

cím

BSc. SZAKDOLGOZAT

Készítette:

VILÁGOS LILIÁNA VIKTÓRIA

kémia szakos hallgató

Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető:

KISS ANDRÁS, PhD.

egyetemi adjunktus

Általános és Fizikai Kémia Tanszék



Pécsi Tudományegyetem

2021. április 19.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Célkitűzés	3
3. Irodalom	4
3.1. Pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia	4
3.1.1. Története	4
3.1.2. Működése	8
3.2. Referenciaelektrodok	9
3.2.1. Felépítésük	10
3.3. Galvanikus korrózió	11
4. Módszerek	14
4.1. Mikroelektrodok készítése	14
4.2. Céltárgyak	15
4.3. Mikroszkóp és a mérőprogram	15
4.4. Mérések kiértékelése	16
5. Eredmények	18
5.1. Grafit-modell	18
5.2. Vas-cink galvánpár korrózió vizsgálata	18
6. Összefoglalás és következtetések	22

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőmnek, Dr. Kiss Andrásnak, aki szaktudásával és hasznos tanácsaival kitartóan kísérte végig munkám alakulását.

Továbbá szeretném megköszönni Családomnak és Barátaimnak, akik mindvégig támogattak, mellettem álltak és lelkesítettek, a nehéz időkben is.

1. fejezet

Bevezetés

Szakdolgozatomon a Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Karának Általános és Fizikai Kémia Tanszékén kezdtem dolgozni 2020-ban. A tanszék elektrokémiai kutatócsoportjának fő kutatási területe a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása korróziós és biológiai tárgyú kérdések megválaszolására, illetve a technika továbbfejlesztése. Önálló feladatomban volt annak megvizsgálása, hogy lehetséges-e a technikával az elektromos mező feltérképezése, és ahhoz hasonló információ szerzése, mint ami egy másik, jóval bonyolultabb és körülményesebb módszerrel, a pásztázó vibráló elektród technikával. Utóbbit főleg korróziós problémák vizsgálatára használják. Segítségével könnyen mérhető egy felületen lejátszódó oxidációs és redukációs reakciók sebessége, amire a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp nem képes. Léteznek ugyan modellszámításon alapuló ionfluxus becslések, de ezek a modell helyességére támaszkodnak, melyek általában nem pontosan írják le a valóságot. Ha ez lehetséges lenne, annak számos előnye lenne emellett, hogy egy jóval egyszerűbb technikával lehetne ugyanazt az analízist elvégezni.

Dolgozatomban bemutatom néhány kísérlettel, hogy ez lehetséges. Először egy már többszörösen jellemzett, kiszámítható viselkedésű rendszert vizsgáltam, bemutatva, hogy a kapott eredmények összhangban vannak az eddigi tapasztalatokkal. Dolgozatom második felében pedig egy mindennapi életből ismert példa vizsgálatán keresztül mutatom be, mire képes a közreműködéssel továbbfejlesztett pásztázó elektrokémiai mikroszkóp.

2. fejezet

Célkitűzés

Pontokba foglalva az alábbi célokat tűztem ki magam elé a munka megkezdése előtt és során:

1. 1
2. 2 ...

3. fejezet

Irodalom

Ezen fejezetben diplomamunkám elméleti háttereként szolgáló szakirodalmi hivatkozásokat foglalnám össze. Először a pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia történetéről és működéséről írnék. A második alfejezetben a galvanikus korrózióra, a harmadikban pedig a mikroelektródokra, különös tekintettel a referenciaelektródokra térnék ki.

3.1. Pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia

3.1.1. Története

A mikroszkópos technikák kezdetleges kialakulása a 16. században kezdte meg forradalmát, mikor elkészítették az első mikroszkópot. Fejlődésük és kialakulásuk szorosan összefügg az orvostudomány előrehaladásával, hiszen a sejtek tanulmányozását szabad szemmel nem tudták megtenni. Az idő múlásával párhuzamosan jelentek meg az eltérő típusú mikroszkóp családok: a fénymikroszkóp, elektronmikroszkóp és ennek egy alfaja, a pásztázó elektronmikroszkóp. Ez utóbbi csoportra térnék ki részletesebben dolgozatomban [1].

A hagyományos mikroszkópiától alapvetően eltérnek ezek a módszerek. Fénymikroszkóp esetében a teljes látómezőről egyidejűleg kapunk adatokat, az összes mérési ponthoz tartozik egy érzékelő, mint például a CCD mátrixban az egyes fényérzékeny MOS kondenzátorok. Viszont együttes tulajdonságuknak mondható a pásztázó mikroszkópoknak, hogy egy szenzor van csak. A szenzort pozícionáljuk a vizsgálni kívánt minta feletti pontrendszer minden egyes pontjához, sorban, egymás után. A pontrendszer minden egyes pontján megállítjuk a szenzort és egy lokális mérést végzünk. A mérés eredményét eltároljuk a mérés koordinátaival együtt. A kapott adathalmazból egy képet tudunk készíteni ábrázolva a mérések eredményét a koordináták függvényében. A technika nagyon sokoldalú, hiszen kicserélve a mérőcsúcsot vagy

a detektálás elvét rendkívül változatos méréseket végezhetünk el. A következő néhány bekezdésben röviden kitérek néhány mérőföldkönek számító technikára, különös tekintettel a dolgozatomban szempontjából fontosabbakra.

A pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia (Scanning Probe Microscopy, SPM) története az irodalom szerint a pásztázó alagút mikroszkóp (Scanning Tunneling Microscopy, STM) kifejlesztésével kezdődött 1981-ben az IBM svájci laboratóriumában dolgozó Gerd Binnig és Heinrich Rohrer munkájának köszönhetően [2]. A technika lényege az alagúthatás, melyet a minta és a rendkívül hegyes mérőcsúcs között létesített nagy feszültség létrehozásával érnek el. A minta és a mérőcsúcs közötti távolság éppen úgy van megválasztva, hogy az elektronok számára pusztán energiájuk alapján egy áttörhetetlen potenciálgátat jelentsen. Az alagúthatás jelenségének köszönhetően azonban ezt a potenciálgátat át tudják törni egy bizonyos távolságon belül. A távolságot a mérés során úgy változtatja egy automatikus visszacsatolási kör, hogy ez éppen bekövetkezhessen. A mérőcsúcs tehát pontosan követi a minta topográfiaját. Mivel ez a mérés során folyamatosan ismert, ebből és az X-Y koordinátákból a minta magasságtérképe kirajzolható rendkívül nagy pontossággal. A technikával akár egyedi atomokat is láthatunk. A technika olyan nagy jelentőségűnek bizonyult, hogy már 1986-ban Nobel díjat adományoztak a két kutatónak.

Az atomerő mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM) elveit, ugyanebben az időben, szintén Binnig találta fel, majd néhány évre rá sikeresen kiviteleztek a technikát a gyakorlatban is először [3]. Az STM-hez hasonlóan ez a mikroszkópia is piezomotorokat használ a nagy felbontású képalkotás miatt, de ez a módszer határozottan szofisztikusabb működésű az előzőnél. Szigetelő és vezető tulajdonságú felületek esetén is atomi szintű felbontást nyújt. Egy lézernyaláb visszaverődéses érzékelési elvén alapul. A mérőcsúcs egy mikrométerű tartókaron helyezkedik el, ami elhajlik a mintán és a mérőcsúcson lévő atomok kölcsönhatása végett. A tartókar elhajlását egy kísérő lézer érzékeli, ami szintén a tartókaron található, és ez egy fotodiódasorra visszaveri a ráirányított sugarat. Tehát a mérőcsúcs bizonyos mértékben el fog hajlani, a mintán fellelhető topográfiai elváltozások következtében, emiatt pedig a visszaverődési szöge meg fog változni a lézernyalábnak. Az egyes pozícióknál mért magasságra a lézernyaláb beesési szögéből tudunk következtetni. A tartókaron lévő lézernyaláb mozgatása nagyon kicsi erőt igényel, így akár egységnyi atomok közti kölcsönhatásokat is nyomon tudjuk követni. Érzékenysége sok újfajta alkalmazásnak nyitott teret, mint például szigetelő és vezető anyagok atomi szintű vizsgálata [4].

Megjegyezném azonban, hogy a dolgozatomban is alkalmazott pásztázó referencia elektród technikát (Scanning Reference Electrode Technique, SRET) már 1979-ben kifejlesztette és sikerrel alkalmazta Hugh Isaacs [5]. Az említett kutató főleg kor-

rózióval foglalkozott, és a SRET-et egy korróziós probléma megoldására fejlesztette ki. A mérés során egy mikrométerű referenciaelektrodot mozgatunk, amivel a lokális korrózió során a fém felületén valós időben mérhetjük a potenciált, a folyamat megzavarása nélkül. Ez tehát egy nem invazív elektrokémiai módszer. Helyi korrózió esetében, potenciál mezők keletkeznek az elektrolitban, mivel a katódos oldal felszíne felé elektromos áram folyik az anódos területről. A technika azonosítja ezen területeket és a valós idejű, akár a rendkívül kis potenciálú változásokat detektálja az aktív minta felületén. Hasznos eszköznek bizonyult az in situ korróziós vizsgálatoknál, mint például fémbevonatok delaminációja és különböző ötvözetek, fémek korróziós viselkedésének vizsgálatához [6, 7]

A pásztázó vibráló elektród technikát (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) már 1974-ben használták az extracelluláris áramerősségek mérésére [8]. Majd az 1980-as években kezdte Hugh Isaacs a különböző korróziós folyamatok vizsgálatához továbbfejleszteni és alkalmazni [9]. Működése során az oldatban méri a minta felett a helyi áramerősség sűrűségének eloszlását, és ezzel feltérképezi a felületen lezajló elektrokémiai folyamatokat in situ, miközben kialakulnak. Mivel a mért áramerősség függ a reakció sebességétől, a technika kvantitatív. Mérőcsúcsként a mintára merőlegesen rezgő mikrométerű platina pálcát használ, amivel az elektromos potenciált mérjük a rezgőmozgás két szélsőhelyzetében egy ún. „lock-in” erősítő segítségével. A technika szorosan összefügg a SRET-el, tulajdonképpen ez annak egy továbbfejlesztett változata.

Korábbiakban említve, a SRET technika előnyének mondható a SVET-el szemben, hogy non-invazív technika és a korróziós vizsgálatokban a folyamatok megzavarása nélkül térképezhetjük fel az anódos és katódos oldalait a céltárgynak. Illetve az elektrolit oldatot se keveri olyan mértékben a vizsgálat során. Ennek ellenére, a SVET mégis érzékenyebb technika, ami a vibráló mérőcsúcsnak és az emiatt javuló jel-zaj viszony arányának köszönhető. SRET-el az elektrokémiai folyamatban kialakuló potenciál különbségeket mérjük a minta felett az elektrolit oldatban, míg a SVET az áramerősség sűrűséget vizsgálva ad információt és alkot képet az oldatban lezajló elektrokémiai folyamatokról.

Elektroanalitikai szempontból az 1980-as években mérföldkövet jelentett, mikor Allen J. Bard és csoportja lefektették az elméleti és gyakorlati alapjait a pásztázó elektrokémiai mikroszkópiának (Scanning Electrochemical Microscopy, SECM) [10, 11]. Megjegyzendő azonban, hogy három évvel korábban Engstrom már végzett hasonló méréseket [12]. Egy mikroelektroddal pásztázott egy másik elektródot, melyek eltérő potenciáljait bipotenciosztáttal irányította. Így generáló-gyűjtő módban alkalmazhatta az elektródokat és a mikrométerű mérőcsúcsához diffundált a másik elektród által generált anyag. Mikromanipulátort használt a mozgatásához. Áltá-

lánosságban véve a módszer lényege, hogy egy mikroelektrodot alkalmazunk mérőcsúcsként, melynél a hegyen is elektrokémiai reakció játszódik le, és ezzel pásztázzuk a vizsgálandó mintánkat. A mikroelektrod a mérés során polarizálva van egy potenciostát segítségével, tehát a mérőcsúcs tulajdonképpen egy amperometriás mérőkör munkaelektrodja.

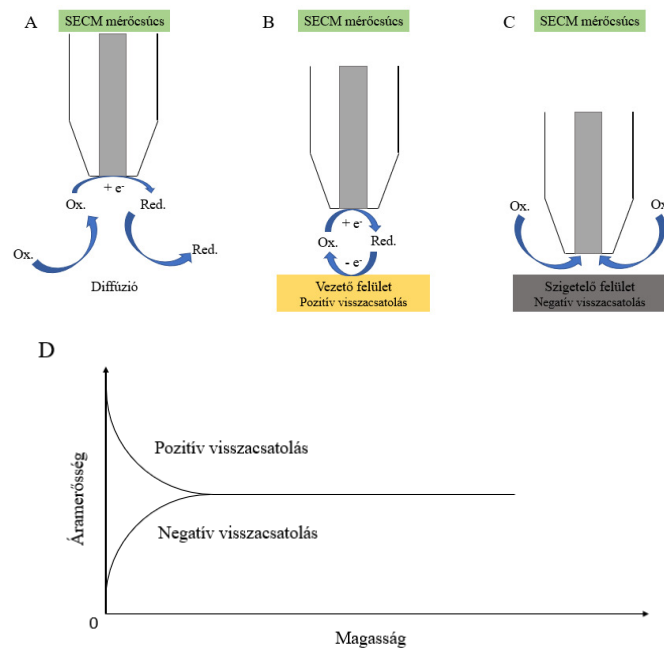
Korábban említett közleményekből idézve, megemlítenék még egy ismert jelenséget, ami jelentős a felületek vizsgálata során, ez pedig a visszacsatolás (feedback) jelensége (3.1. ábra). Ezen belül is megkülönböztetünk pozitív és negatív visszacsatolást. Ha a mérőcsúcsunkat közelítjük a céltárgyunkhoz, és ez a távolság eléri merőlegesen, a minta felületétől számítva, a $3d$ -nél kisebb értéket, (d alatt az elektrod aktív felületének átmérőjét értjük) folyamatosan csökken vagy nő a mért áramerősség.

Pozitív visszacsatolás esetén, minél közelebb jutunk a vezető felülethez, annál nagyobb áramerősséget detektál a műszerünk a tömbfázisban mérthez képest. Ezt amperometriás méréseknél tapasztalhatjuk, vezető felületekhez közelítve a mérőelektrodot. Magyarázata, hogy a vezető felület és a mérőcsúcs között kialakult pozitív visszacsatolási kör egyre rövidebbé válik, ahogy közeledünk a minta felületéhez. Vagyis reverzibilis reakció esetén, visszaoxidálódik eredeti formájába a mérőelektrod által redukált anyag.

Negatív visszacsatolás esetén az áramerősségben folyamatos csökkenést detektálunk, ahogy a mérőcsúcs közelebb ér a felszínhez. Ezt szigetelő tulajdonságú felszínnek vizsgálata során figyelhetjük meg, aminek oka, hogy a mérőelektrod aktív felületénél nullára csökken az oxidálható anyag koncentrációja. A csökkenő távolság megakadályozza, hogy átalakítható anyag diffúzió révén pótolható legyen. Emiatt a detektált áramerősség is nullára csökken, vele arányosan.

Az említett $3d$ távolság felett ezeket az összefüggéseket az áramerősségben és a mért távolságban nem tapasztaljuk. Ilyenkor egy steady state állapot alakul ki, ugyanannyi anyag oxidálódik, mint amennyi redukálódik.

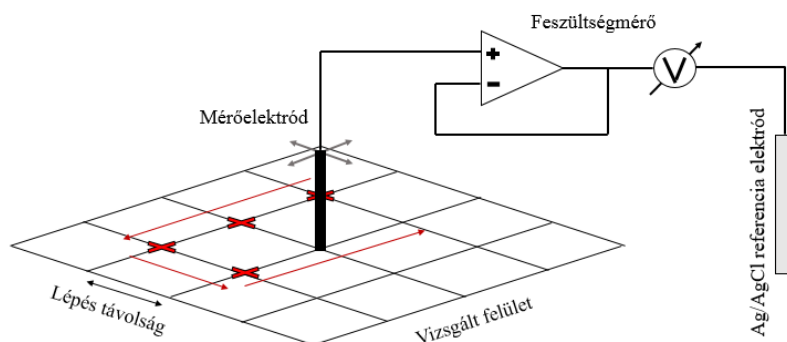
Eredetileg amperometriás detektálásokra lett kifejlesztve a technika, de nagy hátránya ennek, hogy kevés kémiai információt ad. Nem sokkal később viszont megjelent a potenciometriás változata, Nagy Géza és Benjamin Horrocks kutatásainak köszönhetően, melyben a hidrogénion aktivitást térképezték [13]. Lehetővé vált tehát a tényleges kémiai környezet feltérképezésére is a megfelelő ionszelektív mikroelektrod alkalmazásával. Manapság egyre elterjedtebben használják a technikát, mivel kiválóan alkalmazható különböző ionok szelektív térképezésére megfelelő ionszelektív mérőcsúcs alkalmazásával [14]. Ez pedig a korróziós vizsgálatok során rendkívül előnyös tulajdonság [15]. A technika kifejlesztésekor már rendelkezésre állt makroméretű ionszelektív elektrodok egész sora, többek között egy magyar kutatócsoportnak köszönhetően, Pungor Ernő vezetésével [16].



3.1. ábra. Visszacsatolás jelensége: A: 3d magasság felett steady state állapot, ugyanannyi oxidáció, mint redukció B: vezető felület felett pozitív C: szigetelő felett negatív visszacsatolás D: áramerősség a magasság függvényében. A magasság a mérőcsúcs vége és a céltárgy felszíne közti távolságra értendő

3.1.2. Működése

A SPM alapja, a többi mikroszkópiás technikához hasonlóan, a raszteres képalkotás. Működését a SECM példáján mutatnám be, mivel az elvük szinte megegyezik. A mérőcsúcsot, ami jelen esetben egy mikroelektród, mozgatjuk egy előre meghatározott algoritmus szerint, a vizsgálandó minta felett (3.2. ábra). A mikroelektród egy mikromanipulátorhoz van rögzítve, amit egy számítógépes programmal egyszerűen kezelhetünk. Általában meanderező mozgást követ a szoftver, de lehet például vonalpásztázást és összetett vonalpásztázást is alkalmazni algoritmusként [17]. A mérések előtt kell megadnunk a paramétereket a programnak (mozgás, lépésköz és ennek ideje, intervallum). Megkülönböztetünk amperometriás és potenciometriás méréseket. Amperometriás mód esetén a cella egy mérőelektródból, egy referencia elektródból és egy segédelektródból áll. A mérőelektrodot mozgatjuk, míg a referencia- és segédelektród a pásztázási területtől odébb helyezkedik el, hogy ne zavarja a mérést. Potenciometriás módban pedig egy referencia elektródból és egy ionszelektív elektródból épül fel a cella, és az ionszelektív elektród potenciálját mérjük a referencia elektródunkhoz képest.



3.2. ábra. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp működésének szemléltetése.

3.2. Referenciaelektrodok

Az elektroanalitikában elengedhetetlen mérőeszközök az elektrodok. Ezen belül is célirányosan érdemes alkalmazni a különböző elektrodokat, mint például potencio-metria, konduktometria, amperometria, coulombometria stb. esetén. Több csoportra oszthatjuk a potenciometriás elektrodokat, különböző típusuk szerint [18]:

1. Ionszelektív elektrodok
 - (a) Üvegelektrod
 - (b) Nem üvegalapú membrán-elektrod
 - (c) Folyadékmembrán-elektrod
 - (d) Enzimelektrod
 - (e) Gázelektrod
2. Redoxi elektrodok (Zérus fajú)
3. Elsőfajú és másodfajú elektrodok

Ionszelektív elektrodok együttes elvi alapja az ioncsere-egyensúly. Az oldatbeli koncentrációkat vizsgáljuk egy ismert koncentrációjú standardhoz viszonyítva. A két koncentráció különbség, illetve a mért potenciálkülönbség alapján számíthatjuk ki a az elsődleges ion aktivitását. Az esetek többségében egy adott ionra szelektívek, az oldatban előforduló zavaró ionok hatása ellenében is szelektív választ adnak. Ezek figyelembevételével a detektált potenciál értéket a Nikolszkij-Eisenmann-egyenlet írja le:

$$E = E^{\theta} + \frac{0,059}{n_i} \lg \left(a_i + K_{ij} a_j^{\frac{n_i}{n_j}} \right) \quad (3.1)$$

ahol a_i a mérendő és a_j a zavaró ionok aktivitása, n_i és n_j ezen ionok töltése, K_{ij} az ionszelektív elektród szelektivitási tényezője, E az ionszelektív elektródpotenciál, E_0 pedig a standard elektródpotenciál.

Redoxi elektródok elvi alapja az elektroncsere egyensúly. Inert nemesfém, platina általában, vagy grafit elektródok biztosítják az elektronátmenetet. Potenciált a Nernst-Peters egyenlet segítségével írhatjuk le:

$$E = E^\theta + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (3.2)$$

Elsőfajú elektródok egy elemből vagy fémből és saját ionját oldott állapotban tartalmazó oldatokból állnak, és a felületükön fellépő potenciálváltozás leírható a Nernst-egyenlettel ilyen esetben. Általában munkaelektrodként használatosak az ilyen típusú elektródok.

Másodfajú elektródok, hasonlóan az elsőfajúhoz, egy reverzibilis fémelektrodot tartalmaznak, és ez valamely rosszul oldódó sójával és a só anionjának telített oldatával van egyensúlyban. A fém feladata, hogy az elektronburkába befogadja vagy innen elektront szolgáltatson az elektród működése közben elnyelt vagy keletkező elektronokat. Mivel egy rosszul oldódó csapadékos rendszerbe merül a fém, aminek oldata telített, így az ionkoncentráció szorzata is állandó érték. A só anionját tartalmazó telített oldat pedig a megfelelő ionkoncentrációt és a jó elektromos vezetést biztosítja. Ezek az elektródok főként referencia elektródnak használhatóak kitűnően, kis polarizálhatóságuknak köszönhetően.

Referencia elektródoknak nevezzük azon elektródokat, melyek stabil és ismert elektród potenciállal rendelkeznek [19]. A magas stabilitást úgy érhetjük el, ha egy redox rendszert alkalmazunk állandó (pufferelt vagy telített) koncentrációjú reagensekkel a redoxi reakcióban. Leggyakoribb alkalmazási módja, mikor félcellaként használjuk egy elektrokémiai cellában. Így a cella másik felének a potenciálját meg tudjuk határozni. Gyakorlatban főként az Ag/AgCl és Hg/Hg₂Cl₂ elektródok használatosak.

3.2.1. Felépítésük

Szakirodalomból példának véve az Ag/AgCl elektróddal szemléltetném a felépítését [20]. Az elektródban egy fém ezüst szál található, amit ezüst-klorid von be, és telített klorid-ion oldatba merül. Ilyen lehet például ismert koncentrációjú KCl-oldat, és ez addig telített az AgCl-ra, míg az elektródon szilárd ezüst-klorid fellelhető.

Általános felépítése ábrázolva : Ag(s) | AgCl(s) | Cl⁻(aq)

A benne lévő csapadék anionjára nézve reverzibilis elektródként működik. Vagyis az elektrolit oldatban állandó értékű ionkoncentráció következménye, hogy az elekt-

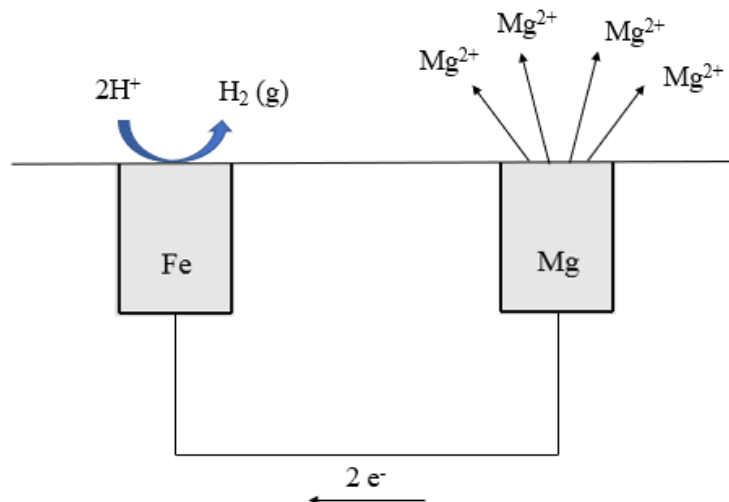
ród potenciálja is állandó értéket mutat. Így tehát, ha egy rendszer koncentrációváltozását kívánjuk nyomon követni, akkor a referencia elektródot egy mérőelektróddal kapcsoljuk össze, és a két elektród közötti potenciálkülönbség a mérőelektród potenciál változását fogja mutatni.

3.3. Galvanikus korrózió

Általánosságban elmondható, hogy a galvanikus korrózió olyan elektrokémiai folyamat, melyben az egyik fém korrodálódik, amikor ugyanazon elektrolit oldatban a másikkal elektromosan kapcsolva van. A különböző fémek vagy ötvözetek eltérő elektród potenciállal rendelkeznek, és amikor ugyanazon elektrolitba közvetlen kapcsolatba kerülnek, a reaktívabb fém anódként, a kevésbé reaktívabb katódként viselkedik. Az ok, ami miatt az anódos fém gyorsabban korrodálódik, mint általában, az elektród potenciál különbség a két elektród közt lejátszódó reakcióban. Ez a hajtóereje a gyorsított támadásnak az anód fémre, ami emiatt az elektrolitba oldódik és a katódon a korrózió mondhatni gátolva van. Az elektrolit jelenléte esszenciális a galvanikus korrózió kialakulásához, mivel ionos migrációt segítik elő. Az ionok pedig e során megakadályozzák a töltés felgyülemleést, ami a reakciót megállítaná [21].

Előzőleg már említett közlemények alapján, elmondható, hogy vizes oldatban a fémek korróziója egy elektrokémiai folyamat, mely során az anódos fém oxidálódik, a katódos fém redukálódik [5]. A fémes fázisban áramló elektronok nem mutatnak jelentős mértékű potenciálkülönbséget, a fém magas vezetőképessége miatt. Illetve, bármely elektrokémiai reakcióban, a legnegatívabb vagy aktív félcella általában oxidálódik, és a legpozitívabb vagy nemes félcella pedig általában redukálódik. A szabály szerint a hidrogénnél negatívabb potenciálú fémek korrodálódnak savakban. Minél nemesebb a fém, a tendencia, hogy korrodálódjon oxidáló reagensektől csökken. A redox sor tetején lévő fémek, pl. platina, arany rendkívül inertek, így csak nagyon erőteljes oxidáló ágensekkel korrodálódnak. Korrózió nem megy végbe, ha csak a reakció spontán iránya nem jelzi a fém oxidációját.

Sok előnyös tulajdonságaik ellenére, a fémek és ötvözeik spontán korrózión mehetnek keresztül bizonyos körülmények közt, főleg igaz ez vizes környezetben [22]. Példának véve egy vas-magnézium galvánpáron ismertetném a folyamatot. A magnézium helyzete a galván reakcióban lehetővé tette, hogy feláldozható anódként védelmet nyújtson más fémeknek, védőréteggént, vagy közvetlen galván kapcsolatként. Az oldódás az anódként viselkedő magnézium oxidációjának eredményeként jön létre, ahol a folyamatot a katód környezetében végbemenő redukció tartja fenn. A vas korróziója megáll, míg a magnézium oldódik, ezzel lokális változásokat idéz elő a folyadék fázisban, az ion és molekuláris koncentrációkban. Mg^{2+} - ionokat produ-



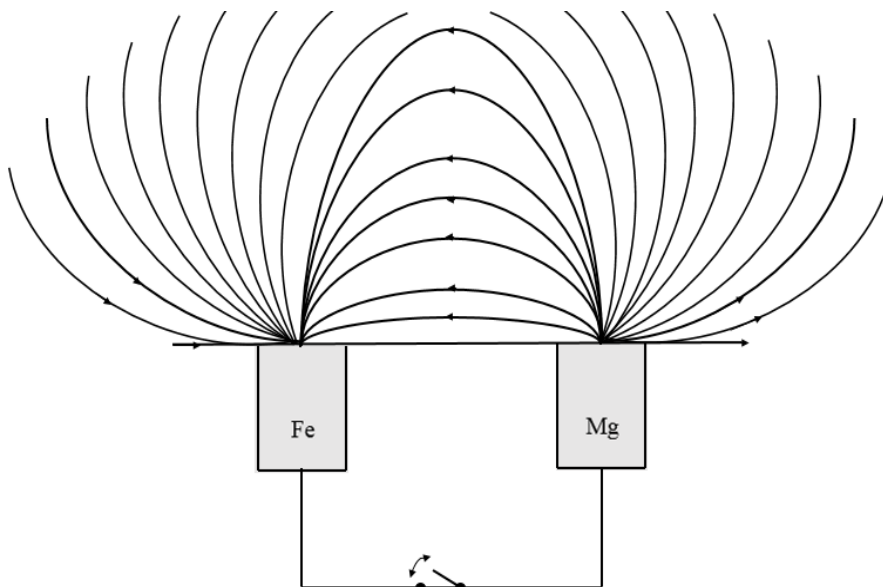
3.3. ábra. A galvanikus korrózió és az áldozati anód jelenségének szemléltetése a példa alapján.

kál az anódos oldalon, miközben két elektront lead a katódos oldalon lévő vasnak. A katódos oldalon pedig oxigén vagy hidrogén-ion elnyelés történik, a magnézium által leadott két elektron igénybevételével. Ezek helyi pH változásokat idéznek elő, ami egyébként a korrodáló rendszerek egyik fontos ismertetőjegye. Ezen okból kifolyólag tanulmányozható a rendszer amperimetriásan és potenciometriásan, utóbbinál szelektíven érzékeny mikroelektrodokkal.

Diplomamunkám szempontjából fontos megemlítenem a korróziós reakciók során kialakuló elektromos mezőt is [23]. Az előzőleg példaként felvázolt galvánpáron ismertetve, egy erős elektromos mező alakul ki köztük, mely a két eltérő fém potenciálkülönbsége eredményeképp jön létre. Ez a felület és a galvánpár közt oszlik el és közvetlen hatással van a mérőelektród potenciáljára is. Tehát a mért potenciál ennek kettőnek az összege. Némely esetben az elsődleges ion aktivitásának potenciálkülönbségét is meghaladhatja egy erősebb elektromos mező potenciálkülönbsége. Emiatt nem kívánt módon zavarhatja a detektált jelet és alá- vagy túlbecsülhetjük az elsődleges ion aktivitását. Viszont, ha az elektrodok helye közti potenciálkülönbséget hozzáadjuk az elektrod hegyénél mért elsődleges ion aktivitásához, a következő egyenletet kapjuk:

$$\Delta E = E_M - E_R(\Phi_M - \Phi_R) \quad (3.3)$$

ahol ΔE a mért potenciál különbség, E_R a referencia elektród potenciálja, Φ_R és



3.4. ábra. Az eltérő fémek felszíne között kialakuló elektromos mező sematikus szemléltetése.

Φ_M a helyi potenciáljai az elektromos mezőnek.

Kísérleti bizonyítások alapján ez az effektus csökkenthető. Egyik megoldás a problémára, hogy ha a referencia- és mérőelektrodot közel helyezzük egymáshoz. Így az elektromos mező, ami a két komponens által érzékelhető, egyenértékű, tehát kioltják egymást. Másik megoldásként elektromos késleltetőt alkalmazhatnánk kapcsolóként a galvánpár közt. Ezt alkalmazva szétkapcsoljuk őket egy nagyon rövid időre, amíg a mérést végezzük.

$$\nabla E = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

lásd 3.2. egyenlet.

4. fejezet

Módszerek

Ezen fejezetben az általam felhasznált anyagokról, eszközökről és alkalmazott módszerekről számolnék be röviden. Törekedve a tömörségre, ahol a módszer rutinszerű, hivatkozom a megfelelő közleményt.

4.1. Mikroelektródok készítése

Laboratóriumi munkám alatt kétféle elektródot használtam. A mérőelektródokat ezek közül saját kezűleg készítettem el a laboratóriumban rendelkezésre álló eszközök és anyagok felhasználásával. Kiindulásként egy 10 cm hosszúságú, 2 mm külső, 1 mm belső átmérőjű, húzott végű boroszilikát kapillárist használtam (Kwic-Fil^TM, World Precision Instruments, Inc., Sarasota, Florida 34240, Amerikai Egyesült Államok). Ezt a kapillárist egy e célból kialakított húzókészülékbe (Sutter Instrument Company, Model P-30, Novato, CA 94949, Amerikai Egyesült Államok) helyeztem, amibe egy kanthalszál (kanthal: alumínium, króm és vas ötvözet) felhevítette és a kapillárist a két végénél fogva egy elektromágnes segítségével széthúzta. A végeredményképp kapott kapilláris nyújtott kúp geometriájú csúccsal rendelkezett, vége pár mikrométer átmérőjű volt. Pontos információm nincs róla, mivel a mérésben nem bírt jelentőséggel, de optikai fénymikroszkóp (Optech LFZ, s/n 220058, Exacta-Optech GmbH, München, Németország) alatt megállapítottam a fentebb említettet, mikor a szabad szemmel nem látható hibák esetlegességét kizártam. Ezután egy ≈ 3 cm hosszúságú, pontosan $d=50\mu$ átmérőjű ezüstszálat (Ermine Business Park, Huntingdon, England PE29 6WR) helyeztem el a mikroelektródba, majd töltőoldatként 0,1 M-os KCl-oldatot (Sigma-Aldrich Corp.) használtam. Feltöltése során egy főzőpohárba öntöttem a KCl-oldatot és ebbe állítottam a mikroelektródot. Néhány óra elteltével a kapilláris hatásnak köszönhetően beszivárgott az oldat és elkészült a mikrométerű referencia elektród.

4.2. Céltárgyak

Laboratóriumi munkám során kétféle céltárgyat alkalmaztam: egy állandó rendszerű grafit céltárgyat és egy vas-cink galvánpárt. Ez utóbbi a galvanikus korrózió jellemzésére tökéletesen megfelelő volt. Mindkét céltárgy epoxi gyantába volt öntve, így a grafit és fémminta egy meghatározott része érintkezett az oldattal. Az epoxi gyanta alsó részén rézdrótok által volt megoldva az elektromos elvezetés. Minden mérés előtt és után, a céltárgyak felületét políroztam, csiszolópapír segítségével. Ezután, hogy a cellát létrehozzam és oldatot öntsek a felületére a mintának, hézagmentesen körbetekertem átlátszó ragasztószalaggal, úgy hogy körülbelül fél centiméterrel magasabban legyen a céltárgy felületétől. Szintezetségét is be kellett állítanom a céltárgyak felszínének minden mérés előtt, ehhez egy buborékos vízszintezőt használtam. Így a pásztázás síkja párhuzamos volt a céltárgy X-Y síkjával.

4.3. Mikroszkóp és a mérőprogram

A mérésekhez egy, a tanszéken a közelmúltban épített pásztázó elektrokémiai mikroszkópot használtam. Kétféle pásztázási algoritmust használtam, horizontális, a minta felületének síkjával párhuzamos 2D pásztázást, és a minta felületének síkjára merőleges 2D pásztázást. Az X és Y irányú lépésköz $100\text{ }\mu\text{m}$ volt minden esetben. A teljes pásztázott terület a mintától függött, melyről a mérési eredmények ismertetése során írok részletesen. A mikroelektród mozgatási sebessége két szomszédos mérési pont között $1000\text{ }\mu\text{m/s}$ volt. Minden egyes mérés előtt 0.2 s várakozási időt adtam meg, hogy a mozgást követően egy közel egyensúlyi, stabil potenciál érték kialakulhasson.

Mivel az elektromos mező Z irány komponenséhez vertikális potenciálkülönbség mérésekre van szükség, a horizontális pásztázásokat kétszer végeztem el, bizonyos Z irány eltolással, melyet az egyes mérések bemutatásánál adok meg.

A mérések előtt a Z referencia koordinátát a következő módon állítottam be. A potenciometriás méréseknél ismeretes, hogy a Z koordináta beállítása nehézségekbe ütközik. Ezt a következőképp oldottam meg: miután elhelyeztem a mikroméretű referencia elektródot a mikroszkóp foglalatába, elkezdtem közelíteni az adott céltárgy felületéhez, annak a galvánpár közötti középpontja felé. Mikor szemmel láthatólag közel volt a felülethez, kis mértékben közelítettem, majd mozgattam minimálisan az elektródot, hogy a felülettel együtt mozog-e. Ha nem még közelítettem, hogy ütközésig érjen hozzá. Amikor ezt elértem, $0\text{ }\mu\text{m}$ tekintettem ezt, és innentől számítva adtam meg a programnak, hogy hány mikrométerrel a céltárgy felett mozogjon Z irányban. Így, mint említettem korábban, a pásztázási terület

középpontjában volt az elektród. Viszont a program meanderezve haladt, jobbról balra, majd ugrott egyet a következő pásztázási vonal jobb oldalára újra. Emiatt a teljes pásztázási terület $\frac{1}{2}$ értékével léptem, tehát $X/2$ és $Y/2$ értékkel, hogy eljussak a mérés kezdőpontjába.

4.4. Mérések kiértékelése

A mérések eredményeképp kapott potenciáltérképeket először deriválnom kellett, hely szerint. Az adat kiterjesztésű adatfájlokat egyenként importáltam a Qti Plot nevű programba, egy táblázatba, ami X-Y-E oszlopokból állt. X és Y oszlopok tartalmazták a mérések lépéseit, E pedig a mért potenciálérték. Ezután a potenciálértékek oszlopát mátrixszá alakítottam, a méréseknek megfelelő oszlop és sor számúra. Grafit minta esetében a vertikálisnál 51 oszlopos 11 soros, horizontális mérésnél két darab 41 oszlopos és 31 soros mátrixot kaptam. A vas-cink céltárgynál vertikális mérésnél 31 oszlopos és 11 soros az anód és katód esetén is, horizontálisan pedig két-két darab az anód és katód oldaláról, amik 31 oszlopot és 21 sort tartalmaztak.

Az így kapott mátrixokat Excelbe importáltam és X-Y irányba kiszámoltam a cellák közti különbséget. Vagyis a táblázat egy adott potenciálértéke alatti és feletti, illetve két oldali értékek különbségét. X komponens esetén két 0 értékeket tartalmazó oszlopot, Y komponens esetén pedig két 0 értékeket tartalmazó sort kellett beszúrnom, hogy megtartsam az eredeti mátrix paramétereit. Ezt elvégeztem az összes horizontális és vertikális mérési eredményen. Így megkaptam az X és Y komponenseket, melyeket bevitettem mátrixként ismét a Qti Plot programba. Szükségem volt még egy Z komponensre is, ezt a horizontális adatokból számítottam ki Excelbe, méghozzá úgy, hogy a két mérés magassága szerinti köztes értéket számoltam ki. Példának véve a grafit céltárgyat, ahol a horizontális mérések 100 mikrométer és 300 mikrométer magasba készítettem. A keresett Z komponens tehát 200 mikrométer magasba volt, amit egyszerűen megkaptam úgy, hogy a 300 mikrométeres mátrix értékeiből kivontam a 100 mikrométeres értékeket. Az összes horizontális esetben így jártam el, majd ezen mátrixokat is importáltam a Qti Plot-ba mátrixként. Ily módon megkaptam az X-Y-Z komponensek mátrixát.

Következő lépésben a mátrixokat visszaalakítottam táblázatos formába, mely három oszlopos volt, az első kettő a mérés paramétereit, a harmadik pedig a számolt komponensek külön-külön táblázatban. Minden méréshez elkészítettem hasonló módon ezt a X-Y-Z komponens tartalmazó három táblázatot. Ezekből a táblázatokból pedig az X-Y-Z számolt komponenseket, vagyis a harmadik oszlopot importáltam az eredeti táblázatba, így kaptam összesen 6 oszlopot. Illetve a horizontális pásztázások esetén be kellett szúrnom még egy hetedik oszlopot, ami csupa 0 értékeket

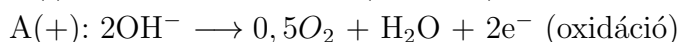
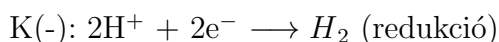
tartalmazott. Ez a Gnuplot-al való ábrázolásomhoz volt szükséges.

5. fejezet

Eredmények

5.1. Grafit-modell

Mint korábban említettem már, a pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában általában egy céltárgy felszínét vizsgáljuk vagy az azon lejátszódó folyamatról szeretnénk információhoz jutni. Először egy jól ismert rendszert vizsgáltam meg, az előzőekben részletesebben jellemzett epoxi gyantába fogott grafit elektródpárt. A céltárgyat 2000 mV-al polarizáltam, katódosan és anódosan egymáshoz képest. A feltérképezett katód környezetében hidrogénion redukciójára vagyis lokális pH növekedésre, az anódos oldalon pedig oxigén gáz fejlődésre számíthatunk, a következő egyenletek szerint:

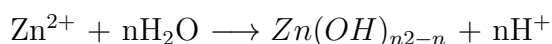
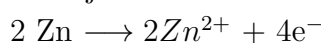


A mikrométerű referenciaelektróddal készített pásztázások horizontális potenciáltérképeit a x ábrán, a vertikálisat pedig az x ábrán láthatjuk. Az elvárásnak megfelelő eredményeket kaptam, hiszen mind a vertikális mind pedig a horizontális képeken, -5 mV eltéréssel, azonos potenciáltartományba esnek a mérések eredményei. Továbbá jól látható, hogy az elektródpár tagjai a polarizáció hatására katódként (-295 mV körüli átlagérték) és anódként (-265 mV körüli átlagérték) viselkedtek, ahogy azt elvártuk. Így az eredményekből látható, hogy a tanulmányozott rendszer ténylegesen állandó, jól jellemezhető és a módszer, amit használtam alkalmazható a potenciáltérképezésre.

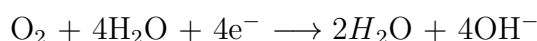
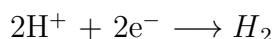
5.2. Vas-cink galvánpár korrózió vizsgálata

Az előző alfejezetben bemutatott grafit céltárgy után egy vas-cink galvánpárból készült céltárgyat tanulmányoztam, melyet a Módszerek fejezetben jellemeztem részletesebben. Ez egy sokszor vizsgált és előforduló rendszer, mivel a vas ötvöze-

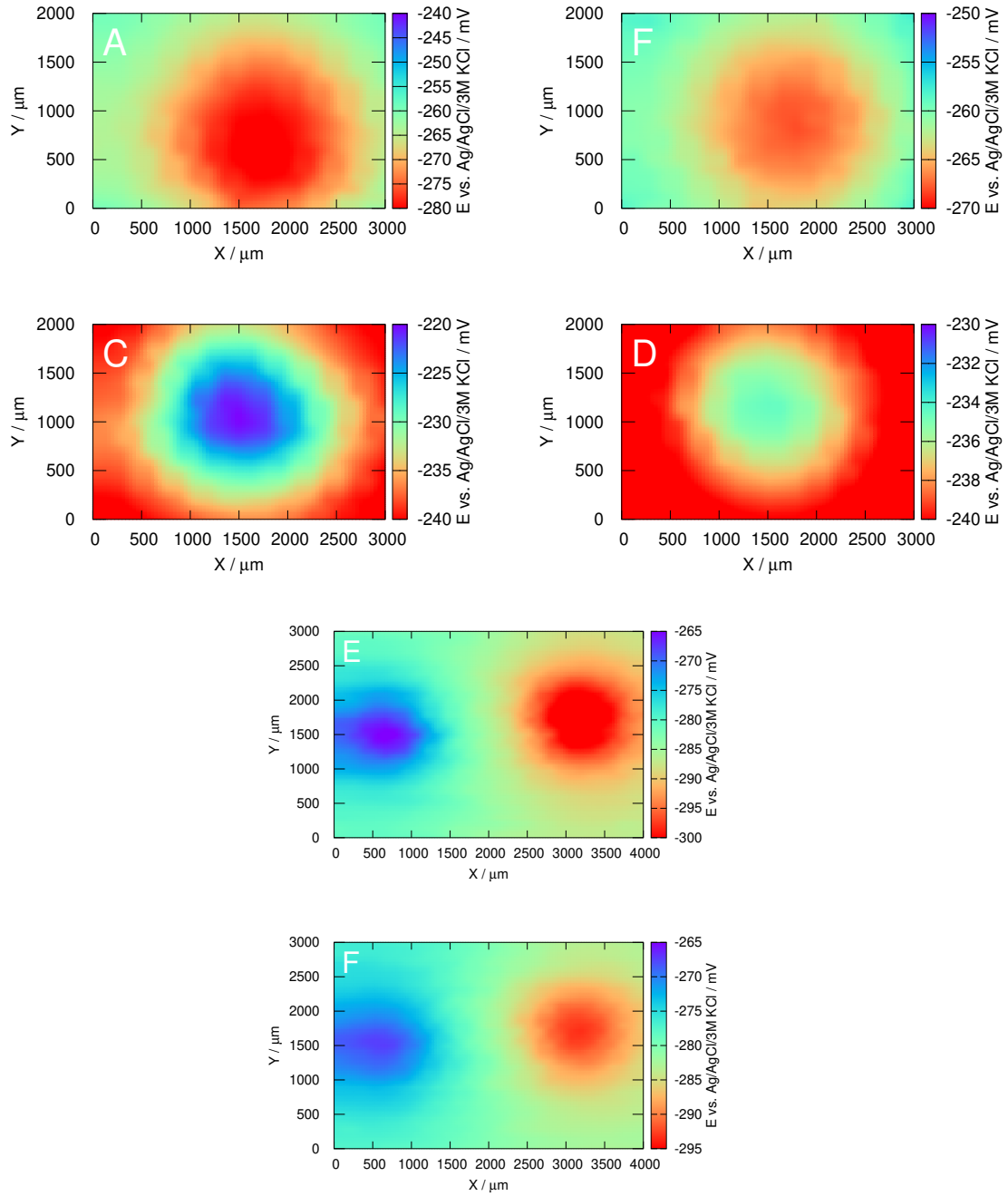
it, illetve magát a vasat is, számos esetben vonjuk be a jobb korrózióállóság miatt cinkréteggel. Ezt a technikát a hétköznapi életben horganyzásnak hívjuk, ezzel a módszerrel jelentős mértékben csökkenthető a védett fém korróziója. Ez annak tulajdonítható, hogy a cink tölti be az Irodalom fejezetben említett áldozati anód szerepét a galvanikus kapcsolat során, mivel az egyik legaktívabb fémek közé sorolható. Tehát a cink oxidálódik a védett fém, vagyis a vas helyett. Ezzel egyidőben a vason redukció zajlik, viszont vaskioldódás nélkül. Ennek a folyamatnak is a lényege a hidrogénion redukció, így ahogy az előző alfejezetben jellemzett grafit katód esetén is, lokális pH növekedésre számíthatunk jelen esetben is. A cink anódon a következő reakciók játszódnak le:



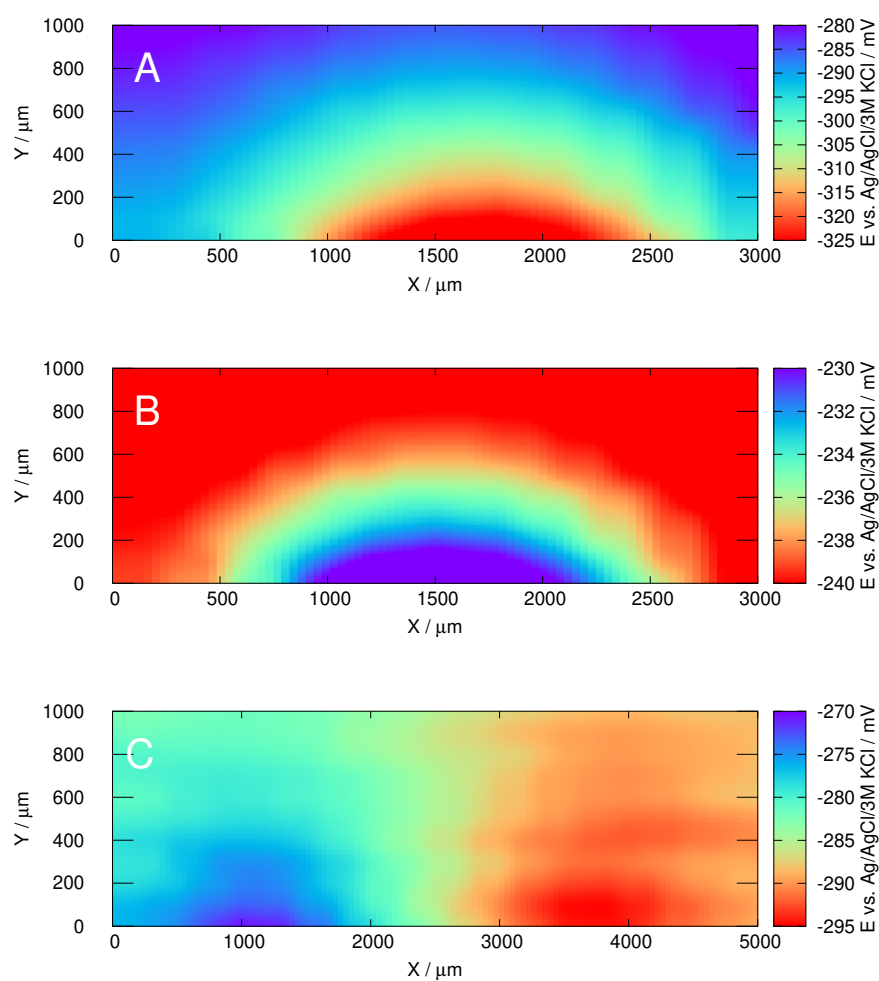
A vas katódon pedig a következő reakciók mennek végbe:



A vizsgálatok potenciáltérképei az x ábrán láthatóak. Ebben az esetben külön pásztáztam, a katód és anód felületét a grafittal ellentétben. A felület homogén, vagyis a vas egész felülete katódként viselkedett a cellában a mérés alatt, ezzel alátámasztva, hogy a cinkelektrod működött csak anódként. Ezt bizonyítja az eltérő mért potenciálértékek is, vagyis anódra jellemzően nagyobb, a cinknél -230 mV, körüli érték, és a vas esetében kisebb, -275 mV körüli érték, hasonlóan a grafit modell elvéhez. Illetve leolvasható, hogy a potenciáltartomány értékei a 3-3 pásztázásnak körülbelül azonos minimum és maximum értéket követnek itt is. A vas vertikális potenciálképénél (5.2 ábra A) látható egy szélesebb tartomány, mint a horizontális képeknél. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a grafitól eltérően, ez a korróziós folyamat időben változó. A vertikális pásztázása és a horizontálisak között több idő telhetett el, ami során a reakció előre haladt már, így kaptam az eltérő értékeket a tartományra. Ha szétkapcsolnánk a cellát, a vas felületén lokális anód és katód alakulna ki, vagyis elvesztené a cink anódos védelmét. Láthatóvá válnának a felületen sárgás-barnás elszíneződések, vagyis a rozsdásodás folyamata beindulna. Ezen részek anódként viselkednek, nem tudnánk itt katódos aktivitást kimutatni.



5.1. ábra. Az említett céltárgyakról készült horizontális potenciáltérképek: A és B a vas katód 100 μm és 500 μm magasságban, C és D a cink anód 100 μm és 500 μm magasságban és E és F a grafit katódja és anódja 100 μm és 300 μm magasságban mérve



5.2. ábra. Az említett cáltárgyakról készült vertikális potenciáltérképek: A a vas katód, B a cink anód és C a grafit katódja és anódja

6. fejezet

Összefoglalás és következtetések

összefoglalás

Irodalomjegyzék

- [1] B. R. Masters, „History of the optical microscope in cell biology and medicine,” *eLS*, 2008.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, „Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, „Atomic force microscope,” *Physical review letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [4] S. M. Salapaka and M. V. Salapaka, „Scanning probe microscopy,” *IEEE Control Systems Magazine*, vol. 28, no. 2, pp. 65–83, 2008.
- [5] H. Isaacs and B. Vyas, „Scanning reference electrode techniques in localized corrosion,” in *Electrochemical corrosion testing*, ASTM International, 1981.
- [6] F. Maile, T. Schauer, and C. Eisenbach, „Evaluation of the delamination of coatings with scanning reference electrode technique,” *Progress in organic coatings*, vol. 38, no. 2, pp. 117–120, 2000.
- [7] N. Cui, H. Ma, J. Luo, and S. Chiovelli, „Use of scanning reference electrode technique for characterizing pitting and general corrosion of carbon steel in neutral media,” *Electrochemistry communications*, vol. 3, no. 12, pp. 716–721, 2001.
- [8] L. F. Jaffe and R. Nuccitelli, „An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents,” *The Journal of cell biology*, vol. 63, no. 2, pp. 614–628, 1974.
- [9] H. Isaacs, „Initiation of stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in dilute thiosulfate solution,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no. 9, p. 2180, 1988.
- [10] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, „Scanning electrochemical microscopy. introduction and principles,” *Analytical Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 132–138, 1989.

- [11] A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, and D. O. Wipf, „Scanning electrochemical microscopy-a new technique for the characterization and modification of surfaces,” *Accounts of chemical research*, vol. 23, no. 11, pp. 357–363, 1990.
- [12] R. C. Engstrom and C. M. Pharr, „Scanning electrochemical microscopy,” *Analytical Chemistry*, vol. 61, no. 19, pp. 1099A–1104A, 1989.
- [13] B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, D. T. Pierce, A. J. Bard, G. Nagy, and K. Toth, „Scanning electrochemical microscopy. 19. ion-selective potentiometric microscopy,” *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 9, pp. 1213–1224, 1993.
- [14] R. M. Souto, J. Izquierdo Pérez, L. Nagy, Á. Varga, J. J. Santana, G. Nagy, *et al.*, „Spatially resolved measurement of electrochemical activity and ph distributions in corrosion processes by scanning electrochemical microscopy using antimony microelectrode tips,” 2011.
- [15] R. M. Souto, A. Kiss, J. Izquierdo, L. Nagy, I. Bitter, and G. Nagy, „Spatially-resolved imaging of concentration distributions on corroding magnesium-based materials exposed to aqueous environments by secm,” *Electrochemistry communications*, vol. 26, pp. 25–28, 2013.
- [16] E. Pungor, K. Tóth, and G. Nagy, „Ion-selective electrodes,” *Microchimica Acta*, vol. 69, no. 5, pp. 531–545, 1978.
- [17] A. Kiss and G. Nagy, „New secm scanning algorithms for improved potentiometric imaging of circularly symmetric targets,” *Electrochimica Acta*, vol. 119, pp. 169–174, 2014.
- [18] B. Kálmán and D. András, *Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres elemzés*. Alliter Kiadói és oktatásfejlesztő Alapítvány, 2002.
- [19] J. B. Allen and R. F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2001.
- [20] G. J. Janz and D. J. Ives, „Silver, silver chloride electrodes,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 148, no. 1, pp. 210–221, 1968.
- [21] M. G. Fontana, N. D. Greene, *et al.*, *Corrosion engineering*. McGraw-hill, 2018.
- [22] J. Izquierdo, L. Nagy, I. Bitter, R. M. Souto, and G. Nagy, „Potentiometric scanning electrochemical microscopy for the local characterization of the electrochemical behaviour of magnesium-based materials,” *Electrochimica acta*, vol. 87, pp. 283–293, 2013.

- [23] A. Kiss, D. Filotás, R. M. Souto, and G. Nagy, „The effect of electric field on potentiometric scanning electrochemical microscopic imaging,” *Electrochemistry Communications*, vol. 77, pp. 138–141, 2017.