

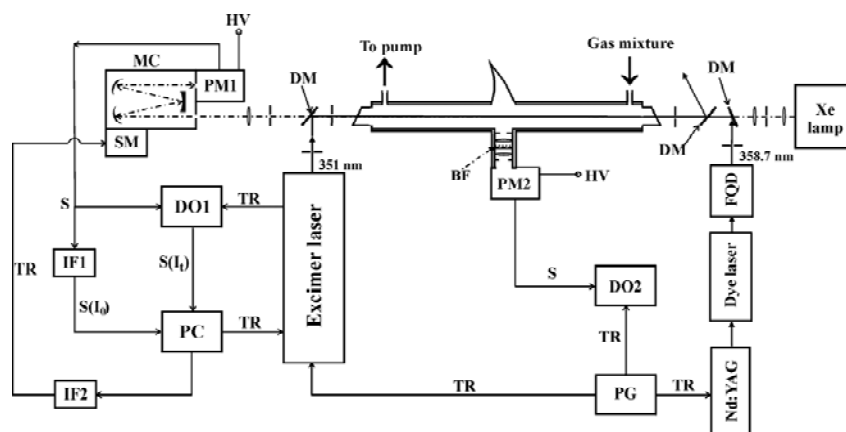


AZ INTÉZET KIEMELTEN SIKERES KUTATÁSI TERÜLETEI 2008-BAN

Az aceton légkörkémiája

Az MTA KK AKI Légkörkémiái Csoportja kiemelten sikeres eredményeket ért el az aceton légkörkémiájának kutatásában. Az aceton, a metán és metanol után, a harmadik leggyakoribb szerves molekula a szabad troposzférában, légköri szerepe különösen a troposféra felső rétegeiben jelentős, ahol döntő hatása van az O_3 és NO_x reakcióciklusok alakulására. A troposzférában lévő ózon erős üvegházhatású gáz, egészségkárosító, toxikus hatása van, az egyik fő komponense a városi szmognak. Így a kutatások információval szolgálnak az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kapcsolatáról és a levegő minőségének várható alakulásáról is.

A vizsgálatokat az úgynevezett direkt kísérleti módszerek alkalmazásával végzik, amelyekben az atomokat, szabadgyököket ill. elektrongerjesztett molekulákat impulzus-lézer fotolízissel, vagy gyors gázáramban állítják elő. Sebességi együtthatókat, fotobomlási kvantumhatásfokokat, és a reaktivásra jellemző egyéb paramétereket határoznak meg reakciókinetikai és foto-kémiai kísérletekkel.



1. ábra Impulzuslézerekkel működtetett reakciókinetikai berendezés a légkör kémiai folyamatok laboratóriumi vizsgálatára

Az aceton légköri lebomlása az OH-gyökkel végbemenő reakcióval és fotolízis útján megy végbe. Részletes reakciókinetikai vizsgálatokkal megállapították, hogy az OH-reakció hőmérsékletfüggése szokatlan, nagymértékben eltér az Arrhenius törvénytől: a sebességi együttható értéke erősen nő szobahőmérséklet felett, alatta azonban alig változik. Ez azt jelenti, hogy az OH + aceton reakció légköri jelentősége nagyobb a korábban feltételezettnél.

A legutóbbi időkig azt tartották, hogy az aceton fotobomlási sebessége légköri körülmények között nem függ a hőmérséklettől. Ezzel szemben, az intézet kutatói, az általuk kidolgozott új kísérleti módszerrel arra a megállapításra jutottak, hogy a kvantumhatásfok jelentősen csök-

ken a hőmérséklet csökkenésével és a nyomás növelésével. Ez a fotolízis kisebb szerepét jelenti, ahhoz képest, amit korábban a légköri modellszámításokban feltételeztek.

Az intézetben meghatározott reakciókinetikai és fotokémiai paramétereket felhasználták néhány világleptékű légkörkémiail modellben is. Ilyen modelleket használnak például a levegővédelmi intézkedések tudományos megalapozása céljából. A Légkörkémiail Csoport az acetontémával szerepel a SCOUT-O3 elnevezésű nagy európai légkörkémiail kutatási projektben. A projekt 2008. évi jelentésében a magyar kutatók megállapításai a kiemelt eredmények között szerepelnek.



2. ábra Saját műszerfejlesztéssel készült UV-VIS spektrométer gázminták abszorpciós spektrumának meghatározására

Elektrokémiai vizsgálatok a platinacsoport fémjein

Módszert dolgoztak ki atomi rétegvastagságú platina elektrokémiai leválasztására, és kifejlesztettek egy nagyérzékenységű bipotencioszátot. Tanulmányozták a platina-folyadék határfelületen kialakuló rétegek töltésszerkezetét. Ez egy olyan, alapvetően új szemléletű kettősréteg-elmélettel értelmezhető, mely abból indul ki, hogy a kettősréteg szerkezetét elsősorban az oldat ionjai, a víz, és a fémfelület atomjai közötti kémiai kölcsönhatások alakítják ki, az elektrosztatikus hatások szerepe pedig másodlagos.

Számos elektrokémiai iparág létezik, melyek termékei - elemek, akkumulátorok, alumínium, stb. - nélkül mai életünk elképzelhetetlen lenne. Elektrokémiai folyamatok várhatóan a jövő környezetbarát technológiáiban is kulcsszerepet játszanak – mindenekelőtt a ma világszerte fejlesztés alatt álló tüzelőanyagcellákban. Ezek csendes, tiszta, nagy hatásfokú áramforrásoknak ígérkeznek – amennyiben sikerül megoldani, hogy az elektródfelületek katalitikus aktivitása hosszú távon is megmaradjon. A felmerülő elektrokémiai problémák megoldásához pontosan ismerni kell a fém-oldat határfelületeken kialakult atomi- molekuláris, illetve elektromos töltésszerkezeteket. A nagy katalitikus aktivitású fémcsoport, a platinacsoport tagjainak (Pt, Pd, Rh, Ir) elektrokémiája kapcsán két fontos kérdéskört tanulmányoztak.

Kidolgoztak egy olyan elektrokémiai leválasztási eljárást, aminek alkalmazása esetén egy aranyelektrod felületén majdnem teljes atomi réteg platina válik ki, ennek megfelelően az elektród közel úgy viselkedik, mintha platina lenne. Jelenleg az eljárást olcsóbb hordozófémekre is próbálják alkalmazni. Az eljárás gyakorlati következményei még felbecsülhetetlenek, de két haszna már nyilvánvalóan látszik. Egyrészt a kevés platina felhasználása miatt lényegesen olcsóbb elektrokatalitikus tulajdonságú elektródok készíthetők, másrészt a platinaleválasztási eljárás birtokában kifejleszhető lesz egy nagyérzékenységű platina-analitikai

módszer. Ilyen módszerre a környezet fokozódó platina-terhelése miatt egyre inkább szükség van.

A fenti gyakorlati kérdések megoldásához tartozik az elméleti vonatkozások tisztázása, ugyanis a platina, illetve a platinacsoport egyéb tagjainak felületi elektromos töltésszerkezete nagymértékben befolyásolja a végbemenő folyamatok sebességét. Nagyszámú voltammetriás és impedanciaspektroszkópiai mérést végeztek pontosan meghatározott tulajdonságú elektrokémiai rendszereken, a platinacsoport egykristályain. E mérésekkel jellemezték, hogy melyik anion milyen potenciáltartományban, milyen mértékben adszorbeálódik a határfelületen. Egyes esetekben az adszorpció sebességét is meg tudták határozni.

A ma klasszikusnak tekintett elektrokémiai elméletek szerint egy fém-elektrolitoldat határfelületen kialakuló elektromos kettősréteg kétféle eredetű: egyrészt a felületre elektrosztatikusan kötődnek ionok, másrészt kémiai kötással adszorbeálódhatnak ionok és dipólusmolekulák. Az elektrosztatikus és adszorpciós eredetű kettősréteg mindegyik elmélet szerint egymástól független, és a lezajló elektródfolyamatok sebességét egymástól függetlenül befolyásolják. Ez a kép a huszadik század közepe óta higanyon és néhány nemesfémen elvégzett mérési eredménnyel van összhangban – viszont a platinacsoport fémjein általunk mérteknek ellentmond. Az intézetben végzett mérések alapján egy alapvetően új szemléletű kettősréteg-elmélet kidolgozására van szükség. Ez azon feltételezésen alapszik, hogy a kettősréteg szerkezetét elsősorban az oldat ionjai, a víz, és a fémfelület atomjai közötti kémiai kölcsönhatások határozzák meg, s csak kevésbé az elektrosztatikus hatások. Az elmélet kidolgozásához várhatóan értékes információk nyerhetők kvantumkémiai számítások segítségével.



3. ábra Iridium egykristány előkészítése méréshez: 2000 Co-os hevítés argonáramban

A kutatócsoport mindig nagy hangsúlyt fektetett saját fejlesztésű kísérleti elektrokémiai módszerek és eszközpark kialakítására, illetve fenntartására. Az utóbbi évek eredménye a svájci együttműködés keretében kifejlesztett, különösen nagy érzékenységű és sebességű bipotenciosztát, amelynek kulcselemeit már szabadalom védi. A műszer lehetővé teszi, hogy megnöveljék a pásztázó elektrokémiai mikroszkópok felbontását, amelyekkel – többek között – az inhomogénen katalitikus tulajdonságú felületeket lehet leképezni.