

Válasz Dr. Inzelt György egyetemi tanár bírálatára

Köszönöm Inzelt György professzor úrnak dolgozatom alapos és gyors áttanulmányozását, valamint a dicsérő és kritikai észrevételeket egyaránt. Nagy öröömre szolgált, hogy a munkában leírt egyes megoldásokat és próbálkozásokat szépnek vagy bravúrosnak nevezett. Az alábbiakban a bírálatban megfogalmazott észrevételek sorrendjében próbálok a felvetésekre válaszolni:

– Oldalszámozás

Köszönöm az észrevételt az oldalszámozásban elkövetett pontatlansággal kapcsolatban. A hibát az automatikus tartalomjegyzék használatának mellőzése okozta.

– Nevezéktani kérdés az AFM módszerrel kapcsolatban

Az angol nyelvben egyöntetűen alkalmazott "Atomic Force Microscope" kifejezés elterjedt magyar változatát, az atomerő mikroszkóp megnevezést valóban nem vettem külön górcső alá. Magyarázatul szolgálhat erre, hogy egyrészt a módszert viszonylag kevés helyen, kiegészítő jelleggel alkalmaztam, másrészt nem sorolhatom magamat a tűszondás leképező módszerek legavatottabb ismerői és alkalmazói közé. Így inkább kerültem a terminológiai konfliktus felvállalását és a szembehelyezkedést az elterjedt magyar kifejezéssel. Az "atomerő mikroszkóp" elnevezés elterjedtségére jellemző, hogy szakcikkekben [V1], oktatási segédanyagokban [V2] és berendezés leírásokban [V3] egyaránt gyakorlatilag kizárólag ezt használják. Ebből látható, hogy a döntően elektrokémiai fémleválasztással kapcsolatos dolgozatban zavaró lehetett volna egy más területtel kapcsolatos nevezéktani újítás. Ha a módszert pontosan leíró megnevezés a cél, magam leginkább a "tűszondás erőmérő mikroszkóp" mellett törnék lándzsát, lévén a módszerrel atomi felbontás legfeljebb speciális körülmények között érhető el.

– Az áramsűrűség és a valódi elektródfelület problémája

Az áramsűrűség használata valóban minden esetben a rendszeren átfolyó áram és a geometriai felület hányadosaként adódott, azaz a valódi felületet (vagy a felületi érdességet) az áramsűrűség számolásánál nem vettem figyelembe.

– Áttekintő ábrához kapcsolódó kísérleti körülmények

A 4. és 5. ábra valóban az alapvető áttekintést szolgálja; ahogy a bírálói vélemény is fogalmaz, egyfajta illusztrációként. Ezt az indokolja, hogy a fémleválasztási folyamatok során kapott ciklikus voltammogramok alakja alapvetően eltér attól a tankönyvi alapesettől, amikor a kiindulási anyag és a végtermék egyaránt oldott állapotú. Mivel a fémleválasztással kapcsolatos jelenségkör gyakorlatilag hiányzik az általános elektrokémiai szakirodalomból, tanácsosnak véltem a tárgyalást ilyenfajta bevezetővel kezdeni. Az alábbi táblázatban pótlom a 4. és 5. ábra kapcsán hiányolt kísérleti körülményeket.

4. ábra	5. (a) ábra	5. (b) ábra	5. (c) ábra
NiSO ₄ 0,3 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,041 mol dm ⁻³ trinátrium-citrát 0,2 mol dm ⁻³ nátrium-klorid 0,034 mol dm ⁻³ Hőmérséklet: (50 ± 1) °C	CoSO ₄ 1,0 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,025 mol dm ⁻³ Hőmérséklet: (30 ± 0,3) °C Pásztázási sebesség: 15 mV s ⁻¹	NiSO ₄ 0,7 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,025 mol dm ⁻³ trinátrium-citrát 0,25 mol dm ⁻³ pH = 6 Lineáris áramlási sebesség: 26,7 cm s ⁻¹ Hőmérséklet: (24 ± 1) °C	Co(ClO ₄) ₂ 0,5 mol dm ⁻³ AgClO ₄ 0,01 mol dm ⁻³ NaClO ₄ 0,1 mol dm ⁻³ Hőmérséklet: (22 ± 1) °C Pásztázási sebesség: 50 mV s ⁻¹

– *Impulzusok megnevezése*

Az áramimpulzussal vagy részben állandó árammal, részben állandó potenciál beállításával létrehozott minták impulzuskombinációinak megnevezése során tudatosan kerültem a "galvanosztatis" kifejezés használatát, attól tartván, hogy az egyenáramú leválasztásra fenntartott kifejezéssel lesz összetéveszthető az adott impulzus megnevezése. Az áramimpulzus kifejezés használata valóban helyénvaló lenne, ekkor azonban a potenciálimpulzus kifejezés kapcsán jöhetnénk zavarba. Amíg az áramimpulzusban az áram számításához használt extenzív mennyiségnek, a töltésnek a tényleges adagjával van dolgunk, az állandó potenciál mellett hasonló kapcsolatról nem beszélhetünk. Ez magyarázza a dolgozatban használt nevezéktant, ami kétségtelenül az idegen nyelvű szakirodalmi kifejezések egyfajta adaptációját jelenti.

– *Kísérletek kvarckristály-mikromérleggel*

A kvarckristály-mikromérleggel kapcsolatos kísérletek ismertetése valóban csupán említés szerű. Az adott technikai feltételek mellett kvantitatív értelmezésre is lehetőséget adó kísérletet nem sikerült végezni, de a kapott eredményekben a változások iránya megegyezett a többi kísérletből levont következtetéssel.

– *Citrátkomplexek összetétele és ezek diffúziós együtthatója*

A citrátion reakciója Cu^{2+} ionokkal a koncentrációviszonyoktól és a pH-tól függően változatos összetételű komplexek kialakulásához vezet. A témában jó eligazodást nyújt Green, Russel és Roy cikke [V4], ami az elektrokémiai leválasztásra használt fürdők tipikus koncentráció-tartományát figyelembe véve elemzi a kialakuló komplexeket. Egy- és kétmagvú komplexek képződésével kell számolni, amelyek töltése 0-tól –4-ig terjedhet a pH függvényében. A diffúziós együttható értékét a komplexre nem szakirodalmi adatból vettem, csupán nagyságrendi közelítést próbáltam alkalmazni, figyelembe véve a hidratált késői 4d átmenetifém ionok tipikus diffúziós együttható értékeit és a komplexképződésnek a diffúziós együtthatót csökkentő hatását. A bírálatban leírt kb. kétszeres korrekcióval együtt is az az eredmény adódik, hogy a kapott t' érték (a dolgozat (4) egyenlete szerint) lényegesen kisebb az impulzushossznál, így a dolgozatban megfogalmazott állítás nem szorul módosításra.

– *A mágneses réteg parciális polarizációs görbéje*

A multiréteg-leválasztás során nem kapunk olyan anyagot, amelynek stacionárius módszerrel megvizsgálhatnánk a polarizációs görbét, lévén az anyag anódos oldódásakor mindig más és más összetételű anyagrészlet oldódik, ahogy az oldódási front a rétegszerkezetbe behatol. Ugyanakkor világos, hogy a mágneses réteg leválasztását követő impulzus során a mágneses réteg oldódása annál nagyobb sebességgel indulhat meg, minél pozitívabb a potenciál a rákövetkező impulzusban. Az impulzusváltást követő rövid időszakban kapott áram értelmezhető úgy, mint a nemmágneses fém leválasztásához és a mágneses réteg oldódásához rendelhető áramok összege. Ezt olyan módon is megközelíthetjük, hogy tekintjük a leválasztási folyamatra jellemző parciális polarizációs görbét, valamint azt a (részben valóban hipotetikus) polarizációs görbét, amit akkor kapnánk, ha a mágneses réteg végtelen vastagságú lenne, és nem kellene számolni a felület összetételének változásával. A teljes áramot tehát két folyamathoz kapcsolódó áramok összegének tekintjük, és ezen folyamatok sebességének potenciálfüggésével kapcsolatban használtam a parciális polarizációs görbék kifejezést.

– *A perturbálatlan oldatról*

A kifejezés értelmezése szorosan összefügg az előző kérdésre adott magyarázattal. Amikor a mágneses réteget leválasztjuk, a katód környezetében lévő oldatban lecsökken a mágneses fémionok koncentrációja. Ekkor a következő impulzusra áttérve az aktuálisan érvényes ionkoncentráció a felület közelében más, mint egyensúly esetén. Az pedig, hogy a kialakult

mágneses rétegnek mi a nyugalmi potenciálja (azaz mely potenciálon lesz zérus mind a leválás, mind az oldódás sebessége), épp az aktuális ionkoncentrációtól függ. Perturbálatlan oldatként ebben az értelemben a tömbi oldatösszetétellel megegyező összetételre kívántam utalni, szembeállítva ezt az áramimpulzus végén fennálló feltételekkel.

– *Az egyes módszerek elnevezése*

A 15. ábrán bemutatott adatokkal kapcsolatban valóban lehetett volna használni a kronocoulombmetria elnevezést. A későbbiekben (pl. a 16. ábránál) már sor került a kronoamperometria kifejezés használatára.

– *A hordozó anyagának szerepe nikkelötvözetek leválasztásának tanulmányozásában (56. ábra)*

A hordozó anyagának megválasztását az határozta meg, hogy az anódos (oldódási) csúcsok mérése is lehetséges legyen. A mélységprofil-analitika vizsgálatokhoz használt Cu elektród ehhez nem megfelelő, mivel a réz oldódásának potenciálja nem kellően pozitív érték, különösen a nikkel oldódásakor észlelt széles csúcs miatt. A platina felületén történő hidrogénfejlődés valóban befolyásolhatja az észlelt áramokat. Egy másik lehetőség lett volna arany elektród használata. Mivel azonban az arany és az alacsony olvadáspontú kadmium számos elegyfázissal rendelkezik, fennáll annak a veszélye, hogy a levált anyag atomjai diffundálnak a hordozóba, ami például az Au-Zn rendszer esetén közismert (és ahogy a bírálóat következő bekezdése erre épp a kadmium kapcsán utal is). Platina esetén a hordozó/bevonat határfelületen viszont biztosan kizárhatók a kölcsönös diffúziós folyamatok.

– *Az előleválás (UPD) észlelésének lehetőségéről*

Az UPD jelenség észlelésének lehetősége fémleválasztásra irányuló kísérletek során csak elvétve fordul elő. Ennek több oka is van: (i) Fémleválasztás során ritka, hogy az oldott oxigén kiűzése az oldatból sor kerüljön, így a hordozó felületét akár az oxigén redukciója is befolyásolja. (ii) A hordozó rendszerint polikristályos, és így esetleg számos UPD csúcs jelentkezik egyazon voltammogramon. (iii) A felhasznált vegyszerek közül a nagy koncentrációban alkalmazott fém sók tisztasági foka fémleválasztásra irányuló kísérletek során rendre jóval kisebb, mint amit az UPD kísérletek szokványos körülményrendszere megkívánna. (iv) A fémleválasztás során az ötvözetképződés szempontjából fontos áramsűrűség-tartomány más, mint UPD észlelésére irányuló kísérletekben, így az UPD csúcsok esetleg rejtve maradnak.

Mindazonáltal van példa a bírálóban említett jelenségre, például Cu hordozó alkalmazásával történt Pb leválasztás során magunk is észleltük az előleválási folyamatból fakadó áramnövekedést a tömbi leválást megelőző szakaszban [V5].

Igaz, hogy a hordozó minősége akár változhatna is az előleválásból kifolyólag. Ugyanakkor a mélységprofil-analitikai kísérletekben az áramsűrűség elég nagy volt ahhoz, hogy tömbi fémleválás induljon meg lényegében az áram bekapcsolását követően azonnal. Így az előleválás befolyásoló hatását elhanyagolhatónak vélem.

Egy további érve arra vonatkozóan, hogy az előleválás nem befolyásolja érdemben a preferáltan leváló komponens hordozóhoz közeli felhalmozódásával kapcsolatban levont következtetéseket: Ismert [V6], hogy Cd előleválás végbemehet Cu felületen, viszont nem képződik Cu monoréteg előleválással Ag hordozón. A Ni-Cd rendszert pedig éppen Cu hordozó segítségével választottam le, a Ni-Co-Cu ötvözeteket pedig Ag hordozóra. A kétféle rendszer kapcsán levont következtetések viszont megegyezők, azaz a preferáltan leváló fém halmozódik fel minden alkalommal a hordozó közelében, és a felhalmozódás mértékében sincs érdemi különbség, holott az egyik rendszer esetében előfordulhatna előleválás, a másik rendszer esetében pedig nem.

– Az Fe^{2+} diffúziós együtthatójáról

Az Fe^{2+} ionok diffúziós együtthatóját több módszerrel is igyekeztem meghatározni. Vasötvözetek leválási folyamatainak kinetikájára vonatkozó számolások során az általam megadott értéknél még kisebb értékeket is elterjedten alkalmaznak. Az ezzel kapcsolatos források nem jelzik, hogy a számolásokhoz használt adatok mérésen alapulnának. Az általam ismert szakirodalmi adatokat az alábbi táblázatban foglalom össze:

Hivatkozás	Ion	$D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$		Hivatkozás	Ion	$D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$
V7	Fe^{2+}	$4,0 \times 10^{-10}$		V11	Fe^{2+}	$5,0 \times 10^{-10}$
V8	Fe^{2+}	$4,6 \times 10^{-10}$		V12	Fe^{2+}	$7,1 \times 10^{-10}$
V9	Fe^{2+}	$5,0 \times 10^{-10}$		V13	Fe^{2+}	$7,6 \times 10^{-10}$
V10	Fe^{2+}	$5,0 \times 10^{-10}$		V14	Fe^{3+}	$5,5 \times 10^{-10}$

A szakirodalomban közölt adatok jórészt a vascsoport elemeinek szulfát sóit tartalmazó oldatokra vonatkoznak. Érdemes megjegyezni azt is, hogy a források nem különböztetik meg az Fe^{2+} és FeOH^+ részecskék diffúziós együtthatóját [V8, V11], lévén $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ összetételű részecskéről és ennek deprotonált változatáról van szó, amelyeknek moláris tömege alig tér el. Ugyanez magyarázhatja, hogy a kétféle lehetséges oxidációs állapotú ion diffúziós együtthatói nem különböznek lényegesen.

– Gépelési hibák

Köszönöm, hogy a bírálat e formai hibákra is felhívta a figyelmemet. Bízom benne, hogy ezek sem számukban, sem jellegükben nem érték el az értelemzavaró hibák szintjét.

– Jelölések következetlenségei

A jelölések következetlenségei részben abból a törekvésből adódnak, hogy a dolgozatba a ténylegesen publikált adatok kerüljenek be, mégpedig eredeti formájukban. Ezért egyes ábrákat a közleményekből emeltem át a dolgozatba, és nem mindenütt írtam felül a tengelyfeliratokat. Ezek az adott közleményen belül egységes jelölésrendszer részei voltak, de évtizedes távlatban nem sikerült a jelöléseket teljes következetességgel használni. (Ennek oka részben a társszerzők és a különféle folyóiratok elvárásaiban is keresendő.)

Még egyszer köszönöm a gondos és alapos bírálatot. Kérem fenti válasszal kiegészített dolgozat és a tézispontok elfogadását.

Tisztelettel,

Budapest, 2013. május 12.

Péter László

Hivatkozások

- V1 Pozsgai Imre: Atomerő-mikroszkóp a Marson. *Fizikai Szemle* 2009/1. 3. o.
- V2 Molnár László Milán: Pásztázószondás mikroszkópia. Oktatási segédanyag, BME ETT, 2008.
- V3 Atomerő mikroszkóp, Nemzeti Kutatási Infrastruktúra Regiszter, <https://regiszter.nekifut.hu/ki/912>
- V4 T. A. Green, A. E. Russel, S. Roy, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 875.
- V5 K. Neuróhr, J. Dégi, L. Pogány, I. Bakonyi, D. Ungvári, K. Vad, J. Hakl, Á. Révész, L. Péter; *J. Alloys Compd.* **545** (2012) 111.
- V6 E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth. VCH, Weinheim, 1996; 8.1. fejezet.
- V7 N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2892.
- V8 M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2272.
- V9 S. Hessami, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 3611.
- V10 W. C. Grande, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 675.
- V11 J. Gong, S. Riemer, A. Morrone, V. Venkatasamy, M. Kautzky, I. Tabakovic, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) D447.
- V12 M. Ramasubramanian, S. N. Popova, B. N. Popov, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2164.
- V13 T. Krause, L. Arulnayagam, M. Pritzker, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 960.
- V14 S. R. Brankovic, S. E. Bae, D. Litvinov, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5934.