

A Belouszov-Zsabotyinkszikj oszcilláló reakció pásztázó elektrokémiai mikroszkópos térképezése

BSc SZAKDOLGOZAT

Készítette:

SZILI SZILÁRD

kémia szakos hallgató

Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető:

Dr. KISS ANDRÁS

egyetemi tanársegéd

Általános és Fizikai Kémia Tanszék



Pécsi Tudományegyetem

2018. március 13.

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| 1. Köszönetnyilvánítás | 1 |
| 2. Bevezetés | 2 |
| 3. Célkitűzés | 4 |
| 4. Irodalom | 5 |
| 4.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia | 5 |
| 4.1.1. Története | 5 |
| 4.1.2. Működése | 6 |
| 4.1.3. Potenciometria | 6 |
| 4.2. A Belouszov-Zsabotyinszkij oszcilláló reakció | 10 |
| 4.2.1. Oszcilláló jelenségek | 10 |
| 4.2.2. Kémiai oszcilláció | 11 |
| 4.2.3. A bromát-oszcillátor | 11 |
| 5. Módszerek | 14 |
| 5.1. Elektrodok | 14 |
| 5.1.1. Antimon mikroelektród | 14 |
| Az antimon mikroelektrodok készítése. | 14 |
| Az antimon mikroelektród karakterizálása | 14 |
| 5.1.2. Szénszál mikroelektród | 16 |
| Válaszidő meghatározása | 16 |
| 5.1.3. Platina mikroelektród | 16 |
| 5.1.4. Volfrám mikroelektród | 17 |
| 5.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása | 18 |
| 5.2.1. Makroelektrodokkal | 19 |
| 5.2.2. Mikroelektrodokkal | 19 |
| 5.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása | 19 |

| | |
|--|-----------|
| 6. Eredmények | 21 |
| 7. Összefoglalás és következtetések | 23 |

1. fejezet

Köszönetnyilvánítás

2. 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 ítéltek 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 pozicionálás, a visszacsatolás jelenségének 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 korróziós 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 sejttelpek közvetlen környezete a tápoldatban. 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 kíséreltem 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 reakcióelegy 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 mélységbe 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 felderítettem 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.

3. fejezet

Célkitűzés

Szakdolgozatom fő célja a folyadékfázis felületén történő potenciometriás térképezés lehetőségének feltárása a keveretlen Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) oszcilláló reakció redox-potenciál térképezésének példáján keresztül. Céлом elérése érdekében először megismerkedtem a potenciometriás mérés technikával, majd a korábbi, a témában mérőföldkőnek számító elektrokémiai vizsgálatokat ismételt meg. Először makroméretű elektródokkal kíséreltem meg a kevert BZ reakció vizsgálatát. Majd ugyanezen kísérleteket elvégeztem a makroelektródok sajátkészítésű 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 szénszál mikroelektródot alkalmaztam PEKM mérőcsúcsként. Pontokba foglalva az alábbi célokat tűztem ki magam elé a munka megkezdése előtt és során:

1. Kevert BZ reakció vizsgálata makroméretű potenciometriás elektródokkal.
2. Az ennek megfelelő potenciometriás mikroelektródok elkészítése és jellemzése.
3. A készített mikroelektródok alkalmazhatóságának ellenőrzése a kevert reakció tanulmányozásával.
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.

4. fejezet

Irodalom

Ebben a fejezetben a szakdolgozatom háttéréül szolgáló ismeretanyagot tekintem át. A fejezet két jól elkülönülő 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.

4.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia

4.1.1. 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 [1]. Munkájukért mindössze 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 [2,3]. Azóta egy szerteágazó módszer családdá fejlődött az eredeti technika. Közös bennük, hogy egy – általában szelektív – mérőcsúcsot egy előre meghatározott ponthalmaz minden pontjára pozícionálunk, és lokális mérést végzünk. 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 [4]. Egy elektród diffúziós rétegében pásztázott egy má-

sik, mikrométerű elektróddal. A mozgathoz egy mikromanipulátort használt. Ezzel mintegy három évvel előzte meg Allen J. Bardot és csoportját, aki kiforrott technikává fejlesztette a PEKM-et [5]. A módszer eredetileg amperometriás detektálásra lett kifejlesztve. A potenciometriás változata azonban nem sokkal később jelent meg, Benjamin Horrocks és Nagy Géza munkájának köszönhetően [6].

4.1.2. Működése

A többi pásztázó technikához hasonlóan a PEKM alapja is a raszteres 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. Amperometria esetén a mérőelektrodot mozgatjuk, a segédelektrod és a referenciaelektrod egy meghatározott helyen áll, általában a cella szélén, távol a méréstől. Potenciometriás üzemmódban ionszelektív mikroelektrodot használunk, és ennek potenciálját mérjük a referenciaelektrodéhoz képest. Segítségével egy elektrokémiai, valós térbeli képet kaphatunk arról az ionféleségről, melyre a mikroelektros szelektív. Ezt a változatot használják többek között korróziós tanulmányokban a korrózió következtében kioldódott fémionok térképezésére [7–9]. Munkám során potenciometriás PEKM-et használtam, a következő részben ezért kitérek a potenciometriás méréstechnikára.

4.1.3. Potenciometria

Elektroanalitikai eljárás során a mérőcellában lévő mintába merülő elektrodokat használunk, mely a vizsgálat típusától függően 2-4 lehet. Az elektrodokat funkciójuk szerint különítjük el, lehet indikátorelektrod, referenciaelektrod (vonatkozási elektrod) illetve segédelektrod. Indikátor elektrodoként elsőfajú fémelektrodokat, vagy 1-1 ionra szelektív elektrodokat használhatunk, melyek lehetnek ionszelektív-, gáz-, redoxi- vagy enzimelektrodok. Referenciaelektrodnak másodfajú elektrodokat 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 elektrodok 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 elektrod-potenciál és az elektrod aktív komponens közötti összefüggést a Nernst-egyenlet adja meg:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (4.1)$$

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 elektródaktív komponens aktivitása.

Az aktivitás (a) és a koncentráció kapcsolatát az $a=fc$ 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 így módon végzett kalibrációval kapunk analitikai információt. A gyakorlatban a fent említett Nernst-egyenletet koncentrációra felírva (c) és tizes alapú logaritmus formájában használjuk:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{z} \ln c \quad (4.2)$$

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 referencia-elektroddal 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 mozgékonyasága körülbelül megegyezik. [16]

A táblázatban látható, hogy a kálium-, klorid- és a nitrátion mozgékonyasága 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 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:

$$E = E_i - E_v + E_d \quad (4.3)$$

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 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. Redoxielektrodok:

Működése elektroncsere-egyensúlyon alapul. Redoxi rendszerekben az inert fémek (pl.:Pt, Au) vagy grafitелеktrodok 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:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} * \frac{[ox.]}{[red.]} \quad (4.4)$$

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 Hg/Hg₂Cl₂, 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.

$$E = E_0 + 0,059 \times \lg[Ag^+] \quad (4.5)$$

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

$$K = [Ag] * [Cl] \quad (4.6)$$

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.

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{K}{[Cl^-]} = E_0 + 0,059 \lg K - 0,059 \lg [Cl] \quad (4.7)$$

$$E = E_0 - 0,059 [Cl^-] \quad (4.8)$$

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.

4.2. 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.

4.2.1. 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 megfigyelhetőek 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 [10] 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.

4.2.2. Kémiai oszcilláció

A 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 [11] felfedezte az elemek égetésekor történő tömegnövekedés vizsgálata során a foszfor oxidációjakor fellépő halvány luminesszencia 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 H_2 fejlődést tapasztalt króm sósavban való oldásakor.

1943-ban Frank-Kamenyckij termokémiai oszcillációkat tanulmányozott [11], ezek legismertebb példája a hideglángok jelensége, ami egy alkán alacsony hőmérsékleten történő tökéletlen égésekor szabályos időközönként megjelenő halványkék láng jelenik meg a reakcióterben. 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.

4.2.3. A bromát-oszcillátor

Ugyan az első homogén fázisú oszcilláló jelenséget – jodátion katalizált hidrogénperoxid bomlásakor megfigyelhető oszcillációt – Bray tette 1921-ben [12], a leghíresebbet Belouszov írta le 1955-ben [13]. 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 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 modellt [2], amit a nevük után Field-Kőrös-Noyes (FKN) modellnek 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

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

A teljes mechanizmus mindeddig tisztázatlan, még mindig kutatások tárgya. Az FKN mechanizmus egyszerűsítésével nyerhető az úgynevezett Oregonátor modell [15], amely az oszcilláló reakció kinetikai egyenleteit írja le:

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

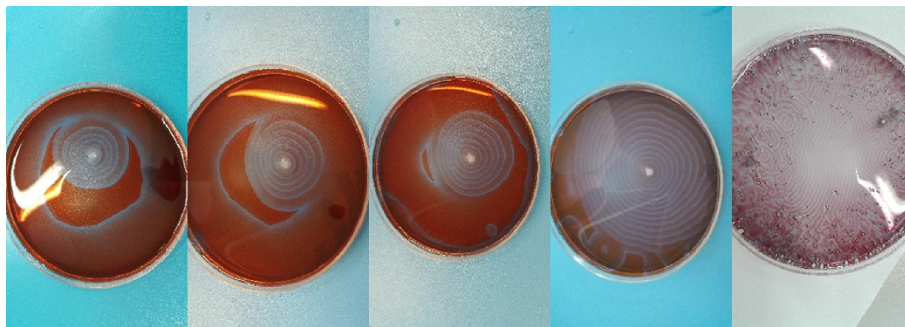
A három sebességi állandó értékei ($k_1 = 77,27$; $k_2 = 8,375 \cdot 10^{-6}$; $k_3 = 0,161$), valamint az önkényes normált kiindulási koncentrációk ($[\text{HBrO}_2] = 4$; $[\text{Br}^-] = 1,3314$; $[\text{Ce}^{4+}] = 2,85235$) mellett a megoldás periodikus. A $t = 3029$ (dimenziómentes idő) hosszúságú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

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.



4.1. ábra. BZ reakció Petri-csészében

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

5. 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.

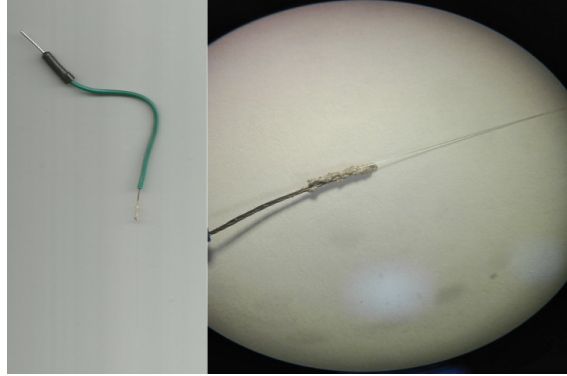
5.1. Elektródok

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

5.1.1. Antimon mikroelektród

Az antimon mikroelektródok készítése. Egy antimonporral (Szkarabeusz ...) töltött boroszilikát üvegapillárist (név, város, ország) gázégőn felhevítettem izzásig, majd vékony üvegapillárist készítettem, úgy, hogy az üvegapilláris 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 darabokkal dolgoztam tovább. 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.

Az antimon mikroelektród karakterizálása Az elkészített antimon mikroelektródot a megszokott módszer szerint kalibráltam. A kalibrálást általam készített hét pufferoldat segítségével végeztem, amik körülbelül 1 pH egységre álltak egymástól:



5.1. ábra. Antimon mikroelektrod szkennelt és mikroszkópikus képe.

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.

A cella ellenállását feszültségosztó módszerrel határoztam meg. A mérési elrendezést a ?? ábra mutatja. ...

$$R_M = R_{in} \quad (5.1)$$

$$V = \frac{E}{2} = \frac{R_{in}}{R_M + R_{in}} * E \quad (5.2)$$

$$R_M = R_{in} \left(\frac{E}{V} - 1 \right) \quad (5.3)$$

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:

$$R = \rho * \frac{l}{A} \quad (5.4)$$

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:

$$A = \rho * \frac{l}{R} \quad (5.5)$$

A ρ értéke antimon esetében 417 nΩm táblázat..

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

$$A = \Pi \times r^2 \quad (5.6)$$

táblázat..

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

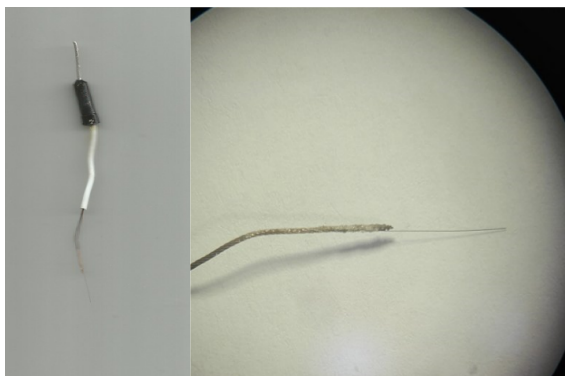
5.1.2. Szénszál mikroelektrod

Amepox 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 elektrodokat (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 mérendő oldat kapillárisba jutását.

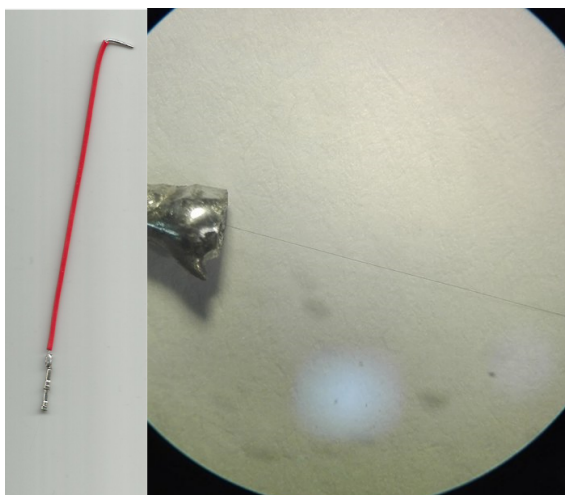
Válaszidő meghatározása Az oszcilláló reakciók tanulmányozása előtt a mérőműszer (potenciosztát) válaszidejét vizsgáltam, annak alkalmasságának bizonyítása végett.

5.1.3. Platina mikroelektrod

Gyárilag előállított 25 μm átmérőjű platina szál (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



5.2. ábra. 33 mikrométeres szén mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

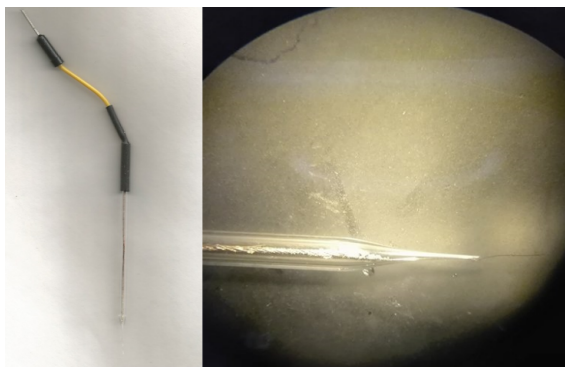


5.3. ábra. 7 mikrométeres szén mikroelektród szkennelt és mikroszkópikus képe.

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.

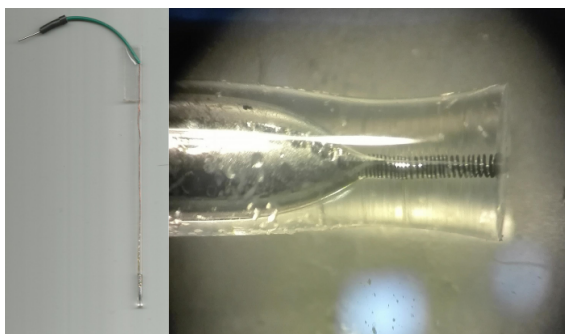
5.1.4. Volfrám mikroelektród

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



5.4. ábra. Platina mikroelektrod szkennelt és mikroszkópikus képe.

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 kapcsoltam az elektromos elvezetést a volfrám szálhoz. Az elektród így félkész állapotban van, ugyanis az elején bezárt kapillárisban lévő volfrám szál még nem érintkezik a vizsgálendő oldattal, ezért a fémet borító felesleges üveg lecsiszolásával tudtam a vizsgálendő 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.



5.5. ábra. Volfrám mikroelektrod szkennelt és mikroszkópikus képe.

5.2. 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 alkalmaz-

5.1. 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 |

tam, mintavételezési frekvenciaként 10 Hz-et állítottam be. A mérési adatokat számítógép rögzítette, ami a mérőcellához volt kapcsolva.

5.2.1. Makroelektrodokkal

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

táblázat..

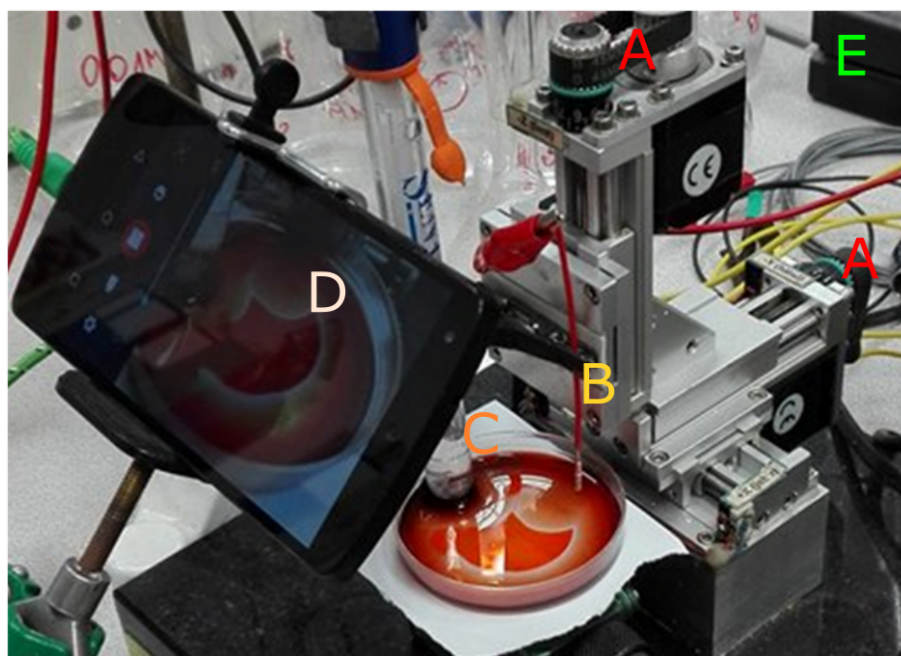
Ezek a mennyiségek bemérését meghatározott sorrendben végeztem a következőképpen: Először a kétszer ioncserélt vizet mértem be, majd a malonsavat, kálium-bromátot, kénsavat és végezetül a mangán-szulfátot. A reakció a mangán-szulfát hozzáadása után indult. A reakcióelegyet mágneses keverővel kevertem. 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.

5.2.2. 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]

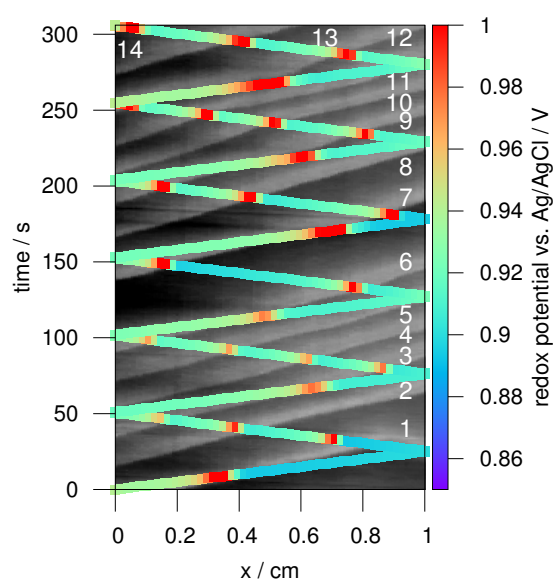
5.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása



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

6. fejezet

Eredmények



6.1. 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.

7. fejezet

Összefoglalás és következtetések

Irodalomjegyzék

- [1] 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.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, „Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [3] G. Binnig, „Atomic Force Microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution,” Feb. 9 1988. US Patent 4,724,318.
- [4] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, and S. Winkquist, „Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe,” *Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 844–848, 1986.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] S. Lamaka, O. Karavai, A. Bastos, M. Zheludkevich, and M. Ferreira, „Monitoring local spatial distribution of Mg^{2+} , pH and ionic currents,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 2, pp. 259–262, 2008.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] E. N. Harvey, *A history of luminescence from the earliest times until 1900*, vol. 44. American Philosophical Society, 1957.