



# Nemlineáris kémiai szenzorok

## Elektrolit diódák és katalitikus ellenállások vizsgálata

doktori (PhD) értekezés tézisei

IVÁN KRISTÓF

Információs Technológia Kar  
Pázmány Péter Katolikus Egyetem  
Budapest, 2005. november

# A PhD értekezés tézises összefoglalása

## I. Bevezetés

Kutatásom motivációjaként a BME Kémiai Fizika Tanszékén folyó nemlineáris dinamikai kutatásokat kell megemlíteni, amelyek során sav-bázis diódák és tranzisztorok vizsgálata játszotta a fő szerepet. Az ilyen rendszerekben a kémiai komponensek reakciója, diffúziója és ionos migrációja zajlik. Ilyesfajta kísérletek során olyan érdekes dinamikai viselkedést találtak, amelyre a matematikai modell nem tudott magyarázatot adni.

Kutatásom célja tehát a sav-bázis dióda vizsgálata volt, olyan szempontból, hogy kiderítsem mi okozza az U-I karakterisztikájának eltérését az analitikus modellétől. Ehhez, a meglévő készüléket át kellett alakítanom, bizonyos mérésekhez pedig új készülékeket kellett terveznem, valamint a mérések automatizálását is célozul tűztem ki. Az elektrolit dióda mérések vizsgálatával kapcsolatban a matematikai modell felülvizsgálata és ellenőrzése céljából numerikus számítási modellekkel is dolgoztam, azokat a sav-bázis dióda problémához adaptáltam. Az elektrolit dióda mérési elrendezésével kapcsolatosan az már egy régóta kiszemelt cél volt, hogy az időállandók csökkentése érdekében a készülék aktív részének méretét arányosan le kellene csökkenteni. Ehhez a méretcsökkentési célhoz doktoranduszi éveim során adódott az a lehetőség, hogy Ronald Siegel professzor úr jóvoltából, egy MEMS szerkezet segítségével vizsgáljam meg a rendszer felgyorsíthatóságát. Ezt időközben az a változtatás is lehetővé tette, amelyben a „durvább” erős sav - erős lúg környezetet felváltottam az enyhébb gyenge sav - gyenge lúgra.

A másik kutatási céloom akkor fogalmazódott meg, amikor annak a lehetőségét kezdtük el megvizsgálni, hogy a sokat vizsgált oszcilláló kémiai rendszerekben olyan könnyen létrejövő komplex dinamika [Noszticzius et al. (2005)] hogyan lehetne megvalósítható általánosabban egy egyszerű fizikai rendszeren. Ezt azzal a céllal tettem, hogy az oszcilláló és más komplex dinamikai rendszerek közismerten nagy paraméterérzékenységét ezen paraméterek méréséhez tudjuk felhasználni.

Egy egyszerű fizikai rendszert számítógéppel szabályozva olyan hibrid automatát konstruáltam, ahol a komplex dinamikát az instabil szabályozás hozza létre. A választott algoritmus a logisztikus leképezés volt, a fizikai rendszer pedig egy katalitikus szál, amely a levegőben levő éghető gázokat ellenállás-változással érzékeli. A hibrid automata az éghető gáz koncentrációjára a dinamikájának megváltozásával reagált.

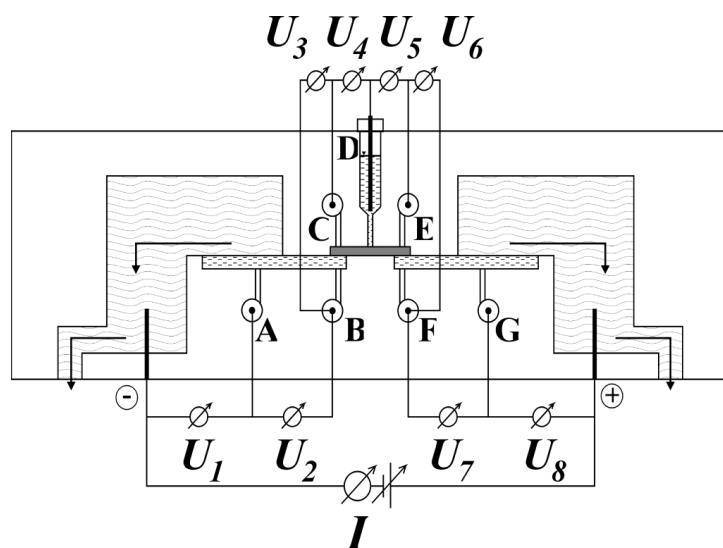
## II. Az értekezés új tudományos eredményei

### 1. tézispont

Kísérletekkel bizonyítottam, hogy az elektrolit diódákban alkalmazott PVA (glutáraldehiddel térhálósított poli(vinil-alkohol)) hidrogélekben negatív fixált ionos csoportok vannak [Iván et al. (2002)].

#### a) Kísérleti berendezés

E célból egy olyan kísérleti berendezést építettem (1. ábra), amelyben egy vizes elektrolitba helyezett géllapocskán elektromos áram volt átvezethető. A géllapocskában és környezetében elhelyezett áramkulcsok és elektródok segítségével lehetőség nyílt az áram által generált koncentrációs polarizációt zónákra bontva tanulmányozni mind a gélben, mind annak az anód illetve a katód felé tekintő határrétegében.



1. ábra. A „B” készülék vázlatos metszeti ábrája. A gélcső (szürke téglalap) a berendezés közepén helyezkedik el. A gél két üvegfátyolréteget köt össze. Az elektrolitáramok irányát a nyilak jelzik. A mérőelektrodokat nyomtatott nagybetűkkel jelöltük A-tól G-ig. A nyolc jellekes feszültségmérő ( $U_1 - U_8$ ) a multiméter nyolc csatornáját jelzi.

## b) Mérések

E berendezést, PVA hidrogél lapocskát, valamint híg, vizes KCl elektrolitoldatokat alkalmazva az elektromos potenciál eloszlását mértem, amelyek eredményéből az egyes zónákban a zóna relatív ellenállásának megváltozását számítani lehetett. Méréseim és számításaim kimutatták, hogy míg a gélen átfolyó áram hatására a katódos határrétegben és magában a gélben is nő a KCl koncentráció, addig az anódos határrétegben ez csökken. Ilyenfajta koncentrációs polarizációt pedig csak a PVA gélben lévő fixált negatív töltések okozhatnak.

## 2. tézispont

PVA hidrogél hengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáit mértem, és e karakterisztikákat értelmeztem modellszámítások segítségével [Iván et al. (2002)].

### a) Mérések

A méréseket egy általam tervezett készülékben végeztem, aholis egy vékony (0,8 mm átmérőjű és 3,2 mm hosszú) furatba helyezett gélhenger két azonos koncentrációjú KCl oldatot kötött össze. Az oldatok frissen tartásáról perisztaltikus pumpákkal gondoskodtam. A mért karakterisztikák nem egyenesek, hanem felfelé hajló görbék. Továbbá azt találtam, hogy a gél vezetőképessége 0,01 M-os KCl oldatba helyezve kisebb, 0,001 M-os oldat esetén nagyjából azonos, míg 0,0001 M-os oldat esetén jelentősen nagyobb, mint a pusztán csak az elektrolittal töltött furat vezetőképessége.

### b) Modellszámítások

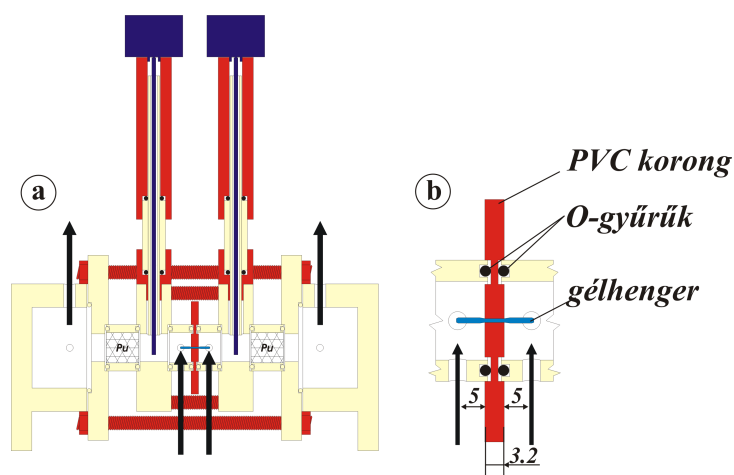
A fenti eredményeket a fixált töltésre és a Nernst-Planck egyenletekre épülő modellszámításokkal szimulálni tudtam. A felfelé görbülő U-I karakterisztikákat a nem kevert katódos határrétegben fellépő koncentrációs polarizációval lehet modellezni, ugyanis a katódos határrétegben - és ennek következtében magában a gélben is - a növekvő árammal nő a vezető só koncentrációja. Fel kell azonban tételezni, hogy az anódos határrétegben - az ioncserélő membránoknál már ismert - elektrokonvekció keveri. E feltételezésre azért volt szükség, mivel az anódos határrétegben elektrokonvekció okozta keveredés híján a koncentrációs polarizáció olyan nagy impedancianövekedést okoz, ami végülis lefelé görbülő U-I karakterisztikákat eredményezne, ami ellentmondana a kísérleti tapasztalatnak.

## 3. tézispont

Készüléket konstruáltam, és módszert dolgoztam ki, amellyel gyengén töltött hidrogélek fixált ionos csoportjait kvantitatívan meg lehet határozni [Iván et al.

(2004)], mivel az első két tézispontban leírt kísérletekben a nem kevert határrétegek okozta bizonytalanságok miatt kvantitatív mérésekre nem voltak alkalmasak.

### a) Készülék



2. ábra. a) A plexiüvegből készült készülék keresztmetszeti képe. A nyilak az elektrolitok áramlásának irányát jelzik. Pu: poliuretán hab. Egyenáramú kismotorok adják a keverést, amelyek a készülék tetejére vannak rögzítve. b) A PVC korong és a gélhenger elhelyezkedésének részletes ábrája.

A módszer alkalmazásához egy olyan készüléket építettem (2. ábra), ahol erős keveréssel a katódos és anódos gél-folyadék határréteg vastagságát, és az ehhez kapcsolódó polarizációs jelenségeket minimálisra lehetett csökkenteni, továbbá írtam a készülékhez egy mérésadatgyűjtő programot is, amellyel megkönnyítettem a mérések kiértékelését.

### b) Mérések

Az új berendezéssel vékony furatban elhelyezett PVA hidrogél hengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáját mértem 0,001 M-os és 0,01 M-os KCl ol-

datokban, valamint ugyanezen oldatokkal mértem a vékony furat U-I karakterisztikáit is.

### c) Korrekció

Korrekciós eljárást dolgoztam ki, amellyel az elektrolitoldaton létrejövő parazita-feszültségesések a fenti mérésekből számítógépes numerikus eljárások segítségével meghatározhatóak, és ezután a mért feszültségből levonhatóak. Így olyan U-I karakterisztikák nyerhetők, ahol tisztán csak a gélhengeren eső feszültség az U változó.

### d) Összefüggés

A gélben lévő fixált anionok koncentrációját  $a_F$ -fel jelölve annak meghatározására - a Donnan egyensúlyt is figyelembe véve - az alábbi összefüggést vezettem le:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{02}}{a_F}\right)^2} + R}{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{01}}{a_F}\right)^2} + R}, \quad (1)$$

ahol  $\alpha$  a gélhenger két különböző koncentrációjú ( $c_{02}$  és  $c_{01}$ ) KCl oldattal mért U-I karakterisztikája kezdeti meredekségének az aránya,  $R$  pedig a  $K^+$  és  $Cl^-$  ion diffúziós állandóiból számítható érték:

$$R = \frac{D_{K^+} - D_{Cl^-}}{D_{K^+} + D_{Cl^-}} = -0,02. \quad (2)$$

## 4. tézispont

Mérési és számítási eljárást dolgoztam ki, amellyel gyengén töltött hidrogélek fixált csoportjainak a koncentrációján túl ezen savas csoportok pK értékét is meg tudtam határozni [Iván et al. (2004)]. Továbbá, számítógépes modellezéssel igazoltam, hogy a számítási eljárásban felhasznált, a sav-bázis diódára javasolt közelítő analitikus formula hibája elhanyagolható.

## a) Formula

A 3 a) tézispontban szereplő készülékkel és géllal sav-bázis dióda méréseket végeztem, ahol a gélhenger 0,1 M-os HCl és 0,1 M-os KOH oldatokat kötött össze. A záróirányú karakterisztika  $s_R$ -rel jelölt ún. relatív meredekségéből a zárórétegben lévő fixált anionok  $a_F$  koncentrációja az alábbi formulával számítható:

$$a_F = 2 \cdot \left( 1 + \frac{D_{OH}}{D_H} \right) \cdot c_0 \cdot s_R \quad (3)$$

## b) Közelítések

A (3)-as analitikus formula 3 fontos közelítést tartalmaz:

- elektroneutralitás,
- végtelenül gyors  $H^+$  ion -  $OH^-$  ion reakció, valamint azt, hogy
- a gél 3 diszkrét tartományra osztható.

Ezen közelítéseket nem tartalmazó numerikus szimulációkkal igazoltam, hogy a közelítések az általam alkalmazott kísérleti körülmények között nem okoznak a kísérleti hibát meghaladó eltérést.

## c) pK kiszámítása

A két különböző körülmény között mért fixált anion koncentrációkból ahol  $a_{F1}$  a KCl oldatokkal mért érték (1),  $a_{F2}$  pedig a sav-bázis diódával mért érték (3) a fixált gyenge sav pK értékét az alábbi képlettel számítottam:

$$pK = \log(a_{F1} - a_{F2}) - 2 \log(a_{F2}) \quad (4)$$

## 5. tézispont

Aszimmetrikus keverést alkalmazó diódát hoztam létre [Iván et al. (2004)], amelyben a gél két oldalán különböző mértékű keverést alkalmaztam. Megmutattam, hogy a nem kevert oldalon a sófelszaporodás vagy a sóelszegényedés a



gélben olyan vezetőképesség-változást okoz, ami az aszimmetrikus karakterisztikát eredményezi.

## 6. tézispont

Kidolgoztam az elektrolit diódák gyenge savra és gyenge lúgra is érvényes elméletét [Iván et al. (2005a)], amelyben a közelítő analitikus megoldásom, a matematikai modellhez képest, az alábbi 3 egyszerűsítést tartalmazza:

- kvázi-elektroneutralitás,
- a kémiai reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetben vannak, valamint
- a dióda gélje, záróirányban, három különböző zónára osztható.

## 7. tézispont

Pontos numerikus modellszámításokat végeztem a gyenge sav - gyenge lúg dióda, egyszerűsítések nélküli, teljes matematikai modelljének felhasználásával. Az analitikus és numerikus eredmények ellenőrzéséhez gyenge sav - gyenge lúg dióda méréseket is végeztem. A három eredmény alapján megmutattam, hogy az analitikus modell jó közelítéssel le tudja írni a mérési eredményeket [Iván et al. (2005b)].

### a) Optimális analitikus megoldás

A számolási eredményeket összehasonlítva az analitikus eredményekkel bevezettem az optimális analitikus megoldás, amelyben a fixált töltések koncentrációprofilja nincs egyszerűsítve. Numerikus eredményeken megmutattam, hogy az analitikus modellben a két „kvázi” közelítés elhanyagolható hibát okoz.

## **b) Az eredmények összehasonlítása**

Megvizsgálva az analitikus és numerikus eredményeket elmondható, hogy az analitikus U-I karakterisztika záróirányú meredeksége nagyon jól közelíti a numerikus megoldás meredekségét, viszont a tengelymetszet 5–10%-ot eltérhet, ami az analitikus levezetés egyszerűsítő feltételezéséből fakad. A mérési eredményekkel összehasonlítva jó egyezés tapasztalható a numerikus és analitikus megoldásokkal.

## **8. tézispont**

Az elektrolit dióda elrendezés mérési sebességének javítása céljából egy új, kis átmérőjű lyukakkal rendelkező MEMS chipet próbáltam ki a 3 a)-ban leírt készülékkel.

### **a) MEMS chip**

A 7. tézispontban leírt gyenge sav - gyenge lúg mérőrendszerbe egy irányított gyógyszeradagoláshoz (drug delivery) tervezett MEMS chipet illesztettem bele, amelyhez Ronald Siegel professzor úr (Dept. of Biomed. Eng., University of Minnesota, Minneapolis) jóvoltából jutottam.

### **b) Eredmények**

Az a törekvésem, hogy egy gyorsabb mérési elrendezést állítsak össze sikerrel járt, hiszen a méréseim alapján elmondható, hogy a MEMS chippel nagyságrendekkel gyorsabban beáll a stacionárius koncentrációprofil. Mindazonáltal, a chip anyagából adódóan feszültséginstabilitást és az áramerősség értékének mászását tapasztaltam, amely hatásokat a későbbiekben a MEMS chip szigetelésével ki lehet küszöbölni.

## 9. tézispont

Megmutattam egy valós fizikai modellrendszeren, hogy egy újfajta dinamikai mérési módszer elve, amelyet - specifikussága miatt - eddig csak a kémiai reakciókinetikában alkalmaztak, általánosan is használható lehet a gyakorlatban.

### a) Mérési elv

Egy egyszerű analóg fizikai rendszer (fűthető ellenállás) és egy digitális rendszer (számítógép) összekapcsolásával egy olyan szabályozási algoritmust hoztam létre, amely - a folyamatirányításban megszokott egyetlen stabil stacionárius állapot fenntartása helyett - oszcillációs vagy kaotikus aszimptotikus állapotot tart fenn. Ezek az állapotok a paraméter változására igen érzékenyen reagálnak, és így a paraméter változását követni lehet.

### b) Gázelegy hővezető-képességének mérése

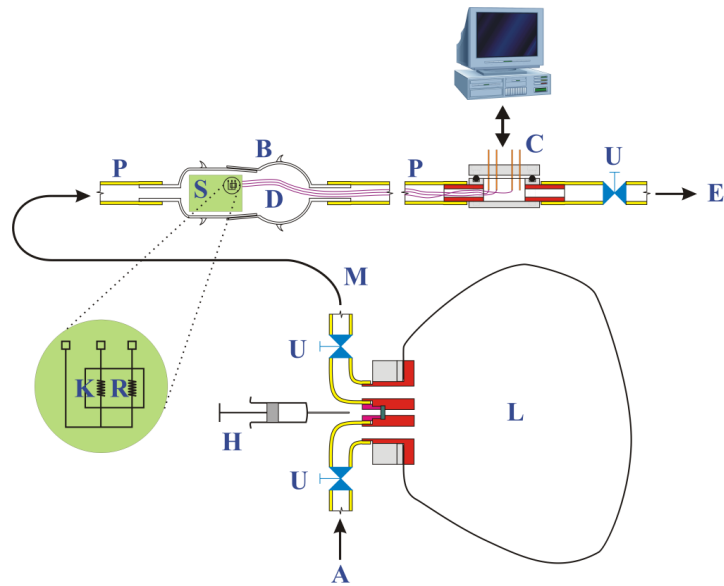
Az elv használhatóságát az ellenállást körülvevő légkör hővezető-képességének változásán alapuló mérésekkel demonstráltam.

### c) Mérőrendszer

Összeállítottam egy készüléket (3. ábra), amellyel létre lehet hozni kívánt koncentrációjú levegő-hexán gázelegyet és ezt egy hermetikusan zárható térrészbe lehet juttatni, ahol egy fűthető platinaszál helyezkedik el. A mérések kivitelezéséhez készítettem egy számítógépes programot is, amely a mérőműszer vezérléséért valamint a komplex dinamika létrehozásáért felelős.

### d) Éghető gáz koncentrációjának meghatározása

Éghető gáz (hexán) felhasználásával megmutattam, hogy a mérési elv alapján kialakítható egy olyan dinamika, amelynek segítségével az éghető gáz koncentrációját egy kalibrációs görbe segítségével meg lehet határozni.



3. ábra. Az éghető gáz koncentrációjának meghatározásánál alkalmazott készülék. **L**: a hexán-levegő elegyet tároló vastag műanyagfóliából hegesztett ballon, **L**-től **E**-ig: hermetikusan zárható gáztér, **S**: a Pt ellenállást hordozó MEMS chip. Jelmagyarázat és további részletek a disszertáció 10.16. ábrájánál.

### III. Távlatok és gyakorlati alkalmazási lehetőségek

A két fő témakör mind az elektrolit dióda mind a hibrid automata rendszer is egy nemlineáris viselkedéssel rendelkező kémiai szenzor. Ezen tulajdonságukat felhasználva a lehetséges alkalmazási lehetőségek az alábbiak:

#### Elektrolit dióda

- mivel a dióda záróirányú kapcsolása esetén alkalmas a szennyező ion koncentrációjának érzékeny detektálására, ezért egy ionkromatográf detektorként alkalmazható lehet, ez irányban egyébként már elkezdtünk kísérleteket folytatni,
- a gyenge sav - gyenge lúg rendszer felhasználásával a legkülönbözőbb gélek, polimerdiszperziók, membránok és pórusos anyagok vizsgálhatóak, annak

köszönhetően, hogy ez a „barátságosabb” kémiai közeg nem roncsolja az anyagokat,

- c. a MEMS chip vizsgálata kapcsán további vizsgálatokat lehet végezni teljesen szigetelt chip felhasználásával, amely segítségével a dióda megfelelően gyors lehet akár a detektornak való alkalmazáshoz is;

### **Hibrid automata**

- a. a kifejlesztett mérési módszer érzékenysége a továbbiakban jelentősen növelhető,
- b. az alkalmazott modellrendszerből ki lehet alakítani egy olyan készüléket, amely a levegőben megjelenő éghető gáz mennyiségét mérné,
- c. mivel céлом csupán a mérési elv demonstrálása volt egy fizikai modellrendszeren, a mérés elvét fel lehet használni olyan esetekben, ahol a mérési módszer dinamikája előnyt jelent a hagyományos, statikus mérési módszerrel szemben.

## **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó közlemények**

1. K. Iván, N. Kirschner, M. Wittman, P. L. Simon, V. Jakab, Z. Noszticzius, J. H. Merkin, and S. K. Scott. Direct evidence for fixed ionic groups in the hydrogel of an electrolyte diode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1339–1347, 2002.
2. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. Electrolyte diodes and hydrogels: Determination of concentration and pK value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel. *Phys. Rev. E*, 70:061402, 2004.
3. K. Iván, P. L. Simon, M. Wittmann, and Z. Noszticzius. Electrolyte diodes with weak acids and bases I. Theory and an approximate analytical solution. *Journal of Chemical Physics*, 123:164509, 2005.

4. K. Iván, M. Wittmann, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and D. Šnita. Electrolyte Diodes with Weak Acids and Bases II. Numerical model calculations and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 123:164510, 2005.
5. R. Siegel, K. Iván, Z. Noszticzius, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Special Issue for the International Symposium on Soft-Nanotechnology, kézirat előkészületben.

## **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó népszerű tudományos közlemény**

1. Z. Noszticzius, K. Kály-Kullai, and K. Iván. Nemlineáris dinamika a kémiában. *Természet Világa*, 136. évf.:67–73, I. különszám 2005.

## **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó posztterek**

1. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. A novel type of electrolyte diode, 4th ESF REACTOR workshop: „Nonlinear phenomena in chemistry” Budapest, 24–27 jan., 2003.
2. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. Electrolyte diodes and hydrogels. Determination of concentration and pK value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel 5th ESF REACTOR workshop, Prague, 2–6 September, 2004.