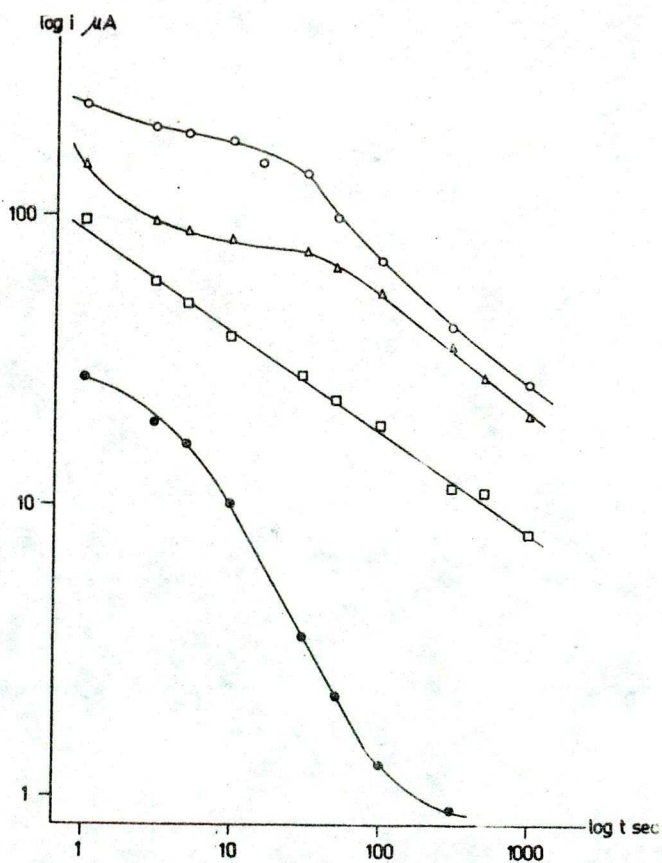
1. A reakciósebesség függése az elektrolízis idejétől és az elektródpotenciáltól.

Méréseink kivitelezésére potenciosztatikus módszert alkalmaztunk. A különböző potenciál értékeken regisztrált áramértékek az elektrolízis idejének függvényében a 7., 8. ábrán láthatók. A reakciósebesség az idő növekedésével mind etilalkoholnál, mind acetaldehidnél időben csökken. Ez a csökkenés pozitívabb potenciálértékeken, azonos időket tekintve, kisebb. Egyes potenciálértékeken a $\log i - \log t$ függvény lineáris, más esetekben a görbe meredeksége változó. Ez a változás főleg aldehidnél szembetűnő. Általában jól definiált matematikai formulával az áram időbeni változását megadni nem tudjuk. Ez arra enged következtetni, hogy összetett, több lépésből álló folyamatok játszódnak le.

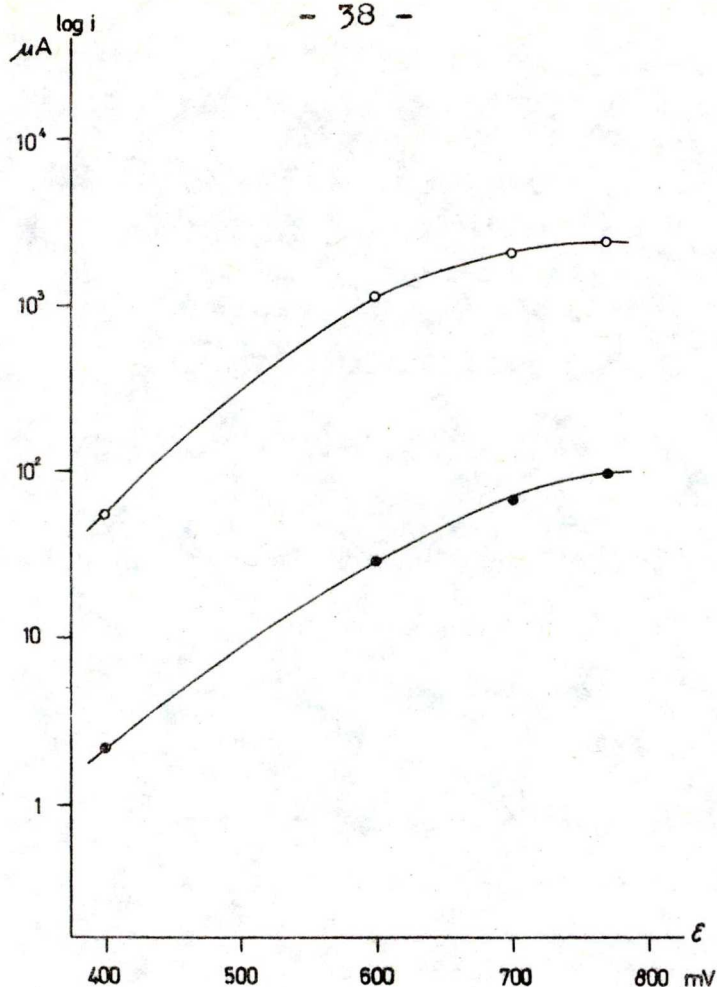
Pozitívabb elektródpotenciáloknál az etilalkohol és az acetaldehid elektrooxidációja gyorsabbá válik. Az egyszerű elektrokémiai reakciók $\log i - E$ függvénykapcsolatai lineárisak. A 9. ábrából kitűnik, hogy etanol és acetaldehid anódos oxidációjának Tafel-diagramja eltér az egyenestől. Így az oxidáció sebessége minden bizonnyal nem csak az elektródpotenciál, hanem más egyéb tényezővel - így pl. a borítotttságnak is függvénye lehet.



7. ábra: az áram változása az oxidáció idejével etanol oldatában ha $\mathcal{E} = 400 \text{ mV}$ —●—, 600 mV —□—, 700 mV —△—, 770 mV —○—



8. ábra: az áram változása az oxidáció idejével acetaldehid oldatában ha $\mathcal{E} = 400 \text{ mV}$ —●—, 600 mV —□—, 700 mV —△—, 770 mV —○—

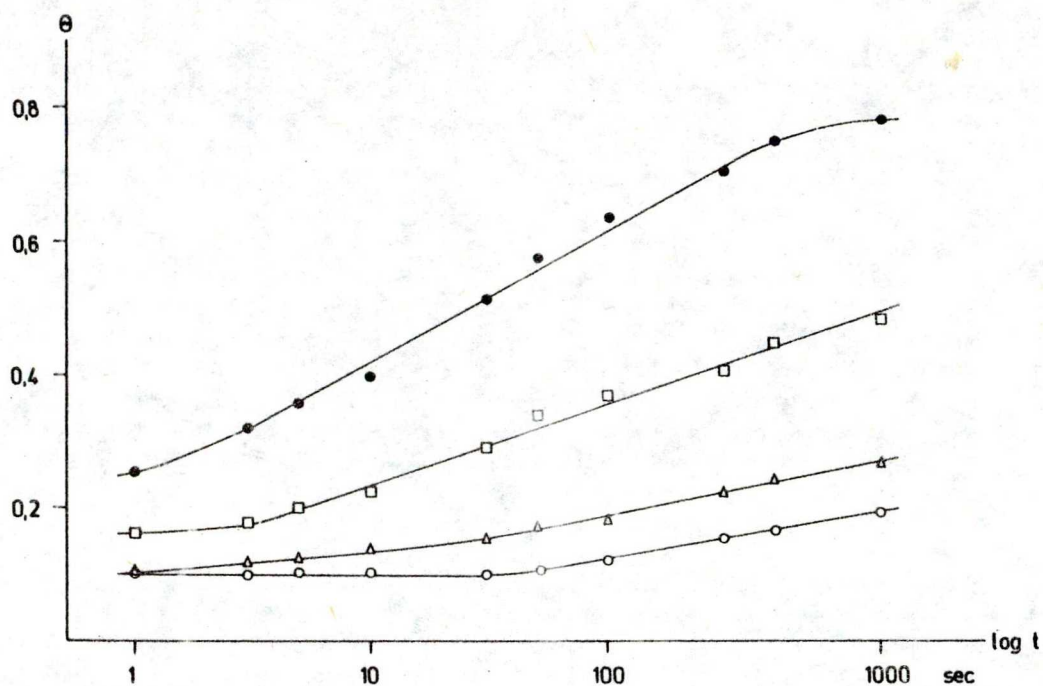


9. ábra: $\log i - E$ diagramok

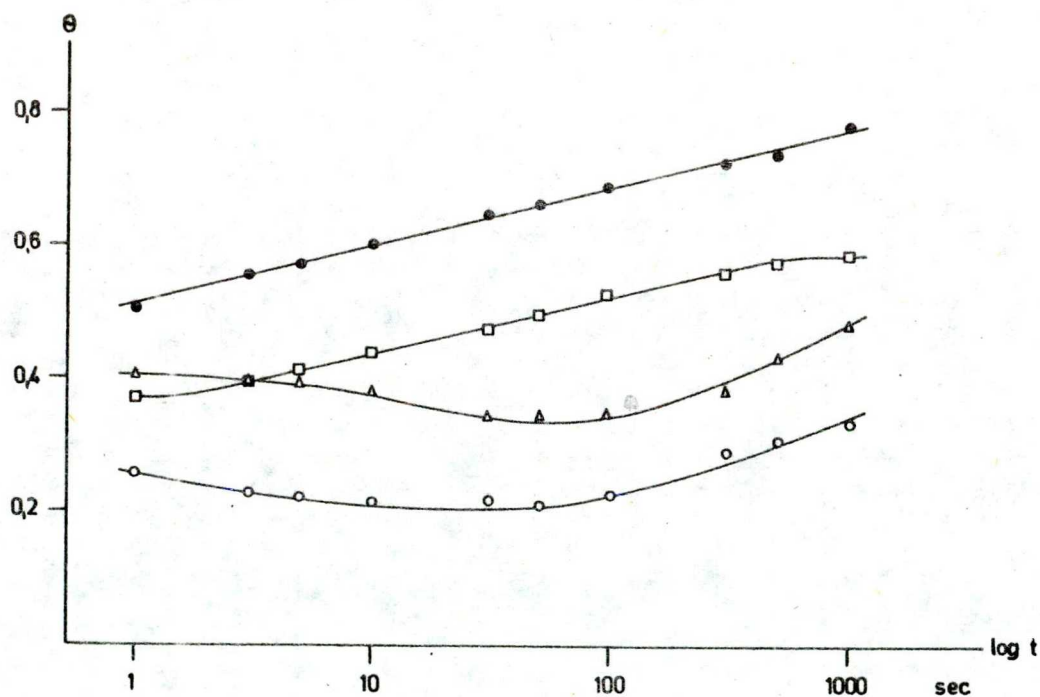
etanolban —○—, acetaldehidben —●—

2. Az elektród boritottságának változása az adszorpció idejével és az elektródpotenciállal.

Méréseinkkel nyomon követtük az elektród szerves anyaggal való fedettségének változását az elektrolízis különböző fázisaiban. Azt tapasztaltuk, hogy etilalkoholnál minden vizsgált potenciálértéken, acetaldehidnél pedig 400 - és 600 mV-on az adszorpció idő növekedésével nőtt a felületen található adszorbeált szerves anyag mennyisége. A 10. és 11. ábrán a boritottság változását tüntettük fel az adszorpció idő logaritmusának függvényében.



10. ábra: a boritottság változása az oxidáció idejével etilalkohol oldatában, ha $\mathcal{E} = 400 \text{ mV}$ —●—, 600 mV —□—, 700 mV —△—, 770 mV —○—



11. ábra: a boritottság változása az oxidáció idejével acetaldehid oldatában, ha $\mathcal{E} = 400 \text{ mV}$ —●—, 600 mV —□—, 700 mV —△—, 770 mV —○—

Megállapítható, hogy etilalkoholnál a borítottság az idő logaritmusával kezdetben lassabban, majd gyorsabban növekszik. Eme kezdeti szakasz után a változás lineáris. Acetaldehidnél negatívabb potenciálokon a borítottság lineárisan nő az idő logaritmusával, azonban 700 - és 770 mV-on minimumon keresztül változik. A minimum utáni növekvő szakasz Θ -log i ábrázolásban lineárisnak adódik. Tapasztalatunk szerint az elektrolízis időtartamának nagy részében az elektród felületén felhalmozódó szerves anyag mennyisége lineárisan növekszik az adszorpciós idő logaritmusával. Az egyes szakaszokra felírható:

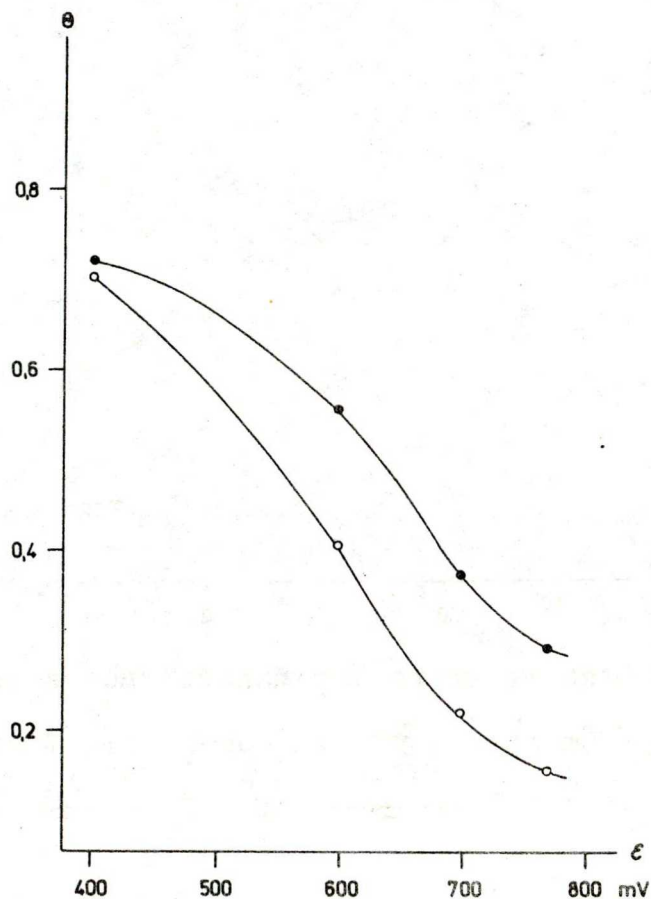
$$\Theta = A + B \log t$$

az összefüggésben Θ a borítottság, t az adszorpciós idő, A és B állandók.

Az elektropotenciál értéke nagymértékben befolyásolja az adszorpciós viszonyokat. Méréseink szerint az elektropotenciál számottevő hatást gyakorol

- a/. a borítottság abszolút értékére
- b/. az adszorpció sebességére
- c/. a kezdeti, lassabb felhalmozódás időtartamára és sebességére

A borítottság a potenciál anódos növekedésével monoton csökken. A 300 sec adszorpciós időhöz tartozó borítottságértékeket ábrázoltuk az elektropotenciál függvényében a 12. ábrán.



12. ábra: a boritottság változása az elektródpotenciállal, $t_{\text{adsz}} = 300 \text{ sec}$, etanol oldatában —○—, acetaldehid oldatában —●—

Az ábrából kitűnik, hogy etanolnál a boritottság csaknem lineárisan csökken az elektródpotenciál anódos növelésével.

Az adszorpció sebessége etanolnál a potenciál anódos növekedésével csökken / 10. ábra/. Aldehidnél 400 - és 600 mV-on közel egyenlő / 11. ábra/. A nagyobb potenciálértékeken előállt minimum utáni boritottságnövekedés üteme ugyanakkor gyorsabb.

Etanolnál a kezdeti lassabb boritottságnövekedés annál hosszabb ideig tart, minél nagyobb az elektropotenciál értéke. Ebben a tartományban a felhalmozódás sebessége csökken a potenciállal, 770 mV-on a boritottság 50 sec-ig nem változik. Ezeket a viszonyokat nem tapasztaltuk ilyen egyértelműen

acetaldehiddel kapcsolatos méréseink alkalmával. 700 - és 770 mV-on a felületen lévő anyag mennyisége 50 sec-ig mindkét potenciálértékem hozzávetőleg azonos sebességgel csökkent, majd az ezt követő szerves anyag felhalmozódás üteme 700 mV-on valamivel nagyobbnak bizonyult, mint 770 mV-on.

3. Az adszorbeált anyag szerepe az oxidációban.

A felületen adszorbeált anyag részt vehet az oxidációs folyamatban mint köztitermék, de lehet az átalakulás sebességét csökkentő inhibitor is. Ez utóbbi esetben az inhibitor jellegű adszorbeátum a katalizátor aktív centrumainak egy részét hozzáférhetetlenné teszi az oxidációs folyamat számára.

Az adszorbeált anyag és a főreakció kapcsolatát vizsgálva a következő kísérletet végeztük: Az elektródpotenciál értékét 400 mV-ra állítva annyi ideig adszorbeáltattuk a vizsgált anyagot, hogy az az elektród felületének nagy részét befedje. Eddigi méréseink alapján az ehhez szükséges idő etanolban 700 -, acetaldehidben 500 sec. Ezután az elektródpotenciált anódosabb potenciálértékre - 770 mV-ra - kapcsoltuk. közben regisztráltuk az áramot és mértük a boritottságot.

A boritottság a már megismert módon függ az elektródpotenciáltól. Ezért a potenciál anódos irányu megváltozása-kor értéke ennek megfelelően csökken. Az átkapcsolást köve-

tően megváltozik az áram értéke is. A változás eltérő irányu lehet attól függően, hogy a felületen lévő anyag a reakció köztiterméke, vagy inhibitor. Ha az adszorbeátum köztitermék, akkor annak gyors fogyása az áram csökkenését okozza. Ha a felületen lévő anyag inhibitor, akkor annak eltávolításával növekszik a reakciózóna, ezért a boritottság csökkenésével megnő a reakció sebessége, illetve a tapasztalt bruttó áram.

A leírt szempontok alapján kísérletet végeztünk etilalkoholban és acetaldehidben. A 13. és 14. ábrán feltüntettük a 770 mV-ra történő átkapcsolást követő áram és boritottságváltozásokat.

Etilalkoholt vizsgálva a felületen lévő szerves adszorbeátum mennyisége az átkapcsolást követően kezdetben rohamosan, majd lassabban csökkent. Az áram az átkapcsolás utáni nagyon rövid idők alatt $\sim 10 \mu\text{A}$ -ról 1 mA-re változott, majd kisebb sebességgel - 710-715 sec között kialakuló maximumig - tovább növekedett, ezután pedig csökkent.

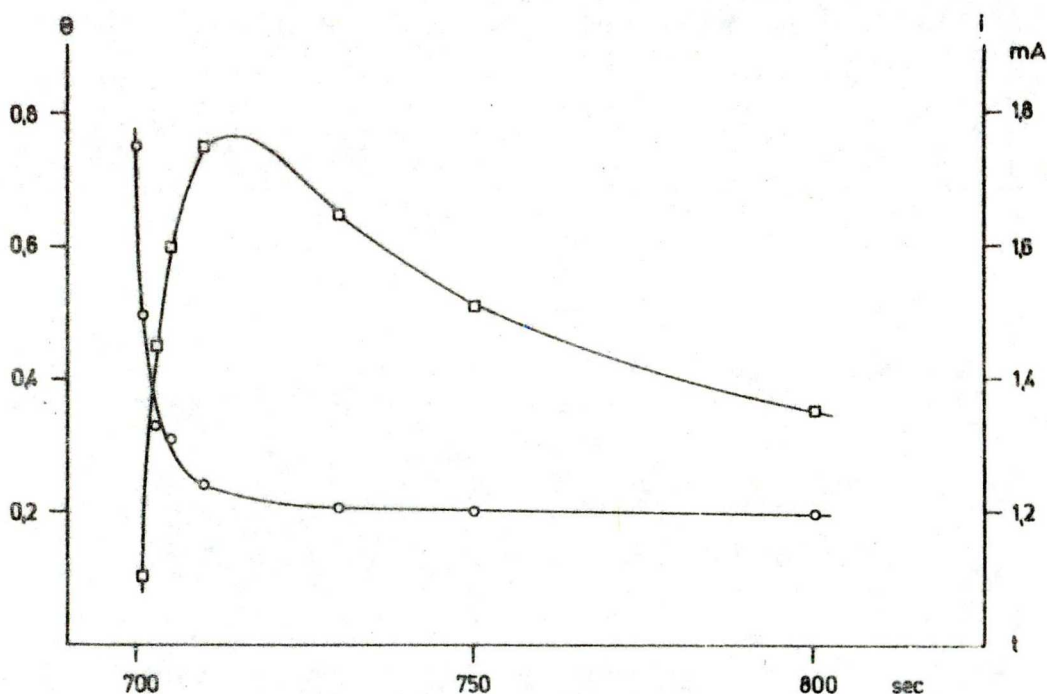
Feltételezésünk szerint ezek az adatok az adszorbeált anyag inhibitor jellegét bizonyítják: A boritottság csökkenésével ugyanis párhuzamosan megnőtt az alkohol - oxidáció reakciózónája, ennek eredményeképpen megnövekedett a reakció sebessége is. Ez arra vall, hogy a boritottság csökkenését inhibitor eltávolítása okozta.

Mivel a boritottság változása töltésátmenethez kapcsolható elektrokémiai folyamat eredménye, az ebből származó

áramkomponens kiszámítható a borítottságváltozás sebességéből:

$$i = Q^0 \frac{d\theta}{dt}$$

Az összefüggésben szereplő Q^0 a teljes borítottsághoz tartozó szerves anyag oxidációjára fordított töltésmennyiség. Feltételezve, hogy az oxidáció minden adszorpciós centrumon egy elektronátmenetet igényel, értéke adott elektródra jó közelítéssel megadható. A borítottságváltozás sebességét meghatározva kiszámítható a hozzá rendelhető áramkomponens nagysága.



13.ábra: a borítottság —○— és az áram —□— változása etilalkohol oldatában 400 —> 770 mV átkapcsolást követően.

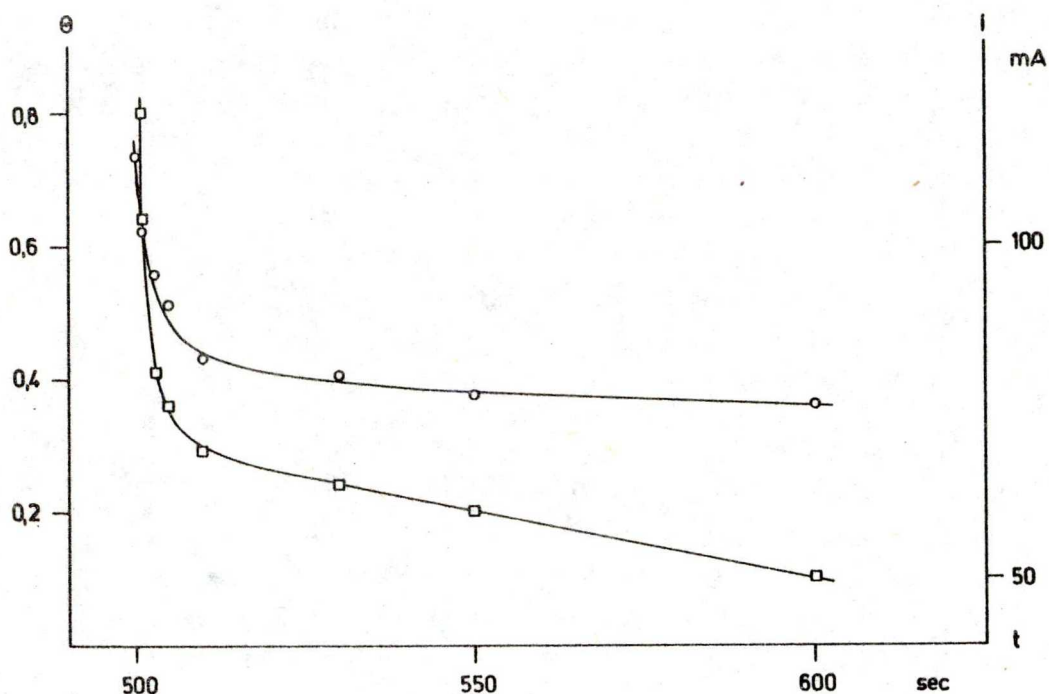
Etilalkohol jelenlétében a mért és borítottságváltozásból számított áramértékek viszonya is amellet szól, hogy az

adszorbeált anyag inhibitor: A mért áramváltozás $750 \mu A$, a boritottságváltozásból adódó $50 \mu A$, közöttük a különbség több mint egy nagyságrend. Tehát a tapasztalt tetemes áramnövekedést nem az adszorbeált anyag fokozott oxidációja idézi elő. Meg kell azonban jegyezni, hogy az inhibíciót okozó anyag oxidatív deszorpciója is hozzájárul az áram értékének növekedéséhez. Mérési adataink alapján ez csupán elhanyagolható mértékű, és a felületen adszorbeált anyag inhibitor jellegét bizonyító kísérlet jogosultságát nem befolyásolja. Ezek alapján bizonyítottuk véljük az etilalkohol anódos oxidációja során a felületen adszorbeált anyag inhibitor jellegét. Mindemellett - feltételezve, hogy az oxidáció adszorpcióhoz kötött - az összboritottság bizonyos hányadának az aldehidképződés reakciójaként kell szerepelnie. Megítélésünk szerint tehát az etilalkohol oxidációja során az alábbi két folyamat játszódik le:



Az inhibíciót okozó adszorbeált anyag lehet a reakció során keletkezett aldehid újraadszorpciójából származó termék, de lehet az alkoholból származó inhibitor is.

Ugyanezt a kísérletet acetaldehiddel elvégezve más eredményre jutottunk. A mérési adatokat a 14. ábrán mutatjuk be.



14. ábra: a boritottság —○— és az áram —□— változása acetaldehid oldatában 400 → 770 mV átkapcsolást követően.

Az elektródpotenciál megnövelése után a boritottság itt is csökkent. A 400 mV-on mért 1 ~~mA~~ ^{μA}-nál kisebb áram a 770 mV-ra történő átkapcsolást követően az adszorbeált anyag fokozott oxidációja következtében nagyon gyorsan, több nagyságrenddel megnövekedett, majd azonnal csökkeni kezdett. A boritottság csökkenése tehát az áram csökkenését vonta maga után.

Ha feltételezzük, hogy az elektród felületén található anyag az oxidáció köztiterméke, akkor a boritottsággal arányos az oxidáció sebessége. A felületi koncentrációt csökkentve, csökkenie kell az oxidáció áramának is. Méréseink során a boritottság és az áram egyidejű csökkenését tapasztaltuk, így joggal gondolhatjuk az adszorbeált

anyagról, hogy az, az aldehid oxidációjának köztiterméke.

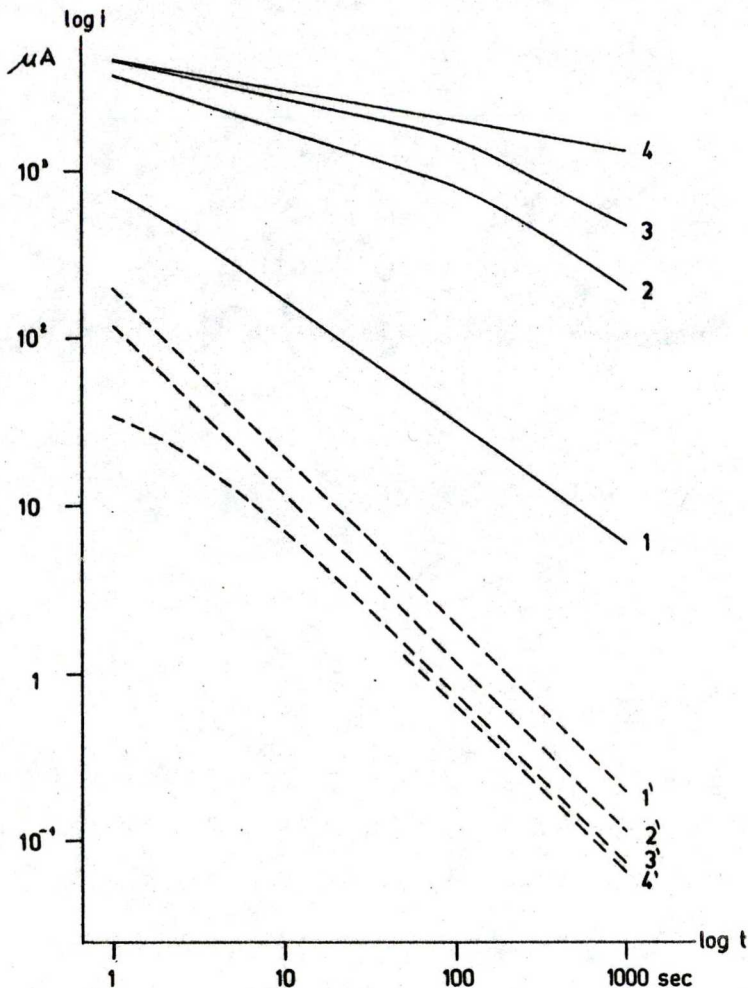
4. A bruttó áram és az adszorpció áramának viszonya

Az adszorpció töltésátlépással járó folyamat, ezért az ebből adódó áram egyik összetevője az általunk mért bruttó áramnak. Az adszorpcióból adódó áramkomponens közelítő értékét a már ismertetett módon tudjuk számítani. Ennek értelmében meghatároztuk a borítotttságváltozás sebességét, majd - adszorpciós centrumonként egy elektronátmenetet feltételezve - kiszámítottuk az ebből adódó áram értékét. Etanolra és acetaldehidre vonatkozóan így nyert adatokat a 15. és 16. ábrák szemléltetik.

Etilalkoholnál 400 mV-on a mért bruttó áram az elektrolízis kezdetén mintegy négyszer, a kísérlet végén pedig több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a számított áramkomponens. Ez arra vall, hogy az alkohol már 400 mV-on is jól mérhető sebességgel oxidálódik.

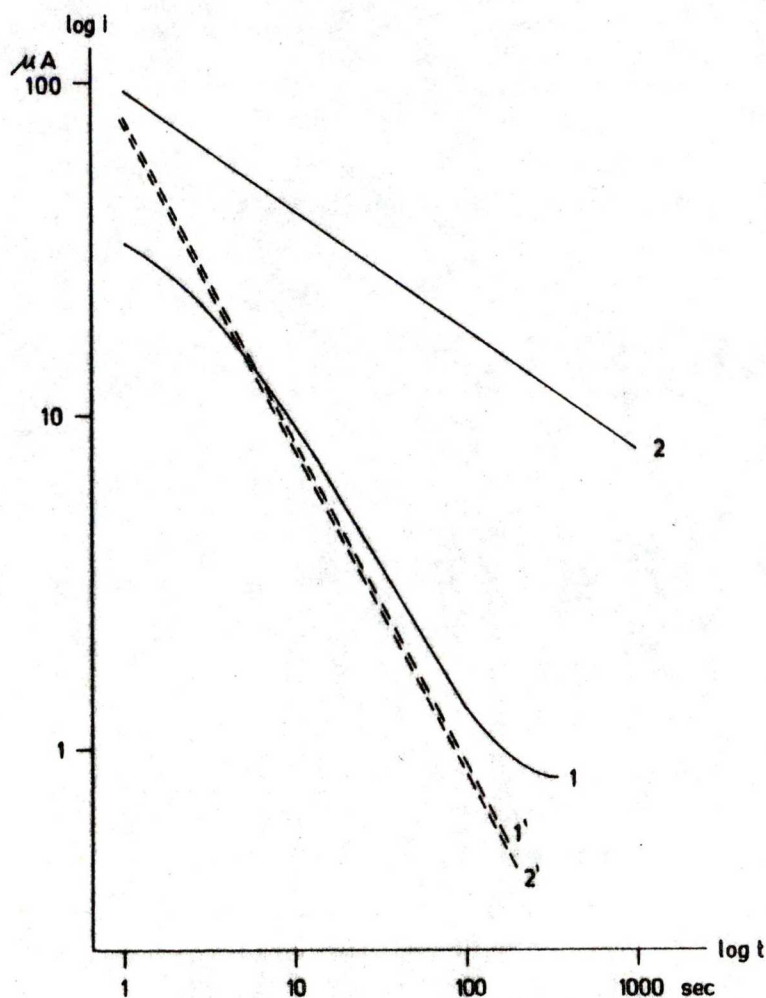
Pozitívabb potenciálértékeken a két áram közötti különbség lényegesen nagyobb, több nagyságrendet tesz ki. Tehát 400 mV-on az inhibitor felhalmozódásából származó áram összemérhető az alkohol oxidációjának áramával, a potenciál anódos növelésével azonban oly mértékben megnő az oxidáció sebessége, hogy mellette az inhibitor

adszorpciójának árama elhanyagolhatóvá válik.



15. ábra: az etanol oldatában mért ——— és a
számított ----- áramok változása az oxidáció
idejével: 1, 1' 400 mV-on, 2, 2' 600 mV-on
3, 3' 700 mV-on, 4, 4' 770 mV-on

A 16. ábra tanúsága szerint az acetaldehidet 400 mV-on oxidálva, a mért áram csaknem megegyezik a boritottság változásából számítottal. Eltérés csupán az elektrolízis kezdetén és végén tapasztalható. A 400 és 600 mV-on számított adszorpciós áramok gyakorlatilag azonosak. A 600 mV-on mért bruttó áram többszöröse a számítottnak,



16.ábra: az acetaldehid oldatában mért ——— és a számított ----- áramok változása az oxidáció idejével 1, 1' 400 mV-on és 2, 2' 600 mV-on.

de azzal összemérhető, a közöttük lévő különbség az elektrolízis idejével mind nagyobbá válik.

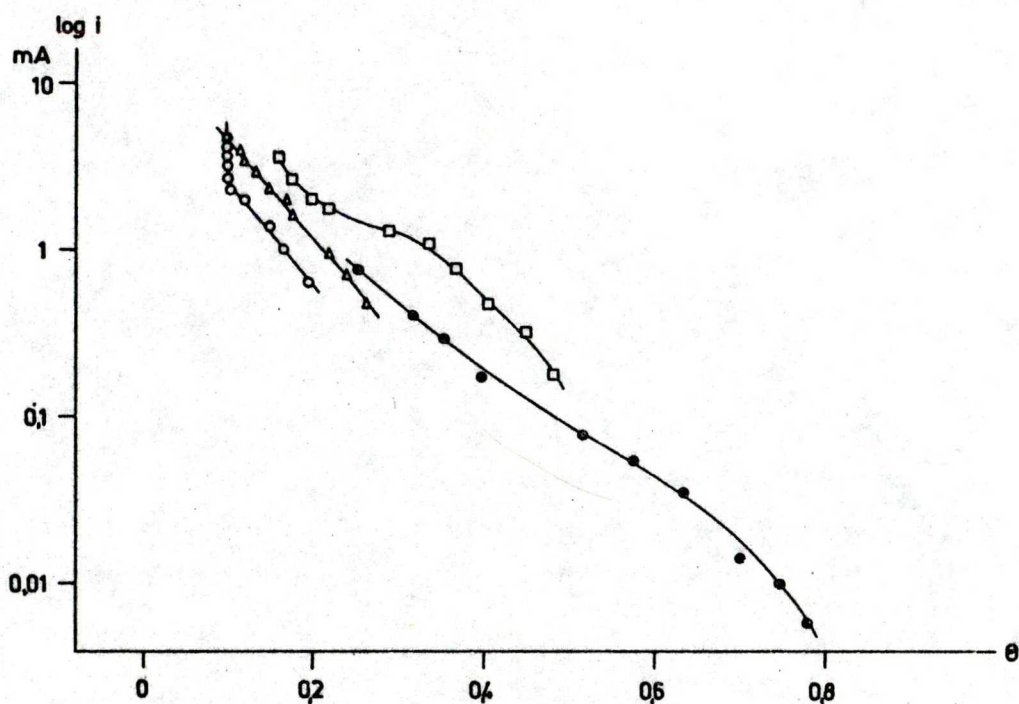
Ezekből az adatokból azt a következtetést vontuk le, hogy az aldehid 400 mV-on még számottevően nem oxidálódik, a tapasztalt áram jelentősebb részét az adszorpció szolgáltatja. Az oxidáció sebessége 600 mV-on már számottevő, de - főleg az elektrolízis kezdetén - nem hanyagolható el az adszorpciós áramkomponens sem.



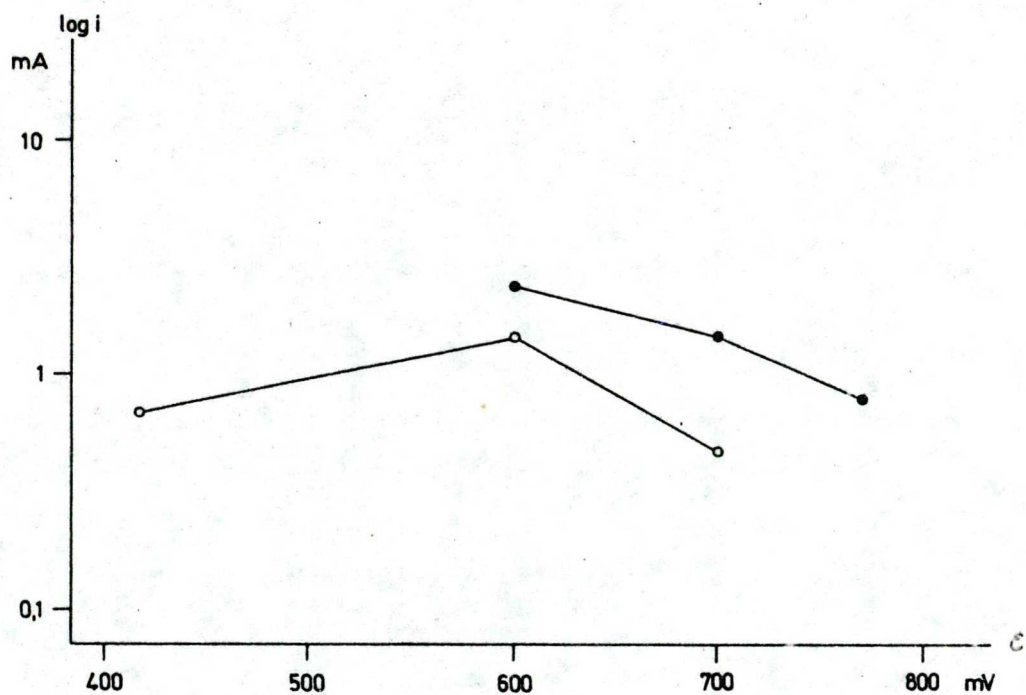
5. A reakciósebesség változása a boritottsággal

Az előzőekben már tapasztaltuk, hogy mind etilalkoholnál, mind acetaldehidnél a reakciósebesség csökken az elektrolízis idejével. Megítélésünk szerint az etanol oxidációja során adszorbeálódó anyag a főreakció inhibitora. A reakciósebesség csökkenését tehát előidézheti az inhibitor felületen való felhalmozódása. Ezért célszerűnek látszik a reakció sebességét az idő helyett a boritottság függvényében vizsgálat alá venni.

A 17. ábrán az etanol oxidációja alkalmával mért áramértékek logaritmusát tüntettük fel a boritottság függvényében. Az áram minden potenciálértéken csökken a boritottság növekedésével. Figyelemre méltó a görbék sorrendje: azonos boritottsághoz tartozó áramértékek csökkennek a potenciál anódos irányu növekedésével, de 400 - és 600 mV-on fordított sorrendet tapasztaltunk. Ezeket a viszonyokat tüntettük fel a 18. ábrán. Ebből kitűnik, az, hogy az áram változása az elektródpotenciállal azonos inhibíciós hatás mellett nem mutat törvényszerűséget. Ezért valószínű, hogy a reakció sebességét nem valamely töltésátviteli folyamat szabja meg. Hasonló eredményre jutottunk acetaldehid vizsgálatánál is.



17. ábra: az áram változása a borítottsággal etanolban, ha $\mathcal{E} = 400$ mV —●—, 600 mV —■—, 700 mV —▲—, 770 mV —◊—



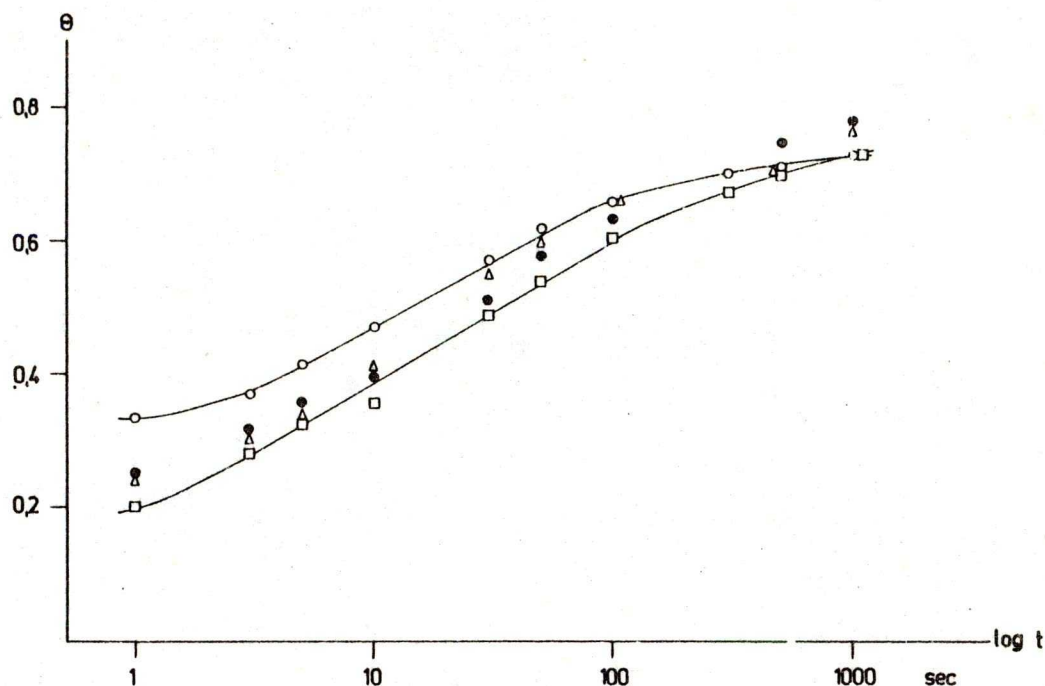
18. ábra: az áram változása az elektródpotenciállal etanolban, ha $\theta = 0,18$ —●—, $0,26$ —◊—

6. A boritottság és a reakciósebesség
változása az elektród fordulatszámá-
val alkohol anódos oxidációja során.

Az irodalmi adatok szerint az elektród fordulatszámának függvényében megváltozik a primer alkoholok oxidációjakor nyert termékek aránya. Az elektród fordulatszám feltehetően befolyásolja az oxidáció sebességét és az adszorpciós viszonyokat is. Ezért a jelenség tanulmányozása céljából méréseket végeztünk különböző fordulatszámú elektróddal etanolos oldatban.

Méréseink során meghatároztuk a 0 -, 500 -, 1000 -, 1500 ford min^{-1} fordulatszám mellett az elektród boritottságát. Az így nyert adatok a 19. ábrán láthatók.

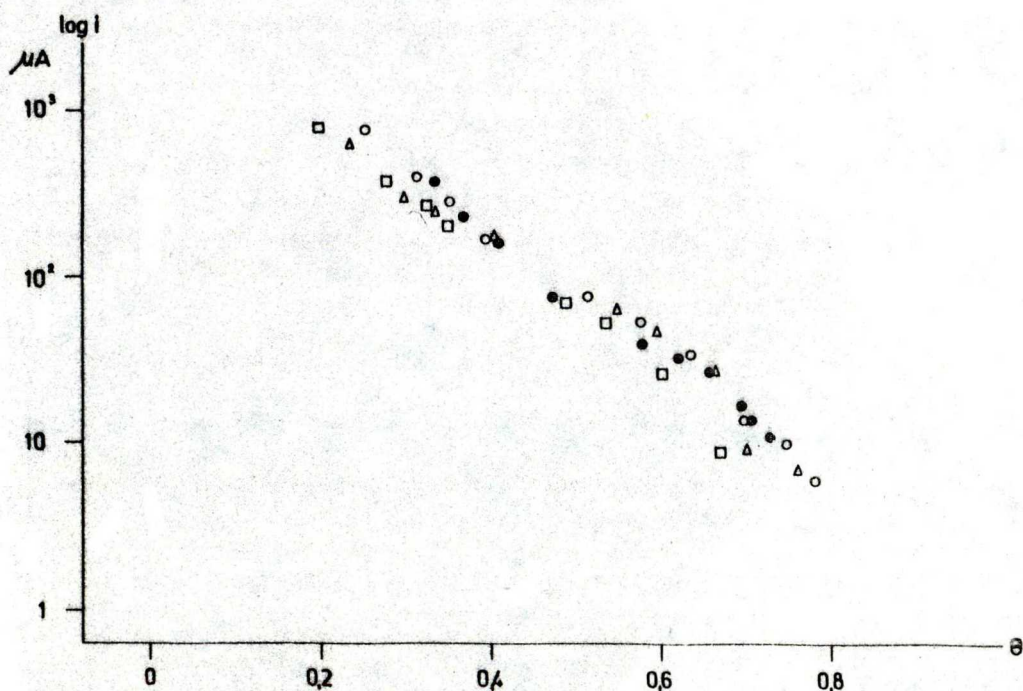
Azt tapasztaltuk, hogy a szerves anyag felületi koncentrációja - azonos adszorpciós időket tekintve - álló elektródon nagyobb, mint forgón, bár a telítődés álló elektródnál gyorsabban következik be. A különböző fordulatszámmal megforgatott elektródon mért boritottságértékek között lényeges különbség nincs, de tendenciájában érvényesnek fogadható el, hogy a nagyobb fordulatszám a szerves anyag kisebb felületi koncentrációjával jár. Ha elfogadjuk, hogy a felületen lévő anyag az alkohol oxidációs termékének újraadszorpciójából származik, akkor ezzel értelmezni tudjuk a nagyobb boritottságérté-



19.ábra: a boritottság változása az oxidáció idejével, etanol oldatában, $E = 400 \text{ mV}$, ha az elektród fordulatszáma = 0 —○— , 500 —△— , 1000 —●— , 1500 —□— ford min^{-1} .

kek kialakulását álló elektródoknál. Álló elektródot körülvéő oldattérben az oxidációs termék nagyobb koncentrációban képes felhalmozódni, ezáltal nagyobb mértékű adszorpcióra nyílik lehetőség, mint az oxidációs terméket a maga környezetéből eltávolító forgó elektród esetén. Ha következtetésünk helyes, akkor az azonos inhibíciós hatást kifejtő, azonos boritottságértékekhez minden fordulatszámon azonos áramértéknek kell kialakulniuk. Méréseink a 20. ábra adatai alapján elfogadható

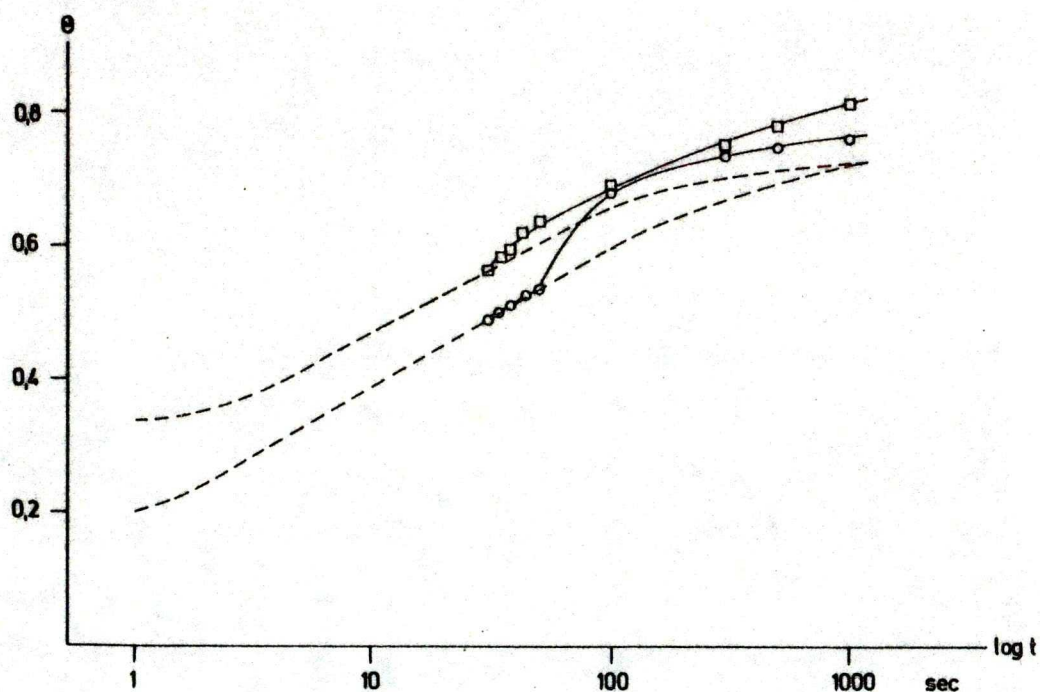
közelítéssel ezt igazolják.



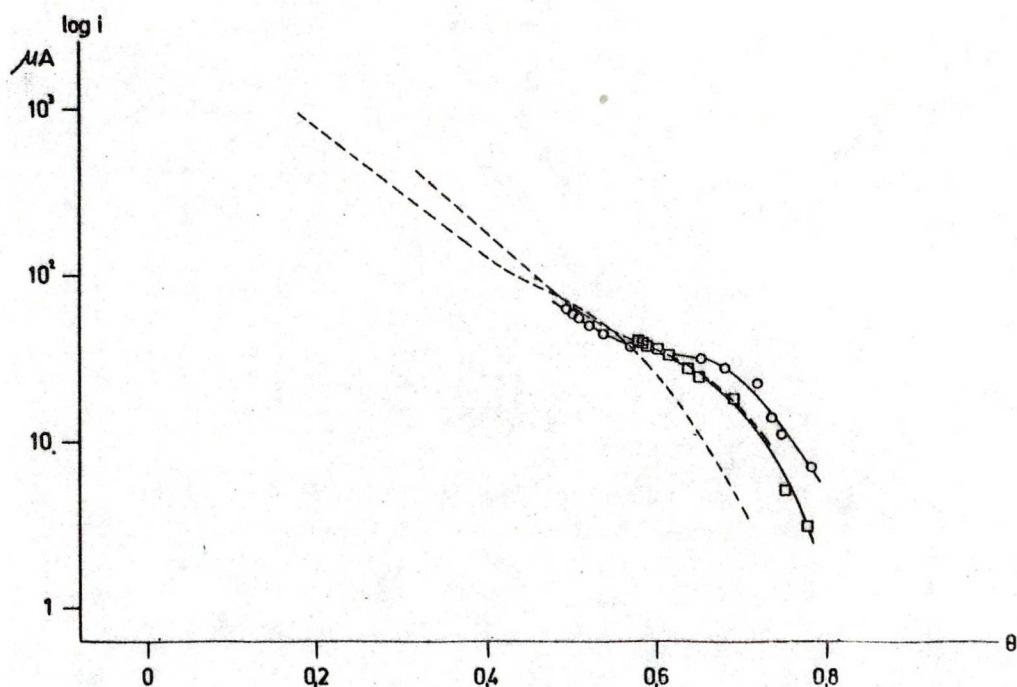
20. ábra: az áram változása a borított-
sággal etanol oldatában, $E = 400$ mV, ha
a fordulatszám = 0 —●—, 500 —△—
1000 —○—, 1500 —□— ford min^{-1}

Más méréssorozat kapcsán elektrolízis közben kezdtük az elektród forgatását, ill. állítottuk le az elektródot. A 30 sec-ig forgó elektródot leállítva azt tapasztaltuk, hogy a forgást követő első 20 sec alatt a borítottság ugyan-
az maradt, mintha az elektród forogna. Ezután - feltehetően az elektrolit teljes megnyugvásával egyidőben - amint a reakciótermék eltávolítása lelassult, fokozott adszorpciót tapasztaltunk. A 30 sec-ig álló elektród 1500 ford min^{-1} fordulatszámmal történő megforgatásakor szintén nagyobb borítottságokat észleltünk, mint a mindvégig álló vagy forgó elektródnál. A kísérlet közben bekövetkező borítottság és

áramváltozásokat a 21. és 22. ábrán mutatjuk be. Feltűnő, hogy a forgatás után leállított elektródon nagyobb az azonos boritottsághoz tartozó reakciósebesség, mint a mindvégig álló vagy forgó elektródnál. Álló elektród megforgatása után ilyen hatást gyakorlatilag nem tapasztaltunk. Az áram növekedését okozó tényezők még nem ismertek. Feltételezzük, hogy azok a szolvatációs viszonyok megváltozásával vannak kapcsolatban. Ennek bizonyítása további részletes vizsgálatot igényel.



21. ábra: a boritottság változása az oxidáció idejével etanol oldatában, $\mathcal{E} = 400$ mV, az elektród fordulatszáma az elektrolízis időtartama alatt: változatlan / 0-, 1500 ford min^{-1} / ----, megváltozik / 0 $\longrightarrow$ 1500 ford min^{-1} / $\square$ -, / 1500 $\longrightarrow$ 0 ford min^{-1} / $\circ$ -



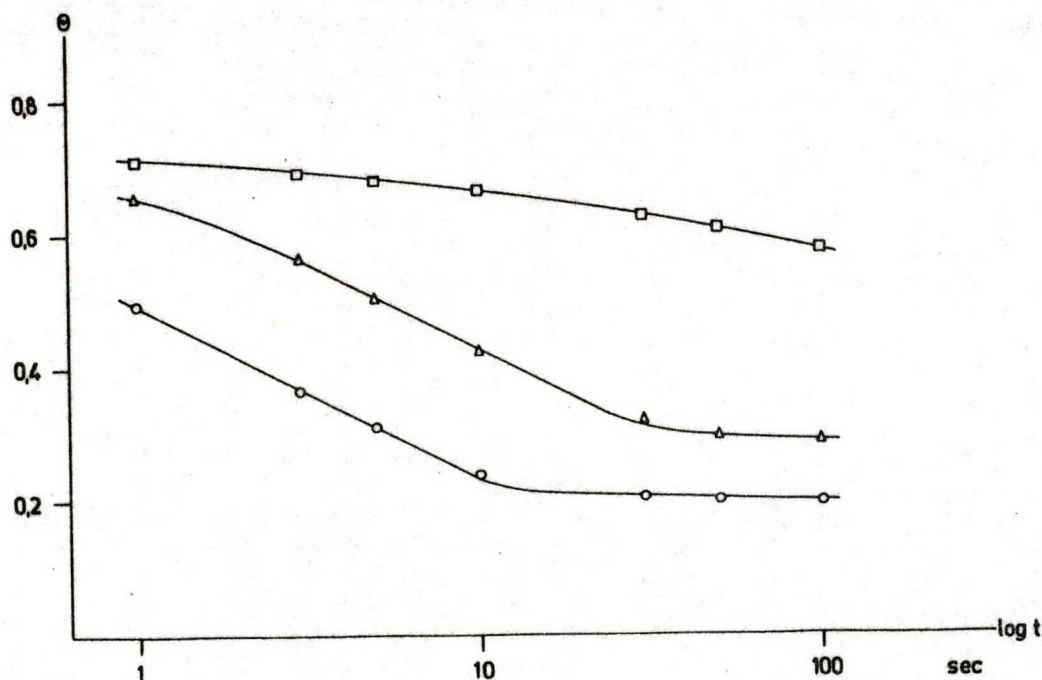
22. ábra: az áram változása a boritottsággal etanol oldatában, $E = 400 \text{ mV}$, az elektród fordulatszáma az elektrolízis időtartama alatt:
 változatlan / 0-, 1500 ford min^{-1} / ----,
 megváltozik / 0 $\rightarrow$ 1500 ford min^{-1} / —□—,
 / 1500 $\rightarrow$ 0 ford min^{-1} / —○—

7. Oxidatív deszorpció.

Az eddigiekben már láttuk, hogy a boritottság függ az elektródpotenciáltól. Pozitívabb potenciálértékeken kisebb boritottságértékek alakultak ki. Ezt a tényt használtuk fel az adszorbeált anyag reakciókban betöltött szerepének igazolására, amikor is a 400 mV-on adszorpciót szenvedő anyag részét 770 mV-on oxidatív deszorpcióval távolítottuk el. A jelenség sajátosságainak jobb megismerése céljából a 3. pont-

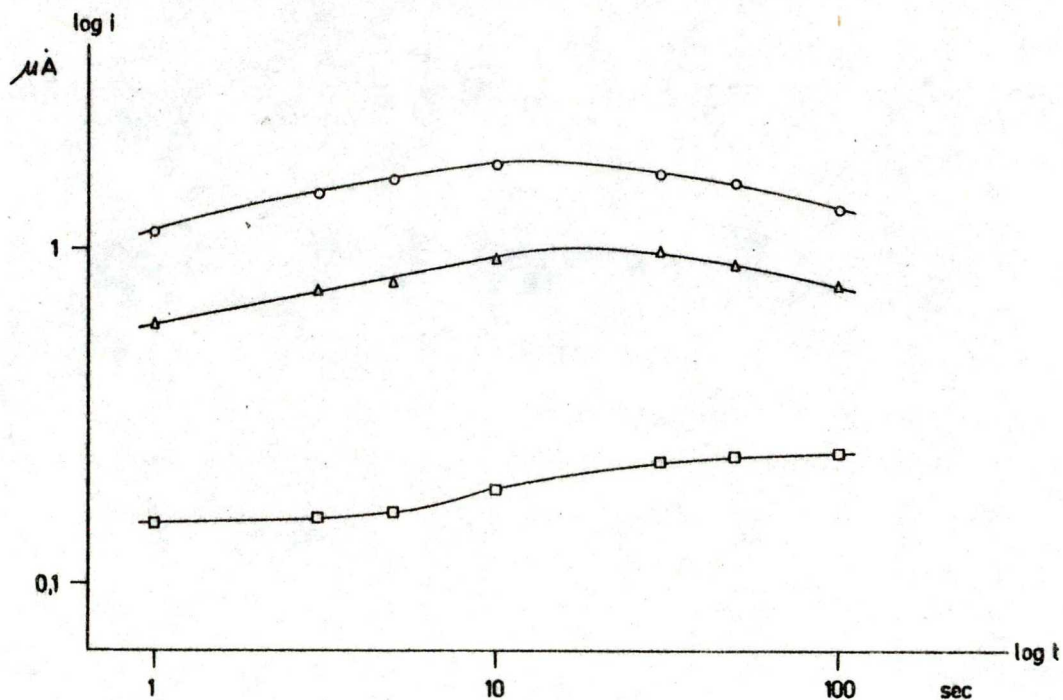
ben leírt kísérletet mind etanollal, mind acetaldehiddel 600 -, illetve 700 mV-ra való átkapcsolással is elvégeztük.

Etilalkoholnál a boritottság mindhárom megnövelt potenciálértéken csökken. Változása - amint az a 23. ábrán látható - kezdetben jó közelítéssel lineáris az idő logaritmusával. A nagyobb anódos potenciálértékeken a görbe nagyobb meredekségű - gyorsabb az oxidatív deszorpció. Ezt követően a folyamat lelassul.



23. ábra: a boritottság változása az elektrolízis idejével, etanol oldatában ha az elektródpotenciált 400 mV - ról 600 -, —□—; 700 -, —△—; 770 mV-ra változtatjuk.

A kísérlet során feljegyeztük az áramértékek változását is, amit a 24. ábrán mutatunk be. A potenciál megnövelése után az árammaximumon keresztül változik. 600 mV-on a csökkenő szakasz nagyobb idők után kezdődik, mint az általunk vizsgált időtartam.

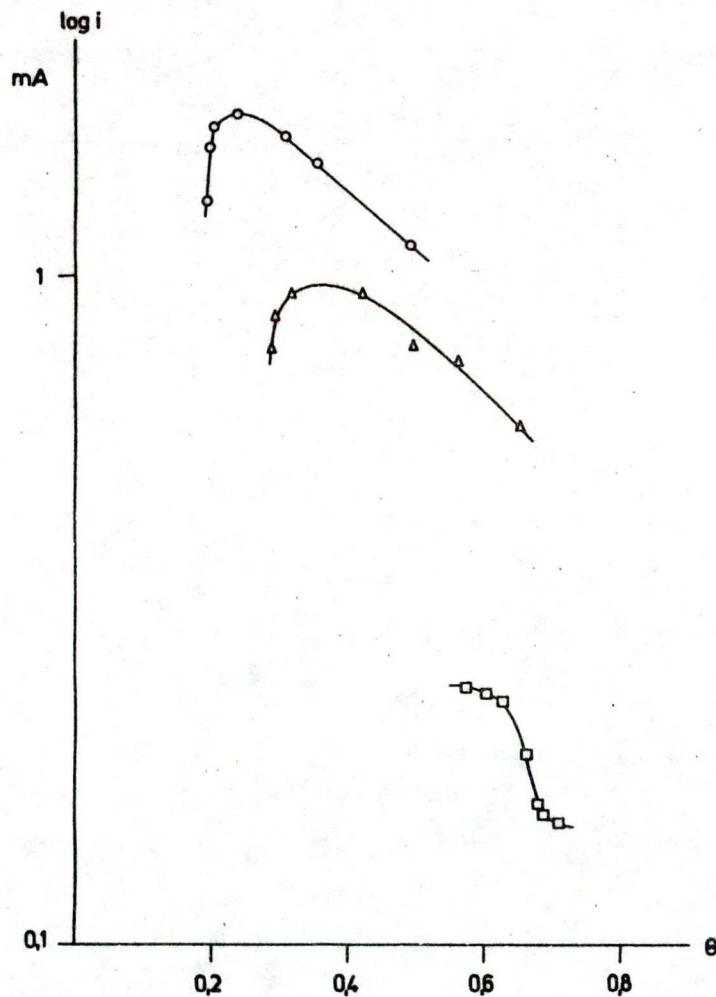


24. ábra: az áram változása az elektroli-
zis idejével etanol oldatában, ha az elek-
tródpotenciált 400 mV-ról 600 -, —□—;
700 -, —Δ—; 770 mV-ra —○— változtatjuk.

A boritottságváltozás és az áramváltozás diagramjait összevetve szembetűnő, hogy az árammaximumok időben egybe-
esnek a boritottságváltozás meredekségének megváltozásával. Miután az elektród felületén felhalmozódott anyag tovább-
oxidációja megtörtént, valószínűleg fokozatosan egy sta-
cionárius állapot alakul ki az adszorpció és a leoxidá-

lódás között. Az áramváltozás növekvő szakasza az inhibitor eltávozásával értelmezhető. Feltételezésünk szerint az árammaximum után a felületen lévő anyag oxidálódása során keletkező termék deszorpciója lassul; ezért az áram csökken.

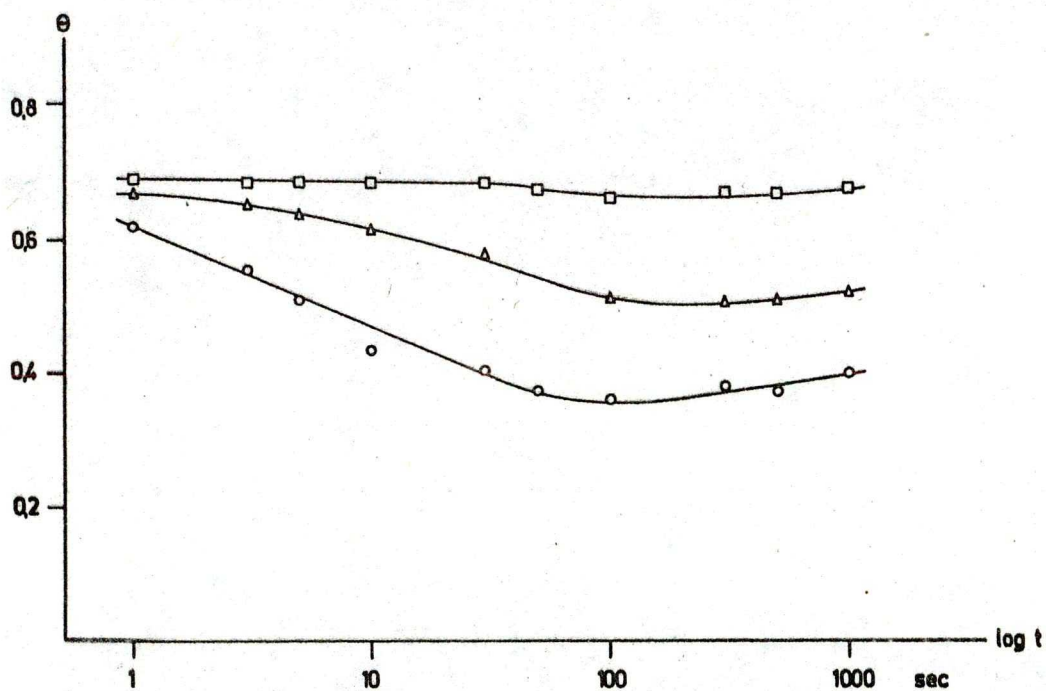
Az áram boritottsággal való változását tüntettük a 25. ábrán. 700- és 770 mV-on az áram értéke a boritottsággal maximumon át változik.



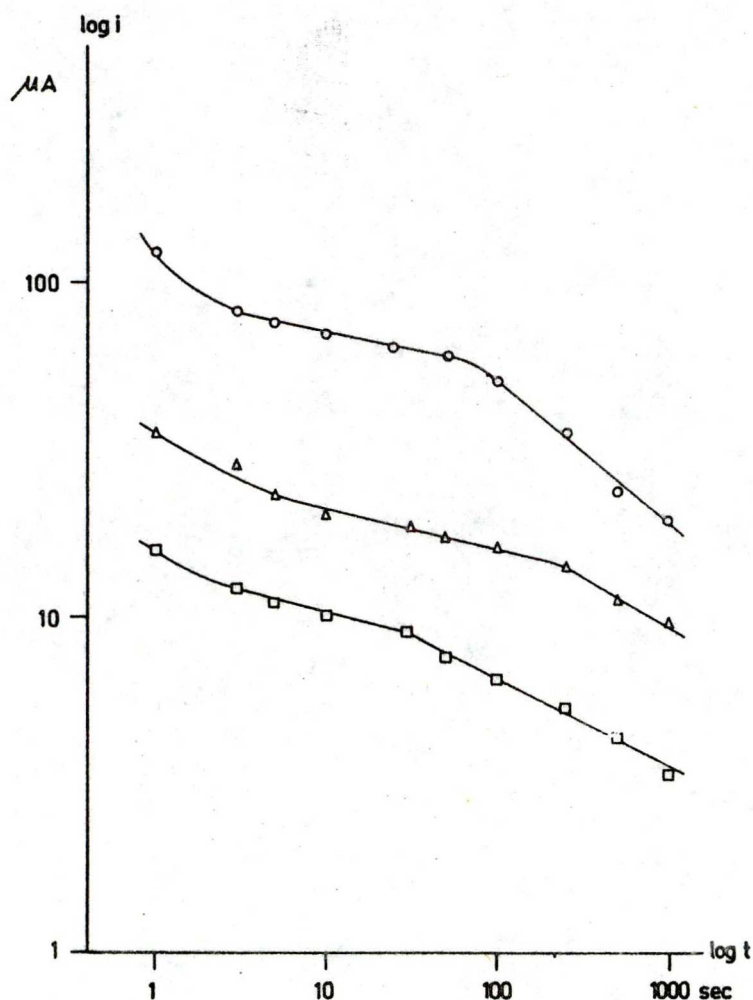
25. ábra: az áram változása a boritottsággal etanol oldatában, ha az elektródpotenciált 400 mV-ról 600 -, $\square$; 700 -, $\triangle$; 770 mV-ra $\circ$ változtatjuk.

A boritottság csökkenésével emelkedő áram az inhibítorhatás fokozatos visszaszorulására utal. A maximumot követően olyan oxidációs folyamat játszódik le, amelynek sebessége a felületen lévő anyag mennyiségével és az elektródpotenciál értékével arányosan változik.

Az acetaldehiddel végzett hasonló kísérlet adatait a 26 - 28. ábrák szemléltetik.



26. ábra: a boritottság változása az elektrolízis idejével, acetaldehid oldatában, ha az elektródpotenciált 400 mV-ról 600 -, $\square$; 700 -, $\triangle$; 770 mV-ra $\circ$ változtatjuk.



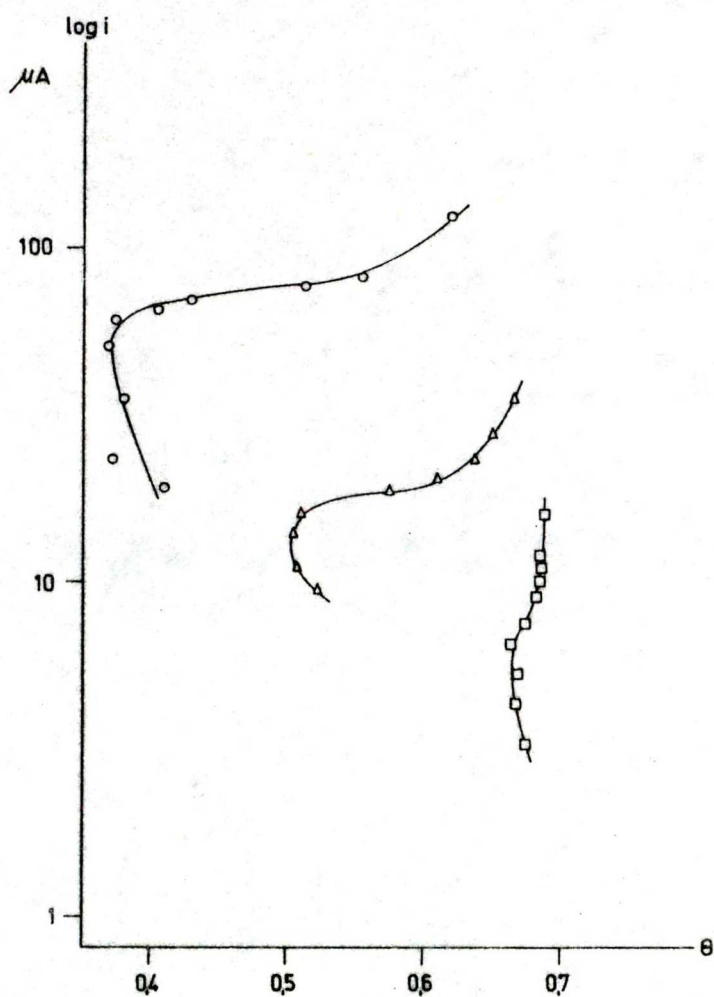
27. ábra: az áram változása az elektro-
lízis idejével, acetaldehid oldatában, ha
az elektródpotenciált 400 mV-ról 600 -, —□—;
700 -, —Δ—; 770 mV-ra —○— változtatjuk.

400 mV-ról anódosabb potenciálértékre történő átkap-
csolás után a boritottság az elektródpotenciál értékével
arányos sebességgel csökken, majd minimum elérése után
emelkedik. Közben az áram mindvégig csökkenő tendenciájú.
A $\log i - \log t$ függvénykapcsolatban a diagram meredeksé-
ge változik. A görbék meredekségének megnövekedése időben
egybeesik a legkevésbé fedett elektródfelületek kialakulá-
sával. Az előzőekben már megállapítottuk, hogy

aldehid jelenlétében az elektród felületén az oxidációs folyamat köztiterméke található, és az oxidáció sebessége arányos annak felületi koncentrációjával. Így érthetővé válik, hogy a felületen lévő anyag mennyiségének csökkenésével csökken a mért áram. A hosszabb időkhöz tartozó boritottságnövekedést megítélésünk szerint az oxidáció termékének az elektród felületén történő fokozatos felhalmozódása okozza. Mivel ez a sav jellegű anyag csökkenti a szabad katalizátorfelület nagyságát, szükségszerűen tovább csökken a reakció sebessége. Ez szolgál magyarázatul a boritottság minimumának és az áramcsökkenés meredekségváltozásának időbeni egybeesésére.

A mérési adatok $\log i - \theta$ függvénykapcsolatban való ábrázolása jól szemlélteti a 400 mV-on adszorbeált anyag oxidálódásának két szakaszát.

Az átkapcsolást követően az oxidáció sebessége függ az elektród potenciálértékétől, és arányos az adszorbeált anyag mennyiségével. Ezután fokozatosan érvényre jut az inhibíció.



28. ábra: az áram változása a borított-
sággal acetaldehid oldatában, ha az elek-
tródpotenciált 400 mV-ról 600 -, $\square$;
700 -, $\triangle$; 770 mV-ra $\circ$ változtatjuk.

8. A platinafelület és a szerves anyag kölcsönhatásának kezdetén bekövetkező változások.

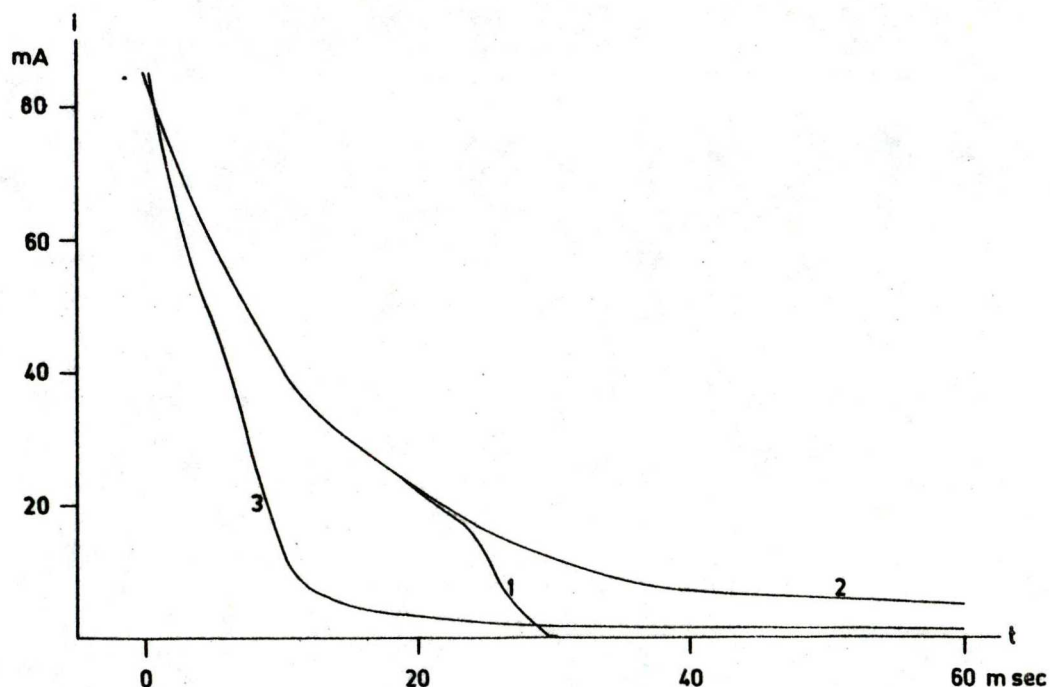
Az irodalmi adatok áttekintése alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy alkohol és aldehidek elektrokémiai oxidációját az eddigiek során az inhibitorhatás kiküszöbölése nélkül vizsgálták. Nem találtunk olyan adatokat, amelyek a tiszta, inhibitor nélküli fémfelületen történő oxidációt elemeznék. Ezért olyan kísérleteket kezdtünk, amelyek alkalmasak lehetnek szerves anyagok és inhibitortól mentes platinafelület kölcsönhatásának vizsgálatára.

A szokásos elektródtisztítás után, 50 mV-ról 400 mV-ra polarizáltuk az elektródot. Ezzel egyidőben az első 60 msec-ig oszcilloszkópon követtük az áram változását, valamint független mérésekkel meghatároztuk a reakció különböző időpontjáig átlépő töltés nagyságát és az elektród borítottságát.

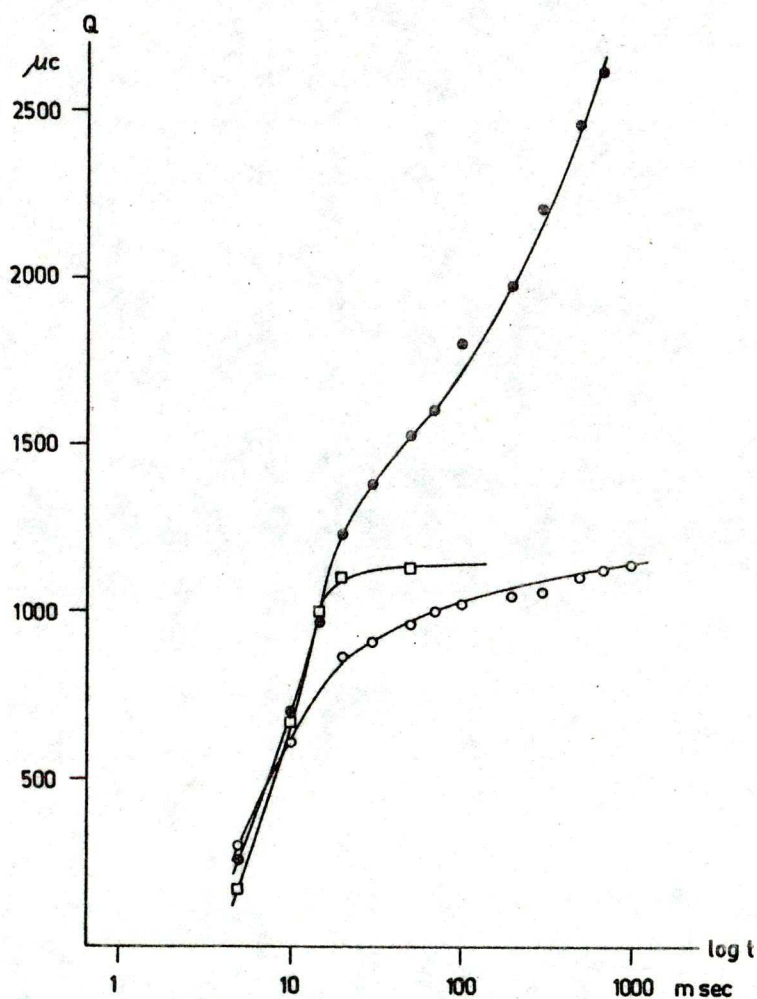
A 400 mV-ra történő polarizálást követő áramváltozásokat a 29. ábrán tüntettük fel. Az áram értéke mind alapoldatban, mind szerves anyag jelenlétében kezdetben rohamosan, majd később lassabban csökkent.

Alapoldatban 30 msec elteltével nem volt észlelhető áram. Megítélésünk szerint ezidőig, az elektródelőkészítés utolsó fázisában 50 mV-on az elektród felületére levált hidrogén oxidációja biztosította az áramot. Ezt megerősíti az

a tény, hogy az oxidáció során átlépő töltésérték - amit a 30. ábrán mutatunk be - jó közelítéssel megegyezik a gyors katódos impulzussal való hidrogénleválasztás előzőleg mért $1050 \mu\text{C}$ töltésszükségletével.



29. ábra: az áram változása az idővel
az elektrolízis kezdetén 400 mV-on
alapoldatban / 1 /,
etanol oldatában / 2 /,
acetaldehid oldatában / 3 /



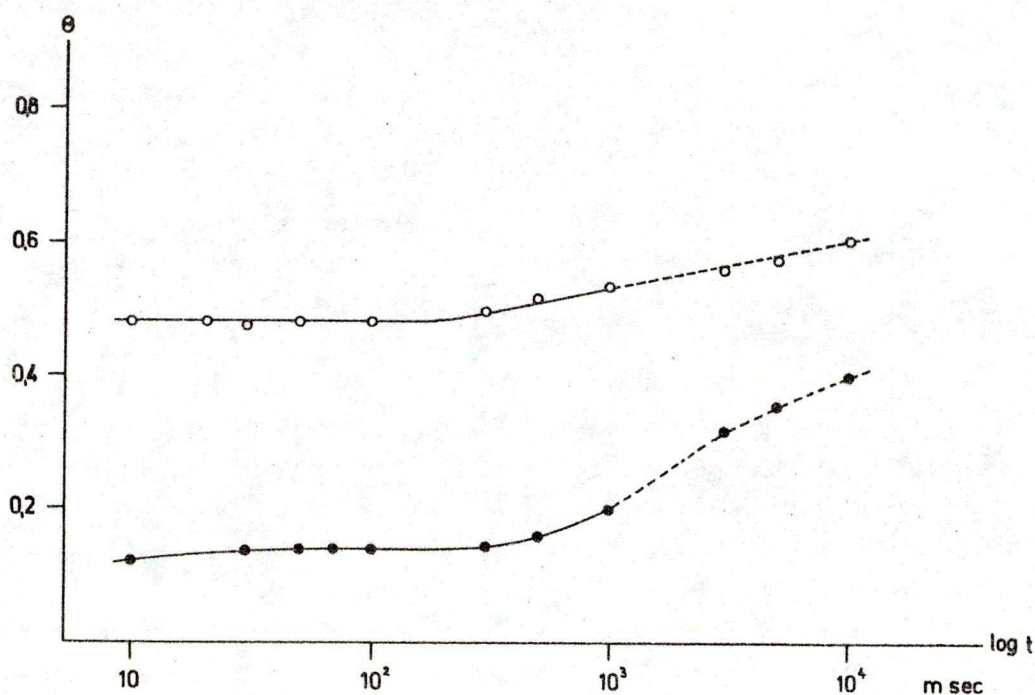
30. ábra: az elektrolízis kezdetén átlépő töltés változása az idővel, 400 mV-on alapoldatban —□—, etilalkohol oldatában —●—, acetaldehid oldatában —○—

Etilalkohol jelenlétében 20 msec-ig ugyanolyan áramváltozást tapasztaltunk, mint alapoldatban, azonban ezt követően az áram csökkenése lelassult. Az a tény, hogy 20 msec-ig a két áramérték együtt halad, arra utal, hogy az elektrolízis kezdetén alkohol oldatában is az adszorbeált hidrogén oxidációs folyamata szolgáltatja a mért áramot. A töltésgörbék összevetése is állításunk helyességét

látszik igazolni. 20 msec után a bruttó áram valószínűleg még az elektród felületén található hidrogén oxidációjának, és az alkohol reakciójának áramkomponenseiből tevődik össze, mindaddig, amíg a felületen még van hidrogén. A hidrogéntől mentes felülethányad növekedésével döntővé válik az alkohol reakciójából származó áramkomponens.

Az elektrolizist acetaldehid jelenlétében végezve, az áram értéke mindvégig kisebbnek adódott, mint alkoholos oldatban, és az alapoldatban mértnél is csak ~28 msec után vált nagyobbá. A kezdeti, meredeken csökkenő áramszakaszért feltehetően ez esetben is a hidrogén oxidációja felelős. Ez a folyamat mintegy 10-15 msec-ig tartott, és ~700 μ c töltésátmenetet igényelt, ami 64%-a az alapoldatban mért hidrogénoxidációra fordított töltésnek. Ugyanakkor az elektród szerves anyaggal való boritottsága 48%-os. Eme adatok birtokában, a mérési hibák figyelembevételével, jó közeli-téssel elfogadható, hogy az elektródfelület egy részét hidrogén, fennmaradó hányadát pedig adszorbeált szerves anyag foglalja el.

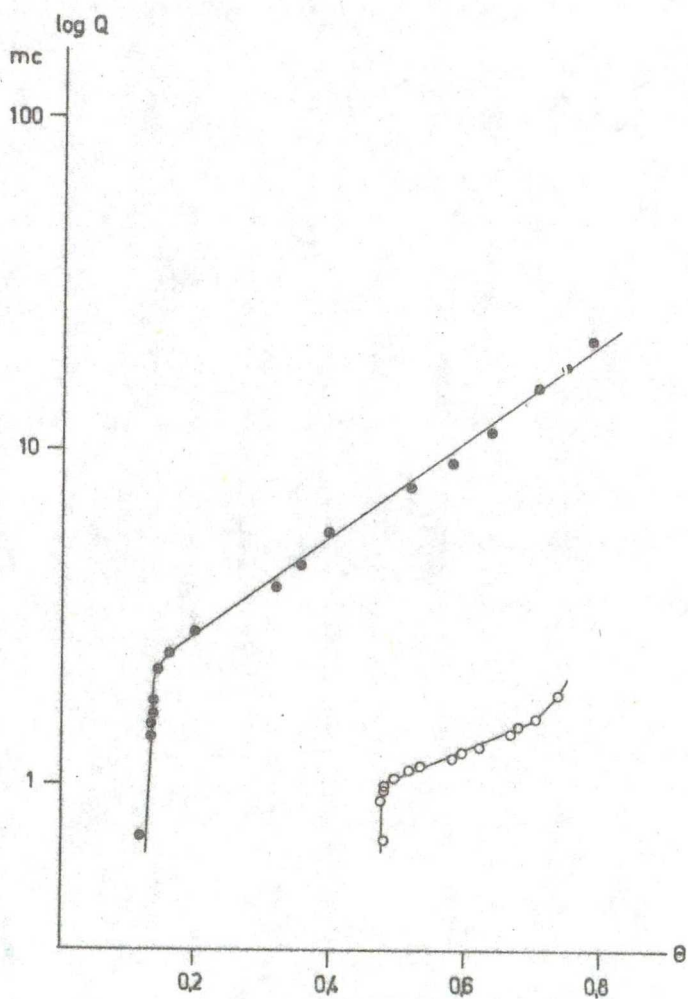
Az elektród és a szerves anyag kölcsönhatásának kezdetén a platinafelület boritottsága a 31. ábrán látható módon alakult.



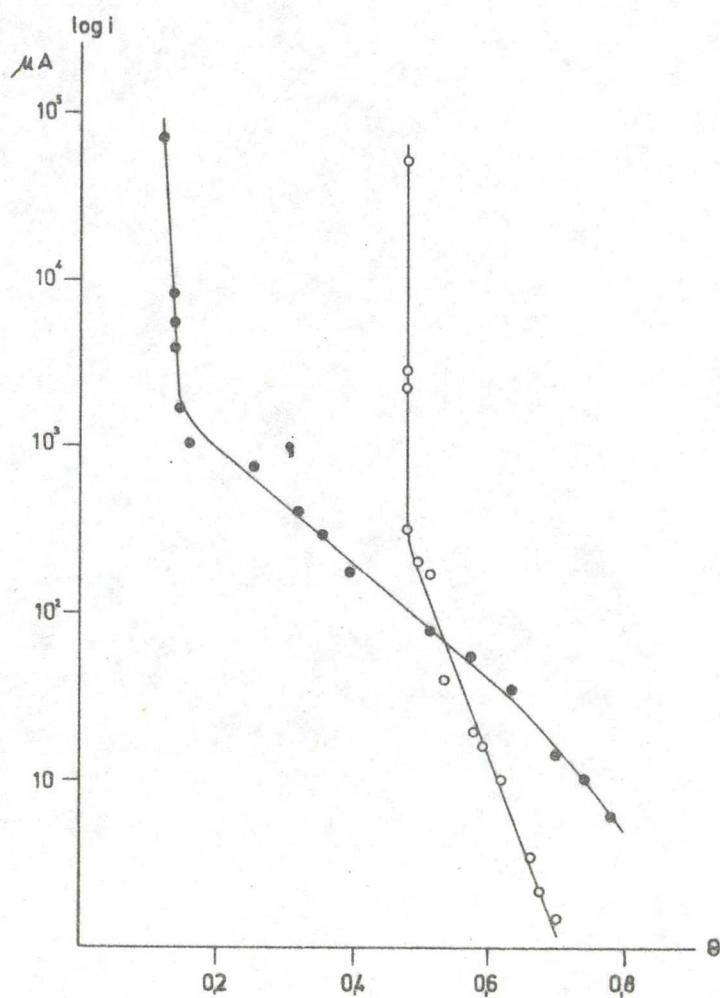
31. ábra: az elektród boritottságának változása az elektrolízis idejével, 400 mV-on, etanol oldatában —●— ,
acetaldehid oldatában —○—

Mind etilalkohol, mind acetaldehid jelenlétében a boritottság hozzávetőleg 100 msec-ig konstans volt, az elektrolízis további szakaszában pedig növekvő tendenciát mutatott.

A reakció során átlépő töltés - valamint az átfolyó áramértékeket tüntettük fel a boritottság függvényében a 32 - 33. ábrán.



32. ábra: a töltés változása az elektród
borítottságával, 400 mV-on,
etilalkohol oldatában —●—,
acetaldehid oldatában —○—



33. ábra: az áram változása az elektród
borítottságával, 400 mV-on,
etilalkohol oldatában —●—,
acetaldehid oldatában —○—

A $\log Q - \Theta$ diagramokon két különböző meredekségű szakasz figyelhető meg. Etilalkoholnál a meredekség megváltozása 2200 - 2300 μC bruttó töltésmenetnél következik be. Ekkora töltésérték körülbelül az elektródfelület hidrogénnel való kétszeres befedéséhez elegendő. Ha figyelembe vesszük, hogy a bruttó töltés fele a hidrogén oxidációjára fordított, akkor úgy tűnik, hogy az adszorpció megindulásához éppen az elektródfelület egyszeri beborításához szükséges etilalkohol elreagálása szükséges.

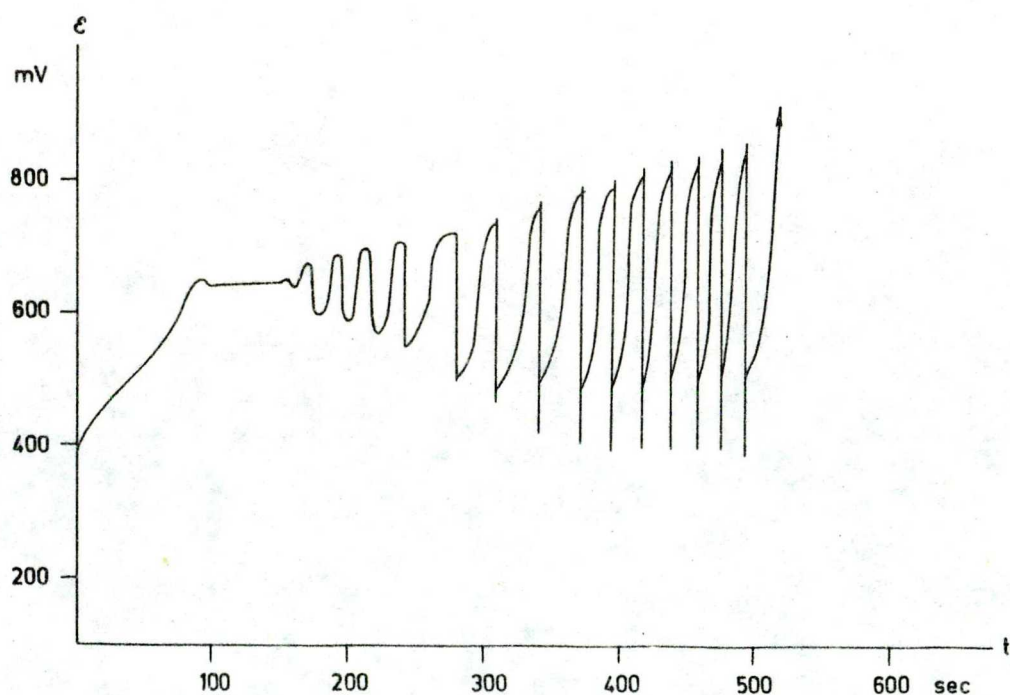
A $\log i - \Theta$ függvénykapcsolatra az jellemző, hogy a kezdeti nagyon kis boritottságváltozás ideje alatt az áram meredeken csökken. Aldehidnél, két nagyságrendű csökkenése alatt a boritottság konstans értékű maradt. A reakciósebesség a boritottság növekedésével alkoholnál lassabban, aldehidnél rohamosabban csökken. A $\log i - \Theta$ kapcsolat mindkét esetben lineáris.

9. Az elektródfelület szerves anyaggal való boritottságának változása a potenciáloszcilláció során.

Egyes szerves anyagokat galvanosztatikus körülmények között anódos oxidációnak alávetve bizonyos áramtartományban a potenciál periódikus ingadozása figyelhető meg. Ilyen jelenséget tanulmányoztunk 0,1 mol l^{-1} koncentrációju meta-

nol, formaldehid, valamint hangyasav galvanosztatikus oxidációja során.

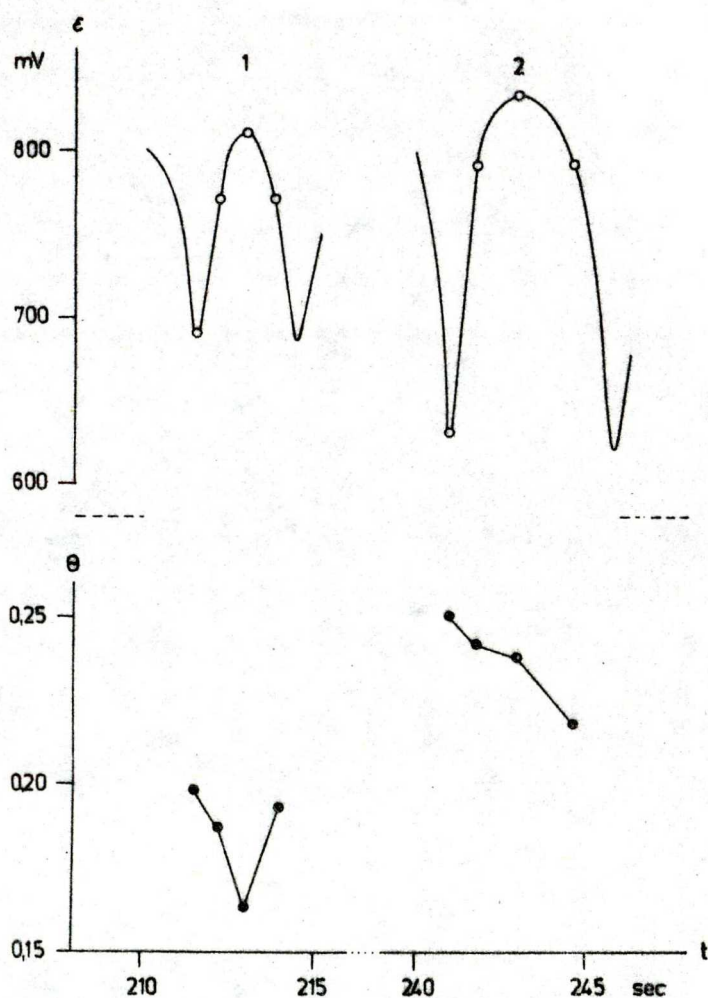
Az elektród már ismertetett módon való megtisztítása után előre beállított állandó áramerősséggel oxidáltuk mindhárom anyagot. A polarizáló áram bekapcsolása után az elektródpotenciál értéke viszonylag gyorsan megnőtt 600-650 mV-ig. Ezt követően a potenciál egyre növekvő szélső értékek között váltakozott mindaddig, amíg kritikus értéket elérve magas anódos tartományban állandósult. A 34. ábrán a hangyasavban mért, ilyen értelemben tipikusnak elfogadható potenciálváltozást tüntettük fel az elektrolízis idejének függvényében.



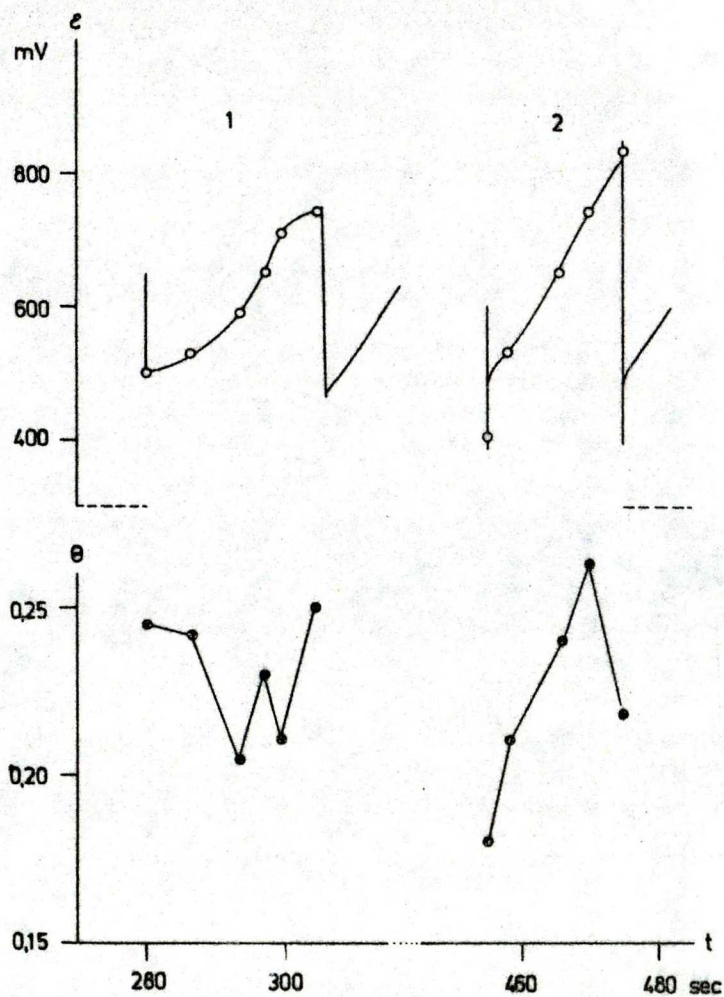
34. ábra: potenciáloszcilláció hangyasav oldatában, $i = 1,2 \text{ mA}$, $n = 700 \text{ ford min}^{-1}$

Tapasztalatunk és az irodalmi adatok szerint a potenciáloszcilláció egy-egy periódusának időtartama nagymértékben függ a szerves anyag minőségétől, az alkalmazott áramerősségtől, és az elektród fordulatszámától. Méréseinknél az áram erősségét úgy választottuk meg, hogy egy-egy viszonylag rövid ideig tartó ciklus vizsgálatához kellő idő álljon rendelkezésre. Az elektród fordulatszáma $700 \text{ ford min}^{-1}$ volt.

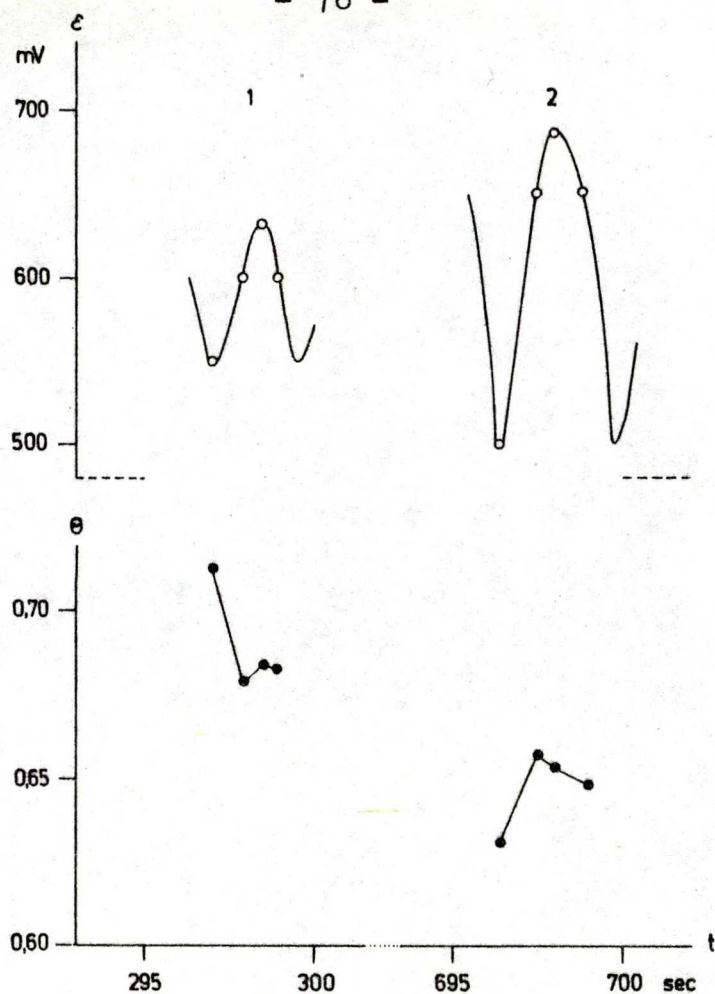
Mindhárom anyagnál megmértük a potenciáloszcilláció egy korábbi és egy későbbi időpontjában kialakuló ciklus különböző potenciálértékeihez rendelhető elektródborítottságokat. Ezeket az adatokat a 35-37. ábrák szemléltetik. A potenciál változásával az elektród borítottsága alig változik, a változás minden esetben kisebb 0,1-nél. A korai és későbbi időpontban kialakuló ciklusoknál meghatározott borítottságértékek között lényeges különbség nem tapasztalható.



35. ábra: az elektródpotenciál és a borított-
ság változás a potenciáloszcilláció 5. /1/ és
15. /2/ ciklusában, metanolos oldatban,
ha $i = 0,8 \text{ mA}$



36. ábra: az elektródpotenciál és a borított-
ság változása a potenciáloszcilláció 12. /1/
és 200. /2/ ciklusában, formaldehides oldatban,
ha az $i = 0,4$ mA



37.ábra: az elektródpotenciál és a boritottság változása a potenciáloszcilláció 6. /1/ és 16. /2/ ciklusában, hangyasavas oldatban, ha $i = 1,2 \text{ mA}$

Egy-egy periódus időtartama alatt metanolban 3,8-, formaldehidben 1,32-, hangyasavban 31,2 mc töltés folyt át. Ezek közül a legkisebb is több mint tízszerese annak a töltésnek, amely a boritottság 10 %-os megváltozásához rendelhető. Megítélésünk szerint ezek az adatok azt jelentik, hogy a potenciálingadozást nem a boritottság megváltozása váltja ki.

10. A kísérleti eredményekből levonható
további következtetések

Etilalkohol és acetaldehid elektrooxidációjának vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a reakciósebesség csökken az elektrolízis idejével. Ha az áram csak az adszorpcióból származik, akkor ez a csökkenés az adszorpció sebességének lassulásával magyarázható. Amennyiben lehetőség van oxidációra, a reakciósebesség csökkenését a főfolyamattal párhuzamosan keletkező, az elektródfelületre kötődő, adszorbeált termék kialakulása is előidézhetheti.

Ezekből a tényekből feltétlenül arra kell következtetnünk, hogy alkohol és származékaik elektrooxidációjának döntő fontosságú tényezői az adszorpcióval és az adszorbeált anyag tulajdonságaival kapcsolatosak.

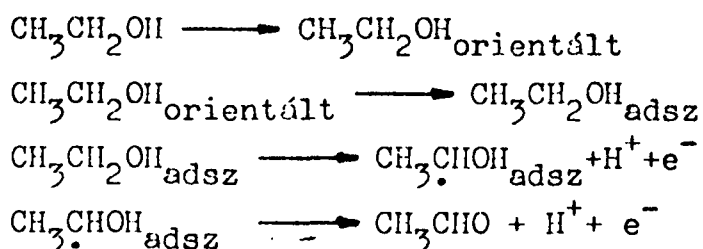
a/ Az etilalkohol oxidációja

Méréseink eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy az etanol már 400 mV-on számottevő sebességgel oxidulódik. A kísérletileg mért áramot az adszorpció és az oxidáció biztosítja. A főfolyamat az oxidáció, ennek tetemes árama mellett az adszorpció árama elhanyagolható, bár 400 mV-on azzal összemérhető. Az adszorbeált anyag nagyobb hányada a főfolyamat inhibitora. Becslésünk szerint, 400 mV-on az inhibáló anyag hozzávetőleg egy nagyságrenddel nagyobb felületrészt fed be, mint az oxidációs folyamatban résztvevő adszorbeátum.

Az alkohol oxidációja során két, egymással párhuzamos selyamatot kell feltételeznünk: inhibitor kialakulását, valamint a főfolyamat termékének, aldehidnek képződését. Az inhibitor oxidációja lassu folyamat, sebessége elhanyagolható a főfolyamat sebessége mellett. Megítélésünk szerint az inhibitor az aldehid adszorpciója során alakul ki.

Az azonos inhibíciós hatásnál mért reakciósebességnek a potenciálértékkel való változása arra enged következtetni, hogy a reakció sebességét kémiai lépés szabályozza. Mivel a bruttó áram és az elektródpotenciál között Tafel kapcsolatot nem tapasztaltunk, feltehető, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépése az adszorpció.

Az adszorpciót az alkoholmolekulák megfelelő térbeli elhelyezkedésének kell megelőznie. Az irodalmi adatok alapján valószínű, hogy az aldehidképződéshez vezető dehidrogéneződés első lépésében $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ gyök képződik. Ezt a kémiai természetű folyamatot az így keletkező hidrogénatom és a szerves gyök további töltésátlépési reakciója követi. Ezek szerint a bruttó folyamat lehetséges lépései:



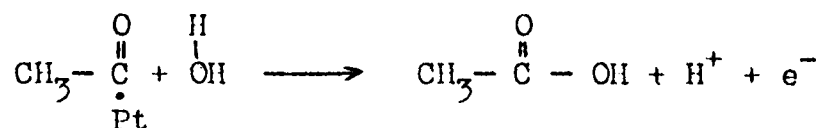
Az elektródfelület és a szerves anyag kölcsönhatásának kezdetén 300 msec-ig változatlan, ~0,1 boritottságértéket

mértünk, közben a bruttó áramerősség csökkent. A reakciósebesség ilyen irányu változását okozhatja az adszorbeált anyag összetételének módosulása, vagyis az oxidációban résztvevő anyag felületén lévő mennyiségének csökkenése. Feltételezésünket azonban megbízható adatokkal megerősíteni nem tudjuk. Ezért nem zárható ki a SLYGIN által javasolt /35/ adszorpció nélküli töltésátlépés lehetősége. E mechanizmus szerint a semleges molekula adszorpció nélkül elektront ad át az elektródnak. Esetünkben az elektród boritottságának növekedését annak egyszeres befedéséhez elegendő szerves anyag elreagálása előzte meg, ezért úgy tűnik, hogy a folyamatban keletkező aldehid adszorpciója az elektród felületének közvetlen közelében lévő alkohol oxidációja után indul meg.

b./ Acetaldehid oxidációja

Gázkromatográfiás mérések /43/ arra utalnak, hogy az aldehid oxidációjának terméke a hidroxid csoport felvételével kialakuló karbonsav.

Az elektród felületén található adszorbeált anyag az oxidáció köztiterméke. A bruttó reakciósebesség 600 mV-on válik számottevővé. Ezen a potenciálértéken már lehetőség nyílik a karbonsav kialakulásához szükséges OH-gyök képződésére. Megítélésünk szerint azonban a kísérletileg mért áramértékeket az OH-gyök felületi mozgékonyága nem teszi lehetővé. Ezért valószínűbbnek tartjuk az adszorbeált szerves gyök, és a vízmolekula közötti reakciót. Ez a lépés az következő egyenlettel írható le:



A bruttó áramerősségnek az idővel való csökkenése magyarázható azzal, hogy a keletkező karbonsav adszorpciót szenved és inhibáló hatást fejt ki. Az adszorbeált szerves anyag mennyiségét és összetételét három folyamat szabja meg. Ezek jól követhetők a 400 mV-on adszorbeált anyag 600 mV-nál pozitívabb potenciálértéken történő oxidációja során, amikor az alábbi folyamatok lejátszódását tartjuk valószínűnek:

a./ az aldehid adszorpciója, amelynek sebességét potenciáltól független sebességűnek tételezzük fel

$$v_{\text{adsz, ald}} = k_1 / 1 - \theta / \exp / -\beta' \theta /$$

θ az összborítottság, β' konstans

b./ az adszorbeált aldehid oxidációja

$$v_{\text{ox}} = k_1 \theta_{\text{ald}} \exp / \beta \theta_{\text{ald}} / \exp / \alpha E /$$

θ_{ald} az aldehid által okozott borítottság,

β és α állandók

c./ a termékként keletkező karbonsav inhibíciót okozó adszorpciója

$$v_{\text{adsz, sav}} = k_2 / 1 - \theta / \exp / -\beta'' \theta /$$

β'' konstans

Igy az összboritottság, illetve annak időbeni változása:

$$\theta = \sum \theta_i = \theta_{ald} + \theta_{sav}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = v_{adsz, ald} - v_{ox} + v_{adsz, sav}$$

Ezek az összefüggések egyben rávilágítanak néhány olyan részfolyamat jellegére, amelyeket számításba kell vennünk az aldehid elektrooxidációjánál.

400 mV-on, már az elektrolízis megindításának kezdetén tetemes boritottság értékeket mértünk. Ez származhat az aldehid gyors adszorpciójából, de nem zárható ki annak lehetősége sem, hogy az elektródtisztítás során szerves anyag maradt annak felületén.

Feltételezve, hogy az elektrolízis kezdetén a Pt felülete már aldehiddel részben fedett, valamint figyelembe véve korábbi megállapításainkat, értelmezni tudjuk a 700 - és 770 mV-on tapasztalt minimumlefutásu boritottságváltozást. Megítélésünk szerint a boritottság csökkenését az adszorbeált aldehid elreagálása okozza. Később megindul a keletkező karbonsav adszorpciója, és ezáltal megnövekszik az elektród-felület boritottsága.

Az elektródtisztítás után a felületen található szerves anyag eredetét a rendelkezésre álló adatok birtokában eldönteni nem tudjuk. Valószínűnek tartjuk, hogy az a nem megfelelő elektródtisztítás miatt marad az elektród felü-

letén. Feltetésünk bizonyítására további vizsgálatokat tartunk szükségesnek.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

- 1./ Munkánk során tanulmányoztuk az etilalkohol, valamint az acetaldehid elektrooxidációjának néhány sajátosságát. Ennek kapcsán az alábbi megállapításokat tettük:
 - a./ Az etanol oxidációja már a vizsgált legalacsonyabb potenciálértéken /400 mV-on/ is végbemegegy. Az acetaldehid oxidációja 600 mV-on indul meg.
 - b./ Az elektród boritottságának változása az adszorpció idő logaritmusának függvényében lineáris, de aldehidnél 700 -, 770 mV-on minimumon át változott.
 - c./ Az elektród felületén 400 mV-on adszorbeált szerves anyag az alkohol oxidációjának inhibitora, ugyanakkor aldehid oxidációjának köztiterméke.
 - d./ Az inhibitor felhalmozódásának sebessége az oxidáció sebessége mellett 700 -, 770 mV-on elhanyagolható.
 - e./ Az alkohol oxidációjának sebességmeghatározó lépése véleményünk szerint kémiai természetű folyamat.
 - f./ Alkohol jelenlétében az adszorpció és a reakció sebessége megváltozik az elektród fordulatszámmal. Álló elektródon tapasztalt nagyobb boritottságértékeket a termékként képződő aldehid fokozott adszorpciójának tulajdonítjuk.

g./ Az acetaldehid oxidatív deszorpciójánál oxidációs és inhibíciós részfolyamatokat tudunk elkülöníteni. Az inhibitor az oxidáció termékének - ami feltehetően karbonsav - adszorpciója során alakul ki.

h./ 400 mV-on az elektrolízis megindulásakor a reakciósebesség csökken, ugyanakkor a boritottság nem változik. Ennek magyarázatára az oxidáció mechanizmusát további vizsgálatokkal kell pontosítani.

2./ Meghatároztuk a metanol, a formaldehid és a hangyasav galvanosztatisztikus körülmények között történő oxidációjánál tapasztalható periódikus potenciálingadozás különböző fázisában az elektród szerves anyaggal való boritottságát. Megállapítottuk, hogy egy-egy periódusban $\Delta\theta < 0,1$, tehát a boritottság észlelt módon való megváltozása nem képes előidézni az elektród-potenciál ingadozását.

I R O D A L O M J E G Y Z É K

- 1./ NASA
Fuel Cells, 330 /1967/
- 2./ Erdey-Gruz Tibor:
Elektródfolyamatok kinetikája, 144 /1969/
- 3./ Bockris J.O'M.:
Modern Aspects of Elektrochemysty
No. 4. /1966/
- 4./ Breiter M.W.:
Electrochemical Processes in Fuel
Cells /1969/
- 5./ Mitchell W.:
Fuel Cells, 103 /1963/
- 6./ Bockris J.O'M., Blogren E.:
Nature 186 305 /1960/
- 7./ Pavela T.O.:
Ann. Acad. Sci. Fennicae 2, 59 /1954/
- 8./ Podlovcsenko B.I., Jofa Z.A.:
Zsur. Fiz. Him. 38, 211 /1964/
- 9./ Breiter M.W., Gilman S.:
J. Electrochem. Soc. 109, 622 /1962/
- 10./ Brummer S.B.:
J. Phys. Chem. 69, 562 /1965/
- 11./ Viestich W.:
Brenstoffelemente /1965/
- 12./ Langer S.H.:
J. Electrochem. Soc. 111, 438 /1964/
- 13./ Gilman S.:
Electrochim. Acta 9, 1025 /1964/
- 14./ Bigler T., Woods R.:
J. Electroanal. Chem. 20, 73 /1968/
- 15./ Vetter K.J., Shultze J.W.:
J. Electroanal. Chem. 34, 131 /1972/

- 16./ Ajkazjan E.A., Pleszkov J.V.:
Zsur. Fiz. Him. 31, 205 /1957/
- 17./ Marvet R.V., Petrij O.A.:
Elektrohimiya 3, 901 /1967/
- 18./ Morrov B.A., Ramamuthy P.:
Can. J. Chem. 49, 3409 /1971/
- 19./ Will F.G.:
J. Electrochem. Soc. 112, 451 /1965/
- 20./ Poljak A.G., Vasziljev Ju.B., Bagotzky V.S.:
Elektrohimiya 1, 32 /1965/
- 21./ Podlovcsenko B.J., Jofa Z.A.:
Zsur. Fiz. Him. 38, 211 /1964/
- 22./ Biegler T.:
J. Phys. Chem. 72, 1571 /1968/
- 23./ Sidheswaran P., Hira L.:
J. Electroanal. Chem. 34, 173 /1972/
- 24./ Tiszjacsnaia G.Ja., Kazainov V.E.:
Elektrohimiya 7, 1818 /1971/
- 25./ Sobkowsky J., Wieckowski A.:
J. Electroanal. Chem. 34, 185 /1972/
- 26./ Horányi Gy., Salt J., Nagy F.:
Acta Chem. Hung. 64, 113 /1970/
- 27./ Horányi Gy., Hegedüs D., Rizmayer E.M.:
J. Electroanal. Chem. 40, 393 /1972/
- 28./ Beskorovainaja S.S., Vasziljev Ju.B., Bagotzky V.S.:
Elektrohimiya 8, 376 /1972/
- 29./ Bagotzky V.S., Vasziljev Ju. B.:
Electrochem. Acta 12, 1323 /1967/
- 30./ Brummer S.B., Makrides A.C.:
J. Phys. Chem. 68, 1448 /1964/
- 31./ Capon A., Parsons R.:
J. Electroanal. Chem. 44, 239 /1973/
- 32./ Burke L.D., Moymika A.:
Electrochem. Acta 15, 1438 /1970/

- 33./ Martinjuk G.A., Slygin A.J.:
Zsur. Fiz. Him. 32, 164 /1958/
- 34./ Bogdanovszkij G.A., Slygin A.J.:
Zsur. Fiz. Him. 33, 1769 /1959/
- 35./ Slygin A.J., Korolev A.K.:
Zsur. Fiz. Him. 36, 314 /1962/
- 36./ Frumkin A.N., Podlovcsenko B.J.:
Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR 150, 349 /1963/
- 37./ Podlovcsenko B.J., Petrij O.A., Frumkin A.N.:
Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR 153, 379 /1963/
- 38./ Smaller S., Matheson M.S.:
J. Chem. Phys. 28, 1169 /1958/
- 39./ Kazainov V.E., Dolidze Sz.Z.:
Elektrohimijs 8, 284 /1972/
- 40./ Brown O.R., Chandra S., Harrison J.A.:
J. Electroanal. Chem. 38, 185 /1972/
- 41./ * Oxley J.E., Johnson G.K., Buzalski B.T.:
Electrochim. Acta 9, 879 /1964/
- 42./ Rightmire R.A., Roland R.L., Boor D.L., Beals D.L.:
J. Electrochem. Soc. 111, 241 /1964/
- 43./ Novák M.:
Primer alkoholok elektrooxidációja Pt-felületen.
Kandidátusi értekezés /1972/
- 44./ Wojtowicz J., Martinic N., Conway B.E.:
J. Chem Phys 48, 4333 /1968/
- 45./ Gilman S.:
Hydrocarbon Fuel Cell Technology /1965/ 349-375

Köszönetet mondok Dr Márta Ferenc akadémikusnak,
tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy munkámat a Tanszéken
lehetővé tette, témavezetőmnek dr Novák Mihály kandidátus-
nak, a munka kivitelezése során nyújtott elméleti - és gya-
korlati irányításáért, Tranger Bélánénak áldozatkész segítő
munkájáért.

Köszönöm a Délmagyarországi Építő Vállalat vezetőinek,
értekezésem elkészítéséhez adott megértő támogatásukat.

