

**A potenciometriás pásztázó elektrokémiai
mikroszkópia alkalmazása folyadékfázis
felületének vizsgálatára.
A Belouszov-Zsabotyinkszkij oszcilláló reakció
potenciometriás térképezése**

BSc SZAKDOLGOZAT

Készítette:
SZILI SZILÁRD
kémia szakos hallgató

Témavezető:
Dr. KISS ANDRÁS
Általános és Fizikai Kémia Tanszék



Pécsi Tudományegyetem

2018. március 7.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Célkitűzés	4
3. Irodalom	5
3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia	5
3.1.1. Története	5
3.1.2. Működése	5
3.1.2.1. Potenciometria	5
3.2. Oszcilláló kémiai reakció	9
4. Módszerek	13
4.1. Elektrodok	13
4.1.1. Antimon mikroelektród	13
Az antimon mikroelektrodok készítése.	13
Az antimon mikroelektrod karakterizálása	14
4.1.2. Szénszél mikroelektród	15
Válaszidő meghatározása	15
4.1.3. Platina mikroelektród	16
4.1.4. Volfrám mikroelektród	17
4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása	17
4.2.1. Makroelektrodokkal	18
4.2.2. Mikroelektrodokkal	18
4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása	18
5. Eredmények	19

1. fejezet

Bevezetés

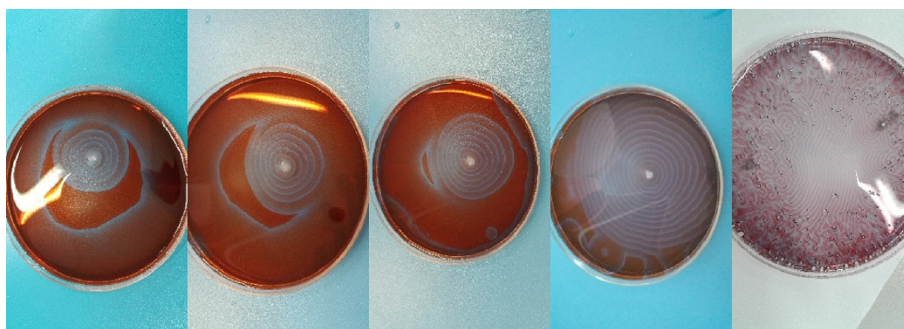
Az 1980-as évek végén dolgozta ki Rohrer és Binnig, az első mikroszkópiás módszer született a pásztázó alagút mikroszkópia (PAM, Scanning Tunneling Microscopy STM), amiért a későbbiekben Nobel-díjat kaptak, ami jelzi munkájuk jelentőségét. Az új mikroszkópiás módszer megalkotása után más pásztázó módszerek kifejlesztése is megalkotásra került. Elsőkén az atomerő mikroszkópia (AEM, Atomic Force Microscopy AFM), majd a kémikusok által kifejlesztett pásztázó elektrokémiai mikroszkóp (PEKM, Scanning ElektroChemical Microscopy SECM). Az elektrokémiai mikroszkóp kifejlesztése Alan J. Bard és munkatársainak tulajdonítható. A detektálási módszer alapján a PEKM két változata különíthető el: voltammetriás és potenciometriás. A potenciometriás PEKM vizsgálatok kivetelezése sokkal nehezebb, mint a voltammetriásoké. Ez több okra vezethető vissza. Egyrészt a mérőcsúcsként használt mikroelektrodok készítése is nehezebb, mint a voltammetriában használatos egyszerű inert fém elektród. Másrészt a potenciometriás mikroelektrodok sokkal törékenyebbek, az ezekkel való munka nagy körültekintést igényel. Egy további nagy hátránya a potenciometriás mikroelektrodoknak, hogy a voltammetriás mikroelektrodokkal ellentétben nem teszik lehetővé a Z-irányú pozíció meghatározást. Éppen ebből kifolyólag jóval alacsonyabb potenciometriás közlemények száma. Számos olyan probléma akad azonban, amit más módszerrel nem lehet vizsgálni, ilyenek például az in situ korróziós vizsgálatok, melyek során általában egy konkrét ionféleség térbeli aktivitás eloszlására vagyunk kíváncsiak egy korrodálódó minta felett. Egy másik jó példa a hidrogén-ion térképezése olyan folyamatokban, melyekben a pH erősen függ a térkoordinátáktól. Éppen ezért érdemes a potenciometriás PEKM fejletésével foglalkozni. 2017-ben kapcsolódtam be a Pécsi Tudományegyetem Általános Fizikai Kémia Tanszék ez irányú kutatásaiba. A potenciometriás PEKM egy új lehetséges alkalmazási területének hatékonyságát vizsgáltam. Munkámban a folyadékfázis felületének potenciometriás térképezését kíséreltem meg. A PEKM technika az esetek túlnyomó többségében elektrolitban lévő szilárd felületek vizsgálatára alkalmas. A

1.1. táblázat. A reakció komponenseinek koncentrációi.

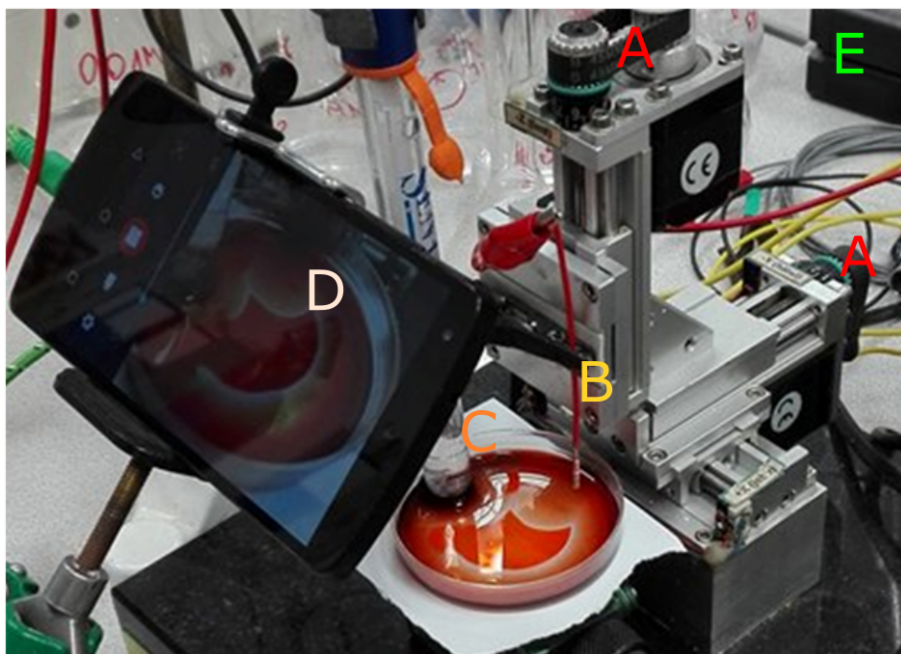
Komponens	Malonsav	Kálium-bromát	Kénsav	Mangán-szulfát	Ioncserélt víz
Koncentráció (M)	1	0.2	5	0.125	-
Térfogat (cm ³)	12	9	11	6	1

folyadékfázis felületének PEKM térképezése egy eddig még nem vizsgált alkalmazási lehetőség, mely több érdekes folyamat vizsgálatát teszi lehetővé. Példaként a Belouszov- Zsabotyinszkij (BZ) reakciót használtam. A térkoordináta függvényében mértem a redoxpotenciált a reakció elegy 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 1 mikrométer vastagságú oldat réteg térképezése. További kísérleti előnyt jelent a folyadékfázis tökéletes simasága. Ezenkívül, mivel a mikroelektród csak 1 mikrométeres mélységbe hatol az oldatba, szigetelésre nem volt szükség. Ez jelentősen kisebb méretű mikroelektród készítését tette lehetővé, mely igencsak fontos a keveretlen reakció vizsgálata során, hiszen minél kisebb a mikroelektród, annál kisebb konvektív hatása van mozgás közben. Dolgozatomban bemutatom az első potenciometriás tér-idő képet a BZ-reakcióról és összehasonlítom a már jól ismert opikailag készült tér-idő kép.

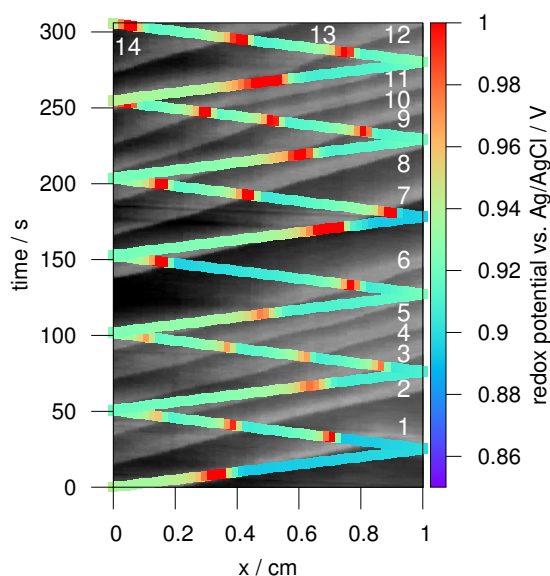
A használt mérési elrendezés a 1.2. ábrán látható.



1.1. ábra. (A) Valinomycin, (B) bis-N,N-dicyclohexyl-malonamide, and (C) nonactin, ionophores for potassium, magnesium, and ammonium ions, respectively.



1.2. ábra. (A) Léptetőmotorok, (B) indikátor elektród (C) referencia elektród, (D) kamera, (E) nagy bemeneti impedanciájú feszültségmérő.



1.3. ábra. (A) Electrochemical space-time plot overlaid on top of the corresponding optical one. The potential of the carbon fiber microelectrode is shown as a function of spatiotemporal coordinates. Redox indicator was ferroin. The optical spatiotemporal image was grayscale to allow better visibility when overlaying the electrochemical data. The brighter stripes correspond to the oxidizing waves. (B) The second scan cycle. Blue line: forward scan, red line: backwards scan.

2. fejezet

Célkitűzés

Szakdolgozatom fő célja a folyadékfázis felületén történő potenciometriás térképezés lehetőségének feltárása a keveretlen Belouszov-Zsabotyinkszkij (BZ) oszcilláló reakció redox-potenciál térképezésének példáján keresztül. Célom elérése érdekében először megismerkedtem a potenciometriás mérés technikával, majd a korábbi, mérőföldkőnek számító elektrokémiai vizsgálatokat ismételtam meg. Először makroméretű elektródokkal kíséreltem meg a kevert BZ reakció vizsgálatát. Majd ugyanezen kísérleteket elvégeztem a makroelektródok mikroméretű változataival. A mikroelektródokat az eredmények kiértékeléséhez jellemeznem kellett. Végezetül dolgozatom fő célját valósítottam meg egy, a BZ reakcióról készült redoxpotenciál kép megalkotásával. Ebben a kísérletben egy sajátkészítésű, újszerű, szigetetlen szén-szál mikroelektródot alkalmaztam PEKM mérőcsúcsként. Pontokba foglalva az alábbi célokat tűztem ki magam elé:

- BZ reakció vizsgálata makroméretű potenciometriás elektródokkal.
- Az ennek megfelelő potenciometriás mikroelektródok elkészítése és jellemzése.
- A készített mikroelektródok alkalmazhatóságának ellenőrzése a keveretlen reakció tanulmányozásával.
- Pontszerű mérés ugyanezen elektródokkal a keveretlen BZ reakcióban.
- Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása: az első potenciometriás térkép a BZ reakcióról.

3. fejezet

Irodalom

3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia

3.1.1. Története

3.1.2. Működése

3.1.2.1. Potenciometria

Egy elektroanalitikai eljárás során a mérőcellába lévő mintába merülő elektródokat használunk, mely a vizsgálat típusától függően 2-4 lehet. Az elektródokat funkciójuk szerint különítjük el, lehet indikátorelektrod (munkaelektrod), referenciaelektrod (vonatkozási elektrod) illetve segédelektrod. Indikátor elektródként elsőfajú fémelektrodokat, vagy 1-1 ionra szelektív elektródokat használhatunk, melyek lehetnek ionszelektív-, gáz-, redoxi- vagy enzimelektrodok. Referenciaelektrodnak 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 [16]. A potenciometria során az elektrolitoldatba merített elektródok felületén kialakuló potenciál különbséget mérjük. Az elektrokémiai cella (jelen esetben galváncella) egy indikátor- és egy referenciaelektrodból 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, F a Faraday-állandó, a az elektródaaktív komponens aktivitása.

Az aktivitás (a) és a koncentráció kapcsolatát az $a=fc$ összefüggés adja meg,

3.1. táblázat. My caption

Ionok mozgékonyága vizes oldatban, 25 ^oC *hmrskelten*

H ⁺	36,3*10-8	OH	20,5*10-8
K ⁺	7,62*10-8	SO ₄ ⁻	8,27*10-8
Na ⁺	5,19*10-8	Cl	7,91*10-8
Li	4,01*10-8	NO ₃	7,4*10-8

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 így módon végzett kalibrációval kapunk analitikai információt. A gyakorlatban a fent említett Nernst-egyenletet koncentrációra felírva (c) és tízes 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 indikátorelektrodon az állandó potenciálú referenciaelektroddal szemben. Ezt az állandó potenciált a referenciaelektrodon úgy tudjuk biztosítani, hogy a belső töltőoldatát állandó értéken tartjuk, ezt a referenciaelektrod elválasztásával tudjuk elérni. A két elektród kapcsolódását sóhíd használatával valósítjuk meg egy folyadék-folyadék határfelület jön létre, ami szinte potenciálkülönbséget eredményez, ezt diffúziós potenciálnak nevezzük. Ez a diffúziós potenciál a mérések során mindig fennáll, ugyanis nem tudjuk teljes mértékben megszüntetni. Ennek kiküszöbölésére a két félcellát egy sóhíddal kötik össze, a sóhídban található só oldatot, olyan anyagból készítik, ami anionjának és kationjának mozgékonyága körülbelül megegyezik. [16]

A táblázatban látható, hogy a kálium-, klorid- és a nitrátion mozgékonyága 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 sóhíd képző oldat koncentrációja a vizsgálandó oldat és a referenciaelektrod töltőoldatánál nagyobb legyen, ugyanis ilyenkor a sóhíd mindkét végén kifelé áramló diffúzió figyelhető meg. A sóhíd két végén fellépő diffúciónak az előjele ellentétes lesz, általában kiegyenlítik 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 indikátorelektrodon a meghatározandó komponens által generált feszültség, E_v a viszonyító elektrod konstans potenciálja, E_d a fent említett alacsony állandó értéken tartott diffúziós potenciál. A potenciometriát két csoportra bonthatjuk vizsgálati szempontból:

- Direkt potenciometria: ennél a módszernél 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.
- Indirekt potenciometria: 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 indikátorelektrod a meghatározandó elektródaktív komponenset 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.

Potenciometriás elektrodok: Működésük alapján két csoportba sorolhatók:

- ioncsere-egyensúlyon alapuló elektrodok
- elektroncsere-egyensúlyon alapuló elektrodok.

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

1. Redoxielektrodok:

Működése elektroncsere-egyensúlyon alapul. Redoxi rendszerekben az inert fémek (pl.:Pt, Au) vagy grafit-elektrodok 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 hányadosa adja meg:

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

A munkám során a redoxielektrod platina és szénszálelektrod formájában került alkalmazásra. táblázat..

2. Elsőfajú fémelektrodok:

Azon fémek alkalmasak 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 aktivítása határozza meg. Elsőfajú elektróddal fémionkoncentráció és fémionaktivitás mérhető. Az elektród nem készíthető olyan fémekből, amik oldatban passzíválódnak (vas, kobalt, nikkel és alumínium) viszont ezüstből, ólomból, kadmiumból, higanyból, ónból, bizmutból, cinkből és talliumból gond nélkül készíthető elsőfajú elektród. A legelterjedtebb az ezüst- és a higanyelektrod.

3. Másodfajú elektród: [17]

A másodfajú elektródokat többnyire referencia (viszonyító) elektródként alkalmazzák. A gyakorlatban használt másodfajú elektródok például az Ag/AgCl és $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, amelyek egy fémből, a fém sójából, valamint a nehezen oldható só anionjának nagy koncentrációjú oldatából áll. Ezüst-klorid elektród esetén az elektród potenciálját az oldatban lévő ezüst-ionok aktivitása határozza meg.

$$E = E_0 + 0,059 * \lg[\text{Ag}] \quad (3.5)$$

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

$$K = [\text{Ag}] * [\text{Cl}] \quad (3.6)$$

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 -ből származó klorid-ion koncentrációja fogja meghatározni az AgCl -ből származó klorid-ion koncentrációt elhanyagolható.

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

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

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 koncentrációt.

3.2. Oszcilláló kémiai reakció

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 állatvilágban (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 [1] 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 feltételezéseik szerint már 7 periódust oszcillált az évmilliárdok során. Kémiai oszcilláló rendszerek ismerete a XVII. század végére vezethető vissza. A kémiai jelenségeknél megkülönböztetünk homogén és heterogén rendszereket. A heterogén rendszerek felfedezésével kezdődött a kémiai reakciók kronológiája, mikor Robert Boyle [2] felfedezte az elemek égetésekor történő tömegnövekedés vizsgálata során a foszfor oxidációjakor fellépő halvány lumineszcencia felvillanásokat figyelt meg, ami periodicitást mutatott. Őt követte Fechner 1828-ban felfedezett áramoszcillációja [8], amikor gyengén megsavanyított ezüst-nitrát oldatba merített ezüst- és vaselektrodok között áram- és feszültségoszcillációt észlelt. 1896-ban a német kémikus Liesegang periodikus csapadékképződést figyelt meg [9], 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 [10] periodikus H₂ fejlődést tapasztalt króm sósavban való oldásakor. 1943-ban Frank-Kamenyckij termokémiai oszcillációkat tanulmányozott [11], ezek legismertebb példája a hideglángok jelensége, ami egy alacsony hőmérsékleten történő tökéletlen égésekor szabályos időközönként megjelenő halványkék láng jelenik meg a reakciótérben. Heterogén oszcilláló jelenség jól megfigyelhető a „higanyszív” nevezetű reakció esetében is, amely során kálium-bromátos híg kénsavoldatban lévő higany csepphez egy

vasszőget 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 vasé negatív töltésű. A tű érintésére a töltés közömbösítődik, ezért a higanycsepp összerándul, majd ezt az összerándulást periodikusan folytatja. A homogén reakció vizsgálatával kapcsoltban az első felfedezést Bray tette 1921-ben [12], jodátion katalizált hidrogén-peroxid bomlásakor megfigyelhető oszcillációt fedezte fel. A leghíresebb homogén kémiai oszcilláló reakciót Belousov írta le 1955-ben [13], ami citromsav kénsavas közegben és $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ ionokkal katalizált bromátos oxidációja során az oldat színe a katalizátor oxidált (sárga szín) és redukált állapotára (színtelen) jellemző színek közötti oszcillációját figyelte meg. A reakciót Zhabotinsky továbbfejlesztette és adta meg a Belousov reakció vázmechanizmusát. A Belousov Zhabotinsky [14] reakció: Az eredeti reakcióban Belousov által használt citromsavat, mint szerves szubsztrátot malonsavval helyettesítette Zhabotinsky, a Ce(IV) helyett ferroin indikátort vagy Mn(II) -t alkalmazott katalizátorként, így a reakció általános összetétele: Bromát-Szubsztrát-Katalizátor-Sav. Minden olyan reakciót, ahol valamilyen szerves szubsztrátumot oxidálunk savas bromáttal átmeneti-fémionok jelenlétében Belousov-Zhabotinsky reakciónak nevezünk. Erre a reakcióra Richard J. Field, Kőrös Endre, Richard M. Noyes kidolgoztak egy mechanizmust [2], amit a nevük után Field-Kőrös-Noyes (FKN) mechanizmusnak neveznek. A mintegy 80 lépéses mechanizmus bruttó reakciói: Általános alakban:

1. $A+Y \rightarrow X$
2. $X+Y \rightarrow P$
3. $B+X \rightarrow 2X + 2Z$
4. $2X \rightarrow Q$
5. $Z \rightarrow \frac{1}{2} Y$

ahol $A, B = \text{BrO}_3 - X = \text{HBrO}_2 Y = \text{Br} - Z = \text{Ce}^{4+} + \text{szereptlttibe}$.

A fenti általános egyenletekbe behelyettesítve az alábbi mintegy 80 lépéses mechanizmus bruttó reakcióikat kapjuk:

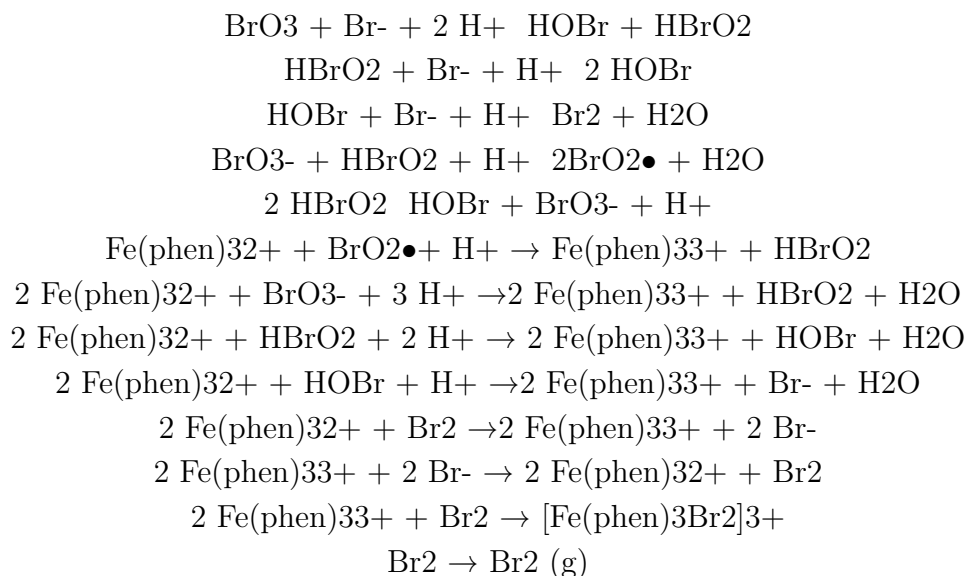
1. $\text{BrO}_3 - + \text{Br} - + 2\text{H} + \beta \text{HBrO}_2 + \text{HOBrHBrO}_2 + \text{Br} - + \text{H} + \beta 2\text{HOBr}$
2. $\text{BrO}_3 - + \text{HBrO}_2 + \text{H} + \beta 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}, \text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H} + \beta \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} + 2\text{HBrO}_2 \beta \text{BrO}_3 - + \text{HOBr} + \text{H} +$
3. $\text{HOBr} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \beta \text{CHBr}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \text{Ce}^{4+} + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HOBr} \beta 2\text{Br} - + 4\text{Ce}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 6\text{H} +$

Az FKN mechanizmus egyszerűsítésével nyerhető az úgynevezett Oregonátor modell [15], amely az oszcilláló reakció kinetikai egyenleteit írja le:

$$\begin{aligned} 4. \quad d[\text{HBrO}_2]/dt &= k_1 * ([\text{Br}^-] + [\text{HBrO}_2] (1 - k_2[\text{HBrO}_2] - [\text{Br}^-])) \\ d[\text{Br}^-]/dt &= ([\text{Ce}^{4+}] - (1 + [\text{HBrO}_2]) [\text{Br}^-]) / k_1 \\ d[\text{Ce}^{4+}]/dt &= k_3 ([\text{HBrO}_2] - [\text{Ce}^{4+}]) \end{aligned}$$

A három sebességi állandó értékei ($k_1 = 77,27$; $k_2 = 8,375 \cdot 10^{-6}$; $k_3 = 0,161$), valamint az önkényes normált kiindulási koncentrációk ($[\text{HBrO}_2] = 4$; $[\text{Br}^-] = 1,3314$; $[\text{Ce}^{4+}] = 2,85235$) mellett a megoldás periodikus. A $t = 3029$ (dimenziómentes idő) hosszúságú ciklus végén a koncentrációk visszatérnek a kiindulási állapotba.

A tanulmányozandó Belousov-Zhabotinsky (BZ)-reakciót malonsav szubsztrátból és ferroin katalizátorból állt. A reakcióra az alábbi mechanizmust írták fel: []



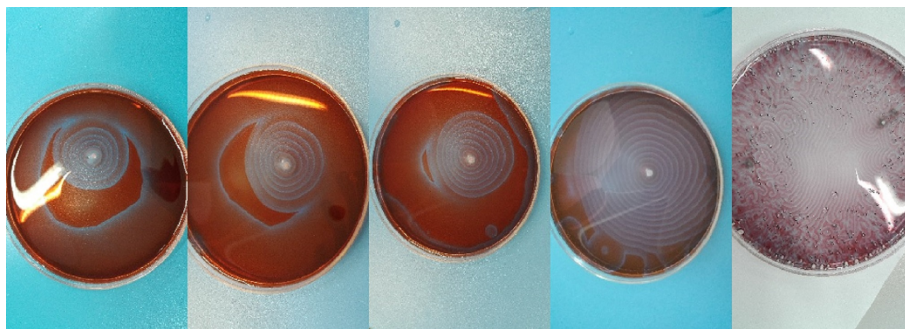
Az oszcilláció kialakulásának feltételei:

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 megszaladását. Kémia oszcillálóról akkor beszélünk, ha a reakcióban résztvevő komponensek koncentrációja nem monoton, hanem 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 előbbiekben említett módon a térkoordináták 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. Dina-



3.1. ábra. BZ reakció Petri-csészében

mikus 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 térbeni szerkezetek esetében állóhullámok jelenhetnek meg, ilyen például a Turing struktúra, ami labirintus formájú sávok, vagy szabályos pontok térbeli mintázata.

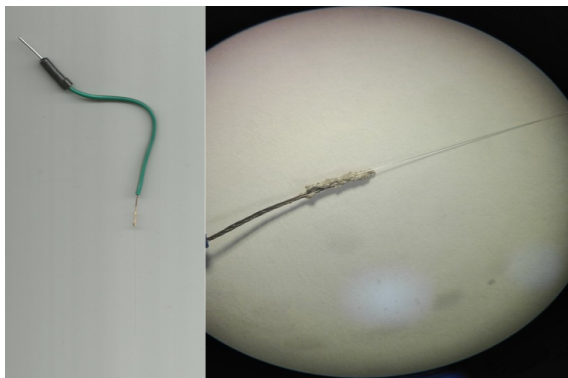
4. fejezet

Módszerek

4.1. Elektródok

4.1.1. Antimon mikroelektród

Az antimon mikroelektródok készítése. Egy antimonnal töltött boroszilikát üvegkapillárist gázégőn felhevítettem izzásig, majd vékony üvegkapillárist készítettem, úgy, hogy az üvegkapilláris zárt végét csipesszel megfogva hirtelen mozdulattal vékony szálat húztam belőle. A kapott kb. 0,1 mm átmérőjű antimonnal telt kapillárist, mikroszkóp alatt vizsgáltam és kiválasztottam a szakadásmentes részeket, amelyekből 4-5 cm-es darabokat használtam fel alapelektródként. Ezeket az alapelektródokat Amepox A és B komponensének 1:1 arányú keverékével (elektromos vezető epoxi) egy elektromos elvezetés szigetelő műanyagától megfosztott rézhuzalhoz rögzítettem, majd szárítószekrénybe (100 C) helyeztem a kétkomponensű ragasztó megkötéséig, ami kb. 1 órát vett igénybe.



4.1. ábra. Antimon mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

Az antimon mikroelektrod karakterizálása Antimon mikroelektrod kalibrálása: A kalibrálást általam készített hét pufferoldat segítségével végeztem, amik körülbelül 1 pH egységre álltak egymástól: pH= 3,902; 5,105; 5,442; 6,51; 8,993; 9,464; 10,262. A pontos pH értékeket pH standardokkal kalibrált Methorm pH mérő készülékkel és hozzá tartozó kombinált üvegelektroddal ellenőriztem. A cella összeállítása során a mérőelektrod a saját készítésű fém mikroelektrod, míg referencia elektrodként a pH-méréshez használatos kombinált üvegelektrod referencia elektrodját használtam. Cella ellenállásának meghatározása feszültségosztó módszerrel:
kép...

$$R_M = R_{in} \quad (4.1)$$

$$V = \frac{E}{2} = \frac{R_{in}}{R_M + R_{in}} * E \quad (4.2)$$

$$R_M = R_{in} \left(\frac{E}{V} - 1 \right) \quad (4.3)$$

A mérést multiméter segítségével végeztem, amit a megfelelő ellenállások használatával és a multiméter által mért feszültség alapján a fenti egyenletbe helyettesítve meghatározható a cella (fém mikroelektrod és az alkalmazott referencia-elektrod) ellenállása.

táblázat..

Antimon mikroelektrod ellenállásának vizsgálata:

Kéziműszer segítségével hajtottam végre a mérést, amely során jelen esetben az antimon-elektrodot higanyba mártottam. Eleinte „végtelen ellenállást” mértem, majd az elektrodból kis darabot letörve valós értéket tudtam mérni. Feltételezhetjük, hogy az antimon-oxidot nem nedvesíti a higany, evvel magyarázható a mérés kezdeti sikertelensége, míg az antimont (frissen letört elektrod esetén) nedvesíti a higany.

táblázat..

Az ellenállás mérés alapján meghatározható az elektrod felülete az alábbi egyenlet segítségével:

$$R = \rho * \frac{l}{A} \quad (4.4)$$

ahol R az ellenállás, ρ az anyagi minőségre jellemző fajlagos ellenállás, l a hossz és az A a felület. $R = \rho * \frac{l}{A}$ -ből A -t kifejezve:

$$A = \rho * \frac{l}{R} \quad (4.5)$$

A ρ értéke antimon esetében 417 nΩm

táblázat..

A felületet ismerve meg tudjuk határozni az antimon-elektrodok átmérőjét:

$$A = \pi * r^2 \quad (4.6)$$

táblázat..

Az antimon átmérőjének meghatározása során feltételeztem, hogy az antimon elektrod kör keresztmetszetű, és az elektrod folytonos illetve egyenlő vastagságú.

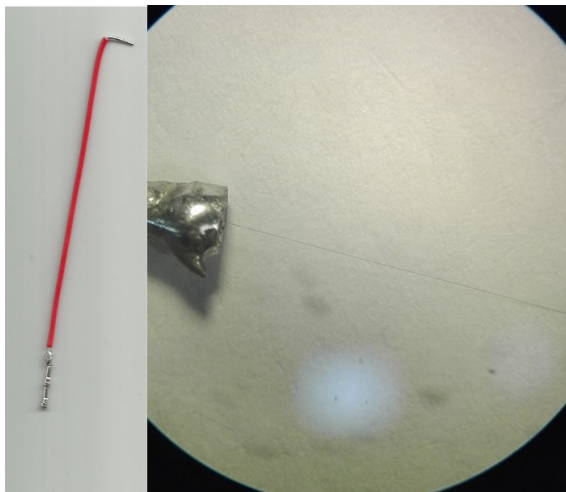
4.1.2. Szénszál mikroelektrod

Amepox A és B komponensét 1:1 arányban összekevertem, majd egy gyárilag előállított 33 m 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 elektrodokat (kb. 1 óra). Ezután a szénszálat az elektromos elvezetéssel együtt egy húzott végű boroszilikát üvegapillárisba 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 mérendő oldat kapillárisba jutását.



4.2. ábra. 33 mikrométeres szén mikroelektrod szkennelt és mikroszkópikus képe.

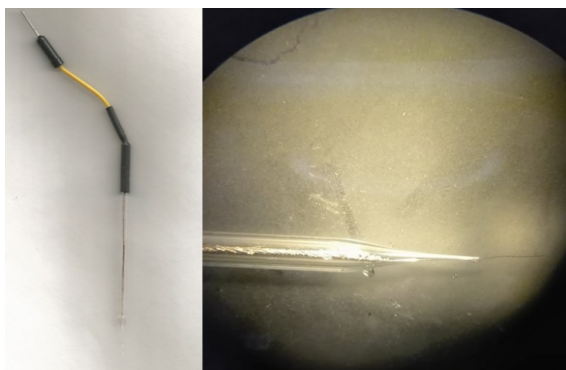
Válaszidő meghatározása Az oszcilláló reakciók tanulmányozása előtt a mérőműszer (potenciosztát) válaszidejét vizsgáltam, annak alkalmasságának bizonyítása végett.



4.3. ábra. 7 mikrométeres szén mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

4.1.3. Platina mikroelektród

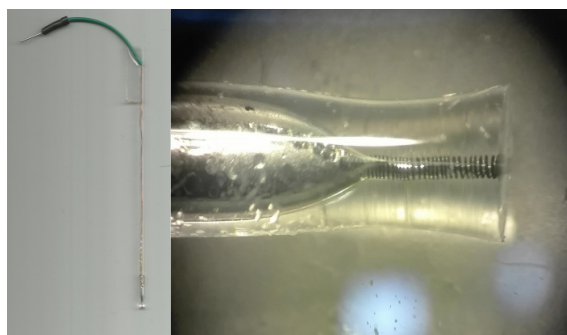
Gyárilag előállított 25 μ m átmérőjű platina szálát (Goodfellow Materials) a már jól ismert Amepox A és B komponens 1:1 arányú keverékével ragasztottam egy a szigetelő műanyagától megfosztott elektromos elvezetés réz szálához, amit jól bevált módon kb. 1 órára szárítószekrénybe (100 °C) helyeztem a kétkomponensű ragasztó megkötéséig. A megszáradt alapelektrodot 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 kontaktust ezüst-epoxi (Amepox) biztosította.



4.4. ábra. Platina mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

4.1.4. Volfrám mikroelektród

Gázláng felett a kapilláris egyik végét bezártam, majd egy 60 W-os izzóból nyert volfrám szálát helyeztem bele. (1-2 cm) Ezt vákuum alatt hevíttem, amit úgy értem el, hogy vízsugár szivattyút egy vékony kis csővel a kapilláris nyitott végéhez csatlakoztattam. A hevítés során a volfrám szál kb. felét üvegbe olvasztom, a vákuum hatására a meglágyult üveg és a fémszál buborékmentesen összeolvad. A volfrám másik fele forrasztó ón által fog kapcsolódni az elektromos elvezetéshez, ezt a következőképpen hajtom végre: a kapillárisba cint helyeztem, amit gázláng alatt megolvasztottam, majd leráztam a volfrám üvegbe nem zárt feléhez. Ezután ismét cint helyeztem a kapillárisba majd az elektromos elvezetést, a cint megolvasztva és lerázva csatlakoztattam az elektromos elvezetést a volfrám szálhoz. Az elektród így félkész állapotban van, ugyanis az elején bezárt kapillárisban lévő volfrám szál még nem érintkezik a vizsgálandó oldattal, ezért a fémet borító felesleges üveg lecsiszolásával tudtam a vizsgálandó oldattal érintkezővé tenni. A csiszolást 240-es csiszolópapírral kezdtem, majd P2000-es végül P4000-es nedves csiszoló papírral csiszoltam addig, amíg a véglapon a korong fém megjelent. Ezen műveletek után mérésre alkalmas volfrám elektródot kaptunk.



4.5. ábra. Volfrám mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása

Minden oszcilláló reakciót a következő “hardver” és szoftver felhasználásával hajtottam végre. Indikátor elektród(platina,antimon,szén) Ag/AgCl referencia elektród volt az alkalmazott “hardver”. Az alkalmazott szoftver az EDAQ Chart (Doig Ave, Denistone East NSW 2112, Australia), méréstartományként 1V-ot alkalmaztam, mintavételezési frekvenciaként 10 Hz-et állítottam be. A mérési adatokat számítógép rögzítette, ami a mérőcellához volt csatlakozva.

4.2.1. Makroelektrodokkal

1. Vizsgálataim során két különböző oszcilláló reakciót tanulmányoztam az általam készített, az előbbieken említett elektrodokkal. Először a következő oszcillátor összetételt vizsgáltam.

táblázat..

Ezek a mennyiségek bemérését meghatározott sorrendben végeztem a következőképpen: Először a kétszer ioncserélt vizet mértem be, majd a malonsavat, kálium-bromátot, 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 [2] volt a cél, amint azt már a Oszcilláló kémiai reakciók című fejezetben említettem.

2. A kevertetett reakció esetén spektrofotometriásan meghatároztam a piros illetve a kék szín abszorpciós maximumát.

4.2.2. Mikroelektrodokkal

A Field, Noyes és Kőrös által elért eredmények reprodukálása utána [2] kevertetlen közegben vizsgáltam a reakciót. A továbbiakban vizsgált oszcilláló reakciót kevertetés nélkül, a következő összetételű oldatokkal dolgoztam: [3]

4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása

5. fejezet

Eredmények

Irodalomjegyzék

- [1] 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.
- [2] E. N. Harvey, *A history of luminescence from the earliest times until 1900*, vol. 44. American Philosophical Society, 1957.