

Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkópiás (PEKM) módszer fejlesztése és alkalmazása korróziós folyamatok tanulmányozására

MEISZTERICS Zoltán^a, KISS András^{b,c}, FILOTÁS Dániel^{b,c}, ASSERGHINE Abdelilah^{b,c},
NAGY Livia^{b,c} és NAGY Géza^{b,c,*}

^a Pécsi Tudományegyetem, Műszaki és Informatikai Kar, Gépészmérnöki Tanszék,
Boszorkány utca 2., 7625 Pécs, Magyarország

^b Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék,
Ifjúság utca 6., 7624 Pécs, Magyarország

^c Szentágotthai János Kutató Centrum, Ifjúság u. 20, 7624 Pécs, Magyarország

1. Bevezetés

Amint az ismeretes, a mérőcsúcs mikroszkópiás technikák új módszert alkalmaznak a mikroszkópiás képalkotáshoz. Úgy járnak el, hogy alkalmas, ultra mikro méretű mérőcsúcsot, adott adatgyűjtési utat követve a vizsgálandó területen végigvisznek, pásztáznak. Közben adott periodicitással mérik az illető helyen észlelhető jelet és azt az illető hely koordináta adataival együtt tárolják. A pásztázást, mérést, az adatok tárolását számítógép irányítja, illetőleg végzi. Az adatmezőből a számítógép adott kezelési program szerint képezi a mikroszkópiás képet. A legismertebb mérőcsúcs mikroszkópiás módszerek, a pásztázó alagút mikroszkópia és az atomerő mikroszkópia. A PEKM különlegessége, hogy mikro-méretű elektrokémiai mérőcsúcsot használ. Ennek megfelelően a kapott mikroszkópiás kép az illető helyen jelentkező kémiai sajátosságokról ad nagy felbontással információt. Így képek nyerhetők adott anyagfélések koncentráció profiljáról, határfelületek katalitikus aktivitásáról, sajátosságairól, adott helyen keletkező anyagok képződési sebességéről, stb.

Napjainkban a pásztázó elektrokémiai mikroszkópok az elektrokémiai mérés technika csúcsműszerei. Számos változatuk szerepelhet be a kereskedelemben. A hazai kutatók a PEKM-műszer építése területén jelentős tapasztalatokkal rendelkeznek. A PEKM-módszerrel végzett mérések túlnyomó számában amperometriás mérés technikával történik az adatgyűjtés. A PTE-n dolgozó csoport a potenciometriás, ion-szelektív mikroelektrodos módszerek fejlesztésében különösen fontos eredményeket ért el.

2. A Pécsi Tudományegyetemen épített pásztázó elektrokémiai mikroszkóp

A közelmúltban a tanszékünk elektrokémiai kutatócsoportja egy új pásztázó elektrokémiai mikroszkópot épített. A mikroszkóp mozgatóegysége Eppendorf MIM4 lineáris mikro-manipulátorból áll, mely egy HeKA (Harvard Bioscience, Inc.) patch-clamp mozgatóegységek-

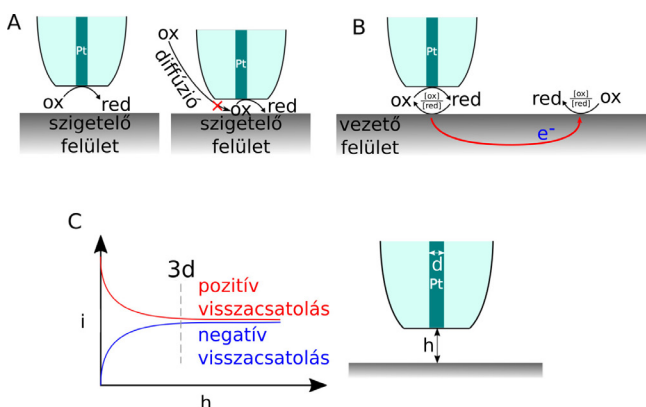
hez használt meghajtó és vezérlőegységhez csatlakozik. Mérőegységként egy négycsatornás eDAQ EPU műszer szolgál (eDAQ Pty Ltd Ausztrália), melyet lehet használni potenciometriás, amperometriás, konduktometriás és hőmérsékletmérő üzemmódban. A készülék 10 nm elméleti felbontásra képes, mely bőven meghaladja a korróziós vizsgálatokban szükséges értéket. A legnagyobb mozgási sebesség 7500 $\mu\text{m/s}$, ez az érték jóval meghaladja a kereskedelemben kapható készülékekét. A vezérlőprogram házilag készült, és nagymértékben támaszkodik a GNU/Linux operációs rendszerek adta lehetőségekre, nevezetesen a rendelkezésre álló GNU programokra, mely lehetővé tette, hogy minimális terjedelmű mozgató és mérőprogram írásával működtethető legyen a készülék. Az épített műszer előnye, hogy könnyen változtatható a mérőprogram házilag, hiszen minden elemét a tanszéken állítottuk össze. Ez lehetőséget teremt a mérő programnak, a szerkezetnek a feladat igénye szerinti változtatására. Lehetővé tette olyan mérések elvégzését, melyeket más műszerrel nem sikerült megvalósítani.¹ Az akkor még építés alatt álló műszert 2018 óta több BSc és MSc hallgató használta szakdolgozata és diplomamunkája készítéséhez.

3. Potenciometriás PEKM-kutatások a Pécsi Tudományegyetemen

A PTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék elektrokémiai kutatócsoportja elsősorban potenciometriás mérésekkel foglalkozik. A mérés technika használata pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában sokkal körülményesebb, mint az amperometriás mérés technika. Tanszékünkön már a 90-es évek közepe óta folynak ilyen irányú kutatások és kutatási együttműködések elsősorban finn és spanyol kutatócsoportokkal, melyeknek köszönhetően számos, a mérés technikával kapcsolatos nehézséget sikerült legyőzni. Ezek a nehézségek elsősorban a potenciometriás mikroelektrodok törékenységevel és nagy ellenállásával kapcsolatosak. Mindkét problémára dolgoztunk ki megoldásokat. A törékenység azért okoz problémát, mert a mérőcsúcs a vizsgált felületől gyakran csak néhány tíz mikrométerre lévő síkon

* Tel.: +36 72 503 600 / 24681; e-mail: g-nagy@gamma.ttk.pte.hu

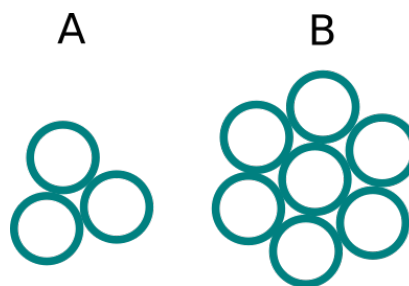
mozog, és könnyen eltörhet a felületi egyenlenségekbe ütközve. Innen ered a potenciometriás elektródok „kamikáze elektród” csúfneve. Ezen kívül sokáig nem volt módszer a potenciometriás mérőcsúcsok a felülettől mért távolságának beállítására. Erre a kutatócsoportunk azt a megoldást találta ki, hogy kombinálunk egy potenciometriás és egy amperometriás mérőcsúcsot. Az amperometriás mérőcsúcs felülettől vett távolsága ugyanis könnyen mérhető a visszacsatolás jelenségének köszönhetően (1. ábra). Az 1. ábrán, (A) szigetelő felület felett negatív visszacsatolás észlelhető a felülethez közeledve. Az elektród árnyékoló hatásának következtében az amperometriás mérőcsúcson lejátszódó reakció lelassul, mivel a reaktáns diffúziója gátolt. (B) Pozitív visszacsatolás észlelhető vezető felületek felett. A felülethez közeledve egyre rövidebb a pozitív visszacsatolási kör, ezért egyre nagyobb áram mérhető. A jelenség magyarázata, hogy a reakció terméke visszaalakulhat reaktánssá bármely olyan helyen, amivel a kérdéses vezető tulajdonságú felület elektromos kapcsolatban van. (C) A kétféle visszacsatolás i - h diagramja, ahol i a mért áram, h pedig a vizsgált felület és a mikroelektród véglapja közötti távolság.



1. ábra. A visszacsatolás jelensége pásztázó elektrokémiai mikroszkópos technikában.

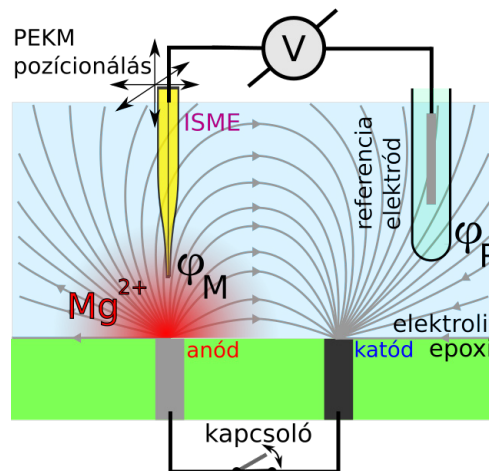
Vezető felület felett növekszik, szigetelő felület felett csökken az áram a tömbfázisú áramhoz képest a felülethez történő közeledés során. A változás akkor észlelhető, mikor az elektród közelítő mozgás közben $3d$ távolságon belül kerül a felülettől, ahol d az elektród elektrokémiai aktív részének átmérője. Ezt a technikát használta kutatócsoportunk több közleményben is.² A kombinált amperometriás/potenciometriás mérőcsúcs más előnyökkel is rendelkezik, például lehetővé teszi a két méréstechnika szimultán módon való használatát. Egyszerre térképezhető fel egy korróziós folyamat során például a pH változás és az oxigénkoncentráció térbeli változása. Általában 3 vagy 7 elektródot kombinálunk, mert 3 vagy 7 kör keresztmetszetű boroszilikát kapilláris helyezhető egymás mellé úgy, hogy egymáshoz könnyen rögzíthetők legyenek (2. ábra).

Egy másik kutatási irány az elektromos mező hatásának vizsgálata a pásztázó elektrokémiai mikroszkópos mérésekben.



2. ábra. Többcsatornás elektródok leggyakoribb konfigurációi. (A) háromcsövű, mely leggyakrabban referenciaelektródok és két ionszelektív elektródot tartalmaz, melyek közül az egyik gyakran a pH mérésére alkalmas antimon elektród. (B) Hétcsövű elektródokkal egyszerre mérhető hatféle ion aktivitása egy központi referenciaelektródhoz képest, mely a háromcsövű elektródhoz hasonlóan kiküszöbölő az elektromos mező okozta, sokszor jelentős torzító hatást.

Régóta ismeretes, hogy egy elektromos mezőbe helyezett vezető test „felveszi” a helyének megfelelő potenciált. Ez a potenciometriás mikroelektródok esetében is így van, hiszen ezek passzív mérőcsúcsok, nem polarizáljuk őket a mérés során, a potenciáljukat az adott mikrokörnyezetnek megfelelő kémiai és fizikai paraméterek határozzák meg. A kémiai mikrokörnyezet hatása régóta ismert és kutatócsoportunk is számos közleményt jelentetett meg ezzel kapcsolatban. Egy viszonylag új felismerés, hogy a fizikai paraméterek is befolyásolják a mért potenciált, elsősorban az elektromos mező lokális értéke (3. ábra).



3. ábra. Az elektromos mező hatása a potenciometriás mérőcsúcs potenciáljára. A mért potenciált nemcsak az elsődleges és zavaró ionok által meghatározott és a Nikolszkij-egyenletben leírt módon kialakuló potenciál adja, hanem hozzáadódik az elektromos mező helyi potenciálja is, ami pusztán egy fizikai mennyiség (ϕ_M).

A jelenség magyarázatáról megjelent közleményünk óta több kutatócsoport is ezt figyelembe véve végzi potenciometriás méréseit, így mondhatjuk, hogy viszonylag nagy hatású közleményről van szó.³ További ezzel kapcsolatos közleményeink elsősorban a probléma kiküszöbölésével foglalkoznak. Erős elektromos mező esetén ugyanis a mért potenciál akár 1 Volttal is nagyobb lehet a Nernsti potenciálhoz képest, melyet a meghatározni kívánt aktivitás logaritmus határoz meg. Egyértékű kation esetén (például

hidrogénion) ez húszszoros észlelt aktivitást jelent a valóshoz képest. Egyes esetekben 10^4 M-os aktivitást is lehet mérni, ami természetesen nem valós, viszont könnyen magyarázható az elektromos mező hatásával. A zavarás kiküszöbölhető az indikátor és referencia elektródokat együttesen alkalmazó mérőcsúcs alkalmazásával.⁴ Így a két elektród közötti távolság minimális, és ezen a távolságon nincs jelentős potenciálváltozás. A kémiai információ viszont ugyanúgy mérhető, mint különálló elektródok használata esetén. Kutatócsoportunk az elmúlt néhány évben végzett a potenciometriás mérőcsúcsot használó pásztázó elektrokémiai mikroszkópos mérések gyorsítását célzó kutatásokat is. Ismeretes ugyanis, hogy a pásztázás során minden mérési ponton várni kell az egyensúlyi potenciál kialakulására, ami nem pillanatszerű. Ez a mérési pontok számától függően olyan hosszú méréseket eredményezhet, hogy a vizsgált rendszer a mérés alatt jelentősen változik. Viszont bizonyos rendszerek, például korróziós rendszerek vizsgálata gyors pásztázást kíván, hiszen a korróziós reakciók általában gyorsak.

A potenciometriás cella időbeli választ leíró függvény jól ismert. Ez viszont torzítást fog okozni. Néhány könnyen mérhető paraméter birtokában megadható egy dekonvolúciós függvény. Ennek segítségével az egyensúlyi potenciál megjósolható a kép minden egyes mintavételi pontjára, és a torzítás drasztikusan csökkenthető.⁵⁻⁷

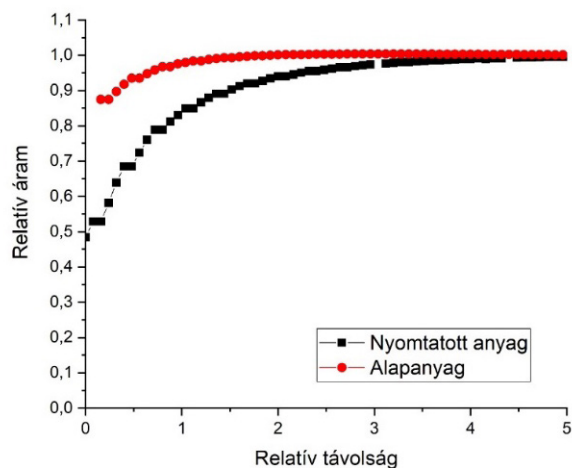
3.1. 3D-nyomatással készült fémötvözet tárgyak korróziós sajátságainak vizsgálata PEKM-módszerrel

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópos vizsgálatok tárgyát képező minták huzal adagolós technikájú 3D-s nyomatással készültek. Eddig alumínium, szénacél, korrózióálló acél és titán ötvözetekből nyomtattunk próbateszteket. A 3D-nyomatással készült fém tárgyak anyagának mikroszerkezete feltehetően eltér a hagyományos módszerekkel gyártottaktól azonos elemi összetétel esetén is. Ezért a 3D-nyomatott minták vizsgálata során nagy fontosságúak a korróziós sajátságok felderítésére végzett mérések. PEKM-technika adott lehetőséget a hagyományos módszerrel készített tömb fázis és a 3D-nyomatott fázis korróziós sajátságainak összehasonlítására.

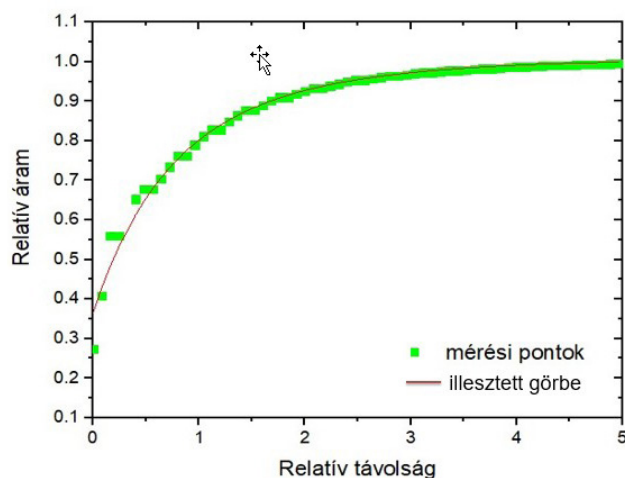
Egy széles körben alkalmazott korrózióálló alumínium ötvözet (AlMg_{4,5}Mn_{0,7}) nyomatásával kapcsolatban rendelkezünk a legtöbb tapasztalattal. A nyomatást mindig egy azonos minőségű 5 mm vastag lemezre végeztük. Így lehetőség adódott az alapanyag és a nyomtatott anyag egy mintán való összehasonlítására. A korróziós folyamat előrehaladását, illetve annak változását pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás és más, hagyományos elektrokémiai módszerekkel is tanulmányoztuk.¹

Az epoxi gyantába ágyazott fém minta felületek lokális aktivitásának vizsgálatára amperometriás közelítő görbét vettünk fel az alaplemez és a nyomtatott anyag fe-

lett 25 μm átmérőjű platina mikroelektróddal 0,1 mol/dm³ NaCl alapoldatban 2,5 mmol/dm³ koncentrációjú ferrocén metanol redox mediátor anyag jelenlétében 0,4 V munkaelektrod potenciál alkalmazásával. Mind a „tömbfázis”, mind a 3D-nyomatott fázis esetében negatív visszacsatolást tapasztaltunk, de a két anyag aktivitása között mérhető eltérés mutatkozott.¹



4. ábra. AlMg_{4,5}Mn_{0,7} ötvözet esetében az alapanyag és a 3D nyomtatott rész felett felvett normált közelítő görbék láthatók. Az alkalmazott háttér elektrolit 0,1 M NaCl vizes oldata volt, 2,5 mM FcMeOH mediátor tartalommal. A mérőcsúcs üvegbe ágyazott $\varnothing 25 \mu\text{m}$ Pt tárcsa elektród, ahol az elektród csúcsban az üveg és a platina átmérőjének hányadosa ($R_s=10$) volt. A közelítő görbék felvételekor a felülettől 200 μm távolságból 2 μm lépésközzel közelítettük az elektródot a felületig, a mérési pontokon $t=0,5$ s várakozási idő után mértük az áramot. A mérőcsúcs potenciálja 400 mV volt az Ag/AgCl/3 M KCl referencia elektródhoz képest. Vizszintes tengelyen az elektródcsúcs távolság és az elektród átmérő hányadosa, függőleges tengelyen pedig a mért áram és a tömbfázisban (a felülettől nagy távolságban) mért áram hányadosa szerepel.



5. ábra. A 3D-nyomatott anyagon mért normált közelítő görbe mérési pontjai és a pontokra illesztett elméleti görbe a k [cm/s] elsőrendű reakció sebességi koefficiens meghatározásához.

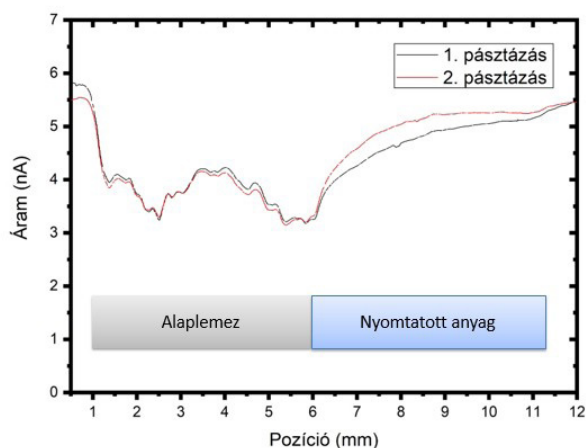
A közelítő görbére illesztett szimulációs görbék segítségével meg lehet határozni egy dimenzió nélküli paramétert (Λ), ami a vizsgált anyag reakciókinetikáját jellemzi, értékét pedig a következőképpen lehet számolni:⁷

$$\Lambda = k \cdot a / D$$

ahol - k [cm/s] elsőrendű reakció sebességi koefficiens
 - a [cm] az elektród sugara
 - D [cm²/s] az elektroaktív anyag diffúziós együtthatója

Az illesztés után az alapanyagon felvett görbére meghatározott $k=0,0016$ cm/s-nak, a nyomtatott anyagra pedig $k=0,00065$ cm/s-nak adódott.

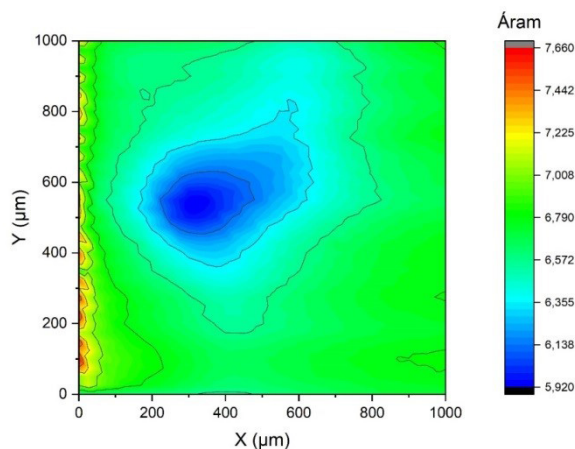
Vonalmenti pásztázással mértük a lokális oxigén koncentrációt a korróziós közegbe helyezett mintaanyag felületén 25 μm átmérőjű platina mikroelektróddal pásztázva, -0,6 V elektródpotenciál mellett. A mérés során az alapanyag felől indulva a nyomtatott rész felé mozogva a felület felett 20 μm magasságban regisztráltuk az oxigén koncentrációt jelző amperometriás áramot. Amint az a 6. ábrán látható, itt is jelentős különbség adódott a nyomtatott és az alaplemez anyaga felett detektált lokális oxigén koncentrációkban. A felületen lejátszódó reakció fogyasztja az oxigént. A hagyományos módon készült fém felület felett kisebb oxigén koncentrációt, azaz nagyobb sebességű oxigénfogyást eredményező folyamatot jelzett a PEKM-mérés.



6. ábra. Oxigénszint mérés vonalpásztázással az alaplemeztől indulva a nyomtatott rész felé 12 mm hosszon 50 μm lépésközzel, a felület felett 20 μm magasságban, a mérési pontokon $t=0,5$ s várakozási idő után történt az áram mérése, a két vonal pásztázását egymástól 1 μm távolságban végeztük. Az alkalmazott háttér elektrolit 0,1 M NaCl vizes oldata volt. A mérőcsúcs üvegbe ágyazott $\varnothing 25$ μm Pt tárcsa elektród, ahol az elektród csúcsban az üveg és a platina átmérőjének hányadosa ($R_s=10$) volt. A mérőcsúcs potenciálja -600 mV volt az Ag/AgCl/ 3 M KCl referencia elektródhoz képest.

Felületpásztázást is végeztünk a munkadarabok különböző részein. Az alapanyag nagyobb aktivitása ezzel a módszerrel is megfigyelhető volt. Az alapanyag bizonyos ré-

szein pontszerűen jelentkeztek ezek a területek. A 7. ábrán egy nagyobb méretű felület pásztázásából megfigyelt aktív pont környezetét (1 mm x 1 mm) vizsgáltuk meg 25 μm -es lépésközzel.



7. ábra. Alaplemezen végzett oxigénszint mérés felület pásztázással nyert képe a lépésköz 25-25 μm , a mérés egyéb körülményei a 6-os ábra felvételének körülményeivel azonosak voltak.

3.2. Magnézium ötvözetek korróziós sajátságainak vizsgálata PEKM-méréstechnika alkalmazásával

Mint az ismeretes, a különböző összetételű magnézium ötvözetek nem mérgező voltuknak és kedvező fajsúlyuknak, nagy szilárdságuknak köszönhetően széles körű ipari és gyógyászati alkalmazásra számíthatnak. Ugyanakkor hátrányos tulajdonságuk a vizes oldatokban jelentkező korróziós folyamatokkal szembeni gyenge ellenállásuk. A korróziós folyamatok lassítására szolgáló stratégia kidolgozásához szükséges a folyamat részlépéseinek megismerése. Ennek megfelelően intenzív kutatások folynak a területen. Ezek eredményei rámutattak arra, hogy a magnézium korróziója összehasonlítva más fémek viselkedésével jelentős eltéréseket mutat. Így például hidrogén gázkeletkezés volt megfigyelhető egyes felületek felett anódos polarizáció mellett is. Ennek a „negatív különbségi hatás”-nak (Negative Difference Effect) nevezett jelenségnek a magyarázatára különböző feltételezések születtek. A magnézium ötvözetek korróziós folyamatai során nagymértékű felületi heterogenitás figyelhető meg. Kisméretű felületi helyek feletti határfázisban más-más intenzitású, jellegű folyamatokra utaló lokális eltérések jelentkeznek. A PEKM-módszer alkalmas nagyfelbontású, kémiai információt hordozó képet adni a határfázisról. Ez segítséget nyújthat a felületen végbemenő folyamatok jellegének, sebességének tanulmányozásához. A PTE-en dolgozó kutatócsoport, nemzetközi együttműködések keretében pásztázón vibráló elektród technikát (PVET) (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) és PEKM-módszert dolgozott ki és használt a magnézium korrózió tanulmányozására irányuló vizsgálatokhoz. A kísérletekhez a vizsgálandó fém tárgyakat korong alakú epoxi gyantába (Epofix Struers, Ballerup, Dánia) ágyaztuk. A gyanta hátoldalán túlnyúltak az elektro-romos kontaktus alkalmazását biztosító fémhuzal-dara-

bok. A gyantakorong vizsgálati felületi oldalát políroztuk, hogy a beágyazott fémtárgyak megjelenjenek a felületen. A gyantakorong felületén körkörös alkalmazott átlátszó ragasztószalaggal kistérfogatú elektrokémiai mérőcellát képeztünk, és azt használtuk a korróziós mérésekhez. PEKM-mérőcsúcsként laboratóriumunkban készített hagyományos platina korong ($d=25,0$ ill. $12,5 \mu\text{m}$) mikroelektróddal pásztáztunk a lokális oxigén, illetőleg hidrogénkoncentráció megjelenítésére. Fontos volt a lokális magnézium ionaktivitást jelző és a lokális pH-t mérő mérőcsúcs kifejlesztése, elkészítése.¹² A PTE-n dolgozó kutatók fontos eredménye a PEKM-mérésekhez jól használható ultra mikro-méretű potenciometriás mérőcsúcsok kifejlesztése. A pH detektálásra házi készítésű antimon elektródot sikerült alkalmaznunk. Ez képes mind amperometriás, mind potenciometriás méréseket végezni. Amperometriás üzemmódban az áram a céltárgy közelségét az úgynevezett visszacsatolási hatáson keresztül képes jelezni. Ez előnyös a pozicionálás megkönnyítése szempontjából. Potenciometriás jelképzés esetén pedig a lokális pH-t jelző PEKM-mérőcsúcsként üzemel. A kidolgozott készítési technika szerint szubmikron méretű antimon elektród is viszonylag egyszerűen készíthető. A magnéziumion szelektív detektálására a PEKM-mérésekhez alkalmassá tett ionszelektív mikropipetta elektród speciális változatát fejlesztettük ki, és alkalmaztuk. Ennek szerkezete abban tér el a „hagyományos” mikropipetta elektródokétól, hogy belső vonatkozási elektródját konduktív polimerrel bevont szénszálból képeztük. Ezzel jelentősen sikerült a mikroelektrod ellenállását csökkenteni és élettartamát néhány nappal több hónapra növelni. Az elektród, különösen referencia mikro elektróddal kombinált duplacsöves változata igen jól használhatónak bizonyult. A magnézium korróziós vizsgálatokkal kapcsolatos eredményeinkről számos közleményünk jelent meg a nemzetközi szaksajtóban.^{2,4, 9-14}

3.3. Titánötvözetből készült implantátumok korróziós sajátságainak vizsgálata

Szilárdságuknak, kicsiny rugalmassági modulusuknak, oszeintegrációs sajátságuknak köszönhetően egyes titán ötvözetek a gyógyászati implantátumok gyártására használt fémek között nagy népszerűsége tettek szert. Implantátumok esetében nagy fontosságú a fiziológiás körülmények között jelentkező korróziós hatásokkal szemben hosszan tartó, erős ellenállás. Titán, illetőleg titán ötvözetek felületén környezeti körülmények között vékony titán dioxid réteg alakul ki. Ez kompakt szerkezetű, megakadályozza, hogy víz, vagy más anyagok a fémmel érintkezzenek, ott kémiai reakciót indukáljanak. Ennek megfelelően a fiziológiás közegben nem következik be az implantátum korróziója. Nem kell számolnunk sem toxikus anyagok keletkezésével, sem azoknak a környező élő szövetbe jutásával. Elképzelhető ugyanakkor, hogy az implantációs folyamat során okozott mechanikai hatások, illetőleg adott körülmények között jelentkező elektrokémiai jelenségek a passzíváló réteg sérülését eredményezik. Fontos volt megvizsgálni milyen gyorsan regenerálódik, illetőleg milyen stabil ez a jótékony hatású bevonat. PEKM módszert használtunk a felületi TiO_2 réteg

kiépülési sebességének vizsgálatára. A mérésekhez Ti G4 fogászati implantátumból készítettünk céltárgyat. Azt hosszsz tengelyére merőlegesen gyémánt pengével elvagtuk, és hengeres forma alkalmazásával epoxi gyantába ágyasztuk. A megkötött gyantafelületet políroztuk úgy, hogy a gyanta felületével egy síkban megjelent az implantátum korong alakú felülete. Az epoxi korong oldalára körkörös ragasztó szalagot tekerve kb. 4 ml térfogatú mérőcellát képeztünk és azt használtuk a mérésekhez. A titán ötvözet felületének aktivitását PEKM-módszerrel mértük a felülethez merőlegesen közelítő amperometriás mérőcsúccsal ún. közelítő görbéket készítve. Mint az ismeretes, reverzibilis redox mediátor jelenlétében az amperometriás áram – távolság függvény jelzi a minta felületén végbemenő reakció sebességét. Passzív felület felett készített közelítő görbe esetében a távolság csökkenésével az áram csökken (negatív visszacsatolás), ugyanakkor, ha a felület aktív, azaz a pásztázó csúcson keletkező anyagfőleséget képes a felület regenerálni akkor a közelítés során nő az áramerősség (pozitív visszacsatolás). $25 \mu\text{m}$ platina mérőcsúccsal ferrocén metanol mediátor anyag és 7,3 pH-jú foszfátpuffer oldat alkalmazásával készítettünk közelítő görbéket adott időpontban a mintafelület megújítása után. A mért közelítő görbéket szimulált függvényekkel összehasonlítva kaptunk információt a felületen végbemenő reakció sebességi koefficienséről. Az eredmények¹⁵ azt mutatták, hogy a TiO_2 védőfilm nem pillanatszerűen keletkezik. Teljes kialakulására fiziológiás pH mellett több mint 20 perc idő volt szükséges. Antimon mikro elektródos potenciometriás PEKM mérésekkel a sérült felületi réteg spontán regenerálódása során végbemenő reakció által előidézett lokális pH érték változás jól detektálható volt.¹⁶ További vizsgálataink¹⁷ során úgy találtuk, hogy a passzív titán ötvözetet alkalmazott katódos polarizáció a felületi védőréteg átalakulását és a korróziós hajlam növekedését eredményezte.

Összefoglalás

A Pécsi Tudományegyetemen dolgozó kutatócsoport jelentős mértékben hozzájárult a pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás módszer kidolgozásához, valamint alkalmazási körének kiterjesztéséhez. A PEKM-munkákban a csoport intenzíven együttműködött vezető nemzetközi csoportokkal. A közlemény röviden ismerteti az utóbbi években elvégzett munkát és az elért eredményeket, amely fókuszál:

- speciális PEKM-műszer készítésére, munka- és képző programjainak megírására,
- az elektromos zavaró tér hatásának vizsgálatára potenciometriás PEKM-mérések esetén,
- a potenciometriás PEKM-technika továbbfejlesztésére,
- 3D-nyomatott fémtárgyak korrózióállóságának vizsgálata SECM módszerekkel,
- magnéziumötvözetek korróziós folyamatainak PEKM-technikával történő vizsgálatára,
- a passzív TiO_2 felületi réteg stabilitásának és képződési kinetikájának részletes vizsgálatára beültetett orvosi biológiai titánötvözeteken pásztázón vibráló elektród technikát és PEKM-módszert alkalmazva.

Köszönetnyilvánítás

A munkát az NKFIH (OTKA) K 125244 számú pályázat alapján az NKFIH támogatta. A szerzők köszönik a hivatal hozzájárulását.

Hivatkozások

- Meiszterics, Z.; Asserghine, A.; Kiss, A.; Nagy, L.; Zsebe, T.; Nagy, G. *Electroanalysis*, 2020, 32(4), 820-826. <https://doi.org/10.1002/elan.201900678>
- Izquierdo, J.; Fernández-Pérez, B. M.; Filotás, D.; Őri, Zs.; Kiss, A.; Martín-Gómez, R.T.; Nagy, L.; Nagy, G.; Souto, R. M. *Electroanalysis* 2016, 28, 2354-2366. <https://doi.org/10.1002/elan.201600265>
- Kiss, A.; Filotas, D.; Souto, R. M.; Nagy, G. *Electrochemistry Communications* 77 (2017) 137-141 <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.011>
- Filotás, D.; Fernández-Pérez, B. M.; Kiss, A.; Nagy, L.; Nagy, G.; Souto, R. M. *J. of The Electrochemical Society*, 165 (5) (2018) C1-C8. <https://doi.org/10.1149/2.0671805jes>
- Kiss, A.; Nagy, G. *Electrochimica Acta*, 2015, 163, 303-309. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.096>
- Kiss, A.; Nagy, G. *Electroanalysis*, 2015, 27(3), 587-590. <https://doi.org/10.1002/elan.201400598>
- Filotas, D., Fernandez-Perez, B. M.; Izquierdo, J.; Kiss, A.; Nagy, L.; Nagy, G.; Souto, R. M. *Corrosion Science*, 2017, 129, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.006>
- Cornut, R.; Lefrou C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008, 621,178–184.
- Izquierdo, J.; Nagy, L.; Bitter, I.; Souto, R. M.; Nagy, G. *Electrochimica Acta*, 2013, 87, 283-293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.029>
- Kiss, A.; Souto, R. M.; Nagy, G. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 2013, 57, 11-14. <https://doi.org/10.3311/PPch.2164>
- Izquierdo, J.; Kiss, A.; Nagy, L.; Bitter, I.; Isaacs, H. S.; Nagy, G.; Souto R. M. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9) (2013)C451-C459, <https://doi.org/10.1149/2.001310jes>
- Filotas, D.; Fernandez-Perez, B. M.; Nagy, L.; Nagy, G.; Souto, R. M. *Sensors and Actuators: B. Chemical* 308, (2020) 127691 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127691>
- Filotás, D.; Fernández-Pérez, B.M.; Nagy, L.; Nagy, G.; Souto, R. M. *J. Electroanal. Chem.* 2021, 895, 115538. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115538>
- Filotas, D.; Nagy, L.; Nagy, G., Souto, R.M. *Electrochimica Acta* 2021, 391,138915. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138915>
- Asserghine, A.; Filotás, D.; Nagy, L.; Nagy, G. *Electrochemistry Communications* 2017, 83, 33–35. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.018>
- Asserghine, A.; Filotás, D.; Németh, B.; Nagy, L.; Nagy, G. *Electrochemistry Communications* 2018, 95(2), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.08.008>
- Asserghine, A.; Medvidović-Kosanović, M.; Nagy, L.; Souto, R. M.; Nagy, G. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320, 128339. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128339>

Development of scanning electrochemical microscopy (SECM) method for application in corrosion studies

The scanning electrochemical microscopy has been developed in the last decades of the 20th century as a variety of the so called probe microscopy. The research group working at the University of Pécs contributed considerably to the development of the method, as well as extending its application field. In these studies the group intensively collaborated with leading international groups. The paper gives a short review about the Hungarian group's work and results obtained (in the last decade).

As it is well known, the probe microscopy techniques employ completely novel method for making microscopic images. They employ ultra micro sized measuring probe that is scanned over the sample surface following a preset travel route. During this, the probe collects signal at different locations and the signal and the coordinates of the sampled spots are stored forming a data field. From this the attached computer generates the image. The best known probe microscopies are the scanning tunneling microscopy (STM) and the atomic force microscopy (AFM). The special feature of SECM is that it uses ultramicro electroanalytical probes for scanning and data collecting. Therefore, the images obtained with this method contain chemical information about concentration distribution of different species. Information can be gathered about catalytic activity of different surface spot, about formation rate of different species at different interfacial locations etc. The majority of SECM measurements employ amperometric detection. The Hungarian research team achieved major results adapting potentiometric ion selective microelectrodes for SECM.

The major areas of the SECM that the group working at the University of Pécs has been cultivated successfully:

– *Constructing hardware of special SECM instruments and writing their working and image forming programs,*

When our work started with the new technic, no commercial chemical microscopes were available. Therefore, the instrument as well as its working programs had to be made in our laboratory. From the beginning four different SECM with different positioning devices were built and used. The most advanced instrument is based on Eppendorf MIM4 linear micromanipulator connected to a HeKA patch-clamp driver (Harvard Bioscience Inc). As measuring unit a four-channel eDAQ EPU (eDAQ Pty Ltd, Australia) is used that can be used in potentiometric, amperometric and conductometric modes. The finest spatial resolution of the positioning is 10nm while the highest moving speed in scanning is as high as 7500 $\mu\text{m/s}$. Measuring tip holders, microcells specifically tailored for the experiments as well as different ultra-micro measuring tips have been prepared as needed.

– *Investigating the applicability of potentiometric detection for SECM measurements,*

Usually in potentiometric SECM, measuring mode ion-selective microelectrode is used as measuring tip. Several problems associated with employing high resistance potentiometric microprobes had to be solved to be able effectively use them in chemical microscopy.

One of these originates from field potential generated by reactions ongoing in the measuring cells. In this case the electric field potential picked up by the tip interferes with the signal of local ion

activity. It was proved that complex potentiometric tip containing both the ion-selective barrel and an appropriate reference barrel is needed to eliminate the disturbing effect of electric field in corrosion studies with potentiometric SECM. In certain life science experiments multi barrel potentiometric probes have been usually employed.

The other problem of potentiometric SECM is caused by high resistance of the microelectrode. The smaller is the electrode the higher its resistance that makes slower the potentiometric response. In everyday analytical chemistry the waiting time of a few seconds needed to get the open circuit potential would not be a serious draw back. However, in SECM the case is different. Since the tip has to visit high number of location spots therefore long waiting time can result in too long scanning times. In the work of the group conductive polymer coated carbon fiber were used as solid contact in micropipette electrodes. This dramatically lowered the resistance of the electrode and increased the lifetime of them.

Another way for decreasing the scanning time has also been successfully employed. It is a chemometric way⁵ that employs an equation that gives the steady potential based on the response time parameters of the cell.

– *Further development of potentiometric SECM technique,*

Ion selective Mg, Zn, Cu micropipette electrodes were successfully employed in corrosion studies.

– *Investigation of corrosion resistance of 3D printed metal objects using SECM methods,*

The corrosion resistance of metal product obtained with different 3D printing technology can substantially differ from that of product obtained with conventional method. In the experiments the corrosion of a broad scale used aluminum alloy (AlMg4,5Mn0,7) has been investigated.

– *Investigation of corrosion processes of magnesium alloys by SECM,*

Various experiments were performed using SECM to investigate the processes occurring on a model Mg-Al galvanic pair in regards to the hydrogen evolution reaction occurring separately at the anodic and cathodic sites. The data obtained in this work do not support the so-called noble impurity theory for hydrogen evolution reaction.

– *Detailed studies of stability and formation kinetics of passive TiO₂ surface layer on biomedical titanium alloy implants, using SVET and SECM methods,*

It has been generally believed, that the passive TiO₂ layer instantly forms on the titan alloy surfaces. Our findings contradict this. In ambient conditions, it takes several minutes the formation of protective layer. Furthermore, it is quite sensitive to polarization.