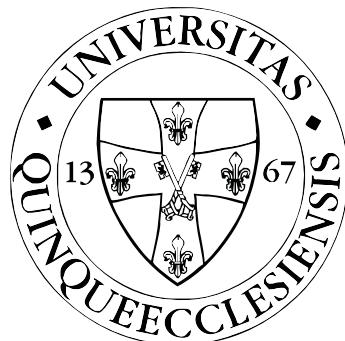


A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció pásztázó elektrokémiai mikroszkópos térképezése

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 1.

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 | 7 |
| 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 | 12 |
| 3.2.4. A BZ reakció a biológiai mintázatképződés modellje | 14 |
| 4. Módszerek | 16 |
| 4.1. Elektródok | 16 |
| 4.1.1. Antimon mikroelektród | 16 |
| Az antimon mikroelektródok készítése | 16 |
| Az antimon mikroelektród karakterizálása | 16 |
| 4.1.2. Szénszál mikroelektród | 18 |
| Válaszgyorsaság vizsgálata | 19 |
| 4.1.3. Platina mikroelektród | 19 |
| 4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása | 21 |
| 4.2.1. Makroelektródokkal | 21 |
| 4.2.2. Mikroelektródokkal | 22 |
| 4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása | 22 |
| 5. Eredmények | 24 |
| 5.1. Elektródok jellemzése | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2. Kevert BZ makroelektróddal | 25 |
| 5.3. Kevert BZ mikroelektródokkal | 25 |
| 5.4. Keveretlen BZ mikroelektródokkal | 25 |
| 5.5. Pontszerű mérés keveretlen BZ | 26 |
| 5.6. PEKM | 26 |
| 6. Összefoglalás és következtetések | 34 |

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kiss Andrásnak, aki szakértelemével, hasznos tanácsaival, önzetlen támogatásával hozzájárult a munkához. Köszönnettel 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

Célkítűzés

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 tűztem 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 helykoordinátkkal 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-

sik, mikroméretű elektróddal. A mozgatáshoz egy mikromanipulátort használt. Ezzel mintegy három évvel előzte meg Allen J. Bardot és csoportját, aki kiforrott technikává 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. Amperometria esetén a mérőelektródot mozgatjuk, a segédelektród és a referenciaelektród egy meghatározott helyen áll, általában a cella szélén, távol a méréstől. Potenciometriás üzemmódban ionszelektív mikroelektródot használunk, és ennek potenciálját mérjük a referenciaelektródéhez képest. Segítségével egy elektrokémiai, valós térbeli képet kaphatunk arról az ionféleségről, melyre a mikroelektrós szelektív. Ezt a változatot használják többek között korroziós tanulmányokban a korrozió következtében kioldódott fémionok 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 elektród) illetve segédelektród. Indikátor elektródként elsőfajú fémelektródokat, vagy 1-1 ionra szelektív elektródokat használhatunk, melyek lehetnek ionszelektív-, gáz-, redoxi- vagy enzimelektródok. Referenciaelektrónak 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 félcél köztött mérjük a potenciálkülönbséget, miközben áram nem folyik át a cellán. Az elektród-potenciál 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 $a=fc$ 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 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 referenciaelektrod elválasztásával tudjuk elérni. A két elektród kapcsolódását sóhíd használatával valósítjuk meg egy folyadék-folyadék határfelület jön létre, ami szinte potenciálküllönbséget eredményez, ezt diffúziós potenciálnak nevezzük. Ez a diffúziós potenciál a mérések során mindenkor fennáll, ugyanis nem tudjuk teljes mértékben megszűntetni. Ennek kiküszöbölésére a két félfelcellát 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 diffúzióknak az előjele ellentétes lesz, általában kiegyenlíti egymást. A potenciometriás mérések nél 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 megha-

tározandó 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 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 $0,059/n\text{ V}$ ($59/n\text{ mV}$) potenciálváltozást eredményez, az egyenletben n a elektronok száma amelyek az elektróbreakcióban 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 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.

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 vizsgalandó 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:

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

A munkám során a redoxielektród platina és szénszálelektród formájában került alkalmazásra. táblázat..

2. Elsőfajú fémelektródok:

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 aktivitása határozza meg. Elsőfajú elektróddal fémionkoncentráció és fémionaktivitás mérhető. Az elektród nem készíthető olyan fémekből, amik oldatban passziválódnak (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 gyarlatban 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 eziüst-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, meglemlíthatjuk 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 meglemlíthatjuk 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 tömegnövekedés 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 H₂ 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 történő tökéletlen égésekor 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 vasszöget 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 összerändul, majd ezt az összerändulást periodikusan folytatja.

3.2.3. A bromát-oszcillátor

Ugyan az első homogén fázisú oszcillálló jelenséget – jodátióval katalizált hidrogénperoxid bomlásakor megfigyelhető oszcillációt – Bray tette 1921-ben [21], a leghíresebbet Belouszov írta le 1955-ben [22]. Felfedezte, hogy citromsav kénsavas közegben és Ce(IV)/Ce(III) ionokkal katalizált bromáatos 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 [23] 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 katali-

zátorként, 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 [1], 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. $Z \rightarrow \frac{1}{2} Y$

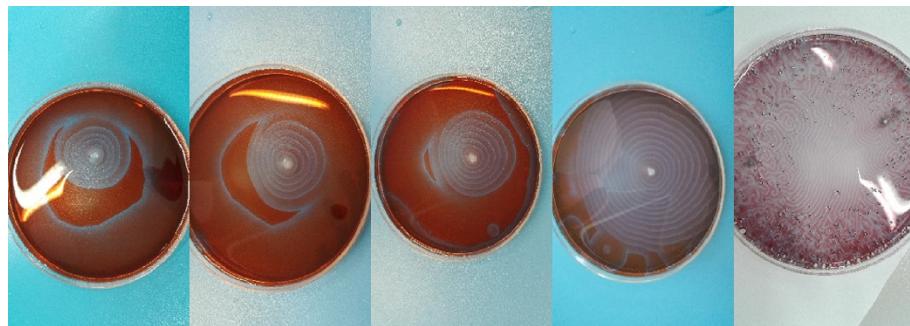
ahol $A, B = BrO_3^-$, $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, $Z = Ce^{4+}$ szerepét tölti be. A teljes mechanizmus mindeddig tisztázatlan, még mindig kutatások tárgya. Az FKN mechanizmus egyszerűsítésével nyerhető az úgynevezett Oregonátor modell [24], amely az oszcilláló reakció kinetikai egyenleteit írja le:

$$\begin{aligned} d[HBrO_2]/dt &= k_1 * ([Br^-] + [HBrO_2] (1 - k_2[HBrO_2] - [Br^-])) \\ d[Br^-]/dt &= ([Ce^{4+}] - (1 + [HBrO_2]) [Br^-]) / k_1 \\ d[Ce^{4+}]/dt &= k_3 ([HBrO_2] - [Ce^{4+}]) \end{aligned}$$

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



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

oszcilláció előbbiekbén 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. 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 téren szerkezetek esetében álló-hullámok jelenhetnek meg, ilyen például a Turing struktúra, ami labirintus formájú sávok, vagy szabályos pontok térbeli mintázata.

Meg szeretném említeni, hogy a homogén fazisú 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. Kőrös 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 3.2 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.



3.2. 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.

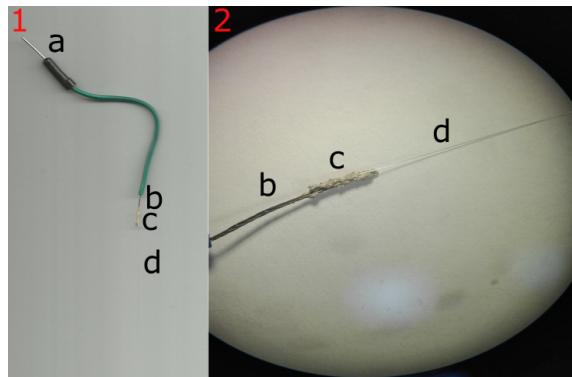
4.1. Elektródok

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. Antimon mikroelektród

Az antimon mikroelektródok készítése. Egy antimonporral (Szkarabeusz, Pécs, Magyarország) töltött boroszilikát üvegkapillárist (World Precision Instruments, Inc. Sarasota, Florida 34240 USA) gázegőn 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 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 száritószekrénybe (100 °C) helyeztem a kétkomponensű ragasztó megkötéséig, ami kb. 1 órát vett igénybe.

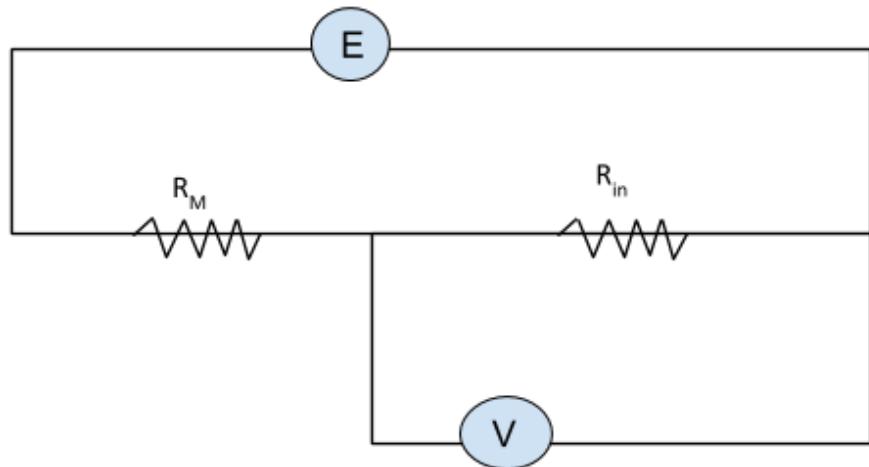
Az antimon mikroelektród karakterizálása Az elkészített antimon mikroelektródot a megsokott módszer szerint kalibráltam. A kalibrálást általam készített hét



4.1. ábra. Az 1-es képen az antimón mikroelektród látható, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) szigetelő műanyagától megfosztott rézhuzal, (c) elektromos vezető kétkomponensű ragasztó, (d) antimonnal töltött boroszilikát üvegkapilláris, alapelektród. A 2-es képen az alapelektród mikroszkópikus képe látható.

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 üvegelektróddal ellenőriztem.

A cella összeállítása során a mérőelektród a saját készítésű fém mikroelektród, míg referencia elektródként a pH-méréshez használatos kombinált üvegelektród referencia elektródját használtam. A cella ellenállását feszültségosztó módszerrel határozta meg. A mérési elrendezést a 4.2. ábra mutatja.



4.2. ábra. Feszültségosztó módszer

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

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

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

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 mikroelektród és az alkalmazott referencia-elektród) ellenállása. Az antimon mikroelektród ellenállását kéziműszer segítségével hajtottam végre. Az antimon-elektródot higanyba mártottam. Eleinte „végtelen ellenállást” mértem, majd az elektródból 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 elektród esetén) nedvesíti a higanyt.

Az ellenállás mérés alapján meghatározható az elektród 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 $417 \text{ n}\Omega\text{m}$

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

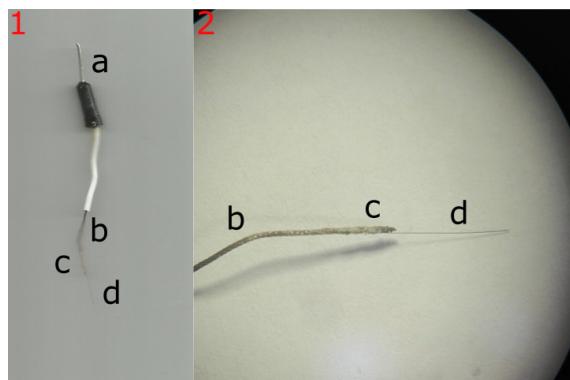
$$A = \Pi * r^2 \quad (4.6)$$

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

4.1.2. Szénszál mikroelektród

Amepox A és B komponensét 1:1 arányban összekevertem, majd egy gyárilag előállított $33 \mu\text{m}$ átmérőjű szénszál (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 megtagadja a mérőoldat kapillárisba jutását.



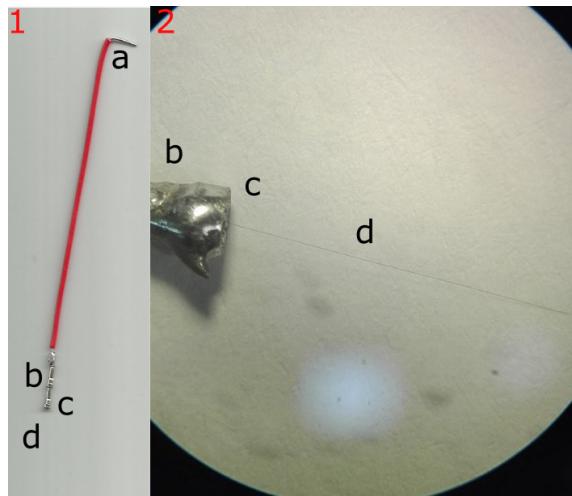
4.3. ábra. (1) Az elektród fotója, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) szigetelő műanyagától megfosztott rézhuzal, (c) elektromos vezető epoxi, (d) 33 μm átmérőjű szénszál. (2) Az alapelektród mikroszkópikus képe.

7 μm -es szén-mikroelektród készítése: Egy elektronikai tűfejléc ”nőstényébe” (female pin header, Helyi elektronikai boltban vásárolt) egy 7 μm -es szénszálat (Toray Torayca T700S 24K, 19002 50th Avenue East, Tacoma, WA 98446) beleforrasztottam forrasztón segítségével úgy, hogy a szénszál kb. 1cm hosszan lógjon ki. A fejléc másik felében egy gyárilag beleforrasztott 1mm átmérőjű rézdrót van, amely az elektromos kontaktust biztosítja.

Válaszgyorsaság vizsgálata 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 beállított 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.

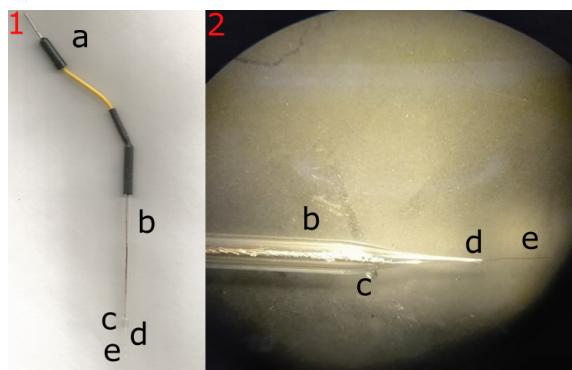
4.1.3. Platina mikroelektród

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



4.4. 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.

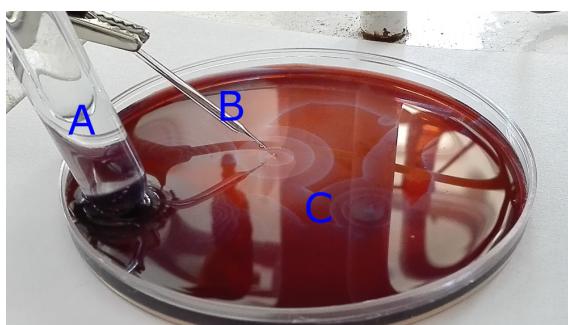
szigetelő műanyagától megfosztott elektromos elvezetés réz szálához, amit jól bevált módon kb. 1 órára szárítószekrénybe (100 °C) helyeztem a kétkomponensű ragasztó megkötéséig. A megszáradt alapelektródot egy előre kihúzott végű kapillárisba helyeztem, úgy, hogy a platina szál kb. 3-5 mm-re lógjon ki 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.



4.5. 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 "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), méréstartománnyal 1V-ot alkalmaztam, mintavételezési frekvenciaként 10 Hz-et állítottam be. A mérési adatokat számítógép rögzítette, ami a mérőcellához volt kapcsolva.



4.6. ábra. A mérési elrendezés. (A) Az Ag/AgCl referencia elektród, (B) a mérőelektród, (C) Belouszov-Zsabotyinszkij reakció Petri-csészében.

4.2.1. Makroelektródokkal

1. Vizsgálataim során két különböző oszcilláló reakciót tanulmányoztam az általam készített, az előbbiekben említett elektródokkal. Először a következő oszillátor összetételt vizsgáltam [4.1](#).

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 követőképpen: Először a kétszer ioncserélt vizet mértem be, majd a malonsavat, kálium-bromátot (Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest, Magyarország), kén-savat és végezetül a mangán-szulfátot. A reakció a mangán-szulfát hozzáadása után indult. A reakcióegyet mágneses keverővel kevertem. Ennek a reakciójnak a tanulmázásából messzemenő következtetéseket nem lehet levonni, csak a Field, Noyes és Körös által publikált eredmények reprodukálása [\[1\]](#) volt a cél, amint azt már a [3.2.3](#) című fejezetben említettem.

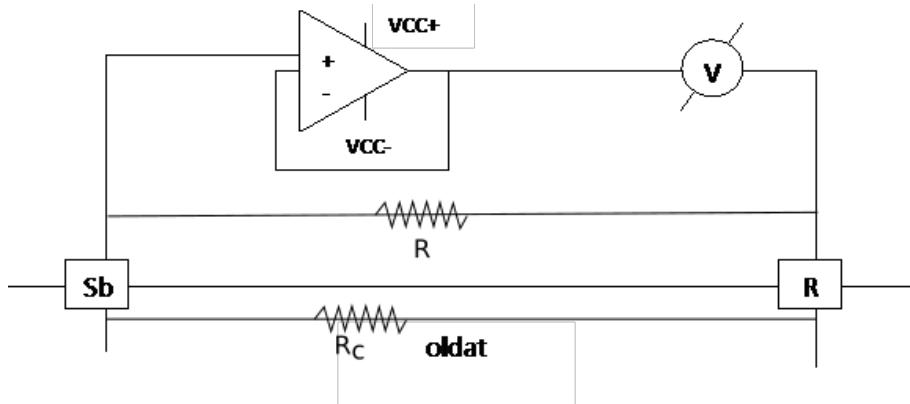
2. A kevertetett reakció esetén spektrofotometriásan meghatároztam a piros illetve a kék szín abszorbciós maximumt.

4.2.2. Mikroelektródokkal

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

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

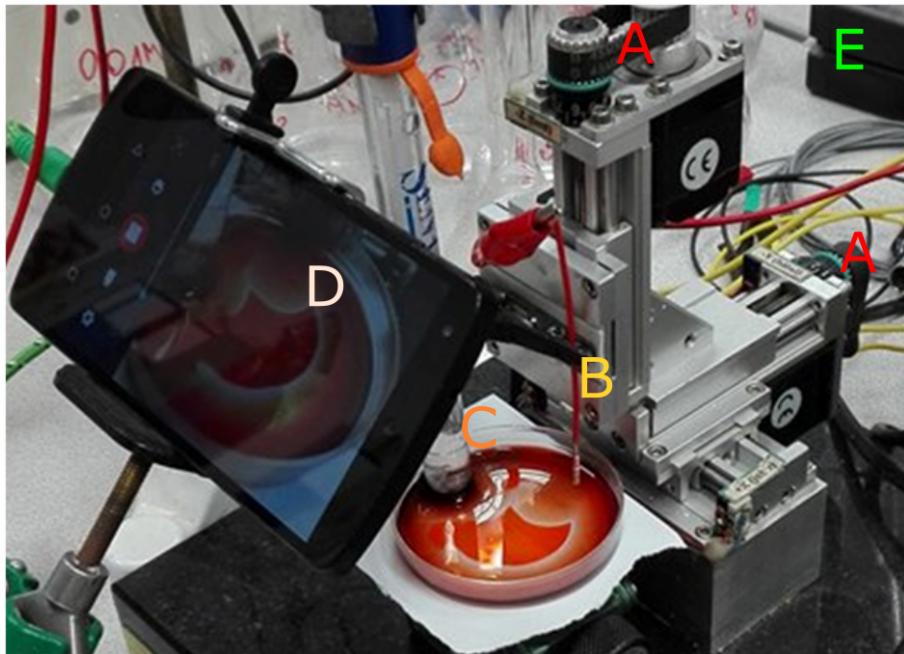
Az antimón mikroelektród esetében erősítőt kellett beépíteni az áramkörbe, a terhelési hiba kiküszöbölése végett. A műveleti erősítővel az áramkör kapcsolási rajza az 4.7 ábrán látható. Az antimón jelének felerősítése egy TL082-műveleti erősítővel valósult meg a gyakorlatban.



4.7. ábra. Feszültségosztó módszer

4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása

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



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

hegyénél lévő 1 pixel × 1 pixel-es képkockát a teljes mérés során kivettem. A kivett képkockák száma megegyezik a videó hosszával másodpercben véve.

$$\text{Képkockák száma} = \text{Videó hossza(s)} * \text{Képkocka/másodperc (fps)} \quad (4.7)$$

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.

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.

5.1. Elektródok jellemzése

Fontos minden mérésnél karakterizálni az elektródokat. A 5.1 ábrán a cella ellenállása látható, amit a mérő- és indikátor-elektród együttesen ad. A módszer a 4.1.1 pontban leírtak alapján végeztem el, valamint a (4.3) egyenlet segítségével jutottam az értékekhez.

A 5.2 ábrán az antimon mikroelektródok ellenállása látható, amit a 4.1.1 pontban leírt módszer szerint hajtottam végre.

A 5.3 ábrán az antimon mikroelektródok számolás útján meghatározott felülete és átmérője. A felületeket a (4.5), az átmérőket az (4.6) egyenletek segítségével határoztam meg. Ezek az értékek meghatározása során feltételeztem, hogy az antimon elektród kör keresztmetszetű, és az elektród folytonos illetve egyenlő vastagságú.

A 5.1 ábrán látható, hogy a mérőműszer reprezentálja a "gyors" potenciál változásokat, ezzel bizonyítom, hogy vizsgálható a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció.

A 5.2 képen az antimon mikroelektród pH függése látható amit a 4.1.1 pontban leírtak szerint hajtottam végre. Látható, hogy a Nernst-i (59 mV/pH) viselkedéstől

5.1. táblázat. A cella ellenállása.

| Elektród sorszáma | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|--|------|------|------|-------|----|
| A cella ellenállása ($\text{M}\Omega$) | 4,47 | 6,97 | 22,5 | 30,18 | 12 |

5.2. táblázat. Az antimon mikroelektródok ellenállása.

| | | | |
|---|-------|-------|--------|
| Elektród sorszáma | 1. | 2. | 3. |
| Elektród ellenállása (Ω) | 23,84 | 61,42 | 111,53 |

5.3. táblázat. Az antimon mikroelektródok felülete valamint átmérője.

| | | | |
|---|------|-----|-----|
| Elektródok sorszáma | 1. | 2. | 3. |
| Elektródok felülete (μm^2) | 700 | 272 | 150 |
| Elektródok átmérője(μm) | 14,9 | 9,2 | 6,9 |

kismértékben eltér a saját készítésű elektródok (46,76 mV/pH), és az irodalmi 2-8 közötti pH tartományban [13] fennálló egyenes arányosság esetében 3-10 közötti tartomány esetén is megfigyelhető.

5.2. Kevert BZ makroelektróddal

A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció tanulmányozását a gyárilag előállított makroméretű elektródokkal kezdtem a mérés begyakorolása valamint Kőrös Endre eredményeinek [1] reprodukálása végett. A 5.3 ábrán látható, hogy a 2 című bekezdés 1. pontjában megemlített Field, Noyes és Kőrös eredményeit [1] sikeresen reproduktáltam. Továbbá látható a kevertetett oszcilláló reakció esetén a periódusidő az időfüggvényében közel lineárisan csökken.

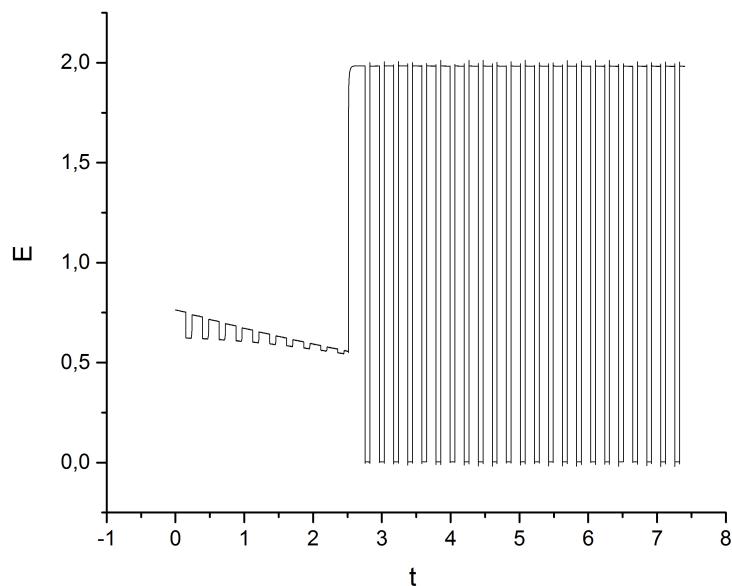
5.3. Kevert BZ mikroelektródokkal

A makroelektródok technika elsajátítása valamint megvalósítása után potenciometriás mikroelektródok készítése és jellemzése következett, amit a 5.1 pontban megemlítettem. Az így elkészített és karakterizált elektródokkal vizsgáltam a Belouszov-Zsabotyinszkij reakciót kevertetve.

Az 5.4 ábrán a 2 című fejezet 3. pontjának megismétlése látható, azaz Nagy-Ungvárai és Hess munkáját sikerült reprodukálnom és az általam készített mikroelektródok alkalmazhatóságát bizonyítanom.

5.4. Keveretlen BZ mikroelektródokkal

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



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

Az 5.7 és az 5.8 ábra magyarázatot ad a 4.2.2 című bekezdésben bemutatott műveleti erősítő alkalmazásának miértjéről, ugyanis látható, hogy az erősítővel végzett mérés során 5.8 a mért potenciálok lényegesen nagyobbak, mint az erősítő nélküli vizsgálat esetében 5.7, továbbra elkerüljük az úgynevezett terhelési hibát (loading error) a műveleti erősítő alkalmazásával.

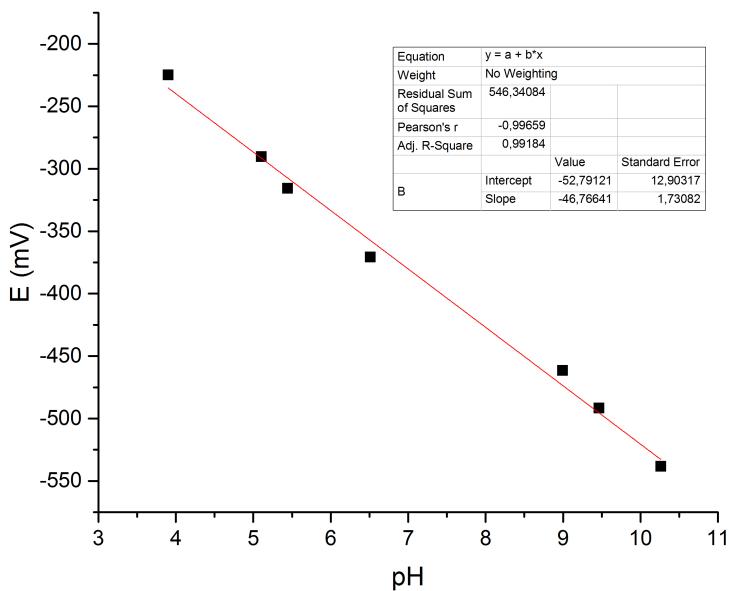
5.5. Pontszerű mérés keveretlen BZ

A keveretlen reakció elektrokémiai tanulmányozását optikai módszer felhasználásával tovább bővítettem. Az előző pontban végzett vizsgálatok alapján és a kézőbbiekben előkerülő miniatúrizálás érdekében szén mikroelektródokkal folyattam a vizsgálatokat. Az elektrokémiai jelet optikai képpel kombináltam, ennek eredményét mutatom be ezen a pontban.

A 5.9 ábrán látható az optikai képhez az elektródpotenciált rendelve. A képen a kék szín az oxidált, a piros szín a redukált formához rendelhető.

5.6. PEKM

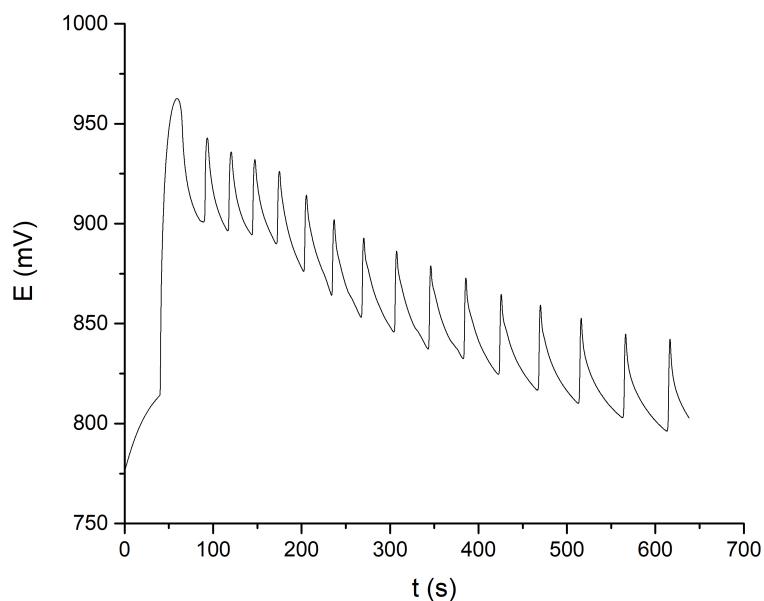
Az elektrokémiai és optikai módszert tovább gondolva kezdtem meg a PEKM alkalmazását, amely alapján elektrokémiai és optikai tér idő képet kaptam, ezeknek



5.2. ábra. Antimon mikroelektród pH függése.

a képeknek 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 μm 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 reakcióegyben), ami a "nagy" átmérőből fakad. Ennek kiküszöbölésére egy 7 μm átmérőjű szén-mikroelektrót alkalmaztam, amely során nem lép fel konvekció. Szemmel láthatóan kikiúszóbólésre került az elektród által okozott konvekció, ugyanis a hullámok a reakciótér faláig zavaratlan formában haladtak tovább. Ez a vizsgálat látható a 5.10 ábrán.

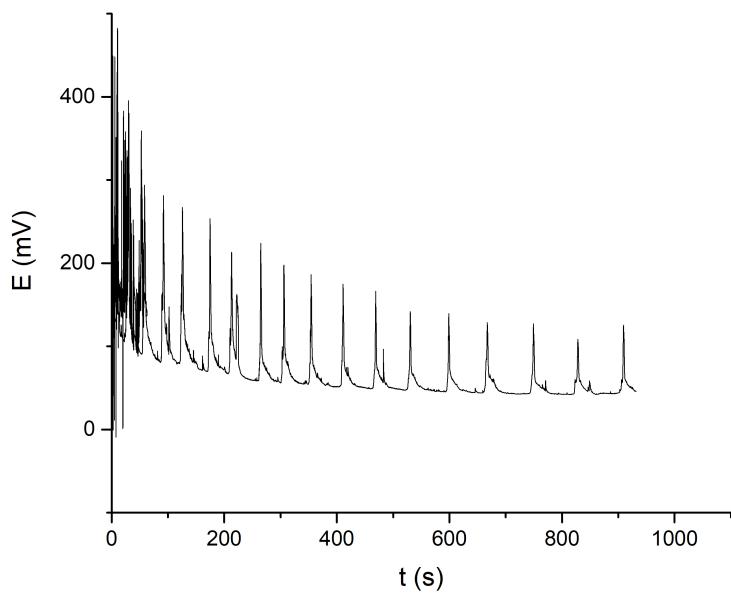
A 5.11 ábráról, valamint a készülék által rögzített koordináta, idő, potenciál adatokból meghatározhatjuk azon hullámok sebességét, melyeken a pásztázás során többször is adatot gyűjtöttünk. Ezeket az adatokat 5.4 táblázatban foglaltam össze, és számítottam ki a hullámok terjedési sebességét.



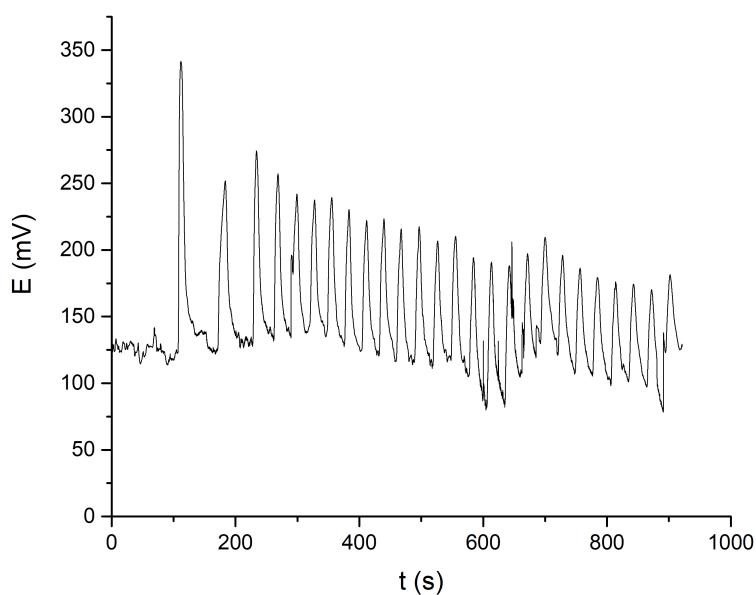
5.3. ábra. Kevert BZ-reakció vizsgálata makroméretű platina elektróddal.

5.4. táblázat. PEKM pásztázás eredményei

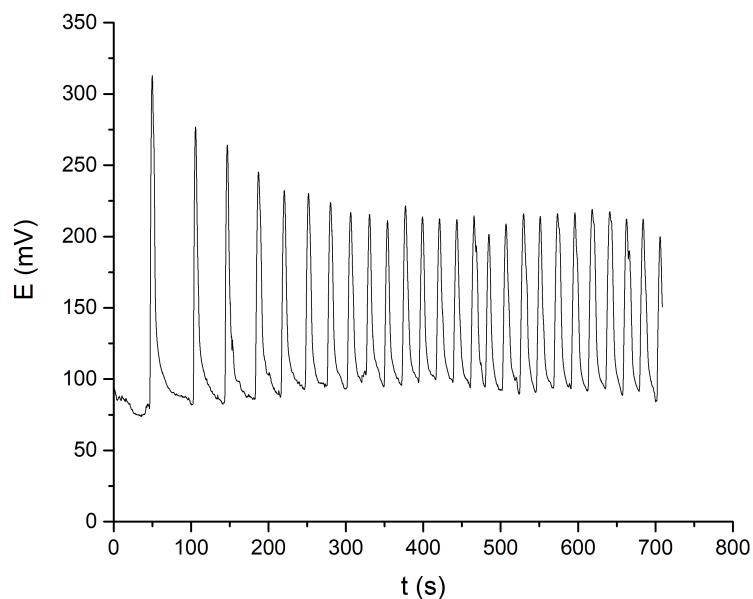
| Hullám sorszáma | t (s) | E (mV) | x (mm) | v ($\mu\text{m}/\text{s}$) |
|-----------------|---------|----------|----------|--------------------------------|
| 2 | 17 | 978 | 6,4 | 169,23 |
| | 30 | 977 | 8,6 | |
| 5 | 49 | 968 | 1 | 191,3 |
| | 64 | 975 | 4,8 | |
| | 83,5 | 1027 | 7,6 | |



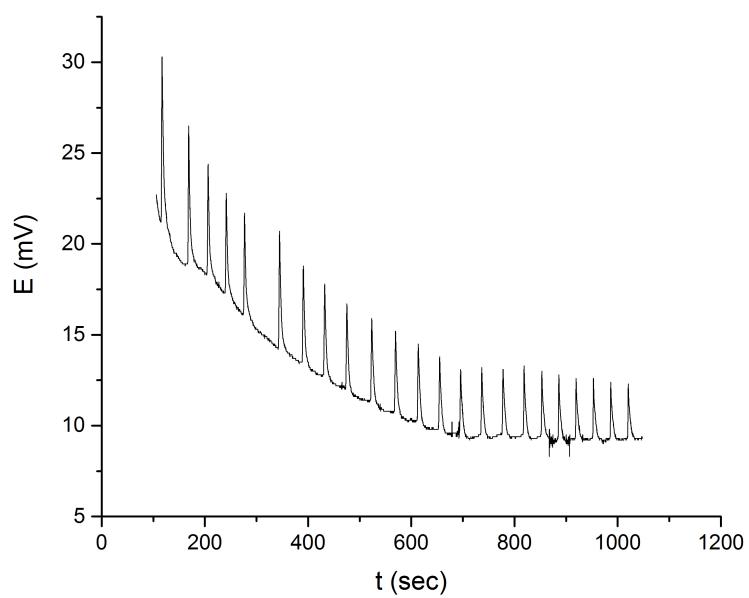
5.4. ábra. Kevert BZ-reakció vizsgálata platina mikroelektróddal.



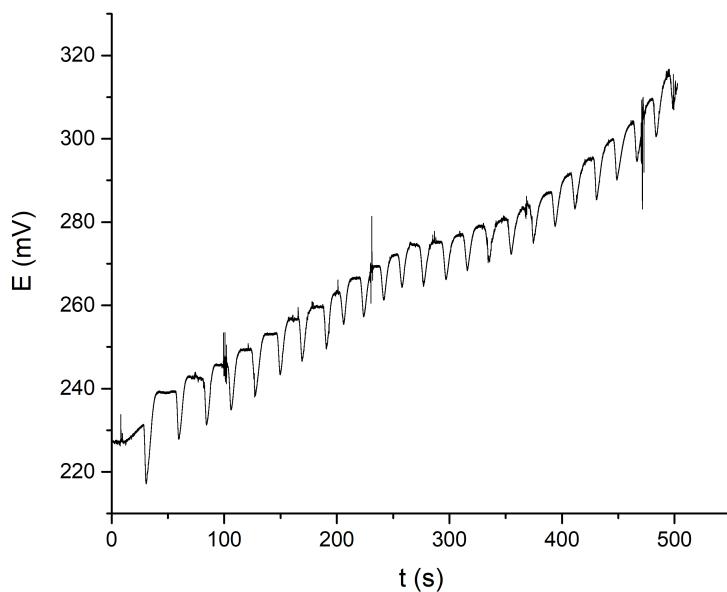
5.5. ábra. Redoxpotenciál vizsgálata keveretlen BZ-reakcióban, platina mikroelektróddal.



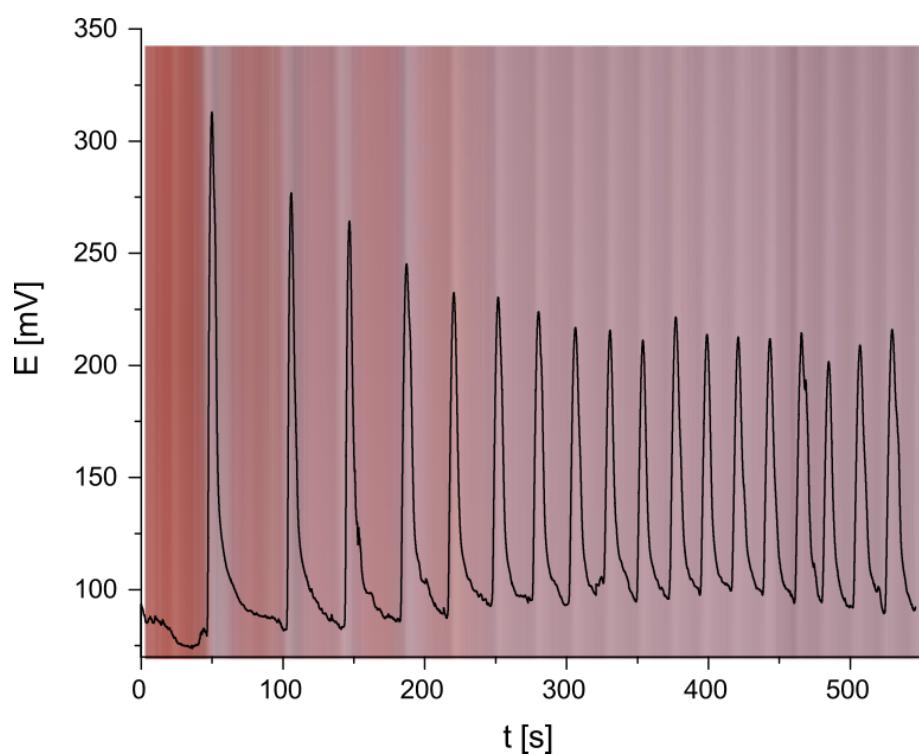
5.6. ábra. Redoxpotenciál tanulmányozása keveretlen BZ-reakcióban 33 μm -es szén mikroelektróddal.



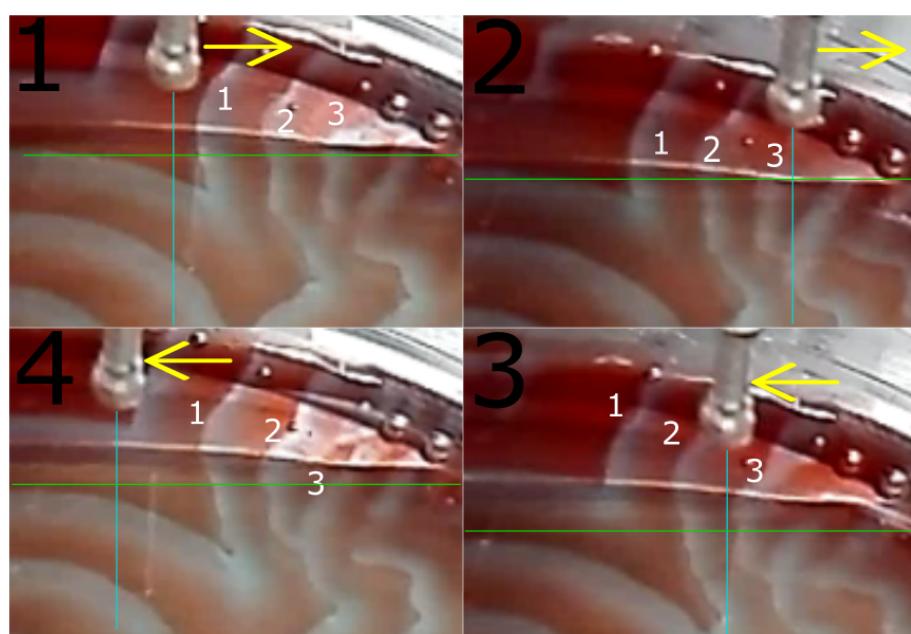
5.7. ábra. Keveretlen BZ-reakció vizsgálata antimon mikroelektróddal erősítő nélkül.



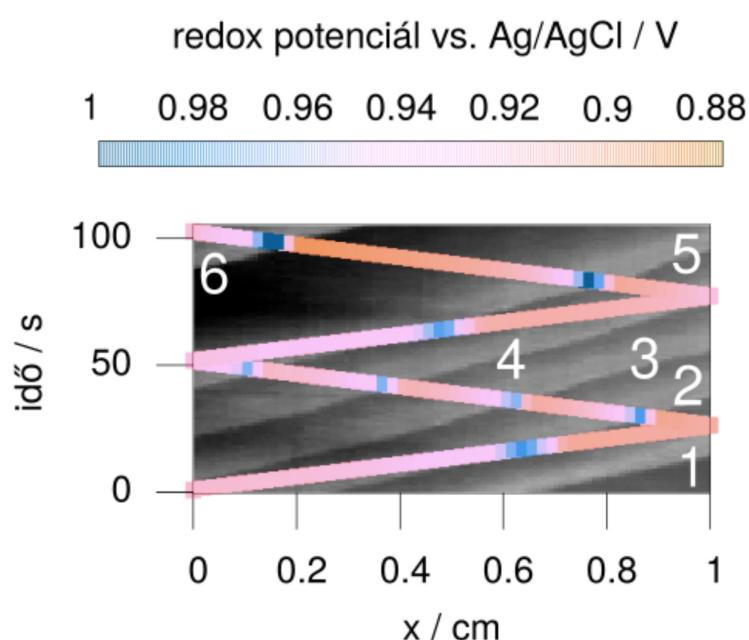
5.8. ábra. Keveretlen BZ-reakció vizsgálata antimon mikroelektróddal áramkörbe épített műveleti erősítővel.



5.9. ábra. Elektrokémiai kép egy pontban.



5.10. 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 keresztezésével található az elektródttest vége, ami 1μ -re merült a vizsgálandó BZ-reakcióelegybe. Szemmel látható, hogy az elektródttest nem okozott konvekcionális hatást a pásztázás során.



5.11. 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 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. Koros, „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.