

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**ELEKTROKATALIZÁTOR FILMEK FELÜLETANALITIKAI ÉS
SZERKEZETVIZSGÁLATA TERMOANALITIKAI ÉS
SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREKKEL**

Szilágyi Tamás

Készült a Pannon Egyetem **Vegyésszmérnöki Tudományok és Anyagtudományok
Doktori Iskolája** keretében

Témavezető: **Dr. Kristóf János**

**PANNON EGYETEM
ANALITIKAI KÉMIA INTÉZETI TANSZÉK**

VESZPRÉM, 2009

**ELEKTROKATALIZÁTOR FILMEK FELÜLETANALITIKAI ÉS
SZERKEZETVIZSGÁLATA TERMOANALITIKAI ÉS SPKTROSKÓPIAI
MÓDSZERKKEL**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Szilágyi Tamás

Készült a Pannon Egyetem **Vegyéssz mérnöki Tudományok és Anyagtudományok
Doktori Iskolája** keretében

Témavezető: Dr. Kristóf János

Elfogadásra javaslom (igen / nem) (aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Veszprém, Keszthely
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem
.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém/Keszthely,
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....
.....
Az EDT elnöke

KIVONAT

Az értekezés IrO_2 és RuO_2 alapú, stabilizáló ágensként Ta_2O_5 -ot tartalmazó elektrokatalizátor rendszerek kialakulásának vizsgálatával foglalkozik. A különböző összetételű vegyesoxid rendszerek (bevonatok) előállítására prekursor sók ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5) alkoholos oldatának Ti hordozón történő hőkezelésével (szol-gél eljárással) történt.

A titánlemez hordozóra felvitt $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ vegyes oxid rendszerben a tömegspektrometriás és FTIR spektroszkópiás vizsgálatok eredményei alapján megfigyelhető reakciók egyértelműen köthetők az összetétel változásához. A tiszta Ta_2O_5 rendszerben a hőkezelés során a felületen egy nagy porozitású film alakul ki, mely gázzárványokat tartalmaz. Az egykomponensű Ta_2O_5 rendszerhez adagolt ruténium hatására a lejátszódó folyamatok jellege és a filmképződés mechanizmusa erősen megváltozik (szén-dioxid, klór, szerves krakktermékek távozása a rendszerből, megváltozik a bomlás hőmérséklet tartománya, stb.). Ez egyrészt a ruténium égést katalizáló hatásának, másrészt a bevonatban lejátszódó, gázképződéssel járó oxidációs reakcióknak köszönhető.

A titán hordozóra felvitt $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ rendszer kialakulása a lejátszódó folyamatok ($\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ vegyes oxid rendszerhez viszonyított) hasonlósága ellenére bonyolultabb mechanizmus szerint megy végbe. Ez elsősorban annak tulajdonítható, hogy az IrO_2 fázis kialakulása többlépcsős folyamat. A nemesfém égéskatalizáló hatása következtében a felületi karbonilok, karboxilátok bomlása, a bevonatban visszamaradt szerves anyagok égése jelentős mértékben hozzájárul a felület morfológiájának kialakulásához, mely szorosan összefügg az elektrokémiai aktivitással.

A termoanalitikai, tömegspektroszkópiai és infravörös spektroszkópiai módszerek együttes alkalmazása jelentősen megkönnyítette a fémoxid alapú elektrokatalizátor rendszerek kialakulásának *in situ* vizsgálatát. A lehetséges reakció utak felderítése, valamint a hőkezelés paraméterei és a bevonat morfológiája közötti kapcsolat felderítése jelentősen hozzájárulhat a jelenleg alkalmazott elektródok továbbfejlesztéséhez, valamint új elektród rendszerek kifejlesztéséhez.

STRUCTURAL AND SURFACE ANALYSIS OF ELECTROCATALYTIC THIN FILMS

The thesis is devoted to the formation study of RuO₂ and IrO₂ based electrocatalytic thin films stabilized by Ta₂O₅. The preparation of the mixed oxide systems studied has been carried out by heat treatment of the different precursors (RuCl₃*3H₂O, IrCl₃*3H₂O, TaCl₅) dissolved in isopropanol (sol-gel process).

The chemical reactions observed during the preparation of the RuO₂/Ta₂O₅ mixed oxide system on titanium metal support by mass spectrometric and FTIR spectroscopic analyses can be closely related to the changes in the composition of the components. As to the Ta₂O₅ one-component system a high-porosity film is obtained as a result of the heat treatment containing gas inclusions, as well. With the addition of the ruthenium precursor to the film, a significant change can be observed in the nature of the chemical reactions and in the mechanism of film evolution, as well (liberation of chlorine, organic cracking products, carbon dioxide, etc.). This can be due to the effect of the noble metal as combustion catalyst and to the oxidation reactions accompanied with gas evolution.

In spite of the close similarity (comparing with RuO₂/Ta₂O₅ system) in nature of the chemical reactions occurring upon heating, the formation of the IrO₂/Ta₂O₅ system takes place according to a more complicated mechanism. This is primarily due to the fact that the formation of the IrO₂ phase is a multi-stage process. Due to the effect of the noble metal as a combustion catalyst, the decomposition of surface carbonyls and carboxylates formed at a low temperature as well as the high temperature burning of carbon remained in the film have a strong influence on the morphology of the film, and via this, on the electrochemical performance.

The joint use of thermogravimetric, mass spectrometric and various types of FTIR spectroscopic techniques contributed significantly to the formation study of electrode film formation under *in situ* conditions. The understanding of possible reaction pathways and finding correlations between preparation parameters and surface morphology/electrode performance can contribute significantly to the improvement of existing electrode coatings and the development of new ones.

STRUKTURELLE UND OBERFLÄCHLICHE ANALYSE DER ELEKTROKATALYTISCHEN FILME

Diese These erörterte, dass die Entwicklung der Elektrokatalytischen Filme, auf der Basis RuO_2 und IrO_2 , wurde von Ta_2O_5 stabilisiert. Die Herstellung des mixen oxydieren Systems wurde von Hitzbehandlung der verschiedene Vorstufen ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5) gelöst, die in Isopropanol aufgelöst wurden (sol-gel Process).

Chemische Reaktionen wurden während der Herstellung des mixen Oxydieren Systems auf dem Titanium Metall System mit dem Massenspektrometrie und FTIR Spektroskopischen Methoden unterzucht und die Wandlung der Komponente wurden beobachtet. Das Ta_2O_5 System, wie ein-komponent System, gibt ein hohen Porositer Film wegen das Gasinclusionen. Mit der Scheckung des Ru-Vorstufen in dem Film, eine Wandlung wurde in der chemischen Reaktionen und im Mechanismus der Evolution des Films bemerkt (z.B. befreiung das Chlors, organische Crack Producte, CO_2 , usw). Das leitete, dass der Effekt des Edelmetalls wei verbrennungen katalyst und oxydieren Reaktionen zusammen mit dem Gasentwicklung war.

Die $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ Systeme haben viel komplizierter Mechanismus trotz der Wandlung der chemische Reaktionen. Die Entwicklung der IrO_2 Phase ist mehr Stufe Process infolge des Effekts des Edelmetalls zersetztesich die Oberflächige Kohlenstoff und Carboxilate, dann die Kohlenstoff, die beider hohen Temperature brennte, bleib im Film, beeinflusst die morphologiedes des Films stark und die elektrochemische Erscheinung.

Thermogravimetrie, Massenspektrometrie und verschiedene Type der FTIR Spektrometrie trug zu das Stadium der Elektrode Film Evolution unter *in situ* Zustand stark bei. Verstehen die mögliche Wege und finden den Zusammenhang zwischen die Parameters des Herstellungs und oberflächige Morphologie/Elektrode Erscheinung helfen für uns stark, die Bedeckung des elektrodes sich zu bessern und die neue Erfindung sich zu entwickeln.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Kristóf Jánosnak azért a rengeteg segítségért és türelemért, amit az elmúlt időszakban mind szakmai mind emberi oldalról nyújtott nekem.

Külön köszönet illeti meg Dr. Horváth Erzsébetet támogatásáért.

Szeretnék még köszönetet mondani az Analitikai Kémia Tanszék valamennyi dolgozójának az ott eltöltött idő alatt kapott segítségért és külön szeretném kiemelni Szücs Tamásné támogatását a preparatív munkában.

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
2.1 ÁTMENETIFÉM-OXIDOK FELHASZNÁLHATÓSÁGA.....	2
2.2 DIMENZIONÁLISAN STABILIS ANÓDOK	2
2.2.1 <i>Dimenzionálisan Stabilis Anódok jellemzése.....</i>	3
2.2.2 <i>Kutatási irányok.....</i>	4
2.2.3 <i>Az átmenetifém-oxid katalizátorok működési mechanizmusa.....</i>	6
2.3 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	7
2.3.1 <i>Vizsgálati módszerekről általánosan.....</i>	7
2.3.2 <i>Termikus módszerek (TGA, DTA, TGT, TG-MS).....</i>	10
2.3.3 <i>Felületi speciesek.....</i>	11
2.3.4 <i>Felületi morfológia</i>	11
2.3.5 <i>Kémiai összetétel, mélységprofil.....</i>	11
2.3.6 <i>Rácsszerkezet, kristályosság, krisztallit méretek</i>	12
2.3.7 <i>Elektrokémiai módszerek</i>	12
2.3.8 <i>Elektrokémiai felület, voltammetriás csúcstöltés.....</i>	13
2.3.9 <i>Töltéstárolás, vegyérték állapot.....</i>	13
2.3.10 <i>Elektromos vezetés.....</i>	14
2.3.11 <i>Hidratációs képesség</i>	14
2.3.12 <i>Megmaradó élettartam (RSL)</i>	15
2.4 PREPARÁLÁS	16
2.4.1 <i>Hordozó stabilitása.....</i>	16
2.4.2 <i>A hordozó lemez előkészítése.....</i>	17
2.4.3 <i>A filmréteg kialakítása</i>	18
2.5 EGYES VIZSGÁLT KOMPONENSEK KÉMIAJA	22
2.5.1 <i>Ta₂O₅.....</i>	22
2.5.2 <i>RuO₂.....</i>	24
2.5.3 <i>IrO₂.....</i>	26
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	28
4. KÍSÉRLET TERV	29

5. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS EREDMÉNYEK.....	30
5.1 A KÍSÉRLETEK ELŐKÉSZÍTÉSE	30
5.1.1 A prekursor sók előkészítése	30
5.1.2 Prekursor oldatok felvitele.....	30
5.1.3 Hordozó lemez és előkészítése	30
5.2 MÉRÉSI ELJÁRÁSOK	31
5.2.1 Termikus vizsgálati módszerek	31
5.2.2 Spektroszkópai módszerek	33
5.3 A Ta_2O_5 EGYKOMPONENSŰ RENDSZER	36
5.4 A $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{RuO}_2$ VEGYESOXID RENDSZER.....	41
5.4.1 90% Tantál - 10% Ruténium összetétel	41
5.4.2 70% Tantál - 30% Ruténium összetétel	43
5.4.3 50% Tantál - 50% Ruténium összetétel	45
5.4.4 30% Tantál - 70% Ruténium összetétel	46
5.4.5 10% Tantál - 90% Ruténium összetétel	49
5.4.6 100% Ruténium rendszer.....	50
5.5 A $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ VEGYESOXID RENDSZER	52
5.5.1 90% Tantál - 10% Iridium összetétel.....	52
5.5.2 70% Tantál - 30% Iridium összetétel.....	53
5.5.3 50% Tantál - 50% Iridium összetétel.....	54
5.5.4 30% Tantál - 70% Iridium összetétel.....	54
5.5.5 10% Tantál - 90% Iridium összetétel.....	55
5.5.6 100% Iridium rendszer	56
6. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	59
6.1 AZ EGYKOMPONENSŰ TANTÁL RENDSZER	59
6.2 A TANTÁL – RUTÉNIUM RENDSZER.....	61
6.2.1 A termikus reakció véghőmérséklete az összetétel függvényében.....	61
6.2.2 A klórfelszabadulási folyamat alakulása az összetétel függvényében	62
6.2.3 Az oldószer eltávozás hőmérséklete az összetétel függvényében.....	63
6.2.4 A szén-dioxid képződés hőmérsékletének változása az összetétel függvényében	64
6.2.5 Az égési és a klórfelszabadulási folyamatok közötti korreláció	65
6.2.6 A Ru – Ta vegyesoxid rendszer viselkedésének összefoglalása	66

6.3 A TANTÁL – IRIDIUM RENDSZER	67
6.3.1 <i>A termikus reakció véghőmérsékletének alakulása az összetétel függvényében</i>	67
6.3.2 <i>A klórfelszabadulás hőmérsékletének változása az összetétel függvényében</i>	68
6.3.3 <i>A maradék oldószer eltávozási hőmérsékletének alakulása az összetétel</i> <i>függvényében</i>	69
6.3.4 <i>A szén-dioxid képződés hőmérsékletének változása az összetétel</i> <i>függvényében</i>	69
6.3.5 <i>Az Tantál – Iridium rendszer összefoglalása</i>	70
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	71
8. TÉZISEK.....	72
9. IRODALOMJEGYZÉK	74
10. PUBLIKÁCIÓK ÉS IDÉZETTSÉG.....	81

1. BEVEZETÉS

Az „elektrokatalízis ipar” ugrásszerű fejlődése a 60-as években kezdődött a fémhordozón kialakított elektrokatalizátor bevonatok alkalmazásával. Ekkor került előtérbe a dimenzionálisan stabilis/mérettartó anódok (DSA[®], Dimensionally Stable Anodes - olyan anódok, amelyek átmeneti fémoxid bevonattal rendelkeznek, és a hordozó felülete sérülés során passzíválódik az agresszív (például erősen oxidáló) közegben, így képezve védőréteget és a későbbiek során újra hasznosítható) felhasználása, melyeket elsősorban a klóralkáli elektrolízisben, környezetvédelmi technológiákban (például szennyvizek szervesanyag tartalmának lebontása, CO₂ redukciója), illetve oxigénfejlődési reakciókban alkalmaznak. Az átmenetifém-oxidokat újabban pedig mikroelektronikai célokra is (pl. DRAM -Dynamic Random Access Memory- előállítására) felhasználják. A kutatók érdeklődése az utóbbi időben a Ta₂O₅-al stabilizált vegyes-oxid összetételű elektródok felé fordult, mivel ezek szennyvíztisztításra, ózon előállítására alkalmasabbak az eddig használt IrO₂/TiO₂, RuO₂/TiO₂ „hagyományos” vegyes-oxid rendszereknél.

Ezen oxid rendszerek jellemzője, hogy egy elektrokatalitikusan aktív fém-oxidból (például RuO₂, IrO₂) és stabilizáló oxidból (TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Ta₂O₅) állnak. A kutatás során a bevonat képzése szol-gél eljárással, a felhasznált prekursor sók megfelelő összetételű oldatainak Ti hordozó lemezre vitele után, azok hőkezelésével történik, melynek során a hőkezelés körülményeitől függő, inhomogén, nem sztöchiometrikus oxidréteg alakul ki.

Munkám során ezen oxidrétegek kialakulását vizsgáltam különböző termoanalitikai és spektroszkópiai módszerek segítségével.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Átmenetifém-oxidok felhasználhatósága

Az átmenetifém-oxidok felhasználhatóságának lehetőségeit rendkívül változatos kémiai, fizikai tulajdonságaik adják meg. A felhasználás szempontjából legfontosabb jellemzők a dielektromos, piezoelektromos, piroelektromos, optikai, mágneses, katalitikus (elektro- és fotokatalitikus), illetve fotokémiai tulajdonságok [1-14]. Az alkalmazási terület magába foglalja többek között: a többrétegű kondenzátorokat, a piezoelektromos mikroelektronikai-mechanikai rendszereket (MEMS), a DRAM technológiákat [15-17], a határréteg kondenzátorokat, varisztorokat, gázérzékelőket, sugárzásérzékelő detektorokat, hőmérséklet érzékelőket, pH mérő elektródokat, üzemanyagcella-elektrodokat, dimenzionálisan stabilis anódokat (DSA[®]), valamint (általánosan megfogalmazva) a nagy energiasűrűségű elemeket [18-23]. (A legújabb alkalmazások egyike a biokompatibilis elektródok és anyagok csoportja [24-25]).

2.2 Dimenzionálisan Stabilis Anódok

Az ipari DSA[®] elektródok alkalmazása mintegy harminc éves múltra tekint vissza. A mérettartó anódok közül elsőnek a ruténium-dioxid rendszer jelent meg. Ezen anódok vizsgálatával, minősítésével foglalkozó tudományos publikációk száma exponenciálisan növekszik 1971, az első cikk megjelenése óta (S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 1 (1971)).

A DSA[®]-k megismeréséhez elengedhetetlenül fontos az elektrokatalízis jelenségének ismerete.

Az elektrokatalízis meghatározása Conway and Tilak "Advances in Catalysis" (38. kötet) – című munkájában:

Az elektrokatalízis a katalízis egyik területe és lényegében a terület elvi alapjai megegyeznek a katalízis elvi alapjaival. Boreskov meghatározása: "A katalízis lényegét tekintve egy kémiai jelenség. A katalitikus hatás által a kémiai reakció sebességében okozott változás, annak az ideiglenes kémiai kölcsönhatásnak a következménye, ami a katalizátor és a reaktánsok között létrejön". Az elektrokatalízis esetében a katalitikus reakció mechanizmusában valamiféle töltésátlépéssel végbemenő részlépés is található,

vagy olyan részecske (species) is részt vesz a katalitikus folyamatban, ami töltésátvételi folyamatban keletkezik.

Tágabb értelemben ez úgy is értelmezhető, mint az elektród folyamat specifikus felgyorsítása. Ez egy nagyon leegyszerűsített megfogalmazása annak a rendkívül összetett folyamatnak, amely az elektródokon lejátszódik, s felbontható tömeg transzfer (diffúziós folyamat), elektron transzfer, kémiai reakció (megelőzve, vagy az elektron transzfer után), illetve egyéb felületi reakciók (pl. adszorpció, deszorpció, akár depozíció) lépésekre, és a bevonatok hatására. (E folyamatok (összességében) más és más sebességgel játszódnak le). Az elektrokatalizátor kutatás elsődleges célja a meglévő elektrokatalizátor rendszerek hatékonyságának növelése az önköltség csökkentése céljából, valamint új elektród kompozitok kifejlesztése és ezzel az alkalmazási lehetőségek szélesítése.

Napjaink elektródja egy hordozóból áll, amely néhány mikron vastagságú katalizátor réteggel fedett. Ezeket a rendszereket szerkezetük miatt gyakran aktivált elektródoknak nevezik. A katalizátor összetevőinek aktivitása függ (többek között) a katalizátor kristályosságától, a szerkezettől és az egyes –adalékként alkalmazott– komponensek keveredésének mértékétől [26-27].

2.2.1 Dimenzionálisan Stabilis Anódok jellemzése

Az elektrokatalitikus tulajdonságok két fő faktortól függenek: az úgynevezett elektromos és a geometriai faktortól. Az első a kémiai összetételtől, valamint a kémiai szerkezettől, míg a második a felületi morfológiától függ. Az elektrokatalitikus tulajdonságok egyaránt befolyásolhatók a katalizátor preparálási körülményeinek módosításával, valamint a két vagy több különböző komponens (akár 5 mol%-nál kisebb mennyiségben történő) hozzáadásával megváltoztatott morfológiájú, szerkezetű és összetételű felülettel [28-30].

Az összetétel változtatásával a szerkezet erősen befolyásolható, hiszen némely kettős oxid rendszer homogén szilárd oldatot alkot, míg mások nem képeznek homogén szerkezetet. Más esetben kevés idegen fém hozzáadására a szerkezet erősen porózussá válhat, néhol azonban csak nagy mennyiségű „oltóanyag” hatására jön létre a legfinomabb, legporózusabb szerkezet [31].

Annak ellenére, hogy az elektrokatalitikus aktivitás nem mindig arányos a felület nagyságával, a porozitás ismerete fontos információt ad az elektrokatalizátor tervezhetőségéhez, hiszen a nagyobb felület rendszerint nagyobb katalitikus aktivitással jár együtt [31].

2.2.2 Kutatási irányok

A klór-alkáli celláknál bevezetett DSA[®] elektródok alkalmazása következtében az oxid elektródok egyre fontosabb szerepet kapnak az iparban.

Ennek ellenére érdekes helyzet állt elő; míg az alapkutatások exponenciálisan növekednek, ez alatt az ipar elégedett a DSA[®]-k teljesítményével a klór-alkáli cellák esetében, így a figyelem az O₂-t előállító anódok illetve a H₂-t fejlesztő katódok felé fordult, főleg az eredeti DSA[®]-k sikereitől vezetve [13, 32].

Az alapkutatások legfontosabb iránya egyrészt a hatékonyság növelése, másrészt a teljesítményt befolyásoló tényezők szisztematikus vizsgálata az elektródok jobb tervezhetősége céljából. Ugyanekkor az elektrokatalitikus reakciók szempontjából a mellékreakciók visszaszorítása továbbra is fontos tényező.

Példaként említhető az O₂, mint vizes oldatokban a legtöbb szervetlen és szerves szintézis esetén elmaradhatatlan anód termék, míg a H₂ a katódon jelenik meg. Ha figyelmünket a Cl₂ fejlesztésre (az egyik legnagyobb mennyiségű elektrokémiai termék), vagy az O₂ redukcióra (például üzemanyagcellákban vagy elemekben) fordítjuk, akkor érthetővé válik, miért koncentrálódik a kutatás a Cl₂ és az O₂ fejlesztésre az anódon, a H₂ fejlődésre és az O₂ redukcióra a katódon [33-36].

Az O₂ elektrokatalitikus reakciókban játszott szerepével kapcsolatos az a tény is, hogy sokszor nem kívánt termék olyan reakciókban, amelyek az O₂ leválási potenciálja körül, vagy azon túl játszódnak le [37].

Az oxigén fejlesztésre használt elektródokat rendkívül nehéz körülmények (agresszív közeg, magas hőmérséklet) között alkalmazzák. A legfőbb problémát a korrozív elektrolit és a nagy áramsűrűség okozza [38].

Az iparban a tiszta oxidoknak nincs gyakorlati alkalmazásuk az elektrokatalízisben. A kevert oxidokat rendszerint olyan céllal alkalmazzák, hogy megváltoztassák az elektródok tulajdonságait és alkalmassá tegyék azokat agresszív közegben való alkalmazásra is.

Újabb kutatási irányoknak tekinthetők a környezetvédelmi alkalmazások, mint például szerves anyagok, növényvédő szerek lebontása (példaként említve az izoszofranolt, a különböző klórbenzolokat), illetve a CO₂ és a NO fotoelektrokémiai redukciója (ide kívánkozik a RuO₂ CO₂ kimutatására használt szenzorokban való felhasználása is [39]). Itt említhető meg a fémionok mennyiségének csökkentése szennyvizekben, a denitrifikáció, illetve égéstermék gázok tisztítása is [2-3, 10, 40-55].

A környezetvédelmi felhasználások két fő csoportra bonthatók [43]:

- » Szennyező anyagok elektrokémiai eltávolítása, megsemmisítése (ide soroljuk azt, amikor az elektrokémiai alkalmazások az ipari folyamat végén, mintegy tisztító alkalmazásként kerülnek felhasználásra)
- » Folyamatba ágyazott környezetvédelem (értékes anyagok visszanyerése az ipari folyamatban, a hulladék-, illetve szennyeződésmentesség elérése céljából).

E csoportokon belül lehetőség van direkt (közvetlenül az elektródon történő), és indirekt (az elektródon keletkező anyag hatására végbemenő) oxidációra [44, 51, 56].

Az elektrokatalizátorok alkalmazásának előnyei [43]:

- » Sokoldalúság (oxidáció, redukció, fázis szeparáció, felhasználhatóság különböző fázisokban, rugalmas alkalmazhatóság különböző mennyiségek feldolgozására - mikrolitertől több millió literes mennyiségig-, szelektivitás, stb.).
- » Energia hatékony alkalmazhatóság (az elektrokatalizátorok általában alacsonyabb hőmérsékleten használhatóak, mint a hasonló eredményre vezető termikus bontások)
- » Automatizálhatóság
- » Költséghatékonyság (az elektrokémiai cellák és kiegészítő berendezések általában egyszerűek és olcsók).

Alkalmazási nehézségek azonban - az elektrokatalitikus folyamatok bonyolult természetéből következően – gyakran előfordulhatnak. Az egyik nehézséget az jelenti,

hogy a reakció az elektrokatalizátor és az elektrolit határfelületen megy végbe, így a reakciósebességnek vannak határai (pl. tömegtranszport). Szintén kritikus pont lehet az elektrokatalizátor kémiai stabilitása a rendszerint agresszív közegben, illetve itt említhető a katalizátorok mérgeződése a reakció közben [44, 47], így tervezésük soha nem könnyű feladat [10].

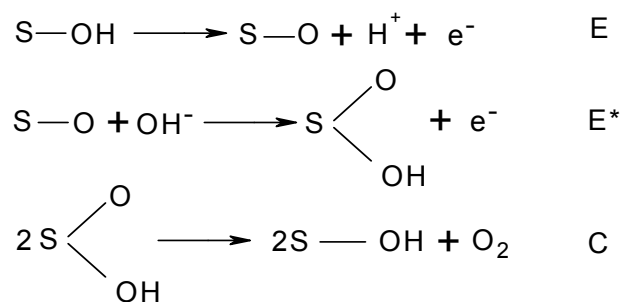
Technológiai követelmények (trendek az alkalmazott elektrokatalízis kutatásban):

- » Elektrokatalitikus aktivitás növelése a kívánt reakció irányában
- » Elektrokatalitikus aktivitás csökkentése a nem kívánt reakció esetében
- » Az elektród stabilitásának növelése
- » A drága anyagok lecserélése olcsóbbakra
- » Mérgező összetevők helyettesítése kevésbé, vagy egyáltalán nem mérgező anyagokra.

Ezekon kívül még egyéb feltételeknek is meg kell felelniük, mint például a jó elektromos vezetés és a nagy felület [26, 31, 43, 45, 57].

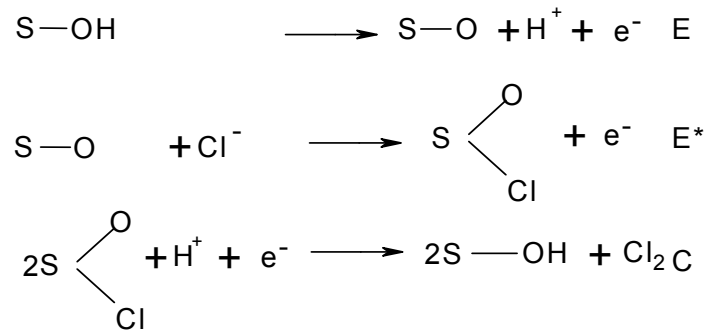
2.2.3 Az átmenetifém-oxid katalizátorok működési mechanizmusa

Az oxid elektródok működésének általános mechanizmusa (oxigén fejlődésre):



ahol: E-elektrokémiai lépés, C-kémiai lépés, S-a felület aktív helye, *-sebesség meghatározó lépés [26].

Az oxid elektródok működésének általános mechanizmusa (klór fejlődésre):



ahol: E-elektrokémiai lépés, C-kémiai lépés, S-a felület aktív helye, *-sebesség meghatározó lépés [26].

2.3 Vizsgálati módszerek

2.3.1 Vizsgálati módszerekről általánosan

Az oxid filmek szerkezetében általában nem sztöchiometrikus, strukturálatlan oxidok figyelhetők meg, amelyek kialakulása függ a preparálási eljárástól és a kiégetés hőmérsékletétől, ugyanakkor az oxid film „nem sztöchiometrikussága” befolyásolja az elektród ellenállását és a katalitikus aktivitást is. Ezért vizsgálatuk igen nehéz, összetett, de rendkívül fontos feladat [40, 58-59].

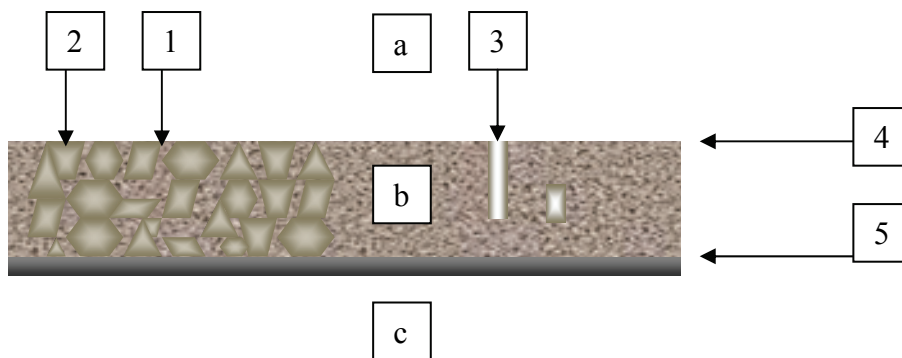
A megjelent tudományos publikációk nagyrészt egy, vagy két átmenetifém-oxid tartalmú rendszerrel, vagy ezek kombinációjával foglalkoznak, továbbá minden laboratóriumnak megvan a saját preparálási és vizsgálati módszere, így a különböző eredmények összehasonlítása igen nehéz feladat [38, 60].

A felvitt oxid réteg szerkezeti modellje a kiterjedt kémiai és fizikai vizsgálatok eredményeképpen az 1. ábrán látható. Az oxid kristályokból felépített réteget amorf területek határolják, amelyekben pórusok szintén megtalálhatók.

Három különböző felülettel kell számolni:

1. a külső makro határfelület, az oldat valamint az oxidréteg között;
2. az oldat/oxid belső határfelület, amit a pórusokba, illetve a szemcsék közé behatoló folyadék alkot;
3. az oxidréteg és hordozó közötti felület.

Az első kettő az elektrokatalízis, míg a harmadik a katalizátor réteg stabilitása miatt fontos.



1. ábra. Az oxidréteg morfológiája. (a) oldat; (b) oxid réteg; (c) hordozó; (1) szemcsehatárok (amorf oxid-kristályos oxid belső határfelületen); (2) oxid kristályok; (3) pórusok; (4) oxid - oldat külső felület; (5) oxid - hordozó határfelület

Az elektrokémiai tulajdonságok, katalitikus folyamatok összetett elméleti háttérével több kutatócsoport is foglalkozik [61-62].

A gyakorlati vizsgálatok kimutatták, hogy a belső felületek igen nagy jelentőségűek a katalízis során [63]. A vizsgálatok alapján 3 részre osztották a katalízis folyamatát. Első lépésben a felületen lévő aktív részek „dolgoznak”, a második lépésben a reagáló anyag behatol a belső felületekre és ennek hatására újabb aktív helyeken indul meg a katalízis. A harmadik lépés, amikor a rendszer elveszti katalitikus aktivitását.

Tekintettel a felület összetettségére és a rendszer bonyolultságára, egy szisztematikus vizsgálat többféle analitikai módszer alkalmazását követeli meg. A kutatásokban alkalmazott módszereket az 1. táblázatban soroltam fel [26, 28, 57-58, 64-68].

A felhasznált módszerek:

Vizsgált jellemző	Alkalmazott módszer
Termikus viselkedés	Termogravimetriás analízis (TGA) Differenciáltermoanalízis (DTA) Termogravimetria-tömegspektrometria csatolt módszer (TG-MS) Termogáztitrimetria (TGT)
Felületi specicsenek	Emissziós FT-IR Diffúz-reflexiós FT-IR FT-Raman UV-VIS
Felületi morfológia	Optikai mikroszkópia Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) Pásztázó alagútmikroszkópia (STM) Atomerő mikroszkópia (AFM)
Kémiai összetétel, mélységprofil	Széles szögű Röntgen-szórás (WAXS) Rutherford-visszaszórás vizsgálatok (RBS) Auger-elektron spektroszkópia (AES) Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) Szekunder-ion tömegspektroszkópia (SIMS) Lézer deszorpciós tömegspektrometria (LDMS) Magreakciós vizsgálatok (NRA) Rugalmas visszaszórásos vizsgálatok (ERD) Elektronsonda mikroanalizátor (EPMA, EPXMA) Energia diszperzív röntgen analízis (EDX)
Rácsszerkezet, kristályosság, kristallit méretek	Röntgen diffraktometria (XRD) Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)
Elektrokémiai felület, voltammetriás csúcstöltés	Ciklikus voltammetria (CV)
Töltéstárolás, vegyérték állapot	Impedancia spektroszkópia (IS) Röntgen abszorpciós spektroszkópia (XAS)
Elektromos vezetés	Fajlagos ellenállás mérés
Hidratációs képesség	Trícium-csere

1. táblázat. Oxid elektrokatalizátor filmek vizsgálatában alkalmazott módszerek [26-28, 40, 57-58, 64-69]

2.3.2 Termikus módszerek (TGA, DTA, TGT, TG-MS)

Az ipari DSA[®]-k előállításában hőkezeléssel történik: az előkészített hordozóra az úgynevezett „festési” technikával (bővebben a filmréteg kialakítása (2.4.3) című részben) visznek fel egy vékony (néhány μm vastagságú) prekursor réteget, amelyet a hordozóval együtt hőkezelnek. Noha a hőkezelés fontosságát már igen korán felismerték, a film kémiai kialakulását eredményező folyamatokat kevésbé vizsgálták.

Eleinte a termikus módszereket részben az egykomponensű rendszerek vizsgálatára, részben az oxidáció hőmérsékletének meghatározására alkalmazták. Termikus analízist alkalmaztak még a hőkezelés anyagvesztésének, valamint az egy- és többkomponensű rendszerek eltérő viselkedésének vizsgálatára is [3, 60, 64, 70-74].

A hőkezelés során a film anyaga hőbomlást szenved. Amennyiben a mért tömegváltozást rögzítjük a hőmérséklet vagy az idő függvényében, megkapjuk az úgynevezett termogravimetrikus (TG) görbét. Ekkor a bomlási lépcsők konkrét hőmérséklethez vagy hőmérsékleti intervallumhoz kapcsolhatók. A TGA módszer az egyik legérzékenyebb és legpontosabb módszer a bomlásfolyamatok vizsgálatára.

Amennyiben a minta hőmérsékletét lineáris fűtés mellett egy inert anyaggal (például Al_2O_3) hasonlítjuk össze, akkor a tömegváltozással nem járó, exoterm vagy endoterm hőszínezetű folyamatok is kimutathatók (például olvadás, módosulátváltozás). Ez a módszer a differenciáltermoanalízis, röviden DTA.

Ha a távozó bomlástermékeket tömegspektrométerbe (TG-MS) vezetjük, akkor azok ionizálás után töltésegységre jutó tömegük (m/z) alapján szétválaszthatók, s minőségileg azonosíthatók. A hőmérséklet függvényében távozó, a tömegspektrométer segítségével azonosított gázok az egyes bomláslépcsőkhöz rendelhetők, s segítségével a lejátszódó bomlásfolyamatok értelmezhetők.

A távozó gázok mennyiségi analízisét termogáztitrimetriás (TGT) vizsgálatokkal lehet elvégezni. E mérés során a mintából felszabaduló egyes gázok (HCl , Cl_2) megfelelő elnyeletés után potenciometriás, vagy dead-stop végpontjelzés mellett folyamatosan megtitrálhatók. A vizsgálat automatizálható, s nagy pontosságú meghatározást tesz lehetővé.

E módszerek elengedhetetlenül fontosak az elektrokatalizátor filmek kialakulásának *in situ* vizsgálatához [71-72, 75-77].

2.3.3 Felületi specierek

Katalizátor felületeken keletkező specierek vizsgálatára az egyik legjobban bevált eszköz az FTIR és FT-Raman spektroszkópia, de van példa az UV-VIS rendszerek alkalmazására is [58, 78-83]. Azonban e hagyományos módszerek csak transzparens minták esetében használhatók, a sötét színű, fémhordozón kialakított porózus elektrokatalizátor bevonatok tanulmányozására nem alkalmazhatók. A megoldást a rutinszerűen még nem alkalmazott emissziós FTIR technika használata jelentheti [64, 76-77, 84-85].

2.3.4 Felületi morfológia

A felület megjelenésének, morfológiájának vizsgálatára alkalmas egyik legfontosabb módszer a pásztázó elektron mikroszkópia (SEM). Ennek segítségével lehet például megállapítani, hogy a kialakuló oxidréteg repedezett, vagy kompakt struktúrájú [7, 24, 29-31, 38, 48-49, 68, 73, 86-92].

A legújabban alkalmazott módszerek közé sorolható a pásztázó alagútmikroszkópia, valamint az atomerő mikroszkópia [27, 74, 79, 82, 90, 93-95].

A kialakuló felület szerkezete függ a hordozó alapanyagától [96], előkészítésétől, a hőkezelés hőmérsékletétől és időtartamától [38, 60], valamint az alkalmazott prekursor összetételétől és minőségétől [28]. Az elektród film elektrokémiai tulajdonságait jelentős mértékben a felület morfológiája szabja meg.

2.3.5 Kémiai összetétel, mélységprofil

Figyelembe véve azt a tényt, hogy a kialakult oxidréteg kémiaiilag nem homogén, azaz a felület és a „bulk” eltérő összetételű, a mélységprofil vizsgálatoknak igen fontos szerepe van az elektrokatalitikus film vizsgálatában.

A kialakított bevonatban a fémion, valamint az oxigén koncentráció eloszlásának vizsgálatában (mélységprofil analízis) kiválóan bevált módszer a szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS) [57, 67-68, 72, 75-76, 85], az argon-ion porlasztással összekapcsolt Auger elektron spektroszkópia (AES) [40, 79, 94] és a Rutherford visszaszórásos (backscattering) spektroszkópia [58, 89].

A gyakorlatban szélesebb körben elterjedt vizsgálati módszerek, mint például a Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) [40, 57-58, 64, 66, 83, 94-95], az elektron szondás mikroanalízis (EPMA, EPXMA) [40], és az energia diszperzív röntgen analízis (EDX) [49, 91, 97] itt is alkalmazhatók.

A magreakciós (NRA), és a rugalmas visszaszórásos (ERD) módszereknek nagy jelentősége van a prekursor sókból visszamaradó - elsősorban hidrogén és szén - szennyeződések vizsgálatában, melyek befolyásolják a film felületi morfológiáját, és ezáltal elektromos tulajdonságait [64, 68, 98].

2.3.6 Rácsszerkezet, kristályosság, krisztallit méretek

A kialakult oxid film kristályosságának megállapítására leginkább a Röntgen diffrakciót (XRD) használják [58, 82, 91-92]. E módszer mellett még a transzmissziós elektron mikroszkópot (TEM) alkalmazzák a szerkezetkutatásban [49, 79, 85; 89]. E módszerek segítségével megállapították, hogy az oxidfilm kristályossága, és a krisztallit mérete függ a hőkezelés hőmérsékletétől [57, 60, 64, 70, 73, 86-88, 93, 99-100]. Ugyanekkor megfigyelték, hogy e tulajdonságok erősen függenek az oldószer típusától is. Feltételezhető, hogy az alkalmazott oldószer a hóbomlás sebességét és feltehetően mechanizmusát is befolyásolja [26].

A mikrokristályos szerkezet *in situ* vizsgálatában fontos szerep jut a WAXS és a SAXS módszernek [64-65, 68].

2.3.7 Elektrokémiai módszerek

A következő vizsgálati módszereket az elkészített elektrokatalizátor filmek elektrokémiai vizsgálatához használják.

A dolgozatom az elektrokatalízishez, mint az elkészített elektródok felhasználási területéhez kapcsolódik, így e módszereket a vizsgálati eljárások teljessége érdekében mutatom be (terjedelmi okokból e módszerek teljeskörű leírása nem lehetséges).

2.3.8 Elektrokémiai felület, voltammetriás csúcstöltés

Az elektrokatalizátorok elektrokémiai jellemzésének egyik legfontosabb módszere a ciklikus voltammetria (CV), amely a felületen lejátszódó redox folyamatokról ad információt [26, 28, 41, 48-49, 57, 60, 64-65, 70-74, 87, 97, 99-103]. Segítségével meghatározható az elektrokémiai folyamatban kicserélt elektronok száma, valamint a felületen lévő aktív centrumok mennyisége [29]. Nagysága függ a felület porozitásától illetve az aktív centrumok lehetséges felületi dúsulásától, amely az elektrokémiailag hasznos felület növekedését okozza a geometriai felülethez képest [57, 60, 64, 101]. A kapott eredmények alapján lehetőség van a különböző típusú elektródok, preparálási eljárások aktivitás alapján történő minősítésére [24, 29, 31, 90].

2.3.9 Töltéstárolás, vegyérték állapot

Az elektródon lejátszódó reakciók vizsgálata, azok modellezése, „előrejelzése” a katalizátor tervezésének mindig is az egyik legfontosabb kérdése volt. Az elektrokatalitikus folyamatok felbonthatók tömeg transzfer (diffúziós folyamat), elektron átlépési (transzfer), kémiai (megelőzve, vagy az elektron átlépés után) illetve egyéb felületi reakciókra (pl. adszorpció, deszorpció, akár depozíció).

E folyamatok mérése a kutatások egyik új iránya. Az impedancia vizsgálatok ennek lehetőségét mutatták meg az utóbbi pár évben [24, 69, 97].

Ide tartozik a Helmholtz rétegek („külső” és „belső”) ellenállásának vizsgálata (befolyásoló faktorok többek között: elektród potenciál, hőmérséklet, ion koncentráció, ion eredete (típusa), oxid rétegek, elektród felszíne);

a polarizációs ellenállás mérése, amely esetben a reakció kinetikája és a reagensek diffúziója határozza meg az áram mennyiségét,

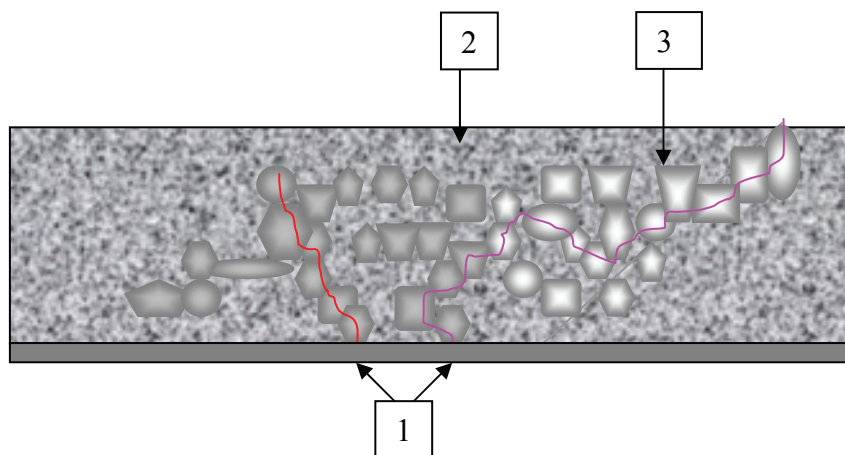
a töltés átviteli ellenállás vizsgálata, mely hasonlít az „egyszerű”, kinetikailag kontrollált ellenálláshoz, valamint a diffúzió ellenállása „Warburg impedance”, amely a feszültség különbség változás frekvenciájától függ.

A bevonatok kapacitása alapvetően nem vezető közegben érdekes.

A töltéstárolás meghatározására, vegyértékállapot meghatározására használt másik módszer a röntgen abszorpciós spektroszkópia [104].

2.3.10 Elektromos vezetés

Mivel az elektródokon a gyakorlatban nagy mennyiségű áramot vezetnek keresztül, ezért az elektromos vezetés mechanizmusának ismerete és kezelhetősége rendkívül fontos. Mérése hagyományos ellenállás mérésen alapszik. A vezetés mérése egyszerű ugyan, de értelmezése korántsem az. A kutatások alapján arra lehet következtetni, hogy a vezetés az üveges fázisú mátrixban fém-oxid klasztereken keresztül történik, melynek során az elektronok klaszterről klaszterre „ugrálva” haladnak (2. ábra) [26]. A nemesfém-oxidok elektromos vezetésre gyakorolt hatását részletesen is vizsgálták [26, 76, 99].



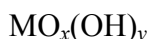
2. ábra. „Részecskéről-részecskére” történő elektromos vezetés mechanizmusa vékony filmben. (1) vezetési út; (2) üveges fázis; (3) oxid részecske

A gyakorlatban e komplex hatás ritkán okoz problémát. Több probléma merül fel a hordozó lemez oxidációjából fakadó ellenállás növekedés következtében [57], de ezt befolyásolja a preparálási eljárás is [105].

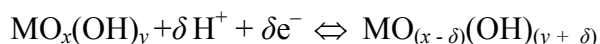
2.3.11 Hidratációs képesség

Az oxid elektródoknak egyik megkülönböztető jellemzője az oldatban mért felületük. Az oxidok felülete erősen hidrofil tulajdonságú. Amint az oxid kapcsolatba kerül a vízzel, az oldószer molekula kötést alakít ki a fém kationnal (Lewis savként viselkedve), illetve proton átvitelrel a legközelebbi oxigénhez kapcsolódva részlegesen disszociál.

Végül is egy OH „szőnyeg” alakul ki amely közvetett kapcsolatot hoz létre az oxid bevonat és az oldat között [26, 42, 57]:



Az oldatban lejátszódó reakció a következő:



2.3.12 Megmaradó élettartam (RSL)

A bemutatott vizsgálati módszerek az elektródok élettartamának becslésére szolgálnak (gyorsított „öregítéssel”).

A mérettartó DSA[®] anódok katalitikus aktivitásának becslésére és a megmaradó élettartam (RSL) meghatározására különböző technikákat alkalmaznak, melyeket a klóralkáli ipari celláknál vizsgáltak. Referencia módszerként kénsavas gyorsított élettartam vizsgálatot (AST) alkalmaztak [63, 73-74]. A Fourier-transzformációs emissziós infravörös spektroszkópiai, ciklikus voltammetriás, illetve a katalitikus réteg Ru-koncentrációjának vizsgálatával kapott eredmények összhangban voltak a gyorsított teszt által kapott eredményekkel. A megmaradó élettartam (RSL) és az elektród katalitikus tulajdonsága között közvetlen összefüggést találtak. E módszer segítségével az ipari cellák karbantartási költsége csökkenthető.

Működés alatt az elektród katalitikus bevonata egy fokozatos degradálódást szenved el, amit a cella működési potenciáljának növekedése bizonyít. Általában ez a működési paraméter az egyetlen, amely jelzi az anód katalitikus aktivitásának csökkenését. A szokásos, de költséges eljárás a teljes anódkészlet újra bevonása. Számos tesztet dolgoztak ki a DSA[®] anódok működési idejének és/vagy a DSA[®] típusú elektródok stabilitásának gyors megbecslésére. Ezek azon alapulnak, hogy konstans áramot használnak, és szimultán mérik a potenciál változását az idő függvényében.

Az elektródok viselkedése nagyban függ az alkalmazott elektrolit oldat természetétől. A vizsgálatok során a leggyakrabban használt elektrolitok a kénsav, NaCl és NaOH oldat. A kénsavas (koncentrációja 2 M) tesztet konvencionális üveg cellában hajtják végre. Konstans áram mellett mérik a potenciál változását. A mérő elektród platina, míg a referencia elektródként telített kalomel elektródot használnak. A felület jellemzésére mikroszkópos, ciklikus voltammetriás és elektrokémiai impedancia spektroszkópiás módszereket használnak.

Más kutatók is vizsgálták az elektródok aktív működési idejét. Az elektródot 30%-os H₂SO₄-ban, 80 °C-on, galvanosztatikuss körülmények között anódosan polarizálták és az idő függvényében mérték az anód potenciált. Ha az anód potenciál szignifikánsan növekszik, akkor az elektródra vonatkozóan megállapítható, hogy elvesztette az aktivitását.

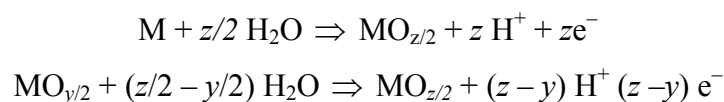
2.4 Preparálás

2.4.1 Hordozó stabilitása

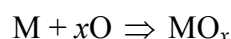
A hordozó stabilitása - ellenállóképessége a különböző fizikai, kémiai, termikus, vegyi (pl. erősen oxidáló környezet) behatásokkal szemben - fontos szempont, hiszen ha a bevonat megsérül, akkor az elektrokatalizátort körülvevő –általában rendkívül agresszív– közeg azonnal megtámadja. A stabilitás kérdését több oldalról is megközelíthetjük, a probléma keletkezési körülményeitől függően úgy, mint a hordozó passzivitása, illetve a hordozó termikus stabilitása.

Passzivitásról (passzíválódásról) beszélünk, ha a hordozó önmaga korrodálódik a közegében, de a korrózió hatására kialakuló vegyület a további reakciókat megakadályozza.

Ilyen –több oxidációs állapotot átmenő– reakcióút lehet a következő [27]:



Termikus stabilitás alatt a hordozó lemez viselkedését (stabilitását) értjük, nagy hőmérsékleten. Ekkor (oxigén jelenlétében) a fémek oxidációja következik be. Az általános reakció egyenlet a következő:



Az erre vonatkozó kísérletek megmutatták, hogy a TG (termogravimetriás) görbén egy lineáris (azaz közel állandó tömegű) szakasz után meredek emelkedés következett be.

Ennek magyarázata az, hogy a felületen először kialakuló oxidréteg passzíválja a fémot, majd a hőmérséklet további emelkedésével e réteg megrepedezik a belső feszültségek hatására, utat engedve a további oxidációnak. Azt a hőmérsékletet, amelyen ez a tömegnövekedés megindul kritikus hőmérsékletnek nevezték el [38, 60]. A T_{kritikus} anyagi minőségtől függő érték. A kritikus hőmérséklet ismeretének fontossága abban rejlik, hogy [27]:

- a) A fém felületén szigetelő réteg alakul ki megakadályozva az elektromos vezetést;
- b) A megjelenő mechanikai feszültség hatására a katalizátor film sérülhet, így az elektrokatalitikusan aktív felület csökken.

Azonban a gyakorlatban a hordozó kiválasztása nem csak az elektrokémiai tulajdonságokon múlik, mert bár a szakirodalom oxigén fejlesztésre a legalkalmasabb hordozónak a Ta-t találta, a gazdaságosság szempontjait is figyelembe véve mégis a Ti-t részesítik előnyben [38]. (Számptalan más hordozó is használható a különböző szilikátokon [81, 92, 106] át a Ni, Pt [107] hordozókon keresztül a rozsdamentes acélig [108], természetesen ezzel befolyásolva a lejátszódó oxidációs folyamatokat [96]).

A kísérletek során használt Ti lemez egyik előnye a magas kritikus hőmérséklet (kb. 550°C), így a gyakorlati felhasználás és preparálás (maximálisan 600°C) során ennek hatásaival nem kellett számolni [38, 60, 103], bár történtek kísérletek a kritikus hőmérséklet 600°C fölé emelésére a rendszerhez adott TiO_2 segítségével [109].

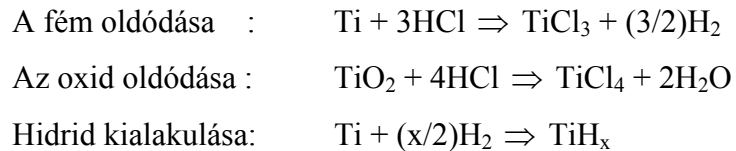
2.4.2 A hordozó lemez előkészítése

Az elektrokatalizátor film stabil kötődése érdekében a hordozó felületét megfelelően kezelni, tisztítani és érdesíteni kell. Mind az iparban, mind a laboratóriumokban több különböző módszer áll rendelkezésre. Ezekről a módszerekről bővebben a szakirodalomban olvashatunk [38].

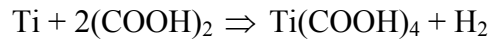
Az alkalmazott Ti lemezt homokmaratás után kémiai úton is tisztítani kell. Ennek két módja általános:

- a) Forró, koncentrált sósavas maratás
- b) Forró, 10-20%-os oxálsavas maratás.

A sósavas maratás során lejátszódó reakciók:



Az oxálsavas maratás során lejátszódó reakciók:



A SEM felvételek azt mutatják, hogy a sósavas maratás érdesebb felszínt alakít ki, de az oxálsavas kezelés is megfelelő tapadást biztosít [38].

2.4.3 A filmréteg kialakítása

Az elmúlt 10-15 év alatt számos alapvetően különböző preparálási technika alakult ki. Ezek alapvetően fizikai (PVD – Physical Vapor Deposition) és kémiai (CVD – Chemical Vapor Deposition) módszerekre bonthatóak [78-79, 110]. A fizikai eljárásokhoz sorolhatjuk a plazma- és ion-porlasztásos technikákat, az impulzus lézeres- [58, 89, 94, 106, 108], elektronsugaras-, és indukciós technikákat. A kémiai módszerek lehetnek fémorganikus vegyületeket alkalmazó [92], elektrokémiai kicsapatáson alapuló [107], vagy szol-gél eljárások [1, 5, 7, 15, 25, 31, 41, 49, 88], illetve újabban fejlesztették ki a folyadék fázisú kicsapatást (LDP – Liquid Phase Deposition) [83]. Azonban az ipari alkalmazás szempontjából mindegyik preparálási technika kiegészíthető szintereléssel [88].

Az alkalmazott preparálási eljárásnak a következő feltételeknek kell megfelelnie:

- » Alkalmasnak kell lennie a film felvitelére a hordozóra úgy, hogy a réteg különböző fizikai és kémiai hatásoknak ellenálljon,
- » Alkalmasnak kell lennie a kívánt mikroszerkezet kialakítására,
- » Meg kell felelnie a reprodukálhatóság követelményeinek,
- » Egyszerűnek és olcsónak kell lennie a lehető legnagyobb lerakódási aránnyal (a filmréteg kialakításának optimalizálása során a lehető legkisebb (prekurzor só) veszteséggel kell a filmbevonatot elkészíteni).

A feltételeknél fontos hangsúlyozni, hogy az egyes átmenetifém-oxidoknál az elérendő célok mások (például: elektrokatalizátornál a porózus szerkezet előnyös, míg DRAM esetén éppen a nagy sűrűség elérése a kívánt cél [5]).

Azonban az alkalmazott módszerek kutatócsoportonként változnak, így a kísérleti mérések összehasonlítása rendkívül nehéz. Az alábbiakban a leggyakrabban alkalmazott módszerek kerülnek bemutatásra.

A használt kémiai eljárásokat folyamatosan optimalizálták az elmúlt évtized alatt. Ezen eljárásoknak közös jellemzője, hogy az elérni kívánt fémoxid fémkloridjait oldott állapotba visszük, majd az oldószer elpárologtatása után a felületen maradt kloridokat termikusan oxidáljuk 400-600°C között (e filmeket nevezik „repedezett”, az angol nyelvű szakirodalomban „mud-cracked” bevonatoknak) [69]. E módszereknél az oxidréteg vastagsága függ a hőkezelés időtartalmától és természetesen a hőmérséklettől [78]. A film felvitelénél alkalmazott oldószer típusa szerint a preparálási módszereket több csoportra bonthatjuk [29, 73; 111]:

- » Sósavval történő oldás esetén az úgynevezett „hagyományos” eljárásról,
- » Alkoholok, szerves oldószerek esetén szol-gél eljárásról,
- » Míg ennek speciális eseteként etilénlikol és citromsav keverékében történő oldáskor a polimer prekursor (PPM) vagy „Pechini” eljárásról (a polimerizációs reakció a következő: $n\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + n\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \Rightarrow [\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_9]_n + n\text{H}_2\text{O}$) van szó.

- » Újabb kutatások folynak a kalcinálás (például lézer vagy indukció segítségével) irányában is.

E filmkialakítási technikák mindegyike rendelkezik előnyös és kevésbé előnyös tulajdonságokkal.

A kialakított filmeknek számos követelménynek kell eleget tenniük, mint pl.:

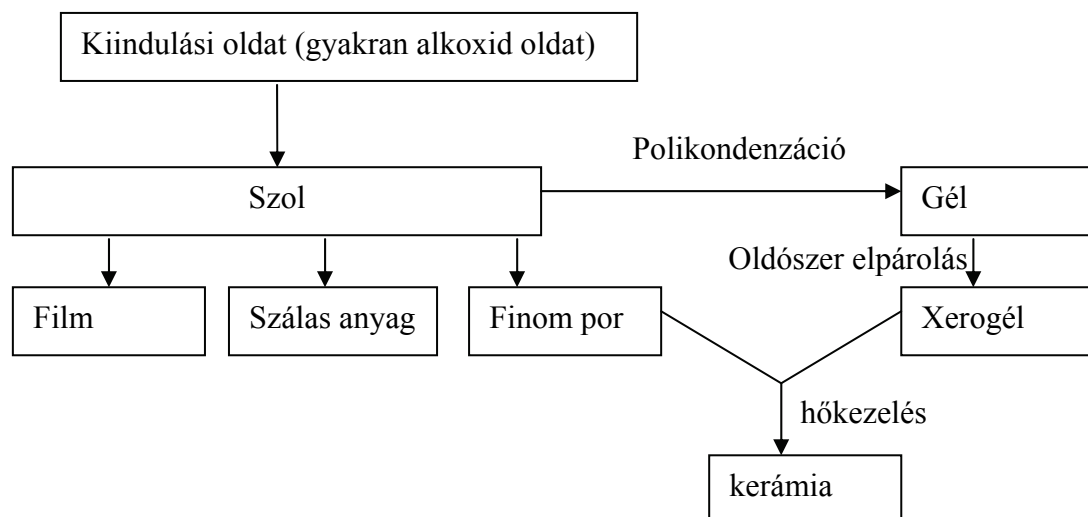
- » Lehetőleg egységes rétegvastagság,
- » A lehető legjobb megközelítése a sztöchiometrikus arányoknak,
- » A lehető legnagyobb felület,
- » Jó elektromos vezetés,
- » Erős tapadás a hordozó elektródhoz.

Az elkészített filmeket a célnak (elektrokémiai, fotokémiai, DRAM és egyéb) megfelelően számos további lépéssel lehet alakítani [112].

A filmkészítési technikák összehasonlítása a preparálástól az elektrokatalitikus tulajdonságok vizsgálatán át a gyorsított élettartam tesztig terjedhet [29, 74].

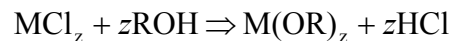
A preparálási módszerek közül a jelen munkában alkalmazott (kémiai) szol-gél eljárás kerül részletesebb bemutatásra. Ennek a módszernek számos előnye létezik, mint pl. az alacsony hőmérsékletű –akár- nagy felületre történő felvitel, az egyszerű berendezések alkalmazása (nincs szükség drága és bonyolult vákuum készülékekre), valamint a felvitel során biztosítható homogenitás. Hátránya (néhány alkalmazás során) az általában pórusos struktúra, valamint a szénhidrogén-tartalmú maradványok (amelyek kiégetéssel eltávolíthatóak).

A módszer vázlatos bemutatása a szakirodalom alapján [113] (3. ábra):

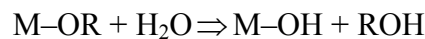


3. ábra A szol-gél eljárás vázlatos bemutatása

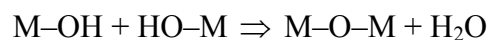
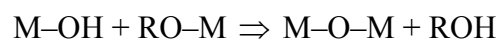
A filmréteg kialakításához általában az oldott (leggyakoribb oldószerek: etilalkohol, i-propil-alkohol, toluol) fém-vegyületet, vegyületeket (klorid, esetleg fémnitrát, fémorganikus komplex) az összetevők meghatározott arányú keverékeként használják fel. A szol-gél eljárás során például a fém-kloridok alakulnak át termikus kezelés hatására fém-oxidokká. Első lépésben a kloridok oldása történik meg alkoholokban [8, 113-115]:



Átmenetifém-kloridok esetében azonban csak részlegesen megy végbe a reakció. A következő lépés a hidrolízis (átmeneti fémek esetében részleges hidrolízis):



Végül következik az oxidáció:



Míndez természetesen a valóságban sokkal bonyolultabb. A mérések azt mutatják, hogy izopropanol esetén például a keletkező alkoxidok (ha van) egy része oktaédes molekula felépítést alakít ki. A maradék oldószerral való reakció egy oldható és egy polimerizálódott részt eredményez [113]. Ugyanígy polimerizáció alakul ki hőkezelés hatására.

A filmréteg ipari elkészítése a következők szerint történik (festési eljárás). Első lépésben a hordozót belemerítik az előkészített oldatba, majd kb. 80°C-on beszárítják. Ezután 5 perces magas hőfokon végzett hőkezelés következik, amelynek során a film felszínén részleges oxidáció következik be. A hőkezelés után a hordozót visszamerítik az oldatba majd négyszer, ötször megismétlik a műveletet, végül az elektrokatalizátort 1 óras hőkezelésnek vetik alá [64, 103].

2.5 Egyes vizsgált komponensek kémiája

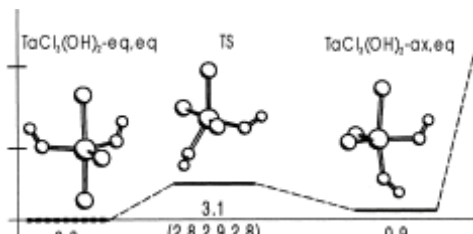
2.5.1 Ta₂O₅

A tantál-oxid az egyik alapvető stabilizáló oxid a DSA[®]-k világában (mindemellett rendkívül széles körben használható: DRAM-okban, elektrokróm (elektromos potenciál hatására az optikai tulajdonságait megváltoztató anyag) eszközökben, anti-reflexiós bevonatként, biokorrozív (biológiai rendszerekben (pl. emberbe ültetendő protézisben) történő lebomlás, stabilitás) tulajdonságai miatt a gyógyászatban [25]).

Az átmenetifém-oxid kialakításához különböző prekursor sókat lehet alkalmazni a CVD folyamatában. Ilyenek lehetnek például: TaF₅, TaCl₅, Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta(OCH₃)₅, és Ta(OC₂H₅)₅.

A tantál-pentoxid kialakulása a felhasznált TaCl₅-ből és vízből egy többlépcsős összetett folyamatban megy végbe. Ezen részfolyamatok termékei a TaCl₅, Ta(O)Cl₃, Ta(O₂)Cl, TaCl₄(OH) és a TaCl₃(OH)₂.

A TaCl₅ Ta₂O₅-é alakulása során számos molekula képződik. Ezek között a TaCl₄(OH) és a TaCl₃(OH)₂ vegyületeknek számos konformációja figyelhető meg a Cl és OH elhelyezkedése alapján a bipiramisos (axiális vagy equatoriális) rendszerben [110] (4. ábra):



4. ábra A TaCl₃(OH)₂ konformációi [110]

A Ta-Cl kapcsolat átalakulása Ta-O kötéssé többféle módon is létrejöhet, ezen reakcióutak között exoterm és endoterm folyamatok egyaránt megfigyelhetők (5. ábra), mely megnehezíti a vizsgálatokat.

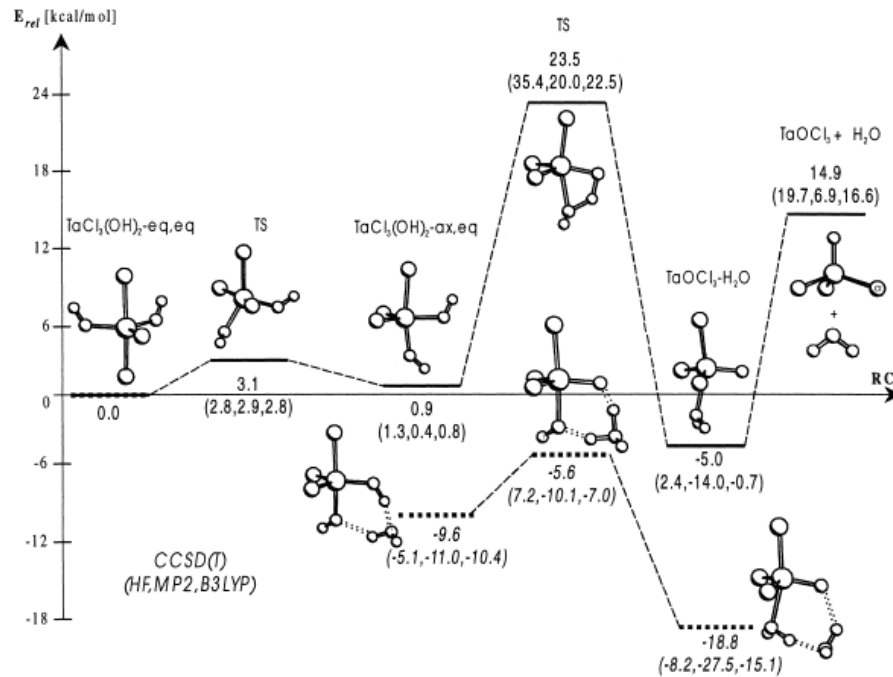
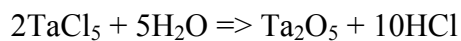


Fig. 2. Energy diagram along the dehydration of $\text{TaCl}_3(\text{OH})_2$. In the case of the water assisted reaction, the relative energies are given with respect to separated $\text{TaCl}_3(\text{OH})_2$ and H_2O .

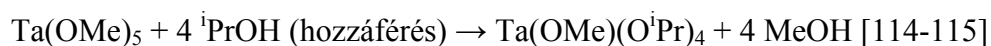
5. ábra Különböző exoterm és endoterm reakcióutak a TaCl_5 oxidáá alakulása során
forrás: M. Siodmiak *et al.*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3 (2000) 65-70

Nagyon érdekes azonban az, hogy a Ta-O kötés energiája a számítások szerint közel azonos a Ta=C kettős kötés energiájával [110].

Összefoglalva, a TaCl_5 reakciója vízzel a következő bruttó reakció szerint zajlik le:



Ugyanekkor a TaCl_5 $^i\text{PrOH}$ -l alkoxidot képez. Ezen alkoxidok nem feltétlenül telítődnek egy adott ligandummal:

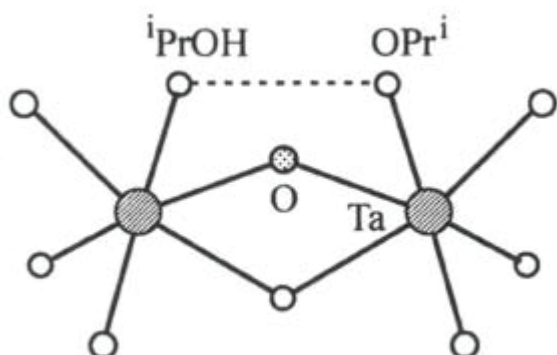


TaCl₅ esetén alkoholos oldatban alkoxidok alakulhatnak ki sósav kilépése közben. A keletkező kloro-alkoxid Ta₂(OPrⁱ)_xCl_{5-x} esetében a kapcsolódó alkoxidok száma változhat. A hőkezelés hatására elsősorban amorf Ta₂O₅ keletkezik, amely azonban a hőmérséklet további emelésével (650°C fölé) kristályosodik [113, 115].

Mindemellett a Ta dimerek (kétmagvú), vagy trimerek (hárommagvú, ld. TaCl₅ hidratációja) kialakítására is hajlamos.

Azonban két Ta(ⁱPrO)₅ reakciója esetén szférikus okok miatt a TaCl₅/ⁱPrOH keverékből Ta₂O(ⁱPrO)₈/ⁱPrOH mutatható ki, amely hőkezelés határára Ta(ⁱPrO)₅-re esik szét [113].

Ez a szerkezet a 6 ábrán látható:



6. ábra A Ta₂O(ⁱPrO)₈/ⁱPrOH szerkezete [113].

2.5.2 RuO₂

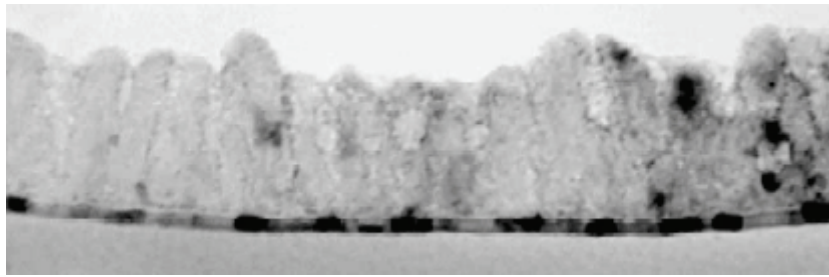
A rutil (tetragonális) szerkezetű RuO₂ igen jól ismert a korrozióálló elektródok között, elsősorban kedvező kémiai és mechanikai tulajdonságainak köszönhetően (ilyenek például a jó termikus stabilitása és az alacsony elektromos ellenállása) [79].

Prekurzorként jelen esetben is több kiindulási só választható, mint pl. a RuCl₃·3H₂O, Ru(C₅H₅)₂ és a RuNO(NO₃)₃. Stabilis ruténium alkoxidokra (ariloxidokra) közvetlen utalást az általam elérhető szakirodalomban nem találtam, csak mutatott hasonlóságra más anyagokkal [N. Y. Turova *et al*, The Chemistry of Metal Alkoxides, *Kluwer Academic Publishers* (2002)]. Ennek alapján a ruténium alkoxidok termikusan nem stabilak.

A munkában felhasznált RuCl₃·3H₂O-ból a kristályvíz hevítés hatására távozik ([57] *J. Kristóf, Doktori értekezés, (Veszprémi Egyetem, 1994)*).

Azt azonban figyelembe kell venni, hogy az amorf $\text{Ru}(\text{OH})_3$ oxigén jelenlétében nem stabil és oxigén hatására egy $\text{Ru}(\text{OH})_3$ $\text{Ru}(\text{OH})_4$ vegyes hidroxid rendszer jön létre [116].

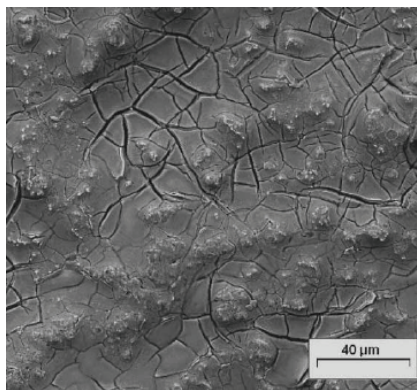
A kristályos RuO_2 film oszlopos szemcséket és mikropórusos szerkezetet hoz létre [78] (1 kép).



1. kép Kristályosodott RuO_2 film. A kép forrása [78]

Az eredetileg amorf szerkezetű film kristályosodása függ a hőmérséklettől. Minél magasabb hőmérsékleten történik a hőkezelés, annál nagyobb a kristályosodottsági fok a kalcinálás végén [21, 50, 92, 107].

A mikropórusok megjelenésének másik oka az lehet, hogy az úgynevezett „nem sztöchiometrikus eltérés” nem egyensúlyi tágulást okoz a rácsban (a RuO_2 oxigén hiányos anyag és ez (az oxigén hiány/üresség (vacancies) cellanövekedést okoz), amely strukturális feszültség az anyag megrepedéséhez vezet [74] (2. kép).



2. kép Strukturális repedések a RuO_2 film felületén. A kép forrása [74]

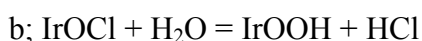
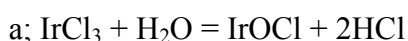
2.5.3 IrO₂

A szakirodalomban kevés publikáció foglalkozik iridium alkoxidokkal, mint szol-gél alapjául szolgáló anyagokkal. Ennek oka, hogy az iridium oxidok nehezen oldható szerves oldószerben. Azonban vízmentes iridium klorid (IrCl₄) oldása lehetséges [117]. Prekurzor sói: IrCl₃·3H₂O, Ir(C₅H₄CH₃)(1,5-C₈H₁₂), H₂IrCl₆·6H₂O. A CVD módszer esetében –többek között– az Ir(acetil-acetát)₃ vagy az iridium-hexafluoro-acetilacetát alkalmazható [118-119].

Az általam használt kristályvizes IrCl₃ feloldható IPA-ban. A kristályvíz egy része el is távozik ([57] J. Kristóf, *Doktori értekezés, (Veszprémi Egyetem, 1994)*), egy része intramolekuláris hidrolízis során során HCl-t képez, melyet termogáztitrimetriás módszerrel igazoltak [107] (J. Kristóf et al.: *Hydrolytic reactions in hydrated iridium chloride coatings, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 434, 99-104*).

Az iridium klorid oldószerben történő oldásakor az iridium, mint iridium klorid komplex létezik [114]. Bár az iridium alkoxidot nehezen képez, azonban az iridium jól ismert karbonil komplex képző, így valószínűsíthető, hogy az oldószerrel a részleges hidrolízis után komplexet képez [117].

Mihály Judit [64] doktori értekezése alapján a tiszta IrCl₃·3H₂O bomlása a következőképpen megy végbe (2 lépcsőben):



Az IrO₂-t nagyon sok esetben folyamatosan történő oxigénfejlesztésre használják, bár katalizátorként való alkalmazása is igen gyakori [24, 58, 90-91, 120], illetve megjelentek a DRAM (memória)-alkalmazást vizsgáló tanulmányok is [92].

Az IrO₂-Ta₂O₅ rendszer (folyamatos oxigén fejlesztésre) - szemben az eddig alkalmazott rendszerekkel (különböző ólom ötvözetek, vagy a platinával bevont Ti elektród) - mind kitűnő katalitikus aktivitást, mind pedig kiváló korrózió ellenállást mutat (a hosszú élettartam mellett), ugyanekkor a periódikusan fordított (Periodically reversed (PR) electrolysis) elektrolízisnél a stabilitás erősen csökkent.

Az IrO₂ film szerkezete és tulajdonságai erősen befolyásolhatóak a preparálási eljárásokkal és azok körülményeivel (az IrO₂ film létrehozásának elnevezései mára már

önállóvá váltak: (AIROF – Anodic IRidium-Oxide Film, Electrodeposited (EIROF), thermal decomposited (TIROF), sputtered (SIROF)) [24]. Mind a hordozó hőmérséklete, mind a termikus oxidáció körülményeinek megfelelő megválasztása segítheti a kívánt kristályossági fok és morfológia elérését, s ezen keresztül a folyamat szabályozhatóságát [24, 58, 82 90-92].

3. CÉLKITŰZÉSEK

Az elektrokatalizátor kutatásban a bevonatok kialakításának körülményei és elektrokémiai tulajdonságaik ismertek, azonban az oxid film kialakulása során végbemenő folyamatokkal kevés publikáció foglalkozik.

Értekezésemben a kiválasztott rendszerek átfogó vizsgálata során a célkitűzésem az volt, hogy a kiválasztott oxidbevonatok kialakulását *–in situ–* kövessem termoanalitikai és spektroszkópai módszerek segítségével, így segítve a pontosabb tervezhetőséget.

A bevonatokban lejátszódó folyamatok ismerete egyik alapfeltétele a lehetséges további fejlesztéseknek.

4. KÍSÉRLET TERV

Az alábbiakban szeretném bemutatni az általam vizsgált rendszereket. A kiválasztás alapja az volt, hogy mind a $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, mind pedig az $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ rendszert az elektrokémiai ipar az 1960-s évek közepétől (a DSA[®]-k kialakulásától) használja.

A kétkomponensű rendszerek szisztematikus vizsgálatát (a két összetevő arányának lépésről lépésre történő változtatásával) az egykomponensű rendszerek (TaCl_5 , $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, és az $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alapú átmeneti fém oxidok) tanulmányozása után végeztem el.

Így az általam vizsgált rendszerek a következők:

Vizsgált összetétel
100% Tantál

Vizsgált összetétel	
Tantál	Ruténium
90%	10%
70%	30%
50%	50%
30%	70%
10%	90%
0%	100%

Vizsgált összetétel	
Tantál	Iridium
90%	10%
70%	30%
50%	50%
30%	70%
10%	90%
0%	100%

5. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS EREDMÉNYEK

5.1 A kísérletek előkészítése

5.1.1 A prekursor sók előkészítése

A prekursor sók előkészítését a következőképpen végeztem [42]: a TaCl_5 (Sigma-Aldrich), mint stabilizáló ágens, illetve a $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) és az $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), mint nemesfém prekursor sók oldása izopropil-alkoholban (Reanal) történt. A hidrolízis elkerülése céljából a TaCl_5 oldását CaO -dal szárított analitikai tisztaságú izopropil-alkoholban (IPA) (Reanal), argon atmoszférában (99.995% Messer Griesheim) végeztem.

5.1.2 Prekursor oldatok felvitele

Az elkészített oldatokat ($0.0306 \text{ mol/dm}^3 \text{ TaCl}_5$, $0.0439 \text{ mol/dm}^3 \text{ RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0.0306 \text{ mol/dm}^3 \text{ IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a mérésekhez adott molarányban (100%-0%, 90%-10%, 70%-30%, 50%-50%, 30%-70%, 10%-90%, 0%-100%) kevertem össze (TaCl_5 - $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és TaCl_5 - $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rendszerek). A prekursor sók elegyét cseppenként vittem fel a hordozó lemezre (minden csepp után kb. 70°C -n az oldószer eltávolítása céljából a folyadékfilmet beszárítottam, majd a műveletet megismételtem). A szárítás azért szükséges, hogy a prekursor oldatból az oldószer elpárologjon, és a hordozóról a felvitt bevonat ne oldódjon le (a szárítás ideje kb. 5-7 perc/csepp volt). A film kialakítása addig tartott, amíg egy viszonylag vastag (400-800 nm) film keletkezett [120]. A kialakított bevonatok tömege 1.5-3.5 mg közé esett.

5.1.3 Hordozó lemez és előkészítése

A katalitikus aktivitású nemesfém-tartalmú bevonatok kialakítása titán-lemez hordozóra ($4 \times 12 \text{ mm}^2$, 0.1 mm vastag, 99.7% tisztaságú, Sigma-Aldrich termék) történt. A film felvitele előtt a lemezt 15 percig 10 m/m%-os forró oxálsavval marattam [38], majd desztillált vízzel semlegesre mosás után acetonnal szárítottam.

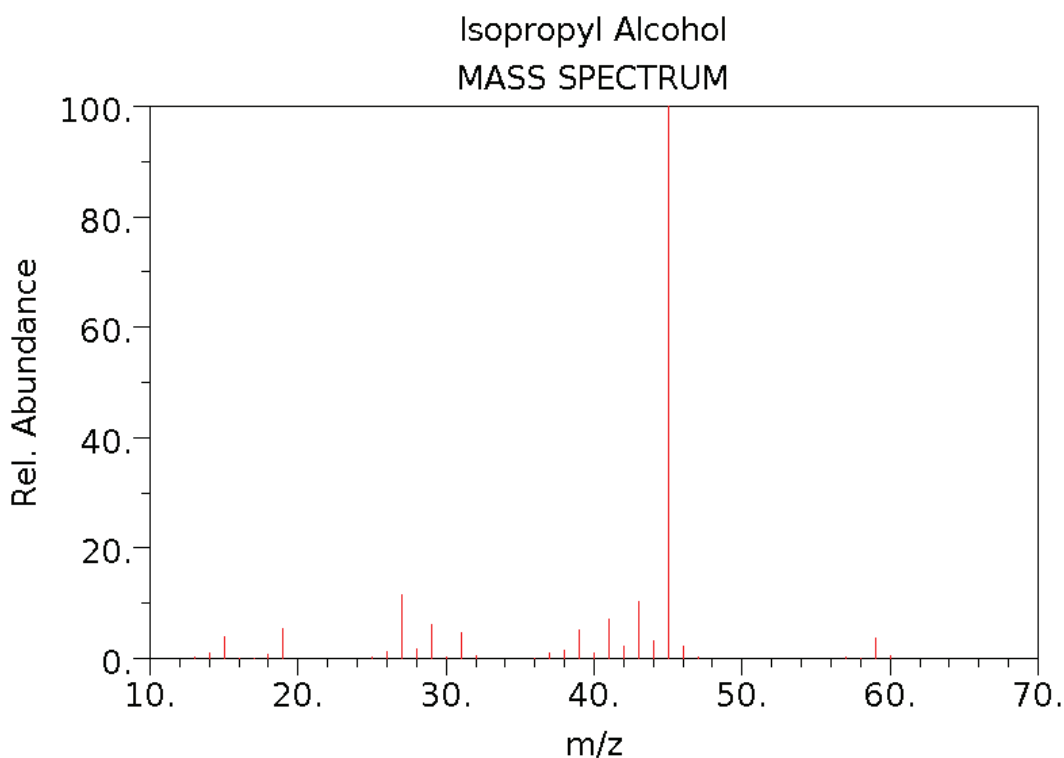
5.2 Mérési eljárások

5.2.1 Termikus vizsgálati módszerek

A keletkezett gélszerű bevonat termoanalitikai vizsgálata Netzsch 209 típusú termomérleg segítségével, 19.8% O₂ - 80.2% Ar összetételű (Messer Griesheim) áramló gázatmoszférában, 600°C-ig 10°C/perc sebességgel való felfűtéssel történt.

A távozó gáznemű anyagok vizsgálatát Balzers MSC 200 Thermo-Cube típusú tömegspektrométerrel – a termoanalízissel szimultán módon- végeztem. A két készülék összekapcsolása egy 0.1 mm belső átmérőjű fűtött (150°C) kvarc kapillárisal (Infochroma AG, Svájc) történt.

Az izopropanol származékok azonosítására –kiindulásnak- az alábbi mérési eredményt használtam (7. ábra):



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

7. ábra Izopropil alkohol tömegspektruma

Az előzetes mérések során kapott intenzitás értékek/arányok alapján döntött el, hogy milyen tömegszámú ionos fragmentumok intenzitás-változásának követése szükséges a hőmérséklet függvényében (2. táblázat).

m/z	Fragmens	Ar	O ₂	MCl _x x yH ₂ O	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈ O
15	CH ₃ ⁺						+
16	O ⁺ /O ₂ ²⁺		+		+		
17	OH ⁺			+			+
18	H ₂ O ⁺ (kristályvíz, hidrolízis)						
26	C ₂ H ₂ ⁺					+	
27	C ₂ H ₃ ⁺					+	+
28	CO ⁺ /C ₂ H ₄ ⁺				+	+	
29	C ₂ H ₅ ⁺						+
31	CH ₃ O ⁺						+
32	O ₂ ⁺		+				
35	³⁵ Cl ⁺			+			
36	H ³⁵ Cl ⁺			+			
37	³⁷ Cl ⁺			+			
38	H ³⁷ Cl ⁺			+			
41	C ₃ H ₅ ⁺ /C ₂ HO ⁺					+	+
42	C ₃ H ₆ ⁺ /C ₂ H ₂ O ⁺					+	+
43	C ₂ H ₃ O ⁺						+
44	CO ₂ ⁺				+		
51	O ³⁵ Cl ⁺			+			
53	O ³⁷ Cl ⁺			+			
59	C ₃ H ₇ O ⁺						+
60	C ₃ H ₈ O ⁺						+
70	³⁵ Cl ₂ ⁺			+			
72	³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺			+			
74	³⁷ Cl ₂ ⁺			+			

2. táblázat Az elméletileg lehetséges ionos fragmentumok és a megfelelő tömegszám értékek. A mérések során ténylegesen vizsgált fragmentumokat kiemeléssel jelöltem.

Az első vizsgálatok alapján a legjellemzőbb m/z értékeket tartottuk meg.

Az m/z=17, 18 fragmentumok mérése nem adott értékelhető eredményt, mivel a rendelkezésre álló kapilláris rendszerrel a víz nem detektálható (az egyidejűleg keletkező kloridok miatt sósav keletkezik, mely a kvarc kapillárison jelentős mértékben adszorbeálódik). A szakirodalom alapján a víz jelenléte egyértelmű (nem teljeskörűen: [57, 110]).

A szénmonoxid képződése az m/z=28 tömegszám alapján nem vizsgálható, mivel a bevonat kialakulás csak oxidatív közegben lehetséges, ahol a CO elég. Az IRES a karbonilok jelenlétét kimutatta (az 1900-2200 cm⁻¹ tartomány szelektív erre). A CO

kimutatását az is nehezíti, hogy a 28-as tömegszámú fragmens a köztiterméként keletkező propilénhez ($C_2H_4^+$) is rendelhető.

Az $m/z=44$ -es tömegszám esetében nem találtam olyan szerves molekulát, amely a szén-dioxid detektálása szempontjából zavaró lenne. Természetesen az elkátrányosodó (akár „polimerizálódó”) molekulákból is származhat 44-es tömegszámú ion. A korai CO_2 fejlődés melletti exoterm reakciót a megvizsgált minták esetén az oldószer származékok párolgása vagy a belső hidrolízis endoterm folyamata ([57, 110] elnyomta.

Az 51 és 53-as tömegszámú ionos fragmentumok az ionizációs kamrában is keletkezhetnek. A film kémiai összetétele alapján lejátszódó reakciók (kloridból oxid lesz) során klór tartalmú vegyületek keletkeznek, ezért csak az bizonyítható, hogy Cl-tartalmú species távozik el.

Az IPA származékok esetén csak az $m/z=41, 42, 43$ tömegszámú fragmentumokat vizsgáltam. Ezek egy része származhat propiléntől is, mint köztes termékből, illetve izopropoxid vegyületekből.

5.2.2 Spektroszkópiai módszerek

A Ta_2O_5 egykomponensű rendszer esetén a felületi speciestek azonosítására alkalmazott eljárás (a bevonat világos színe miatt) a Diffúziós-Reflexiós Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópiás (DRIFT) analízis volt. A méréseket Bio-Rad (USA) FTS 60A típusú, dinamikus vezérlésű FT-IR spektrométerrel, diffúz-reflexiós feltét használatával (DRIFT) végeztem. A mérés során a belépő IR sugárzást kb. 2 mm^2 -es felületre fókuszáltam, s a visszaszórt sugárzást (összegyűjtési hatékonysága közelítőleg 50%) szobahőmérsékletű DTGS detektorral detektáltam. A háttér spektrumot egy maratott titán lemez segítségével azonos körülmények között vettem fel. A reflexiós spektrum ábrázolása Kubelka-Munk egységben történt, amely hasonló az abszorbancia spektrumhoz, és értékelése is azonos módon történik. A vizsgált filmbevonatokat a termomérlegben a megfelelő hőmérsékletre hevítettem, majd 4 cm^{-1} felbontással és 1024 felvétel átlagolásával elkészítettem a felvételeket. Mivel a Ti hordozó 500 °C felett oxidálódik, az $500\text{-}1000\text{ °C}$ között vizsgált filmek preparálása Pt lemezre történt (500 °C -n mind Ti, mind Pt lemezen történt vizsgálat, de külön (más hőmérsékleteken) Ti illetve Pt lemezeken lévő katalitikus nemesfémbevonatok összehasonlítását nem vizsgáltam).

Az emissziós IR felvételek hasonló típusú FTIR berendezés segítségével a Queensland-i Műszaki Egyetemen (Brisbane, Ausztrália) készültek. A felvételekhez előre preparált, adott hőfokon kiégetett mintákat készítettem. A vizsgálatokhoz (melyek 200 °C-on történtek) a háttér-spektrumot egy gyári feketetest segítségével vettük fel. A mérésekhez a filmbevonatokat előzetesen 200, 350 és 500°C-ig hevítettem.

A kapott spektrumokban a sávok azonosítása szakirodalmi adatok alapján történt [64, 76-77, 84-85, 121]

Az észlelt sávhelyeket és sávok asszignációját 3. táblázat tartalmazza.

Hullámszám	Azonosítás
3600-3000	ν_{OH}
3000-2850 (2977, 2935, 2920, 2900, 2870)	ν_{CH}
~2345	ν_{CO_2}
~2333	ν_{CO_2}
~2076	ν_{sCO}
~2016	ν_{asCO}
~1616	ν_{asCOO}
~1608	δ_{OH}
~1539	ν_{asCOO}
~1468-1455	δ_{as, CH_3}
~1413	ν_{sCOO}
~1383	δ_{s, CH_3}
~1385-1370	ν_{s, CH_3}
~1376	ν_{sCOO}
~1248	ν_{sCOO}
~1136	ν_{CO}
~1026	ν_{CC}
~1023	δ_{OH}
~538	$\delta_{M(CO)}$
~440	ν_{M-O}
~312	ν_{M-Cl}

ν – vegyértékrezgés; δ – deformációs rezgés

3. táblázat Az emissziós IR spektrum csúcsainak azonosítása

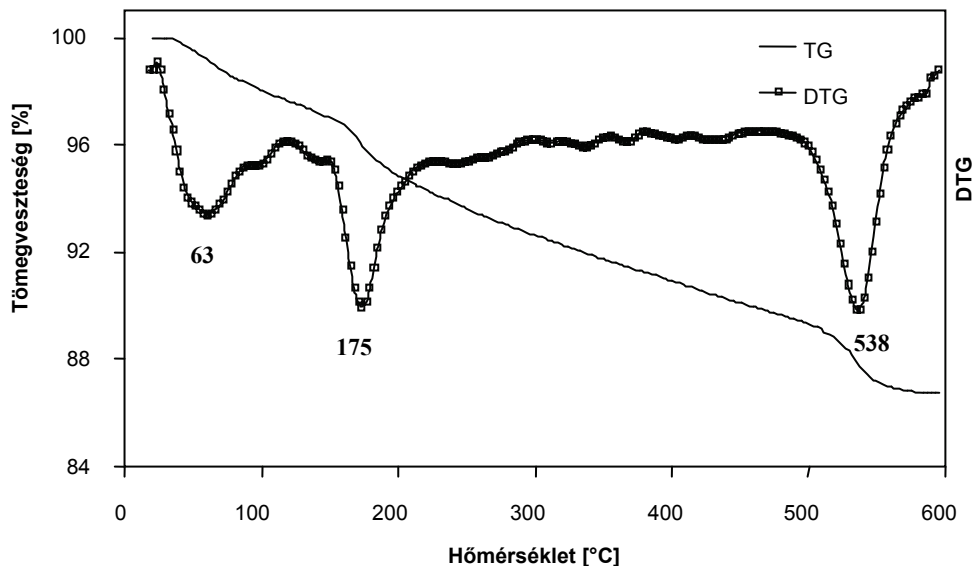
Az elkészített elektródokat elektrokémiai módszerekkel nem teszteltük. Ezen vizsgálatok a szakirodalomban nagy számban fellelhetőek ([41-42, 109, 122] figyelembe véve az oldószer, az elektrolit variánsait is pl: *Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ electrodes: oxidation of isosafrole as a probe model* - [42] C. L. P. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, *Electrochimica Acta*, 44 (0999) 3333-3340)), azonban az elektródokat alkotó fémoxidok kialakulását még kevésbé ismerjük, így a dolgozatomban erre koncentráltam.

5.3 A Ta₂O₅ egykomponensű rendszer

A Ti-lemez hordozóra preparált, 4,10 mg tömegű TaCl₅ gél termogravimetriás (TG) és a derivatív termogravimetriás (DTG) görbéi a 7. ábrán láthatók. A görbék alapján a hőbomlási folyamat a következő négy hőmérséklet tartományra osztható: szobahőmérséklet és 120 °C között minden valószínűség szerint a maradék oldószer és az esetleges nedvesség távozik el, 120 és körülbelül 220 °C között egy gyors folyamat játszódik le, 220-tól 500 °C-ig egy monoton tömegcsökkenés figyelhető meg, míg 500 és 600 °C között ismét egy intenzív bomlásfolyamat észlelhető. Az oxidfilm kialakulása 560 °C – ig mintegy 13% tömegvesztés mellett megy végbe (melyet a TG görbén egy vízszintes szakasz (tömegállandóság) jelez).

A TG-DTG módszer alkalmazása a lejátszódó folyamatok megismerése szempontjából alapvető fontosságú. Azonban az eltávozott gázok anyagi minőségéről a termogravimetriás mérés nem ad információt, ezért a film kialakulásához vezető reakciók megismerése céljából tömegspektroszkópiás gázanalízisre volt szükség.

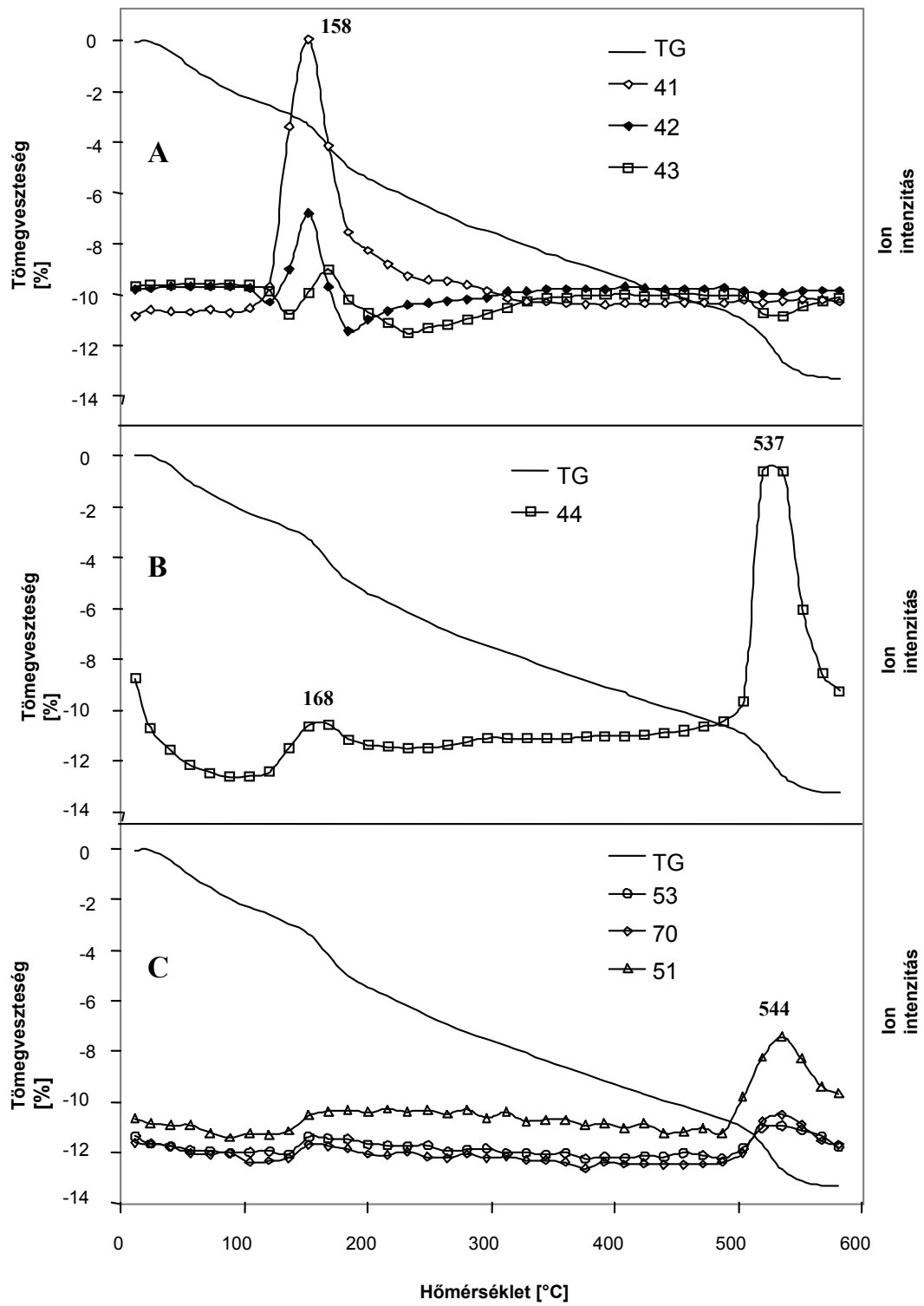
Az 550 °C feletti tartomány tömegállandósága a távozó klorid és szén-dioxid vegyületek valamint az oxidáció során megkötött oxigén közel azonos tömegével magyarázható (annak ellenére, hogy a reakció nem zárult le teljesen).



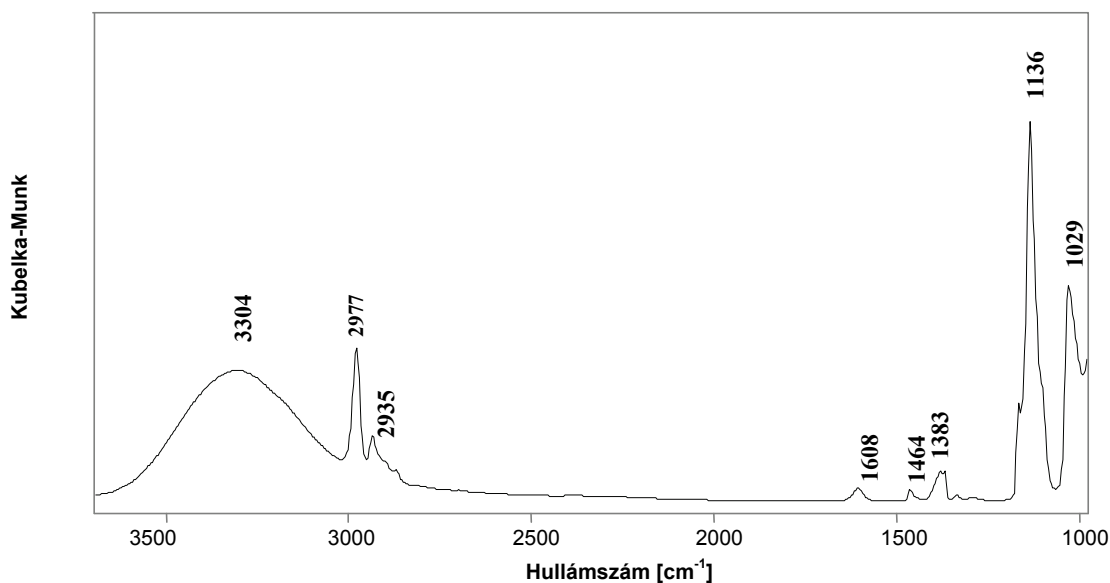
7. ábra. Ti-lemez hordozóra preparált TaCl₅ gél TG-DTG görbéi

A 8. ábrán a TaCl_5 prekursor bevonatból keletkező Ta_2O_5 film kialakulásának nyomonkövetése céljából regisztrált tömegspektrometriás ionintenzitás görbék láthatók. Az ábrán a különböző tömegszámú fragmensek három csoportja különböztethető meg. Az $m/z=41$ (C_3H_5^+), $m/z=42$ (C_3H_6^+) és az $m/z=43$ (C_3H_7^+) tömegszámú ionos fragmentumok az izopropil alkoholból származnak. Az $m/z=44$ tömegszámú ionintenzitás görbe a CO_2 molekula-ionhoz rendelhető, míg a klórfelszabadulási folyamat nyomonkövetése a különböző klór-tartalmú származékokhoz tartozó ionintenzitás görbék alapján lehetséges ($m/z=51$: Cl^{35}O^+ ; $m/z=53$: Cl^{37}O^+ ; $m/z=70$: Cl_2^+).

Az 8. ábrán jól látható, hogy a bevonatban visszamaradó oldószer $100\text{ }^\circ\text{C}$ és $220\text{ }^\circ\text{C}$ távozik el, annak ellenére, hogy a tiszta IPA forrponjtja $82,4\text{ }^\circ\text{C}$. Ez azt jelenti, hogy a TaCl_5 és az IPA között valamilyen kölcsönhatás alakul ki, amely akadályozza az oldószer elpárolgását a hevítés során. Ebben a hőmérséklet tartományban CO_2 is képződik, mely a távozó IPA részleges oxidációjának (oxidatív krakkolódásának) tulajdonítható. A klórtartalom eltávózása két lépésben – a $150 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ közötti tartományban közel állandó intenzitással, majd 450 és $600\text{ }^\circ\text{C}$ között egy gyors folyamatban – megy végbe. Meglepő ugyanakkor, hogy ez utóbbi hőmérséklet tartományban igen intenzív CO_2 képződés is észlelhető. Ez azzal magyarázható, hogy a filmben visszamaradt oldószer oxidatív krakkolási reakciója során elemi szényszerű anyag keletkezik. A krakkolódási reakcióban keletkező szén égése szokatlanul magas hőmérsékleten megy végbe. Ennek magyarázata lehet, hogy a $100\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban keletkező elemi szén (szényszerű koks vagy krakkolódási termék) a bevonat aljára kerül, s az oxigén számára csak akkor válik hozzáférhetővé, amikor az intenzív klórfelszabadulás következtében repedések, pórusok keletkeznek a bevonatban.



8. ábra. A Ti-lemez hordozóra preparált TaCl₅ gél MS ionintenzitás görbéi



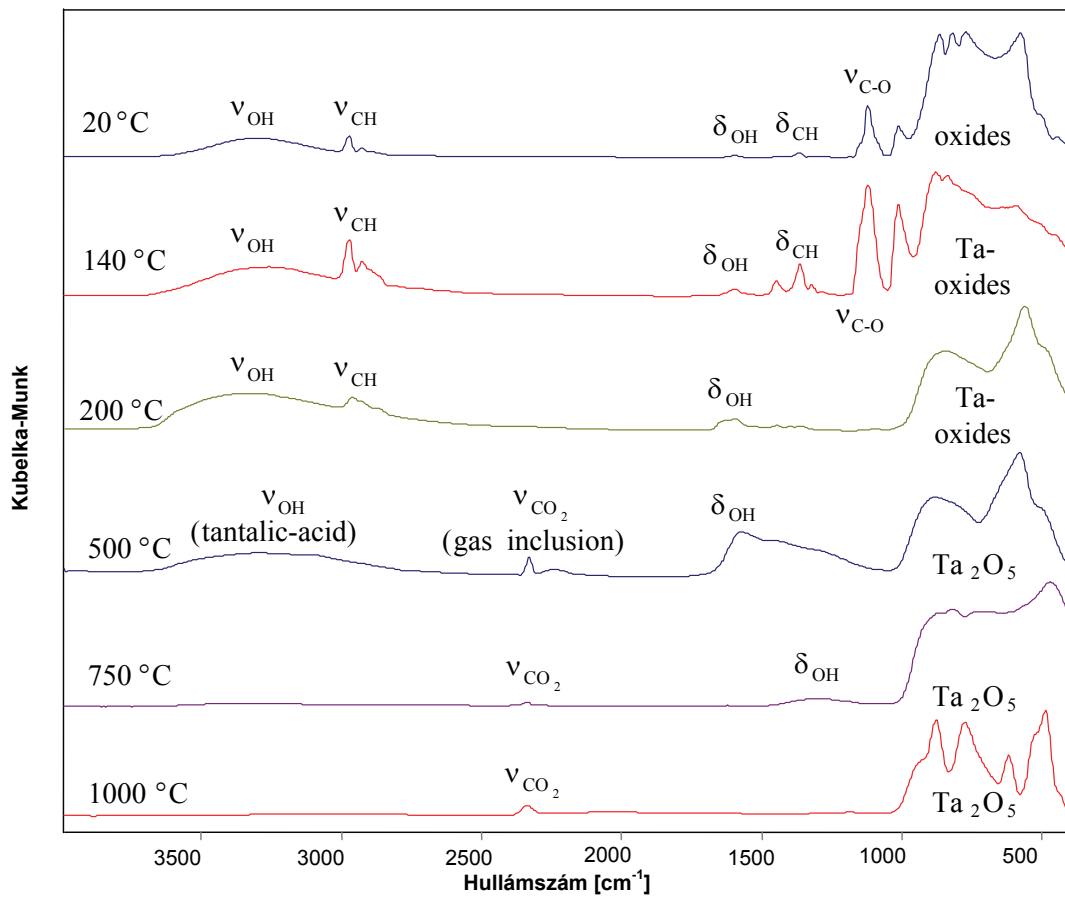
9. ábra A Ti-lemez hordozóra preparált TaCl₅ gél DRIFT spektruma

A 9. ábra a TaCl₅ film DRIFT felvételét mutatja, szobahőmérsékleten. Az OH vegyérték- és deformációs rezgések jelenléte alapján víz, tantálsav (tantál oxi-hidroxid), illetve az alacsony frekvenciájú tartományban alkoholátok képződése mutatható ki. A C-H vegyértékrezgések (2977 és 2935 cm⁻¹) szintén a bevonatban visszamaradt alkohol jelenlétét igazolják. Az 1200 cm⁻¹ alatti tartományban Ta-O rezgések észlelhetők, melyek a prekursor só (nedvesség hatására bekövetkező) részleges hidrolízisét igazolják.

A 10. ábrán a különböző hőmérsékletekig hevített bevonat DRIFT spektrumai láthatók (a 20 °C-n készült spektrum egyezik a 9. ábrán lévővel, csak a 9. ábrán az ordináta értékek nagyobb felbontással (kisebb skála-tartományban) szerepelnek)

Az 500 °C-on hőkezelt bevonatnál Pt és a Ti hordozó esetében az IR spektrumban nem találtunk különbséget.

Ezek a spektrumok alátámasztják azt a korábbi megállapítást, miszerint az IPA kb. 200 – 220 °C-ig van jelen a rendszerben. 500 °C felett 2330 cm⁻¹-nél zárvány szén-dioxid mutatható ki a spektrumokban, egészen 1000 °C-ig.



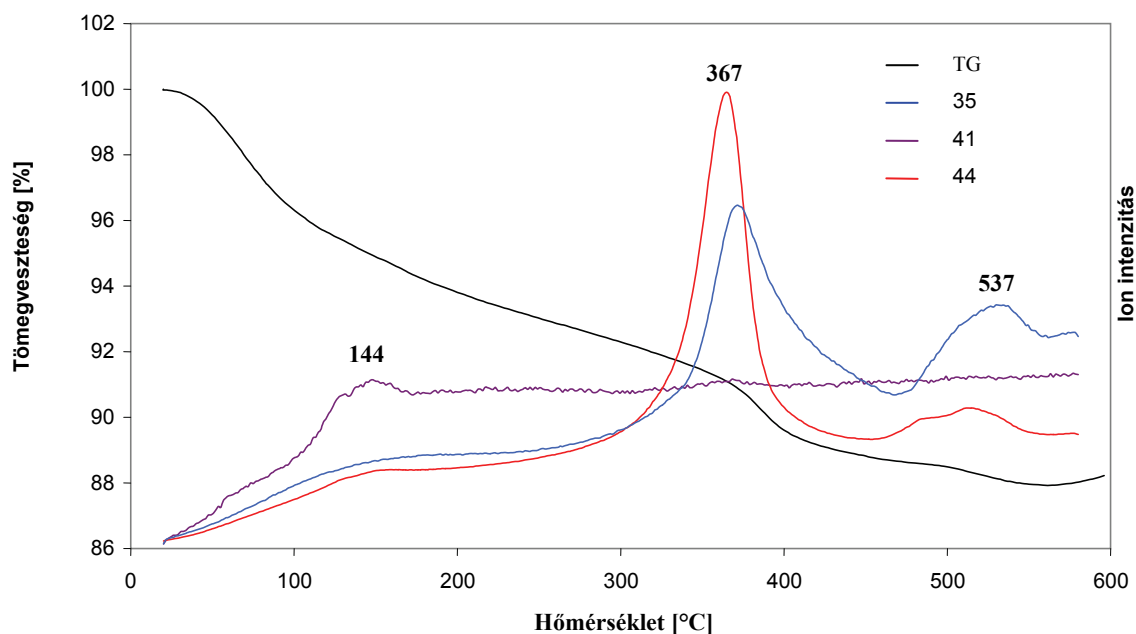
10. ábra. A különböző hőmérsékletekig hevített TaCl₅ bevonat DRIFT felvételei

5.4 A Ta₂O₅ – RuO₂ vegyesoxid rendszer

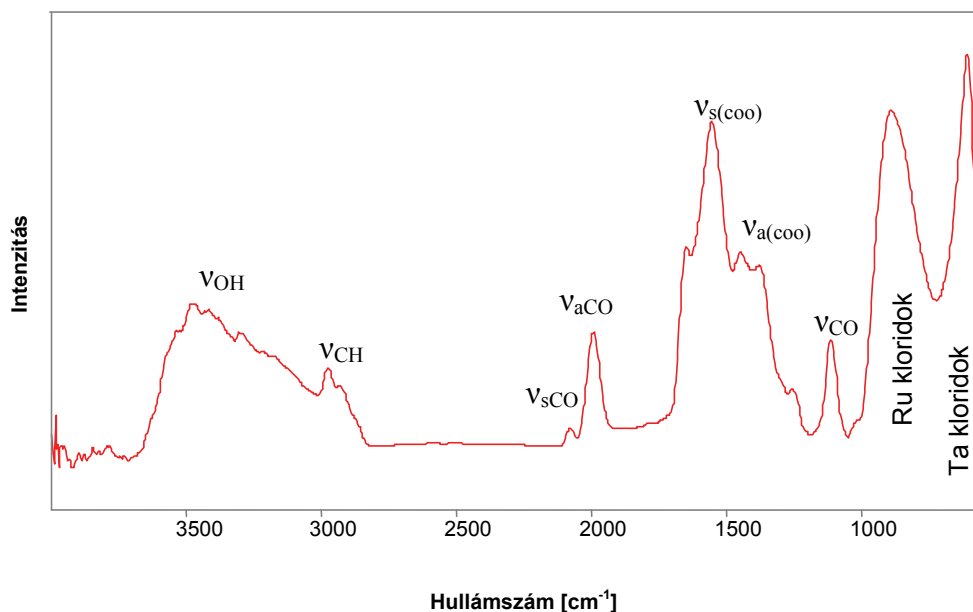
5.4.1 90% Tantál - 10% Ruténium összetétel

A TaCl₅ prekursor oldathoz adagolt RuCl₃ hatását a bevonat kialakulására TG-MS vizsgálatok segítségével követtem nyomon. A 11. ábrán a 10% Ru tartalmú rendszer TG és tömegspektrometriás ionintenzitás görbéi láthatók ($m/z=35$: ³⁵Cl⁺; $m/z=41$: C₃H₅⁺; $m/z=44$: CO₂⁺), míg a 12. ábra egy 200 °C-on előkezelt bevonat emissziós infravörös spektrumát mutatja (64 spektrum átlagolásával, 4 cm⁻¹-es felbontás mellett).

A spektrumok alapján már alacsony ruténium tartalom mellett is megfigyelhető az a hatás, amelyet a nemesfém komponens megjelenése okoz a Ta alapú rendszerben. Míg a bevonatban visszamaradt IPA eltávozása gyakorlatilag ugyanabban a hőmérséklet tartományban (kb. 100-160 °C között) megy végbe, addig a szén- és klórtartalmú vegyületek reakcióinak hőmérséklet tartománya megváltozott. A szén-dioxid képződése alapvetően 300 és 400 °C között észlelhető, bár kis mennyiségű keletkezése 100 és 200 °C, illetve 450 és 550 °C között is kimutatható. A klór-vegyületek reakciói hasonló sémát mutatnak. A RuCl₃ oxidációs folyamatai –melyek alacsonyabb hőmérsékleten játszódnak le, mint a TaCl₅ reakciója- a bevonat porózus jellegét eredményezve valószínűleg utat nyitnak az oxigén számára, így a bevonatban visszamaradó szén égése alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe.



11. ábra. A 90% Ta – 10% Ru összetételű rendszer MS ionintenzitás görbéi



12. ábra. A 200 °C-on előégetett 90% Ta - 10% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

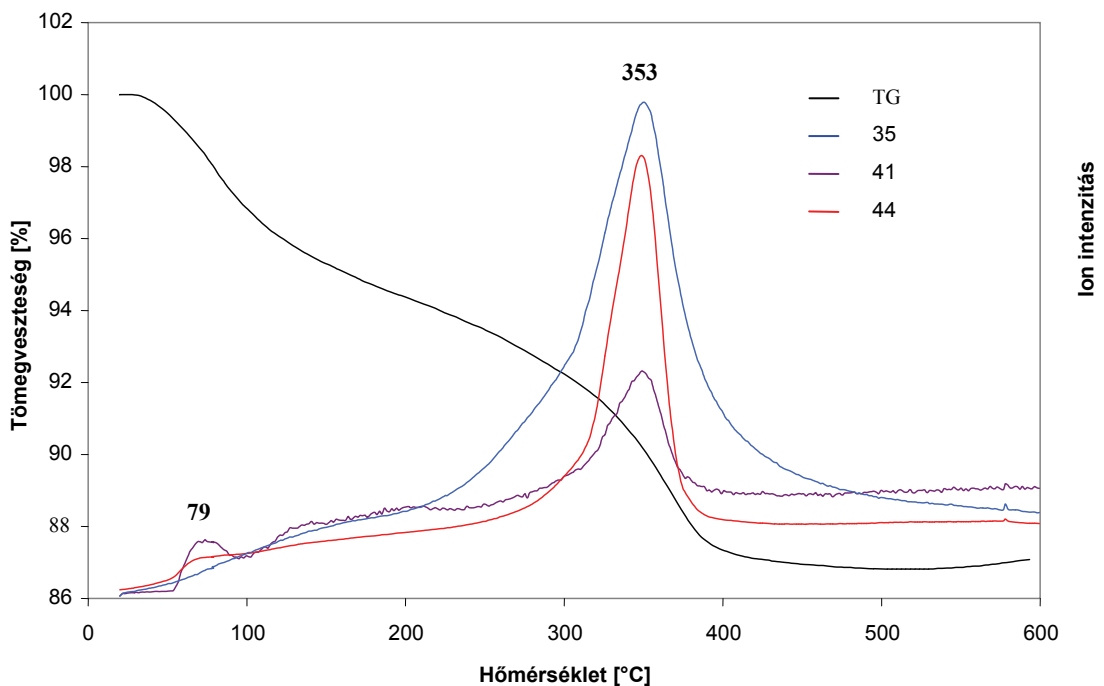
Az infravörös spektrum alapján 2000 cm^{-1} környezetében ruténium-karbonil, míg az $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ tartományban ruténium-karboxilát felületi speciesek képződésére utaló sávok azonosíthatók. Ugyanekkor a $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban a rendszerben lévő maradék izopropanol CH vegyérték rezgései láthatóak. A szén-dioxid

300-400 °C tartományban való eltávozása elsősorban a felületi karbonilok, karboxilátok bomlásának (égésének) tulajdonítható.

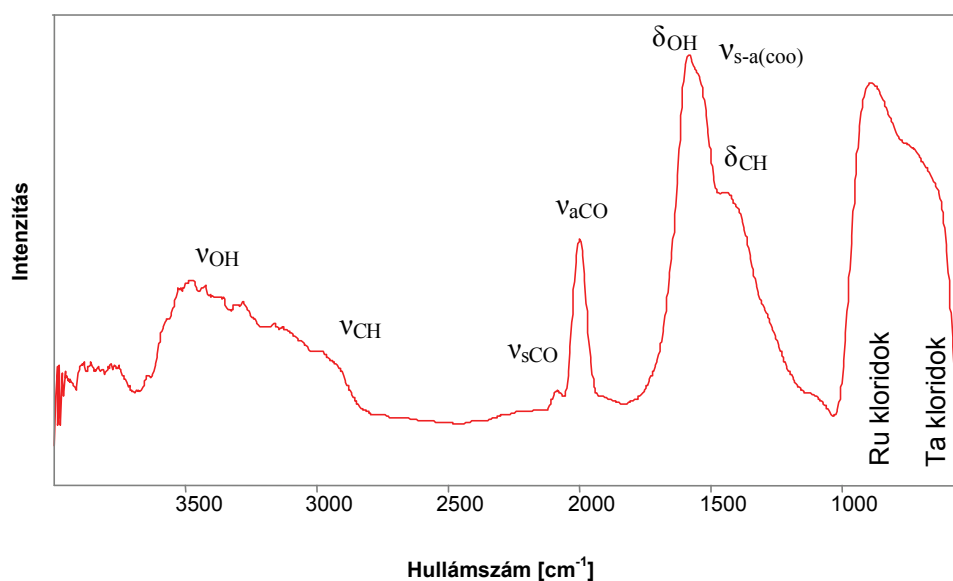
5.4.2 70% Tantal - 30% Ruténium összetétel

Növekvő ruténium tartalom mellett a szén-tartalmú felületi képződmények bomlása, az elemi szén égése és a klór-vegyületek oxidációja gyakorlatilag egy lépcsőben megy végbe, 350 °C közelében (13. ábra). Ennél az összetételnél kis mennyiségű IPA is visszamarad a bevonatban. Ezt támasztja alá a 43-as tömegszámú ionintenzitás görbén észlelhető csúcs 353 °C-on. Az IR spektrumban az előző összetételnek megfelelő sávok mutathatók ki, bár a sávarányokban változást történt (14. ábra – 70% Ta - 30% Ru összetételű prekursor oldatkeverék Ti lemezhordozón előkezelve 200 °C-on).

A vegyesoxid film ezen nemesfém koncentrációjánál már kb. 450 °C-on gyakorlatilag kialakul, a hőmérséklet további növelésével csak a hordozó titán lemez részleges oxidációja észlelhető.



13. ábra. A 70% Ta - 30% Ru összetételű bevonat TG-MS görbéi

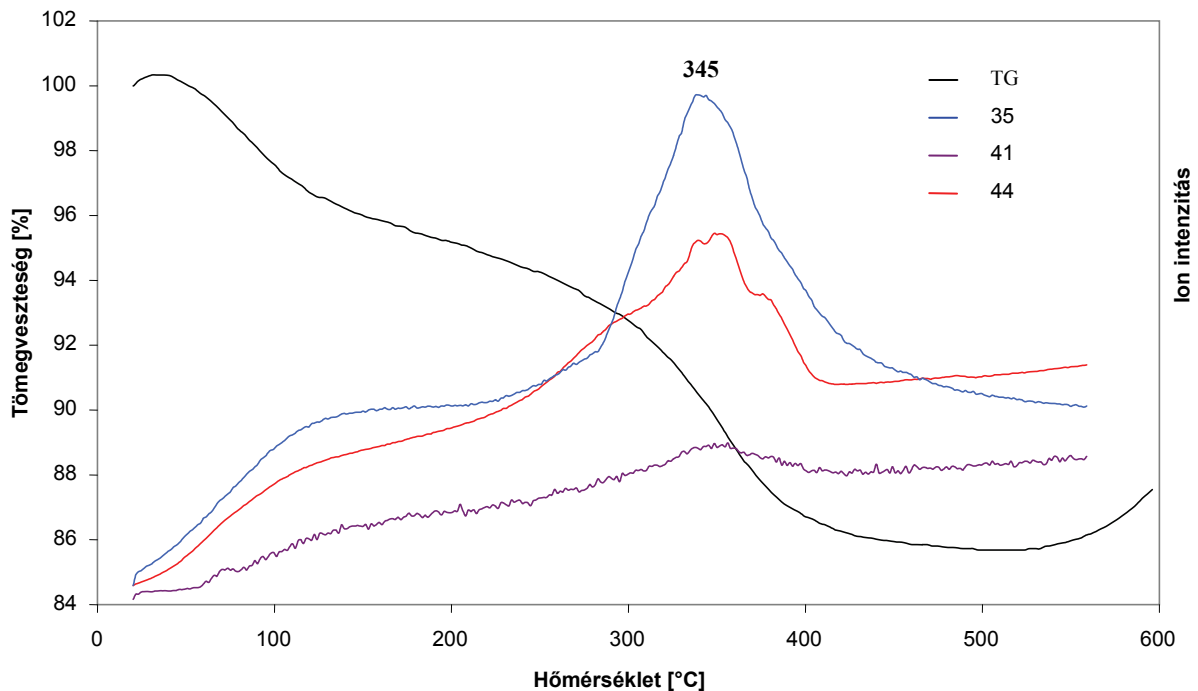


14. ábra. A 200 °C-on előégetett 30% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

Az infravörös spektrum alapján 2000 cm^{-1} környezetében ruténium-karbonil, míg az $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ tartományban ruténium-karboxilát felületi specierek képződésére utaló sávok azonosíthatók. Ugyanekkor a 2800 cm^{-1} feletti tartományban a rendszerben lévő maradék izopropanol származékok rezgései láthatóak. A 3200 cm^{-1} felett jelentkező sávok OH vegyérékreztésekhez rendelhetők. A szén-dioxid $300\text{-}400\text{ °C}$ tartományban való eltávozása a felületi karbonilok, karboxilátok és az izopropanol származékok égésének tulajdonítható.

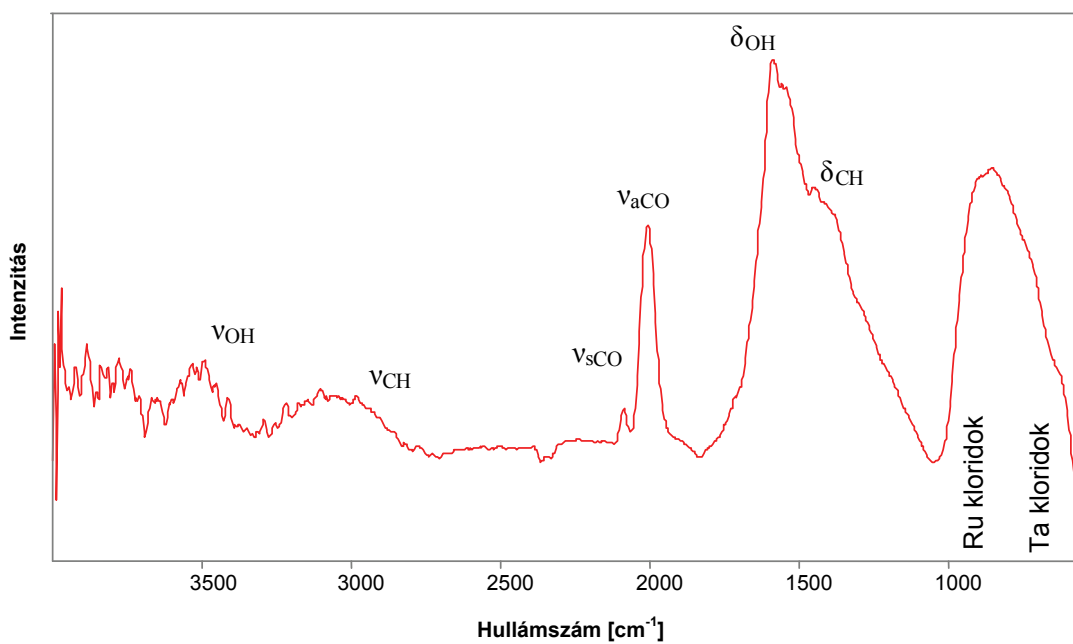
5.4.3 50% Tantál - 50% Ruténium összetétel

A 15. ábrán az 50% Ta - 50% Ru összetétel TG-MS görbét, míg a 16. ábrán az emissziós infravörös spektrumát láthatjuk. A görbék lefutása, hőmérséklet tartománya igen hasonló az előbbi összetételhez, mindössze egy kis mértékű „sávszélesedés” tapasztalható. A CO₂ képződése több, szorosan átlapoló reakcióban megy végbe.



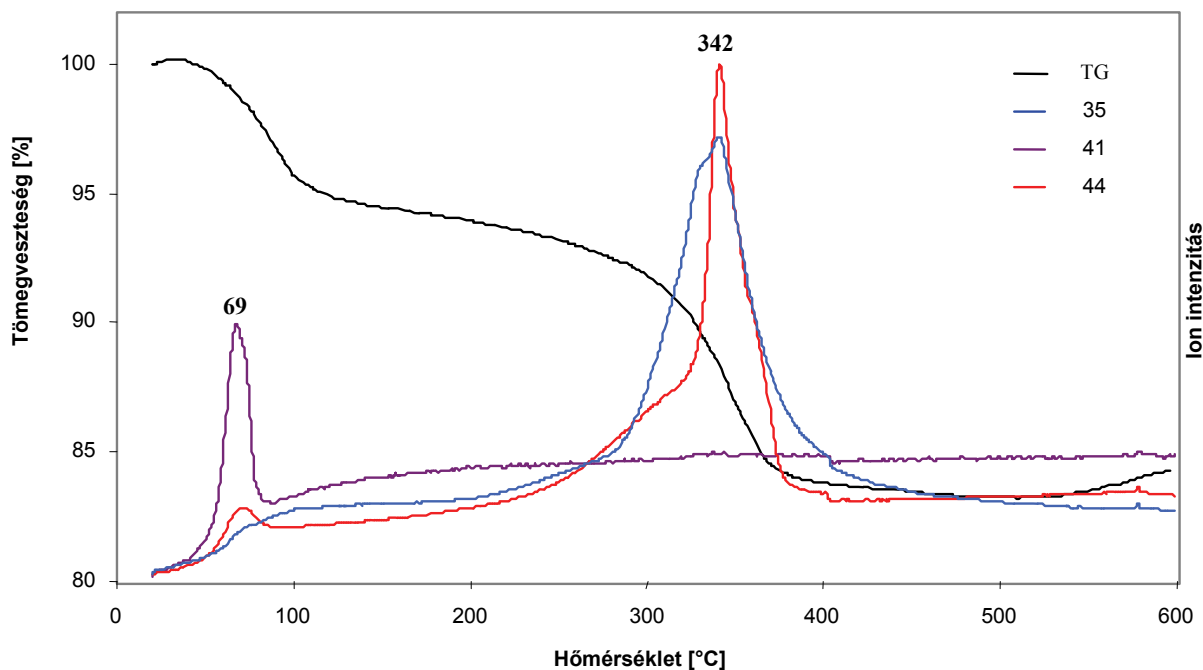
15. ábra. Az 50% Ta - 50% Ru összetétel TG-MS görbéi

Az infravörös spektrum (16. ábra) alapján 2000 cm^{-1} környezetében ruténium-karbonil, míg az $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ tartományban ruténium-karboxilát felületi speciesek képződésére utaló sávok azonosíthatók. Ugyanekkor a 2800 cm^{-1} feletti tartományban a rendszerben lévő maradék izopropanol származékok CH vegyértékrezgési sávjai láthatóak. A 3200 cm^{-1} feletti sávok OH vegyértékrezgéshez rendelhetők. A széndioxid forrásának a felületi karbonilok, karboxilátok és az izopropanol származékok égését tekinthetjük.



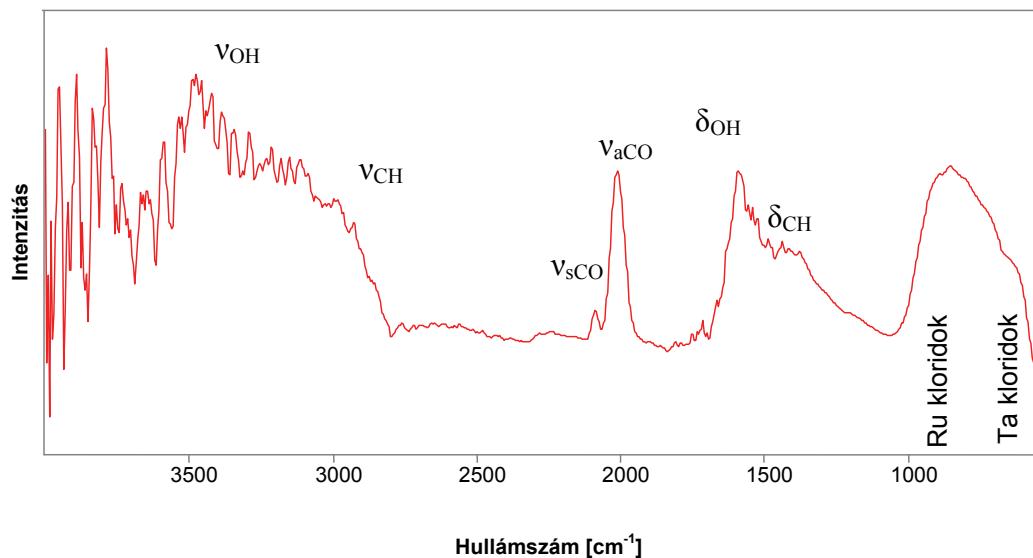
16. ábra. A 200 °C-on előégetett 50% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

5.4.4 30% Tantál - 70% Ruténium összetétel



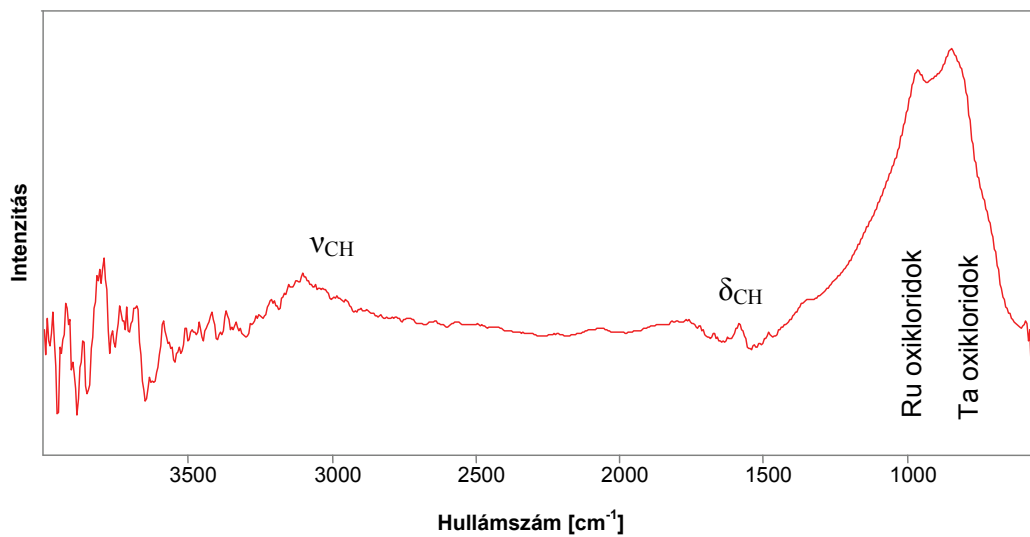
17. ábra. A 30% Ta - 70% Ru összetétel TG-MS görbái

70% ruténium tartalom mellett (17. ábra) a bomlásfolyamatok tendenciája nem változik, de a klórfelszabadulási folyamat hőmérséklet tartománya csökken. Ennek megfelelően a szilárd bevonat már kb. 390 °C-on kialakul. A rendszer érdekessége, hogy a visszatartott oldószer már 69 °C-on eltávozik, s magasabb hőmérsékleten oldószer nyomok már nem mutathatók ki. Ugyanakkor a szén-dioxid felszabadulása legalább három átlapoló részfolyamat következménye, amely a felületi speciesek bonyolult bomlási mechanizmusát igazolja.

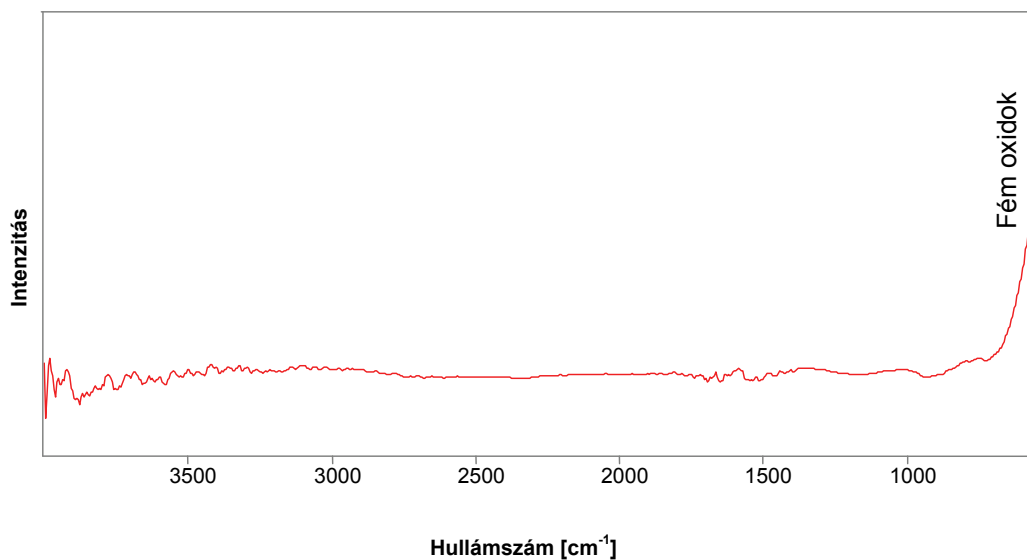


18. ábra. A 200 °C-on előégetett 70% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

A 350 °C-on előégetett 30% Ta - 70% Ru összetételű bevonat emissziós infravörös felvételen (19. ábra) a CH és az OH sávok elenyésző intenzitásúak a 18. ábrán látható, 200 °C-n „befagyasztott” filmhez képest. A 20. ábra az 500 °C-ig hőkezelt bevonat infravörös spektrumát mutatja. Ezen a hőmérsékleten már csak tiszta oxidok vannak jelen.



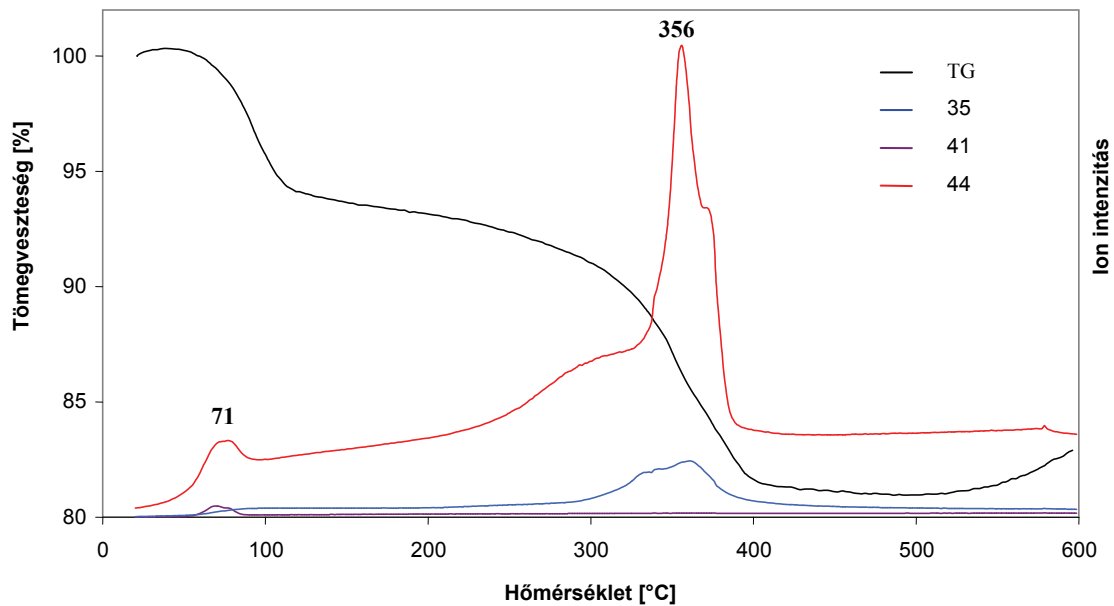
19. ábra. A 350 °C-on kiégetett 70% ruténium tartalmú film emissziós infravörös spektruma



20. ábra. Az 500 °C-n kiégetett 70% ruténium tartalmú film emissziós infravörös spektruma

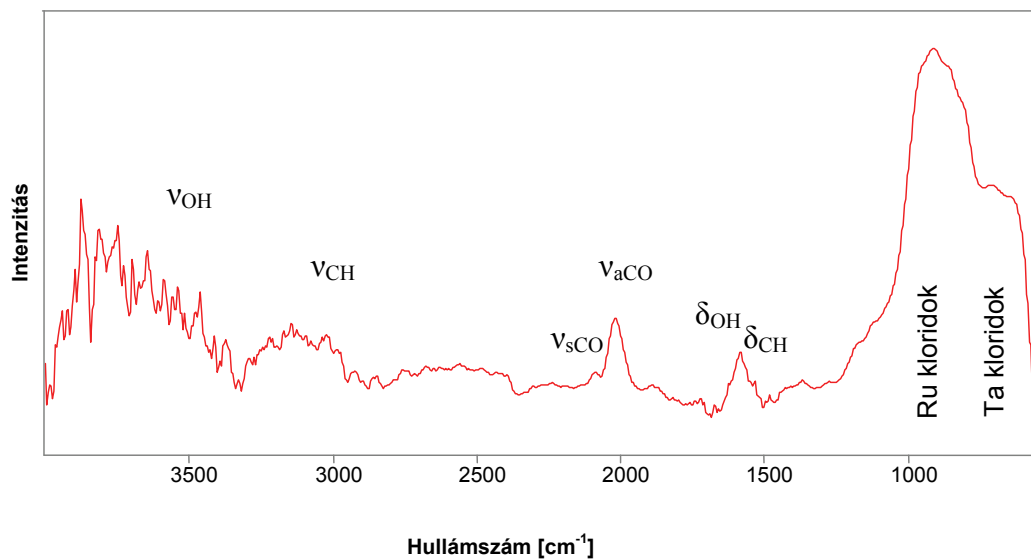
Az infravörös spektrum alapján (20. ábra) 500 °C –on a film spektrumán már csak a fém-oxidok jelenléte mutatható ki.

5.4.5 10% Tantál - 90% Ruténium összetétel



21. ábra. A 10% Ta - 90% Ru összetétel TG-MS görbéi

A 21. ábrán a 10% Ta - 90% Ru tartalmú vegyesoxid rendszer termikus viselkedése figyelhető meg. A bomlási folyamatok hasonlóak az előző rendszereknél megfigyeltékhez, azt tendenciózusan követik. A felületi speciestek bomlása (szén-dioxid képződés) jobban elkülönül (több részfolyamatra bontható), s kissé szélesebb hőmérséklet tartományban megy végbe. Megfigyelhető az IPA távozása 100 °C alatt. Az emissziós infravörös spektrumban (22. ábra) a felületi speciestek relatív intenzitása csökkent, mely feltehetően a nemesfém komponens diszperzítésének csökkenésével magyarázható. Az infravörös spektrum alapján 2000 cm^{-1} környezetében ruténium-karbonil felületi speciestek képződésére utaló sávok azonosíthatók. Ugyanekkor a 2800 cm^{-1} feletti tartományban a rendszerben lévő maradék izopropanol származékok CH vegyértékrezgési sávjai láthatóak.

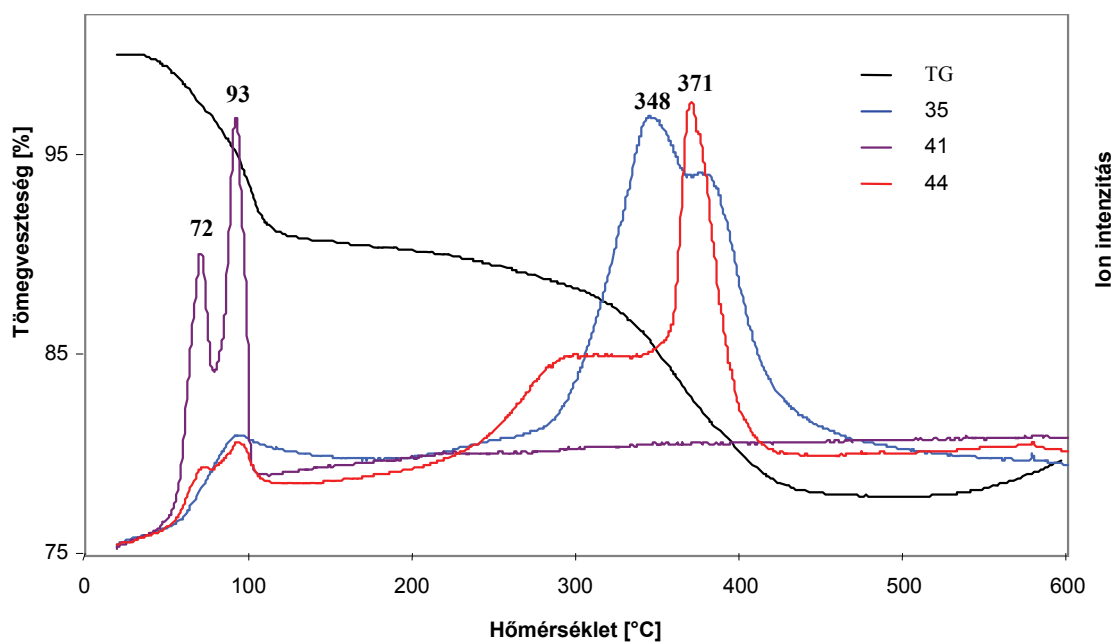


22. ábra. A 200°C-on előégetett 90% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

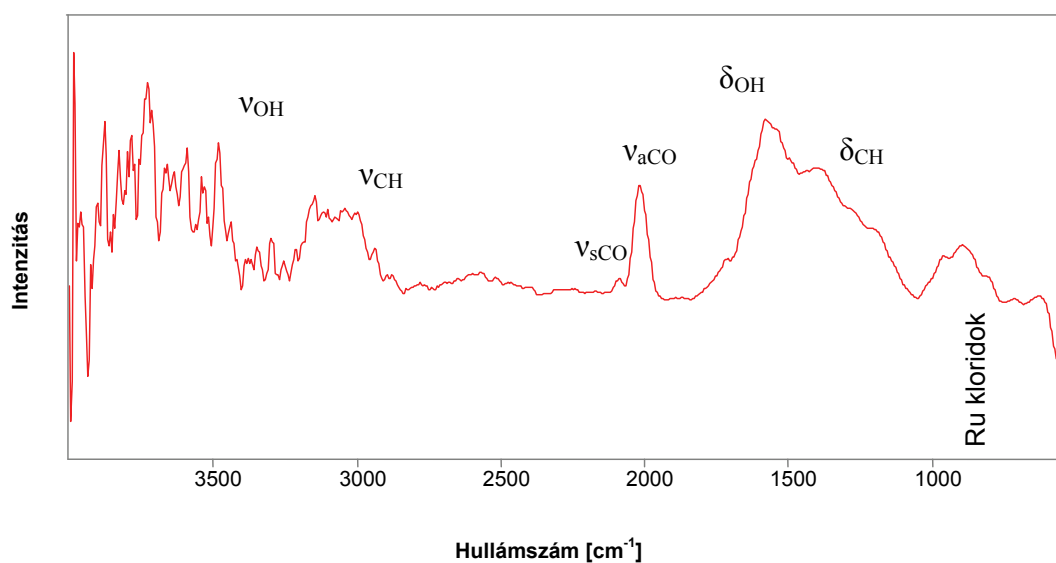
5.4.6 100% Ruténium rendszer

A tiszta ruténium rendszer esetében (23. ábra) az egyik legszembetűnőbb változás az, hogy a visszatartott oldószer egy kétlépcsős folyamatban (72 és 93 °C-on) távozik a rendszerből. Az oldószer eltávozással egyidejűleg oxidáció (égés) is végbemegy, melyet a szén-dioxid ionintenzitás görbe igazol. A 100 °C környezetében észlelhető klórfelszabadulás oka a hidratált ruténium-kloridban lejátszódó intramolekuláris hidrolízist kísérő HCl képződés. A ruténium-klorid oxidációja 348 és 371 °C-on, két átlapoló lépcsőben játszódik le. A szerves felületi speciestek bomlása a 250-450 °C hőmérséklet tartományban, két fő lépésben megy végbe a CO₂ ionintenzitás görbe alapján. Visszatartott oldószerre jellemző szerves krakktermékek keletkezése nem mutatható ki.

Az infravörös spektrum alapján (24. ábra) 2000 cm⁻¹ környezetében ruténium-karbonil felületi speciestek képződésére utaló sávok azonosíthatók. A keletkező CO₂ fő forrása ezek bomlása (égése).



23. ábra. A 100% Ru összetétel TG-MS görbéi

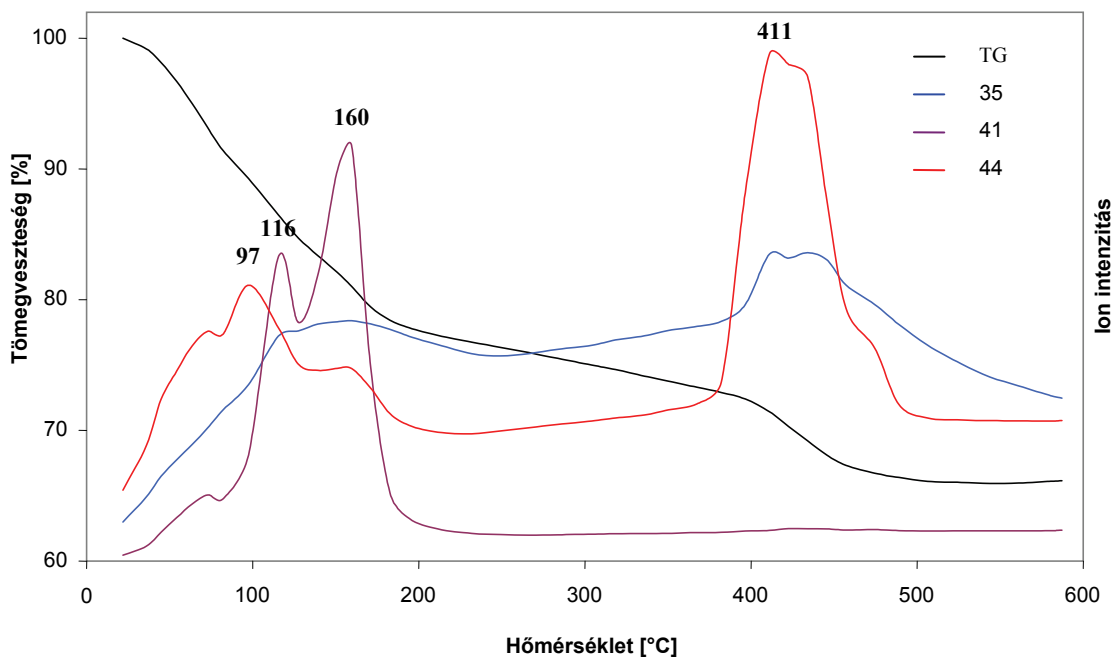


24. ábra. A 200 °C-on előégetett 100% Ru tartalmú film emissziós infravörös spektruma

5.5 A Ta₂O₅ – IrO₂ vegyesoxid rendszer

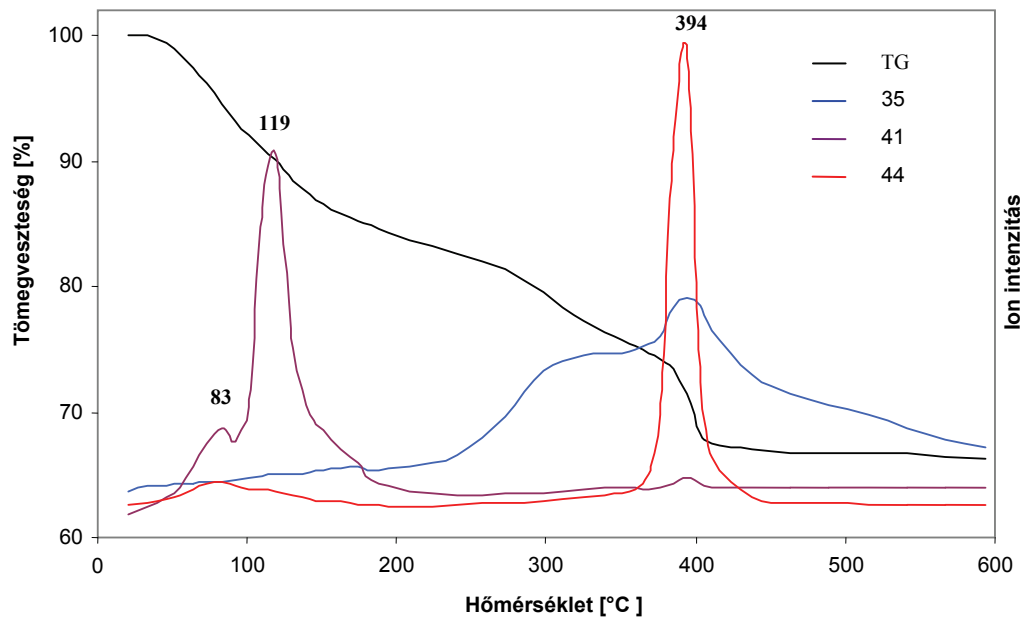
5.5.1 90% Tantál - 10% Irídium összetétel

A 25. ábrán a 10% irídium tartalmú tantál rendszer TG-MS felvétele látható. Ebben a rendszerben a gélszerű bevonatban visszamaradt oldószer (IPA) három lépésben távozik el. Tekintettel arra, hogy egyidejűleg szén-dioxid is keletkezik (már 100 °C alatti hőmérsékleten is), a maradék oldószer eltávozása igen bonyolult oxidációs és krakkolódnási reakciók eredménye. A 200 °C alatti klórfelszabadulási folyamat intramolekuláris hidrolízis következtében keletkező hidrogén-klorid képződéssel magyarázható. A fő bomlási reakcióban (300 és 500 °C között) a klór evolúciója oxidációs mechanizmus szerint történik. A 380 és 500 °C között észlelhető szén-dioxid képződés a szén-tartalmú felületi specierek (karbonilok, karboxilátok) képződésének, illetve a bevonatban az oldószer krakkolódnása következtében visszamaradó elemi szén égésének tulajdonítható.



25. ábra. A 90% Ta - 10% Ir összetételű bevonat TG-MS görbéi

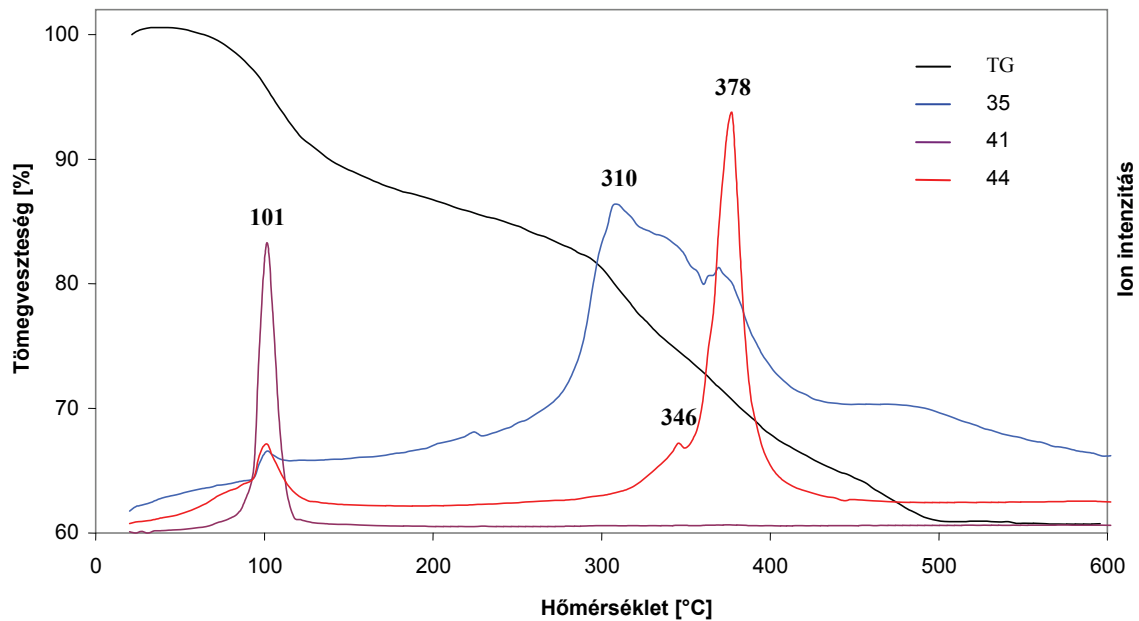
5.5.2 70% Tantál - 30% Irídium összetétel



26. ábra. A 70% Ta - 30% Ir összetételű bevonat TG-MS görbéi

A 70% tantál - 30% irídium összetételű vegyesoxid rendszer TG-MS görbéi a 26. ábrán láthatók. Ennél az összetételnél a lejátszódó folyamatok szűkebb hőmérséklet tartományokban (keskenyebb sávokat eredményezve) mennek végbe. A 83 °C-on jelentkező IPA csúcs a bevonatban gyengén, a 119 °C-on észlelhető erősen kötött oldószerhez rendelhető. A klór eltávozása a 250 – 450 °C hőmérséklet tartományban, két fő bomláslépcsőben megy végbe. A rendszer érdekessége, hogy a szén-dioxid képződés 394 °C csúcshőmérséklettel, igen szűk hőmérséklet tartományban (keskeny sáv formájában) megy végbe. A szilárd film kialakulása mintegy 100 °C-al alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint az előző összetétel esetében.

5.5.3 50% Tantál - 50% Irídium összetétel

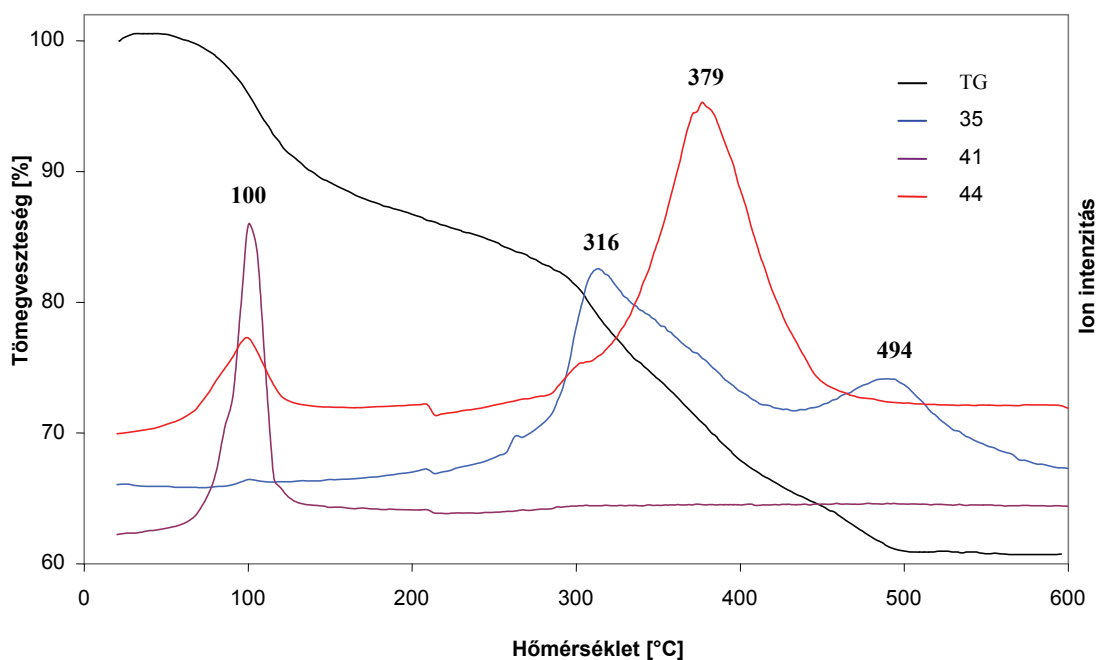


27. ábra. Az 50% Ta - 50% Ir összetételű bevonat TG-MS görbéi

A 27. ábrán (50-50% -os összetételnél) az IPA eltávazása egyetlen intenzív csúcsot eredményez, 101 °C-on. A klór eltávazása a rendszerből széles hőmérséklet tartományban, három fő lépcsőben történik. Ugyanakkor a szén-dioxid eltávazási hőmérséklete csökkent. A szilárd film kialakulása kb. 100 °C-al magasabb hőmérsékleten fejeződik be, mint az előző összetétel esetében.

5.5.4 30% Tantál - 70% Irídium összetétel

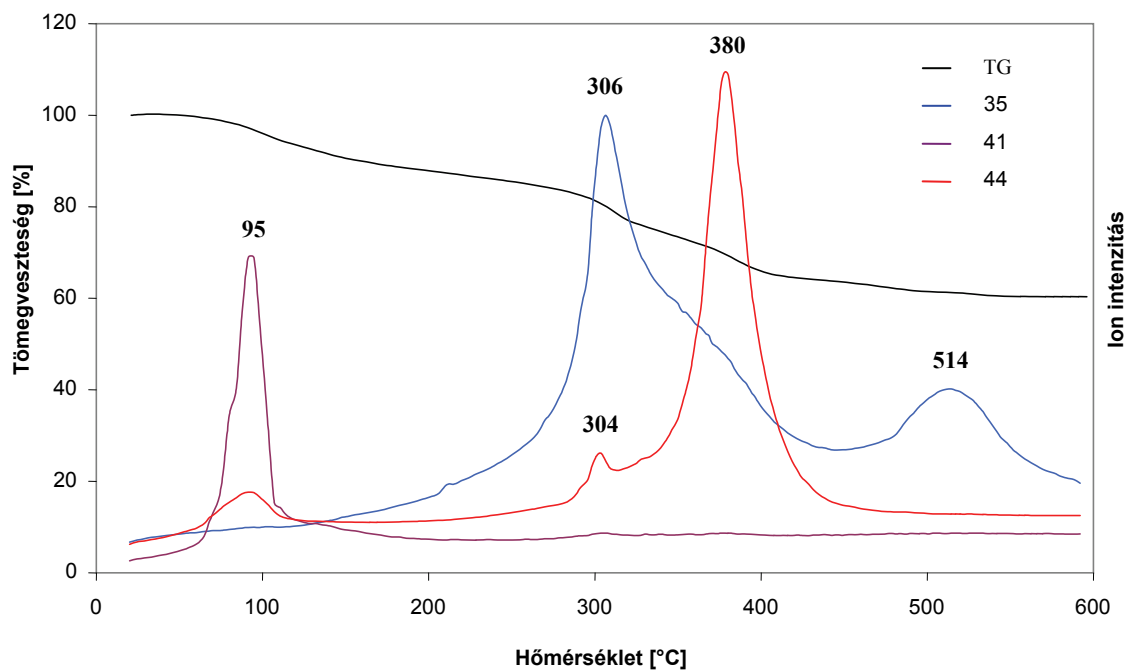
A bevonatban 70% nemesfém tartalom esetén a visszamaradó oldószer oxidatív krakkolódási reakciói az előző összetételhez hasonló képet mutatnak (28. ábra). A szén-dioxid képződés a 100 °C körüli hőmérséklet tartományban viszonylag intenzívebb, míg magasabb hőmérsékleten (300 °C felett) jelentős sávszélesedés észlelhető. A klór eltávazása két fő lépésben megy végbe, a filmkialakulás 500 °C-ig befejeződik.



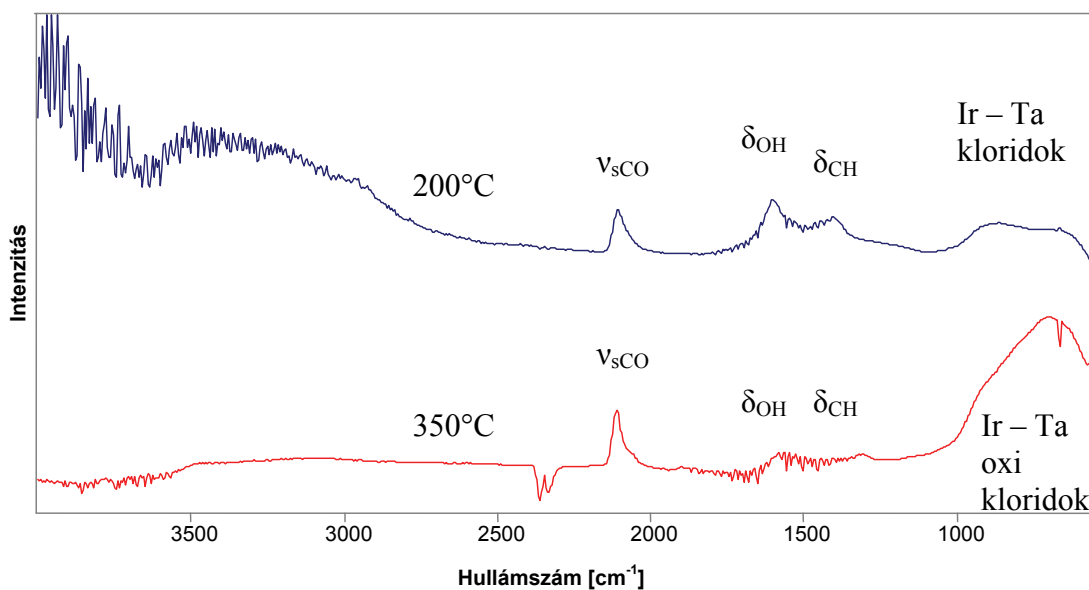
28. ábra. A 30% Ta - 70% Ir összetételű bevonat TG-MS görbéi

5.5.5 10% Tantál - 90% Irídium összetétel

A 29. ábrán a 10% tantál-pentakloridot tartalmazó IrCl_3 prekursor rendszer termikus viselkedése látható. A bevonatban visszamaradó oldószer eltávozása 100 °C-on gyakorlatilag már befejeződik. A klóreltávozás két fő lépcsőben megy végbe, melyek közül a magasabb hőmérsékletű (514 °C csúcshőmérsékletnél) egyértelműen az IrCl_3 bomlásához rendelhető. A szén-vegyületek bomlási tartománya nem esik egybe a klóreltávozás folyamataival. A szén-dioxid képződés 280-430 °C között megy végbe, 380 °C-os csúcshőmérséklet mellett. A 30. ábrán bemutatott FTIR spektrumok (a 200 és 350 °C-on hőkezelt 10% Ta - 90% Ir összetételű bevonat emissziós IR spektrumai) összehasonlítása alapján látható, hogy a rendszerben CH és OH csoport gyakorlatilag nem található 350 °C-n, a karbonil sáv intenzitása azonban még mindig jelentős. A karboxilát sáv ugyancsak jelentősen csökkent, az 1000 cm^{-1} alatti (oxid) tartomány intenzitása viszont jelentősen megnövekedett. Az infravörös spektrumok alapján megállapítható, hogy – a termoanalitikai görbékkel összhangban - az oxidációs folyamatok ezen a hőmérsékleten még nem fejeződtek be.



29. ábra. A 10% tantál - 90% iridium összetétel TG-MS görbéi



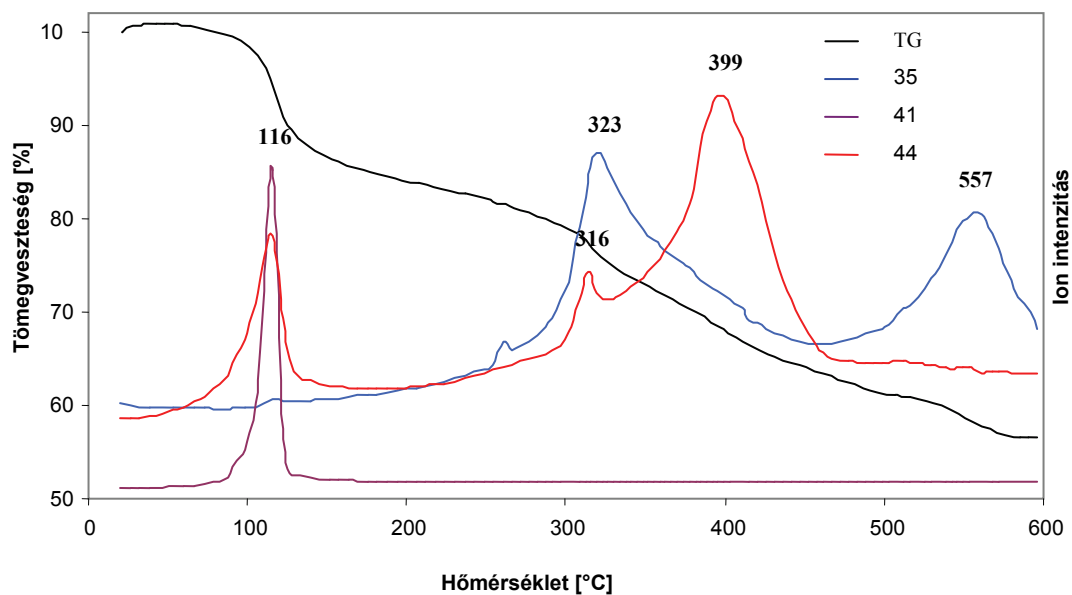
30. ábra. A 200 és 350 °C-on hőkezelt 10% Ta - 90% Ir összetételű bevonat emissziós IR spektrumai

5.5.6 100% Iridium rendszer

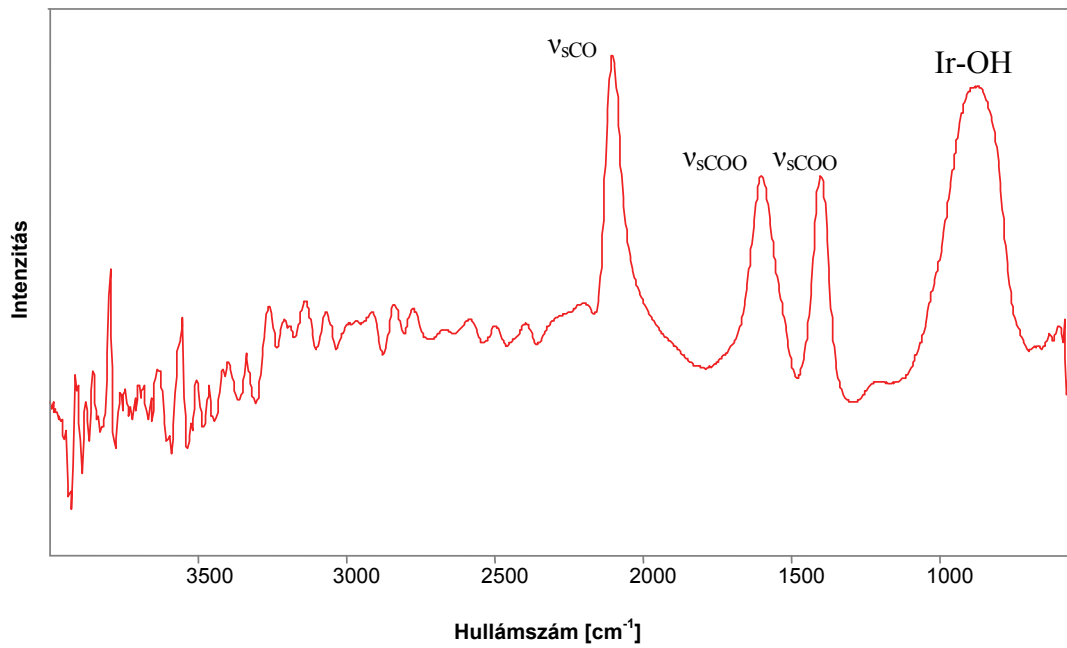
A tiszta IrCl_3 rendszer termoanalitikai görbéi a 31. ábrán láthatók. Kb. 150 °C-ig a kristályvíz, illetve a maradék alkohol távozik el, kis mennyiségű klórfelszabadulás

mellett (intramolekuláris hidrolízis következtében keletkező hidrogén-klorid formájában). Az alkohol eltávozásával egyidejűleg 116 °C csúcshőmérséklettel szén-dioxid is távozik a rendszerből az oxidatív krakkolódási reakciók következtében. A szerves specíesek (illetve szénszerű anyagok) égéséhez rendelhető szén-dioxid képződés 250 °C-on indul meg és egészen 450 °C-ig tart. A klór eltávozása két fő lépcsőben, 323 és 557 °C-on megy végbe. Az a tény, hogy a szén-dioxid és a klórfelszabadulás csúcshőmérsékletei között mintegy 80 °C különbség van, azt mutatja, hogy a szerves felületi specíesek oxidációja a klorid oxidációjától függetlenül megy végbe.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok (32. ábra) tanúsága szerint a karbonil- és karboxilát típusú vegyületek már 200 °C-ig kialakulnak. A karbonilok képződéséhez a szén-szén kötés felhasadására van szükség, melyet feltételezhetően a nemesfém katalizál. Az intenzív Ir-O vegyértékrezgési sáv megjelenése (az 1000 cm^{-1} tartományban) a klorid és a maradék kristályvíz közötti intramolekuláris hidrolízist igazolja, melynek során hidrogén-klorid, illetve irídium-oxiklorid keletkezik.



31. ábra. A 100% Ir összetételű bevonat TG-MS görbéi



32. ábra. A 200 °C-on hőkezelt 100% irídium rendszer emissziós infravörös spektruma

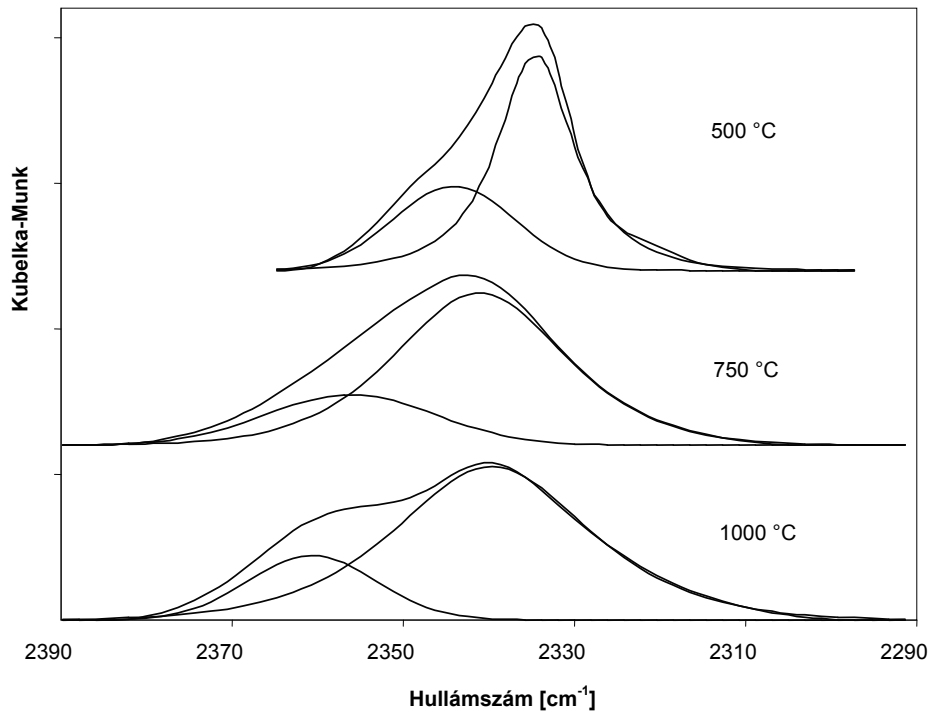
6. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

6.1 Az egykomponensű Tantál rendszer

A vizsgálatok alapján a $TaCl_5$ hőbomlási folyamata a következő négy hőmérséklet tartományra osztható: szobahőmérséklet és $120\text{ }^\circ\text{C}$ között minden valószínűség szerint a maradék oldószer és az esetleges nedvesség távozik el, 120 és körülbelül $220\text{ }^\circ\text{C}$ között egy (a visszatartott oldószer bomlásának tulajdonítható) gyors folyamat játszódik le, 220 -tól $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ig egy monoton tömegcsökkenés figyelhető meg, míg 500 és $600\text{ }^\circ\text{C}$ között ismét egy intenzív bomlásfolyamat észlelhető.

A monoton tömegcsökkenés tartományban csak klóreltávozás figyelhető meg. Az 500 és $600\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérséklet tartományban a bevonat megszilárdulása megy végbe, intenzív gázfelszabadulás (klór és széndioxid képződés) mellett.

A 33 ábrán az 500°C felett hőkezelt bevonatban képződő zárvány CO_2 DRIFT spektruma látható. Az a tény, hogy gázzárványok DRIFT módszerrel kimutathatók, azt igazolja, hogy a bevonat megszilárdulása miatt bezáródott gázok (CO_2 és az infravörös-inaktív Cl_2) a bevonat felszínhez közeli részében található. A bevonat szilárdulása és az egyidejű intenzív gázképződés repedezett, pórusos bevonat kialakulásához vezet, mely (az elektrokémiai vizsgálatok alapján mintegy 300-szoros) felületnövekedést eredményez. A bevonat gyorsabb hevítésével tehát a felület nagysága –s ez által az elektród aktív felületi centrumainak száma- növelhető.



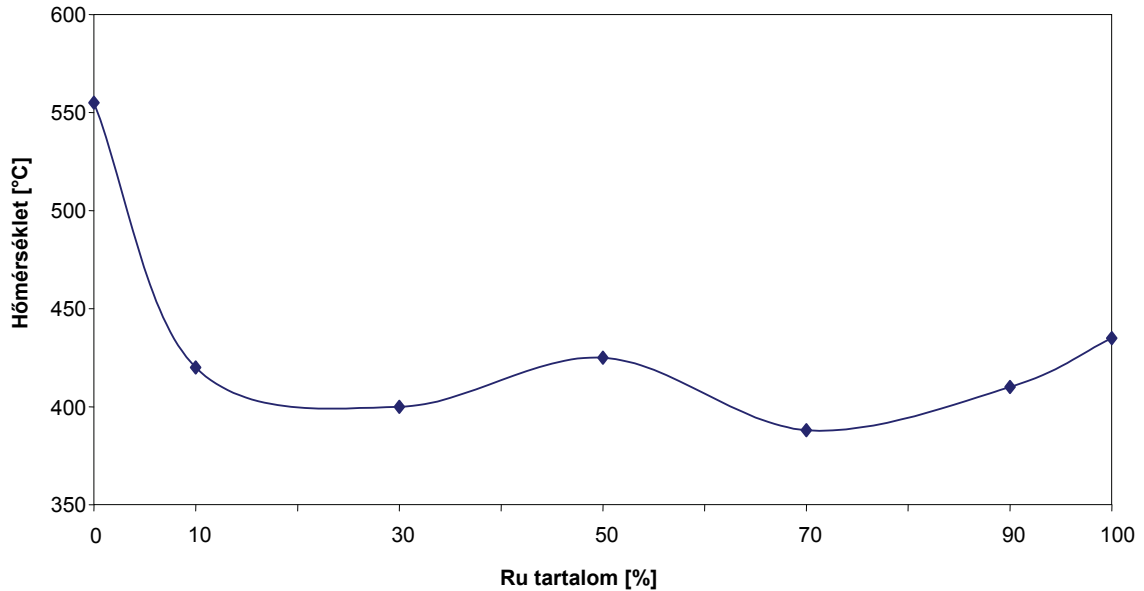
33. ábra. A zárvány szén-dioxid vegyértékrezgési sávjának felbontása (jól látható a nyomás hatására bekövetkező sávszélesedés és csúcs eltolódás)

A CO₂ zárványként való jelenlétét a P és R ágak fordított intenzitás-aránya és szélesedése, valamint a csúcsok nagyobb hullámszámok felé való eltolódása is bizonyítja [123].

Az adszorbeált és a zárvány CO₂ között jelentős különbség van a sávarányok és a sávhelyek vonatkozásában. Adszorbeált CO₂ jelenlétét kizárja az a tény, hogy ezek a sávok csak a Ta₂O₅ egykomponensű rendszer esetében észlelhetők (ahol rövid idő alatt nagy mennyiségű CO₂ keletkezik), míg a hasonló módon előállított más rendszereknél nem mutathatók ki (pl. még a Ta₂O₅-al stabilizált rendszereknél sem).

6.2 A Tantál – Ruténium rendszer

6.2.1 A termikus reakció véghőmérséklete az összetétel függvényében

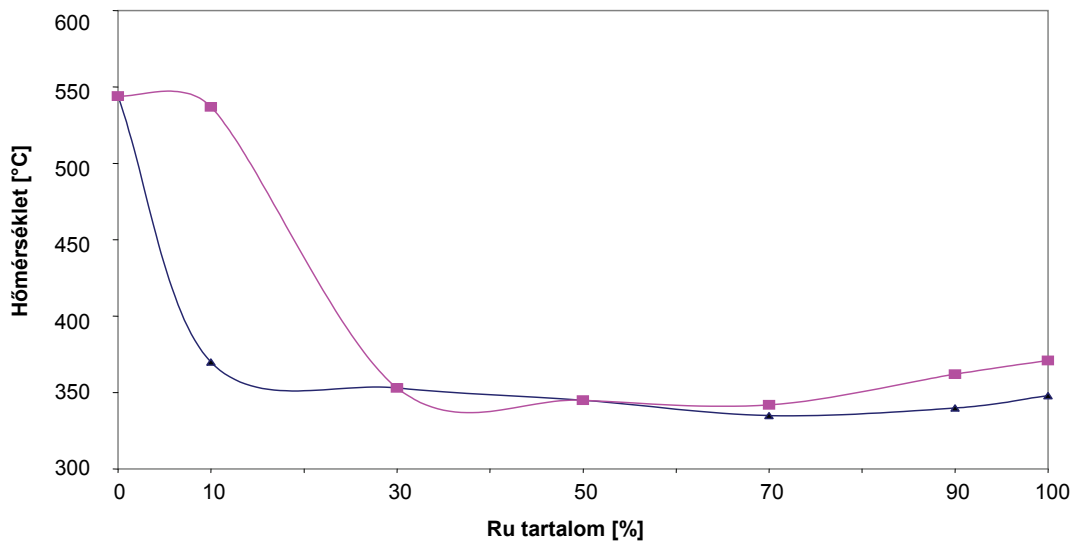


34. ábra. A termikus reakció véghőmérséklete a Ru-tartalom függvényében

A 34. ábrán a termikus reakció véghőmérséklete (a film-szilárdulás hőmérséklete) látható a Ru-tartalom függvényében. A tiszta tantál rendszerben ez a hőmérséklet az 550 °C-ot is meghaladja, azonban kis mennyiségű (10%) Ru hozzáadása mellett már 420 °C-ra csökken. Bár hagyományos röntgendiffrakciós módszerekkel a két oxid komponens között nem mutatható ki reakció (pl. szilárd oldat képződés), az egyes fázisok kialakulása nem független egymástól. A filmszilárdulás véghőmérsékletének csökkenése minden valószínűség szerint összefügg a nemesfém katalitikus hatásával, mely a felületi morfológia kialakulása szempontjából is fontos tényező. Az oxid-komponensek közötti lehetséges reakciók feltárásához további *in situ* vizsgálatok (pl. SAXS módszer alkalmazása) szükségesek.

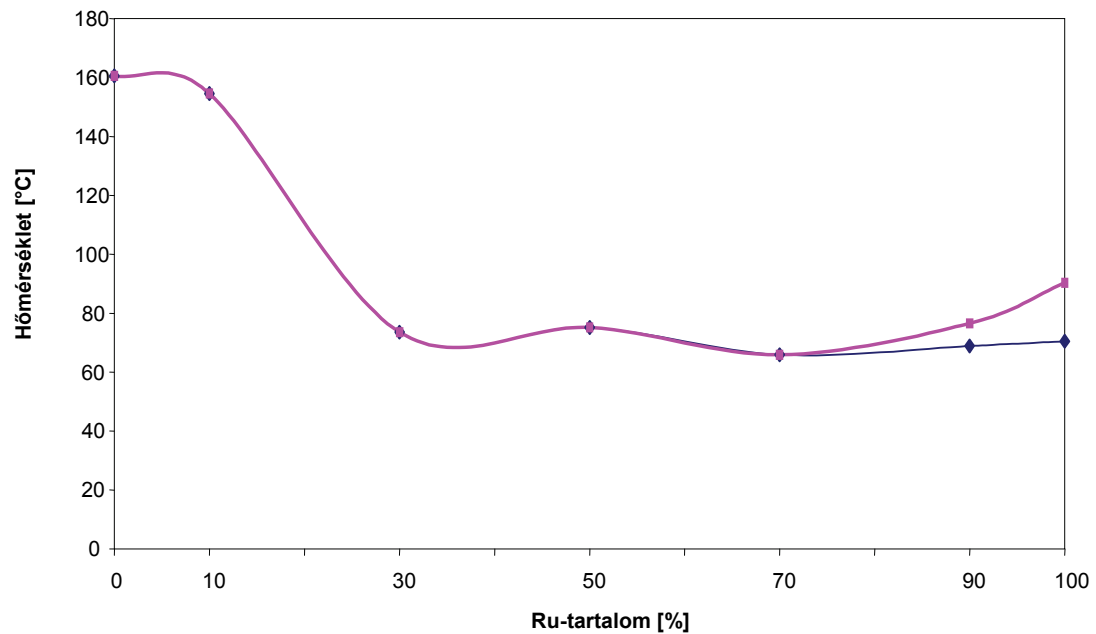
6.2.2 A klórfelszabadulási folyamat alakulása az összetétel függvényében

A 35. ábrán a klóreltávozási folyamatok csúcshőmérsékletei láthatók a ruténium tartalom függvényében. Érdekes megfigyelni, hogy míg a tiszta tantál rendszerben a TaCl_5 oxidációja – fő tömegében – $500\text{ }^\circ\text{C}$ felett játszódik le, addig már alacsony (pl. 10 – 30 %) nemesfém-tartalom esetén a klóreltávozás hőmérséklete jelentősen csökken, s a nemesfém-tartalom növekedésével jelentősen már nem változik.



35. ábra. A klóreltávozási hőmérsékletek alakulása az összetétel függvényében

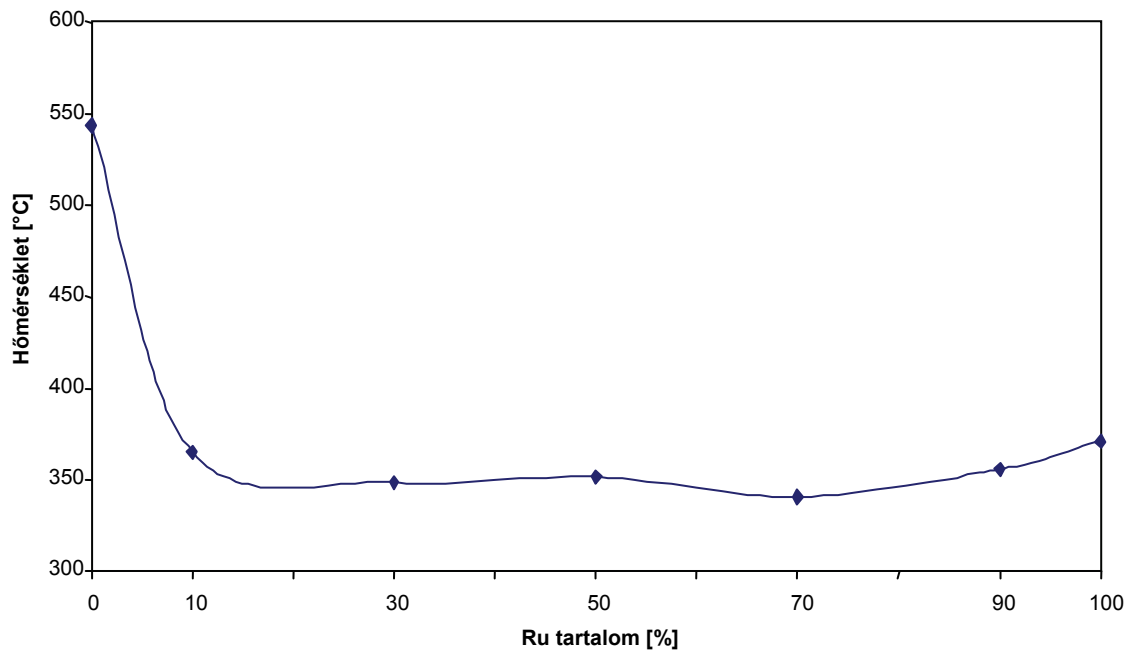
6.2.3 Az oldószer eltávozás hőmérséklete az összetétel függvényében



36. ábra. Az IPA eltávozás csúcshőmérsékletei a Ru-tartalom függvényében

A 36. ábrán a bevonatban visszamaradó oldószer eltávozásának csúcshőmérsékletei láthatók az összetétel függvényében. A visszamaradó oldószer eltávozási hőmérséklete 30% Ru tartalomig csökken, e felett már gyakorlatilag nem változik.

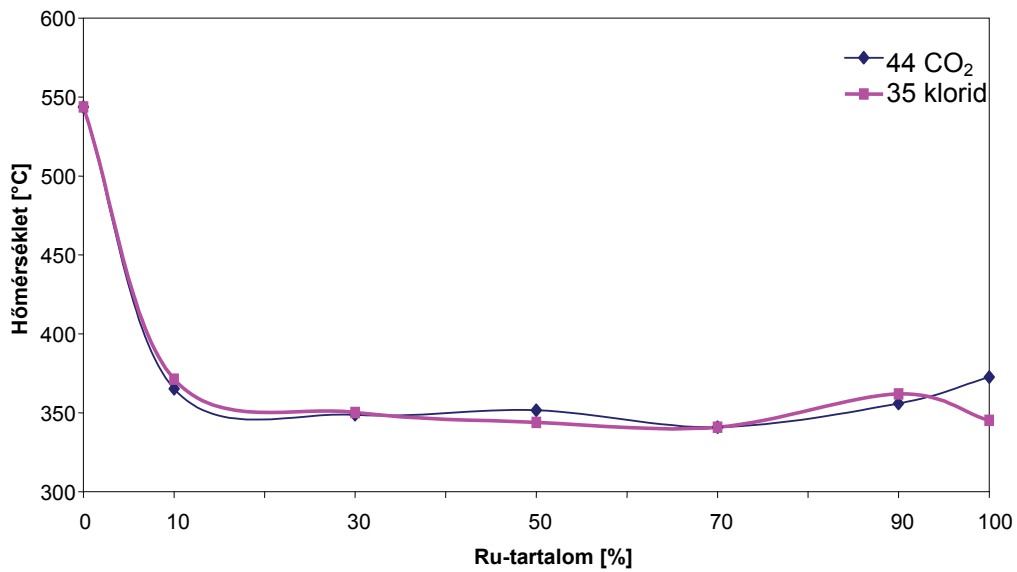
6.2.4 A szén-dioxid képződés hőmérsékletének változása az összetétel függvényében



37. ábra. A szerves felületi speciestek bomlásához rendelhető CO₂ csúcs hőmérsékletének változása a Ru-tartalom függvényében

A 37. ábrán a szén-dioxid eltávozás csúcshőmérséklete látható az összetétel függvényében. Kis mennyiségű ruténium hatására jelentősen csökken (550 °C-ról ~360 °C-ra) a szén-dioxid képződés hőmérséklete, mely 20% Ru-tartalom felett már nem változik jelentős mértékben (~350-360 °C értékre áll be). A CO₂ alacsonyabb hőmérsékleten való képződése a nemesfém égést katalizáló hatásának tulajdonítható (a felületi karbonilok, karboxilátok bomlását/égését a finom eloszlású - nagy diszperzítási-fokú - nemesfém katalizálja).

6.2.5 Az égési és a klórfelszabadulási folyamatok közötti korreláció



38. ábra. A CO₂ képződés és a klóreltávozás csúcshőmérsékleteinek változása a Ru-tartalom függvényében

A 38. ábra a CO₂ és a Cl₂ eltávozásának csúcshőmérsékleteit mutatja az összetétel függvényében. Az ábrán jól látható, hogy mind a szén-dioxid, mind a klór-eltávozás reakcióhőmérsékletei hasonlóképpen alakulnak a Ru tartalom függvényében. A klórfelszabadulással párhuzamos szén-dioxid képződés azzal magyarázható, hogy a felszabaduló klór utat nyit az oxigén számára, s ez által könnyebb hozzáférést biztosítva a bevonatba ágyazott elemi szénhez, illetve szénszerű krakktermékekhez.

Az ábra alapján a korreláció számított értékeit az alábbi táblázat tartalmazza:

	Ruténium - Tantál arány						
	0-100	10-90	30-70	50-50	70-30	90-10	100-0
Korreláció értékei:	0,756	0,786	0,927	0,930	0,936	0,929	0,834

A felhasznált Pearson-féle lineáris korrelációs együttható

$$r_{xy} = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} \text{ ahol } -1 < r_{xy} < 1$$

r korreláció értéke	a korreláció erőssége
0-0.25	nincs vagy csak igen gyenge kapcsolat
0.25-0.50	gyenge kapcsolat
0.50-0.75	mérsékelt erő vagy erős kapcsolat
0.75-1.00	igen erős kapcsolat

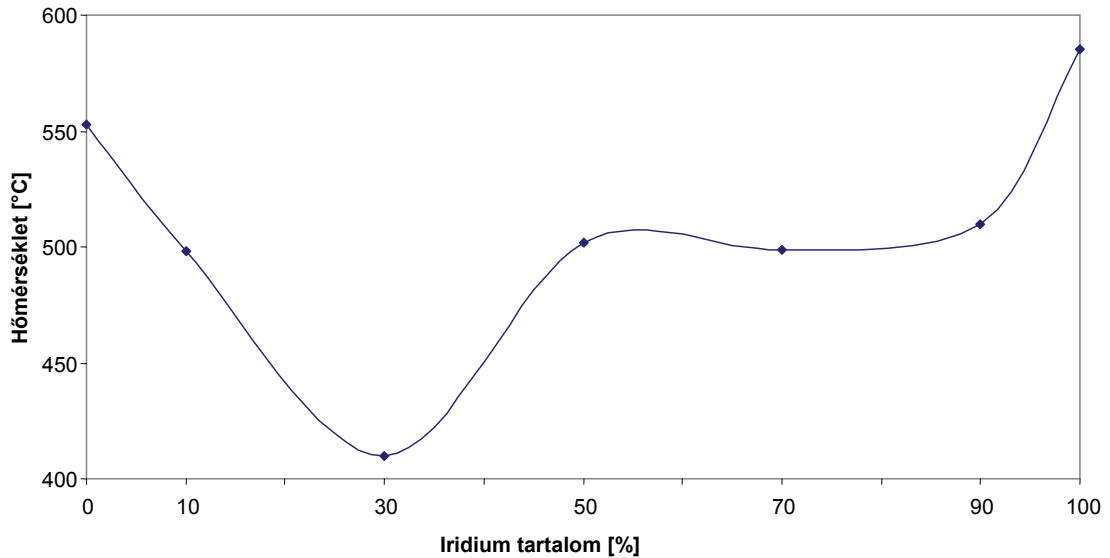
6.2.6 A Ru – Ta vegyesoxid rendszer viselkedésének összefoglalása

A titánlemez hordozóra felvitt prekursor sók hőkezelésével kialakított RuO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid rendszer a lehetséges gyakorlati alkalmazások tükrében az egyik legfontosabb elektrokatalizátor bevonat. Ezért a bevonat kialakulása során lejátszódó folyamatok megismerése a további fejlesztések szempontjából alapvető fontosságú.

Tekintettel arra, hogy elektrokémiai szempontból már alaposan megvizsgálták a rendszer(ek)e)t, a termikus viselkedés vizsgálata volt a munka elsődleges célja. A rendszerben megfigyelhető reakciók egyértelműen köthetők az összetétel változásához. A filmképződés folyamata igen bonyolult, a termikus úton kialakított szilárd bevonat tulajdonságai, a felület morfológiája jelentős mértékben függenek a lejátszódó részfolyamatoktól (a visszamaradó oldószer oxidatív krakkolódnási reakciói, a klór eltávozása a rendszerből, a keletkezett szerves felületi speciestek bomlása, a nemesfém katalitikus hatása, stb.). A hőkezelés során eltávozó gázok a folyamatosan megszilárduló bevonatban repedéseket, pórusokat alakítanak ki, melyek a tényleges felület jelentős növekedését eredményezik. A gyorsabb hőkezelés az eltávozó gázok fluxusát növeli, mely nagyobb felület kialakulásához vezet.

6.3 A Tantál – Iridium rendszer

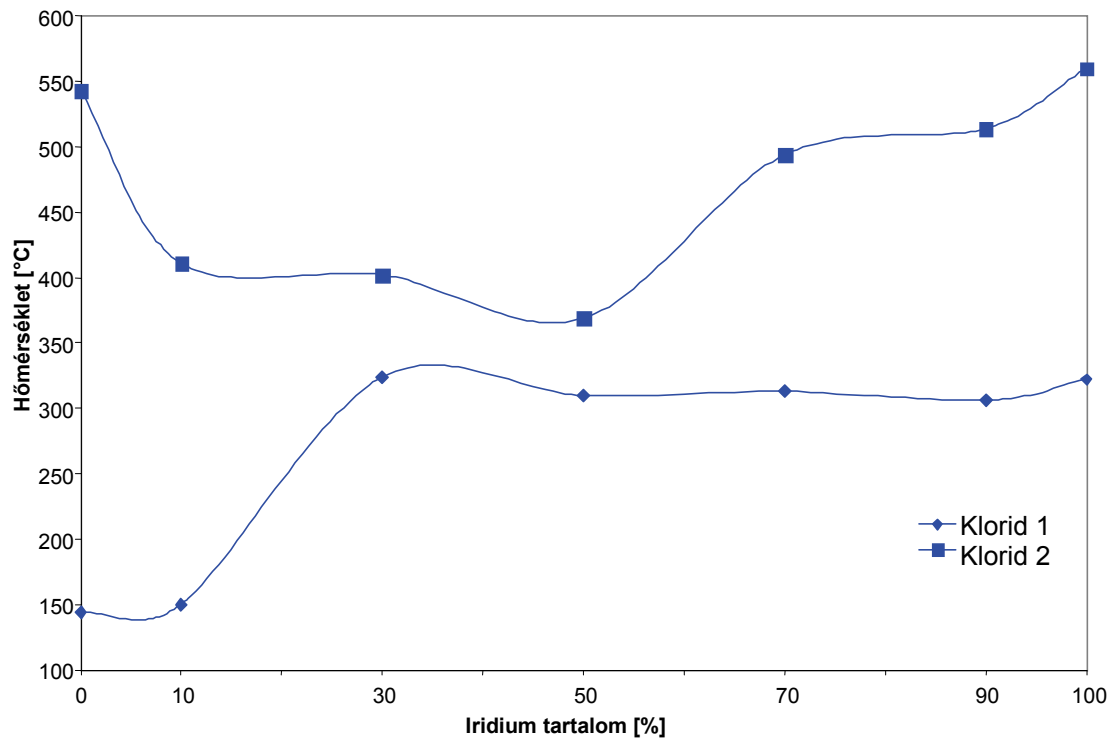
6.3.1 A termikus reakció véghőmérsékletének alakulása az összetétel függvényében



39. ábra. A termikus reakció véghőmérsékletének alakulása az összetétel függvényében az Ir-Ta rendszer esetében

A következő ábrán (39. ábra) az iridium tartalom hatása látható a termikus reakció véghőmérsékletének (a szilárd bevonat kialakulásának) alakulására. Míg a tiszta tantál rendszerben ez a hőmérséklet meghaladja az 550 °C-t, kis mennyiségű (10%) Ir hozzáadására kb. 50 °C csökkenés tapasztalható. A filmképződés véghőmérséklete 30% nemesfém tartalom mellett minimumot mutat, amely azt igazolja, hogy a két oxid fázis kialakulása nem független egymástól (a lejátszódó folyamatok additivitása nem észlelhető).

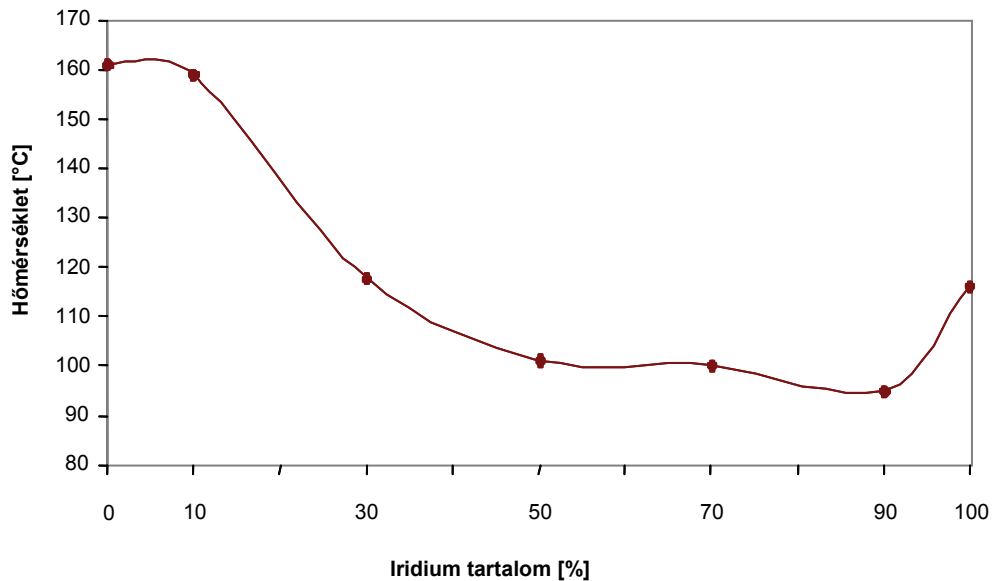
6.3.2 A klórfelszabadulás hőmérsékletének változása az összetétel függvényében



40. ábra. A klórfelszabadulás csúcshőmérsékleteinek változása az összetétel függvényében az Ir-Ta rendszer esetében

A különböző összetételű minták esetében a klórfelszabadulás csúcshőmérséklet értékei a 40. ábrán láthatók. A klór felszabadulása az egyes prekursorok esetében is több (de legalább két) fő lépcsőben lejátszódó, bonyolult folyamat. A vegyesoxid rendszerekben a lejátszódó reakciók additív módon nem értelmezhetők, a két oxidfázis kialakulása nem egymástól függetlenül megy végbe. A 40. ábra tanúsága szerint a 30-50% nemesfém tartalomnak megfelelő összetételeknél a klórfelszabadulási folyamatok csúcshőmérsékletei között minimális különbség jelentkezik.

6.3.3 A maradék oldószer eltávozási hőmérsékletének alakulása az összetétel függvényében

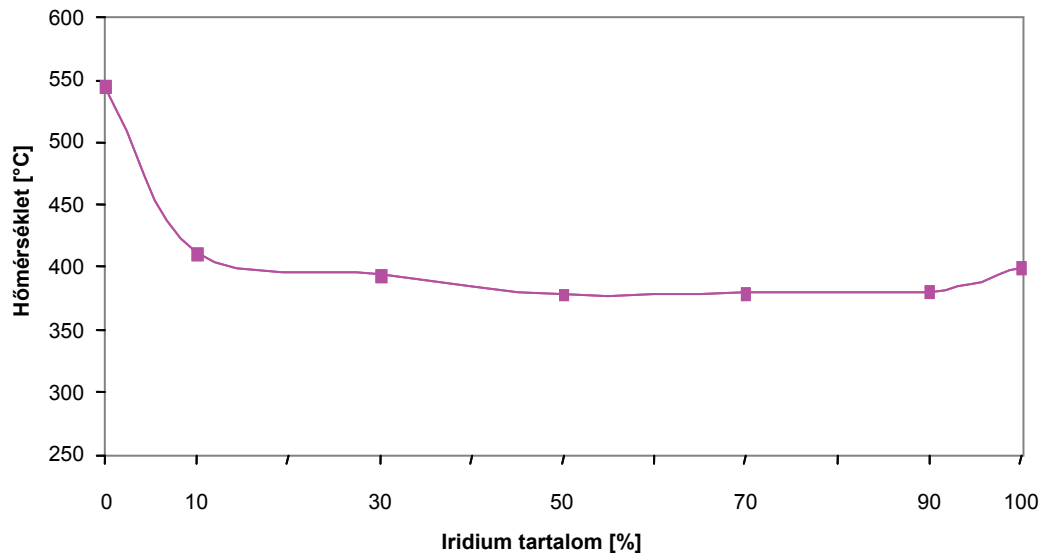


41. ábra. A maradék oldószer eltávozási hőmérsékletének alakulása az összetétel függvényében az Ir-Ta rendszer esetében

Érdekes megfigyelni a bevonatban visszamaradó oldószer eltávozási hőmérsékletének alakulását az összetétel függvényében (41. ábra). Megfigyelhető, hogy az Ir tartalom növekedésével az IPA eltávozási hőmérséklete csökken, majd kb. 50% nemesfém tartalom felett kb. 100 °C körül stabilizálódik. Ez a jelenség a nemesfém égéskatalizáló hatásával hozható összefüggésbe.

6.3.4 A szén-dioxid képződés hőmérsékletének változása az összetétel függvényében

A 42. ábra azt mutatja, hogy a CO₂ képződés hőmérséklete mintegy 10% nemesfém hozzáadására jelentősen – mintegy 150 °C-al – csökken. Ezt követően a nemesfém tartalom növekedése lényeges változást már nem okoz. A nemesfém égést katalizáló hatása mellett az is feltételezhető, hogy a nemesfém tartalom növekedése nem jár lényeges diszperzitás-fok változással.



42. ábra. A CO₂ felszabadulás csúcshőmérséklete az összetétel függvényében az Ir-Ta rendszer esetében

6.3.5 Az Tantál – Iridium rendszer összefoglalása

A titánlemez hordozón kialakított IrO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid rendszer a szerves szennyező anyagok elektrokémiai lebontása szempontjából a legígéretesebb elektródbevonatok (anódok) egyike. Az oxidfilm képződési folyamatainak szisztematikus vizsgálata azt mutatja, hogy a bevonat tulajdonságai a preparálás körülményeinek optimalizálásával tovább javíthatók.

A tömegspektrometriás ionintenzitás görbék regisztrálásával a gázösszetétel változását követtem nyomon a hőmérséklet, illetve az összetétel függvényében. A fekete színű bevonatban a hőkezelés során kialakuló felületi speciestek azonosítását emissziós infravörös spektroszkópiai módszerrel végeztem. A kétféle mérés technika eredményeinek összevetésével a filmképződés mechanizmusa jól leírható.

A vizsgálatok során a klórfelszabadulás részletes vizsgálata mellett a bevonatban visszamaradó szerves oldószer oxidatív krakkolási reakciói, valamint az oldószerből keletkező felületi speciestek (karbonilok, karboxilátok) képződési és bomlási folyamatai is tanulmányozhatók. A nemesfém katalitikus hatása komoly szerepet játszik a fő reakció (a klorid oxiddá alakulása) mellett végbemenő szekunder folyamatokban, s ezen keresztül a felület morfológiájának kialakulásában. Az elvégzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a két oxid fázis kialakulása nem egymástól függetlenül megy végbe.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Az értekezés célja a tantál-pentoxiddal stabilizált, ruténium-oxid és irídium-oxid alapú, Ti hordozón kialakított elektrokatalizátor filmek képződési mechanizmusának vizsgálata volt.

A bevonatok kialakulását a prekursor sók ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5) alkoholos oldatából (izopropil-alkohol) kiindulva, szol-gél eljárás alkalmazásával vizsgáltam. A titánlemez hordozóra felvitt gélszerű bevonat hőkezelése során lejátszódó folyamatokat termoanalitikai, tömegspektrometriai és infravörös spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztam.

A Ta_2O_5 , RuO_2 és IrO_2 egykomponensű rendszerek, valamint a $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ és $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ vegyesoxid filmek *in situ* körülmények között történő vizsgálatára először alkalmaztam tömegspektrometriás gázanalízissel összekapcsolt termogravimetriás (TG-MS), diffúz-reflexiós FTIR, valamint emissziós FTIR módszereket. A TG-MS módszerrel a gázfázis összetételének folyamatos analízise, míg az infravörös spektroszkópiás technikákkal a felületi speciestek azonosítása végezhető el a hőmérséklet függvényében. A termoanalitikai és a spektroszkópiai eredmények együttes értékelése alapján a filmkialakulás bonyolult folyamatai azonosíthatók, az egyes reakciókhoz tartozó hőmérséklet-tartományok meghatározhatók. A fő bomlásfolyamatok – klór eltávozás, az oxid fázis(ok) kialakulása – mellett a szimultán lejátszódó mellékreakciók is azonosíthatók. Ez azért fontos, mert az egyes mellékreakciók (pl. a bevonatban visszamaradó oldószer krakkolódása, elemi szén képződése és eltávozása, szerves felületi speciestek képződése és bomlása) szintén hatással vannak a szilárd bevonat morfológiai tulajdonságainak alakulására, s ezen keresztül az elektrokatalitikus sajátságokra.

Az elvégzett vizsgálatok legfontosabb eredménye az, hogy a filmképződés folyamatainak szisztematikus tanulmányozásával sikerült az egyes kísérleti paramétereknek (pl. összetétel, fűtési sebesség) a bevonat tulajdonságaira (porozitás, kialakulási hőmérséklet) gyakorolt hatását megállapítani.

A kísérleti eredmények, s a kidolgozott módszerek felhasználhatók a jelenleg alkalmazott bevonat rendszerek továbbfejlesztésére, illetve új elektrokatalizátor filmek (kompozitok) kifejlesztésére, elsősorban a szennyvíztisztítás területén.

8. TÉZISEK

A Ta₂O₅ egykomponensű Ta rendszer:

1. A TaCl₅ gél hőkezelése során a Ta₂O₅ film kialakulása 600 °C-ig négy jól elkülönülő hőmérséklet tartományban megy végbe. Szobahőmérséklet és 120 °C között a maradék oldószer, 120 és 220 °C felett a bevonatban (komplex; fém-alkoxid képződés, vagy kemiszorpció révén) visszatartott izopropil-alkohol bomlástermékei távoznak el. 220 és 500 °C között időben állandó sebességű, lassú folyamatban klór (illetve klór tartalmú vegyület) távozik a rendszerből, majd 500 és 600 °C között intenzív klórképződés észlelhető. A 150 és 200 °C között észlelhető szén-dioxid képződés oxidatív krakkolási reakciókhoz, míg az 500 és 600 °C közötti intenzív CO₂ felszabadulás a bevonatban alacsony hőmérsékleten keletkezett, s az oxigéntől elzárt elemi szénszerű anyag/kokszt termék égéséhez rendelhető.
2. A DRIFT vizsgálatok tanúsága szerint a bevonatban visszamaradó szerves anyag 220 °C-ig távozik el. 500 °C felett szén-dioxid gázzárványok képződnek, melyek magasabb hőmérsékleten (pl. 1000 °C-on is) jelen vannak. A gyorsan szilárduló bevonatból távozó gázok pórusokat, repedéseket alakítanak ki, melyek a tényleges (aktív) felületet jelentős mértékben megnövelik.

A RuO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid rendszer:

3. Megállapítottam, hogy a különböző összetételű RuO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid bevonatok kialakulása két fő lépésben, 20-150 °C, illetve 150-450 °C között megy végbe. Az alacsony hőmérsékletű tartományban kristályvíz és maradék oldószerszármazékok, illetve intramolekuláris hidrolitikus reakcióban keletkező hidrogén-klorid, valamint szerves krakktermékek távoznak el. A 150-450 °C közötti hőmérséklet tartományban a fő reakció (a kloridok oxiddá alakulása) megy végbe, melyet szén-dioxid felszabadulás kísér és amely folyamatok között erős korreláció figyelhető meg.

4. Kimutattam, hogy a 200 °C alatti hőmérsékleten különböző típusú Ru-karbonilok illetve Ru-karboxilátok keletkeznek, melyek mintegy 400 °C-ig stabilisak. A keletkező szerves felületi speciestek bomlásának, s a bevonatban keletkező elemi szénszerű, kátrányosodott termék égésének tulajdonítható másodlagos folyamatok jelentősen hozzájárulnak a felület morfológiai tulajdonságainak kialakulásához.

Az IrO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid rendszer:

5. A különböző összetételű IrO₂/Ta₂O₅ vegyesoxid filmek két fő lépésben (20-200 °C, illetve 200-580 °C között) alakulnak ki. A bevonatból 200 °C-ig kristályvíz, maradék oldószerszármazékok, szerves krakktermék, szén-dioxid, illetve hidrogén-klorid távozik el, a szilárd fázisban Ir-karbonil, Ir-karboxilát, illetve intramolekuláris hidrolízis következtében IrOCl képződése mutatható ki. A klóreltávozás 200 °C felett több (két, illetve három) átlapoló reakcióban megy végbe. Az elemiszén-szerű anyag, illetve a szerves felületi speciestek égéséhez rendelhető szén-dioxid képződés a 250-420 °C tartományban, a klórfelszabadulási folyamatoktól függetlenül észlelhető.
6. Az egyes oxid fázisok kialakulása nem független egymástól. A 30-50% tartományban a klóreltávozás csúcshőmérsékletei minimális (50-60 °C) különbséget mutatnak, míg kis és nagy nemesfém tartalom mellett a klórfelszabadulási folyamatok hőmérsékletei között 200-300 °C eltérés is észlelhető.

A RuO₂ és az IrO₂ hatása a Ta₂O₅ alapú vegyesoxid rendszerekben

7. Megállapítottam, hogy nemesfém hozzáadásával az elemi szénszerű anyag égésének kezdete ruténium hatására mintegy 200 °C-al, míg az irídium tartalmú rendszerben 120 °C-al csökken. Ugyanekkor a visszatartott oldószer oxidatív krakkolódási, kokszolódási reakciójának kezdeti hőmérséklete kb. 80 °C-al (Ru) illetve 60 °C-al (Ir) csökken, mely a nemesfém katalizáló tulajdonságával magyarázható.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, *Material Science and Engineering*, 32 (2001) 191-236
- [2] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2363-2376
- [3] T. Ushikubo, *Catalysis Today*, 57 (2000) 331-338
- [4] H-K. Liao, J-Ch. Chou, W-Y. Chung, T-P. Sun, Sh-K. Hsiung, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) 23-25
- [5] S: Ezhilvalavan, T-Y. Tseng, *Materials Chemistry and Physics*, 65 (2000) 227-248
- [6] Y. S. Yoon, W. I. Cho, J. H. Lim, D. J. Choi, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 126-129
- [7] C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60 (2000) 201-262
- [8] J. Livage, D. Ganguli, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68 (2001) 365-381
- [9] N. Setter, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001) 1279-1293
- [10] N. Setter, R. Waser, *Acta Materialia*, 48 (2000) 151-178
- [11] Mao, A. Y.; Son, K. A.; Hess, D. A.; Brown, L. A.; White, J. M.; Kwong, D. L.; Roberts, D. A.; Vrtis, R. N. *Thin Solid Films* 349 (1999) 230-233.
- [12] R. K. Kawar, P. S.Chigare, P. S.Patil, *Applied Surface Science*, 206 (2003) 90-101
- [13] T. Takaga, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Catalysis Today*, 44 (1998) 17-26
- [14] C. Marcel, J-M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 89-101
- [15] G. S. Sandhu, *Thin Solid Films*, 320 (1998) 1-9
- [16] P.Bergveld, *Sensors and Actuator B*, 88 (2003) 1-20
- [17] K. Kim, *Microelectronics Reliability*, 40 (2000) 191-206
- [18] J. A. Mihell, J. K. Atkinson, *Sensors and Actuator B*, 48 (1998) 505-511
- [19] R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 179-195
- [20] K-W. Park, H-J. Ahn, Y-E. Sung, *Journal of Power Sources*, 109 (2002) 500-506
- [21] K. Lasch, G. Hayn, L. Jörissen, J. Garche, O. Besenhardt, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 305-310

- [22] K.-W. Park, B.-K. Kwon, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-M. Kim, Y.-E. Sung, *Journal of Power Sources*, 109 (2002) 439-445
- [23] S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, *Journal of Power Sources*, 79 (1999) 82-85
- [24] S. S. Thanawala, R. J. Baird, D. G. Georgiev, G. W. Auner, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5164-5169
- [25] C. Arnould, C. Volcke, C. Lamarque, P. A. Thiry, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Journal of Colloid and Interface Science*, Accepted Manuscript (25. March, 2009)
- [26] S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 36 2 (1991) 225-241
- [27] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2499-2513
- [28] O.R. Camara, S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 41 3 (1996) 419-427
- [29] A. de Oliviera-Sousa, M. A. S. da Silva, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, P. de Lima-Neto, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4467-4473
- [30] S. Nijjer, J. Thonsad, G. M. Haarberg, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3503-3508
- [31] Y. Takasu, Y. Murakami, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4135-4141
- [32] L. A. da Silva, V. A. Alves, M. A. P. da Silva, S. Trasatti, J. F. C. Boodts, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 271-281
- [33] W. Shangguan, A. Yoshida, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 425-431
- [34] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137 (2000) 63-69
- [35] K. B. Dhanalakshimi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 669-674
- [36] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 653-659
- [37] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 14-20
- [38] G. P. Vercesi, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, J. Hinden, *Thermochimica Acta*, 176 (1991) 31-47
- [39] T. Ishiji, D. W. Chipman, T. Takahashi, K. Takahashi, *Sensors and Actuator B*, 76 (2001) 265-269
- [40] K. W. Kim, E. H. Lee, J. S. Kim, K. H. Shin, K. H. Kim, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 915-921

- [41] C. Mousty, G. Fóti, Ch. Comninellis, V. Reid, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 451-456
- [42] C. L. P. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 3333-3340
- [43] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2575-2594
- [44] M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola, *Water Research*, 34 (2000) 2601-2605
- [45] D. Pak, D. Chung, J. B. Ju, *Water Research*, 35 (2001) 57-68
- [46] M. Panizza, G. Cerisola, *Water Research*, 35 (2001) 3987-3992
- [47] J. Iniesta, J. González-García, E. Expósito, V. montiel, A. Aldaz, *Water Research*, 35 (2001) 3291-3300
- [48] M. S. Ureta-Zañartu, P. Bustos, M. C. Diez, M. L. Mora, C. Gutiérrez, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2545-2551
- [49] C. Marcel, M. S. Hedge, A. Rougier, C. Maugy, C. Guéry, J-M. Tarascon, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2097-2104
- [50] Y. Sakakibara, T. Nakayama, *Water Research*, 35 (2001) 768-778
- [51] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Water Research*, 34 (2000) 366-377
- [52] V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today*, 46 (1998) 233-316
- [53] J-L. Boudenne, O. Cerclier, *Water Research*, 33 (1999) 494-504
- [54] W.B. Wang, M.S. Zei, G. Ertl, *Chemical Physics Letters*, 355 (2002) 301-305
- [55] O. Simmond, Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 2013-2018
- [56] L. Szpyrkowitz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, *Water Research*, 35 (2001) 2129-2139
- [57] J. Kristóf, *Doktori értekezés*, (Veszprémi Egyetem, 1994)
- [58] S. Thanawala, D. G. Georgiev, R. J. Baird, G. Auner, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7059-7065
- [59] V. A. Shvets, V. Sh. Aliev, D.V. Gritsenko, S. S. Shaimeev, E. V. Fedosenko, S. V. Ryklhlitski, V. V. Atuchin, V. A. Gritsenko, V. M. Tapilin, H. Wong, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3025-3033
- [60] Ch. Comninellis, G. P. Vercesi, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 335-345
- [61] S. Trasatti, A De Battisti, *Journal de Chimie Physique*, 1 (1977) 60
- [62] E. Molinari, M. Tomellini, *Chemical Physics*, 253 (2000) 367-388
- [63] J. M. Hu, H. M. Meng, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1655-1668

- [64] J. Mihály, *Doktori értekezés*, (Veszprémi Egyetem, 1998)
- [65] P. Riello, A. Benedetti, G. Battaglin, A. De Battisti, A. Barbieri, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 376 (1994) 195-202
- [66] G. Lodi, A. De Battisti, M. Cappadonia, G. Battaglin, R. Kötz, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 9, September (1989)
- [67] S. Dalio, B. Facchin, C. Pagura, A. De Battisti, S. Gelosi, *Inorganica Chimica Acta*, 235 (1995) 381-390
- [68] S. Dalio, B. Facchin, C. Pagura, A. De Battisti, A. Barbieri, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 8 (1994) 659-665
- [69] A. J. Terezo, J. Bisquert, E. C. Pereira, G. Garcia-Belmonte, *Journal of Electranalytical Chemistry*, 508 (2001) 59-69
- [70] G. Lodi, A. De Battisti, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 277 (1990) 139-150
- [71] J. Kristóf, J. Liszi, P. Szabó, A. Barbieri, A. De Battisti, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993) 615-624
- [72] J. Kristóf, J. Liszi, P. Szabó, A. Barbieri, A. De Battisti, *Materials Chemistry and Physics*, 37 (1994) 23-28
- [73] A. J. Terezo, E. C. Pereira, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4507-4513
- [74] A. J. Terezo, E. C. Pereira, *Materials Letters*, 53 (2002) 339-345
- [75] S. Dalio, J. Kristóf, C. Piccirillo, S. Gelosi, B. Facchin, C. Pagura, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10 (1996) 1769-1773
- [76] S. Dalio, J. Kristóf, J. Mink, A. De Battisti, J. Mihály, C. Piccirillo, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10 (1996) 1881-1886
- [77] J. Mihály, J. Kristóf, J. Mink, L. Nanni, D. Patracchini, A. De Battisti, *Mikrochimica Acta [Suppl.]*, 14 (1997) 617-619
- [78] P. Gopal Ganesan, M. Eizenberg, *Microelectronic Engineering*, 64 (2002) 449-456
- [79] Y. S. Huang, P. C. Liao, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55 (1998) 179-197
- [80] P. C. Liao, Y. S. Huang, K. K. Tiong, *Journal of Alloys and Compounds*, 317-318 (2001) 98-102
- [81] J-Y. Zhang, Q. Fang, I. W. Boyd, *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 320-324

- [82] Ch. Wang, Y. Gong, Q. Shen, L. Zhang, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2911-2914
- [83] C. J. Huang, *Thin Solid Films*, 478 (2005) 332-337
- [84] J. Kristóf, J. Mink, S. Dalio, L. Nanni, C. Piccirillo, A. De Battisti, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431 (1997) 99-104
- [85] Yu. E. Roginskaya, O. V. Morozova, G. I. Kaplan, R. R. Shifrina, M. Smirnov, S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 38 16 (1993) 2435-2441
- [86] T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, L. O. S. Bulhões, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 129-134
- [87] D. Carrière, A. du Pasquier, R. H. Urbina, J-M. Tarascon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62 (2000) 431-439
- [88] Ch-H. Lu, Y-Ch. Chen, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 2909-2915
- [89] S. Boughaba, M.U. Islam, G.I. Sproule, M.J. Graham, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999) 757-764
- [90] E. Slavcheva, U. Schnakenberg, W. Mokwa, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1964-1969
- [91] H. W. Kim, S. H. Shim, J. H. Myung, Ch. Lee, *Vacuum*, 82 (2008) 1400-1403
- [92] M. Lisker, T. Hur'yeva, Y. Ritterhaus, E. P. Burte, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 9294-9298
- [93] D. S. Wu, R. H. Horng, C. C. Chang, Y. Y. Wu, *Applied Surface Science*, 169-170 (2001) 392-395
- [94] J-Y. Zhang, I. W. Boyd, *Applied Surface Science*, 168 (2000) 234-238
- [95] V. V. Panić, A. Dekanski, S. K. Milonjić, R. T. Atanasoski, B. Ž. Nikolić, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157 (1999) 269-274
- [96] C. Piccirillo, S. Daolio, J. Kristóf, J. Mihály, B. Facchin, M. Fabrizio, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 161 (1997) 141-149
- [97] T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, L. O. S. Bulhões, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4203-4216
- [98] G. Battaglin, A. De Battisti, A. Barbarieri, A. Giatti, A. Marchi, *Surface Science*, 73 (1991) 1-5

- [99] R. Brina, A. De Battisti, G. Gavelli, A. Benedetti, G. Fagherazzi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 200 (1985) 93-104
- [100] G. Lodi, A. De Battisti, A. Benedetti, G. Fagherazzi, J. Kristóf, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 256 (1988) 441-445
- [101] L. D. Burke, O. J. Murphy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 96 (1979) 19
- [102] F. Vincent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 607-612
- [103] R. Németh, *Diplomadolgozat*, (Veszprémi Egyetem, 1998)
- [104] T. Pauporté, D. Aberdam, J.L. Hazemann, R. Faure, R. Durand, *Journal of Electranalytical Chemistry*, 465 (1999) 88-95
- [105] S. Yildirim, K. Ulutas, D. Deger, E. O. Zayim, I. Turhan, *Vacuum*, 77 (2005), 329-335
- [106] J-Y. Zhang, I. W. Boyd, *Applied Surface Science*, 186 (2002) 40-44
- [107] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, *Material Letters*, 31 (1997) 155-159
- [108] T. Hino, M. Nishida, T. Araki, *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002) 1-6
- [109] K-W. Kim, E-H. Lee, J-S. Kim, K-H Shin, B-I. Jung, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2525-2531
- [110] M. Siodmiak, G. Frenking, A. Korokin, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3 (2000) 65-70
- [111] R. R. L. Pelegriño, L. C. Vicentin, A. R. De Andrade, R. Bertazzoli, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 139-142
- [112] S. Pissadakis, A. Ikiades, C. Y. Tai, N. P. Sessions, J. S. Wilkinson, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 458-461
- [113] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, *Kluwer Academic Publishers*, (2002)
- [114] Sumio Sakka (editor) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Volumen I, *Kluwer Academic Publishers*, (2005)
- [115] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, *Elsevier*, (2001)
- [116] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, K. Furić, A. Gajović, *Materials Letters*, 56 (2002) 806-811
- [117] K. Nishio, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, *Thin Solid Films*, 350 (1999) 96-100

- [118] F. Maury, F. Senocq, *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003) 208-213
- [119] M. Morimitsu, R. Otagawa, M. Matsunaga, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 401-406
- [120] J. Kristóf, S. Dalio, A. De Battisti, C. Piccirillo, J. Mihály, E. Horváth, *Langmuir*, 15 (1999) 1498-1502
- [121] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley, (2003)
- [122] J. Nicole, Ch. Comninellis, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 687-692
- [123] G. Keresztury, M. Incze, F. Sóti, L. Imre, *Spectrochim Acta*, 36 (1980), 1007-1008))

10. PUBLIKÁCIÓK ÉS IDÉZETTSÉG

1. J. Kristóf, A. De Battisti, G. Keresztury, E. Horváth, T. Szilágyi: Investigation of Ta₂O₅ Thin film Evolution, Langmuir, 17 (2001) 1634-1640

IF.: 2.963

ISSN: 0743-7463

Investigation of RuO₂/Ta₂O₅ thin film evolution by thermogravimetry combined with mass spectrometry

Kristof J, Szilagyí T, Horvath E, et al., THIN SOLID FILMS Volume: 485 Issue: 1-2
Pages: 90-94 Published: AUG 1 2005

Investigation of IrO₂/Ta₂O₅ thin film evolution

Kristof J, Szilagyí T, Horvath E, et al., THERMOCHIMICA ACTA Volume: 413
Issue: 1-2 Pages: 93-99 Published: APR 8 2004

**2. J. Kristóf, T. Szilágyi, E. Horváth, A. De Battisti, R. L. Frost, Á. Rédey:
Investigation of IrO₂/Ta₂O₅ thin film evolution, *Thermochimica Acta*, 413 (2004)
93-99**

IF.: 1.161

ISSN: 0040-6031

Structure and properties of PbO₂-CeO₂ anodes on stainless steel
Song YH, Wei G, Xiong RC, *ELECTROCHIMICA ACTA*
Volume: 52 Issue: 24 Pages: 7022-7027 Published: AUG 1 2007

An improved catalyst-coated membrane structure for PEM water electrolyzer
Song S, Zhang H, Liu B, et al., *ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS*
Volume: 10 Issue: 8 Pages: B122-B125 Published: 2007

Investigation of IrO₂-SnO₂ thin film evolution from aqueous media
Vazquez-Gomez L, Horvath E, Kristof J, et al., *APPLIED SURFACE SCIENCE*
Volume: 253 Issue: 3 Pages: 1178-1184 Published: NOV 30 2006

Effects of preparation conditions of MnO_x coatings on characteristics of
Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x anodes
Wang YQ, Gu B, Xu WL, et al., *JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS*
Volume: 21 Issue: 6 Pages: 1362-1366 Published: NOV 2006

Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen
evolution
Li BS, Lin A, Gan FX, *TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY
OF CHINA*
Volume: 16 Issue: 5 Pages: 1193-1199 Published: OCT 2006

Investigation of RuO₂-IrO₂-SnO₂ thin film evolution - A thermoanalytical and
spectroscopic study
Horvath E, Kristof J, Vazquez-Gomez L, et al., *JOURNAL OF THERMAL
ANALYSIS AND CALORIMETRY*
Volume: 86 Issue: 1 Pages: 141-146 Published: SEP 2006

Applications of evolved gas analysis - Part 2: EGA by mass spectrometry
Author(s): Materazzi S, Gentili A, Curini R
TALANTA
Volume: 69 Issue: 4 Pages: 781-794 Published: JUN 15 2006

3. J. Kristóf, T. Szilágyi, E. Horváth, R. L. Frost: Investigation of RuO₂/Ta₂O₅ thin film evolution by thermogravimetry combined with mass mass spectrometry, Thin Solid Films, 485 (2005) 90-94

IF.: 1.569

Morphological and electrochemical investigation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films prepared by the Pechini-Adams method

Ribeiro J, Moats MS, De Andrade AR, JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 38 6 767-775 JUN 2008

Investigation of RuO₂-SnO₂ thin film formation by thermogravimetry-mass spectrometry and infrared emission spectroscopy

Vazquez-Gomez L, Horvath E, Kristof J, et al., THIN SOLID FILMS 515 4 1819-1824 DEC 5 2006

Investigation of RuO₂-IrO₂-SnO₂ thin film evolution - A thermoanalytical and spectroscopic study

Horvath E, Kristof J, Vazquez-Gomez L, et al. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY 86 1 141-146 SEP 2006

Orális előadások

1. **J. Kristóf, A. De Battisti, E. Horváth, T. Szilágyi and Z. Bognár:**
Thermoanalytical investigation of electrocatalytic thin films.
Hungarian-Israeli-Polish Symposium on Thermal Analysis Calorimetry,
Mátraháza, Hungary, May 14-16, 2000.
2. **T. Szilágyi, J. Kristóf, E. Horváth, A. De Battisti and Z. Bognár:**
Investigation on the formation of IrO₂/Ta₂O₅ mixed oxide based electrocatalytic thin films by spectroscopic and thermoanalytical techniques.
Euroanalysis XI,
Lisbon, Portugal, September 3-9, 2000.
3. **J. Kristóf, T. Szilágyi, N. Heider, E. Horváth, R.L. Frost and A. De Battisti:**
Investigation of electrocatalytic thin film evolution.
8th Conference on Colloid Chemistry,
Keszthely, Hungary, September 18-20, 2002.

POSZTER

4. **J. Kristóf, G. Keresztury, E. Horváth, T. Szilágyi and J. Mink:**
Investigation of electrocatalytic thin film formation by vibrational spectroscopic techniques.
7th Austrian Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy,
Balatonfüred, Hungary, April 7-9, 1999

Magyar nyelvű orális előadás

5. **Kristóf J., Szilágyi T., Horváth E. és A. De Battisti:**
Ta₂O₅-al stabilizált elektródbevonatok képződésének vizsgálata TG-MS módszerrel.
44. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés,
Baja, 2001. június 25-27.

Egyéb, a témához szorosan nem kapcsolódó előadások:

Orális előadás

6. **E. Horváth, J. Kristóf, R.L. Frost, L. Rintoul, L. P. Szabó and T. Szilágyi:**
Investigation of enantiomer bonding on chiral stationary phases by FT-Raman spectrometry.
7th Austrian-Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy,
Balatonfüred, Hungary, April 7-9, 1999.

Poszter előadás

7. **J. Kristóf, R.L. Frost, J.T. Klopogge, E. Horváth and T. Szilágyi:**
Vibrational spectroscopic study of intercalated kaolinite.
7th Austrian-Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy,
Balatonfüred, Hungary, April 7-9, 1999.