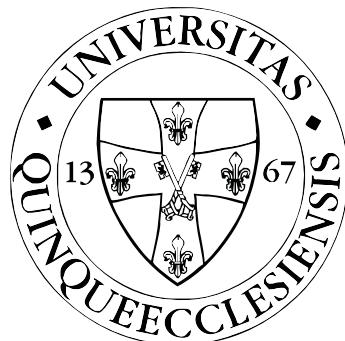


A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció pásztázó elektrokémiai mikroszkópos térképezése

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 9.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Célkitűzés	4
3. Irodalom	5
3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia	5
3.1.1. Története	5
3.1.2. Működése	6
3.1.3. Potenciometria	6
3.2. A Belousov-Zsabotyinszkij oszcilláló reakció	9
3.2.1. Oszcilláló jelenségek	9
3.2.2. Kémiai oszcilláció	10
3.2.3. A bromát-oszcillátor	11
3.2.4. A BZ-reakció a biológiai mintázatképződés modellje	13
4. Módszerek	15
4.1. Elektródok	15
4.1.1. Szénszál mikroelektród	15
4.1.2. Platina mikroelektród	17
4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása	17
4.2.1. Makroelektródokkal	18
4.2.2. Mikroelektródokkal	18
4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása	19
4.3. Optikai tér-idő kép szerkesztése	20
5. Eredmények	22
5.1. Platina elektród	22
5.2. Szénszál elektród	23
5.2.1. Mérés egy pontban	23
5.2.2. Elektrokémiai pásztázás az oldatfázis felületén	24

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 mértettem 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 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

Célkitűzés

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. 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.
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 hátterétől szolgáló ismerető anyagot 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.

3.1. Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia

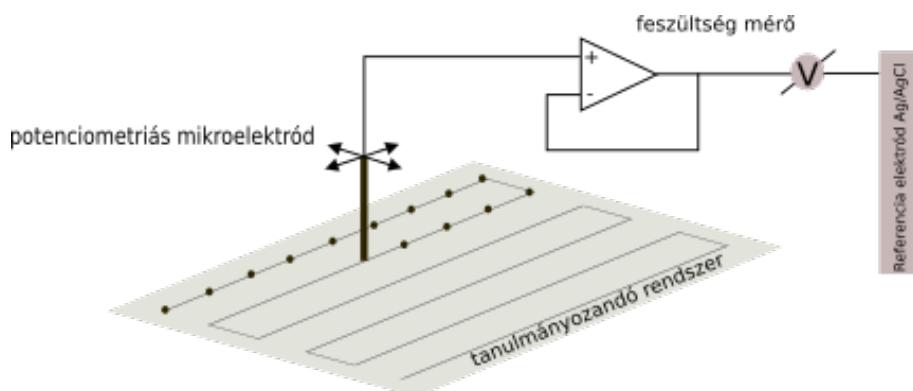
3.1.1. Története

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 módszercsaláddá 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, akik kiforrott technikává fejlesztették a PEKM-et [7]. A módszer eredetileg amperometriás detektálásra lett kifejlesztve. A potenciometriás változata azonban nem sokkal később jelent meg, Benjamin Horrocks és Nagy Géza munkájának köszönhetően [8].

3.1.2. Működése

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



3.1. ábra. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp működésének szemléltetése.

3.1.3. Potenciometria

Az elektroanalitikai módszerek rendkívül szerteágazóak [12–14]. 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 elektród-ként elsőfajú fémelektródokat, vagy 1-1 ionra szelektív elektródokat használhatunk, melyek lehetnek ionszelektív-, gáz-, redoxi- vagy enzimelektródok. Referenciaelektródnak másodfajú elektródokat alkalmazunk a méréseink során, amik egy fémből, a fém sójából és a só anionjának nagy koncentrációjú oldatából készül.

Az elektroanalitikai vizsgálatok közül a leggyakrabban alkalmazott módszer a potenciometria [12]. A potenciometria során az elektrolitoldatba merített elektródok felületén kialakuló potenciál különbséget mérjük. Az elektrokémiai cella (jelen esetben galváncella) egy indikátor- és egy referenciaelektródból áll, e két félcella között mérjük a potenciálkülönbséget, miközben áram nem folyik át a cellán. Az 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 $a=f c$ összefüggés adja meg, ahol f az aktivitási koefficiens. Híg oldatok esetén feltételezzük, hogy $f = 1$, tehát $a = c$. A töményebb oldatok esetén, amikor $f \neq 1$, abban az esetben az aktivitási koefficiens állandó értéken tartásával és ily módon végzett kalibrációval kapunk analitikai információt. A gyakorlatban a fent említett Nernst-egyenletet koncentrációra felírva (c) és tizes alapú logaritmus formájában használjuk:

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

Az elektródpotenciálból tehát az azt létrehozó elektródaktív komponens koncentrációja kiszámítható. Egy elektród felületén kialakuló feszültséget közvetlenül nem lehet mérni, ezért a vizsgálat során a keresendő komponens koncentrációja által generált potenciált mérjük az indikátorelektrónon az állandó pontenciálú referenciaelektród-dal szemben. Ezt az állandó potenciált a referenciaelektrónon úgy tudjuk biztosítani, hogy a belső töltőoldatát állandó értéken tartjuk, ezt a referenciaelektród elválasztásával tudjuk elérni. A két elektród kapcsolódását sóhíd használatával valósítjuk meg. Azonban így egy új folyadék-folyadék határfelület jön létre, ami további potenciálkülönbséget eredményez. Ezt diffúziós potenciálnak nevezzük. A diffúziós potenciál a mérések során mindenkor fennáll, ugyanis nem tudjuk teljes mértékben megszűntetni. Ennek enyhítésére a sóhidat olyan elektrolittal készítik, melynek vizes oldatában az anionok és kationok mozgékonysága körülbelül megegyezik.

A kálium-,klorid- és a nitráttion mozgékonysága nagyjából megegyezik, ezért pél-

dául használhatunk KCl és KNO₃ oldatot. A fent említett oldatok esetén a diffúzió során a kation és az anion közel azonos sebességgel halad, így nem lesz töltésfeldúsulás. Fontos még, hogy a sóhídat képző oldat koncentrációja a vizsgálandó oldat és a referenciaelektród töltőoldatánál nagyobb legyen, ugyanis ilyenkor a sóhíd minden két végén kifelé áramló diffúzió figyelhető meg. A sóhíd két végén fellépő diffúzióinak az előjele ellentétes lesz, általában kiegyenlíti egymást.

A potenciometriás elektródok működésük alapján két csoportba sorolhatók:

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

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

1. Redoxielektródok:

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

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} * \frac{[ox.]}{[red.]} \quad (3.3)$$

A munkám során a redoxielektród platiná és szénszálelektród formájában került alkalmazásra.

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 fémet koncentráció és fémet aktivitás mérhető. Az elektród nem készíthető olyan fémekből, amik oldatban passzíválódnak (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.

$$E = E_0 + 0,059 \times \lg[Ag^+] \quad (3.4)$$

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

$$K = [Ag^+] \times [Cl^-] \quad (3.5)$$

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.

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{K}{Cl^-} = E_0 + 0,059 \lg K - 0,059 \lg [Cl^-] \quad (3.6)$$

$$E = E_0 - 0,059 [Cl^-] \quad (3.7)$$

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

3.2. 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 megfigyel-

hetőek. 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 szinuszcsoportokban 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 [15] szerint maga az univerzum is oszcillál, tágulása a múltban lelassult, majd újra felgyorsult és ez a folyamat felelős az univerzum egyes folyamataiért. Ez a jelenség feltételezéseik 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 kémiai jelenségeknél megkülönböztetünk homogén és heterogén rendszereket. A homogén és heterogén oszcilláló rendszereket Alan Turing matematikai úton leírta. [16] A heterogén rendszerek felfedezésével kezdődött a kémiai reakciók kronológiája, mikor Robert Boyle [17] felfedezte az elemek égetésekor történő tömegnövekedés vizsgálata során a foszfor oxidációjakor fellépő halvány luminesszencia felvillanásokat, amik periodicitást mutatattak. Őt követte Fechner 1828-ban felfedezett áramoszcillációja [18], 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 [19], híg kálium-bikromátból és zselatinból készült gél felszínére tömény ezüst-nitrátot cseppentett, ahol néhány óra elteltével a gél és az ezüst-nitrát határfelületénél csapadéksav keletkezik, az idő előrehaladtával kialakulnak az úgynevezett Liesegang-gyűrűk. 1899-ben Ostwald [20] periodikus H₂ fejlődést tapasztalt króm sósavban való oldásakor.

1943-ban Frank-Kamenyeckij termokémiai oszcillációkat tanulmányozott [21], ezek legismertebb példája a hideglángok jelensége, amely során egy alkán alacsony hőmérsékleten történő tökéletlen égések során szabályos időközönként megjelenő halványkék lángot tapasztalt a reakciótérben. Heterogén oszcilláló jelenség jól megfigyelhető a „higanyszív” nevezetű reakció esetében is, amely során kálium-bromátos híg kénsavoldatban lévő higany cseppehez egy vasszöveget érintve a higany pulzáló mozgást végez.

Ezt a jelenséget a higany- és a vas felületén lejátszódó bonyolult elektrokémiai jelenéggel magyarázhatjuk, ahol az oldatban lévő higany pozitív a vas negatív töltésű. A tű érintésére a töltés közömbösítődik, ezért a higanycsepp összerändul, majd ezt az összerändulást periodikusan folytatja.

3.2.3. A bromát-oszcillátor

Az oszcilláló reakciók lényege a negatív visszacsatolás, ami megakadályozza egy közti termék koncentrációjának megszaladását. Az oszcilláció kialakulásának feltételei:

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

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. [22] Az oszcilláló jelek lehetnek szabályosak (periodikus) illetve szabálytalanok (aperiodikus). Szabálytalan jeleket kémiai káosznak nevezik. A koncentráció oszcilláció előbbiekben említett módon a térkoordináták mentén is kialakulhatnak, ebben az esetben kémiai mintázatok alakulnak ki az oszcilláció kinetika és diffúzió következtében.



3.2. ábra. Kvázi kétdimenziós BZ-reakció Petri-csészében. A képeket 4 másodperces időközönként ragadtam ki a reakcióról készített videóból.

A kémiai mintázatok dinamikus vagy stacionárius formában jelenhetnek meg. Dinamikus formai megjelenés a mozgó kémiai hullámok, amelyek az idő előrehaladtával növekvő sugarú koncentrikus köröket képeznek (3.2. ábra). Ezeket megzavarva jobbra- vagy balra forgó spirálok alakulhatnak ki. Stacionárius térfélen szerkezetek esetében állóhullámok jelenhetnek meg, ilyen például a Turing struktúra, ami labirintus formájú sávok, vagy szabályos pontok térbeli mintázata.

Ugyan az első homogén fázisú oszcillálló jelenséget – jodátió katalizált hidrogénperoxid bomlásakor megfigyelhető oszcillációt – Bray fedezte fel 1921-ben [23], a leghíresebbet Belouszov írta le 1955-ben [24]. Felfedezte, hogy citromsav kénsavas közegben és Ce(IV)/Ce(III) ionokkal katalizált bromátos oxidációja során az oldat színe a katalizátor oxidált (sárga szín) és redukált állapotára (színtelen) jellemző színek között oszcillál.

A reakciót Zsabotyinszkij továbbfejlesztette és adta meg a Belouszov reakció vázmechanizmusát. [25] Az eredeti reakcióban Belouszov által használt citromsavat, mint szerves szubsztrátot malonsavval helyettesítette, a Ce(IV) helyett ferroin indikátort vagy Mn(II)-t alkalmazott katalizátorként, így a reakció általános összetétele: Bromát-Szubsztrát-Katalizátor-Sav. [22] minden olyan reakciót, ahol valamilyen szerves szubsztrátumot oxidálunk savas bromáttal átmeneti-fémionok jelenlétében Belouszov-Zsabotyinszkij reakciónak nevezünk. Erre a reakcióra Richard J. Field, Kőrös Endre, Richard M. Noyes kidolgoztak egy modellt [1], amit a nevük után Field-Kőrös-Noyes (FKN) modellnek neveznek. A mechanizmus során a rendszer két kinetikai (A és B kinetikai állapot) állapot között oszcillál, amit három részfolyamtra oszthatunk. A reakció kinetikai állapotát a bromid-ion koncentráció határozza meg. Az első állapotban (A állapot) során a rendszer bromid-ions fogyaszt, így annak koncentrációja folyamatosan csökken. Amikor a bromid-ion koncentráció elér egy kritikus minimum értéket, a reakció a második kinetikai állapotba kerül (B állapot). A második kinetikai állapot során a redukált katalizátor (ferroin-indikátor) oxidálódik. A B állapot fontos jellemzője, hogy brómossav képződik autokatalitus módon. Ahhoz, hogy a reakció oszcillálhasson, el kell jutnunk B-ből A-ba. Ez az oxidált katalizátor redukciójával valósul meg. Ennek során bromid-ions termel a rendszer (R10) így az első kinetikai állapotba jutunk (A állapot), ahol a ciklus újra kezdetét veszi. A reakció során a katalizátor (ferroin) oxidált és redukált aránya oszcillál, ezt az analitikai paramétert vizsgáltam a munkám folyamán. A nettó reakciók:

$$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{A})$$

$$\text{BrO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 5\text{H}^+ \longrightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{B})$$

$$4\text{Fe}^{3+} + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Br}^- + 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 5\text{H}^+ \quad (\text{R10})$$

$$\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Fe}^{2+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ \quad (\text{R9})$$

$$3\text{BrO}_3^- + 5\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 2\text{HCOOH} + 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (\text{C})$$

Meg szeretném említeni, hogy a homogén fázisú oszcilláló reakciók tanulmányozásának erős magyar vonatkozása van. Már igen korán tanulmányozta Kőrös Endre a reakciót, a korábban is hivatkozott közleményekben [1, 26] szerzőtársaival felállított egy modellt, mely kielégítő magyarázatot adott a reakcióra. Megemlítendő még Orbán Miklós akadémikus pH–oszcillátorokkal kapcsolatos munkája [27], Szalai Ist-

ván mintázatképződéssel foglalkozó munkája [28], Noszticzius Zoltán BZ-reakcióval kapcsolatos munkája [29] illetve Bánsági Tamás tomográfiás vizsgálatai [30].

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 [16]. „*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. Körös Endre 1972-es publikációjában írta, hogy „*Csak a jövő a megmondhatója, hogy a BZ-reakció több-e mint laboratóriumi érdekesség*,” [31]. Ma már biztosan tudjuk, hogy ezen reakciók nagy jelentőségűek a biológiai mintázatképződés szempontjából is, és a biológiai mintázatképződés szinte teljesen megmagyarázható reakció-diffúzió rendszerekkel [32]. 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 [33]. A jól jellemzett *Xenopus* zigótában is megfigyeltek hasonló oszcillációt, mely valószínűleg az első néhány leánysejtet eredményező osztódás térbeli koordinációját irányítja [34]. Egy látványos érdekességet szeretnénk bemutatni a 3.3. ábrán. Jól látható a csigaházon az elágazó ék-mintázat. A kialakulását könnyen meg lehet érteni, ha fontolóra vesszük, milyen mintázatot kapnánk, ha a BZ-reakciót tér-idő diagramon ábrázolnánk. A táguló koncentrikus körbe rendeződő kémiai hullámok egy ilyen diagramon egymásra rétegzett ékeknek látszanának, pontosan amit a csigaházon látunk. A spirál alakban növekedő csigaház ilyen tekintetben olyan, mint egy tér-idő diagram. A BZ-reakció tehát nem csak érdekesség, hanem a biológiai mintázatképződés megértéséhez is fontos lehet.



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

4. fejezet

Módszerek

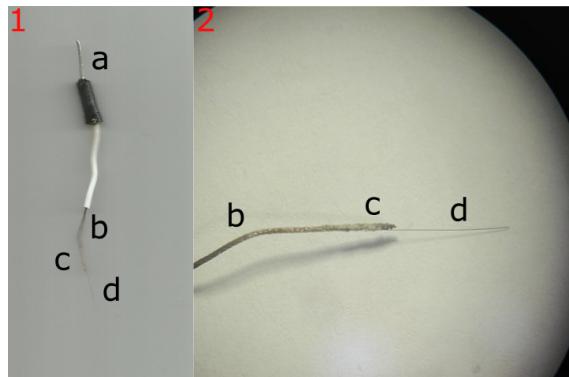
Ebben a fejezetben a teljességre és tömörségre törekedve írom le az alkalmasztott módszereket, illetve adom meg a használt anyagok adatait. Abban az esetben, ha a módszer rutinszerű, törekszem rövidített leírásra, és hivatkozom a megfelelő közleményt.

4.1. Elektródok

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

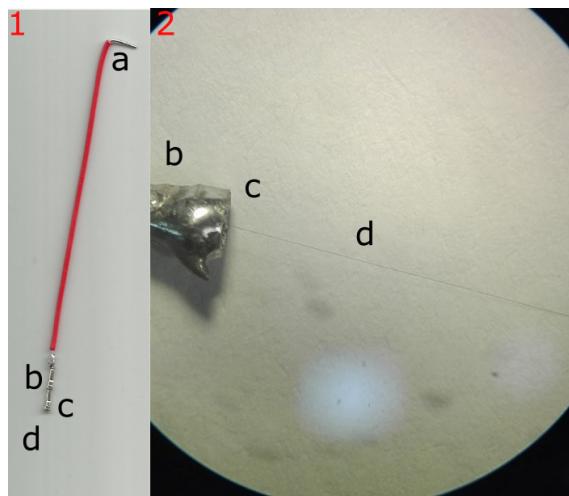
4.1.1. Szénszál mikroelektród

Amevox elektromos vezető ragasztó (Amevox Microelectronics, Ltd. 90-268 Lódź, Lengyelország) 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 száritószekrénybe helyeztem az elektródokat (kb. 1 óra). Ezután a szénszálat az elektromos elvezetéssel együtt egy húzott végű boroszilikát üvegkapillárisba (B100-50-10 kapilláris, Sutter, Novato, CA, USA) helyeztem, úgy, hogy a szénszál kb. 5 mm-t lógjon ki a kapillárisból. A kapilláris húzásúhoz vertikális húzót használtam (Sutter Instruments, P-30 típusú húzó, Novato, CA, USA). 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 meggyőző oldat kapillárisba jutását.



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

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



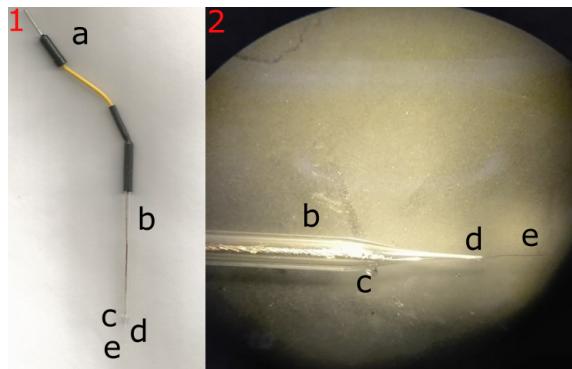
4.2. ábra. (1) Az elektród képe látható, ahol (a) elektromos elvezetés, (b) tüskesor csatlakozóalj (female pin–header), (c) forrasztó–ón, (d) 7 μm átmérőjű szénszál. (2) Az alapelektród mikroszkópikus képe.

Az oszcilláló reakciók tanulmányozása előtt a mérőműszer válaszgyorsaságát vizsgáltam. A vizsgálatot a mérőműszer jóságának céljából végeztem, hogy elég gyors a kémiai hullámok mérésére. A potenciometriás cella ellenállása és a mérőműszer bemeneti kapacitása együttesen határozza meg az időállandót, mely a cella reagálási

sebességét leíró paraméter [35]. A vizsgálatot „*flip-flop*” típusú 2 V-os 200 ms-os jelgenerátorral végeztem, ami oszcilláló viselkedést mutat. Érdekesség, hogy ez a rendszer működésében a vizsgált BZ-reakcióhoz hasonló (relaxációs) oszcillátor.

4.1.2. Platina mikroelektród

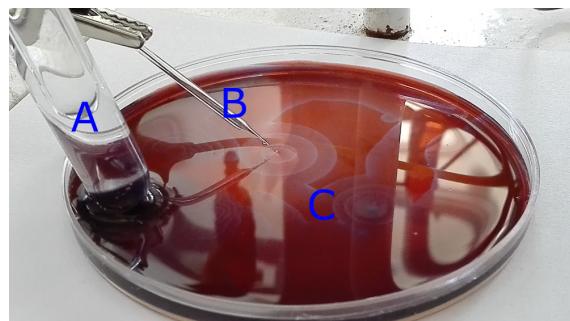
Gyárilag előállított 25 μm átmérőjű platina szálat (Goodfellow Materials) a már jól ismert Amepox A és B komponens 1:1 arányú keverékével ragasztottam egy a szigetelő műanyagától megfosztott elektromos elvezetés réz szálához, amit jól bevált módon kb. 1 órára szárítószekrénybe (100 °C) helyeztem a kétkomponensű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



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

4.2. Oszcilláló reakciók tanulmányozása

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



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

4.2.1. Makroelektródokkal

Először a következő oszcillátor összetételt vizsgáltam. Ezen mennyiségek beméré-

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

sét meghatározott sorrendben végeztem a következőképpen: Először a kétszer ioncserélt vizet mértem be, majd a malonsavat, kálium-bromátot (Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest, Magyarország), kénsavat (Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, Missouri, USA) és végezetül a mangán-szulfátot (Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, Missouri, USA). A reakció a mangán-szulfát hozzáadása után indult. A reakcióeleget mágneses keverővel kevertem. Ezen kísérletből messzemenő következtetéseket nem lehet levonni, csak a Field, Noyes és Kőrös által publikált eredmények reprodukálása [1] volt a cél.

4.2.2. Mikroelektródokkal

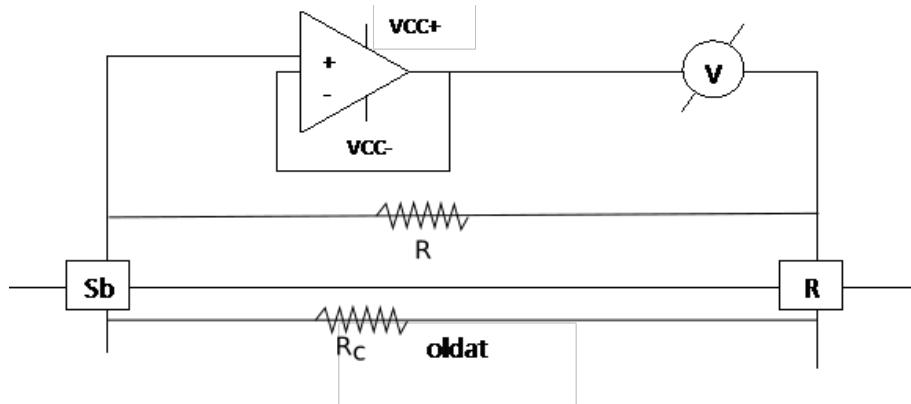
A Field, Noyes és Kőrös által elért eredmények reprodukálása utána [1] kevretlen közegben vizsgáltam a reakciót. A továbbiakban vizsgált oszcilláló reakciót kevertetés nélkül, a következő összetételű oldatokkal dolgoztam:

- A oldat: 67 ml H₂O + 5 g KBrO₃ + 2 ml H₂SO₄
- B oldat: 1 g malonsav + 10 ml H₂O
- C oldat: 1 g KBr + 10 ml H₂O
- ferroin indikátor (FeSO₄ : fenantrolin 1:3)

A fent említett oldatok elkészítése után A, B, C, ferroin sorrendben mértem össze a komponenseket. Az A oldatból 6 ml-t, a B oldatból 1 ml-t és a C oldatból 0,5 ml-t mértem egy Petri-csészébe. A bemérés után a bróm színének eltűnéséig (sárga színű oldat színtelen lesz) kevertettem az oldatot, majd a már színtelen oldathoz 1 ml ferroin indikátor mértem, alaposan összekevertem, majd megkezdődött a látványos mintázatképződés. A felhasznált vegyszerek:

- kálium-bromát (Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest, Magyarország)
- malonsav (Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest, Magyarország)
- kénsav (CARLO ERBA Reagents SAS, 27106 Val de Reuil ,Franciaország)
- vas-szulfát (Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, Missouri, USA)
- fenantrolin (Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, Missouri, USA)

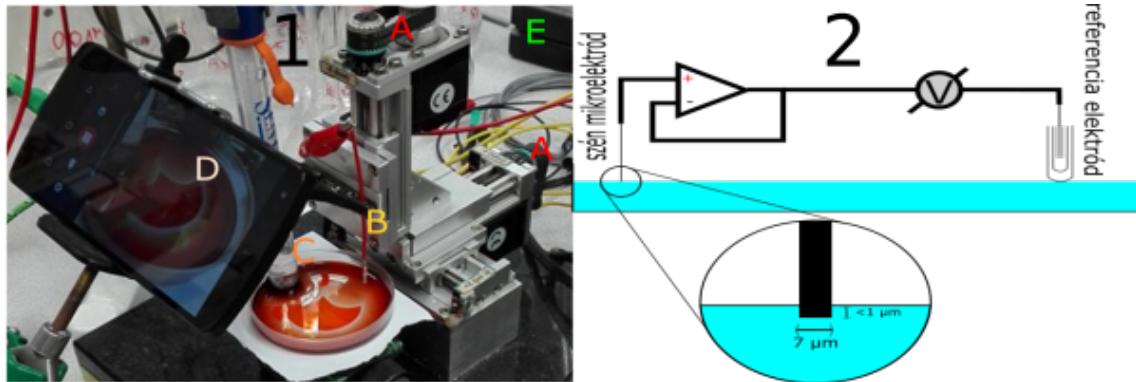
A mikroelektronikák esetében erősítőt kellett beépíteni az áramkörbe, a terhelési hiba kiküszöbölése végett. A műveleti erősítővel az áramkör kapcsolási rajza az 4.5. ábrán látható. A mikroelektronikák jelének felerősítése egy TL082-műveleti erősítővel valósult meg a gyakorlatban.



4.5. ábra. A TL082 műveleti erősítőből épített feszültségkövető és a feszültségesztő módszer kapcsolási rajza.

4.2.3. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp alkalmazása

A 4.6.2 ábrán a mérési elrendezés látható. Az ábrán látszik, hogy az elektród 1 μm -re merült bele a vizsgálandó oldatba. Ezt a mikroszkóp finom léptetőmotorjainak segítségével hajtottam végre (1-es kép, A pont), úgy hogy 1 μm -es lépésközönként közelítettem az elektródöt a vizsgálandó oldat felületéhez, közben figyeltem a potenciált. Amikor a potenciálban ugrást véltem felfedezni tudtam, hogy az elektród az oldattal érintkezésbe került.



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

4.3. Optikai tér-idő kép szerkesztése

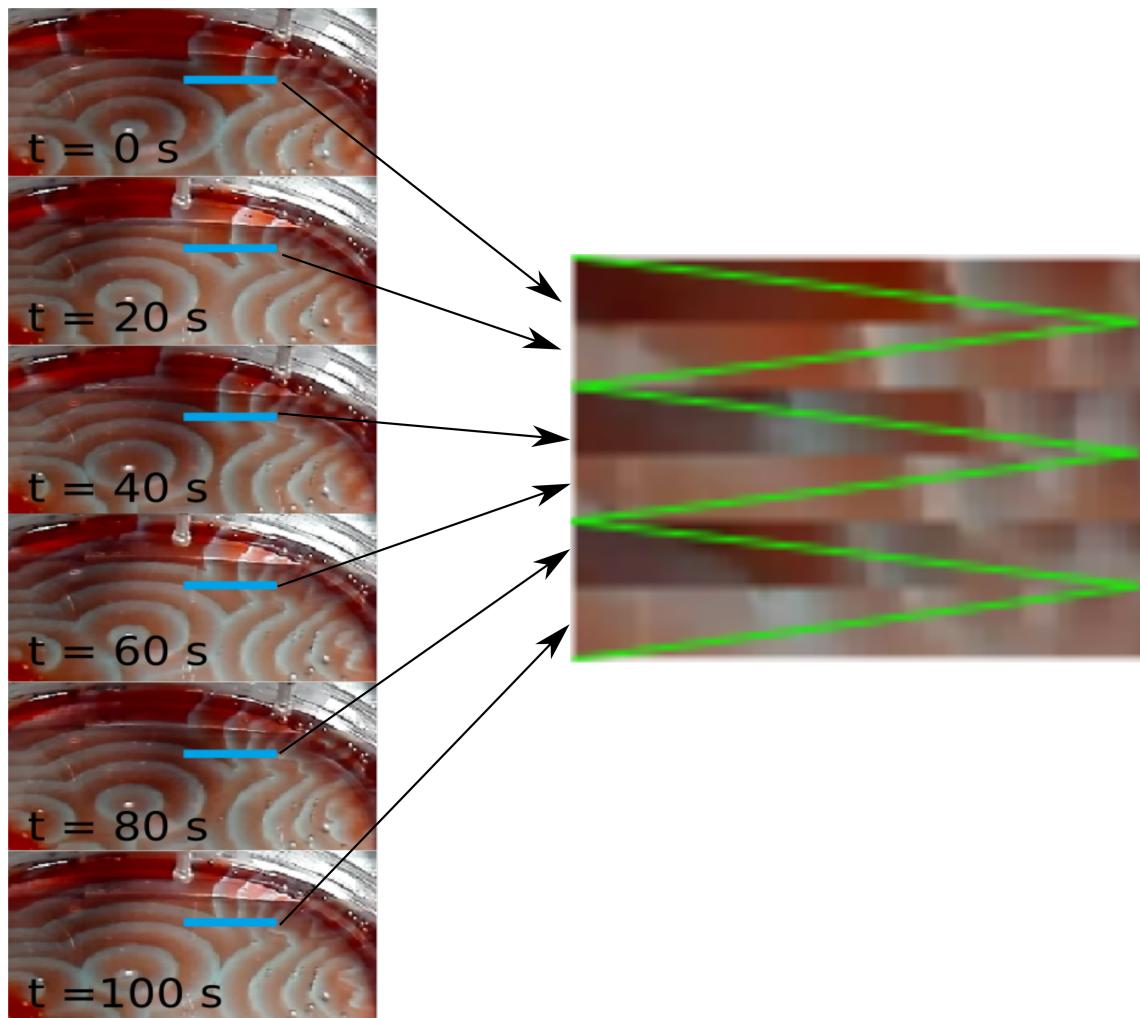
A mikroelektródok sikeres elkészítése, valamint alkalmazása után az elektrokémiai jelhez képet rendelhetünk, ezáltal megkapva az adott pont elektrokémiai képét, amit következőképpen csináltam. A mérésről videót (8MP Sony Exmor IMX179 1/3,2 inch CMOS szenzor, LG Nexus 5 típusú mobiltelefon) készítettem. A kamerát 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” [36] nevezetű program segítségével képkockákra bontottam. A mikroelektród hegyénél lévő 1 pixel \times 1 pixel-es képkockát a teljes mérés során kivettem. A kivett képkockák száma megegyezik a videó hosszával másodpercben véve.

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

A telefon által rögzített videók 29.93 fps-al történt. Elegendő másodpercenként egy képkockát kivenni a videóból, ez a gyakorlatban minden 30. képkocka kivételével valósult meg. Az általam készített elektrokémiai képhez kb. 550 képkockát használtam fel, majd ezeket egymás mellé helyezve az „Imagemagic” [37] nevű program segítségével megkapjuk az elektrokémiai képet, ami jól látható a ferroin katalizált BZ-reakció esetében. A kép piros szín a ferroin indikátor redukált-, a kék szín az oxidált formához rendelhető. Az így kapott 1 pixeles képeket egymás mellé helyeztem az időfüggvényében, majd vertikálisan kinyújtottam a jobb láthatóság érdekében, és erre helyeztem rá az elektrokémiai mérés eredményét. A 4.7. ábrán bemutatott képből kivett részeket (kék vonal) egymásra helyeztem, majd ábrázoltam az időfüggvényében. A felhasznált parancsok az optikai kép elkészítése során:

- ”*mogrify convert -crop 1920x1+0+0 *.png*”
- ”*convert -append *.png out.png*”

A 4.7. ábrán a zöld vonal mutatja az elektród útját a vizsgálat során. Egy vonal mentén zajlott a pásztázás, azonban a tér–idő síkon az elektród egy cikk-cakk vonalat (zöld vonal) ír le, mivel az idő folyamatosan változik a mérés alatt.



4.7. ábra. Az ábrán látható a mérésről készült videóból 20 másodpercenként kiragadott képek. Az optikai kép elkészítéséhez a pásztázási szakasznak megfelelő szélességű képet kivettem 1 pixel magasságban (kék vonal az ábrán). Az ábrán bemutatott képből kivett részeket (kék vonal) egymásra helyeztem, majd ábrázoltam az idő függvényében. Az ábrán a zöld vonal mutatja az elektród útját a vizsgálat során. Egy vonal mentén zajlott a pásztázás, azonban az elektród egy cikk-cakk vonalat (zöld vonal) ír le a pásztázás során, mivel az idő folyamatosan változik a mérés alatt.

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

5. fejezet

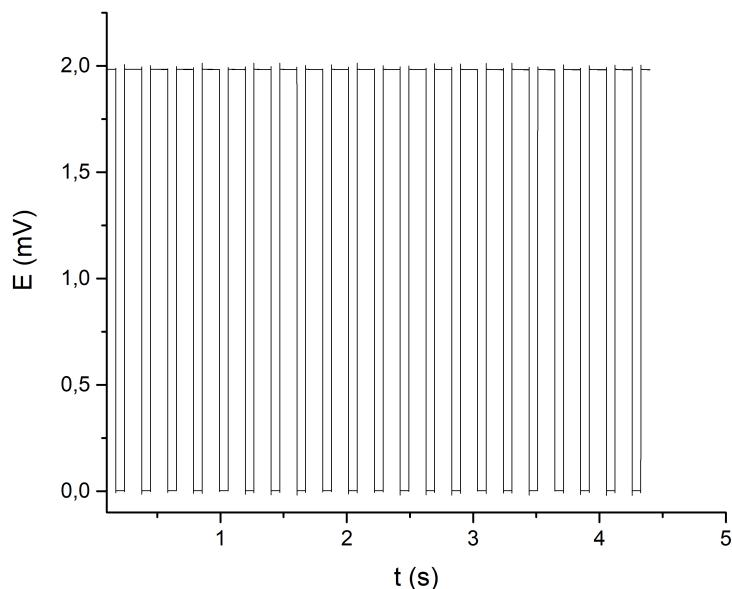
Eredmények

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

5.1. Platina elektród

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

A 5.2.A ábrán látható a kevert rendszer vizsgálata makroméretű platina elektróddal. A vizsgálatból megfigyelhető, hogy a kevertetett reakció esetében a periódusidő az időfüggvényében közel lineárisan csökken. A 5.2.B képen az adott kevert reakció tanulmányozása mikroméretű platina elektróddal. A 5.2.C ábrán az előző alkalommal vizsgált rendszer keverés nélkül. A vizsgálatok során mértem a platina elektródokon kialakult potenciál a referencia elektródhoz (Ag/AgCl) képest. A ”Célkitűzés” című fejezet 1. pontjában megemlített Field, Noyes és Kőrös eredményeit [1] sikeresen



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

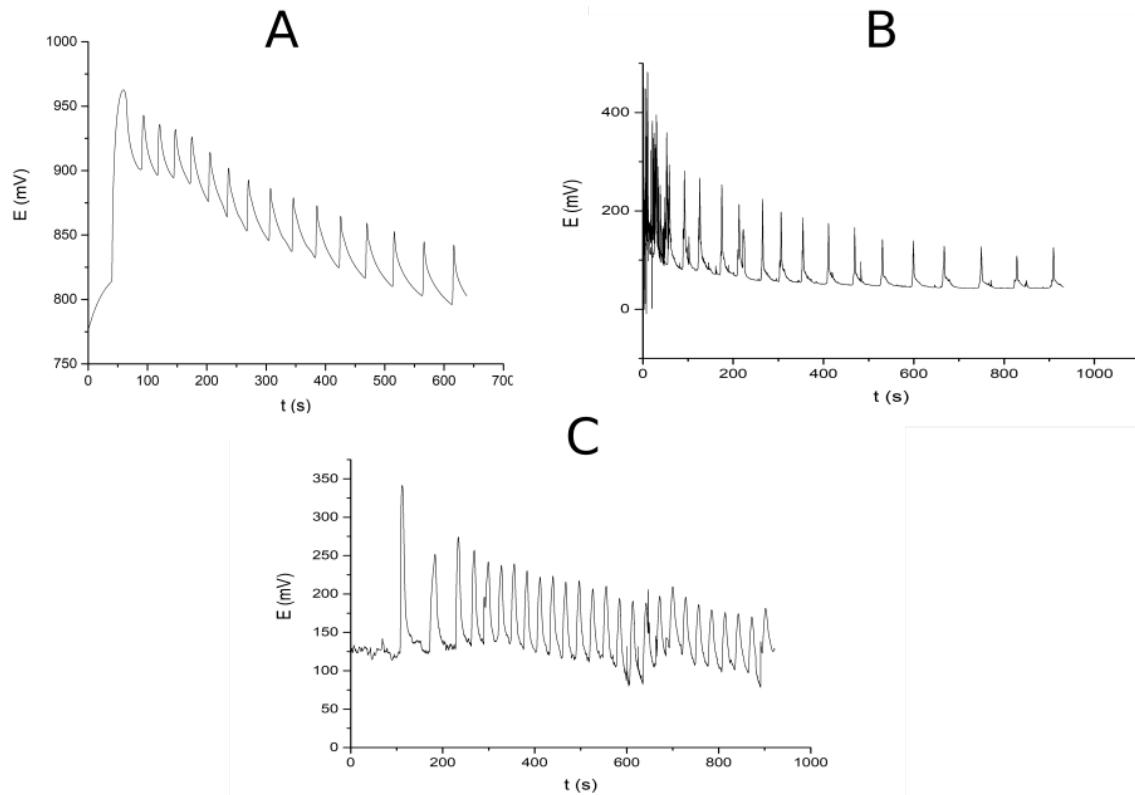
reprodukáltam.

5.2. Szénszál elektród

A platina elektródok sikeres alkalmazása után szénszál elektródokkal folytattam a reakció vizsgálatát. Ezen mérések során a potenciálban hasonló változásokat véltem felfedezni, amit a 5.3. ábrán a színes optikai kép előtt látható fekete vonallal jelzett elektrokémiai jel mutat. Mivel a redoxpotenciált a platina elektródhoz hasonlóan tudtam követni a szénszál elektródokkal, alkalmASNak bizonyultak a reakció tanulmányozásához. Későbbi munkám során már csak szénszál elektródokkal tanulmányoztam a rendszert, a platina elektród mérétének további csökkentése miatt (kisebb platina szál nem állt rendelkezésre).

5.2.1. Mérés egy pontban

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

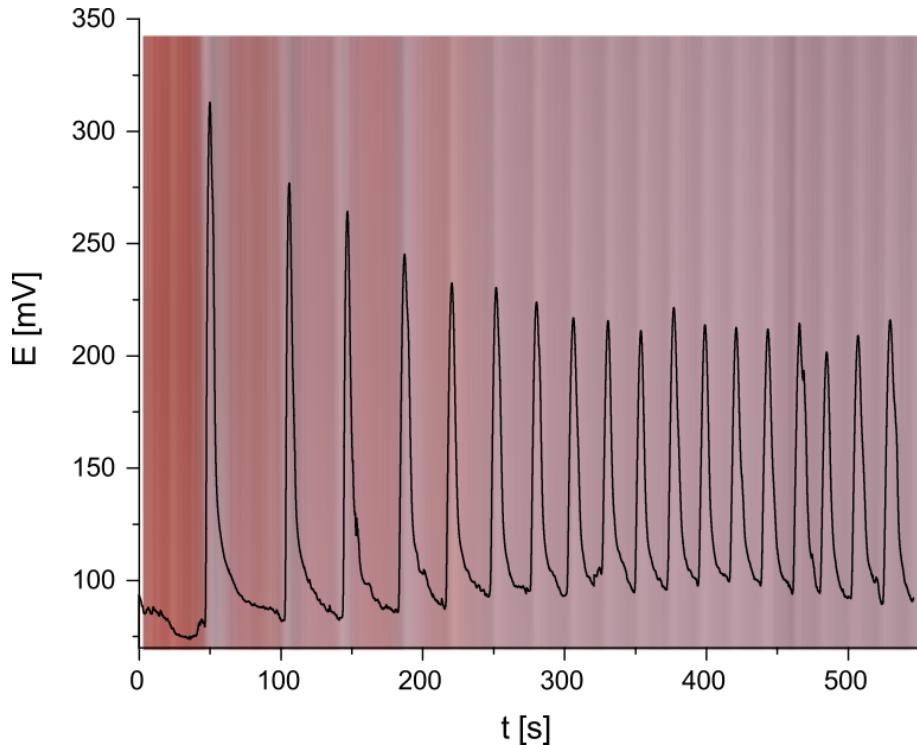


5.2. ábra. A BZ-reakció tanulmányozása platina elektródokkal. (A) a kevert reakció vizsgálata makroméretű platina elektróddal, (B) kevert reakció platina mikroelektróddal, (C) keveretlen reakció vizsgálata platina mikroelektróddal. A potenciált az Ag/AgCl referencia elektróhoz viszonyítva mértem.

A 5.3. ábrán látható az optikai képhez az elektródpotenciált rendelve. A képen a kék szín az oxidált, a piros szín a redukált formához rendelhető. Az ábrán látszik, hogy a két mérésen megfigyelhető oxidáló hullámok helye rendkívül jól egyezik. A reakció jól vizsgálható tehát a hazsnált mikroelektróddal. A következő logikus lépés a mikroelektród mozgatása volt, amire a következő pontban térek ki.

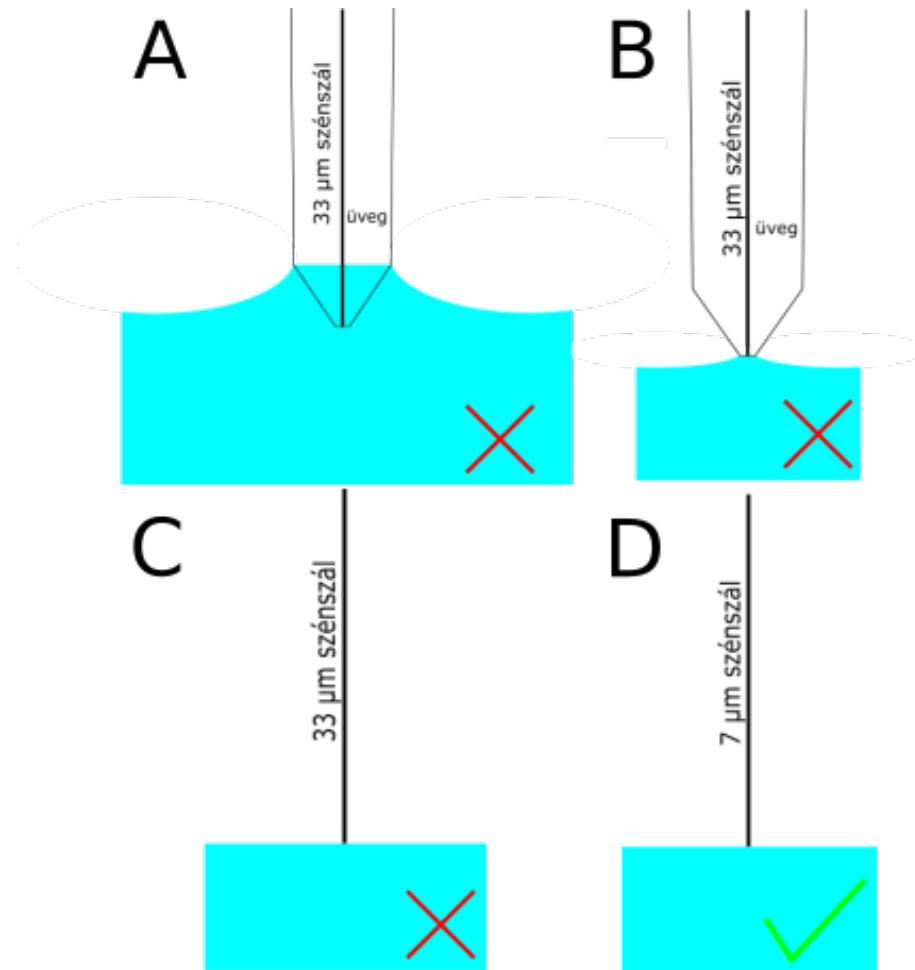
5.2.2. Elektrokémiai pásztázás az oldatfázis felületén

Az elektrokémiai és optikai módszert tovább gondolva kezdtem meg a PEKM alkalmazását, amellyel elektrokémiai és optikai tér idő képet kaptam. Ezeknek 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 az elektród az oldatba merülve konvektív zavarást okozott a reakcióban (5.4.A ábra). Mivel a vizsgált reakció eleve kvázi-kétdimenziós és a vertikális grádiensek elhanyagolhatóak, a zavarás elkerülésének érdekében az elektródot csak egy pontban



5.3. ábra. Pontszerű elektrokémiai és optikai mérés. A háttérben látható optikai kép, ahol a kék szín a ferroin indikátor oxidált-, míg a piros szín a redukt formáját mutatja. Előtte fekete vonallal jelölve látható a mért elektrokémiai paraméter, a redoxpotenciál. Az optikai és az elektrokémiai méréseken megfigyelhető, hogy az oxidált hullámoknak megfelelő csúcsok egybeesnek.

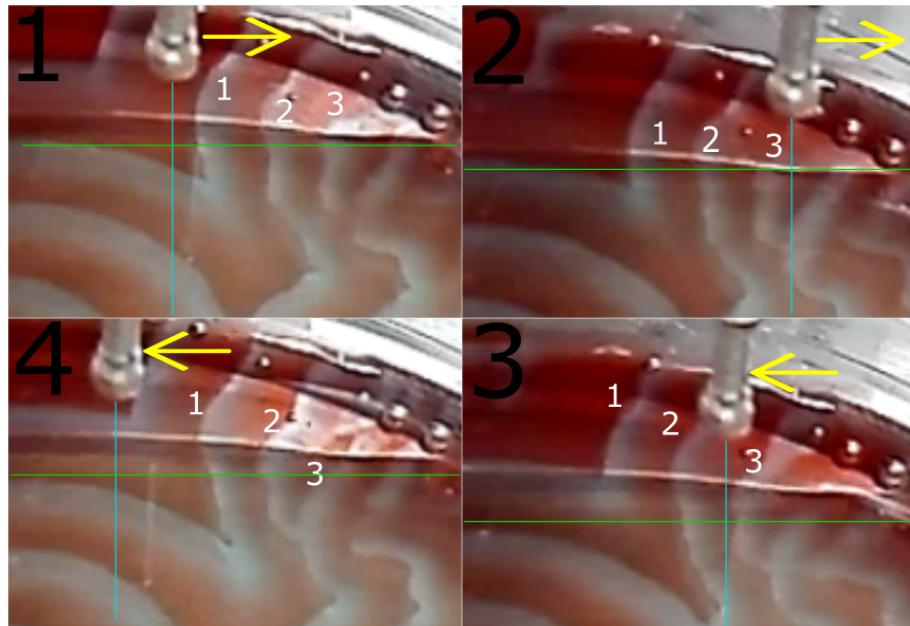
érintettem az oldathoz (5.4.B ábra). Sajnos még mindig konvektív zavarást véltem felfedezni a pásztázás során. Mivel az elektród egy pontban érintkezett a vizsgálandó oldattal, az elektród üveg szigetelését elhagyhattam (5.4.C ábra), azonban így sem jártam sikerrel. Az előzőekben leírt kísérletezések sikertelensége arra engedett következtetni, hogy ez a mérés a 33 μm -es elektróddal nem fog sikerülni. Ezért magát a szénszál elektródot kellett finomítani, mivel nagy konvektív hatása van a pásztázás során (szemmel látható kavarodást okoz a reakcióelegyben), ami a "nagy" átmérőből fakad. Ennek kiküszöbölésére egy 7 μm átmérőjű szén-mikroelektrót alkalmaztam (5.4.D ábra). Ezzel a szénszállal sikerült a zavarás mentes pásztázás, nem lépett fel szemmel látható konvekció. A fellépő zavarást a rendszer diffúzió által ellensúlyozni tudta. A kémiai hullámok a reakciótér faláig zavaratlan formában haladtak tovább. Ez a vizsgálat látható a 5.5. ábrán. Munkám fő eredményét a 5.6. ábra mutatja. Látszik, hogy jó egyezést kaptam az optikai és az elektrokémiai mérés között. Tudtommal ilyen eredmény eddig nem született. A PEKM előnye az optikai módszerrel szemben, hogy olyan köztitermékek is vizsgálhatók, melyek nem színesek. Olyan esetekben is hasznos lehet a módszer, mikor a köztitermékek elnyelési



5.4. ábra. A pásztázás során a mikroelektródok helyzete az oldathoz képest. Üvegszigeteléssel ellátott szénszál mikroelektród az oldatban (A) és az oldat felületén (B). 33 μm (C) és 7 μm (D) szénszál az oldat felületén. Csak a (D) esetben nem tapasztaltam konvektív zavarást a pásztázás közben.

spektrumai egybeesnek. Elektrokémiai módszerekkel nagyfokú szelektivitás érhető el. Jól térképezhető lenne például a bromid-ion aktivitás.

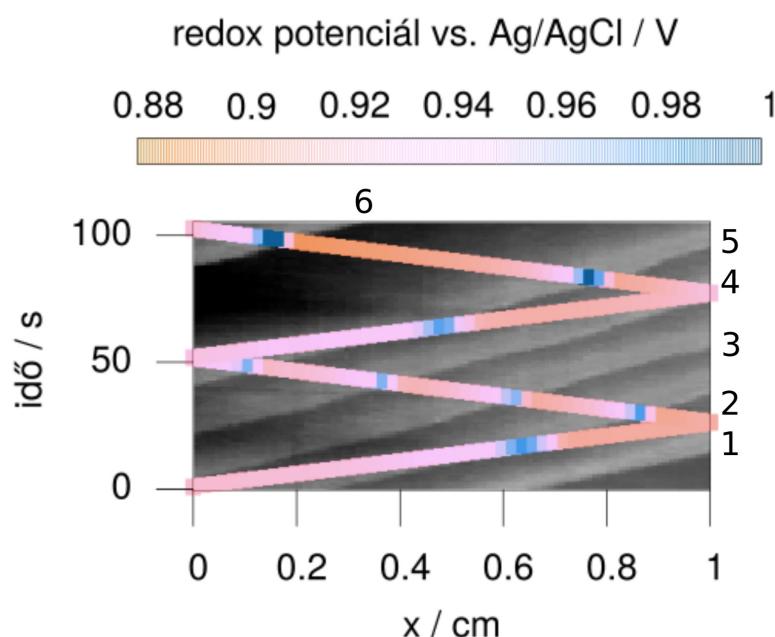
A kapott adatok egy alkalmazását szeretném bemutatni példaként. Az ábráról, valamint a készülék által rögzített koordináta, idő, potenciál adatokból meghatározhatjuk például azon hullámok sebességét, melyekkel a pásztázás során többször is találkozott a mérőcsúcs. Ezeket az adatokat 5.1. táblázatban foglaltam össze, és számítottam ki a hullámok terjedési sebességét.



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

5.1. táblázat. 5.6. ábráról leolvasható a mérés során kapott elektrokémiai jelek maximumai és a hozzájuk tartozó térkoordináta és idő adatok. Ezek segítségével a megjelölt kémiai hullámokról különböző statisztikai adatok számíthatóak.

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



5.6. ábra. Az ábra egy elektrokémiai tér-idő képet ábrázol egy optikai tér-idő képpel a háttérben. Az optikai képet az "Optikai tér-idő kép szerkezése" című fejezetben leírt módszer alapján készítettem. Az háttérben látható világosabb sávok a BZ-reakció oxidációs hullámjai. A két ciklusos pásztázás során kapott elektrokémiai paraméter (redoxpotenciál) tökéletesen egybevág az optikai képpel, ezt az ábrán a *cikk-cakk* vonalakon elhelyezkedő kék szín (≈ 1 V) mutatja, ami a redoxpotenciál maximum értékei az oxidáló hullám esetében.

6. fejezet

Összefoglalás és következtetések

A potenciometriát a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció felfedezése óta használják annak tanulmányozására. Térbeli információt azonban nem szolgáltatott a módszer. Ellenben például a 2D fotometriával vagy a tomografiával, ahol viszont kémiai információt nem kapnak az optikai kép mellé. Szakdolgozatomban az optikai és elektrokémiai módszerek előnyeinek kombinálását mutattam be. A potenciometriás PEKM technikát egy kisméretű mikroelektróddal alkalmaztam egy kvázi két-dimenziós BZ-reakcióban. Egy kamera által rögzített optikai képhez a mérőműszer által mért elektrokémiai információt rendelve meggyőződtem róla, hogy valóban a BZ-reakció felületén kialakuló redox-potenciál képhez jutottam. A 2. fejezetben említetteket sikeresen megvalósítottam.

A munkám során nem a reakció kinetikáját vizsgáltam, hanem főleg a PEKM technika egy új alkalmazását szerettem volna bemutatni; az oldatfázis felületén való pásztázást potenciometriás mikroelektróddal. A PEKM technika előnye, hogy a mérőcsúcsot kicsérélve új, szelektív kémiai információt hordozó térbeli felbontású kép készíthető a vizsgált reakcióról. Ezt kihasználva a jövőben például a bromid-ion aktivitás térképezhető a dolgozatomban bemutatott technikával bromid-ion szelektív elektród alkalmazásával.

Dolgozatom témája egy jó példa az interdiszciplinaritásra. Elektrokémiai módserek újszerű alkalmazásával és továbbfejlesztésével esetleg új jelenségek figyelhetőek meg más tudományágakban, például biológiában. A technika alkalmas lehet embrió felületi vizsgálatára, aminek segítségével közelebb kerülhetünk a biológiai mintázatképződés nagy kérdésének megválaszolásában; Hogy alakulhat ki az élő szervezetek nagyfokú szervezettsége olyan viszonylag egyszerű kiindulásból, mint egy zigóta? Ehhez hasonló kísérletek talán érdekes, új információt szolgáltathatnak a kérdés megválaszolásához. A PEKM új alkalmazása fontos első lépése lehet egy nagyobb kísérlet sorozatnak.

Irodalomjegyzék

- [1] R. M. Noyes, R. Field, and E. Kőrös, „Oscillations in chemical systems. I. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 4, pp. 1394–1395, 1972.
- [2] Z. Nagy-Ungvárai 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 elektrokémiaába*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1960.
- [14] K. László, *Bevezetés az elektrokémiaába*. Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] E. N. Harvey, *A history of luminescence from the earliest times until 1900*, vol. 44. American Philosophical Society, 1957.
- [18] A. T. Fechner, „Schweigg j,” *Chen. Phys.*, vol. 53, p. 141, 1828.
- [19] R. Liesegang, „Ueber einige eigenschaften von gallerten,” *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, vol. 10, no. 30, pp. 353–362, 1896.
- [20] W. Ostwald, „Jacobus Henricus van't Hoff,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 31, no. 1, pp. IX–XXII, 1899.
- [21] D. Frank-Kamenetskii and I. Sal, „nikov, Thermal-kinetic oscillations,” *Zh. Fiz. Khim.*, vol. 17, pp. 79–85, 1943.
- [22] M. Orbán, „Oszcilláló kémiai reakciók: Múlt, jelen, jövő Akadémiai székfoglaló előadás 2004. december 14.,”
- [23] 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.

- [24] B. Belousov, „Collection of short papers on radiation medicine,” *Medgiz, Moscow*, pp. 145–152, 1959.
- [25] A. M. Zhabotinsky, „Periodical oxidation of malonic acid in solution (a study of the Belousov reaction kinetics),” *Biofizika*, vol. 9, pp. 306–311, 1964.
- [26] 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.
- [27] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, and I. R. Epstein, „pH-regulated chemical oscillators,” *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 3, pp. 593–601, 2015.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] R. J. Field, E. Kőrös, 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] A. Kiss and G. Nagy, „Deconvolution of potentiometric SECM images recorded with high scan rate,” *Electrochimica Acta*, vol. 163, pp. 303–309, 2015.

- [36] Blender Online Community, *Blender - a 3D modelling and rendering package*.
Blender Foundation, Blender Institute, Amsterdam,
- [37] Unknown, „Imagemagick website,” 2013. Accessed 2013-05-07.