

Pécsi Tudományegyetem
Doktori (PhD) értekezés
tézisfüzete

Korróziós reakciók mikroelektrokémiai leképezése

Filotás Dániel



Témavezetők:

Dr. Nagy Géza

Nagyné Dr. Zengő Livia

Kémia Doktori Iskola

Pécs, 2018

Tartalomjegyzék

1	Célkitűzés	3
2	Eredmények	6
3	Tézisek	8
4	Publikációk	10
4.1	A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények	10
4.2	További tudományos közlemények.....	12

1 Célkitűzés

A korrózió jelensége napjaink egyik legnagyobb ipari kihívása, melynek kezelése, az elhasználódott eszközök pótlása jelentős anyagi ráfordítással jár. Éppen ezért a korrózió vizsgálata, okainak megértése, hatékony, új korrózióvédelem kifejlesztése évszázadok óta a tudományos figyelem középpontjában van. A korábban használatos vizsgálati technikák globális képet ugyan adtak a korrodálódó fém felületén lejátszódó folyamatokról, a korrózió lokális jellegéről viszont nem adtak információt. Éppen ezért pásztázó mérőcsúcs mikroszkópiás technikák felfedezése, azon belül is a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp (PEKM), mely kémiai információt ad különböző felületekről új utakat nyitott a korrózió kutatásban. A pásztázó rezgő elektródos technika (SVET), mellyel a lokális anódok és katódok térbeli és időbeli eloszlását lehet „feltérképezni” szintén fontos módszere a korróziós felületvizsgálatoknak.

A PEKM-t főként amperometriás üzemmódban alkalmazzák, de a technika kifejlesztése után nagyon hamar ion szelektív mikroelektródokat is elkezdtek alkalmazni mérőcsúcsként, mellyel szelektíven lehet mérni a korrodálódó fémből kioldódó ion eloszlását, annak időbeli változását, amely számos fém esetén az amperometriás elektródok esetén korlátozott volt. Emellett mind az anódos és katódos félcella reakciókat kísérő lokális pH változások is nyomon követhetők potenciometriás üzemmódban.

A disszertációban leírt eredményeimet a módszerek szerint két főbb csoportra lehetne osztani: részben a potenciometriás PEKM fejlesztésével foglalkoztam, részben pedig amperometriás PEKM segítségével vizsgáltam a magnézium korróziót.

A **potenciometriás PEKM fejlesztéséhez** új, több ion szelektív mikroelektródot tartalmazó, többcsövű mérőcsúcsok kialakításával járultam hozzá. A többcsövű elrendezés a neurobiológiában jól ismert, az ezekben rejlő lehetőség azonban a

PEKM esetén – egy-két korai publikációt leszámítva – teljesen kiaknázatlan.

A potenciometriás PEKM mérések során kritikus pont a mérőcsúcs-minta távolság beállítása. Az ion szelektív elektródok esetén ugyanis nem hívhatjuk segítségül az amperometriás elektródoknál tapasztalt pozitív, illetve negatív visszacsatolás jelenségét, melynél egy jól definiált áram-távolság függvény alapján a mérőcsúcs-minta távolság precízen beállítható. A jelenleg használatos távolságbeállító módszerek könnyedén vezetnek a potenciometriás mérőcsúcsok töréséhez – talán ez a fő oka a korlátozott elterjedésüknek a PEKM területén. Többsövű elrendezésben azonban, ha egy amperometriás üzemmódban is működő mikroelektród – pl: antimon mikroelektród – helyezkedik el az elektródtestben, a probléma kiküszöbölhető.

Természetesen a többsövű elrendezés magában rejti több kémiai paraméter egyidejű mérését is. Erre komoly igény is mutatkozott, hiszen a korrózió során több szimultán lejátszódó folyamat történik a felületen, a korrodálódó fém felületéhez közeli oldatrétegben számos anyag koncentrációja változik, melyek egyidejű ismerete mélyebb betekintést ad a korróziós jelenségbe.

A többsövű elrendezés segítségével, egy új kiértékelési módszer bevezetésével az olyan rendszerekben végzett mérések is megbízhatóbbá tétele volt célom, ahol – például ötvözetek korróziójánál – a kioldódó ionfélések közül több is hozzájárul az ion szelektív mikroelektróddal mért potenciometriás jelhez, azaz a szelektivitás nem kielégítő.

A szelektivitás problémakörét az időfüggő és időfüggetlen szelektivitás együttható körüli vizsgálódásra bontottam.

Korábbi tanulmányaim során, illetve a szakirodalomban is gyakran előforduló probléma a polarizált minták, ill. a galvanikus korrózió vizsgálata ion szelektív mikroelektródokkal. Ilyenkor ugyanis, a létrejövő elektrosztatikus tér egy nem kívánt hozzájárulást ad a potenciometriás jelhez, aminek a következménye, hogy a kalibrációs görbe alapján számított koncentrációk látványosan eltértek a valóságtól. Ez a nem kívánt hozzájárulás onnan ered, hogy

a mikroelektrod és a referencia elektrod más, lokális potenciált érzékel az elektromos térben, aminek különbsége a nernst-i válaszhoz hozzáadódik. A többsövű elrendezés, tehát olyan mérőcsúcsok kifejlesztése, melyek mikroreferencia elektrodot is tartalmaznak közvetlenül az ionszelektív mikroelektrod mellett, hatékony megoldásnak bizonyult a probléma minimalizálására.

Az **amperometriás PEKM** segítségével a magnézium korrózió egy régóta megoldatlan, rejtélyes jelenségével foglalkoztam. A magnézium felületén ugyanis, a katódos hidrogén fejlődés sebessége anódos polarizáció esetén nem csökken, mint ahogy várnánk az Erdey-Grúz-Butler-Volmer egyenlet alapján, hanem növekszik. Erre az érdekes jelenségre már számos elméletet kidolgoztak és a szakirodalomban jelenleg is vita övezi. Munkám során két elmélet vizsgálatát tűztem ki célul, úgy hogy a hidrogénfejlődés sebességét amperometriás PEKM segítségével követem nyomon. Az anódos és katódos folyamatok vizsgálatához a hagyományos elektrokémiai módszerek mellett pásztázó rezgő elektrodos technikát is alkalmaztam.

2 Eredmények

A disszertációban eredményeimet 4 alfejezetre bontottam, melyből kettő a potenciometriás PEKM fejlesztésével, kettő pedig a Mg korrózió közbeni anomáliás hidrogénfejlődésre koncentrál.

Az **első fejezet** cink, illetve réz korróziójához kapcsolódik alkalmazás szempontjából.

Először egy új, duplacsövű, cink(II) szelektív mikroelektródot és pH érzékeny antimon mikroelektródot tartalmazó mérőcsúcsot teszteltem pásztázó elektrokémiai mikroszkópiásan (PEKM). Ennek az elrendezésnek több előnye van: a mérőcsúcs minta távolság beállítása sokkal egyszerűbb a bifunkciós antimonelektród használatával, mellyel amperometriás visszacsatolás jelenség kihasználásával elkerülhető a potenciometriás mérőcsúcsok gyakori problémája: a mérőcsúcs eltörése a távolság beállításakor.

Zn-Fe galvánpár felett végeztem szimultán méréseket, illetve egy valós mintán, a galvanizált acél vágott keresztmetszete felett. A vágott keresztmetszet korróziója az egyik fő probléma a festett galvanizált acéloknak. A szimultán mérések többletinformációt szolgáltatnak a felületi folyamatokról.

Bemutattam egy érdekes jelenséget, amelyet a potenciometriás mikroszkópiában eddig nem vettek figyelembe: a zavaró ionok jelenlétében bekövetkező tranzienst jelek megjelenését. Ez általános analitikai feladatoknál nem zavaró, azonban PEKM méréseknél, ahol lokális méréseket végzünk a másodperc törtrésze alatt, különös figyelmet igényel.

Egy új, általam készített réz(II) szelektív mikroelektródot is bemutat a dolgozat, kombinálva cink szelektív elektróddal. Demonstrálom a szimultán mérések másik előnyét: a szelektivitási problémák enyhíthetők, ha a zavaró iont is mérjük és az elsődleges ion mért értékeit korrigáljuk.

A **második fejezet** a Mg korróziója felé tereli az alkalmazási területet. A galvanikus korrózió során fellépő elektromos tér nemkívánatos hozzájárulást ad a potenciometriás PEKM mérésekhez.

Ennek számos példáját láthatjuk az irodalomban, ahol korróziós tendenciákat sikerül kimutatni ion szelektív mikroelektrodokkal, azonban mért aktivitásértékek sokszor képtelenek voltak. A duplacsövű, mikroreferencia elektródot is tartalmazó mérőcsúcsokkal ez a hatás minimalizálható, hiszen az közeli referencia elektród ugyanazt az elektromos teret érzékeli, mint a mérőelektród, így a nem kívánt hozzájárulás a nernst-i válaszhoz kiküszöbölhető.

2 dimenziós Mg^{2+} és pH térképeken mutatom be az új eszköz alkalmazhatóságát, mely az optikai képekkel hasonlítok össze.

A dolgozat **harmadik** és negyedik fejezete az polarizált magnézium felületén lejátszódó hidrogén fejlődés okaival foglalkozik. Az anomáliás viselkedést évtizedek óta vita övezi. Két nagy elmélet a $Mg(OH)_2/MgO$ réteg katalitikus hatását, illetve a „nemes” szennyezők, mint lokális galvánpárok anódjait teszi felelősség a hidrogénfejlődésért.

A dolgozatban amperometriás PEKM méréseket végeztem különböző kísérleti körülmények között. Megvizsgáltam, hogy a poszt-polarizációs körülmények között (mikor mesterségesen növeljük a $Mg(OH)_2/MgO$ réteget) hogyan hat a hidrogénfejlődés sebességére. Megvizsgáltam kémiai elősegített rétegeképződés hatását. EDTA hozzáadásával gátoltam a rétegeképződést. A kísérleteket 91 és 99% tisztaságú magnéziummal is elvégeztem, hogy a „nemes” szennyezők hatását is megfigyeljem. Minden kísérlet azt igazolta, hogy döntően a rétegnek van szerepe a hidrogénfejlődésben.

Az **utolsó fejezet** a nemes szennyezők hatását helyezi fókuszba, ahol is Mg-Al galvánpár alkalmazásával a mikroanódok, mikrokatódok szétválasztását próbáltam előidézni, így az addig elvégzett kísérletek hatását külön-külön tudtam vizsgálni a magnézium és az ötvöző alumínium felett.

Ezek a kísérletek is azt igazolták, hogy az alumínium hozzájárulása a hidrogénfejlődéshez elhanyagolható.

3 Tézisek

1. Új, Cu^{2+} szelektív mikroelektródot fejlesztettem, analitikai szempontból jellemeztem. Az új elektród modell kísérletek alapján megfelelőnek bizonyult pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás alkalmazásra.
2. Zn^{2+} szelektív és pH érzékeny antimon mikroelektrodokat tartalmazó duplacsövű elektródot fejlesztettem. A duplacsövű elrendezés használatával precíz potenciometriás mintamérőcsúcs távolság valósítható meg, és a pH és a Zn^{2+} koncentráció egyidejű mérése.
3. Kísérleti munkámban először vizsgáltam a szelektivitási együtttható időfüggését, melynek nagy fontossága van a PEKM méréseknél. A pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában, ahol relatíve rövid idő áll rendelkezésre az egyedi mérési pontokban az elektród válasz rögzítésére, így a hosszú idejű szelektivitási együtttható nem alkalmazható. Ammónium szelektív mikroelektródot használva K^+ zavaró ionokat tartalmazó rendszerben, kimutattam, hogy a pásztázó elektrokémiai mikroszkópia során figyelmet kell fordítani a kísérleti körülmények olyan megválasztásának, hogy az időfüggő szelektivitási koefficiens ne okozzon zavart a mérésekben.
4. Új kiértékelési módszert fejlesztettem, hogy az ion szelektív mikroelektrodok szelektivitását javítsam PEKM méréseknél. Ehhez új, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ szelektív mikroelektrodokat tartalmazó duplacsövű elektródokat készítettem és bemutattam a kiértékelési módszer alkalmazhatóságát.
5. Duplacsövű Mg^{2+} szelektív/mikroreferencia és Sb/mikroreferencia elektródokat készítettem, hogy a galvanikus korrózió során fellépő elektrosztatikus tér hatását kiküszöböljem. Kísérleteim alapján egyértelműen látható javulás a korábban az irodalomban is publikált irreálisan koncentráció eloszlás

mérésekhez képest. Továbbá, új, háromcsövű elektróddal valósítottam meg szimultán Mg^{2+} és pH méréseket.

6. AZ63 és 99% tisztaságú magnéziumon vizsgáltam hidrogénfejlődési reakciót PEKM-val különböző kísérleti körülmények között, hogy az anomáliás hidrogénfejlődési reakciót tanulmányozzam. Érdekes módon a hidrogén fejlődés reakció anódos polarizáció esetén is tovább folyik magnéziumon és ötvözetein. Az anomáliás viselkedés okait régóta kutatják. Eredményeim a $MgO/Mg(OH)_2$ katalitikus sajátságát feltételező elméletet támogatják.
7. A korábbiakban kidolgozott módszerekkel vizsgáltam a Mg/Al galvánpárt az anomáliás hidrogénfejlődési reakció szempontjából, melynél az anódos és katódos reakciók térben külön vizsgálhatók. Az eredményeim nem igazolták a „nemes szennyezők” katódos szerepét segítségül hívó elméletet.

4 Publikációk

4.1 A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

1. D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, J. Izquierdo, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
Novel dual microelectrode probe for the simultaneous visualization of local Zn^{2+} and pH distributions in galvanic corrosion processes
***CORROSION SCIENCE* 114**: pp. 37-44. (2017)
(IF: 5.245, D1)
2. D. Filotás, A. Asserghine, L. Nagy, G. Nagy
Short-term influence of interfering ion activity change on ion-selective micropipette electrode potential; another factor that can affect the time needed for imaging in potentiometric SECM
***ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS* 77**: pp. 62-64. (2017)
(IF: 4.396, Q1)
3. D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, J. Izquierdo, A. Kiss, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
Improved potentiometric SECM imaging of galvanic corrosion reactions
***CORROSION SCIENCE* 129**: pp. 136-145. (2017)
(IF: 5.245, D1)

4. D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, A. Kiss, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
Double barrel microelectrode assembly to prevent electrical field effects in potentiometric SECM imaging of galvanic corrosion processes
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
165: pp C270-C277
(IF: 3.259, Q1)

5. D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
An investigation of hydrogen generation from anodically polarized AZ63 magnesium alloy using scanning microelectrochemical methods
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY (submitted)
(IF: 3.259, Q1)

4.2 További tudományos közlemények

1. R. M. Souto, D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, L. Nagy, G. Nagy
New developments in scanning microelectrochemical techniques: A highly sensitive route to evaluate degradation reactions and protection methods with chemical selectivity
APPLIED MECHANICS AND MATERIALS 875: pp 19-23. (2018)
2. D. Filotás, T. Nagy, L. Nagy, P. Mizsey, G. Nagy
Extended investigation of electrochemical CO₂ reduction in ethanolamine solutions by SECM
ELECTROANALYSIS 30: pp. 690-697. (2018)
(IF: 2.851, Q2)
3. A. Asserghine, D. Filotás, L. Nagy, G. Nagy
Scanning electrochemical microscopy investigation of the rate of formation of a passivating TiO₂ layer on a Ti G4 dental implant
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 83: pp. 33-35. (2017)
(IF: 4.396, Q1)
4. A. Kiss, D. Filotás, R. M. Souto, G. Nagy
The effect of electric field on potentiometric Scanning Electrochemical Microscopic imaging
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 77: pp. 138-141. (2017)
(IF: 4.396, Q1)

5. A. El Jaouhari, A. El Asbahani, M. Bouabdallaoui, Z. Aouzal, D. Filotás, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann
Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole
SYNTHETIC METALS **226**: pp. 15-24. (2017)
(IF: 2.435, Q2)
6. D. Filotás, I. Z. Bártai, G. Pozsgai, L. Nagy, E. Pintér, G. Nagy
Highly sensitive potentiometric measuring method for measurement of free H₂S in physiologic samples
SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL **243**: pp. 326-331. (2017)
(IF: 5.401, Q1)
7. D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, J. Izquierdo, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
Combined amperometric/potentiometric probes for improved chemical imaging of corroding surfaces using Scanning Electrochemical Microscopy
ELECTROCHIMICA ACTA **221**: pp. 48-55. (2016)
(IF: 4.798, Q1)
8. Z. Hajna, E. Saghy, M. Payrits, A. A. Aubdool, E. Szoke, G. Pozsgai, I. Z. Bártai, L. Nagy, D. Filotás, Z. Helyes, S. D. Brain, E. Pinter
Capsaicin-sensitive sensory nerves mediate the cellular and microvascular effects of H₂S via TRPA1 receptor activation and neuropeptide release.
JOURNAL OF MOLECULAR NEUROSCIENCE **60**:(2) pp. 157-170. (2016)
(IF: 2.229, Q3)

9. J. Izquierdo, B.M. Fernández-Pérez, D. Filotás, Z. Óri, A. Kiss, R. T. Martín-Gómez, L. Nagy, G. Nagy, R. M. Souto
Imaging of concentration distributions and hydrogen evolution on corroding magnesium exposed to aqueous environments using scanning electrochemical microscopy
ELECTROANALYSIS **28**:(10) pp. 2354-2366. (2016)
(IF: 2.851, Q2)

10. A. El Jaouhari, D. Filotás, A. Kiss, M. Laabd, E. A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, A. Albourine, J. I. Martins, R. Wang, M. Bazzaoui
SECM investigation of electrochemically synthesized polypyrrole from aqueous medium
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY **46**:(12) pp. 1199-1209. (2016)
(IF: 2.235, Q2)

11. D. Filotás, L. Nagy, R. Skoda-Földes, L. Kollár, G. Nagy
Electrochemical experimental study for the characterization of tetraferrocenyl-cavitand, synthesized in click-reaction
ELECTROANALYSIS **27**:(1) pp. 38-41. (2015)
(IF: 2.471, Q2)

12. D. Filotás, L. Nagy, T. R. Kégl, Z. Csók, L. Kollár, G. Nagy
Synthesis and electrochemical properties of the tetraferrocenyl-cavitand in dimethyl formamide solvent using platinum and carbon working electrodes
ELECTROANALYSIS **27**:(3) pp. 799-807. (2015)
(IF: 2.471, Q2)

13. L. Nagy, D. Filotas, M. Boros, G. Pozsgai, E. Pinter, G. Nagy
Amperometric cell for subcutaneous detection of hydrogen
sulfide in anesthetized experimental animals.
PHYSIOLOGICAL MEASUREMENT 35:(12) pp. 2475-
2487. (2014)
(IF: 1.576, Q2)