

A potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópia legújabb eredményei

Tézisek

Szerző:

KISS ANDRÁS

Kémia Doktori Iskola

Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető:

Prof. Dr. NAGY GÉZA

Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Doktori Iskola vezetője:

Prof. Dr. KILÁR FERENC

Analitikai és Környezeti Kémia Tanszék



Pécsi Tudományegyetem

2017. április 20.

1. Bevezetés

A Pásztázó Alagúthatás Mikroszkópia (STM, Scanning Tunnelling Microscopy) 1981-es feltalálása óta a felületanalízis hatalmas fejlődésnek indult. A módszer fontosságát jelzi, hogy megalkotójuk, Binnig és Rohrer mindössze öt évvel később, 1986-ban Nobel-díjban részesültek úttörő munkájukért. Ez a technika volt az első Pásztázó Méréscsúcs Mikroszkópiás (SPM, Scanning Probe Microscopy) technika, melyet sok hasonló követett. Alapjuk az a helyi mérés, melyet egy raszter minden egyes előre meghatározott pontján elvégezve zajlik az adatgyűjtés. A mért paraméter helykoordináták mentén való ábrázolásával rajzolható meg a mikroszkópiás kép. Legfőbb előnyük a hagyományos optikai mikroszkópiához képest a rendkívül nagy felbontásuk. Mivel a technikát nem korlátozza az Abbes képlet, egyedi atomok is „láthatóvá” tehetőek. Az eredeti STM technika változatai sorra jelentek meg az elkövetkező években. Az Atomerő Mikroszkópiát például 1982-ben találta fel, ugyancsak Binnig és Rohrer.

1989-ben alkották meg elektrokémikusok a módszer elektrokémiai változatát, a Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkópiát (PEKM, angolul SECM, azaz Scanning Electrochemical Microscopy). A működési elv ugyanaz, a különbség csak a mérőcsúcsban rejlik. Ebben az esetben ez egy mikroelektród. A technikával kémiai információ térképezhető nagy felbontással, felületek egész soráról. Legnagyobb hátránya a viszonylag kis sebessége, mely a pásztázási folyamat következménye. Az egész képet ugyanazzal a mérőcsúccsal kell végigpásztázni, szemben például az optikai mikroszkópiával, ahol leggyakrabban egy szenzor mátrixot alkalmazunk képalkotási célra. Ennek az a következménye, hogy minél több pontól áll a kép, annál tovább tart a képalkotás. Ez különösen nagy probléma a PEKM potenciometriás üzemmódjában. A potenciometriás cella válaszidejét az időállandó írja le, mely főleg az indikátor elektrod ellenállásától függ. A mikroelektrodok kis méretükből adódóan rendkívül nagy ellenállásúak lehetnek, elérve akár a $G\Omega$ -os tartományt is. Ezért a képalkotás ideje jelentősen megnyúlhat, és általában percekben vagy akár órákban mérhető.

A többi pásztázó technika jelentősen gyorsult az utóbbi néhány évtizedben, és sebességük lehetővé teszi videók rögzítését is. Az alacsony sebesség azonban egy sokszor elhanyagolt korlátja a PEKM technikának, ami akadályozza a gyors, és nagyfelbontású képek rögzítését. A kép vagy gyorsan elkészül de torzított lesz, vagy jó minőségű, de nem lesz pillanatszerű. Így a kép egyes pontjainak nem csak eltérő térbeli, de jelentősen eltérő időbeli koordinátái is lesznek.

A disszertációmban ennek a problémának a megoldására irányuló munkámat írom le, és bemutatok három megoldást, melyeket kidolgoztam:

1. Újszerű, szilárd kontaktusú mikroelektrodok használata mérőcsúcsként a ha-

gyományos, folyadék kontaktusúak helyett.

2. A pásztázási mintázatok és algoritmusok optimalizálása.
3. A nagy sebességgel rögzített, de torzított képek dekonvolúciója.

Első megközelítésben megpróbáltam az indikátor elektród ellenállását csökkenteni. A hagyományos folyadék kontaktus helyett, vezető polimer alapú, szilárd belső kontaktus használatával a potenciometriás mérőcella ellenállása, és így időállandója csökkenthető. Vezető polimereket használtak már korábban, de nem célzottan magnézium ion-szelektív mikroelektródok ellenállásának csökkentésére.

A második módszer amit kidolgoztam a pásztázási mintázatok és algoritmusok optimalizálása. A legtöbb tanulmányozott rendszer meghatározott, egyszerű szimmetriával bír, melyre optimalizálható a pásztázás, a kisebb torzítás érdekében. Egy egyszerű, de gyakori szimmetriát, a körszimmetriát választottam, és kidolgoztam két optimalizált pásztázási mintázatot és hozzájuk tartozó algoritmust.

A harmadik technika amit alkalmaztam, a képfeldolgozás volt. A potenciometriás cella időbeli válaszát leíró függvény jól ismert. Néhány könnyen mérhető paraméter birtokában egy dekonvolúciós függvény megadható. Ennek segítségével az egyensúlyi potenciál megjósolható a kép minden egyes mintavételi pontjára, és a torzítás drasztikusan csökkenthető.

Ezen technikák hatékonyságát először modellrendszereken vizsgáltam, majd korróziós tanulmányokban mutattam be alkalmazhatóságukat. Több együttműködés során használtam a kidolgozott módszereket, és néhány eredményt ezek közül is bemutatok a disszertációmban.

Vizsgáltam továbbá az elektromos tér hatását a potenciometriás PEKM képalkotásra, mely sok vizsgált rendszerben jelen van. Bizonyos esetekben, ahol nagy potenciálkülönbség van a vizsgált rendszer különböző pontjai között, erős elektromos tér alakul ki. Ilyen például a galvanikus korrózió, mely során nagy potenciálkülönbség van a galvánpárok felületei között. Az elektromos potenciál mérőcsúcsonál jelentkező értéke befolyásolja a mért értéket. Megvizsgáltam ezen hatás nagyságát, és megpróbáltam elkülöníteni az elektromos tér hatását.

2. Módszerek

A disszertációmban bemutatott mérések nagyrészt nagy impedanciájú potenciálkülönbség mérések. Az impedanciaillesztést vagy a műszer biztosította, vagy egy külső, TL082 műveleti erősítő alapú feszültségkövető áramkör. Erre a terhelési hiba

kiküszöbölése miatt volt szükség, mely a nagyon eltérő impedanciájú egységek illesztésekor lép fel. Ilyen hatás léphet fel például mikroelektrodok potenciáljának mérése során.

Szinte az összes méréshez házi készítési PEKM egységet és saját készítésű szoftvert használtam. Az összes bemutatott ion szelektív elektród saját készítésű volt. A következő indikátor elektrodokat használtam:

- pH érzékeny antimon mikroelektrod.
- pH érzékeny volfrám mikroelektrod.
- Magnézium-ion szelektív mikropipetta.
- Kálium-ion szelektív mikropipetta.

Az indikátor elektród potenciálját mindig egy Ag/AgCl/(3 M) referencia félcellel szemben mértem. A dekonvolúciót, a diffúzió és PEKM szimulációkat FORTRAN nyelven írtam.

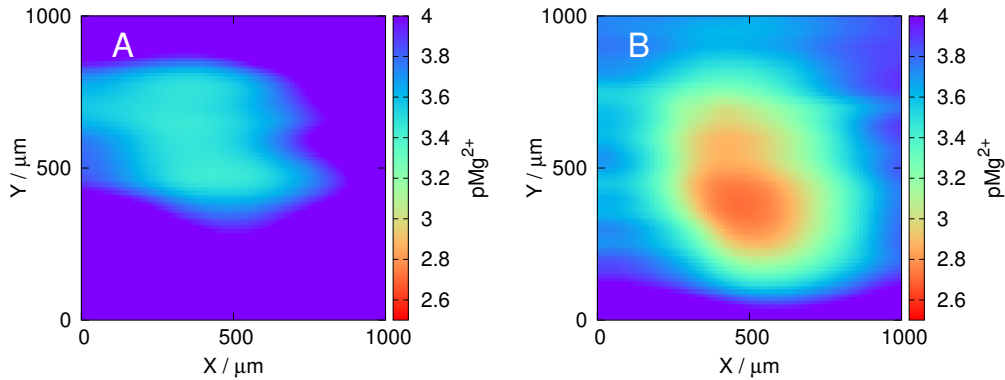
3. Eredmények

3.1. Szilárd kontaktusú mikroelektrodok használata mérőcsúcsként

A hagyományos, folyadékkontaktusú elektrodokhoz képest a minden más területen megegyező szilárd kontaktusú elektrodok ellenállása kisebb. Ennek két oka van. A szilárd kontaktus letolható egészen a pipetta csúcsáig, csökkentve ezzel a nagy ellenállású ion-szelektív membrán vastagságát. A másik oka az, hogy a belső oldat helyett – melynek nagy ellenállása van –, egy módosított szénszál – melynek kis ellenállása van – nyújtja az ion-elektron interfészt. Ha R kisebb, RC is kisebb, és a potenciometriás cella gyorsabb.

Összehasonlítás céljából készítettem két Mg^{2+} ion-szelektív elektródot; egy folyadék- és egy szilárd-kontaktusút. Ezen különbségen kívül azonos módon készítettem őket. Elvégeztem az alapvető jellemzésüket. A válasz karakterisztikájukat az R és a 95% válaszüthetőség mérésével (τ_{95}) vizsgáltam. A feszültségosztó módszer során mért értékekből a folyadék- és szilárd-kontaktusú elektrodok ellenállása 4.8 G Ω és 0.56 G Ω volt. Ezen értékek alapján a szilárd-kontaktusú változat használatakor kisebb torzítású képek várhatóak ugyanolyan pásztázási paraméterek használata esetén.

Ennek igazolására pásztázásokat végeztem mindkét elektróddal egy Mg^{2+} ion forrás felett, melyet egy mikropipetta szolgáltatott. A mikropipettában 0.1 M $MgCl_2$ oldat volt. Az 1. ábra mutatja az eredményeket a (A) folyadék- és a (B) szilárd-kontaktusú mikroelektrod használata esetén. Mindkét kép ugyanazzal a sebességgel



1. ábra. PEKM képek a Mg^{2+} ion forrás felett $100\ \mu\text{m}$ magasságban. (A) folyadék-, and (B) szilárd-kontaktusú mikroelektród használata esetén. Pásztázási sebesség mindkét esetben: $12.5\ \mu\text{m}/\text{s}$.

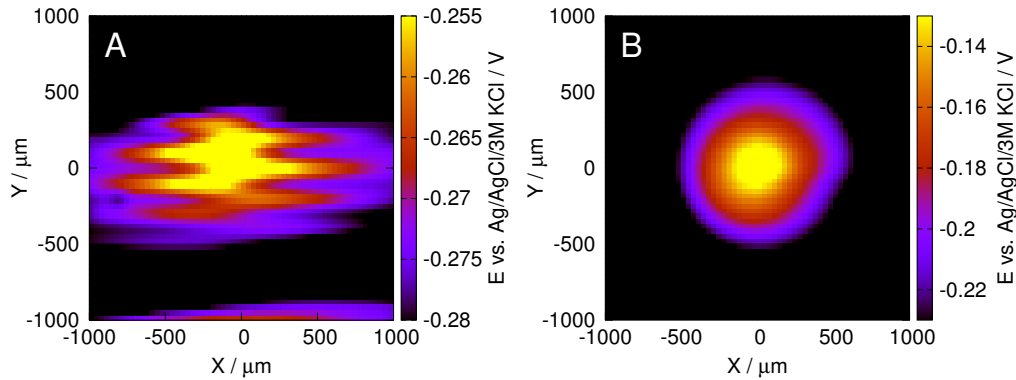
lett rögzítve. Könnyen észrevehető az folyadék-kontaktusú mikroelektród használata során tapasztalható X irányú torzítás, ami várható is volt a nagy ellenállása alapján. Ugyan megfigyelhető a torzítás a másik képen is, de ennek mértéke sokkal kisebb. Fontos különbség továbbá, hogy a legnagyobb észlelt magnézium-ion koncentrációk eltérőek. A szilárd-kontaktusú elektród esetén ez az érték $10^{-2.5}$ M, míg a folyadék-kontaktusú elektród esetén csak $10^{-3.4}$ M. Ennek valószínű oka az, hogy a folyadék-kontaktusú mikroelektródokt alkalmazó cella nem bír lépést tartani a magnézium ion koncentrációjának változásával.

A szilárd-kontaktusú elektródok alkalmazásának egy példáját is bemutattam disszertációmban; magnézium és ötvözeteinek galvanikus korróziójának vizsgálata PEKM technikával. AZ63 magnézium-alumínium ötvözet felett térképeztem a magnézium ion koncentrációjának tér- és időbeli változását. Vertikális Mg^{2+} ion profilokat rögzítettem különböző időpontokban indítva a mérést, az AZ63 és vas minták galvanikus korróziója során. Ezen profilokat felhasználva a Mg^{2+} fluxus a felületen keresztül megbecsülhető:

$$\Omega = 4DC_s a \quad (1)$$

ahol Ω az AZ63 minta felületén keresztüli Mg^{2+} fluxus, D a Mg^{2+} diffúzióállandója, C_s a Mg^{2+} közvetlenül a felület mellett észlelhető koncentrációja ($z = 0\ \mu\text{m}$ magasságban), a a minta sugara. Mint egyetlen ismeretlen, Ω kiszámítható.

A galvánpár közötti korróziós áramot megmértem egy másik módszerrel. Faraday törvényét használva kiszámoltam a korróziós áramot az előző módszer alapján is. Jó egyezést kaptam a két módszer használata esetén.



2. ábra. PEKM képek 100 μm magasságban egy korong alakú forrás felett, (A) meander és (B) körívmenti pásztázás eseténs. Az indikátor elektród egy pH-érzékeny antimon mikroelektród volt.

3.2. Pásztázási algoritmusok optimalizálása

A második és harmadik megközelítés során a potenciometriás válaszfüggvény tulajdonságait használok fel:

$$E_{cell}(t_e) = E_{cell}(\infty) + [E_{cell}(0) - E_{cell}(\infty)]e^{-t_e/RC} \quad (2)$$

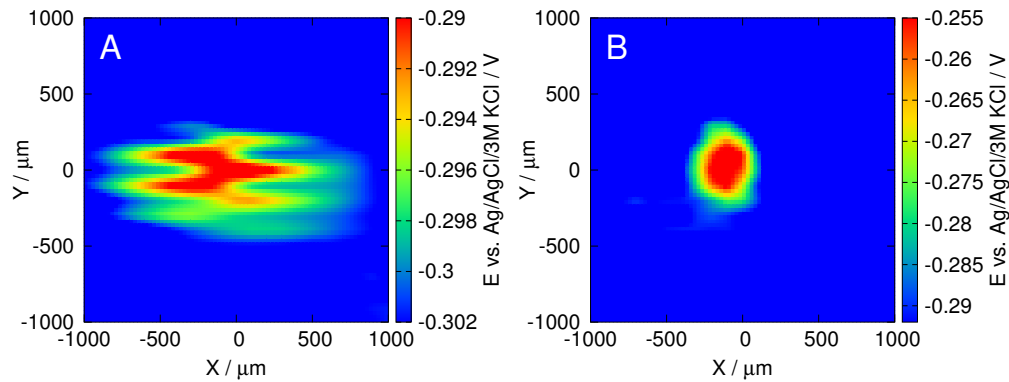
ahol $E_{cell}(t)$ és $E_{cell}(\infty)$ a potenciál különbség t_e és „végtelen” idő elteltével, $E_{cell}(0)$ a kezdeti potenciál különbség. Minél különbözőbb $E_{cell}(0)$ és $E_{cell}(\infty)$, annál nagyobb lesz a különbség $E_{cell}(\infty)$ és $E_{cell}(t_e)$ között. Egy kép torzítása a $E_{cell}(\infty)$ és $E_{cell}(t_e)$ közti különbségek átlagaként fogható fel. Ez csökkenthető a pásztázási mintázatok és algoritmusok körültekintő optimalizálásával úgy, hogy a mérőcsúc a lehető legkevesebbszer halad át olyan pontok között, ahol nagy a különbség $E_{cell}(0)$ és $E_{cell}(\infty)$ között.

Az eredményeket a 2. ábra mutatja, mely igazolta a feltételezéseket; optimalizált algoritmusok használatakor kisebb torzítású képek nyerhetők. Az eredményeket szimulációkkal is alátámasztottam, melyek a disszertációmban megtalálhatók.

3.3. Potenciometriás PEKM képek dekonvolúciója

A harmadik módszer amit kidolgoztam a potenciometriás válaszfüggvény (2. egyenlet) inverzét használja dekonvolúciós függvényként. A t_e , $E_{cell}(0)$, $E_{cell}(t_e)$ és $E_{cell}(\infty)$ közötti összefüggés jól ismert, $E_{cell}(\infty)$ értéke megjósolható minden egyes pontra.

Két dimenziós PEKM pásztázásokat végeztem körszimmetrikus grafit anód felett (3A. ábra) a meander algoritmussal. A meander algoritmus pásztázási vonalainak



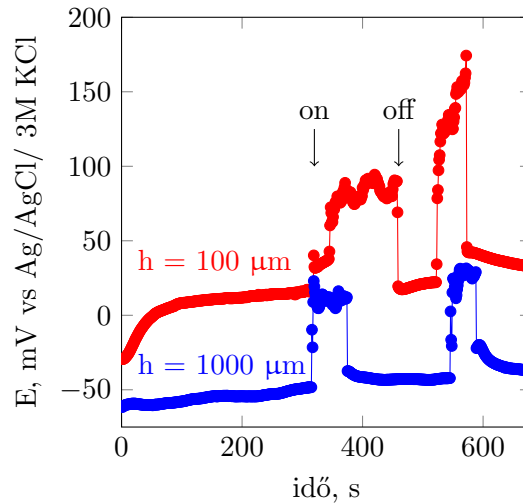
3. ábra. PEKM pH kép dekonvolúció (A) előtt és (B) után. Indikátor elektród: antimon pH-érzékelő mikroelektród. A potenciál skálák különbözőek a képen. A dekonvolúció nem csak a vizsgált céltárgy alakját állítja helyre a képen, hanem a mért maximális érték nagyságát is. A raster pásztázási mintázatot használtam a meander algoritmussal, a kép bal alsó sarkából indulva.

mentén a torzítás jól észrevehető. A kép dekonvolúciójával a várt, körszimmetrikus kép nyerhető (3B. ábra). A körszimmetria megjelenése mellett a maximális mért potenciál érték is változott. A maximális érték az eredeti képen -300 mV, a dekonvolúció után pedig -260 mV. A dekonvolúció jóságát sokkal lassabb vonalpásztázásokkal igazoltam, ahol nem lépett fel torzítás.

Hasonló eredményeket kaptam ionfór alapú ion-szelektív mikropipetták alkalmazása során. Az eredmények megtalálhatók a disszertációmban, itt hely hiány miatt nem mutatom be őket.

A technika alkalmazhatóságának bemutatásaként szénacél minta korrózióját vizsgáltam. A rögzített kép a várakozásoknak megfelelően torzított lett. A minta szabálytalan alakja nem látszott az eredeti képen. Dekonvolúció után jó egyezést kaptam az optikai képhez képest. Mint korábban, a különbség az eredeti és a feldolgozott kép között nagy. Az eredeti kép alapján a minta feletti pH változást alulbecsültem volna 1 egységgel. Más konklúzió vonható le a nyers és a feldolgozott kép alapján.

Egy másik technika amit kipróbáltam az úgynevezett „vak dekonvolúció”. Dekonvolúció lehetséges akkor is, ha nem ismert a függvény összes paramétere. Egy korábbi PEKM képet dolgoztam fel különböző időállandókat, köztük a helyes, mért értéket is használva. A legjobb eredményt természetesen akkor kaptam, mikor a mért időállandót használtam dekonvolúciós paraméterként. Ami érdekes a technikában, hogy a helyes érték ránézésre is megállapítható, mert a meander algoritmus vonal menti torzítása jól észrevehető. A technika egy továbbfejlesztett változata statisztikai megközelítés lenne. A feldolgozott képek közül elméletileg az a legkisebb torzítású, amelyik a legkisebb korrelációt mutat a használt pásztázási algoritmussal.



4. ábra. Piros = 100 μm , kék = 1000 μm magasságban az AZ63 minta felett mért potenciál értékek. On/off: a galvanikus kapcsolat be- és kikapcsolását jelzik. Időbeli felbontás: 1 Hz. Az indikátor elektród magnézium ion-szelektív elektród volt.

3.4. Az elektromos tér hatása potenciometriás PEKM képalkotásra

Galvanikus korrózió során ionok oldódnak ki az anód felületéről. Az indikátor elektród potenciálja főleg az elsődleges ion aktivitásától függ. Ha azonban jelen van egy elektromos mező is a vizsgált rendszerben, ennek a mérőcsúcsnál mutatkozó értéke egyszerűen hozzáadódik a mért értékhez:

$$\Delta E = E_M - E_R + (\phi_M - \phi_R) \quad (3)$$

ahol ΔE a mért potenciál különbség, E_M és E_R az indikátor és a referencia elektródok potenciálja, ϕ_M és ϕ_R az elektromos mező helyi potenciáljai az indikátor, és a referencia elektród helyénél. Az elektromos mezőt galvanikus korrózió során a galvánpár felületei között fellépő potenciál különbség okozza.

Számos cikk számol be ellentmondásos eredményekről, melyeket olyan rendszerekben mértek, ahol erős elektromos mező volt jelen. Az ellentmondás megmagyarázható az elektromos mező a mért potenciálhoz való direkt hozzájárulásával.

A jelenség vizsgálatára több kísérletet végeztem, a következőkben csak egyet mutatok be. A magnézium ion-szelektív indikátor elektródot állandó magasságban tartottam és rögzítettem a potenciálját az idő függvényében, miközben a galvanikus kapcsolatot ki/be kapcsoltam (4. ábra). A mérőcsúcs először 100 μm magasságba lett pozícionálva az AZ63 minta felett (piros görbe a 4. ábrán), és 300 másodpercig a spontán korróziója lett követve. Mikor az AZ63 mintát összekötöttem a vas katóddal, egy hirtelen, 70 mV nagyságú ugrást tapasztaltam. Ez nagyjából egy két nagyság-

rendes Mg^{2+} aktivitás növekedésnek felelne meg. Mikor szétkapcsoltam a két fémeket, egy ugyanolyan nagyságú, de ellentétes előjelű potenciál ugrást tapasztaltam. Hogy kizárjam annak lehetőségét, hogy ez az ugrás magyarázható a magnézium ion aktivitásának változásával, megismételtem a kísérletet, de ezúttal $1000 \mu m$ -el a minta felett (kék görbe a 4. ábrán). A potenciál a nagy távolság ellenére hasonlóan változott. Az egyetlen elfogadható válasz az, hogy a hirtelen potenciál ugrást a két fém között kialakuló elektromos mező okozza.

Disszertációmban bemutattam, hogy a bizonyos rendszerekben jelen lévő elektromos mező hogyan befolyásolja a potenciometriás PEKM képalkotást. Ezt régóta sejtik a területen dolgozó kutatók. Egy erős elektromos mező alakul ki például galvanpárok felülete között, és ez jelentős hibát okoz az ionaktivitások számolása során. Ennek oka az, hogy az elektromos mező helyi értéke egyszerűen hozzáadódik a mért potenciálhoz.

4. Konklúzió és tézispontok

A disszertációmban bemutatott munkámmal a célom a potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópia javítása volt. A technika viszonylag lassú, a potenciometriás mérőcellák nagy válaszideje miatt. Sok esetben előnyös lenne a gyorsabb pásztázás, például gyorsan változó rendszerek esetén. Az ehhez szükséges nagy sebesség alkalmazásának következtében azonban a kép torzított lesz. Munkámmal sikeresen felgyorsítottam a módszert, a kép minőségének romlása nélkül. Ezen kívül sikeresen megmutattam, hogy bizonyos mérésekben tapasztalt ellentmondások magyarázata az elektromos mező közvetlen hatása a mért potenciálra.

Főbb eredményeimet a **tézis pontokban** összegzem:

1. Elsőként készítettem szilárd-kontaktusú magnézium ionra szelektív mikroelektrodot. Több paraméterét összehasonlítottam a konvencionális folyadék-kontaktusú mikroelektrodokéval. A javulást modellrendszer vizsgálatával szemléltettem. Bemutattam, hogy ezzel milyen mértékben javítható a potenciometriás PEKM képalkotása.
2. Felhasználva az új szilárd-kontaktusú elektródok előnyös tulajdonságait, magnézium és magnézium-ötvényzet galvanikus korrózióját vizsgáltam a kioldódott ionok koncentrációjának minta feletti térképezésével. Az új típusú mérőcsúcsok használata kisebb torzítású képet eredményezett.
3. PEKM mérések alapján megbecsültem a korróziós áramot AZ63 és vas minták között, és összehasonlítottam a korróziós áram indirekt mérésével. A két

módszerrel nagyon hasonló eredményt kaptam, jelezve az új mikroelektródok alkalmazhatóságát hasonló, kvantitatív mérésekben.

4. Kidolgoztam két, körszimmetrikus rendszerekre optimalizált pásztázási mintázatot, és hozzájuk tartozó algoritmusokat. Numerikus szimulációkkal megmutattam, hogy ezek használatával a körszimmetrikus rendszerekről alkotott képek jóval kisebb torzításúak. A szimulációkat kísérletes eredményekkel igazoltam.
5. Elsőként használtam dekonvolúciót potenciometriás PEKM képek torzításának csökkentésére. Megmutattam, hogy a nagy időállandó okozta torzítás jelentősen csökkenthető. A módszert jóságának igazolására a feldolgozott képeket összehasonlítottam sokkal lassabban rögzített képekkel, melyek gyakorlatilag torzításmentesek voltak.
6. Dekonvolúcióval sikeresen helyreállítottam szénacél mintáról készült PEKM képeket. A gyors pásztázás miatti torzítás jelentősen csökkent a feldolgozás után. Az eredmény kiértékelését a nagy időállandó okozta torzulás eredetileg ellehetetlenítette.
7. Bemutattam a „vak dekonvolúció” lehetőségét is. Ezen módszer használata olyan esetekben szükséges, ahol nem ismert a dekonvolúciós függvény minden paramétere.
8. Bebizonyítottam, hogy a galvanikus korrózió során fellépő elektromos mező jelentős hibát okoz a kiértékelés során. Az elektromos mező lokális értéke hozzáadódik a mért potenciálhoz. Az általam vizsgált esetben a hiba négy nagyságrendes tévedést okozott volna. A hatás figyelembe vételével a hiba kiküszöbölhető.

5. Közlemények

5.1. A disszertációhoz kapcsolódó bírált közlemények

1. Ricardo M. Souto, **András Kiss**, Javier Izquierdo, Livia Nagy, István Bitter, Géza Nagy, Spatially-resolved imaging of concentration distributions on corroding magnesium-based materials exposed to aqueous environments by SECM, *Electrochemistry Communications* 26 (2013): 25-28., IF.: 4.85, cited by: 31
2. **András Kiss**, Ricardo M. Souto, Géza Nagy, Investigation of Mg/Al alloy sacrificial anode corrosion with Scanning Electrochemical Microscopy, *Periodica*

Polytechnica Chemical Engineering 57, no. 1-2 (2013): 11-14., IF.: 0.30, cited by: 5

3. Javier Izquierdo, **András Kiss**, Juan José Santana, Livia Nagy, István Bitter, Hugh S. Isaacs, Géza Nagy, Ricardo M. Souto, Development of Mg²⁺ ion-selective microelectrodes for potentiometric scanning electrochemical microscopy monitoring of galvanic corrosion processes, *Journal of The Electrochemical Society* 160, no. 9 (2013): C451-C459., IF.: 3.27, cited by: 23
4. **András Kiss**, Géza Nagy, New SECM scanning algorithms for improved potentiometric imaging of circularly symmetric targets, *Electrochimica Acta* 119 (2014): 169-174., IF.: 4.50, cited by: 8
5. **András Kiss**, Géza Nagy, Deconvolution of potentiometric SECM images recorded with high scan rate, *Electrochimica Acta* 163 (2015): 303-309., IF.: 4.50, cited by: 7
6. **András Kiss**, Géza Nagy, Deconvolution in potentiometric SECM, *Electroanalysis* 27, no. 3 (2015): 587-590., IF.: 2.14, cited by: 2
7. **András Kiss**, Dániel Filotás, Ricardo M Souto, Géza Nagy, The effect of electric field on potentiometric Scanning Electrochemical Microscopic imaging, *Electrochemistry Communications* 77 (2017): 138-141., IF.: 4.569

5.2. A disszertációhoz kapcsolódó előadások és poszterek

1. Investigation of Mg/Al alloy sacrificial anode corrosion with Scanning Electrochemical Microscopy, Poster, *Chemical Engineering Workshop '12, Veszprém, 2012.*
2. Investigation of galvanic corrosion of the Fe-Mg galvanic pair with Scanning Electrochemical Microscope, Poster, *Chemical Sensors Workshop '12, Pécs, 2012.*
3. Fabrication of a new, solid contact Mg²⁺ ion-selective electrode, and its application in Scanning Electrochemical Microscopic corrosion studies, Presentation, *1st Doctoral Workshop on Natural Sciences, Pécs, 2012.*
4. A new, solid contact Mg²⁺ ion-selective electrode as measuring tip for Scanning Electrochemical Microscope in corrosion studies, Presentation, *János Szentágothai Memorial Conference and Student Competition, Pécs, 2012 October 29-30.*

5. New insights in the corrosion mechanism of magnesium by SECM, Presentation, *7th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) and Related Techniques, Ein Gedi, Israel, February 17-21, 2013*.
6. High-speed potentiometric SECM imaging of radially symmetric targets, Presentation, *ESEAC Malmö, Sweden, 11-14 June 2013*.
7. Deconvolution of potentiometric SECM images recorded with high scanrate, Poster, *Mátrafüred Conference 2014 Június 13-16, Visegrád, Hungary*.
8. High-speed SECM imaging, Plenary presentation, *Analytica Conference 2016 May 10-13, München, Germany*.

5.3. A disszertációhoz nem kapcsolódó bírált közlemények

1. **András Kiss**, László Kiss, Barna Kovács, Géza Nagy, Air Gap Microcell for Scanning Electrochemical Microscopic Imaging of Carbon Dioxide Output. Model Calculation and Gas Phase SECM Measurements for Estimation of Carbon Dioxide Producing Activity of Microbial Sources, *Electroanalysis* 23, no. 10 (2011): 2320-2326., IF.: 2.14, cited by: 3
2. Ricardo M. Souto, Javier Izquierdo, Juan José Santana, **András Kiss**, Livia Nagy, Géza Nagy. Progress in scanning electrochemical microscopy by coupling potentiometric and amperometric measurement modes, *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology, Formatec Research Center, Badajoz (2012): 1407-1415*, cited by: 3
3. Livia Nagy, Gergely Gyetvai, **András Kiss**, Ricardo Souto, Javier Izquierdo, Géza Nagy, Speciális célra szolgáló mikroelektrodok kifejlesztése és alkalmazása, *Magyar Kémiai Folyóirat* 119, 2-3. (2013): 104-109.
4. Zsuzsanna Óri, **András Kiss**, Anton Alexandru Ciucu, Constantin Mihailciuc, Cristian Dragos Stefanescu, Livia Nagy, Géza Nagy, Sensitivity enhancement of a „bananatrode” biosensor for dopamine based on SECM studies inside its reaction layer, *Sensors and Actuators B: Chemical* 190 (2014): 149-156., IF.: 4.10, cited by: 4
5. Javier Izquierdo, Bibiana M Fernández-Pérez, Dániel Filotás, Zsuzsanna Óri, **András Kiss**, Romén T Martín-Gómez, Livia Nagy, Géza Nagy, Ricardo M Souto, Imaging of Concentration Distributions and Hydrogen Evolution on

Corroding Magnesium Exposed to Aqueous Environments Using Scanning Electrochemical Microscopy, *Electroanalysis* 28, (2016): 2354-2366., IF.: 2.471, cited by: 2

6. A. El Jaouhari, Dániel Filotás, **András Kiss**, M. Laabd, E. A. Bazzaoui, Livia Nagy, Géza Nagy, A. Albourine, J. I. Martins, R. Wang, SECM investigation of electrochemically synthesized polypyrrole from aqueous medium, *Journal of Applied Electrochemistry* 46 (2016): 1199-1209., IF.: 2.223

5.4. A disszertációhoz nem kapcsolódó előadások és poszterek

1. CO₂ Partial Pressure Imaging in Gas Phase with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), Poster, X. CECE Conference, Pécs, 2010.
2. Selective Amperometric Determination Of Pyrocatechol and Phenol in Wines with Flow-Injection Analysis, Poster, X. CECE Conference, Pécs, 2010.
3. Four-Channel Enzyme Biosensor for Determination of Phenols in Wine, Poster, X. CECE Conference, Pécs, 2010.
4. Development of a CO₂ microcell, and its application as measuring tip in Scanning Electrochemical Microscope. Scanning in gas phase over biological samples, Presentation, XXXIV. Szegedi Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2011.