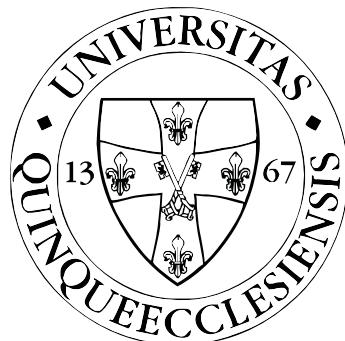


A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció pásztázó elektrokémiai mikroszkópos térképezése

BSc. SZAKDOLGOZAT

Készítette:
SZILI SZILÁRD
kémia szakos hallgató
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető:
KISS ANDRÁS, PhD.
egyetemi tanársegéd
Általános és Fizikai Kémia Tanszék



Pécsi Tudományegyetem

2018. május 7.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Célkitűzés	4
3. Irodalom	6
3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia	6
3.1.1. Története	6
3.1.2. Működése	7
3.1.3. Potenciometria	8
3.2. A Belouszov-Zsabotyinszkij oszcilláló reakció	11
3.2.1. Oszcilláló jelenségek	11
3.2.2. Kémiai oszcilláció	12
3.2.3. A bromát-oszcillátor	13
3.2.4. A BZ reakció a biológiai mintázatképződés modellje	14
4. Módszerek	16
4.1. Elektródok	16
4.1.1. Szénszál mikroelektród	16
4.1.2. Platina mikroelektród	18
4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása	18
4.2.1. Makroelektródokkal	18
4.2.2. Mikroelektródokkal	19
4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása	20
4.3. Optikai tér-idő kép szerkesztése	20
4.3.1. Pontszerű mérés	20
4.3.2. PEKM	21
5. Eredmények	23
5.1. Kevert BZ vizsgálata makroelektróddal	23
5.2. Kevert BZ vizsgálata mikroelektródokkal	23

5.3.	Keveretlen BZ vizsgálata mikroelektródokkal	24
5.4.	Kevert és keveretlen BZ vizsgálata	24
5.4.1.	Platina elektród	24
5.5.	Pontszerű mérés	25
5.6.	Pontszerű mérés keveretlen BZ	25
5.7.	PEKM	26
6.	Összefoglalás és következtetések	29

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kiss Andrásnak, aki szakértelmével, hasznos tanácsaival, önzetlen támogatásával hozzájárult a munkához. Köszönettel tartozom szüleimnek, akik mindvégig támogattak és mellettem álltak a tanulmányaim során.

1. fejezet

Bevezetés

Az 1980-as években dolgozta ki Rohrer és Binning az első pásztázó mikroszkópiás módszert, a pásztázó alagút mikroszkópiát (PAM, Scanning Tunneling Microscopy STM). Munkájuk kiemelkedő fontosságát jelzi, hogy néhány évvel később nekik ítélték a fizikai Nobel-díjat. Az új mikroszkópiás módszer kifejlesztése után viszonylag gyorsan jelent meg a többi, hasonló elven működő felületvizsgáló technika. Elsőként az atomerő mikroszkópia (AEM, Atomic Force Microscopy AFM), később az elektrokémikusok által kifejlesztett pásztázó elektrokémiai mikroszkópia (PEKM, Scanning ElectroChemical Microscopy SECM). Az elektrokémiai mikroszkóp kifejlesztése Allen J. Bard és munkatársai nevéhez fűzhető. A pásztázó mikroszkópiás módszerek alapja a pásztázó mérőcsúcs, mely egy bizonyos előre meghatározott program szerint végighaladva a vizsgált rendszeren térbeli képet készít a mérőcsúcs által mért paraméterről. A PEKM mérőcsúcs általában egy ultramikro elektród, melynek amperometriás vagy potenciometriás jele egy adott anyagféleség lokális, a mérőcsúcsnál lévő koncentrációjától függ.

Az amperometriás detektáláson alapuló közlemények száma jóval nagyobb a potenciometriás mérőcsúcsot használó közleményekénél. Ez az amperometriás mikroelektródok több előnyös tulajdonságára vezethető vissza. A mérőcsúcsként használt ultramikro méretű munkaelektródok készítése sokkal könnyebb, és robusztusabb mérőcsúcsot eredményez. Könnyebb a Z-irányú pozícionálás, a visszacsatolás jelenségek köszönhetően. A potenciometriás ion-szelektív mikroelektródok sokkal törékenyebbek, nehezebben használhatóak. Számos olyan jelenség akad azonban, amit más módszerrel nem lehet megfelelően vizsgálni, ilyenek például az *in situ* PEKM korroziós vizsgálatok, melyek során általában egy konkrét ionféleség térbeli aktivitás eloszlására vagyunk kíváncsiak egy korrodálódó minta felett. Egy másik jó példa a hidrogén-ion aktivitás térképezése olyan folyamatokban, melyekben a pH erősen függ a térkoordinátáktól, például sejtek vagy sejttelepek közvetlen környezete a tápotoldatban. Éppen ezért érdemes a potenciometriás PEKM fejlesztésével foglalkozni.

2017-ben kapcsolódtam be a Pécsi Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémia Tanszékén folyó ez irányú kutatásokba. A potenciometriás PEKM egy új lehetséges alkalmazási területének hatékonyságát vizsgáltam; munkámban folyadékfázis felületének potenciometriás térképezését kísérletem meg. A PEKM technikát az esetek túlnyomó többségében elektrolitban lévő szilárd felületek vizsgálatára alkalmazzák. A folyadékfázis felületének PEKM térképezése egy eddig még nem vizsgált, új alkalmazási terület, mely több érdekes folyamat megfigyelését tenné lehetővé. Példaként a jól ismert Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) oszcilláló reakciót használtam, melyben erősen tér- és időkoordináta függő például a bromid-ion aktivitás és a katalizátor oxidációs állapotától függő redoxpotenciál. Tér- és időkoordináta függvényében mértem a redoxpotenciált a reakcióegely felületén. A kvázi kétdimenziós keveretlen BZ reakció elegyben vertikális koncentráció változással nem kell számolni, ezért Z-irányú térképezésre nem volt szükség. Továbbá ugyanezen okból kifolyólag elegendő a legfelső, kevesebb mint 1 mikrométer vastagságú oldatréteg térképezése. További kísérleti előnyt jelent a folyadékfázis felületének tökéletes simasága. Ezenkívül, mivel a mikroelektród csak kevesebb mint 1 mikrométeres mélységebe hatol az oldatba, szigetelésre nem volt szükség. Ez jelentősen kisebb méretű mikroelektród készítését tette lehetővé, mely igencsak fontos a keveretlen oszcilláló reakció vizsgálata során, hiszen minél kisebb mikroelektród, annál kisebb konvektív hatása van mozgás közben. Dolgozatomban felderítem a folyadékfázis felületén való potenciometriás pásztázás lehetőségét. Példaként bemutatom a technikával nyert első potenciometriás tér-idő képet a BZ-reakcióról és összehasonlítom a már jól ismert opikai tér-idő képpel.

2. fejezet

Célkészítés

Szakdolgozatom fő célja a folyadékfázis felületén történő potenciometriás térképezés lehetőségének feltárása a keveretlen Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) oszcilláló reakció redox-potenciál térképezésének példáján keresztül. Célom elérése érdekében először megismerkedtem a potenciometriás méréstechnikával, majd a korábbi, a témaiban mérföldkőnek számító elektrokémiai vizsgálatokat ismételtem meg. Először makroméretű elektródokkal kísérletem meg a kevert BZ reakció vizsgálatát. Majd ugyanezen kísérleteket elvégeztem a mikroelektródok sajatkészítésű mikroméretű változataival. A mikroelektródokat az eredmények kiértékeléséhez jellemzénnel kellett. Végezetül dolgozatom fő célját valósítottam meg egy, a BZ reakcióról készült redoxpotenciál kép megalkotásával. Ebben a kísérletben egy sajatkészítésű, újszerű, szigeteletlen szénszál mikroelektródot alkalmaztam PEKM mérőcsúcsként. Pontokba foglalva az alábbi célokat tüztem ki magam elé a munka megkezdése előtt és során:

1. Kevert BZ reakció vizsgálata makroméretű potenciometriás elektródokkal. Field, Noyes és Kőrös által publikált eredmények reprodukálása [1].
2. Az ennek megfelelő potenciometriás mikroelektródok elkészítése és jellemzése.
3. A készített mikroelektródok alkalmazhatóságának ellenőrzése a kevert reakció tanulmányozásával. Ez a pont Nagy–Ungvárai és Hess eredményeinek reprodukálását tartja szem előtt [2].
4. Pontszerű mérés ugyanezen mikroelektródokkal a keveretlen BZ reakcióban. Az elektrokémiai és az optikai módszer összevetése.
5. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása: az első potenciometriás tér-idő kép a BZ reakcióról, ennek összehasonlítása az optikai tér-idő képpel.

Az első négy pont korábbi munkák reprodukálása, a negyedik pont jelen munka újdonsága.

3. fejezet

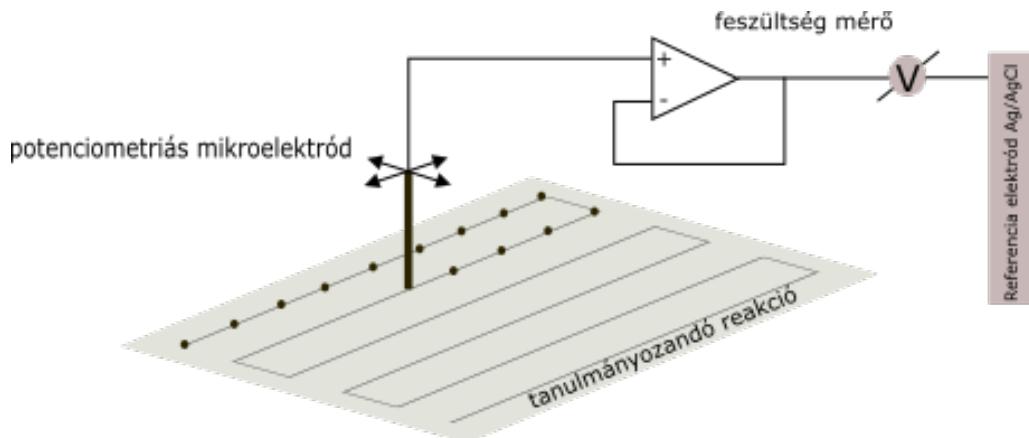
Irodalom

Ebben a fejezetben a szakdolgozatom hátteréül szolgáló ismeretanyagot tekintem át. A fejezet két jól elkölönlő részből áll. Az első alfejezetben a pásztázó elektrokémiai mikroszkópia irodalmát mutatom be. A teljességre nem törekedve ismertetem kifejlesztésének főbb állomásait, a módszer működési elvét, fejlődését és felhasználási területeit. A fejezet második alfejezetében a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp általam vizsgált új alkalmazási módjának példájául szolgáló Belouszov-Zsabotyinkszkij oszcilláló reakcióval foglalkozok.

3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia

3.1.1. Története

A PEKM a pásztázó mikroszkópos technikák egyik változata. Az első pásztázó mikroszkópos technikát, a pásztázó alagúthatás mikroszkópiát Binnig és Rohrer alkotta meg 1982-ben [3]. Munkájukért minden össze négy évvel később, 1986-ban fizikai Nobel-díjat kaptak. A technika előnye, hogy rendkívül nagy felbontásra képes, akár atomokat is ”láthatóvá tehetünk”, jóval meghaladva az optikai mikroszkópos technikák felbontását, melyek korlátozva vannak a használt fény hullámhosszúságára. A következő pásztázó technika az atomerő mikroszkóp (AFM, Atomic Force Microscope) viszonylag gyorsan jelent meg, szintén Binning és Rohrer munkájának köszönhetően [4, 5]. Azóta egy szerteágazó módszer családdá fejlődött az eredeti technika. Közös bennük, hogy egy – általában szelektív – mérőcsúcsot egy előre meghatározott ponttal maz minden pontjára pozícionálunk, és lokális mérést végezünk. A mérés eredményét a helykoordinátákkal együtt tároljuk. A rögzített adatokból így képet készíthetünk, ábrázolva a mért mennyiséget a koordináták függvényében. A PEKM esetén a mérőcsúcs potenciometriás, vagy amperometriás. Az első hasonló mérést Engstrom végezte [6]. Egy elektród diffúziós rétegében pásztázott egy má-



3.1. ábra. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp működésének szemléltetése. A módszert leggyakrabban felületvizsgálatra használják, melynek során a felület felett egy előre meghatározott pontrendszer (fekete pontok) mentén (folytonos meander vonal) lokális mérések végeznek egy – általában – szelektív mérőcsúccsal (potenciometriás mikroelektród). A mozgatást a PEKM léptetőmotorok segítségével valósítja meg a tér három tengelye mentén.

sik, mikroméretű elektróddal. A mozgatáshoz egy mikromanipulátort használt. Ezzel mintegy három évvel előzte meg Allen J. Bardot és csoportját, aki kiforrott technikával fejlesztette a PEKM-et [7]. A módszer eredetileg amperometriás detektálásra lett kifejlesztve. A potenciometriás változata azonban nem sokkal később jelent meg, Benjamin Horrocks és Nagy Géza munkájának köszönhetően [8].

3.1.2. Működése

A többi pásztázó technikához hasonlóan a PEKM alapja is a rászteres képalkotás. A képalkotás során a mérőcsúcsot mozgatjuk egy előre meghatározott program szerint. A program általában egy meander vonalat követ kétdimenziós pásztázás esetén, illetve egy vonal mentén pásztáz ide-oda egydimenziós pásztázás esetén. A mérési pontokon a mérőcsúcsot a program megállítja, és egy lokális mérést végez (3.1 ábra). Amperometria esetén a mérőelektrót mozgatjuk, a segédelektród és a referenciaelektród egy meghatározott helyen áll, általában a cella szélén, távol a méréstől. Potenciometriás üzemmódban ionszelektív mikroelektrót használunk, és ennek potenciálját mérjük a referenciaelektródhoz képest. Segítségével egy elektrokémiai, valós térbeli képet kaphatunk arról az ionféleségről, melyre a mikroelektrós szelektív. Ezt a változatot használják többek között korróziós tanulmányokban a korrózió következtében kioldódott féminionok térképezésére [9–11]. Munkám során potenciometriás PEKM-et használtam, a következő részben ezért kitérek a potenciometriás méréstechnikára.

3.1.3. Potenciometria

Elektroanalitikai eljárás során a mérőcellában lévő mintába merülő elektródokat használunk, mely a vizsgálat típusától függően 2-4 lehet. Az elektródokat funkciójuk szerint különítjük el, lehet indikátorelektród, referenciaelektród (vonatkozási elektró) illetve segédelektród. Indikátor elektródként elsőfajú fémelektródokat, vagy 1-1 ionra szelektív elektródokat használhatunk, melyek lehetnek ionszelektív-, gáz-, redoxi- vagy enzimelektródok. Referenciaelektródnak másodfajú elektródokat alkalmazunk a méréseink során, amik egy fémből, a fém sójából és a só anionjának nagy koncentrációjú oldatából készül.

Az elektroanalitikai vizsgálatok közül a leggyakrabban alkalmazott módszer a potenciometria [12]. A potenciometria során az elektrolitoldatba merített elektródok felületén kialakuló potenciál különbséget mérjük. Az elektrokémiai cella (jelen esetben galváncella) egy indikátor- és egy referenciaelektródból áll, e két félcella között mérjük a potenciálkülönbséget, miközben áram nem folyik át a cellán. Az elektródpotenciál és az elektród aktív komponens közötti összefüggést a Nernst-egyenlet adja meg:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (3.1)$$

ahol E a cellapotenciál, E_0 a rendszer standard potenciálja, R a gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z az elektródfolyamat elektronszám-változása, az F a Faraday-állandó, a az elektródaktív komponens aktivitása.

Az aktivitás (a) és a koncentráció kapcsolatát az $a=f c$ összefüggés adja meg, ahol f az aktivitási koefficiens. Híg oldatok esetén feltételezzük, hogy $f = 1$, tehát $a = c$. A töményebb oldatok esetén, amikor $f \neq 1$, abban az esetben az aktivitási koefficiens állandó értéken tartásával és ily módon végzett kalibrációval kapunk analitikai információt. A gyakorlatban a fent említett Nernst-egyenletet koncentrációra felírva (c) és tizes alapú logaritmus formájában használjuk:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{z} \ln c \quad (3.2)$$

Az elektródpotenciálból, tehát az azt létrehozó elektródaktív komponens koncentrációja kiszámítható. Egy elektród felületén kialakuló feszültséget közvetlenül nem lehet mérni, ezért a vizsgálat során a keresendő komponens koncentrációja által generált potenciált mérjük az indikátorelektrónon az állandó pontenciálú referenciaelektróddal szemben. Ezt az állandó potenciált a referenciaelektrónon úgy tudjuk biztosítani, hogy a belső töltőoldatát állandó értéken tartjuk, ezt a referenciaelektród elválasztásával tudjuk elérni. A két elektród kapcsolódását sóhíd használatával valósítjuk meg egy folyadék-folyadék határfelület jön létre, ami szinte potenciálkü-

lönbséget eredményez, ezt diffúziós potenciálnak nevezzük. Ez a diffúziós potenciál a mérések során mindenkor fennáll, ugyanis nem tudjuk teljes mértékben megszűntetni. Ennek kiküszöbölésére a két félcellát egy sóhíddal kötik össze, a sóhídban található só oldatot, olyan anyagból készítik, ami anionjának és kationjának mozgékonysága körülbelül megegyezik.

A kálium-,klorid- és a nitrátiómozgékonysága nagyjából megegyezik, ezért például használhatunk KCl és KNO₃ oldatot. A fent említett oldatok esetén a diffúzió során a kation és az anion közel azonos sebességgel halad, így nem lesz töltésfeldúsulás. Fontos még, hogy a sóhídat képző oldat koncentrációja a vizsgálandó oldat és a referenciaelektród töltőoldatánál nagyobb legyen, ugyanis ilyenkor a sóhíd minden két végén kifelé áramló diffúzió figyelhető meg. A sóhíd két végén fellépő diffúzióinak az előjele ellentétes lesz, általában kiegyenlíti egymást. A potenciometriás méréseknél alkalmazott elektrokémiai cella potenciálját a következőképpen kapjuk:

$$E = E_i - E_v + E_d \quad (3.3)$$

ahol E az elektrokémiai cella feszültsége, E_i az indikátorelektrónon a meghatározandó komponens által generált feszültség, E_v a viszonyító elektród konstans potenciálja, E_d a fent említett alacsony állandó értéken tartott diffúziós potenciál. A potenciometriát két csoportra bonthatjuk vizsgálati szempontból: Direkt, vagy indirekt potenciometria. Az indirekt potenciometria során közvetlenül mérjük az elektromotoros erőt vagy az elektródpotenciált, amelyekből következtethetünk az elektródaktív komponens keresett koncentrációjára. Ezen mérés hibája viszonylag magas, ugyanis az elektródaktív anyag egy nagyságrendnyi koncentrációváltozása 0,059/n V (59/n mV) potenciálváltozást eredményez, az egyenletben n a elektronok száma amelyek az elektródreakcióban részt vesznek. Abban az esetben beszélünk indirekt potenciometriás analízisről, ha egy titrálást potenciometriás végpontjelzéssel hajtunk végre, ebben az esetben indirekt a mérés. A imént említett mérés során az indikátorelektród a meghatározandó elektródaktív komponensem tartalmazó oldatba merül, ahol mérőoldat hozzáadása után mérjük az elektromotoros erő váltázását. A végpontot a kísérletileg meghatározott titrálási görbe inflexiós pontja adják meg. A mérés pontossága nem a feszültség mérés pontossága, hanem a végpont meghatározásának pontossága fogja megszadni, így az indirekt mérés hibája kisebb lesz a direkt módszerrel szemben.

A potenciometriás elektródok működésük alapján két csoportba sorolhatók:

- ioncsere-egyensúlyon alapuló elektródok
- elektroncsere-egyensúlyon alapuló elektródok.

Ebben a pontban csak a méréseim során használt elektródtípusokat mutatom be.

1. Redoxielektródok:

Működése elektroncsere-egyensúlyon alapul. Redoxi rendszerekben az inert fémek (pl.:Pt, Au) vagy grafitelektródok biztosítják az elektronoknak a vizsgálandó komponens redukált formájából az oxidált formába való folyamatos átmenetével járó egyensúlyt. A mért potenciál értéket a Nernst-Peters-egyenlet értelmében, a redoxirendszer oxidált és redukált formáinak koncentráció hárnyadosa adja meg:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} * \frac{[ox.]}{[red.]} \quad (3.4)$$

Munkám során a redoxielektród platiná és szénszálelektród volt.

2. Elsőfajú fémelektródok:

Azon fémek alkalmásak elsőfajú elektród alapanyagának, melyeknél a fém felületén kialakuló feszültség a saját ionjait tartalmazó oldatba merülve Nernst-i viselkedést mutat, az elektród potenciálját csak az oldatban lévő ionjaik aktivitása határozza meg. Elsőfajú elektróddal fémionkoncentráció és fémionaktivitás mérhető. Az elektród nem készíthető olyan fémekből, amik oldatban passzíválnak (vas, kobalt, nikkel és alumínium) viszont ezüstből, ólomból, kadmiumból, higanyból, ónból, bizmutból, cinkból és talliumból gond nélkül készíthető elsőfajú elektród. A legelterjedtebb az ezüst- és a higanyelektród.

3. Másodfajú elektród: [13]

A másodfajú elektródokat többnyire referencia (viszonyító) elektródként alkalmazzák. A gyakorlatban használt másodfajú elektródok például az Ag/AgCl és Hg/Hg₂Cl₂, amelyek egy fémből, a fém sójából, valamit a nehezen oldható só anionjának nagy koncentrációjú oldatából áll. Ezüst-klorid elektród esetén az elektród potenciálját az oldatban lévő ezüst-ionok aktivitása határozza meg.

$$E = E_0 + 0.059 \times \lg[Ag^+] \quad (3.5)$$

mivel az oldat AgCl-re nézve telített az oldat ezüst-ion koncentrációjának és klorid-ion koncentrációjának szorzata állandó és egyenlő az oldhatósági szorzattal.

$$K = [Ag^+] \times [Cl^-] \quad (3.6)$$

Az oldat klorid-ion koncentrációját részben az oldott AgCl, részben az oldat KCl határozza meg, de az ezüst-klorid rendkívül kis oldhatósága miatt az oldat klorid-ion koncentrációját a KCl-ból származó klorid-ion koncentrációja fogja meghatározni az AgCl-ból származó klorid-ion koncentrációt elhanyagolható.

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{K}{Cl^-} = E_0 + 0,059 \lg K - 0,059 \lg [Cl^-] \quad (3.7)$$

$$E = E_0 - 0,059[Cl^-] \quad (3.8)$$

A fenti egyenletekből következik, hogy az ezüst-klorid elektród potenciálját az oldat anion koncentrációjának változása fogja meghatározni, ugyanis az oldatban lévő anion koncentráció határozza meg az ezüst-ion koncentriációt.

3.2. A Belouszov-Zsabotyinszkij oszcilláló reakció

Dolgozatom elsősorban a PEKM technika új alkalmazási területével foglalkozik, a Belouszov-Zsabotyinszkij reakciót pedig csak modellrendszerként használtam munkám során. Témavezetőmmel olyan rendszert kerestünk, melyben jelentős ionaktivitás grádiens léphet fel homogén folyadékfázisú rendszerben. Megfelelő példának tűnt a BZ reakció, melynek keveretlen lefolyása esetén térbeli mintázatok alakulnak ki. A térbeli mintázatok mentén változik többek között a bromid-ion aktivitás és a redox-potenciál, két olyan paraméter, melyek kiválóan mérhetők potenciometriás PEKM technikával. Ezek közül a redox-potenciál térképezését választottam. A továbbiakban áttekintem az oszcilláló jelenségeket, bemutatom a BZ reakció főbb irodalmát, különös tekintettel a vizsgálati módszerekre.

3.2.1. Oszcilláló jelenségek

Oszcilláló jelenségeket a hétköznapi életben is megfigyelhetünk, ha szabályos időközönként ugyanaz az esemény megismétlődik, akkor időben periodikus eseményről, azaz oszcillációról beszélünk. Ezek az események számos tudományban megfigyelhetők. Legegyszerűbb példa lehet a nap-éj periodikus váltakozása, megemlíthetjük még az évszakok váltakozását, mint csillagászati példa.

Az emberi szervezetben is megfigyelhetők oszcilláló viselkedések, például a szív jobb pitvarának falában lévő szinuszcsomókban elhelyezkedő sejtek által küldött periodikus jelek hatására szívünk átlagosan 72-szer húzódik össze percenként. Matematikai oszcilláló jelenség a szinusz és koszinusz periodikus függvények. Az ál-

latvilágban (biológia) is megfigyelhetünk ilyen jelenségeket a zebrák és oroszlánok populációjának változása, amennyiben sok zebra van és kevés oroszlán az oroszlánok száma növekedni fog, míg a zebráké csökken és ez a populációs arány változik periodikusan. Fizika tudomány területén megemlíthetjük a harmonikus rezgőmozgásokat, mechanikai ingát, az elektronikai “flip-flop” jelenséget. Ezekre rávilágítva belátjuk, hogy az univerzum számos oszcilláló jelenséget produkál, sőt Lawrence Mead és Harry Ringermacher elmélete [14] szerint maga az univerzum is oszcillál tágulása a múltban lelassult, majd újra felgyorsult és ez a folyamat felelős az univerzum egyes folyamataiért. Ez az oszcilláló jelenség feltételezései szerint már 7 periódust oszcillált az évmilliárdok során.

3.2.2. Kémiai oszcilláció

A kémiai oszcilláló rendszerek ismerete a XVII. század végére vezethető vissza, a reakció felfedezése előtt Turing matematikai úton megjósolta létezésüket. [15] A kémiai jelenségeknél megkülönböztetünk homogén és heterogén rendszereket. A heterogén rendszerek felfedezésével kezdődött a kémiai reakciók kronológiája, mikor Robert Boyle [16] felfedezte az elemek égetésekor történő tömegrövekedés vizsgálata során a foszfor oxidációjakor fellépő halvány luminesszencia felvillanásokat figyelt meg, ami periodicitást mutatott. Őt követte Fechner 1828-ban felfedezett áramoszcillációja [17], amikor gyengén megsavanyított ezüst-nitrát oldatba merített ezüst- és vas-elektródok között áram- és feszültségeszcillációt észlelt. 1896-ban a német kémikus Liesegang periodikus csapadékképződést figyelt meg [18], híg kálium-bikromátból és zselatinból készült gél felszínére tömény ezüst-nitrátot cseppentett, ahol néhány óra elteltével a gél és az ezüst-nitrát határfelületénél csapadéksáv keletkezik, az idő előrehaladtával kialakulnak az úgynevezett Liesegang-gyűrűk. 1899-ben Ostwald [19] periodikus H_2 fejlődést tapasztalt króm sósavban való oldásakor.

1943-ban Frank-Kamenyeckij termokémiai oszcillációkat tanulmányozott [20], ezek legismertebb példája a hideglángok jelensége, ami egy alkán alacsony hőmérsékleten törökötlen égésekkel szabályos időközönként megjelenő halványkék láng jelenik meg a reakciótérben. Heterogén oszcilláló jelenség jól megfigyelhető a „higany-szív” nevezetű reakció esetében is, amely során kálium-bromáatos híg kénsavoldatban lévő higany cseppehez egy vasszöveget érintve a higany pulzáló mozgást végez. Ezt a jelenséget a higany- és a vas felületén lejátszódó bonyolult elektrokémiai jelenséggel magyarázhatjuk, ahol az oldatban lévő higany pozitív a vas negatív töltésű. A tü érintésére a töltés közömbösítődik, ezért a higancsep összerándul, majd ezt az összerándulást periodikusan folytatja.

3.2.3. A bromát-oszcillátor

Ugyan az első homogén fázisú oszcillálló jelenséget – jodátion katalizált hidrogénperoxid bomlásakor megfigyelhető oszcillációt – Bray fedezte fel 1921-ben [21], a leghíresebbet Belouszov írta le 1955-ben [22]. Felfedezte, hogy citromsav kénsavas közegben és Ce(IV)/Ce(III) ionokkal katalizált bromátos oxidációja során az oldat színe a katalizátor oxidált (sárga szín) és redukált állapotára (színtelen) jellemző színek között oszcillál.

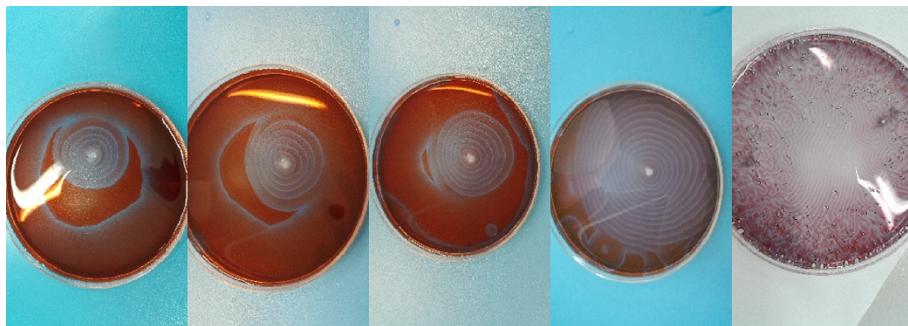
A reakciót Zsabotyinszkij továbbfejlesztette [23] és adta meg a Belouszov reakció vázmechanizmusát. Az eredeti reakcióban Belouszov által használt citromsavat, mint szerves szubsztrátot malonsavval helyettesítette Zsabotyinszkij, a Ce(IV) helyett ferroin indikátort vagy Mn(II)-t alkalmazott katalizátorrá.

Minden olyan reakciót, ahol valamilyen szerves szubsztrátumot oxidálunk savas bromáttal átmeneti-fémionok jelenlétében Belouszov-Zsabotyinszkij reakciónak nevezünk. Erre a reakcióra Richard J. Field, Kőrös Endre, Richard M. Noyes kidolgoztak egy modellt [1], amit a nevük után Field-Kőrös-Noyes (FKN) modellnek neveznek. A mechanizmus szerint a rendszer két kinetikai (I. és II. kinetikai állapot) állapot között oszcillál, amit a bromid-ion koncentráció határoz meg. Az első állapot során a rendszer bromid-ions fogyaszt a reakció során, így annak koncentrációja folyamatosan csökken. A második kinetikai állapotban a redukált katalizátor (ferroin-indikátor) oxidálódik. Fontos jellemzője a II. kinetikai állapotnak, hogy a brómossav autokatalitikusan képződésik. Az I. állapot szükségeszűen a II. állapotba vezet. Ahhoz, hogy a reakció oszcillálhasson, kell egy út a II. és az I. állapot között. Ez az oxidált katalizátor redukciójával valósul meg, mely során bromid-ionok képződnek, így a rendszer visszajut a kiindulási állapotba, ahol a ciklus újra kezdetét veszi. A reakció során a katalizátor (ferroin) oxidált és redukált aránya oszcillál, ezt az analitikai paramétert vizsgáltam a munkám folyamán.

A nettó reakció: ... Ezen reakció során a szabadentalpia monoton csökken, ez hajtja a reakciót. A reakció azért lehetséges, mert a bromát-ion nem reagál közvetlenül a malonsavval jelentős sebességgel. Az oszcilláció kialakulásának feltételei:

1. a termodinamikai egyensúlytól távoli rendszer
2. instabilitást előidéző kémiai reakciók a mechanizmusban:
 - pozitív visszacsatolás (autokatalízis)
 - negatív visszacsatolás (inhibíció)

Az oszcilláló reakciók lényege a negatív visszacsatolás, ami megakadályozza egy közti termék koncentrációjának hirtelen növekedését. Kémia oszcillálóról akkor beszélünk, ha a reakcióban résztvevő komponensek koncentrációja nem monoton, ha-



3.2. ábra. Kvázi kétdimenziós BZ reakció Petri-csészében.

nem periodikusan változik. Koncentráció oszcilláció megjelenhet az idő illetve a térskálán. Amennyiben az időskálán jelenik meg a koncentráció oszcilláció, akkor az oszcilláló komponens koncentrációjával arányos jel nyomon követhető például elektródpotenciál mérésével. Az oszcilláló jelek lehetnek szabályosak (periodikus) illetve szabálytalanok (aperiodikus). Szabálytalan jeleket kémiai káosznak neveznek. A koncentráció oszcilláció előbbiekbén említett módon a térköordináták mentén is kialakulhatnak, ebben az esetben kémiai mintázatok alakulnak ki az oszcilláció kinetika és diffúzió következtében.

Ezek a mintázatok dinamikus vagy stacionárius formában jelenhetnek meg. Dinamikus formai megjelenés a mozgó kémiai hullámok, amelyek az idő előrehaladtával növekvő sugarú koncentrikus köröket képeznek, melyeket megzavarva jobbra- vagy balra forgó spirálok alakulhatnak ki. Stacionárius térbeli szerkezetek esetében állóhullámok jelenhetnek meg, ilyen például a Turing struktúra, ami labirintus formájú sávok, vagy szabályos pontok térbeli mintázata.

Meg szeretném említeni, hogy a homogén fázisú oszcilláló reakciók tanulmányozásának erős magyar vonatkozása van. Már igen korán tanulmányozta Kőrös Endre a reakciót, a korábban is hivatalos közleményekben [1, 24] szerzőtársaival felállított egy modellt, mely kielégítő magyarázatot adott a reakcióra. Megemlítendő még Orbán Miklós akadémikus pH-oszcillátorokkal kapcsolatos munkája [25], Szalai István mintázatképződéssel foglalkozó munkája [26], Noszticzius Zoltán BZ reakcióval kapcsolatos munkája [27] illetve Bánsági Tamás tomográfiai vizsgálatai [28].

3.2.4. A BZ reakció a biológiai mintázatképződés modellje

A híres matematikus és polihisztor, Alan Turing vetette fel, hogy a biológiai mintázatok kialakulása magyarázható pusztán reakció–diffúzió rendszerekkel [15]. „*The chemical basis of morphogenesis*,” című művében, pusztán matematikai alapon megjósolta az oszcilláló reakciók létezését, mielőtt azokról bármilyen kísérletes eredmény született volna. Hogy ez valóban így van-e, sokáig nem lehetett tudni. Kő-

rös Endre 1972-es publikációjában írta, hogy „*Csak a jövő a megmondhatója, hogy a BZ reakció több-e mint laboratóriumi érdekesség,* [29]. Ma már biztosan tudjuk, hogy ezen reakciók nagy jelentőségűek a biológiai mintázatképződés szempontjából is, és a biológiai mintázatképződés szinte teljesen megmagyarázható reakció–diffúzió rendszerekkel [30]. A mintázatképződés az a folyamat, mely során az a hihetetlen, több nagyságrenden átívelő szerveződés kialakul, amit például egy emberi szervezet mutat, a viszonylag egyszerű zigótából. Ez a fejlődésbiogia központi kérdése. A biológiai rendszerekben a BZ reakcióhoz hasonló oszcillátorok működnek. Ilyen például az embriogenetikai során kulcsfontosságú Cdk1–APC/C oszcillátor [31]. A jól jellemzett *Xenopus* zigótában is megfigyeltek hasonló oszcillációt, mely valószínűleg az első néhány leánysejtet eredményező osztódás térbeli koordinációját irányítja [32]. Egy látványos érdekességet szeretnénk bemutatni a 3.3 ábrán. Jól látható a csigaházon az elágazó ék–mintázat. A kialakulását könnyen meg lehet érteni, ha fontolóra vesszük, milyen mintázatot kapnánk, ha a BZ reakciót tér–idő diagramon ábrázolnánk. A táguló koncentrikus körbe rendeződő kémiai hullámok egy ilyen diagramon egymásra rétegzett ékeknek látszanának, pontosan amit a csigaházon látunk. A spirál alakban növekedő csigaház ilyen tekintetben olyan, mint egy tér–idő diagram. A BZ reakció tehát nem csak érdekesség, hanem a biológiai mintázatképződés megértéséhez is fontos lehet.



3.3. ábra. *Conus textile* csiga háza. A kialakuló mintázat hasonló egy tér–idő síkon ábrázolt kvázi–kétdimenziós BZ reakcióhoz.

4. fejezet

Módszerek

Ebben a fejezetben a teljességre és tömörségre törekedve írom le az alkalmazott módszereket, illetve táblázatosan adom meg a használt anyagok adatait. Abban az esetben, ha a módszer rutinszerű, törekszem rövidített leírásra, és hivatkozom a megfelelő közleményt.

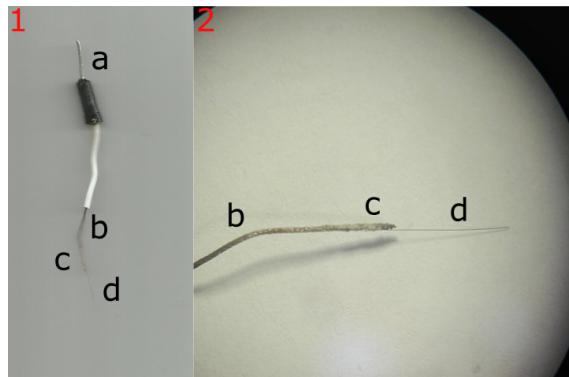
4.1. Elektródok

Munkám során többféle elektródot alkalmaztam. A makroelektródok készítését nem én végeztem, ennek módjáról rövidített leírást adok. A sajátkészítésű mikroelektródok elkészítéséről és jellemzéséről részletesen beszámolok.

4.1.1. Szénszál mikroelektród

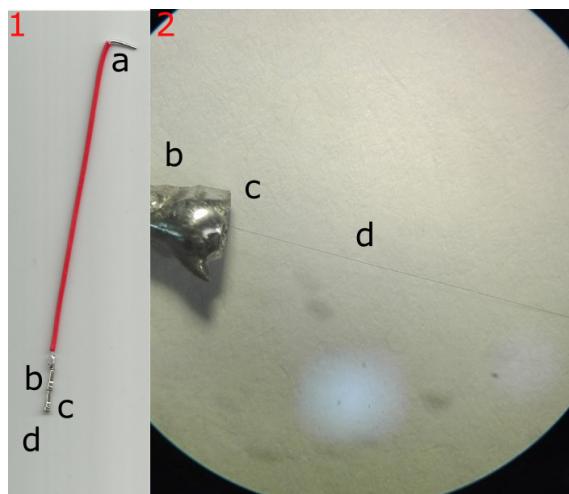
Amepec A és B komponensét 1:1 arányban összekevertem, majd egy gyárilag előállított 33 µm átmérőjű szénszálat (Specialty Materials Inc. 1449 Middlesex Street Lowell, Massachusetts 01851) a ragasztó segítségével az elektromos elvezetés szigetelő műanyagától elválasztott rézhuzalhoz rögzítettem. A ragasztó megkötéséig szárítószekrénybe helyeztem az elektródokat (kb. 1 óra). Ezután a szénszálat az elektromos elvezetéssel együtt egy húzott végű boroszilikát üvegkapillárisba helyeztem, úgy, hogy a szénszál kb. 5 mm-t lógjon ki a kapillárisból. A kapilláris végének lezárását egy folyékony kétkomponensű epoxi ragasztóval végeztem (helyi barkácsboltból beszerezve), hogy kis mennyiségű folyékony ragasztót a kapilláris végéhez helyeztem, ami a kapilláris hatás miatt a kapillárisba jut, ezáltal egy zárt képezve a kapilláris végén, ami meggátolja a mérőoldat kapillárisba jutását.

A 7 µm-es szén-mikroelektródot a következőképpen készítettem. Egy elektronikai csatlakozótűbe („female pin header”, helyi elektronikai boltban vásárolt) egy 7 µm-es szénszálat (Toray Torayca T700S 24K, 19002 50th Avenue East, Tacoma, WA



4.1. ábra. (1) Az elektród fotója, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) szigetelő műanyagától megfosztott rézhuzal, (c) elektromos vezető epoxi, (d) 33 μm átmérőjű szénszál. (2) Az alapelektród mikroszkópikus képe.

98446) beleforrasztottam forrasztón segítségével úgy, hogy a szénszál kb. 1 cm hosszan lógjon ki. A fejléc másik felében egy gyárilag beleforrasztott 1 mm átmérőjű rézdrót volt, amely az elektromos kontaktust biztosítja.

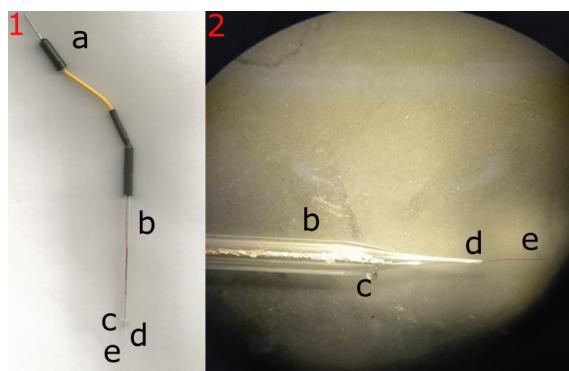


4.2. ábra. (1) Az elektród képe látható, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) tüskesor csatlakozóalj (female pin-header), (c) forrasztó–ón, (d) 7 μm átmérőjű szénszál. (2) Az alapelektród mikroszkópikus képe.

Az oszcilláló reakciók tanulmányozása előtt a mérőműszer válaszgyorsaságát vizsgáltam, hogy biztos legyek benne, hogy elég gyors a kémiai hullámok mérésére. A potenciometriás cella ellenállása és a mérőműszer bemeneti kapacitása együttesen határozza meg az időállandót, mely a cella reagálási sebességét leíró paraméter [33]. A vizsgálatot „*flip-flop*” típusú 2 V-os 200 ms-os jelgenerátorral végeztem, ami oszcilláló viselkedést mutat. Érdekesség, hogy ez a rendszer ugyanolyan (relaxációs) oszcillátor, mint a vizsgált BZ reakció.

4.1.2. Platina mikroelektród

Gyárilag előállított 25 µm átmérőjű platina szálat (Goodfellow Materials) a már jól ismert Amepox A és B komponens 1:1 arányú keverékével ragasztottam egy a szigetelő műanyagától megfosztott elektromos elvezetés réz szálához, amit jól bevált módon kb. 1 órára szárítószekrénybe (100 °C) helyeztem a kétkomponensű ragasztó megkötéséig. A megszáradt alapelektródot egy előre kihúzott végű kapillárisba helyeztem, úgy, hogy a platina szál kb. 3-5 mm-re lógjon ki a kihúzott végű kapillárisból. A kapilláris végét folyékony két komponensű ragasztóval zártam le a már fentiekben tárgyalt szénszál mikroelektród készítése alapján. Az elektromos kontak-tust ezüst-epoxi (Amepox) biztosította.



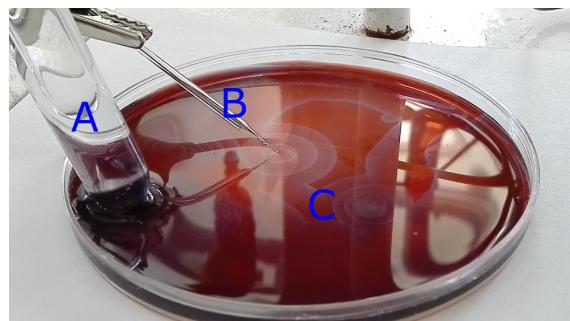
4.3. ábra. Az 1-es képen az elektród képe látható, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) húzott végű boroszilikát üvegkapilláris, (c) elektromos vezető epoxi, (d) folyadékzár (e) 25 µm átmérőjű platinaszál. A 2-es képen az alapelektród mikroszkópikus képe látható.

4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása

Minden oszcilláló reakciót a következő eszközök felhasználásával hajtottam végre. Platina vagy szén indikátor elektród és Ag/AgCl referencia elektródokat használtam. Az alkalmazott szoftver az EDAQ Chart (Doig Ave, Denistone East NSW 2112, Australia) volt. Méréstartományként 1 V-ot alkalmaztam, mintavételezési frekvenciaként 10 Hz-et állítottam be. A mérési adatokat számítógép rögzítette, ami a mérőcellához volt kapcsolva.

4.2.1. Makroelektródokkal

Vizsgálataim során két különböző oszcilláló reakciót tanulmányoztam az általam készített, az előbbiekben említett elektródokkal. Először a következő oszcillátor összetételt vizsgáltam 4.1.



4.4. ábra. A mérési elrendezés. (A) Az Ag/AgCl referencia elektród, (B) a mérőelektród, (C) Belousov-Zsabotyinskij reakció Petri-csészében.

4.1. táblázat. A reakció komponenseinek koncentrációi.

Komponens	Malonsav	Kálium-bromát	Kénsav	Mangán-szulfát	Ioncserélt víz
Koncentráció (M)	1	0.2	5	0.125	-
Térfogat (cm ³)	12	9	11	6	1

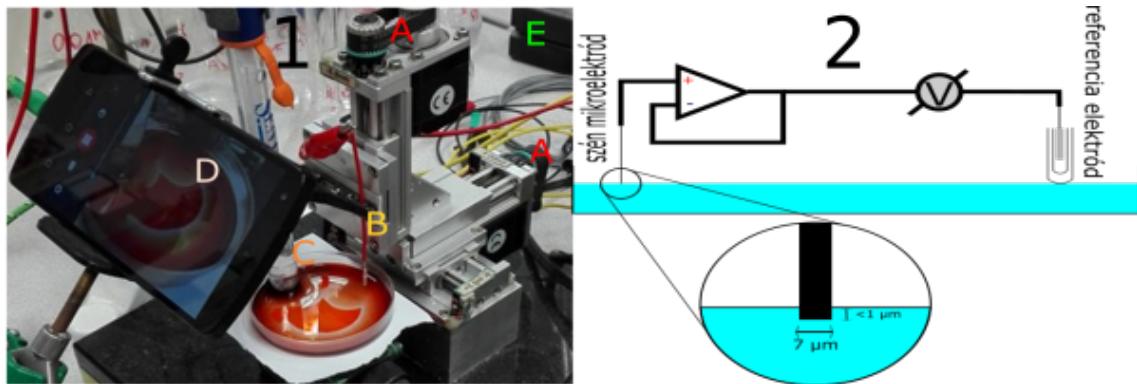
Ezek a mennyiségek bemérését meghatározott sorrendben végeztem a következőképpen: Először a kétszer ioncserélt vizet mértem be, majd a malonsavat, káliumbromátot (Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest, Magyarország), kénsavat és végezetül a mangán-szulfátot. A reakció a mangán-szulfát hozzáadása után indult. A reakcióelegyet mágneses keverővel kevertem. Ennek a reakciónak a tanulmányozásából messzemenő következtetéseket nem lehet levonni, csak a Field, Noyes és Kőrös által publikált eredmények reprodukálása [1] volt a cél, amint azt már a 3.2.3 című fejezetben említettem.

4.2.2. Mikroelektródokkal

A Field, Noyes és Kőrös által elért eredmények reprodukálása utána [1] kevretlen közegben vizsgáltam a reakciót. A továbbiakban vizsgált oszcilláló reakciót kevertetés nélkül, a következő összetételű oldatokkal dolgoztam:

- A oldat: 67 ml H₂O + 5 g KBrO₃ + 2 ml H₂SO₄
- B oldat: 1 g malonsav + 10 ml H₂O
- C oldat: 1 g KBr + 10 ml H₂O

Az mikroelektródok esetében erősítőt kellett beépíteni az áramkörbe, a terhelési hiba kiküszöbölése végett. A mikroelektródok jelének felerősítése egy TL082-műveleti erősítővel valósult meg a gyakorlatban.



4.5. ábra. Az 1-es képen a mérési elrendezés fotója látható (A) Léptetőmotorok, (B) indikátor elektród (C) referencia elektród, (D) kamera, (E) nagy bemeneti impedanciájú feszültségmérő. A 2-es képen a mérési elrendezés látható.

4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása

A 4.5 ábra 2-es képének a mérési elrendezés látható, ahol az ábrán látszik, hogy az elektród 1 μm -re merült bele a vizsgálandó oldatba. Ezt a mikroszkóp finom léptetőmotorjainak segítségével hajtottam végre (1-es kép A pont), úgy hogy 1 μm -es lépésközönként közelítettem az elektródot a vizsgálandó oldat felületéhez, közben figyeltem a potenciált. Amikor a potenciálban ugrást véltem felfedezni tudtam, hogy az elektród az oldatba merül.

4.3. Optikai tér-idő kép szerkesztése

4.3.1. Pontszerű mérés

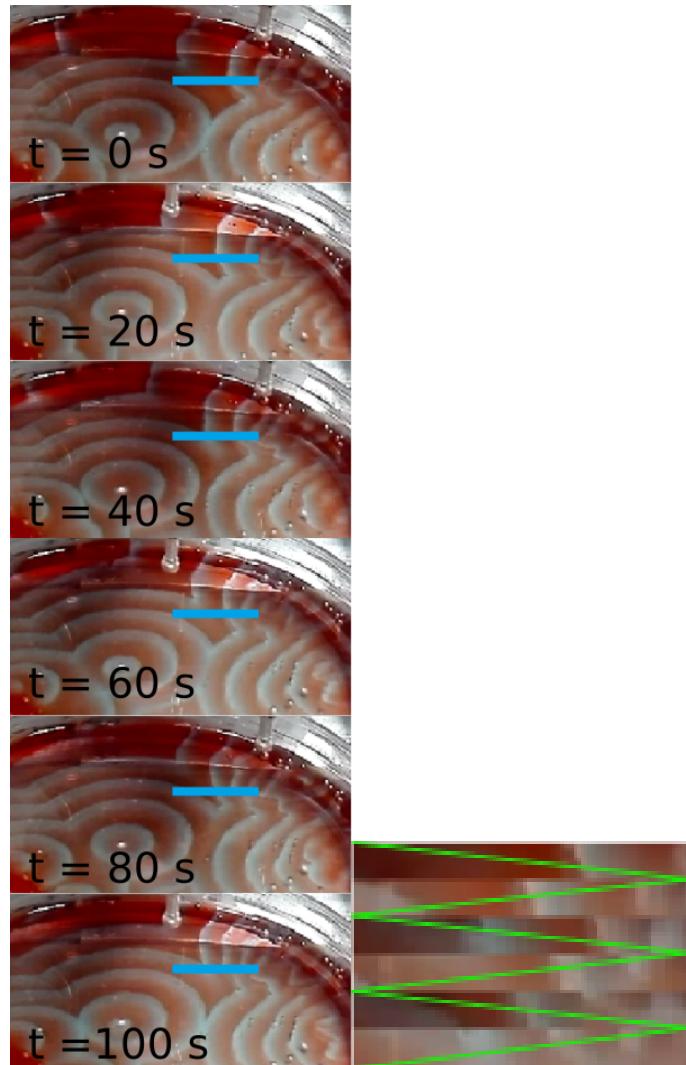
A mikroelektródok sikeres elkészítése, valamint alkalmazása után az elektrokémiai jelhez képet rendelhetünk, ezáltal megkapva az adott pont elektrokémiai képét, amit következőképpen csináltam. A mérésről videót (8MP Sony Exmor IMX179 1/3,2 inch CMOS szenzor, LG Nexus 5 típusú mobiltelefon) készítettem, amit a pásztázási vonaltól 10 cm-re helyeztem el és 45°-os szöget zárt be azzal. A mikroszkóp által a potenciometriás mikroelektród 500 $\mu\text{m}/\text{s}$ sebességgel haladt a felületen, 100 μm lépésközzel, 10 mm pásztázási úton. A mérés befejeztével a videót a „Blender” [34] nevezetű program segítségével képkockákra bontottam. A mikroelektród hegyénél lévő 1 pixel \times 1 pixel-es képkockát a teljes mérés során kivettem. A kivett képkockák száma megegyezik a videó hosszával másodpercben véve.

$$\text{Képkockák száma} = \text{Videó hossza(s)} * \text{Képkocka/másodperc (fps)} \quad (4.1)$$

A telefon által rögzített videók 29.93 fps-al történt. Elegendő másodpercenként egy képkockát kivenni a videóból, ez a gyakorlatban minden 30. képkocka kivételével valósult meg. Az általam készített elektrokémiai képhez kb. 550 képkockát használtam fel, majd ezeket egymás mellé helyezve az „Imagemagic” [35] nevű program segítségével megkapjuk az elektrokémiai képet, ami jól látható a ferroin katalizált BZ-reakció esetében. A kép piros szín a ferroin indikátor redukált-, a kék szín az oxidált formához rendelhető. Az így kapott 1 pixeles képeket egymás mellé helyeztem az idő függvényében, majd vertikálisan kinyújtottam és erre helyeztem rá az elektrokémiai információt.

4.3.2. PEKM

A pontszerű mérés, valamint a PEKM mérés során kapott optikai- és eletrokémiai technika kombinálását az *"Eredmények"* című fejezetben mutatom be.



4.6. ábra. Az ábrán látható a mérésről készült videóból kivett képek 20 másodpercenként. Az optikai kép elkészítéséhez a pásztázási szakasznak megfelelő szélességű képet kivettem 1 pixel magasságban (kék vonal az ábrán). A képkockákból kivett részeket (kék vonal) egymásra helyeztem, majd ábrázoltam az idő függvényében. Az ábrán a zöld vonal mutatja az elektród útját a vizsgálat során. Egy vonal mentén zajlott ide-oda a pásztázás, azonban az elektród a tér-idő diagrammon egy cikk-cakk vonalat (zöld vonal) ír le, mivel az idő a mérés során – természetesen – halad.

5. fejezet

Eredmények

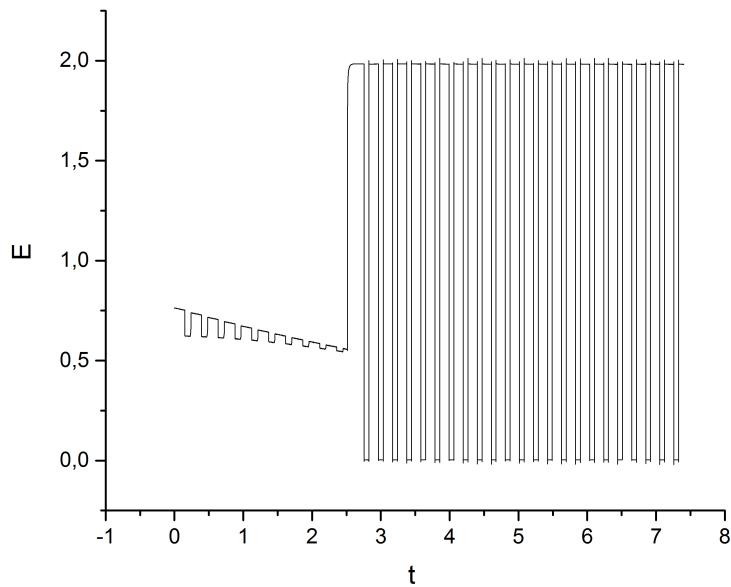
Munkám során próbáltam lépésről lépésre haladni, valamint az egyes lépések eredményeiről beszámolni. Fontosnak tartottam a korábban, mások által végzett munka főbb állomásainak reprodukálását, és azok begyakorlását. Csak akkor tértem át a következő, bonyolultabb vizsgálatra, mikor az azt megelőző, alapként szolgáló eredményeket sikeresen reprodukáltam. Az oszcilláló reakció vizsgálata előtt meggyőződtem róla, hogy a használt potenciometriás mérőcella elég gyorsan tudja-e követni a reakcióban fellépő potenciálváltozást. Ehhez egy „*flip-flop*” áramkört használtam, mely nagyon gyors potenciálugrás produkálására képes. A 5.1 ábrán látható, hogy a mérőműszer reprezentálja a ”gyors” potenciál változásokat, ezzel bizonyítom, hogy vizsgálható a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció.

5.1. Kevert BZ vizsgálata makroelektróddal

A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció tanulmányozását a gyárilag előállított makroméretű elektródokkal kezdtem a mérés begyakorolása valamint Kőrös Endre eredményeinek [1] reprodukálása végett. A ???. ábrán látható, hogy a 2. című bekezdés 1. pontjában megemlített Field, Noyes és Kőrös eredményeit [1] sikeresen reprodukáltam. Továbbá látható a kevertetett oszcilláló reakció esetén a periódusidő az időfüggvényében közel lineárisan csökken.

5.2. Kevert BZ vizsgálata mikroelektródokkal

Az ?? ábrán a 2 című fejezet 3. pontjának megismétlése látható, azaz Nagy-Ungvárai és Hess munkáját sikerült reprodukálnom és az általam készített mikroelektródok alkalmazhatóságát bizonyítanom.



5.1. ábra. A "flip-flop" 2 V-os, 200 ms-os négyszöghullámra mért potenciál.

5.3. Keveretlen BZ vizsgálata mikroelektródokkal

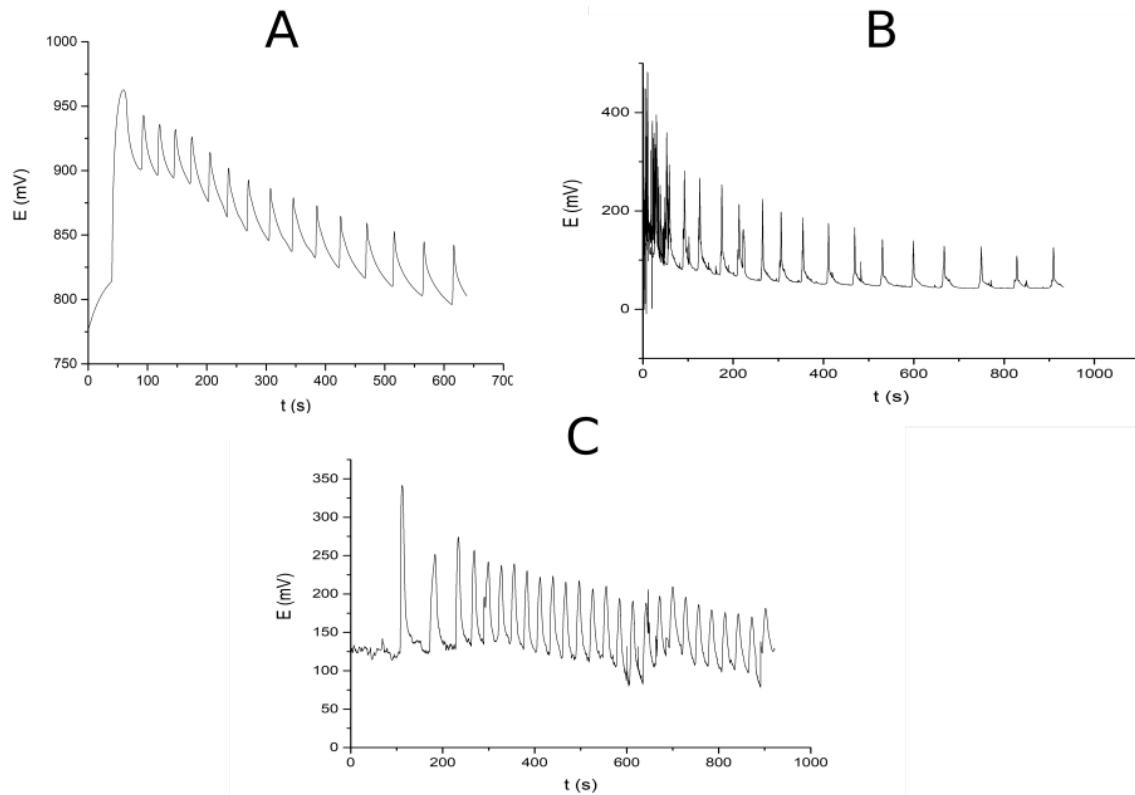
A könnyebben vizsgálható kevertetett reakció tanulmányozása után a keveretlen reakció tanulmányozására használtam fel az általam készített különböző potenciometriás mikroelektródokat.

5.4. Kevert és keveretlen BZ vizsgálata

5.4.1. Platina elektród

A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció tanulmányozását a gyárilag előállított makroméretű elektródokkal kezdtem a mérés begyakorolása valamint Kőrös Endre eredményeinek [1] reprodukálása végett. Miután begyakoroltam a módszert, a saját kézítésű elektróddal kezdtem el vizsgálni a már említett reakciót. A vizsgálatok során először kevertetve tanulmányoztam az oldatot, a kevertetést mágneses keverő segítségével valósítottam meg. A kevertetett reakció többszöri vizsgálata után kevertetést nem használva vizsgáltam a rendszert.

A 5.2A ábrán látható kép a kevert rendszer vizsgálata makroméretű platina elektróddal. A vizsgálatból megfigyelhető, hogy a kevertetett reakció esetében a periódusidő az időfüggvényében közel lineárisan csökken. A (B) képen az adott kevert reakció tanulmányozása mikroméretű platina elektróddal. A (C) ábrán az előző alkalommal



5.2. ábra. A BZ-reakció tanulmányozása platina elektródokkal. (A) (B) (C).

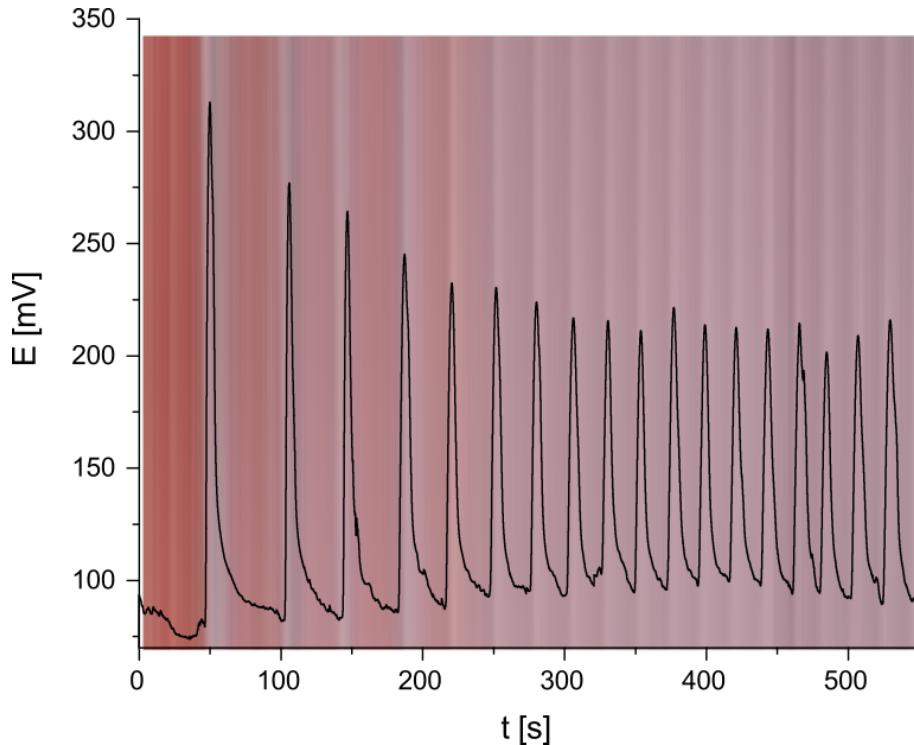
vizsgált rendszer keverés nélkül. A vizsgálatok során mértem a platina elektródokon kialakult potenciál a referencia elektródhoz (Ag/AgCl) képest. A 2. bekezdés 1. pontjában megemlített, Field, Noyes és Kőrös részeredményeit [1] sikeresen reprodukáltam.

5.5. Pontszerű mérés

A keveretlen reakció elektrokémiai tanulmányozását optikai módszer felhasználásával tovább bővítettem. Az előző pontban végzett vizsgálatok alapján és a későbbiekben előkerülő miniatúrizálás érdekében szén mikroelektródokkal folyattam a vizsgálatokat. Az elektrokémiai jelet optikai képpel kombináltam, ennek eredményét mutatom be ezen a pontban. Az optikai képet az *"Optikai tér-idő kép szerkezése"* című fejezetben leírt módszer alapján készítettem.

5.6. Pontszerű mérés keveretlen BZ

A keveretlen reakció elektrokémiai tanulmányozását optikai módszer felhasználásával tovább bővítettem. Az előző pontban végzett vizsgálatok alapján és a későbbiekben előkerülő miniatúrizálás érdekében szén mikroelektródokkal folyattam a vizsgálatokat.



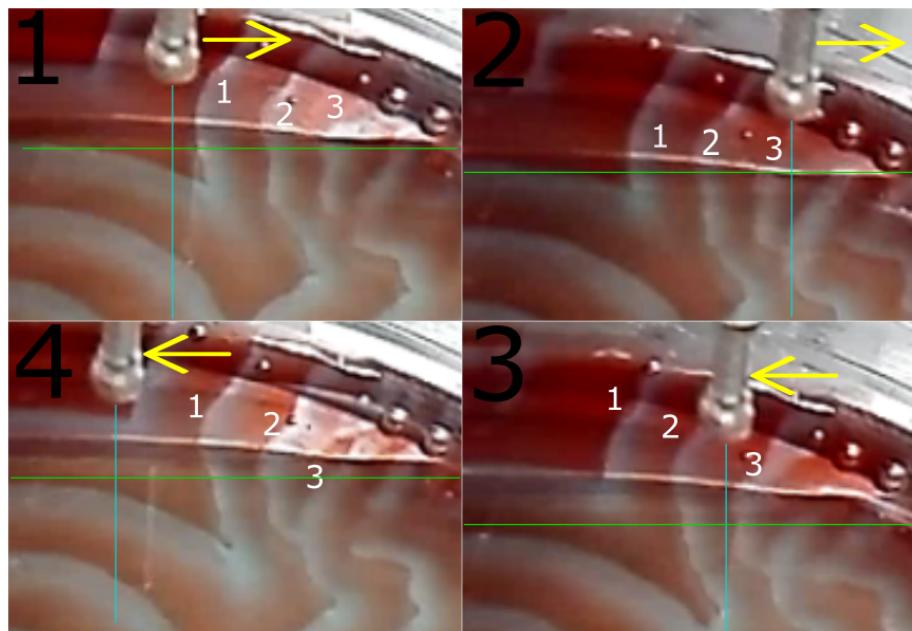
5.3. ábra. Elektrokémiai kép egy pontban.

sőbbiekben előkerülő miniatúrizálás érdekében szén mikroelektródokkal folyattam a vizsgálatokat. Az elektrokémiai jelet optikai képpel kombináltam, ennek eredményét mutatom be ezen a pontban.

A 5.3 ábrán látható az optikai képhez az elektródpotenciált rendelve. A képen a kék szín az oxidált, a piros szín a redukált formához rendelhető.

5.7. PEKM

Az elektrokémiai és optikai módszert tovább gondolva kezdtem meg a PEKM alkalmazását, amely alapján elektrokémiai és optikai tér idő képet kaptam, ezeknek a képeknél a kombinálását mutatom be ebben a pontban. A két módszer kombinálásának előnye, hogy térbeli kémiai információt kapunk az adott felületről. A PEKM használatát a $33 \mu\text{m}$ átmérőjű szén-mikroelektróddal próbáltam eleinte megvalósítani, de ez "túl vastagnak" bizonyult. Finomítani kellett az elektródtesten, ugyanis nagy konvektív hatása van a pásztázás közben (szemmel látható kavarodást okoz a reakcióelegyben), ami a "nagy" átmérőből fakad. Ennek kiküszöbölésére egy $7 \mu\text{m}$ átmérőjű szén-mikroelektrót alkalmaztam, amely során nem lép fel szemmel látható konvekció, vagyis a fellépő zavarást a rendszer diffúzió által ellensúlyozni tudja. Szemmel láthatóan kiküszöbölésre került az elektród által okozott konvekció, ugyanis

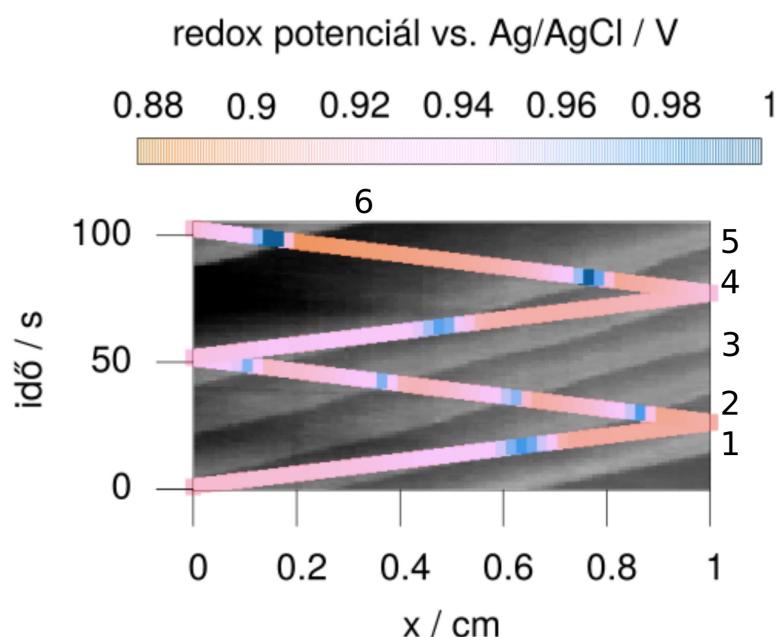


5.4. ábra. Az ábrán a fekete nagy számok a mérés időbeli változását mutatják 1-4 sorrendben. A kis fehér számok a hullámok sorszámát mutatja. A vízszintes zöld vonal a pásztázás vonalát mutatja, a függőleges kék vonal az elektród test helyét mutatja. A zöld és a kék vonal keresztezésénél található az elektródtest vége, ami 1μ -re merült a vizsgálandó BZ-reakcióelegybe. Szemmel látható, hogy az elektródtest nem okozott konvekcionális hatást a pásztázás során.

a hullámok a reakciótér faláig zavaratlan formában haladtak tovább. Ez a vizsgálat látható a 5.4 ábrán. A 5.5 ábráról, valamint a készülék által rögzített koordináta, idő, potenciál adatokból meghatározhatjuk azon hullámok sebességét, melyeken a pásztázás során többször is adatot gyűjtöttünk. Ezeket az adatokat 5.1 táblázatban foglaltam össze, és számítottam ki a hullámok terjedési sebességét.

5.1. táblázat. 5.5 ábrán leolvasható a mérés során kapott elektrokémiai jel (kék elektrokémiai információ), a hozzá tartozó térkoordináta és idő adatok, valamint adat. Ennek segítségével különböző statisztikai adatok számíthatóak.

Hullám sorszáma	t (s)	E (mV)	x (mm)	v ($\mu\text{m}/\text{s}$)
2	17	978	6,4	169,23
	30	977	8,6	
5	49	968	1	191,3
	64	975	4,8	
	83,5	1027	7,6	



5.5. ábra. Az ábrán egy elektrokémiai tér-idő képet ábrázol egy optikai tér-idő képpel a háttérben. Az optikai tér-idő kép jobban látható, amennyiben előtte feltűntetjük az elektrokémiai információt. Az optikai képet az "Optikai tér-idő kép szerkezése" című fejezetben leírt módszer alapján készítettem. Az ábrán látható világosabb csíkok a háttérben a BZ-reakció oxidációs hullámjait mutatja, amelyek a mikroelektródon éppen áthaladtak.

6. fejezet

Összefoglalás és következtetések

A potenciometriát a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció felfedezése óta annak tanulmányozására használták, azonban térbeli információt nem szolgáltatott a módszer. Ellenben például a 2D fotometriával vagy a tomografiával szemben, ahol azonban elektrokémiai információt nem kapnak az optikai kép mellé. Szakdolgozatomban az optikai és elektrokémiai képek kombinálását mutattam be, a potenciometriás PEKM technikát egy kisméretű mikroelektróddal alkalmaztam egy kvázi két-dimenziós BZ-reakcióban. A kamera által rögzített optikai képhez a mérőműszer által mért elektrokémiai információt rendelve a BZ-reakció felületén kialakuló elektrokémiai képhez jutottam. A 2. fejezetben említetteket sikeresen megvalósítottam.

Irodalomjegyzék

- [1] R. M. Noyes, R. Field, and E. Kőrös, „Oscillations in chemical systems. I. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 4, pp. 1394–1395, 1972.
- [2] Z. Nagy-Ungvarai and B. Hess, „Control of dynamic pattern formation in the belousov-zhabotinsky reaction,” *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 49, no. 1-2, pp. 33–39, 1991.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, „Surface studies by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 1, p. 57, 1982.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, „Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [5] G. Binnig, „Atomic Force Microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution,” Feb. 9 1988. US Patent 4,724,318.
- [6] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, and S. Winquist, „Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe,” *Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 844–848, 1986.
- [7] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, „Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles,” *Analytical Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 132–138, 1989.
- [8] B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, D. T. Pierce, A. J. Bard, G. Nagy, and K. Tóth, „Scanning electrochemical microscopy. 19. Ion-selective potentiometric microscopy,” *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 9, pp. 1213–1224, 1993.
- [9] A. Bastos, M. Taryba, O. Karavai, M. Zheludkevich, S. Lamaka, and M. Ferreira, „Micropotentiometric mapping of local distributions of Zn^{2+} relevant to corrosion studies,” *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 3, pp. 394–397, 2010.

- [10] S. Lamaka, O. Karavai, A. Bastos, M. Zheludkevich, and M. Ferreira, „Monitoring local spatial distribution of Mg²⁺, pH and ionic currents,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 2, pp. 259–262, 2008.
- [11] O. Karavai, A. Bastos, M. Zheludkevich, M. Taryba, S. Lamaka, and M. Ferreira, „Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 19, pp. 5401–5406, 2010.
- [12] E.-G. Tibor, ed., *Az energia kémiai forrásai*. Budapest: Gondolat Kiadó, 1967.
- [13] P. Miklós, ed., *Bevezetés az elektrokémiaiba*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1960.
- [14] H. I. Ringermacher and L. R. Mead, „Strong new evidence for oscillation of the cosmological scale factor observed in the large scale structure,” in *American Astronomical Society Meeting Abstracts*, vol. 229, 2017.
- [15] A. M. Turing, „The chemical basis of morphogenesis,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, vol. 237, no. 641, pp. 37–72, 1952.
- [16] E. N. Harvey, *A history of luminescence from the earliest times until 1900*, vol. 44. American Philosophical Society, 1957.
- [17] A. T. Fechner, „Schweigg j,” *Chen. Phys*, vol. 53, p. 141, 1828.
- [18] R. Liesegang, „Ueber einige eigenschaften von gallerten,” *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, vol. 10, no. 30, pp. 353–362, 1896.
- [19] W. Ostwald, „Jacobus henricus van't hoff,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 31, no. 1, pp. IX–XXII, 1899.
- [20] D. Frank-Kamenetskii and I. Sal, „nikov, thermal-kinetic oscillations,” *Zh. Fiz. Khim*, vol. 17, pp. 79–85, 1943.
- [21] W. C. Bray, „A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis.,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 43, no. 6, pp. 1262–1267, 1921.
- [22] B. Belousov, „Collection of short papers on radiation medicine,” *Medgiz, Moskow*, pp. 145–152, 1959.
- [23] A. M. Zhabotinsky, „Periodical oxidation of malonic acid in solution (a study of the belousov reaction kinetics),” *Biofizika*, vol. 9, pp. 306–311, 1964.

- [24] R. J. Field and R. M. Noyes, „Oscillations in chemical systems. iv. limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 5, pp. 1877–1884, 1974.
- [25] M. Orbán, K. Kurin-Csorhei, and I. R. Epstein, „ph-regulated chemical oscillators,” *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 3, pp. 593–601, 2015.
- [26] I. Molnár and I. Szalai, „Pattern formation in the bromate–sulfite–ferrocyanide reaction,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 39, pp. 9954–9961, 2015.
- [27] Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W. McCormick, H. L. Swinney, and W. Tam, „Sustained chemical waves in an annular gel reactor: a chemical pinwheel,” *Nature*, vol. 329, no. 6140, pp. 619–620, 1987.
- [28] T. Bánsági, V. K. Vanag, and I. R. Epstein, „Tomography of reaction-diffusion microemulsions reveals three-dimensional turing patterns,” *Science*, vol. 331, no. 6022, pp. 1309–1312, 2011.
- [29] R. J. Field, E. Koros, and R. M. Noyes, „Oscillations in chemical systems. ii. thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 25, pp. 8649–8664, 1972.
- [30] S. Kondo and T. Miura, „Reaction-diffusion model as a framework for understanding biological pattern formation,” *science*, vol. 329, no. 5999, pp. 1616–1620, 2010.
- [31] Q. Yang and J. E. Ferrell Jr, „The cdk1–apc/c cell cycle oscillator circuit functions as a time-delayed, ultrasensitive switch,” *Nature cell biology*, vol. 15, no. 5, p. 519, 2013.
- [32] J. B. Chang and J. E. Ferrell Jr, „Mitotic trigger waves and the spatial coordination of the xenopus cell cycle,” *Nature*, vol. 500, no. 7464, p. 603, 2013.
- [33] A. Kiss and G. Nagy, „Deconvolution of potentiometric secm images recorded with high scan rate,” *Electrochimica Acta*, vol. 163, pp. 303–309, 2015.
- [34] h. Blender Foundation, 2018.
- [35] h. ImageMagick Studio LLC, 2018.