



**Mélyhőmérsékletű kváziizotermális dielektromos
spektrumok mérésének új és egyszerű módszere -
rövid szénláncú alkil-karbonátok vizsgálata**

Készítette:

Király Anna

Molekuláris bionika BSc, II. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docens

Haspel Henrik tudományos segédmunkatárs

SZTE Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

2012.

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	4
2. Bevezetés	5
3. Elméleti összefoglaló	6
3.1. Dielektromos függvény	6
3.2. Dielektromos relaxáció	6
3.2.1. Debye-egyenlet	6
3.2.2. Havriliak-Negami egyenlet	8
3.2.3. Elektromos vezetés	9
3.2.4. Komplex dielektromos spektrum elemzése elsőrendű deriválttal ..	10
3.2.5. Komplex modulus	12
3.3. Üvegesedési átmenettel rendelkező folyadékok	13
3.4. Ionos folyadékok	14
3.5. Dielektromos relaxáció hőmérsékletfüggése	15
3.6. A hőmérséklet mérése	17
3.7. Newton-féle hőátadási törvény	17
4. Kísérleti rész	19
4.1. Mérési elv	20
4.2. Mérési elrendezés	20
4.3. Felhasznált anyagok	21
5. Eredmények és kiértékelésük	22
5.1. Méréstechnika tervezése és kivitelezése	22
5.2. A platinahőmérő kalibrálása	25
5.3. A kiépített rendszer teljesítőképességének ellenőrzése	29
5.3.1. Glicerín 45 mol%-os vizes oldata	30
5.3.2. <u>Propilénglikol</u>	31
5.3.3. Propilén-karbonát	32
5.3.4. 1-Hexil-3-metilimidazolium klorid (HMIMCl)	33
5.4. A VFT-paraméterekben tapasztalható nagy relatív eltérések eredete ..	34
5.5. Alki-karbonátok vizsgálata	36
5.5.1. Dimetil-karbonát (DMC)	36

6. Összefoglalás	39
7. Irodalomjegyzék	40
8. Köszönetnyilvánítás	42

1. Tartalmi összefoglaló

A **dielektromos spektroszkópia** olyan spektroszkópai módszer, amely gerjesztésként 1 μHz és 1 THz közötti frekvenciájú váltakozó elektromos teret használ. Segítségével az anyagok frekvenciafüggő dielektromos tulajdonságait térképezhetjük fel, melyeket leggyakrabban a komplex permittivitással jellemezhetünk.

A kisméretű molekulák/molekularészletek relaxációja szobahőmérsékleten a mikrohullámú tartományba esik. Kihasnálva azonban a **relaxációs idők** erőteljes hőmérsékletfüggését, a vizsgálandó folyamatok a rendelkezésünkre álló szélessávú (10 μHz – 10 MHz) dielektromos rendszerrel is tanulmányozhatóakká válnak. Ehhez mélyhőmérsékletű méréseket kell végeznünk. Munkánk során továbbfejlesztettük a tanszékünkön korábban erre a célra kialakított rendszert, mellyel dielektromos méréseket rutinszerűen lehet végezni mélyhőmérsékletek nagyon nagy tartományában (77–298 K). A módszer a Newton-féle felmelegedési törvényt használja ki, és kváziizotermális spektrumok mérését teszi lehetővé.

Az így kialakított, majd megfelelően kalibrált mérési elrendezés és mérési rutin teljesítőképességét ismert dielektromos tulajdonságokkal rendelkező anyagokkal vizsgáltuk. A kísérletek során a dielektromos relaxációk hőmérsékletfüggésére kapott eredmények az irodalmi adatsorokkal jól korreláltak. A hőmérsékletfüggő adatsorokra történő illesztések paraméterei ugyanakkor, a jó vizuális egyezések ellenére is, nagy eltéréseket mutattak.

A kontroll során felmerült nagy relatív eltérések forrásának a nem-Arrheniusos hőmérsékletfüggő folyamatokat leíró egyenlet (**Vogel-Fulcher-Tammann-egyenlet**, VFT-egyenlet) mérési hibákkal szembeni nagymértékű érzékenységet sejtettük. A feltételezésünk vizsgálatát, a mért anyagokra jellemző paraméterekkel, generált adatsorokon kezdtük meg. A számolás során megbecsültük és figyelembe vettük a dielektromos spektrumok mérésének és kiértékelésének hibáit. Az eredményeink megmutatták, hogy az illesztési paraméterekben tapasztalt nagy eltérésekért első sorban a VFT-egyenlet zajjal szembeni érzékenysége a felelős.

Az így beállított rendszerrel megkezdjük **üvegesedési átmenettel** rendelkező, rövid szénláncú alkil-karbonátok vizsgálatát.

Kulcsszavak: Dielektromos spektroszkópia, relaxációs idő, üvegesedési átmenet, Vogel-Fulcher-Tammann-egyenlet

2. Bevezetés

A dielektromos relaxációs spektroszkópia egy olyan méltatlanul kevésbé ismert spektroszkópai módszer, amely nem nulla elektromos dipólusmomentummal rendelkező molekularészleteket tartalmazó anyagok orientációs polarizációs dinamikájáról, míg mobilis töltéshordozókat tartalmazó anyagok esetén azok elektromos vezetési mechanizmusának részleteiről szolgáltat információt. Egy elektromos dipólus relaxációs ideje több paraméter függvénye és igen tág határok között (néhány pikoszekundumtól több napig) változhat. A kisméretű, nem nulla dipólusmomentummal rendelkező molekulák/molekularészletek orientációs polarizációjának tipikus relaxációs ideje szobahőmérsékleten a pikoszekundum tartományában van, így mikrohullámú méréstechnikával mérhető. Kihasználva azonban a relaxációs dinamika erőteljes hőmérsékletfüggését, a vizsgálandó folyamatok szélessávú (10 μHz – 10 MHz) dielektromos rendszerrel is tanulmányozhatóakká válnak. Ehhez a méréseket elegendően alacsony hőmérsékleteken kell végezni, tipikusan a -100°C -tól 0°C -ig terjedő tartományban.

A dipólus molekulák relaxációs dinamikájának vizsgálata különösen fontos az anyagok üvegesedési átmenetének tanulmányozásában. Kiválóan kiegészíti a mágneses rezonanciás (NMR) és neutronszerkeleti kísérletekből kapott eredményeket, valamint a kalorimetrikus (DSC) méréseket. Az üvegesedési átmenet egy, a mai napig is kiterjedten vizsgált folyamat, melynek pontos mechanizmusát az elmúlt évtizedek erőfeszítései ellenére sem ismerjük. Az átmenet vizsgálatának legfontosabb eszköze a dielektromos relaxációs spektroszkópia.

A jelen munka célja a már meglévő, gyors relaxációk mérésére alkalmas tanszéki mérőrendszer továbbfejlesztése, pontosságának vizsgálata, és az így nyert rendszerrel rövid szénláncú alkil-karbonát homológok dielektromos relaxációs spektroszkópiás vizsgálata.

3. Elméleti összefoglaló

Az anyagok dielektromos válaszána jellemzését többféleképpen megtehetjük. Egyfelől kiindulhatunk az elektromos polarizáció fizikai leírásából, így fenomenologikusan értelmezhetjük a nyert kísérleti adatokat. A mért jellemzőket ezután a dielektromos relaxáció molekuláris elmélete alapján köthetjük az anyag mikroszkopikus tulajdonságaihoz. Ilyen például a molekulák, molekularészletek transláció, rotációs mozgása, illetve diffúziója.

Másik lehetőség, hogy elkészítjük a mintánk elektromos modellhálózatát (ellenállásokból és kapacitásokból álló kapcsolás, a minta ekvivalens hálózata), amely a gerjesztő térre ugyanolyan választ ad, mint maga a vizsgált rendszer. Munkánk során a fenomenologikus megközelítéssel élünk.

3.1. Dielektromos függvény

Az anyagok elektromos/dielektromos tulajdonságait többféle fizikai mennyiséggel jellemezhetjük. A dielektromos relaxációs spektroszkópiában leggyakrabban az anyagi minőségtől függő, úgynevezett komplex permittivitást használjuk [1]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

ahol $\varepsilon'(\omega)$ a permittivitás valós, míg $\varepsilon''(\omega)$ annak képzetes része (dimenziómentes mennyiségek). A függvényt a kis fajlagos vezetőképességű anyagok leírására célszerű használni, mert nagymértékű vezetés nagy permittivitás értékeket jelent, amely így elfedi a dipólusok orientációs polarizációjából származó dielektromos választ.

3.2. Dielektromos relaxáció

Poláris anyag dipólusai külső elektromos térben a korábban említett módon, a térrel párhuzamosan igyekeznek beállni; az anyag polarizálódik. A dipólusok beállása azonban nem pillanatszerű.

3.2.1. Debye-egyenlet

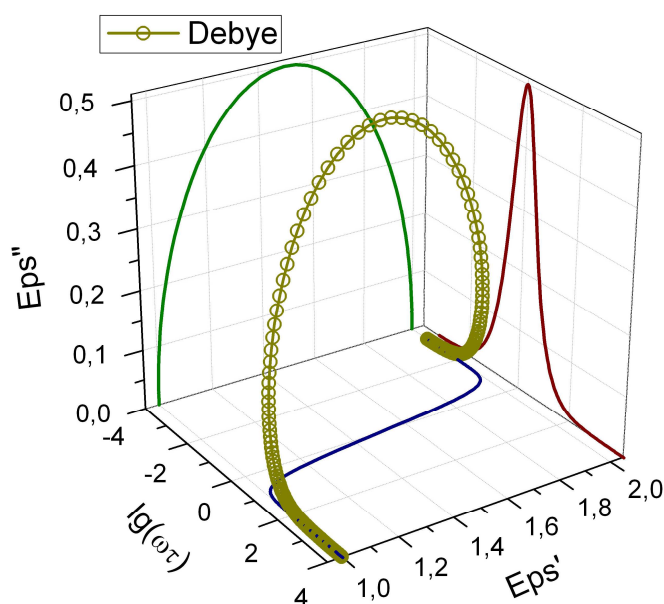
Ha feltételezzük, hogy a polarizáció időbeli lefutása – illetve a külső tér megszűnése után annak lecsengése – exponenciális, és a folyamat egy jól meghatározott karakterisztikus idővel jellemezhető, akkor az anyag permittivitásának frekvenciafüggését a Debye-egyenlet [2,3] írja le:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (2)$$

ahol $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ a relaxáció intenzitása (dielectric strength az angol nyelvű szakirodalomban), ε_s a minta valós permittivitása kisfrekvenciás, ε_∞ pedig nagyfrekvenciás határesetben, ω a mérési körfrekvencia (SI egysége 1 rad/s), τ a karakterisztikus idő (SI egysége 1 s), i az imaginárius egység.

Az 1. ábra normált Debye-egyenlet ($\Delta\varepsilon = 1$, $\varepsilon_\infty = 1$) lefutását szemlélteti. A komplex függvény projekciója a frekvenciatengely és a valós rész tengelye által kifeszített síkra egy diszperziós görbét ír le, mely tehát a komplex permittivitás valós részének frekvenciaspektruma. Hasonló módon a frekvencia- és a képzetes tengely által kifeszített síkra vett projekció alatt értjük a függvény képzetes részének spektrumát. Itt a karakterikus frekvenciánál ($\omega = 1/\tau$) egy csúcs jelenik meg. A permittivitás valós és képzetes tengelyei által kifeszített síkra vett projekció a Debye-egyenlet esetében tökéletes félkört ír le.

Minden projekció, illetve maga a komplex függvény ugyanazt az információt hordozza, így matematikailag elég csak az egyik ábrázolásban vett adatsort kiértékelni. A valós és képzetes rész kiértékelését eltérő hibák terhelik, így a gyakorlatban a mindkét részt egyidejűleg figyelembe vevő komplex kiértékeléseket használjuk.



1.ábra: A komplex Debye-egyenlet komplex térbeli lefutása a megfelelő projekciókkal

3.2.2. Havriliak-Negami egyenlet [4,5]

A Debye-egyenlet levezetésekor alkalmazott szigorú feltételek a gyakorlatban csak ritkán teljesülnek. A Havriliak-Negami modell esetén továbbra is feltételezzük a polarizáció időbeli lefutásának exponenciális voltát, azonban a relaxációs időkhöz valamilyen eloszlást rendelünk; így a Debye-egyenlet paraméterezett változatát kapjuk:

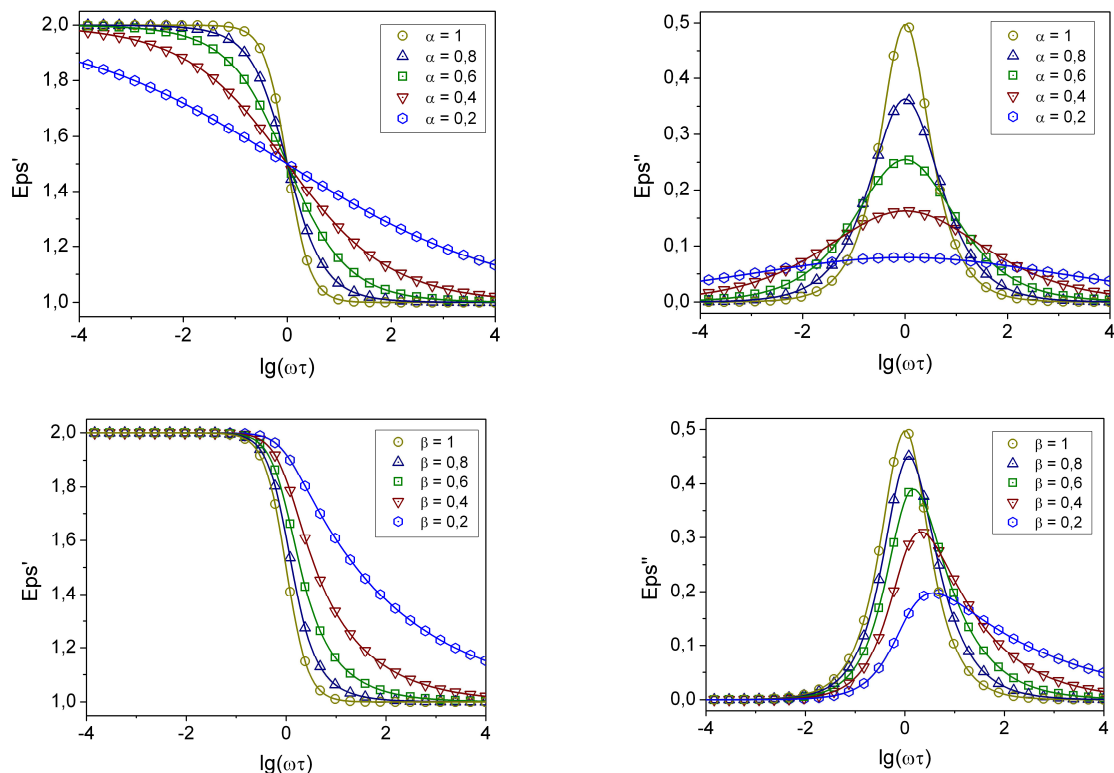
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}, \quad (3)$$

ahol α ($0 \leq \alpha \leq 1$) a szimmetrikus, míg β ($0 \leq \beta \leq 1$) az aszimmetrikus kiszélesedési paraméter. A Havriliak-Negami egyenlet α és β paramétereinek meghatározott rögzítésével újabb egyenleteket kapunk. A Debye-egyenlet visszanyerhető $\alpha, \beta = 1$ esetben. A Cole-Cole egyenlet [6] szimmetrikus kiszélesedések esetén, míg a Davidson-Cole-egyenlet [7,8] aszimmetrikus kiszélesedésű relaxációk leírására használható.

$$\text{Cole-Cole-egyenlet} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad \beta = 1 \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (4)$$

$$\text{Davidson-Cole egyenlet} \quad \alpha = 1 \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (5)$$

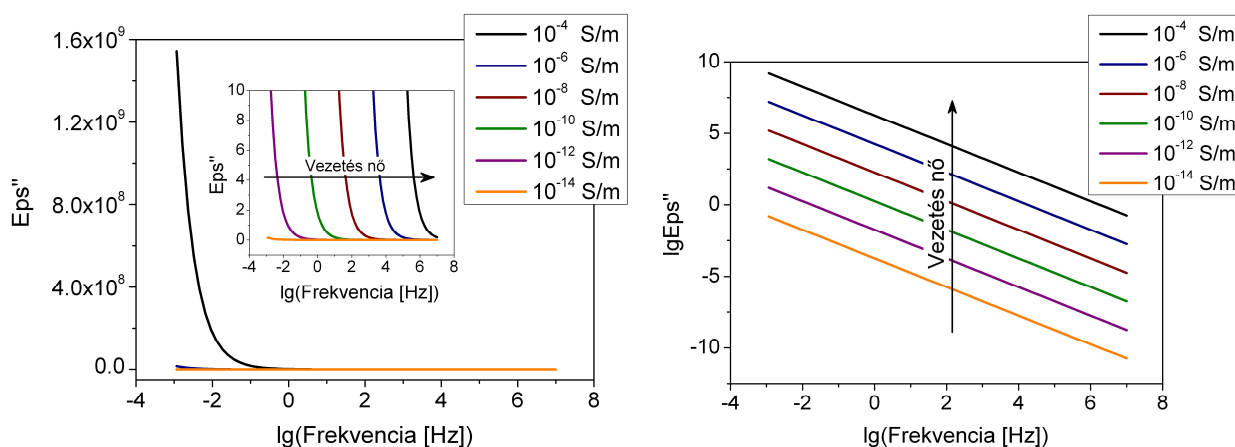
Egy pusztán orientációs polarizációból származó dielektromos relaxációt leíró komplex permittivitás valós és képzetes részének kiszélesedését láthatjuk a 2. ábrán szimmetrikus ($\alpha = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; \beta = 1$) és aszimmetrikus ($\beta = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; \alpha = 1$) esetben.



2. ábra: A kiszélesedési paraméterek hatása a komplex permittivitás valós és képzetes részére szimmetrikus (felső sor) és aszimmetrikus (alsó sor) esetben

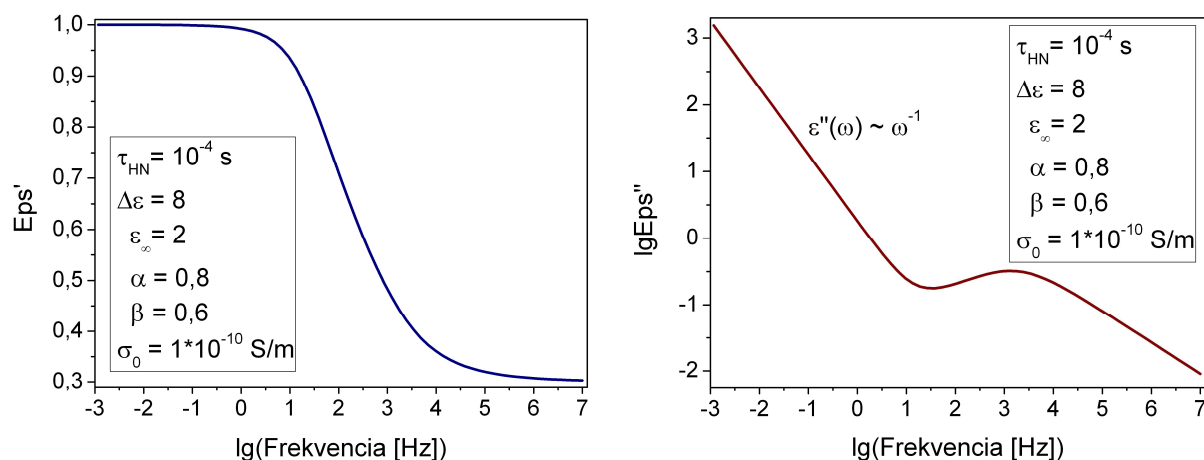
3.2.3. Elektromos vezetés

A dielektromos relaxációt mutató anyagok nagy részére jellemző, hogy a relaxációs folyamatok mellett vezetési effektusok is fellépnek. Ha a töltéshordozók tisztán elektronok, akkor a vezetés hatása csak a képzetes spektrumban jelenik meg, log-log ábrázolásban -1 meredekségű egyenes képében (veszteségi spektrum), ahogy az a 3. ábrán is látható. Ionos vezetők esetén az egyenes meredeksége $0 \leq s \leq 1$ -re mérséklődik.



3. ábra: Az elektromos vezetés megjelenése a képzetes dielektromos spektrumban lineáris és logaritmusos ábrázolásban

Az orientációs polarizációt és vezetést is mutató anyagok spektrumában a vezetés a dipoláris relaxáció csúcsára szuperponálódik. A kisfrekvenciáknál található felfutást az angol nyelvű szakirodalom „conductivity tail” kifejezéssel illeti. Erre mutat példát a 4. ábra.



4. ábra: A vezetés hatása a permittivitás spektrumra dipoláris relaxációt is mutató anyagok esetén

Ha a vezetés hatványtényezője (s) egy, úgy a vezetés hatása csak a képzetes spektrumban jelentkezik. Az ilyen anyagok dielektromos viselkedését a Havriliak-Negami egyenlet vezetési taggal kibővített változatával írható le:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} - i \left(\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega^s} \right) \quad (6)$$

ahol σ_{dc} a mintára jellemző fajlagos vezetőképesség, ε_0 a vákuumpermittivitás.

3.2.4. Komplex dielektromos spektrum elemzése logaritmikus deriválttal

A korábbiakban tárgyalt vezetési effektusok fellépése nagyban gátolhatja a hosszú karakterisztikus idejű dielektromos relaxációk elemzését. Ha a minta mobilis töltéshordozókat tartalmaz, fellép az úgynevezett elektród polarizáció jelensége [9]. Oka a minta és az elektródok határfelületén történő ionfelhalmozódás. Ennek hatására két elektromos kettősréteg alakul ki az elektródok felületén, melyek a mintával sorba kötött kapacitásként viselkednek.

A vezetési effektus és az elektród polarizáció befolyásának csökkentésére számos módszert dolgoztak ki az évek folyamán [10,11]. Ezek egyike a Kramers-Krönig (KK) transzformáció numerikus közelítésén alapul. Alapja, hogy egy lineáris rendszert leíró komplex karakterisztika valós és képzetes része pontosan ugyanakkora információ tartalommal bír. A 4. ábrán szemléltetettek szerint az elektromos vezetés nem jelenik meg a permittitás valós részében, így ha abból a KK transzformáció segítségével

kiszámoljuk a képzetes permittivitás spektrumot, abban a vezetés zavaró hatása nem jelentkezik többé. A KK transzformáció numerikusan számolható, azonban célszerűbb annak egyszerűbb közelítését alkalmaznunk [12]:

$$\varepsilon''_{der}(\omega) = -\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln(\omega)}. \quad (7)$$

A valós permittivitás logaritmikus deriváltja a képzetes dielektromos spektrumot közelíti, azonban a relaxációs csúcsok a derivált spektrumban élesebbek, így azok jobban elkülönülnek egymástól. A csúcsok élesedése (félértékszélességük csökkenése) azok kiszélesedésével csökken.

A differenciált adatok érzékenyek az eredeti spektrum zajára, ezért a megfelelő technikát kellett kiválasztanunk. A Savitzky-Golay módszer (SG) [13,14] alkalmazásával a logaritmikus derivált az alábbi módon számolható:

$$\varepsilon''_{der}(\omega) = \sum_{k=-m}^m b_k \cdot \varepsilon'(r^k \omega), \quad (8)$$

ahol b_k az adott mérési pont együtthatója. Irodalmi forrásokra [15] támaszkodva választottuk ki a megfelelő paramétereket. A mérési pontok közötti logaritmikus távolság minden esetben $r = 2$ volt (minden mérési frekvencia az előző mérési frekvencia kétszerese), az összegsor 5-pontúként ($2m + 1 = 5$), az illesztési polinom 3-fokúként ($n = 3$) mutatkozott a legmegfelelőbbnek. Ezek alapján a használt b_k együttható:

$$b_k = \frac{(1, -8, 0, 8, -1)}{12 \ln r} \quad (9)$$

A logaritmikus derivált az SG módszer alapján a (8)-(9) egyenletből számítható. Az így nyert képzetes permittivitás spektrumokban jelentkező relaxációs csúcs leírása a Havriliak-Negami egyenlet logaritmikus deriváltjával történt:

$$\frac{\partial \varepsilon'_{HN}}{\partial \ln(\omega)} = -\frac{\alpha\beta\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \cos\left[\frac{\alpha\pi}{2} - (1+\beta)\Theta\right]}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{1+\beta}{2}}}. \quad (10)$$

ahol:

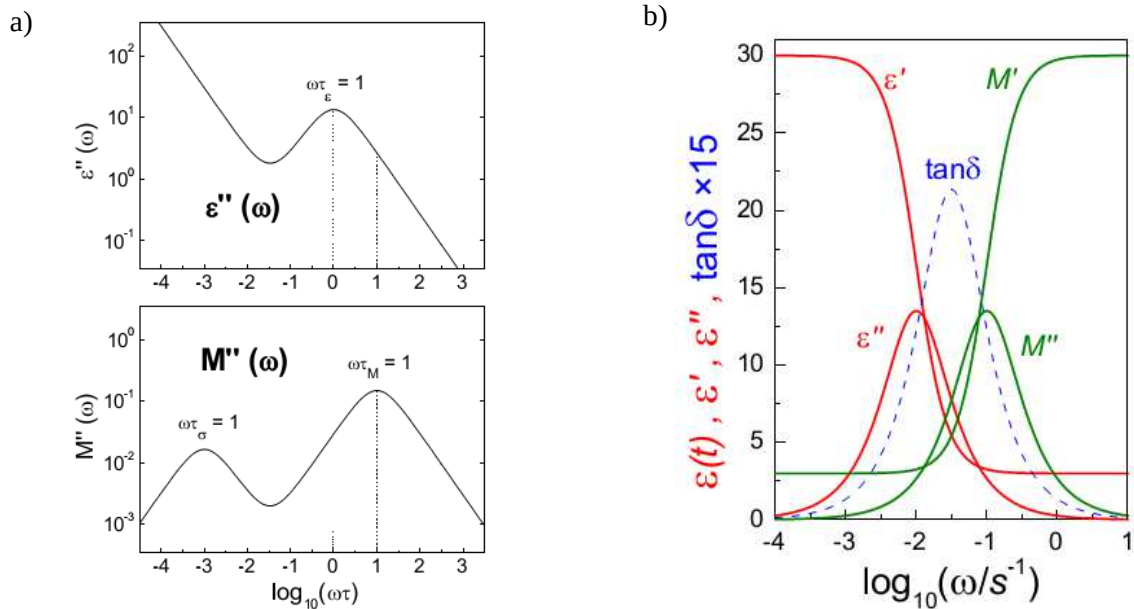
$$\Theta = \arctan \frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{-\alpha} + \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (11)$$

3.2.5. Komplex modulus

Nagy vezetőképességű minták mérése esetén a komplex permittivitás használata helyett célszerű a kiértékeléseket a komplex modulus formalizmusban elvégezni [16,17]:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (13)$$

A komplex permittivitás inverzeként definiált mennyiség összetett relaxációs folyamatok esetén könnyebbé teheti a dielektromos tulajdonságok elemzését, mert a kisfrekvenciákon fellépő elektródpolarizáció és elektromos vezetés hatását minimalizálja. Továbbá a vezetés a komplex modulus képzetes részében Debye-csúcsként jelenik meg. Az 5. a) ábra egy orientációs polarizációt mutató vezető minta permittivitás és modulus spektrumát szemlélteti. Az 5. b). ábra a permittivitás, modulus valós és képzetes részének valamint az úgynevezett veszteségi tangens ($\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$) egymáshoz való viszonyát mutatja.



5. ábra: a) A komplex függvények képzetes részében kisfrekvenciás vezetés megnyilvánulása; b) a permittivitás és modulus közötti kapcsolat [17]

A permittivitás képzetes részében látható relaxációs csúcs a komplex modulus képzetes spektrumában is felismerhető, azonban az, a nagyobb frekvenciák felé tolódik el (5. ábra) a következő összefüggés szerint [18]:

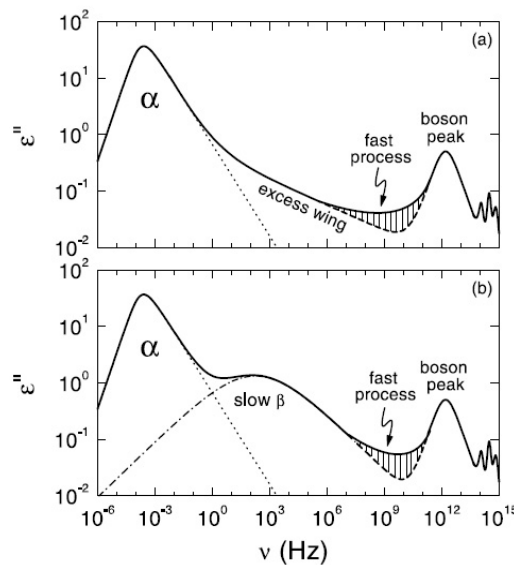
$$\tau_M = \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \right)^{\frac{1}{\alpha\beta}} \cdot \tau_\epsilon, \quad (14)$$

ahol ϵ_∞ , α , β , ϵ_s a HN-egyenlet (3) megfelelő paraméterei, τ_ϵ a képzetes permittivitás-spektrumban megjelenő, megfelelő csúcshoz tartozó relaxációs idő.

3.3. Üvegesedési átmenettel rendelkező folyadékok

Fizikai szempontból az üvegek olyan gerjesztett állapotú anyagoknak tekinthetők, melyek az egyensúly, azaz kristályos alapállapot felé törekednek. Üvegállapotban lévő anyagok kikristályosodása során ugyanakkor a nukleáció annyira lassú folyamat, hogy annak időtartama jóval meghaladja a megfigyelés idejét. Gyakorlatilag minden folyadék üvegállapotba vihető elegendően gyors lehűtés során. Ekkor az anyagot üvegesedési átmenettel rendelkező/üvegeképző folyadéknak (Glass-forming Liquid) hívjuk. Ekkor az anyagnak egyszerűen nem marad ideje a hosszútávú, rendezett kristályszerkezetet kiépítésére. Egy üvegállapotú anyagban így a diffúzív mozgások erősen lelassulnak, ami a relaxációs idők jelentős növekedésében mutatkozik meg.

Egy üvegeképző folyadék tipikus spektrumát [19] mutatja a 6. ábra.



6. ábra: Üvegesedési átmenettel rendelkező folyadék sematikus dielektromos spektruma [19]. A két alaptípus a nagyfrekvenciás relaxáció (β) megjelenésében különbözik.

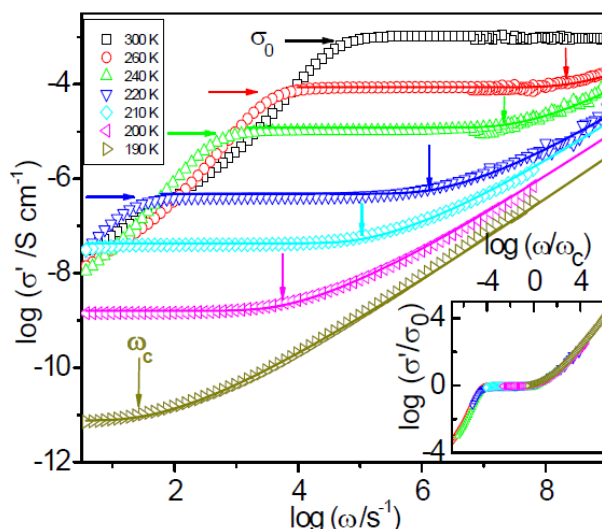
Szélessávú dielektromos spektroszkópiával ezen anyagokban két folyamat vizsgálható: egy kisfrekvenciás nagy intenzitású, és egy nagyfrekvenciás, az előbbinél nagyságrendekkel kisebb intenzitású relaxáció. A kisfrekvenciás folyamat az üvegesedési átmenetben fontos szerepet játszó kollektív dipólus relaxáció, míg a kisebb csúcsot a folyadékban lévő mobilis molekularészletek relaxációja hozza létre. Az úgynevezett „fast process”, valamint a bozoncsúcs mélyhőmérsékletű szélessávú módszerrel nem mérhető, vizsgálatukhoz mikrohullámú mérés technika szükséges.

3.4. Ionos folyadékok

Ionos folyadékoknak nevezzük azokat a sókat, amelyek 100°C alatti olvadásponttal rendelkeznek és rendszerint egy szerves kationból és a hozzá kapcsolódó szerves, vagy szerves többatomos anionból állnak [20]. Az ionos folyadékok többsége már szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú. Az alacsony olvadáspontnál talán még fontosabb jellemzőjük, hogy ezek a sók igen nagy hőmérséklet tartományban folyadékok. Az „ionic liquids” név mellett a szakirodalomban találkozhatunk még egyre csökkenő gyakorisággal a „molten salts”, „non-aqueous ionic liquid” vagy a „room temperature ionic liquid” kifejezésekkel is. A leggyakrabban alkalmazott ionos folyadékok 1,3-dialkilimidazolium, vagy piridínium kationokból állnak. A nagy vezetőképességgel rendelkező anyagok esetén a dielektromos tulajdonságokat érdemes a komplex fajlagos vezetőképesség ($\sigma_{dc}^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$) formalizmusban kiértékelni:

$$\sigma_{dc}^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega). \quad (15)$$

Egy tipikus ionos folyadék (1-Oktil-3-Metil-Imidazolium bis(trifluormetánszulfonil)imid, [OMIM][NTf2]) különböző hőmérsékleteken felvett vezetőképességi spektruma valós része látható a 7. ábrán [21]. A beékelte ábra az ionos folyadékok dielektromos válaszána skálázhatóságát hivatott bemutatni.



7. ábra: Az [OMIM][NTf2] ionos folyadék vezetőképességi spektruma különböző hőmérsékleteken [21]

Ionos folyadékok esetén, a szélessávú dielektromos tartományban elektromos vezetéshez kapcsolódó folyamatok jelennek meg [22,23,24]. Nagyfrekvenciákon a nem-diffúzív, közepes frekvenciákon a diffúzív vezetés, míg kisfrekvenciákon az elektrokémiai kettősréteg hatása jelentkezik. A diffúzív régióban található plató ordinátával vett metszete az egyenáramú fajlagos vezetőképességet szolgáltatja. A vezetőképesség a hőmérséklet növelésével rohamosan nő, ennek leírását a következő alfejezetben tárgyalom.

3.5. A dielektromos relaxáció hőmérsékletfüggése

Az anyagok elektromos/dielektromos tulajdonságai, mind a dipólusok relaxációs ideje, mind az elektromos és ionos vezetés, erősen hőmérsékletfüggők. A hőmérséklet emelésével a dipólusokat tartalmazó molekuláknak nagyobb termikus energiájuk lesz, így az orientációs polarizáció karakterisztikus ideje csökken, az általuk létrehozott diszperzió, illetve csúcs a nagyobb frekvenciák felé tolódik el. A mobilis ionokat tartalmazó mintákban az ionmozgékonyosság nő meg, mely a vezetés növekedését és az ahhoz kapcsolódó mechanizmusok erősödését vonja maga után. Ritkán ugyan, de a dielektromos választ létrehozó folyamatok típusa is változhat a hőmérséklettel. A mérési eredmények kiértékelése során a Havriliak-Negami egyenletet használhatjuk, figyelembe véve az egyes paraméterek hőmérsékletfüggését [25]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty(T) + \frac{\Delta\varepsilon(T)}{(1 + (i\omega\tau(T))^\alpha)^\beta} \quad (16)$$

Legerősebb hőmérsékletfüggése τ -nak és $\Delta\varepsilon$ -nak van.

A dielektromos függvények hőmérsékletfüggése kétféle módon határozható meg. Egyik módszer, hogy a minta permittivitását néhány meghatározott - általában 4 – 10 - frekvencián mérjük, mialatt a rendszer hőmérsékletét lassan, lineáris program szerint emeljük/csökkentjük. Az így kapott spektrumokat izokronális spektrumoknak nevezzük. A másik lehetőségünk valódi izotermális spektrumok felvétele. A kis molekulák, molekularészletek gyors relaxációs folyamatainak vizsgálatához mélyhőmérsékletű mérés technika szükséges.

A hőmérsékletaktivált relaxációs, illetve vezetési folyamatok hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyenlettel [26] írható le:

$$\tau = \tau_A e^{\frac{E_A}{kT}}, \text{ és } \sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (17a)$$

vagy linearizált formában:

$$\ln \tau = \ln \tau_A + \frac{E_A}{kT}, \text{ valamint } \ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT}, \quad (17b)$$

ahol E_A az aktiválási energia, azaz a dipólusok szögének megváltoztatásához szükséges küszöbenergia (tipikusan 20-50 kJ/mol), τ_A és σ_0 a preexponenciális tényező, k a Boltzmann-állandó (értéke $1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K). Ha a relaxációs idők természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk a hőmérséklet reciprokanak függvényében (Arrhenius-féle ábrázolás, Arrhenius-plot), akkor Arrhenius típusú folyamat esetén egyenest kapunk. A relaxációs idő hőmérsékletfüggését azonban nem minden esetben lehet a fentebb ismertetett Arrhenius-egyenlettel leírni.

Vannak folyamatok, melyek karakterisztikus ideje a hőmérséklettel az úgynevezett Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) egyenlet szerint változik [27,28,29]:

$$\tau = \tau_v e^{\frac{E_A}{k(T-T_v)}}, \text{ és } \sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{E_A}{k(T-T_v)}}, \quad (18a)$$

vagy linearizált formában:

$$\ln \tau = \ln \tau_v + \frac{E_A}{k(T-T_v)}, \text{ valamint } \ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 + \frac{E_A}{k(T-T_v)}, \quad (18b)$$

ahol T_v a Vogel-Fulcher hőmérséklet (mértékegysége 1 K), τ_v a preexponenciális tényező (mértékegysége 1 s).

A VFT egyenletet a dimenziómentes D paraméter bevezetésével szokás az alábbi formában is definiálni:

$$\ln \tau = \ln \tau_v + \frac{DT_v}{T - T_v}. \quad (19)$$

A D paramétert az angol nyelvű irodalom „fragility parameter”-nek hívja. Ez a paraméter jellemzi az Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggéstől való eltérés mértékét, kapcsolata az aktiválási energiával és a Vogel-hőmérséklettel a (18a)-(18b) egyenletpárból kiolvashatóan $E_A = R \cdot D \cdot T_v$. A D értéke szerint az anyagokat „törékeny” (fragile, D értéke kicsi) és „erős” (strong, D értéke nagy) kategóriákra oszthatjuk.

A VFT egyenletet szokás még szuper-Arrhenius-egyenletnek is nevezni, hiszen tulajdonképpen annak paraméterezett alakjáról van szó. A VFT egyenlet Arrhenius-egyenletté egyszerűsödik $T_v = 0$, így $D \rightarrow \infty$ esetben.

3.6. A hőmérséklet mérése

A dielektromos relaxációk hőmérsékletfüggésének meghatározásához elengedhetetlen a hőmérséklet lehető legpontosabb ismerete. Az egyik legkényelmesebb és legpontosabb elektromos hőmérő, a platina hőmérő. Ez egy kontakt ellenálláshőmérő, ami nagytisztaságú platinaszálból készül, és az elektromos ellenállása a hőmérséklet egyértelmű függvénye, amit a Callendar-Van Dusen egyenlet [30] ír le:

$$R(t) = R_{0^\circ\text{C}} \cdot \{1 + AT + BT^2 + (T - 100)CT^3\}, \quad (20)$$

ahol T a hőmérséklet $^\circ\text{C}$ -ban, $R_{0^\circ\text{C}}$ a 0°C -on vett ellenállás, A , B és C pedig paraméterek. Ez gyakorlatilag egy negyedfokú polinom, mely -200°C - $\sim 650^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban nagy pontossággal írja le a hőmérő karakterisztikáját. A (20) egyenlet paramétereit különböző szabványok eltérő módon rögzítik. Ezek típusokként, sőt adott típuson belül akár darabonként változhatnak. A legpontosabb megoldás a rendelkezésre álló hőmérő kalibrálása a kérdéses hőmérséklettartományra.

3.7. Newton-féle hőátadási törvény

Ha két test nincs termikus egyensúlyban, azaz hőmérsékletük különböző, akkor közöttük hőáram indul meg, mely ezt a hőmérsékletkülönbséget megszüntetni igyekszik. Ezen folyamat időbeli lefolyásának leírása legegyszerűbben a Newton-féle hőátadási törvénnyel lehetséges [31]:

$$T - T_k = (T_{t=0} - T_k) \cdot e^{\frac{1}{\tau}}, \quad (21)$$

ahol T és $T_{t=0}$ a minta pillanatnyi és kezdeti, T_k a közeg állandó hőmérséklete, $\tau = \frac{C}{\alpha A}$ a hőmérséklet-kiegyenlítőds sebességére jellemző időállandó, ahol C a test hőkapacitása [J/K], α a hőátadási tényező [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$], A a test felülete [m^2]. τ az az időtartam, mely alatt a test és környezete közötti hőmérsékletkülönbség az eredeti e -ed részére csökken.

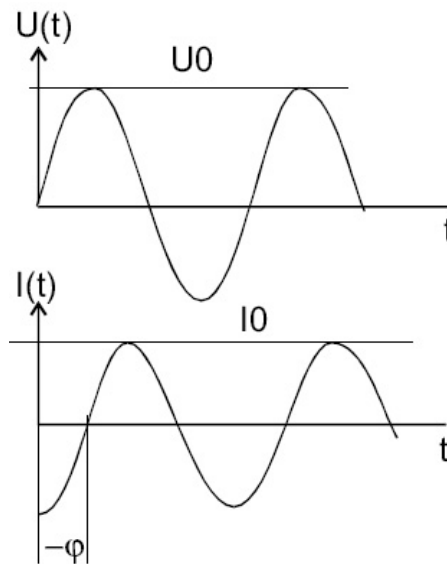
Az időállandó vagy karakterisztikus idő - a definíciójából adódóan - annál nagyobb, minél nagyobb a test hőkapacitása, minél kisebb a hőcserénél számba jövő felület és a hőátadási tényező. A τ helyett gyakran használják annak reciprokát, a sebességi együtthatót, melyet k -val jelölünk. A (21) egyenletből látható, hogy a hőmérsékletkülönbség időben exponenciálisan csökken, és $t \rightarrow \infty$ határesetben eltűnik.

4. Kísérleti rész

A méréseket időtartományban (time domain) és frekvenciatartományban (frequency domain) lehet végezni. A 18 dekádos frekvenciatartomány lefedése csak többféle technikával lehetséges. Munkánk során a szélessávú tartományban (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) dolgoztunk, mely diszkrét mérési frekvenciákon a harmonikus analízis segítségével szolgáltatja a minta elektromos/dielektromos tulajdonságait jellemző függvények értékeit.

4.1. Mérési elv

A mintára harmonikus gerjesztő feszültséget adunk, ennek hatására a mintán keresztül áram folyik. Ez lineáris rendszer esetén szintén az idő harmonikus függvénye és frekvenciája megegyezik a gerjesztő feszültség frekvenciájával. Az $U(t)$ feszültség és az $I(t)$ áramerősség között általában nem nulla fáziskülönbség van, melyet φ -vel jelölünk. A gerjesztő jelet és a hatására létrejövő áramerősség időbeli lefutását a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: A gerjesztő feszültség és a mintán áthaladó áram időbeli változása

A minta komplex impedanciája ($Z^*(\omega)$) az Ohm-törvény értelmében:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}, \quad (22)$$

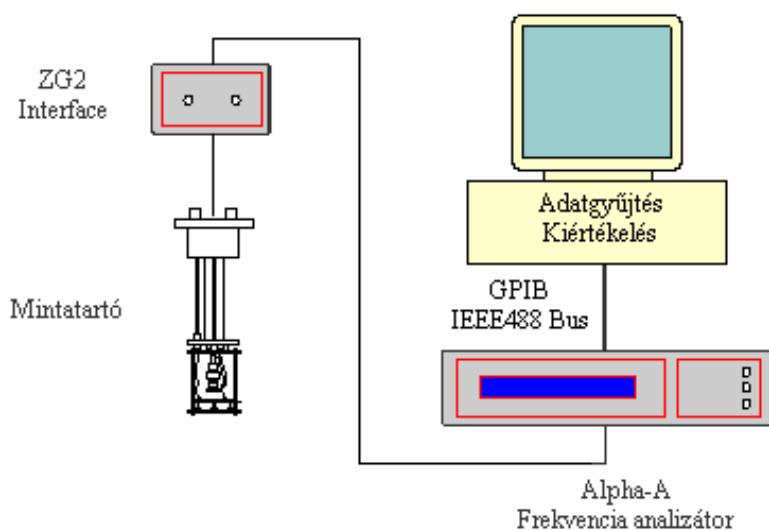
melyből a minta permittivitása:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (23)$$

ahol $\varepsilon^*(\omega)$ a korábban az (1) egyenletben komplex permittivitás.

4.2. Mérési elrendezés

A méréseket egy moduláris felépítésű Novocontrol Alpha-A FRA rendszerrel végeztük a 10^{-2} - 10^7 Hz frekvenciatartományban [32]. A rendszer sematikus felépítését a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra: A mérési elrendezés sematikus rajza

A vizsgálandó anyagokat kondenzátorok dielektrikumaként mértük: a viszkozusabb mintákat síkkondenzátorban teflon távtartókkal [32], a kevésbé viszkozusakat egy koncentrikus hengerkondenzátorban [33]. A mérőkondenzátorok egy átalakított BDS 1200-as mintatartóba kerültek. Ez csatlakozott egy ZG2 Interface-hez, amelyben egy áram-feszültség konverter és az online kalibrációhoz szükséges referenciakapacitások kaptak helyet. Ez az Alpha-A fejeységhez kapcsolódott, melyben többek között a szinuszgenerátor és a lock-in méréshez szükséges korrelátorok találhatók. Az egységek közötti összeköttetéseket BNC-kábelek biztosították. A hőmérsékletet egy Pt-100-as hőmérővel mértük, a platinaszál ellenállását egy Keithley 2612A kétcsatornás áram-feszültség karakterisztika mérővel valósítottuk meg. A mért adatok gyűjtése számítógépes célszoftver (WinDETA 5.56 a dielektromos spektrumok [34] és LabVIEW 8.5-ben írt program a hőmérsékletértékek közvetett mentéséhez) segítségével történt, kiértékeléshez az OriginPro 8.5 programot használtuk.

4.3. Felhasznált anyagok

A mérőrendszer kalibrálásához használt glicerindatot nagy tisztaságú glicerinnél kétszer desztillált vízzel készítettem, ezzel is csökkentve a zavaró ionvezetést. A rendszer

teljesítőképességét propilén-karbonát, propilénglikol, és 1-Hexil-3-metilimidazolium klorid (HMIMCl) mérésével vizsgáltam.

Az alkil-karbonátok mérését dimetil-karbonáttal kezdtük meg. A használt vegyi anyagok adatai az 1. táblázatban találhatók.

Felhasznált anyag megnevezése	Gyártó	Tisztaság [%]
Glicerín	Sigma-Aldrich	≥99,5
Propilén-karbonát	Fluka Analytical	≥99
1,2-Proplénglikol	Molar Chemicals Kft.	≥99,93
1-Hexil-3-metilimidazolium klorid	Fluka Analytical	≥97,0
Dimetil-karbonát	Aldrich Chemistry	≥99

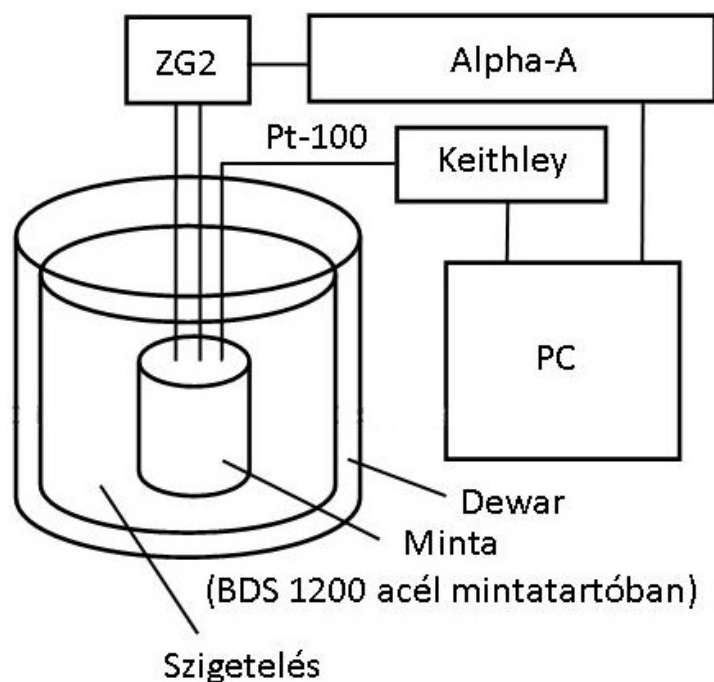
1. táblázat: A használt vegyszerek adatai

5. Eredmények és kiértékelésük

5.1. Méréstechnika tervezése és kivitelezése

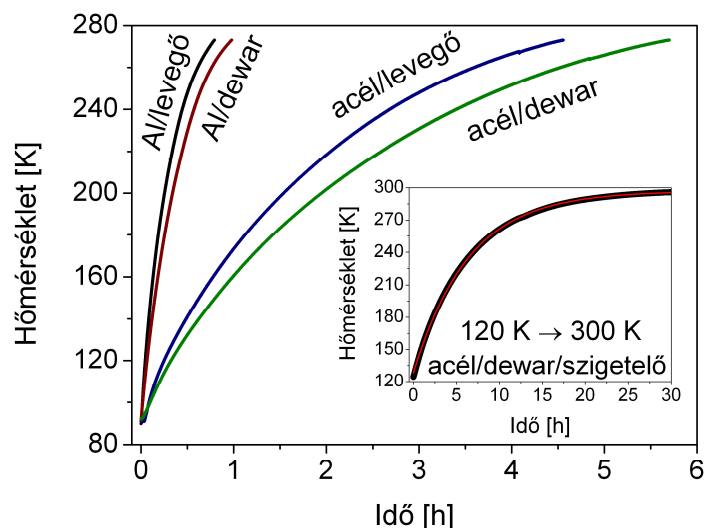
A dielektromos relaxáció jellemzően a 10^{-6} - 10^{12} Hz frekvenciatartományban lép fel. Ez meglehetősen lassú a molekuláris vagy rezonancia átmenetekhez képest, melyek a még magasabb - 10^{12} Hz feletti - frekvenciatartományokban jelentkeznek. Az egyes relaxációs folyamatok karakterisztikus ideje tehát igen különböző lehet. Akár több tíz nagyságrenddel is eltérhetnek egymástól, illetve változhatnak a körülményekkel. A relaxációs időt befolyásolja például a relaxáló dipólus - molekularészlet vagy akár egész molekula - moláris tömege, a közeg viszkozitása, a közeli molekulák/határfelület által kialakított potenciáltér. A mobilis ionokhoz kapcsolódó folyamatok esetén pedig többek között a minta heterogenitása, az ionok típusa, koncentrációja, azok mozgékonyasága a meghatározó. Nem túlságosan viszkózus folyadékokban található kisméretű dipólusok orientációs polarizációja szobahőmérsékleten a mikrohullámú tartományba esik. Az általunk használt dielektromos spektrométer maximális mérési frekvenciája 20 MHz. A relaxációs mechanizmusok hőmérsékletfüggését kihasználva azonban lehetséges ilyen anyagok vizsgálata túlhűtött folyadékok formájában. Sajnos azonban nem állt rendelkezésünkre olyan kriosztát, mely a kérdéses, akár 113 K-ig képes lett volna szabályozni a minta hőmérsékletét. Ezért szükséges volt olyan eljárás kidolgozása, illetve kísérleti elrendezés kialakítása, amellyel ezt kellő pontossággal megtehetjük. Mivel nagy mennyiségben hozzáférünk cseppfolyós nitrogénhez, így nem jelent gondot a mérendő anyag lehűtése akár 83K-nél kisebb hőmérsékletre. A probléma a kontrollált felmelegedés, pontosabban az izotermális körülmények biztosítása a spektrumok felvételének idejére.

A problémát korábban az alábbi ötlettel oldották meg [35]: cseppfolyós nitrogénnel lehűtjük a mintát, majd a Newton-féle hőátadási törvényben található $k = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha \cdot A}{C}$ paramétert annyira lecsökkentjük, hogy az egy spektrum felvételéhez szükséges idő alatt, a minta hőmérséklete csak keveset változzék. Ezzel kváziizotermikus mérési körülményeket valósítunk meg. A k csökkentése esetünkben a hőátadási együttható csökkentésével és a mintatartó hőkapacitásának növelésével érhető el. Mivel a hőátadás a három alapvető hőterjedési folyamatot foglalja magában, ezeket kell minimalizálni. Ennek érdekében a mintatartót egy nagyméretű dewar edénybe helyeztük a hővezetés és a hősugárzás hatásának csökkentése érdekében, és lefedtük a konvekció megakadályozására. A rendszer sematikus rajzát a 10. ábra mutatja.



10. ábra: A mélyhőmérsékletű mérésekhez használt elrendezés sematikus rajza

Ezután felvettük az üres mintatartó-mérési elrendezés felmelegedési görbéit. A 11. ábra olyan felmelegedési görbéket mutat, amelyeket 1 mm falvastagságú alumínium, illetve 7 mm falvastagságú acél mintatartók esetében mértünk légkondicionált laborlevegőn fedetlen és fedett edényben. A beékelt ábra a további hőszigeteléssel ellátott rendszer felmelegedését mutatja. A görbéket a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért csak 273 K-ig ábrázoltuk.



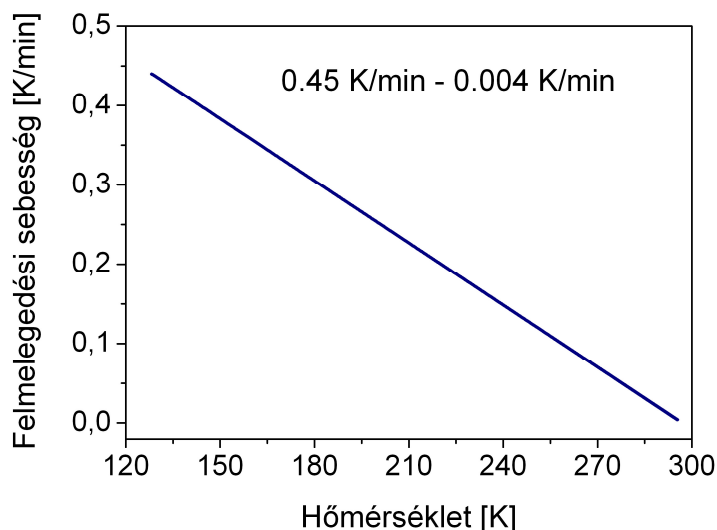
11. ábra: Különböző kísérleti elrendezések felmelegedési görbéje

Láthatóan a számunkra legmegfelelőbb kísérleti elrendezésnek az acél mintatartóban és dewar edényben történő spektrumfelvétel mutatkozott. Az ily módon összeállított kísérleti elrendezés teljesítőképességét tovább kívántuk fokozni. Ezért a dewar edényzet és a

mintatartó közé közetgyapot hőszigetelést tettünk a hőátadási együttható csökkentésére, valamint jobban záró tetőt alkalmaztunk a konvekció hatékonyabb kiküszöbölésére.

Célunk tehát nem egy konkrét k elérése volt, hanem annak megfelelően kis értékre való csökkentése, kváziizotermálisnak mondható spektrumfelvétel céljából. A görbék a várt tendenciát mutatják, a hőátadás csökkentésével, valamint a mintatartó hőkapacitásának növelésével a teljes felmelegedéshez szükséges idő jelentősen megnőtt. A rendszer k értékét a Newton-féle hőátadási egyenlet mérési adatsorokra való illesztésével (11. ábra) határoztuk meg. A felmelegedési görbét a Newton-féle egyenlet csak közelítőleg írja le, ami az annak levezetése során alkalmazott szigorú megkötések fényében egyáltalán nem meglepő. Az így kapott sebességi együttható ($k = 8,74 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) ezért csak közelítés, ám ez is elegendő a mérési körülmények előmérések alapján történő beállításához.

A felmelegedés a törvény jellegéből fakadóan exponenciális, bár leggyakrabban lineáris hőmérsékletprogramokat használnak az egyszerűbb, izokronális mérésekhez. A felmelegedés sebessége bizonyos folyamatok vizsgálatokor kritikus is lehet. A túl gyors felfűtés a mért termodielektromos adatsor torzulását okozza. A 12. ábra a rendszerünk mérés közben folyamatosan változó felmelegedési sebességét mutatja.

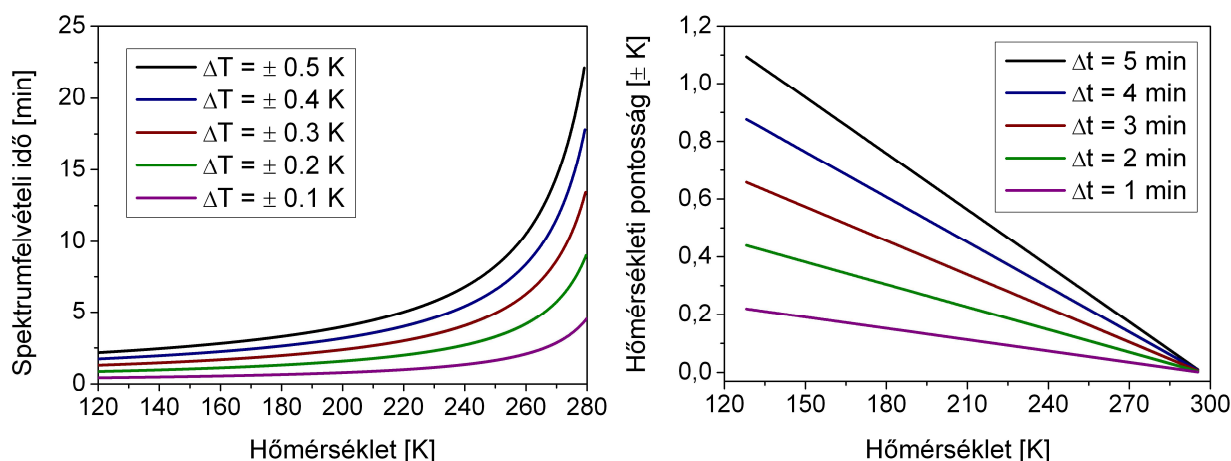


12. ábra: A mintatartó felmelegedési sebessége változása egy mérés során

Az elért felmelegedési sebesség még a kezdeti ~ 120 K körüli hőmérsékleten is kevesebb mint $0,5$ K/min, 273 K-hez közeledve pedig jóval $0,1$ K/min alá csökken.

A következő lépés annak az időtartamnak a kiszámítása volt, melyen belül a hőmérséklet még közel állandónak tekinthető a spektrum felvételének teljes ideje alatt. Azt, hogy mit tekinthetünk közel konstansnak, az adott mérés és saját elvárásaink határozzák meg.

Csökkenő hőmérsékleti pontosság mellett egyre több időnk van egy-egy spektrum felvételére, illetve adott spektrumfelvételi idő esetén, a mérés a hőmérséklet emelkedésével (és így a felmelegedési sebesség csökkenésével) egyre pontosabbá válik. A 13. ábra a spektrumfelvételi idő, illetve a hőmérsékleti pontosság mérési hőmérséklettől való függését mutatja, különböző pontosság és mérési idők esetén.



13. ábra: A spektrumfelvételi idő és a hőmérsékleti pontosság hőmérséklettől való függése

Az előmérések eredményeit és a dielektromos szakirodalomban közölt adatok pontosságát figyelembe véve úgy döntöttünk, hogy minden további mérést minimum $\pm 0,5^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleti pontosság mellett végzünk. Mivel a hőmérséklet az idővel exponenciálisan nő, magasabb hőmérsékletek felé haladva tehát ez a pontosság folyamatosan javul.

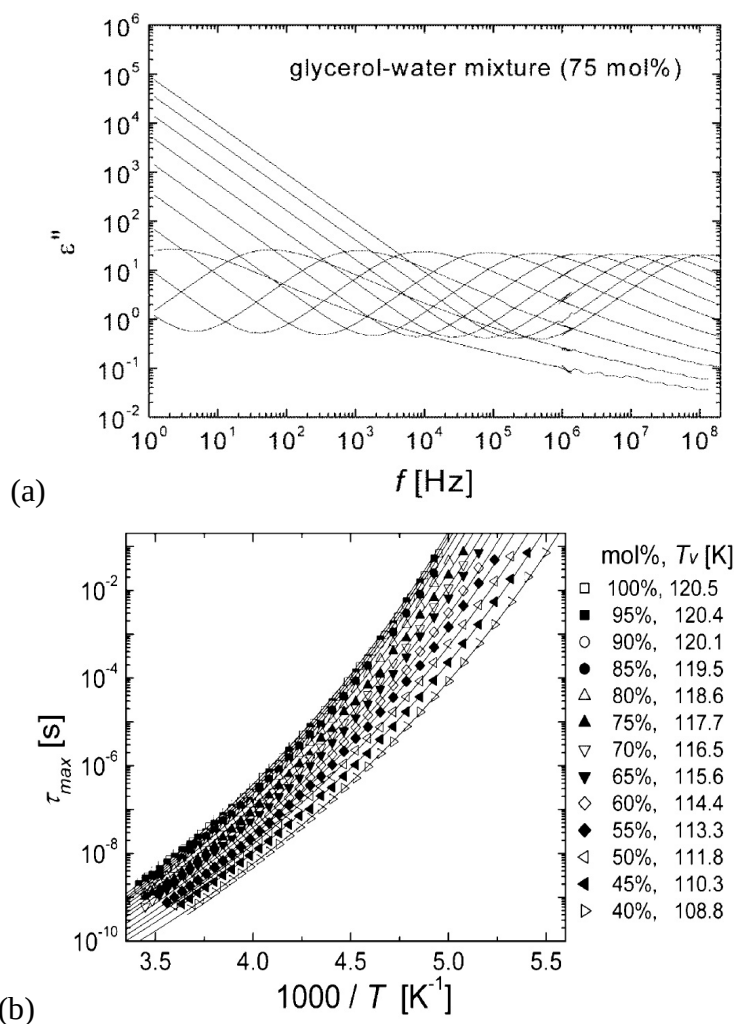
5.2. A platinahőmérő kalibrálása

A következő lépés a már összeállított mérőrendszer kalibrálása volt. A minta hőmérsékletét a BDS 1200-as mintatartóval szállított, annak alsó elektródjába fűrt platina-100 ellenálláshőmérővel mértük. Ehhez nem rendelkezünk a megfelelő Callendar-Van Dusen konstansokkal, ezért a hőmérőt kalibrálnunk kellett. Kriosztáttal továbbra sem rendelkezünk és a laboratóriumban termosztáttal elérhető legalacsonyabb hőmérséklet 253 K volt. Bár a platinahőmérő karakterisztikája korlátozott hőmérséklettartományon lineárisnak vehető, mi a pontosabb kalibráció mellett döntöttünk. Az analitikai kémiában gyakran alkalmazott módszerhez folyamodtunk: Választottunk egy olyan „jól viselkedő”, jól reprodukálható anyagot (standard), amelynek a teljeskörű dielektromos jellemzését általunk megbízhatónak ítélt csoport már elvégezte.

Yuri Feldman és csoportja évek óta kutatja a glicerín–víz elegy dielektromos sajátságait [36]. Laboratóriumukban a Novocontrol legfejlettebb műszerei találhatók, ők maguk pedig a cég fejlesztéseiben is részt vesznek. A kalibráció során az ő eredményeikre hagyatkoztunk.

Teljesen vízmentes, főleg alacsony permittivitású, anyagok mérésénél nyomnyi víz is nagy mérési hibát tud okozni. Ez megmagyarázza, miért is használták a dielektrometriát a technika hőskorában víztartalom meghatározására [3]. A relatív hiba minimalizálása érdekében nagy víztartalmú oldatokat (glicerinre nézve 50 mol%, és 70 mol%) választottunk kalibrációs célra. A glicerinre nézve 45 mol%-os oldattal pedig a már elkészült kalibrációt ellenőriztük vissza. Mindkét oldattal két-két párhuzamos mérést végeztünk a 10^{-2} - 10^7 Hz közötti frekvenciatartományban, 45 mérési frekvencián.

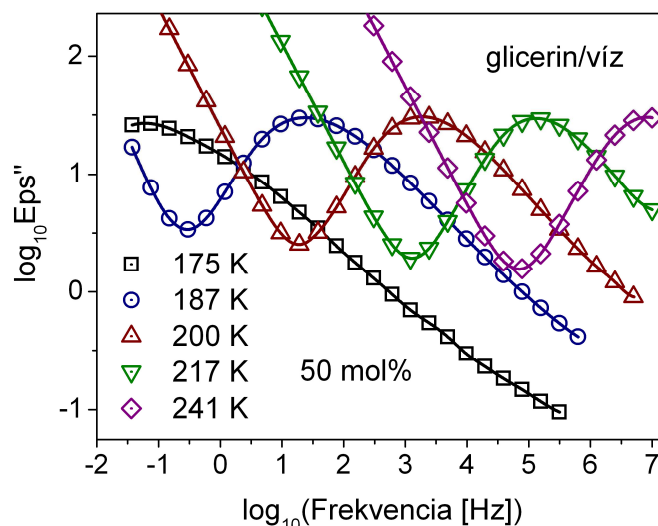
Különböző hőmérsékleteken felvett, glicerinoldatokra (75 mol%) jellemző spektrumokat mutat a 14(a). ábra [36]. Jól kivehető az intenzív α -relaxáció, a nagyfrekvenciás oldalon az átfedő „excess wing”, kisfrekvenciákon az ionos szennyezőktől származó vezetési hozzájárulás. A 14(b). ábrán a 40 – 100 mol%-os glicerin-víz oldatoknál a csúcsmaximumok leolvasásából kapott relaxációs idők láthatók Arrhenius-ábrázolásban.



14. ábra: A glicerín-víz oldatokra jellemző dielektromos spektrum különböző hőmérsékleteken mérve, illetve a csúcsmaximumokból meghatározott relaxációs idők Arrhenius-féle ábrázolásban [36]

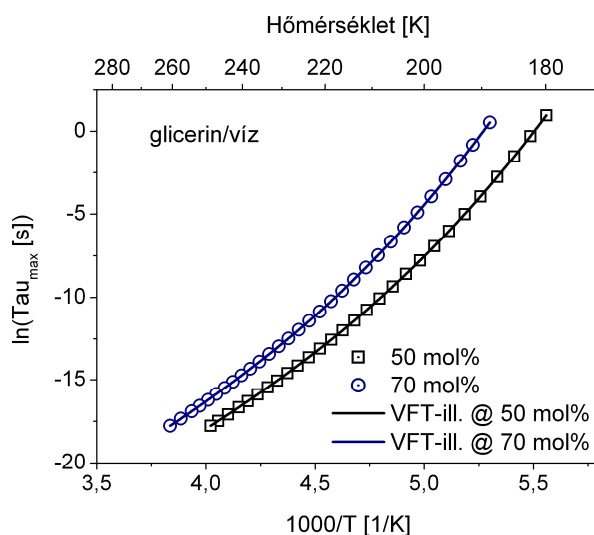
Az α -relaxáció dinamikája erősen függ az oldat koncentrációjától, és nem Arrhenius-, hanem VFT-jellegű hőmérsékletfüggést mutat, így azt a (18a) egyenlet írja le.

Az alapul vett közleményhez hasonlóan mi is leolvastuk az α -relaxáció csúcsértékéhez tartozó frekvenciát, majd ebből kiszámoltuk az ehhez tartozó relaxációs időt. A relaxációs idő a hőmérséklet növelésével erőteljesen csökken (a csúcs a nagyobb frekvenciák felé tolódik el), mint azt a 15. ábra mutatja.



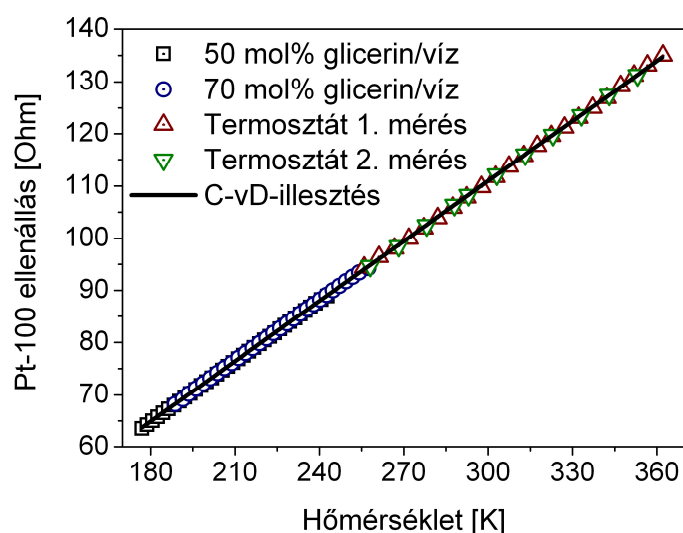
15. ábra: Az 50 mol%-os glicerín-víz elegy dielektromos relaxációjának hőmérsékletfüggése

A csúcsmaximumokból számolt relaxációs időket mindkét kalibráló oldat esetén a 16. ábra mutatja Arrhenius-ábrázolásban.



16. ábra: Glicerín-víz oldatok (50 mol%, 70 mol%) α -relaxációjának csúcsmaximumaiból meghatározott relaxációs idők Arrhenius-féle ábrázolásban. A mérési pontokra húzott vonal a VFT-egyenlettel való illesztést mutatja.

A cikkben közölt illesztési paraméterek segítségével kiszámoltuk minden általunk mért spektrum hőmérsékletét, és ennek függvényében ábrázoltuk a platina-100 szenzor mért ellenállásait. A pontosabb karakterisztika, és a nagyobb hőmérséklettartománybeli lefedettség kedvéért egy termosztáttal -20°C és 100°C között közvetlenül is megmértük a platina-100 ellenállását. A két módszerrel kapott ellenállás-hőmérsékletfüggéseket egy ábrán ábrázoltuk. A szenzorkarakteristikákat ezután a négyzetes tagig felírt Callendar-Van Dusen (20) egyenlettel illesztettük, a magasabb tagok által leírt függvénymenetet ugyanis ilyen kis hőmérséklettartományon nem tudtuk kimérni. Az alábbi paraméterértékek adódtak: $R_0 = 100,67\Omega \pm 0,27\Omega$, $A = 3,81 \cdot 10^{-3} \pm 0,04 \cdot 10^{-3}$, $B = -3,85 \cdot 10^{-8} \pm 67,01 \cdot 10^{-8}$. A 17. ábra az ebből számolt platinaszensor karakterisztika, ahol folytonos vonal a másodfokú Callendar-van Dusen egyenlettel való illesztés eredménye.



17. ábra: A platinaszensor karakterisztikája a két glicerínoldattal és a közvetlen méréssel meghatározva. A fekete vonal a Callendar-van Dusen egyenlettel való illesztés eredménye

A szenzor karakterisztika négyzetes tagja esetén kapott érték és hiba két nagyságrendbeli különbséget mutatott, így azt mondhatjuk az általunk vizsgált hőmérséklettartományban az ellenállás hőmérsékletfüggése közel lineárisan leírható.

A kalibráció során alkalmazott beállításokat és az így meghatározott karakterisztikát használtuk a továbbiakban. Egy mérés menete a következőképpen zajlott: az acél mintatartót behelyeztük a dewar edénybe, majd cseppfolyós nitrogénnel körülbelül 120 K-ig hűtöttük. A kívánt hőmérséklet elérése után a nitrogént leöntöttük a minta alól, és az edény és mintatartó közötti teret hőszigetelő anyaggal töltöttük ki, miközben mértük a hőmérséklet változását. A mérést a szemmel láthatóan már exponenciális felmelegedést mutató

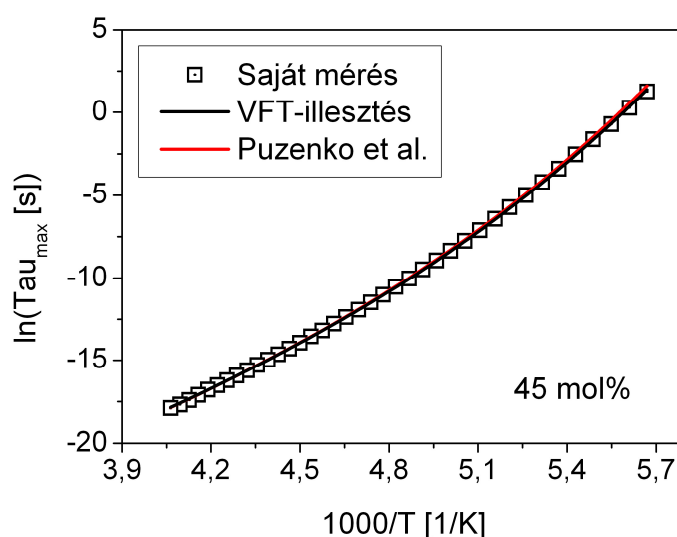
időtartományban indítottuk el. A WinDETA programozását úgy végeztük el, hogy az egymás után felvett spektrumok hőmérsékletkülönbsége megközelítőleg 2,5 K legyen.

5.3. A kiépített rendszer teljesítőképességének ellenőrzése

A kialakított mérési módszer teljesítőképességét olyan kontroll folyadékokkal ellenőriztük, melyekről, megbízható kutatócsoportok által, korábban publikált irodalmi adatokat találtunk. Az ellenőrző méréseket 45 mol%-os glicerindattal, propilén-karbonáttal, propilénlikollal, és egy ionos folyadékon végeztük. Az anyagokat, mint „ismeretleneket” megmértük, és a korábbiakban kapott kalibrációval kiértékeljük. Az üvegképző folyadékok esetén az α -relaxáció, míg az ionos folyadék esetén az egyenáramú fajlagos vezetőképesség hőmérsékletfüggését vizsgáltuk. Mindkét mennyiség VFT-függvény szerint változik a hőmérséklettel, ezért a mért adatsorokat megillesztettük a (18a)-(18b) egyenletpár megfelelő tagjával és a kapott paramétereket összehasonlítottuk az irodalmi értékekkel. Az egyezés mértékét számszerűen a relatív eltéréssel jellemeztük.

5.3.1. Glicerín 45 mol%-os vizes oldata

A spektrumokhoz tartozó maximális relaxációs idők természetes alapú logaritmusát a mért hőmérsékletek reciprokanak függvényében ábrázoltuk, a pontokra a VFT-egyenletet illesztettük. A 45 mol%-os glicerindat α -relaxációjának Arrhenius-ábrázolását és annak VFT-egyenlettel való illesztését a 18. ábra mutatja.



18. ábra: A 45 mol%-os glicerín-víz elegy α -relaxációjának csúcsmaximumaiból meghatározott relaxációs idők Arrhenius-féle ábrázolásban

Az ábrán jól látszik, hogy kiváló egyezést kaptunk. Az illesztési paramétereket összevetettük az irodalmi értékekkel. Az eredményeket az 2. táblázat tartalmazza.

Paraméterek	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés [%]
D	22,7	22,7	Rögzítve
$T_v[K]$	110,3	109,9	0,36
$\ln(\tau_v[s])$	-36,3	-36.2	0,28

2. táblázat: A 45 mol%-os glicerín-víz elegy irodalmi és illesztett VFT paraméterértékeinek összehasonlítása

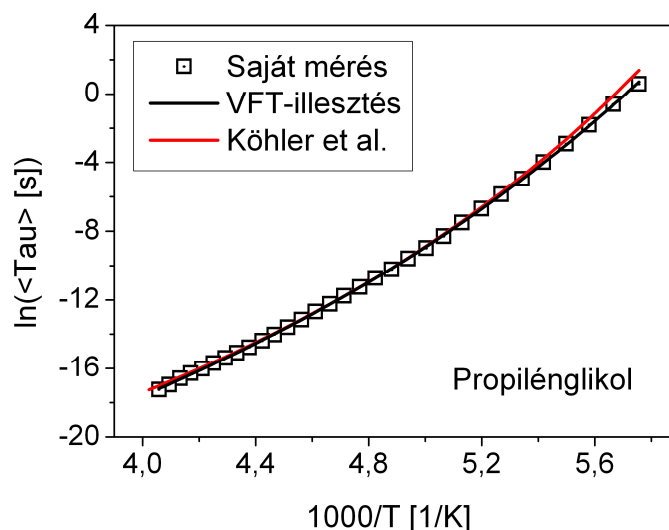
Az első ellenőrzésből azt a következtetést vontuk le, hogy a glicerín esetében a kísérleti elrendezés elhanyagolható hibával működik. Mivel ugyanilyen oldattal történt a kalibráció, azt a továbbiakban más anyagokkal is ellenőriztük.

5.3.2. Propilénglikol

A propilénglikol egy 3 szénatomos dialkohol, üvegesedési átmenettel rendelkező folyadék. Az α -relaxációját Davidson-Cole egyenlettel írta le a Lunkenheimer-csoport [37]. Ebből kifolyólag a relaxációs idő meghatározását nem a csúcsmaximum leolvasásából, hanem a kapott spektrumok egyenlettel való illesztéséből nyertük. Az így kapott τ_{DC} -t az asszimetriát jellemző β paraméterrel szorozva adódott a tényleges relaxációs idő:

$$\langle \tau \rangle = \tau_{DC} \cdot \beta \quad (24)$$

Ezen relaxációs időt használva határoztuk meg illesztéssel a VFT-paramétereket. A 19. ábrán látható az illesztés és az irodalmi adatok szerinti görbe is. A két görbe jól láthatóan együtt fut, nagyobb eltérés csak ~180 K alatt tapasztalható.



19. ábra: A propilénglikol α -relaxációjának illesztéséből meghatározott relaxációs idők Arrhenius-féle ábrázolásban

Az illesztési paraméterek összehasonlítása az irodalmi értékekkel [37] ebben az esetben is megtörtént, a kapott relatív eltéréseket a 3. táblázat tartalmazza.

Paraméterek	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés [%]
D	17	22,6	32,94
T_v [K]	115	105,3	8,43
$\ln(\tau_v$ [s])	-31,9	-34,1	6,90

3. táblázat: A propilénglikol irodalmi és illesztett VFT paraméterértékeinek összehasonlítása

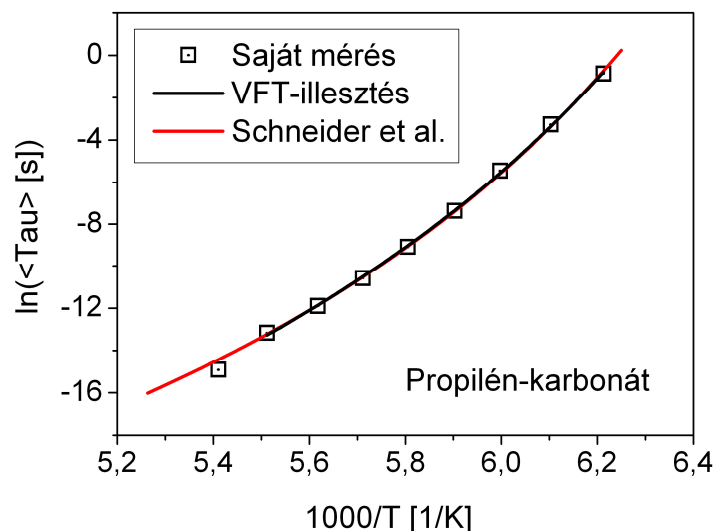
A jó látszólagos egyezés ellenére azonban az illesztési paraméterek nagyon nagy relatív eltérést mutatnak.

5.3.3. Propilén-karbonát

A propilén-karbonát egy dielektromosan gyakran tanulmányozott, üvegesedési átmenettel rendelkező folyadék. Részletes dielektromos spektroszkópiás vizsgálatát szintén a Lunkenheimer-csoport végezte el 1999-ben [38].

A dielektromos relaxációja olyan nagymértékben hőmérsékletfüggő, hogy a szélessávú frekvenciatartományban a 155-185 K között hőmérséklet tartományon tudtuk csak megmérni.

Az általunk elért felfűtési sebesség mellett, 2,5 K-os hőmérsékletközökkel ez mindössze 8 – 10 kiértékelhető spektrumot jelent. A 20. ábrán látható az illesztés és az irodalmi adatok szerinti görbe is.



20. ábra: A propilén-karbonát α -relaxációjának illesztéséből meghatározott relaxációs idők Arrhenius-féle ábrázolásban

Szemmel láthatóan ismét igen jó az egyezés a két görbe között. A legmagasabb hőmérsékleten lévő pont valószínűleg kiugró érték, itt a spektrum már a nagyfrekvenciák felé hagyta el a mérési tartományt. Az irodalmi és mért értékeink relatív eltérését a 4. táblázat tartalmazza.

Paraméterek	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés [%]
D	8,4	9,7	15,60
$T_v[K]$	128	125,4	2,03
$\ln(\tau_v[s])$	-33,36	-34,99	4,89

4. táblázat: A propilén-karbonát irodalmi és illesztett VFT paraméterértékeinek összehasonlítása

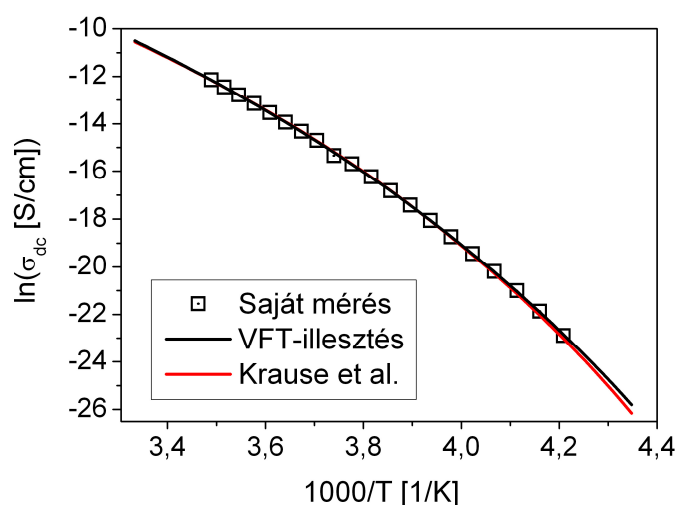
A jó látszólagos egyezés ellenére azonban az illesztési paraméterek itt is nagyon nagy relatív eltérést mutatnak.

5.3.4. 1-Hexil-3-metilimidazolium klorid (HMIMCl)

Az HMIMCl ionos folyadékok közé tartozó folyadék, egy dialkilimidazolium halid homológ. A kiértékelés során a komplex vezetőképesség spektrum valós részét a Jonscher-egyenlettel illesztettük meg [39]:

$$\sigma' = \sigma_0 \cdot (1 + (\omega\tau^s)), \quad (25)$$

ahol σ_0 az egyenáramú vezetőképesség. A σ_0 hőmérsékletfüggése VFT-jellegű, ahogy az a 21. ábrán is látható.



21. ábra: HMIMCl vezetési spektrumának illesztéséből származó dc vezetőképesség Arrhenius-ábrázolása az illesztett és irodalmi görbékkel

A két görbe között itt is igen jó egyezést tapasztaltunk. A kapott paramétereket a HMIMCl esetében is összehasonlítottuk az irodalmi értékekkel [24], ahogy az a 5. táblázatban látható.

Paraméterek	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés [%]
D	12,2	14,41	18,11
$T_v [K]$	164	157,30	4,09
$\ln(\sigma_{inf} [S/cm])$	4,17	5,38	29,02

5. táblázat: A HMIMCl irodalmi és illesztett VFT paraméterértékeinek összehasonlítása

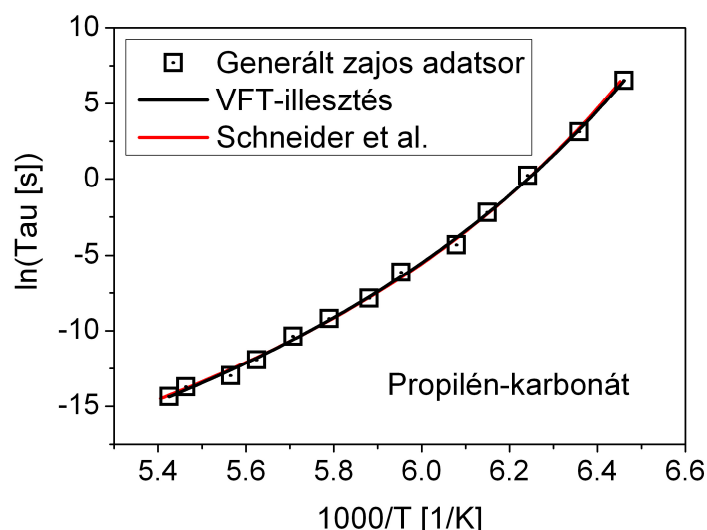
A jó látszólagos egyezés ellenére azonban az illesztési paraméterek itt is nagyon nagy relatív eltérést mutatnak.

5.4. A VFT-paraméterekben tapasztalható nagy relatív eltérések eredete

Az 2.-5. táblázatban részletezett VFT-paraméter relatív eltérések azt mutatták, hogy az irodalmi mérések reprodukálása során kapott paraméterek akár több tíz százalékkal is eltérhetnek az adott közleményben leírtaktól. Mindez annak ellenére is igaz, hogy a relaxációk kiértékelése során kapott Arrhenius-ábrák igen jó vizuális egyezést mutattak. A legnagyobb eltérések a VFT-görbe görbületét meghatározó a törékenységre jellemző D paraméter értékeiben mutatkoztak. A HMIMCl esetében a tengelymetszet nagy relatív hibáját valószínűleg az anyag erősen higroszkópos tulajdonsága okozza.

Feltételezésünk szerint a paraméterekben tapasztalt nagymértékű eltérések a VFT-egyenlet mérési hibákkal szembeni érzékenységből származik. Ennek igazolására zajjal terhelt generált VFT-adatsorokat illesztettünk meg, és a VFT-paraméterekben így megjelenő hibákat néztük. A dolgozatban a propilén-karbonát zajos generált adatsorán végzett vizsgálat első eredményét ismertetem.

A Loidl-csoport által közölt VFT-paraméterek használatával [38] legeneráltunk egy $\ln \tau - 1/T$ adatsort a szélessávú technikával mérhető hőmérséklettartományra (155 K – 185 K). Ezután a generált mérési pontokra zérus várható értékű, normális eloszlású fehérzajt superponáltunk mind a független, mind a függő változó esetében. Az eloszlás szórását úgy választottuk meg, hogy annak háromszorosa a modellezett hiba csúcstól-csúcsig amplitúdójának feleljen meg. A hőmérsékleti pontosságot $\pm 0,5$ K-nak vettük (egyelőre nem számoltunk a méréseink során jelentkező folyamatos hőmérsékleti pontosság változással). A relaxációk karakterisztikus ideje meghatározásának pontosságát 5%-ra szokta becsülni az irodalom [1], ezért ezt $\pm 2,5\%$ -nak vettük. Az így kapott normális fehér zajjal terhelt adatsort ezután a VFT-egyenlettel illesztettük meg. A 22. ábra a generált zajos adatsort, valamint az eredeti és a zajos pontsorra való VFT-illesztést mutatja.



22. ábra: A normális eloszlású fehérzajjal terhelt –generált– propilén-karbonát adatsor, és az eredeti, valamint a zajos pontsorra történő VFT-illesztés görbéje

A zajos pontsor, illetve az arra való illesztés most is jó egyezést mutat az irodalmi értékkel. A VFT-paraméterek számszerű értékei az 6. táblázatban találhatók. Az általunk mért értékek és a generált zajos adatsorra kapott értékek nagyon közel vannak egymáshoz. Ez a számolás egyértelműen jelzi, hogy a dielektromos spektrumok mérésekor és kiértékelésekor „rutinszerűen” elkövetett hibák az eredményként kapott illesztési paramétereket akár több tíz relatív százalékkal is megmászíthatják.

Paraméterek	Irodalmi érték	Mért érték	Generált adatsor
D	8,4	9,7	9.68
$T_v [K]$	128	125,4	125,56
$\ln(\tau_v [s])$	-33,36	-34.99	-35,07

6. táblázat: A normális eloszlású fehérzajjal terhelt, generált propilén-karbonát adatsor, és az eredeti, valamint a zajos pontsorra történő VFT-illesztés paraméterei

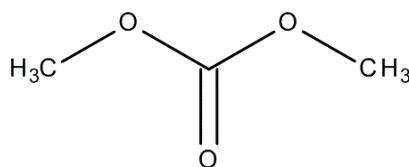
A zajjal terhelt adatsorokra kapott eredmény nagyban függ a figyelembe vett hőmérsékletintervallum szélességétől is. Így a 140 K-kal szélesebb tartományban, pontosabb kriosztáttal mért spektrumok kiértékeléséből származó paraméterek akár több mint tíz százalékos eltérése az általunk kapott paraméter értékektől nem meglepő. A meghatározás pontosságát befolyásoló tényezők felderítése a továbbiakban is folytatódik tanszékünkön.

5.5. Alkil-karbonátok vizsgálata

Az alkil-karbonátok szerves vegyületek olyan észterei, melyek szimmetriájukban és a szénláncok hosszában is változatosságot mutatnak. A homológ sor egyes tagjainak ezért eltérő dielektromos tulajdonságaik vannak.

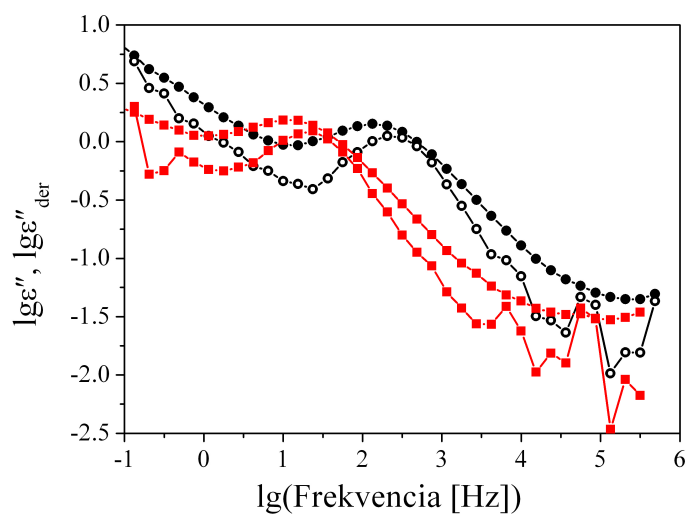
5.5.1. Dimetil-karbonát (DMC)

A dimetil-karbonát a szénsav szimmetrikus észtere, illékony üvegképző folyadék, melyet egyre gyakrabban emlegetnek „zöld reagensként”. Továbbá felhasználásának lehetősége felmerült regeneratív direkt metanolos üzemanyagcellák esetén is [40]. Szerkezeti képletét a 23. ábra mutatja. Dielektromos tulajdonságait eddig még nem térképezték fel.



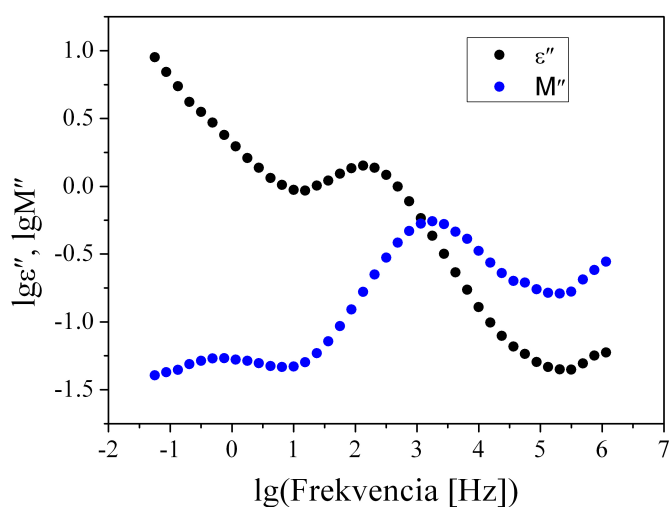
23. ábra: A dimetil-karbonát szerkezeti képlete

A mérést az eddigiekkel mindenben megegyező módon végeztük, azonban a kiértékelés során a logaritmikus derivált és az elektromos modulus spektrumokat is felhasználtuk a 3.2.4. és 3.2.5. fejezetekben elmondottak szerint. Ennek oka a kis frekvenciákon a vezetési felfutásra szuperponálódott relaxációs csúcs volt, melynek pontos leírására az 5.3. fejezetben használt módszer nem volt megfelelő. A logaritmikus derivált spektrumot az eredetivel összehasonlítva a várt összefüggéseket kaptuk, ahogy az a 24. ábrán is látható: a relaxációs csúcs helye mindkét esetben pontosan megegyezett, ugyanakkor a csúcs jobban körvonalazódott, a differenciálás egyértelműen elválasztotta azt a kisfrekvenciás vezetési felfutástól. A vezetési effektusok minimalizációja az előbb említett felfutás meredekségének jelentős csökkenésében figyelhető meg. A nagyobb frekvenciákon a zajra érzékeny átalakítás miatt a generált pontok rendezetlenebben helyezkednek el. A hőmérséklet emelkedésével a relaxációs idő csökkenése a képzetes permittivitásban jelentkező csúcs nagyobb frekvenciák felé való eltolódását vonja maga után.



24. ábra: A DMC képzetes permittivitása (kitöltött szimbólumok) és a logaritmus derivált spektruma (üres szimbólumok) 265 K (piros) és 275 K (fekete) hőmérsékleten

A permittivásban és modulusban megjelenő csúcs illesztése során megállapítottuk, hogy a relaxációs csúcsok kiértékelését a szimmetrikus kiszélesedésű Cole-Cole-egyenlet (4) segítségével végezhetjük. A kiszélesedés típusa és nagysága mind a valós permittitásból származtatott képzetes permittitásra, mind a komplex modulusra megegyezett. A DMC 275 K-en mért dielektromos spektrumát a permittitás és a modulus formalizmusban a 25. ábrán láthatjuk.



25. ábra: A képzetes permittitás és modulus spektrumai 275 K hőmérsékleten

Az ilyen intenzív relaxációk vagy töltésátviteli folyamathoz vagy kooperatív relaxációs folyamatokhoz kapcsolhatók. Üvegesedési átmenettel rendelkező folyadékok esetén ez az úgynevezett α -relaxáció szokott lenni, ahogy ezt a 3.3. fejezetben is kifejtettük. Az általunk mért spektrumokban azonban az intenzív relaxációs csúcs a 250-280 K hőmérséklet tartományban jelentkezett. Az üvegesedési átmenetben szerepet játszó kooperatív relaxációs csúcs ilyen magas hőmérsékleten csak polimerek esetén figyelhető meg. A DMC olvadáspontja azonban szokatlanul magas (275 – 277 K), ami a folyadékfázisban tapasztalható erős asszociációs hajlam következménye [41]. Ezért az első mérések után úgy gondoljuk, hogy a gyors hűtés következtében heterogén mintát kaptunk, és az így fellépő határfelületi polarizáció elfedte a számunkra érdekes dielektromos folyamatok relaxációs csúcsait.

A továbbiakban a mérési körülmények beállításával folytatjuk az alkil-karbonát homológok dielektromos spektroszkópiás mérését.

6. Összefoglalás

Munkánk során célul tűztük ki, a tanszéken korábban felépített mélyhőmérsékletű dielektromos spektroszkópiás mérésekre szolgáló rendszer továbbfejlesztését és pontosságának vizsgálatát. A módszer a Newton-féle felmelegedési törvényt használja ki, és kváziizotermális spektrumok mérését teszi lehetővé.

A kísérleti elrendezést szigetelőanyaggal bővítettük ki a szigetelő edény és a mintatartó között, ezzel csökkentve a minta felmelegedésének sebességét, a hőátadási együttható csökkentésén keresztül. A kialakított rendszerrel $\pm 0,5^\circ\text{C}$ kezdeti pontosság mellett mértünk, mely a mérés előrehaladtával folyamatosan csökkent. A hőszigetelt rendszer hőmérsékletét platina ellenállás hőmérő segítségével mértük. A platinaszál pontos karakterisztikáját kalibrációval határoztuk meg. Ehhez glicerín-víz elegyet használtunk, mert erről a rendszerről megbízhatónak vett adatok álltak rendelkezésre a szakirodalomban.

Az így kalibrált mérési elrendezés teljesítőképességét olyan kontroll folyadékokkal ellenőriztük, melyekről megbízható kutatócsoportok által korábban publikált irodalmi adatokat találtunk. A kísérletek során a dielektromos relaxációk hőmérsékletfüggésére kapott eredmények az irodalmi adatsorokkal jól korreláltak. A hőmérsékletfüggő adatsorokra történő illesztések paraméterei, ugyanakkor, a jó vizuális egyezések ellenére is nagy eltéréseket mutattak.

A kontroll során felmerült nagy relatív eltérések forrásaként a Vogel-Fulcher-Tammann-egyenlet mérési hibákkal szembeni nagymértékű érzékenységet sejtettük. A feltételezésünk vizsgálatát, a mért anyagokra jellemző paraméterekkel, generált adatsorokon kezdtük meg. A számolás során megbecsültük és figyelembe vettük a dielektromos spektrumok mérésének és kiértékelésének hibáit. Az eredményeink azt mutatták, hogy az illesztési paraméterekben tapasztalt nagy eltérésekért elsősorban a VFT-egyenlet érzékenysége a felelős.

Az így beállított rendszerrel megkezdtük rövid szénláncú alkil-karbonát homológok dielektromos relaxációs spektroszkópiás vizsgálatát. A dimetil-karbonát vizsgálata során megállapítottuk, hogy ezen anyagok méréséhez a mérési eljárás további finomítása szükséges.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Kremer F., Schönhals A. (eds.), „Broadband Dielectric Spectroscopy”, Springer-Verlag, Berlin (2003)
- [2] Debye P., „Polar molecules”, Chemical catalog, reprinted by Dover (1929)
- [3] B. Nagy S., „Dielektrometria”, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1970)
- [4] Havriliak S., Negami S., J. Polym. Sci. C. 16 99 (1966)
- [5] Havriliak S., Negami S., Polymer, 8 161 (1967)
- [6] Cole K. S. Cole R. H., J. Chem. Phys. 9 341 (1941)
- [7] Davidson D. W., Cole R. H., J., Chem. Phys. 18 1417 (1950)
- [8] Davidson D. W., Cole R. H., J., Chem. Phys. 19 1484 (1951)
- [9] E. Barsoukov, J.R.Macdonald (eds.), Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005
- [10] A. Brather, Colloid Polym. Sci. 257 467–477 (1979)
- [11] P.A.M. Steeman, J. van Turnhout, Colloid Polym. Sci. 275 106–115 (1997)
- [12] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, J. Non-Cryst. Solids 305 40–49(2002)
- [13] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Anal. Chem. 36 1627–1639 (1964)
- [14] J. Steinier, Y. Termonia, J. Deltour, Anal. Chem. 50 1383–1386(1978)
- [15] Haspel H., Kukovecz Á., Kónya Z., Kricsi I., Proc. and Appl. Ceramics 4 87–93 (2010)
- [16] P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose, Phys. Chem. Glasses 13 171(1972)
- [17] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, „Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, Wiley, London, pp. 108-111 (1967)
- [18] Ito N., Richert, R., J. Chem. Phys. 123, 106101 (2005)
- [19] Lunkenheimer P., Loidl A., Chem. Phys. 284 205-219 (2002)
- [20] Baán Z., „Ionos folyadékok alkalmazásának vizsgálata katalitikus transzfer hidrogénezésekben”, Ph.D. értekezés, BMGE, Budapest (2006)
- [21] Sangoro J. R., Iacob C., Naumov S., Valiullin R., Rexhausen H., Hunger J., Buchner R., Strehmel V., Karger J., Kremer F., Soft Matter 7 1678-1681 (2011)
- [22] Sangoro J. R., Kremer F., ACC. Chem. Res. 45 525–532 (2012)
- [23] Sangoro J. R., Kremer F., RSC Advances 2 5047-5050 (2012)
- [24] Krause C., Sangoro J. R., Kremer F., J. Phys. Chem. B 114 382–386 (2010)
- [25] Schönhals A., Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Application Note Dielectrics I. (1998)

- [26] Atkins P. W., „Fizikai Kémia III. Változás”, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1998)
- [27] Tammann G., Hesse W., Z. Anorg. Allg. Chem. 156 245 (1926)
- [28] Fulcher G. S., J. Am. Ceram. Soc. 8 339 (1923)
- [29] Tammann G., Hesse W., Z. Anorg. Allg. Chem. 156 245 (1926)
- [30] Honeywell Sensing and Control, Reference and Application Data – Temperature Sensing
- [31] Budó Á., „Kísérleti Fizika I. Kötet”, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1997)
- [32] Novocontrol Technologies Gmbh & Co. KG, „Alpha-A High Resolution Dielectric Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System USER’s Manual” (2005)
- [33] Novocontrol Technologies Gmbh & Co. KG, „Liquid Cylindrical Sample Cell USER’s Manual” (2007)
- [34] Novocontrol Technologies Gmbh & Co. KG, WinDETA 5.56 Owner’s Manual (2006)
- [35] Bugris V. „Fahéjsav-származékok dielektromos spektroszkópiai vizsgálata”, Diploma dolgozat, SZTE, Szeged, 2010
- [36] Hayashi Y., Puzenko A., Feldman Y., J. Non-Crystalline Solids 352 4696 (2006)
- [37] Kohler M., Lunkenheimer P., Goncharov Y. (eds), J. Non-Crystalline Solids 356 529-534 (2010)
- [38] Schneider U., Lunkenheimer P., Phys. Rev. E 59 6924-6936 (1999)
- [39] Kremer, F.; Schönhals, A. (Eds.), Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer (2003)
- [40] Oláh Gy., Ániszfeld R., Magyar Tudomány 2002 december
- [41] Sundaram B., Reddy S. K., J. Phys. Chem. B, DOI: 10.1021/jp309374m

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni témavezetőm, Haspel Henrik tudományos segédmunkatárs állandó tanácsait, építő jellegű kritikáit, melyek nélkül feltehetőleg nem készült volna el TDK dolgozatom.

Köszönettel tartozom továbbá Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docensnek és prof. Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak a TDK dolgozatom Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken történő megírásának lehetőségéért.