

FÉMEK FAJHŐJÉNEK SZEREPE AZ ELEKTROKÉMIÁBAN

Schiller Róbert, Horváth Ákos
ELKH Energiatudományi Kutatóközpont

Néhány alapvető elektrokémiai összefüggés

Galvani és *Volta* megfigyelései, *Davy* és *Faraday* rendszeres kísérletei és alapvető felismerései óta az elektrokémia a fizikai kémia önálló, nagy elméleti érdekességű és rendkívüli gyakorlati hasznot hozó területévé vált. Az elektromos energia tárolásától a félvezető-technológiáig, a korrózióvédelemtől az elektrokatalízisig az elektrokémia számos-számtalan alkalmazásra talált. Alapvető folyamatainak kísérleti és elméleti vizsgálata ezért is, meg a kíváncsiság jogán is fontos területe a fizikai kémiának.

Tankönyvi meghatározása szerint azokat a jelenségeket tárgyalja, amelyek során elektromos töltések mozgása és vegyi átalakulások együttesen mennek végbe [1]. Ez a meghatározás már magába foglalja a jelenségek leírásának minden nehézségét. Árammérő műszereink fémekből, elsőfajú, elektronvezető anyagokból állnak. Az elektrokémiai reakciók általában oldatokban, tehát másodfajú, ionvezető rendszerekben mennek végbe. Áram és vegyi átalakulás kapcsolata így elektron- és ionvezető fázisok közti elektromos kontaktus kialakulását követeli meg. Kétfázisú heterogén rendszerekkel van tehát dolgunk, a fázisokban eltérő természetű töltéshordozókkal.

Egy fázishatár általában nem átjárható minden komponens számára. Izoterm, izobár körülmények között egy többfázisú rendszer akkor van termodinamikai egyensúlyban, ha minden fázisában ugyanakkora azon komponensek kémiai potenciálja, amelyek szabadon átjuthatnak a fázishatárokon. Elektrolit és

fém határán egyedül csak a töltések juthatnak át. A töltéshordozók természete a két fázisban eltérő: a fémekben delokalizált elektronok alakjában, az oldatokban ionokhoz kötve jelennek meg. Termodinamika és elektrosztatika azonban csak a töltések mennyiségét tekinti. Az egyensúly feltétele a

$$\begin{aligned}dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial n^M} \right)_{T,p,n^L} dn^M + \left(\frac{\partial G}{\partial n^L} \right)_{T,p,n^M} dn^L = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial q^M} \right)_{T,p,q^L} dq^M + \left(\frac{\partial G}{\partial q^L} \right)_{T,p,q^M} dq^L = 0\end{aligned}\quad (1)$$

összefüggés teljesülése, ahol G a Gibbs-szabadenergia, q^M és q^L a fémekben, illetve az oldatban lévő töltések mennyisége, n^M és n^L pedig a töltéshordozó anyagok mennyiségei a két fázisban. Az egyik fázisból kilépő, a másikba belépő anyag- és töltésmennyiségek ellentétes előjellel egyenlőek egymással, $dn^M = -dn^L$; $dq^M = -dq^L$.

Az elektronok μ^M kémiai potenciálja (Fermi-energiája) a fémekben

$$\mu^M = \left(\frac{\partial G}{\partial n^M} \right)_{T,p,n^L} = ze \left(\frac{\partial G}{\partial q^M} \right)_{T,p,q^L}, \quad (2)$$

ahol e az elemi töltés, z az egy atomból származó elektronok száma a fémekben. A fázishatáron felszaporodó töltések sztatikus elektromos potenciált alakítanak ki az elektrolitban. A jelenség tökéletes mása a Schottky-átmenet kialakulásának. A φ potenciál nagyságát a Gibbs-szabadenergia folyadékban lévő töltésmennyisége szerinti deriváltja határozza meg, hiszen dG nem más, mint az izoterm, reverzibilis munka,

$$\varphi = - \left(\frac{\partial G}{\partial q^L} \right) = - \frac{1}{ze} \frac{dG}{dn^L}. \quad (3)$$

A φ potenciál, amelynek neve Galvani-potenciál [2, 3], nem mérhető. Ahhoz ugyanis, hogy megmérjük, egy másik fémre kell az oldatba meríteni, tehát egy újabb kétfázisú rendszert kell használnunk.

Az elektrokémia szóhasználata szerint egy elsőfajú és egy másodfajú vezetőből (fémről és a közvetlen környezetében lévő elektrolitból) álló rendszert neveznek elektródnak. Mérti csak a két elektród között kialakuló potenciálkülönbséget tudjuk, tehát az elektródokból álló cella feszültségét, szabatosabban szólva (és az elektrokémia régi nyelvét használva) a cella E elektromotoros erejét,

$$E = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (4)$$



Schiller Róbert fizikai kémikus, az MTA doktora 1958 óta dolgozik a KFKI-ban és utódaiban, kutató professor emeritus, c. egyetemi tanár (ELTE), habilitált magántanár (BME). Kutatási területei: ionizáló sugárzások kémiai hatásai, elektrokémia, statisztikus mechanika. Tan- és ismeretterjesztő könyveiből két fontosabb: *Statisztikus mechanika vegyészeknek* (Baranyai A.-val), Akadémiai Kiadó (2003); *A Non-Traditional Guide to Physical Chemistry, Insights using Hydrogen*, Springer Nature Switzerland (2022).



Horváth Ákos 1995-ben mérnök-fizikusként végzett az ELTE-n, PhD fokozatot 2003-ban szerzett. Kutatási területe a magas hőmérsékletű korrózió, atomreaktorok szerkezeti anyagainak sugárkárosodása, öregedése, a negyedik generációs atomreaktorok anyagtudományi, biztonsági kérdései. 2013-tól az Energiatudományi Kutatóközpont főigazgatója.

Az elektrokémiai gyakorlat a Galvani-potenciált egy teljesen önkényesen választott nulla ponttól, a standard hidrogénelektrod potenciáljától méri. Ez az elektrod egy savas oldatba merített, hidrogéngázzal érintkező platinafémből áll, benne mind az oldatnak, mind a gáznak egységnyi az aktivitása, vagyis az oldat 1,0 mol/dm³ H⁺ iont tartalmaz, a gáz nyomása 0,1 MPa, a hőmérséklet 25 °C. Röviden $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \equiv 0$.

Tudománytörténeti anekdota: *Einstein* egyszer meglátogatta a kémiai Nobel-díjas *Hevesy György* laboratóriumát, ahol látott egy üvegedényt, amelyben egy vizes oldatba merülő fémlemez körül gáz buborékolt. – Mi ez? – kérdezte Einstein. – Standard hidrogénelektrod – válaszolta Hevesy. – Hát az létezik? – csodálkozott Einstein. Ő valami absztrakciót sejtett a név mögött.

A standard hidrogénelektrod definíciójához hasonlóan egy elektrod φ_i^0 standard potenciálja a 0,1 MPa nyomáson, 25 °C-on, 1 mol/dm³ oldatkonzentráció mellett kialakuló potenciál. Egy cella standard elektromotoros ereje ezért

$$E_i^0 = \varphi_i^0 - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0. \quad (5)$$

A fém és az oldat potenciálviszonyainak egységes leírásához az elektromotoros erőt a standard hidrogénelektrod potenciáljának abszolút értékétől, a $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ (abs)-tól kell számítani. Ennek korábbi meghatározási kísérleteihez majd visszatérünk.

A fém potenciálját árnyékolja a folyadék polarizációja. A fém közvetlen környezetében ezt az ϵ_n relatív permittivitás írja le. Ezt is tekintetbe véve, a fentiek szerint a következő lineáris összefüggés áll fenn a standardelektrod-potenciálok és a fémek Fermi-energiája között:

$$\frac{\mu_i^M}{ze\epsilon_n} = E_i^0 + \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \text{ (abs)}. \quad (6)$$

A továbbiakban ezt az összefüggést diszkutáljuk egy mostanában megjelent közleményünk [4] nyomán.

A fémek Sommerfeld-modelljének alkalmazása

Az előző szakasz voltaképpen nem több tankönyvi anyagnál. A (6) egyenletben megfogalmazott problémát az elektron Φ kilépési munkájával szokták kapcsolatba hozni, egyfelől mert ez egy sor fémre jól ismert, másfelől pedig csábító az analógia a vákuumba kilépő és a szilárd/folyadék fázishatáron átlépő elektron között.

A kilépési munka nem egyenlő a Fermi-energiával, attól eltér, mert a szilárd/vákuum határon egy $\delta\chi$ nagyságú potenciálgát alakul ki [5],

$$\Phi = \delta\chi - \mu^M. \quad (7)$$

A fém/elektrolit határretegben a potenciálgát természetesen más, mint a fém/vákuum határon. Φ és μ^M ellenkező előjele az eltérő zéruspontok következménye.

A potenciálgát jelenléte eleve megnehezíti, hogy a kilépési munkával jellemezzük a Fermi-energiát. Elektrokémikusok tisztában vannak azzal a nehézséggel, hogy a (7) egyenlet szerint a két mennyiség nem egyenlő egymással [6].

E technikai gondnál talán még súlyosabb egy fogalmi nehézség, amire azonban nem szoktunk gondolni. A kémiai potenciál állapotfüggvény, diagnosztikus súllyal érvényesek rá a Maxwell-összefüggések [7]. Az egyik, a kémiai potenciálra vonatkozó összefüggés szerint

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n}. \quad (8)$$

Ez a kémiai potenciálra definíció szerint érvényes, de nem lesz általánosan igaz, ha μ helyére Φ kerül, hiszen a $\delta\chi$ potenciálgátra semmilyen általános termodinamikai összefüggés nem ismert. A kilépési munka nem állapotfüggvény.

Elektrokémiában általában a folyadékfázisban lejátszódó viszonyokra, folyamatokra figyelünk, a fém viselkedésére sokkal kevesebb gondot szoktunk fordítani. Pedig ennek fontosságára már régen figyelemztették a kutatókat [2, 6, 8].

Mostani célunk, hogy ne egy termodinamikai tekintetben rosszul definiált, határfelületi mennyiségből, hanem a fémek valamely belső, termikus tulajdonságából jussunk el a Fermi-energiához.

A fémelektronok energiaeloszlásának első, a Fermi-Dirac-statisztikát is tekintetbe vevő, egyszerű leírása a Drude-Sommerfeld-modellen alapszik [9]. A közelítés érvényességi körét természetesen a tapasztalattal való összehasonlítás határozza meg; legegyszerűbb a fajhő-függvény számított és mért értékeit összehasonlítani. Az elmélet szerint a mólhő a hőmérséklettől a (9) kifejezés szerint függ,

$$C_m = C_m^e + C_m^i = \gamma T + A T^3. \quad (9)$$

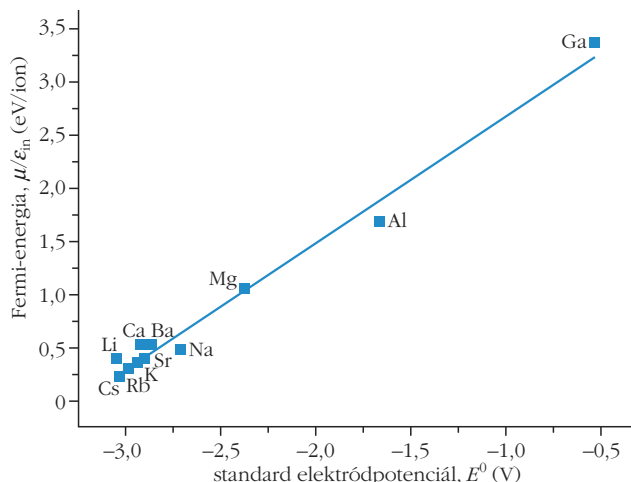
Az alacsony hőmérsékleten mérhető C_m^e lineáris tag az elektronok, a C_m^i köbös tag az ionok járuléka. Az elmélet szerint az elektronjárulék és a Fermi-energia között fordított arányosság áll fenn,

$$\mu = A \frac{zT}{C_m^e}, \quad (10)$$

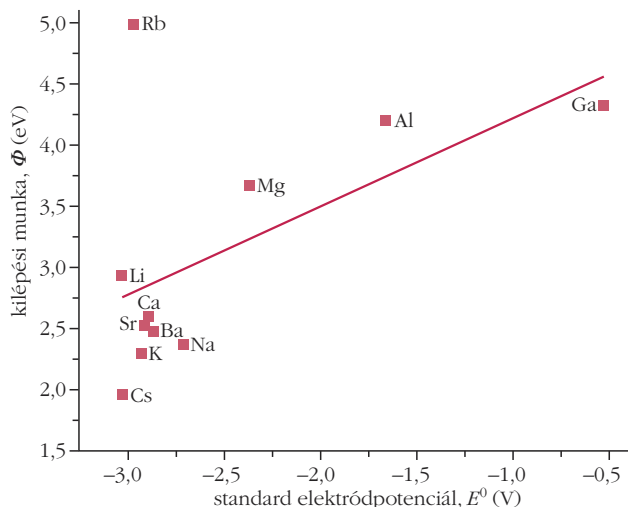
$$A = \frac{1}{2} \pi^2 R k_B.$$

Itt R a gázállandó, k_B a Boltzmann-állandó és z a fém vegyértéke.

Az elmélet jól egyezik az alkálifémek és az alkáliföldfémek (s -mező fémjei), tehát a periódusos rendszer 1A és 2A oszlopában álló elemek alacsony hőmérsékleten mért fajhőjével, elfogadható a 3A fémekére (p -mező fémjei), nagyon rossz eredményeket ad azonban az átmeneti fémekre. Az elmélet ezen korlátját legújabb mérések is kimutatták [10]. A Som-



1. ábra. Fémek fajhőjéből (10) egyenlet szerint számított Fermi-energia és az elektródpotenciál közti lineáris összefüggés, a (6) egyenlet érvényességének igazolása 11 *sp*-fémre. Fajhőadatok [9], elektródpotenciálok [18–20]. Illesztett értékek: meredekség $1,19 \pm 0,049$, tengelymetszet = $3,86 \pm 0,13$ V.



2. ábra. A Φ kilépésmunka-adatok (eV) [21] és az E^0 standard elektródpotenciálok (V) ábrázolása az 1. ábrán szereplő 11 *sp*-fémre. Az illesztett egyenes meredeksége $0,72 \pm 0,36$, tengelymetszete $4,94 \pm 0,94$.

merfeld-modell és így a (10) egyenlet alkalmazását az *sp*-fémekre kell korlátozni. Elektrokémiai megfontolások miatt ezek közül is el kell hagyni a Be-, In- és Tl-elektrodokat [11–13]. Ezen a körön belül azonban a Fermi-energiát termikus mérésekből meghatározott, tapasztalati mennyiségnek lehet tekintenünk.

Így tehát a fém Fermi-energiája és az elektródpotenciál között fennálló (6) egyenlet az *sp*-fémekre közvetlenül ellenőrizhető, ha ismerjük a fém/folyadék határreteg relatív permittivitását. Ennek általánosan elfogadott értéke $\epsilon_n = 6$, ezt újabb vizsgálatok is alátámasztják [14–17]. Ha a Fermi-energiát eV/részecske egységben, a standard elektródpotenciált voltban fejezzük ki, úgy a

$$\frac{\mu_i^M}{\epsilon_n} \sim E_i^0 \quad (11)$$

egyenes (6) egyenlet szerinti meredeksége 1, tengelymetszete pedig $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ (abs).

Az illesztett meredekség $1,19 \pm 0,049$, ez elfogadhatóan egyezik a várt 1 értékkel. A tengelymetszet pedig a standard hidrogénelektrod abszolút potenciáljával egyenlő, tehát $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ (abs) = $3,86 \pm 0,13$ V. Az 1. ábra összhangban áll a (6) egyenlettel, ha a Fermi-energia értékeit a fémek mért fajhőiből számítjuk ki a (10) egyenlet szerint.

Néhány megjegyzés

Ahogy az előzőekben már írtuk, gyakori gondolat volt, hogy a standard elektródpotenciálokat az elektródkilépési munkával hozzák összefüggésbe.

A 2. ábra, főként ha az 1. ábrával hasonlítjuk össze, világosan mutatja, hogy a kilépési munka kevésbé alkalmas arra, hogy belőle a standard elektródpotenciálra következtessünk.

Korábban, amikor csak fém elektrodokat vizsgáltak, kevés praktikus hasznot ígért a standard hidrogénelektrodok abszolút potenciáljának meghatározása, hiszen úgyszólván csak az elektródpotenciálok különbségét mérjük. Újabban azonban – amióta a félvezetők elektrokémiája fontossá vált – ismerni kell (kellene) az értéket, hogy a félvezetők energiaszintjeit illeszteni lehessen az oldat energiájához [22–24].

Az elektrokémikusok rendre megkísérelték meghatározni. Általában termodinamikai megfontolásokhoz nyúltak, körfolyamatokat konstruáltak, azonban mindig szükség volt valamilyen nem-termodinamikai mennyiségre is [3, 25]. A leggyakrabban a proton hidratációs energiáját használták, amelyet legegyszerűbben a Born-közelítés alapján lehetett megbecsülni. Újabban az ion-elektron rekombináció energiáját határozták meg gáztérben lebegő nanocseppek segítségével [6], vagy kvantumkémiai közelítéseket alkalmaztak [26]. A feladatot megnehezíti, hogy a kérdéses potenciál definíciója sem egyértelmű: *Trasatti* [27] négy különböző definíciót ajánlott. Az általánosan elfogadott érték [3] $4,5 \pm 0,1$ V, de újabb mérések és számítások szerint $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ (abs) javasolt értékei $4,2 \pm 0,4$ V [6], $4,2 \pm 0,05$ V [28], $4,28$ V [29] vagy $4,48$ V [8].

Fent ismertetett megközelítésünk szigorúan termodinamikai alapokon nyugszik, csak termikus mennyiségeket használ. Az általunk talált abszolút hidrogénpotenciál a hibahatárnál nagyobb mértékben különbözik a legtöbb eddigi értéktől. Ennek több oka lehet. Eltérhet a most alkalmazott termodinamikai fogalom a korábbi modellszerű megfogalmazásoktól; esetleg nem teljesen jogos dolog a (6) egyenletet zérus standardpotenciálokig extrapolálni; vagy egyszerűen az alacsony hőmérsékletű fajhőadatok „durvák”, ahogy arra a tankönyv [9] is utal.

Felvetődik annak lehetősége, hogy az egyszerű számítást nem-vizes rendszerekre is kiterjesszük. Ehhez ismerni kellene a határretegben kialakuló relatív

permittivitásokat és természetesen az elektródpotenciálokat minden egyes oldószerben. Ezek ismeretében a (6) egyenes tengelymetszete megadná a standard hidrogénelektrod abszolút potenciálját. Egyelőre nem próbálkoztunk ilyen számításokkal.

Irodalom

1. R. Parsons, IUPAC Division of Physical Chemistry: *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*. Appendix III (1973).
2. W. Schmickler, E. Santos: *Interfacial Electrochemistry*. Springer, Heidelberg (2010).
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*. Wiley, Hoboken, N. J. (2001).
4. R. Schiller, Á. Horváth, *AIP Advances* 12 (2022) 055310.
5. N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1215–1223.
6. J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan: *Surface Electrochemistry*. Plenum Press, New York (1993).
7. H. B. Callen: *Thermodynamics*. Wiley, New York (1960).
8. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 33 (1971) 351–378.
9. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia (1976).
10. P. F. Lang, *Chem. Phys. Lett.* 770 (2021) 138447–1–5.
11. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford (1984).
12. R. Piercy, N. A. Hampson, *Surface Technology* 6 (1978) 437–446.
13. G. E. Batley, T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Chem.* 61 (1975) 205–211.
14. O. Teschke, G. Ceotto, E. F. de Souza, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 011605–1–10.
15. A. Levy, D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 227801–1–5.
16. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, I. A. Ammar, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 756–766.
17. Jun Huang, Shengli Chen, Michael Eikerling, *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021) 2417–2430.
18. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (89th ed). D. R. Lide ed., CRC Press, Boca Raton FL (2006).
19. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed). W. M. Haynes ed., CRC Press, Boca Raton FL (2011).
20. W. M. Saltman, N. H. Nachtrieb: The Electrochemistry of Gallium. *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 126–130.
21. <https://public.wsu.edu/~pchemlab/documents/Work-function-value.s.pdf>
22. D. Laser, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1833–1837.
23. K. C. Chang, A. Heller, B. Schwartz, S. Menezes, B. Miller, *Science* 196 (1977) 1097–1099.
24. W. A. Donald, R. D. Leib, J. T. O'Brien, M. F. Bush, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3371–3381.
25. S. Trasatti, IUPAC Division of Physical Chemistry: *The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note* (Recommended 1986).
26. T. Matsui, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Shigeta, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 369–376.
27. S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 269–271.
28. R. Heyrovská, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) F29–F30.
29. A. A. Isse, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 7894–7899.

DISZLOKÁCIÓRENDSZEREK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA MIKRONOS SKÁLÁN

Kalácska Szilvia

Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, Saint-Étienne, Franciaország

Diszlokációk hatása mikrométeres skálán

Az anyagtudományok területén a diszlokációk vizsgálata központi szerepet tölt be 1934 óta, amikor *Orowan*, *Polányi* és *Taylor* egymástól függetlenül javasolta ezen vonalszerű kristályhibák bevezetését. A fémek képlékeny alakváltozása során először a felszínen kialakuló csúszási sávokat figyelték meg. Később a fémek kristályos szerkezete alapján arra következtettek, hogy ezek a sávok az egyes kristályos részek egymáshoz képesti nyírása egy adott sík mentén, ame-

lyet a diszlokációk elmozdulása okoz. Az atomok elmozdulásától és a diszlokációvonal irányától függően két típust (él- és csavardiszlokációk) különböztetünk meg. Vizsgálatuk azért olyan jelentős az anyagfizikában, mert ugyan maguk a kristályhibák rettentő aprók (az atomok ideális helytől eltérő pozíciója a rácson belül kisebb, mint a rácsállandó), viszont az anyagban nagy mennyiségben felhalmozódó hibák kollektív hatása már makroszkopikus skálán is jelentős, hiszen ők felelnek a maradandó alakváltozásért.

A vonalhibák fizikába történő bevezetése óta számos módszer került kifejlesztésre, amelyekkel a diszlokációk viselkedése tanulmányozható (mozgásuk, kölcsönhatásuk, illetve megsemmisülésük), ezek közül elsőként a transzmissziós elektron mikroszkópiát (TEM) érdemes megemlíteni. Ez a technika ugyan képes megjeleníteni a diszlokációkat, viszont a minta mérete jelentős mértékben korlátozza a TEM alkalmazhatóságát a vonalhibák kollektív viselkedésének kutatásában. A TEM-fólia vékonysága (< 100 nm) miatt a vizsgálható terület nagysága (tipikusan 20×20 μm² alatti) és a vizsgálható diszlokációk száma erősen limitált, ezért fontos, hogy szélesebb (100 nm – 100 μm) méretskálán más módszerek kifejlesztésével is betekintést kaphassunk a diszlokációk világába.

A szerző köszönetét fejezi ki *Ispánovity Péter Dusan* egyetemi docensnek (ELTE TTK) a kézirat lektorálásáért, továbbá *Groma István* egyetemi tanárnak (ELTE TTK) a gyümölcsöző beszélgetésekért.

Kalácska Szilvia fizikus 2018-ban doktorált az Eötvös Loránd Tudományegyetem Anyagfizikai Tanszékén, majd munkásságát posztdoktori kutatóként az Empa svájci kutatóhely Anyagok és Nanostruktúrák Mechanikája laboratóriumában folytatta. 2021-ben a szekciójában első helyen nyerte el a rangos francia állami CNRS kutatói állást. Munkája során a mikrométerű minták viselkedésének vizsgálatára fókuszál extrém körülmények és ultragyors deformációk esetén.

