

# **A kémia újabb eredményei**

# 1993

---

**Burger Kálmán**

**Oldószerhatás a koordinációs kémiában**

---

**Inzelt György**

**Polimerfilm-elektrodok**

---

**Akadémiai Kiadó • Budapest**





2289

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

ÚJABB EREDMÉNYEI

CZÁKVÁRI BÉLA

A kémia újabb eredményei  
TUDÓS FERENC  
NAGY ILLÓSY GYÖRGY, FÜNGÖR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLO JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,  
BUCSELY TIBOR, BURGER KALMAN, GÖRÖG SÁNDOR.



MTAK 2 2011-2012



MTA KÉMIAI KUTATÁSI INTÉZET

29786

# A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

75. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,  
NAGY LAJOS GYÖRGY, PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA,  
TÜDŐS FERENC



AKADÉMIAI KIADÓ · BUDAPEST 1993

382803

22893

A KÉMIA  
ÚJABB EREDMÉNYEI  
75

Burger Kálmán: Oxidációsreakciók a koordinációs kémiában

7

Buzsák György: Polimerfilm-elektrodok

47

I 22893 75 000008

MTAK



AKADÉMIAI KIADÓ · BUDAPEST 1993

508546

HÁGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖNYVTÁRA

ISBN 963 05 6452 1

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest

© Burger Kálmán, Inzelt György, 1993

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója  
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1993

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

Műszaki szerkesztő: Csákvári András

A fedéltervet készítette: Urai Erika

Nyomdai táskaszám: 21522

Megjelent 9,5 (A/5) ív terjedelemben

Kiadványszám: 1/102

HU ISSN 0075-5397

Printed in Hungary

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

Könyvleltár 7577/19 93 SZ.



# TARTALOMJEGYZÉK

## A KOORDINÁCIÓS KÉMIÁBAN

BURGER KÁLMÁN

az MTA Munkatársaként

*Burger Kálmán: Oldószerhatás a koordinációs kémiában . . . . . 7*

*Inzelt György: Polimerfilm-elektrodok . . . . . 47*





# OLDÓSZERHATÁS A KOORDINÁCIÓS KÉMIÁBAN

BURGER KÁLMÁN

az MTA levelező tagja  
egyetemi tanár

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés                                      | 11 |
| 2. Az oldószer hatása a koordinációs egyensúlyra  | 13 |
| 3. A koordinációs egyensúly és az oldószer hatása | 20 |
| 4. Koordinációs egyensúly                         | 26 |
| 5. Koordinációs egyensúly                         | 41 |
| 6. Koordinációs egyensúly                         | 43 |



# TARTALOM

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés . . . . .                                       | 11 |
| 2. Az oldószerhatás jellemzésére szolgáló modellek . . . . . | 13 |
| 3. A fémkompleképződés oldószerfüggése . . . . .             | 25 |
| 4. Szolvatokrómi komplexek . . . . .                         | 36 |
| 5. Következtetések . . . . .                                 | 42 |
| 6. Irodalom . . . . .                                        | 43 |

A donor-akceptor kölcsönhatások megváltoztatják az abszorbeáló elektronpályákban az elektronsűrűséget, ezen keresztül hatást gyakorolnak a reakciók elektronszerkezetére, ami a rendszer kémiai tulajdonságának és fizikai-kémiai paramétereinek megváltoztatásához vezet. Ez az oka az oldószer hatására bekövetkező reakciósebesség- és egyensúlyi állandó változásának, az abszorpciós sávok eltolódásának, redoxipotenciál-, aktivitási együttható változásának stb.

A nem specifikus elektrostatikus szolvatációs hatások, mint a Coulomb-erők okozta szolvatáció, diszperziós hatások, polarizáció stb. jelentősen kisebb változást okoznak az oldott molekulák elektronszerkezetében, mint a specifikus donor-akceptor kölcsönhatások. A szolvatáció még ilyen esetekben is elközelíthetően a reakciók elektronszerkezetének kisebb-nagyobb változásától, ezért minden oldalban végbemennő reakcióval járható az oldószerhatás leírása. Ez azonban csak akkor ismerhető fel, ha ugyanazon reakciók különböző oldószerben végrehajtott reakcióhővesztéseit össze hasonlítjuk össze. Az ilyen vizsgálatokból látni, hogy az oldószer hatása a kémiai reakciókra, illetve a reakciók fizikai-kémiai paramétereire összetett módon, több különböző folyamat eredményeképpen jelentkezik [1-4]. Mára már elvileg az is megállapított





## 1. BEVEZETÉS

A molekulák oldódása szolvatáció, azaz az oldószer és az oldott anyag közötti kölcsönhatás eredménye. E folyamatban rendszerint az elektronpár donor-akceptor kölcsönhatás a domináló. Mind az oldószer, mind az oldott anyag — kémiai jellegétől függően — lehet donor vagy akceptor. Nem ritka az olyan rendszer sem, amelyben valamelyik reaktáns egyaránt szerepel donorként is, akceptorként is [1—3].

Mivel az elektronpár donor-akceptor kölcsönhatások jellegzetesen koordinációs kémiai folyamatok, mindazok a reakciók, amelyek szolvatációval vagy deszolvatációval járnak, a koordinációs kémiai folyamatok közé sorolhatók.

A donor-akceptor kölcsönhatások megváltoztatják az abban résztvevő elektronpályákon az elektronsűrűséget, ezen keresztül hatást gyakorolnak a reaktánsok elektronszerkezetére, ami a rendszer kémiai tulajdonságainak és fizikai-kémiai paramétereinek megváltoztatásához vezethet. Ez az oka az oldószer hatására bekövetkező reakciósebesség- és egyensúlyi állandó változásnak, az abszorpciós sávok eltolódásának, redoxipotenciál-, aktivitási együttható változásoknak stb.

A nem specifikus elektrosztatikus szolvatációs hatások, mint a Coulomb-erők okozta szolvatáció, diszperziós hatások, polarizáció stb. jelentősen kisebb változást okoznak az oldott molekulák elektronszerkezetében, mint a specifikus donor-akceptor kölcsönhatások. A szolvatáció még ilyen esetekben is elképzelhetetlen a reaktánsok elektronszerkezetének kisebb-nagyobb változása nélkül, ezért minden oldatban végbemenő reakciónál várható az oldószerhatás fellépése. Ez azonban csak akkor ismerhető fel, ha ugyanazon reaktánsok különböző oldószerekben végrehajtott reakcióit hasonlítjuk össze. Az ilyen vizsgálatokból kitűnt, hogy az oldószer hatása a kémiai reakciókra, illetve a reaktánsok fizikai-kémiai paramétereire összetett módon, több különböző folyamat eredményeképpen jelentkezik [1—4]. Másrészről viszont az is megállapítást

nyert, hogy e bonyolult szolvatációs folyamatokat néhány jellemző oldószer-paraméter szabályozza: az oldószer elektronpár donor és akceptor erőssége, polaritása, esetleg polarizálhatósága [1—8]. Ennek köszönhető, hogy az oldószer hatása a legkülönbözőbb oldószerfüggő folyamatokban egyszerű empirikus modellek segítségével leírható [5—11].

A molekulák oldódás szolvatáció, azaz az oldószer és az oldott anyag közötti kölcsönhatás eredménye. E folyamatban részt vesz az elektronpár donor-akceptor kölcsönhatás a domináló. Mind az oldószer, mind az oldott anyag — kémiai jellegétől függően — lehet donor vagy akceptor. Nem ritka az olyan rendszer sem, amelyben valamelyik reakláns egyaránt szerepel donorként is, akceptorként is [1—3].

Mivel az elektronpár donor-akceptor kölcsönhatások jellegzetesen koordinációs kémiai folyamatok, mindazok a reakciók, amelyek szolvatációval vagy deszolvatációval járnak, a koordinációs kémiai folyamatok közé sorolhatók.

A donor-akceptor kölcsönhatások megváltoztatás az abban résztvevő elektronpáryokon az elektronmozgással, azaz keresztirányú hatással gyakorolnak a reaklánsok elektronmozgására, ami a rendszer kémiai tulajdonságainak és fizikai-kémiai paramétereinek megváltoztatásához vezet. Ez az oka az oldószer hatására bekövetkező reakciósebesség- és egyensúlyi állandó változásnak az abszorpció sávok eltolódásának, redoxipotenciál-, aktivitási koefficiens változásoknak stb.

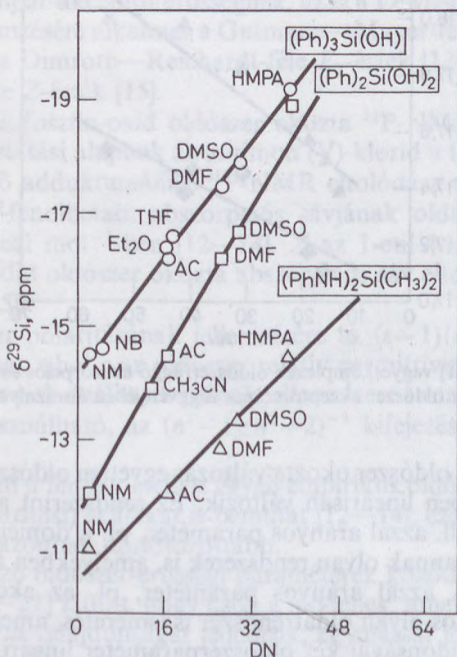
A nem specifikus elektrostatikus szolvatációs hatások, mint a Coulomb-erők okozta szolvatáció, hidratációs hatások, polarizáció stb. jelentősen kisebb változásokat okoznak az oldott molekulák elektronmozgásában, mint a specifikus donor-akceptor kölcsönhatások. A szolvatáció még ilyen esetekben is elhanyagolható a reaklánsok elektronmozgásának kisebb-nagyobb változásához képest, ezért minden esetben végbemondhatónál várható az oldószer hatására bekövetkező reakciók ismétlődése. Ez azonban csak akkor ismétlődik, ha ugyanazon reaklánsok különböző oldószerekben végrehajtott reakcióit hasonlítjuk össze. Az ilyen vizsgálatokból kitűnik, hogy az oldószer hatása a kémiai reakciókra, illetve a reaklánsok fizikai-kémiai paramétereire összetett módon, több különböző folyamat eredményeképpen jelentkezik [1—4]. Másrésztől viszont az is megállapítható,



## 2. AZ OLDÓSZERHATÁS JELLEMZÉSÉRE SZOLGÁLÓ MODELLEK

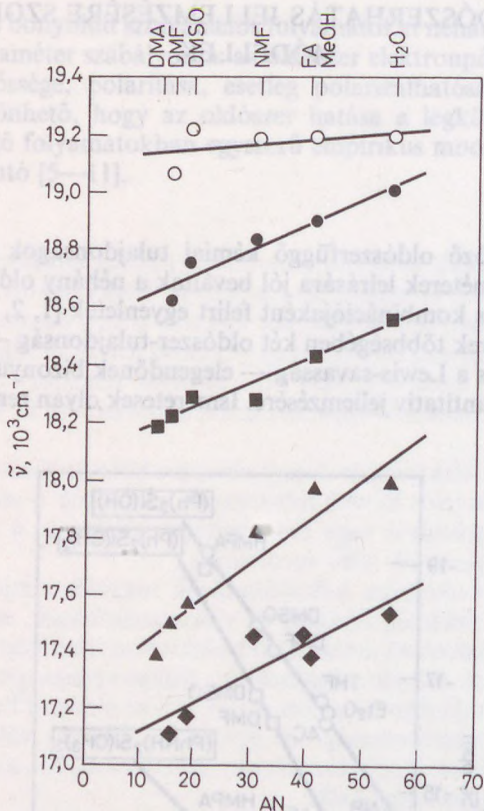
A különböző oldószerfüggő kémiai tulajdonságok és fizikai-kémiai paraméterek leírására jól beváltak a néhány oldószerparaméter lineáris kombinációjaként felírt egyenletek [1, 2, 5–11].

A rendszerek többségében két oldószer-tulajdonság — a Lewis-bázikusság és a Lewis-savasság — elegendőnek bizonyult az oldószerhatás kvantitatív jellemzésére. Ismeretesek olyan rendszerek is,



1. ábra. Szilanolok és szilaminok oldószerfüggő  $^{29}\text{Si}$ -NMR kémiai eltolódása az oldószer donicitása függvényében ábrázolva [2]





2. ábra. Kobalt(III) vegyeskomplexek oldószerfüggő abszorpciós sávjainak maximuma az oldószer akceptorszáma függvényében ábrázolva [82]

amelyekben az oldószer okozta változás egyetlen oldószer-paraméter függvényében lineárisan változik. Ez rendszerint a Lewis-féle báziserősség (ill. azzal arányos paraméter, pl. a donicitás, lásd az 1. ábrán), de vannak olyan rendszerek is, amelyekben a Lewis-féle saverősség (ill. azzal arányos paraméter, pl. az akceptorszám, 2. ábra). Számos olyan oldatrendszer is ismeretes, amelynek oldószerfüggő tulajdonságai két oldószerparaméter lineáris kombinációjaként sem írhatók le. Ezeknél az oldószer polaritása és/vagy polarizálhatósága is szerepel az oldószerhatást leíró egyenletben

[10]. Az oldószer hatását tükröző különböző kísérleti paraméterek (reakciósebességi állandók, egyensúlyi állandók, fényabszorpciós sávok energiája, NMR kémiai eltolódások, aktivitási koefficiensek, redoxipotenciálok stb.) érzékenysége a különböző oldószer-paraméterekre nagyon különböző lehet.

A szolvatációs hatást megszabó, illetve befolyásoló oldószer-tulajdonságok jellemzésére különböző fizikai-kémiai paraméterek szolgálnak.

Az oldószer elektronpádonor erősségének, azaz Lewis-bázikuságának jellemzésére jól bevált a Gutmann-féle  $DN$  donicitás [3] vagy a Kamlett-féle  $\beta$ -érték [8].

$DN$  az antimon(V)-klorid diklór-etán alapoldatban kalorimetriásan meghatározott szolvatációs hője ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) [3]. A  $\beta$  a *p*-nitro-anilin fényabszorpciós sávjának oldószer okozta szolvatókróm eltolódása (*N,N*-dietil-*p*-nitro-anilinre vonatkoztatva) [8].

Az elektronpár-akceptor erősségnek, azaz a Lewis-féle savi erősségnek a jellemzésére alkalmas a Gutmann—Mayer-féle  $AN$  akceptorszám [7], a Dimroth—Reichardt-féle  $E_T$ -érték [12—14] vagy a Kossower-féle  $Z$ -érték [15].

$AN$  a trietil-foszfín-oxid oldószer okozta  $^{31}\text{P}$ -NMR eltolódása [7]. Vonatkoztatási alapnak az antimon (V)-klorid a fenti molekulával képződő adduktumának  $^{31}\text{P}$ -NMR eltolódása szolgál.  $E_T$  a piridinium-*N*-fenolbetain abszorpciós sávjának oldószer okozta eltolódása,  $\text{kcal mol}^{-1}$ -ben [12—14].  $Z$  az 1-etil-4-karbometoxipiridinium-jodid oldószer okozta abszorpciós sáv eltolódása,  $\text{kcal mol}^{-1}$ -ben [15].

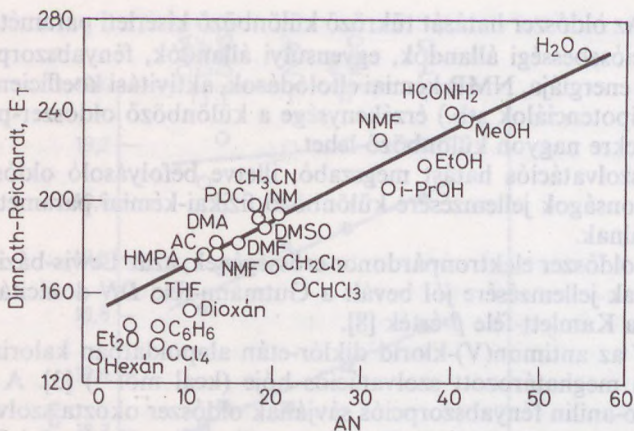
Az oldószer polaritásának jellemzésére az  $(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)^{-1}$  kifejezés szolgálhat, ahol  $\epsilon$  az oldószer relatív permittivitása [10].

Az oldószer polarizálhatóságának jellemzésére annak a törésmutatója ( $n$ ) használható, az  $(n^2 - 1)(n^2 + 2)^{-1}$  kifejezés segítségével [10].

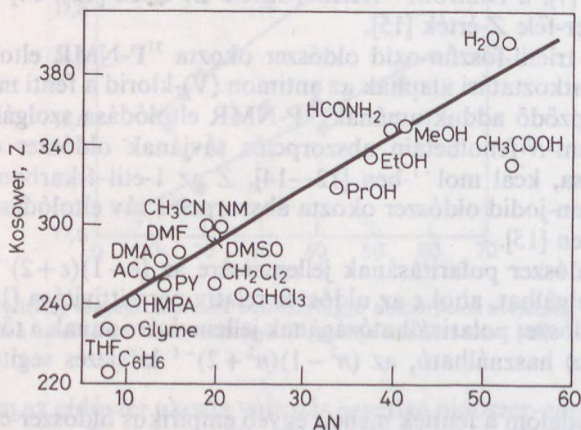
Az irodalom a fentiek mellett egyéb empirikus oldószer-erősségi (oldószer-polaritási) skálákat is bemutat [12—14], ezek gyakorlati alkalmazása azonban korlátozottabb.

A különböző oldószer-erősségi paraméterek közötti korrelációt vizsgálva [19—21] kitűnt, hogy azok a modellek, amelyek az oldószer ugyanazon tulajdonságát jellemzik, egymással jó korrelációt mutatnak, így pl. az  $E_T$ - és a  $Z$ -érték egymással és mindegyikük az  $AN$ -értékkel (3. és 4. ábra).





3. ábra. Az akceptorerősségre jellemző  $E_T$  és  $AN$  paraméterek közötti korreláció



4. ábra. Az akceptorerősségre jellemző  $Z$  és  $AN$  paraméterek közötti korreláció

A következőkben gyorsfagyasztott oldatokban meghatározott Mössbauer-paraméterek oldószerfüggésének vizsgálatán mutatjuk be, hogy a független, de komplementer oldószer-paraméterek lineáris kombinációja milyen határok között alkalmas komplex

rendszerekben bonyolult szolvatációs folyamatok kvantitatív jellemzésére [22].

A gyorsfagyasztott oldatokban végzett Mössbauer-vizsgálatok [23, 24] jól mutatják, hogy mind az izomereltolódás (*IS*), mind a kvadрупólusfelhasadás (*QS*) jelentős mértékben oldószerfüggő. E jelenséget a szerzők különböző kémiai és fizikai hatásokkal értelmezték, de mivel az oldószer e két paraméterre különbözőképpen és bonyolult módon hat, az oldószerfüggő változások kvantitatív jellemzésére, ellentétben más oldószerfüggő fizikai-kémiai paramétereknél kialakult gyakorlattal, általános módszert eddig nem alkalmaztak.

Ismeretes, hogy az *IS* értéke a Mössbauer-atommag helyén lévő elektronsűrűséggel arányos. E helyen csak az *s*-pályáknak van véges sűrűsége, míg a *p*-, *d*- és *f*-pályákon lévő elektronok az *s*-pályákra gyakorolt árnyékoló hatásuk folytán befolyásolják az elektronsűrűséget az atommag helyén. Egyes rendszerekben az *s* és az árnyékoló elektronok ellentétes hatása kompenzálhatja egymást.

A *QS* a Mössbauer-atommag körüli elektromos térgradienssel arányos. Utóbbit az adott atom elektronhéjának szimmetriája szabja meg, amelyet a közvetlen környezet szimmetriája is befolyásol.

A szolvatáció során az oldószer-molekulák vagy közvetlenül a Mössbauer-aktív atomhoz, vagy az azzal szomszédos atomcsoportokhoz kapcsolódva hatnak a rendszerre. Az oldószernek az oldott molekula esetleges disszociációs-asszociációs egyensúlyaira gyakorolt hatása is szerepet játszhat a Mössbauer-paraméterek megváltozásában. Mindezek a folyamatok egyaránt hathatnak a Mössbauer-mag helyén az elektronsűrűsége és az elektromos térgradiensre, és így mind az *IS*, mind a *QS* változásában jelentkezhetnek.

A kísérletileg meghatározott Mössbauer *IS*- és *QS*-értékek oldószerfüggésének leírására, más oldószerfüggő paraméterek jellemzésére használt módszerek [1, 5—11] alapján, az alábbi egyenletet alkalmaztuk [22]:

$$Q = Q_0 + aA + bB + cC,$$

ahol  $Q_0$  az oldószermentes rendszerben mért *IS* vagy *QS*, *A* jellemzi a donorerösséget (Lewis-bázikusságot), *B* az akceptorerösséget (Lewis-savasságot) és *C* az oldószer polaritását. Az *a*-, *b*- és *c*-értékek mutatják *Q* (jelen esetben *IS* és *QS*) érzékenységet az



1. táblázat

Az oldószerhatás jellemzésére szolgáló  $Q = Q_0 + aA + bB + cC$  egyenlet szolvatációs paramétereinek kombinációja és a számított és mért  $Q$ -értékek közti különbségek standard deviációja [22]

| Modell | A  | B              | C | Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> |             | MeSnCl <sub>3</sub> |             | SnI <sub>4</sub> * | FeCl <sub>2</sub> |
|--------|----|----------------|---|-----------------------------------|-------------|---------------------|-------------|--------------------|-------------------|
|        |    |                |   | $\Delta IS$                       | $\Delta QS$ | $\Delta IS$         | $\Delta QS$ | $\Delta IS$        | $\Delta IS$       |
| I      | DN | AN             | — | 0,05                              | 0,12        | 0,02                | 0,28        | 0,06               | 0,04              |
| II     | DN | AN             | ε | 0,07                              | 0,17        | 0,06                | 0,11        | 0,12               | 0,09              |
| III    | DN | E <sub>T</sub> | — | 0,05                              | 0,14        | 0,02                | 0,19        | 0,06               | 0,05              |
| IV     | DN | E <sub>T</sub> | ε | 0,03                              | 0,14        | 0,06                | 0,21        | 0,11               | 0,10              |
| V      | DN | Z              | — | 0,02                              | 0,10        | 0,02                | 0,20        | 0,01               | 0,03              |
| VI     | DN | Z              | ε | 0,03                              | 0,16        | 0,06                | 0,20        | 0,04               | 0,05              |
| VII    | β  | AN             | — | 0,05                              | 0,08        | 0,02                | 0,25        | 0,07               | 0,07              |
| VIII   | β  | AN             | ε | 0,05                              | 0,10        | 0,02                | 0,13        | 0,12               | 0,03              |
| IX     | β  | E <sub>T</sub> | — | 0,006                             | 0,08        | 0,02                | 0,24        | 0,09               | 0,12              |
| X      | β  | E <sub>T</sub> | ε | 0,04                              | 0,11        | 0,07                | 0,24        | 0,11               | 0,07              |
| XI     | β  | Z              | — | 0,005                             | 0,05        | 0,02                | 0,24        | 0,01               | 0,11              |
| XII    | β  | Z              | ε | 0,03                              | 0,13        | 0,08                | 0,28        | 0,06               | 0,06              |

\* CCl<sub>4</sub> törzsoldószerben

egyres oldószere-tulajdonságokra. Előjelük azt jelzi, hogy az  $A$ ,  $B$ , illetve  $C$  paraméterek növekedése növeli (+) vagy csökkenti (–) a  $Q$  értékét.

Az  $A$  jellemzésére a Gutmann-féle  $DN$  donorerősség és a Kamlett–Taft-féle  $\beta$ -értéket használtuk. A  $B$  leírására a Gutmann–Mayer-féle  $AN$  akceptorszám, a Dimroth–Reichardt-féle  $E_T$ , illetve a Kossower-féle  $Z$ -érték szolgált. A polaritást a relatív permittivitás ( $\epsilon$ ) segítségével az  $(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)^{-1}$  kifejezéssel jellemeztük.

Annak megállapítására, hogy a fenti paraméterek milyen kombinációja alkalmas a legjobban a kísérleti adatok szimulálására, mindkét donorerősség paraméternek mindhárom akceptorerősség paraméterrel való kombinációját végigszámoltuk. Az így nyert kétparaméteres számítások eredményeit összevetettük a háromparaméteres módszerrel kapott eredményekkel is, amelyeknél harmadik paraméterként az említett  $(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)^{-1}$  szolgált (1. táblázat).

Az  $A$ ,  $B$  és  $C$  oldószere-paraméterek hatásának kvantitatív mérésére mindegyik rendszerben kiszámítottuk  $a$ ,  $b$  és  $c$  parciális regressziós együtthatóját. Mivel így ezek azonos skálára kerültek, segítségükkel kiszámítható volt  $A$ ,  $B$  és  $C$  százalékos hozzájárulása ( $a\%$ ,  $b\%$  és  $c\%$ ) az  $IS$  és  $QS$  oldószerefüggéséhez.

Az irodalomból vett több modellrendszeren (9 különböző Mössbauer-aktív oldott anyag, 59 különböző oldatában) megvizsgáltuk a fenti modellek alkalmazhatóságát a Mössbauer  $IS$ - és  $QS$ -értékek oldószerefüggésének leírására. A számításokból kitűnt, hogy az  $IS$  oldószerefüggése az összes vizsgált rendszer esetében, míg a  $QS$  oldószerefüggése a rendszerek nagy többségénél a mérési hiba hatásain belüli pontossággal leírható.

A kísérleti és számított  $Q$ -értékek közötti eltérések összehasonlításából látható (1. táblázat), hogy az esetek többségében az  $A$  jellemzésére egyformán alkalmas  $DN$  és  $\beta$ ,  $B$  jellemzésére pedig az  $AN$ ,  $E_T$  és  $Z$  értékei. Az 1. táblázatban szereplő mindegyik kombináció lényegében alkalmas a kísérleti adatok a mérési hiba hatásain belüli szimulálására.

Az izomereltolódás a kvadrupólusfelhasadás oldószerefüggésére számított  $a\%$ ,  $b\%$  és  $c\%$  adatok (2. táblázat) azt mutatják, hogy az  $A$ ,  $B$  és  $C$  oldószere-paraméterek hozzájárulása az elektron-sűrűséghez az atommag helyén (amelyet  $IS$  tükröz) lényegesen különbözik az elektromos térgradiensre gyakorolt hatásuktól



Az oldószer báziserősségének ( $a\%$ ), sáverősségének ( $b\%$ ) és polaritásának ( $c\%$ )

|                                | IS     |     |       |       |
|--------------------------------|--------|-----|-------|-------|
|                                | $a\%$  |     | $b\%$ | $c\%$ |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ | (-) 74 | (+) | 26    | 0     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ | (-) 72 | (+) | 28    | 0     |
| $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$     | (-) 93 | (+) | 7     | 0     |
| $\text{CH}_3\text{SnBr}_3$     | (-) 90 | (+) | 10    | 0     |

Az oldószer-paraméter növekedésének hatására IS vagy QS (+) nő, ill. (-) csökken

(amelyet QS jellemez). Ez azt bizonyítja, hogy mind a Mössbauer-aktív központi atom szolvatációja elektronpárdonor oldószerrel, mind a hozzá kapcsolódó ligandum szolvatációja elektronpár-akceptor oldószerrel másképpen befolyásolja az elektronsűrűséget a Mössbauer-mag helyén, mint körülötte az elektromos térgradiens.

A kísérleti adatoknak ilyen feldolgozása jelentékenyen hozzájárul az oldószerhatásban szerepet játszó folyamatok jellegének és hozzájárulásuk mértékének megismeréséhez [22].

Metil-ón-halogenidek esetében például kimutattuk, hogy az elektronpár-akceptor ón(IV) szolvatációja donoroldószerrel csökkenti az elektronsűrűséget az ón atommag helyén, míg az ónhoz kötött elektronpárdonor halogenidek szolvatációja akceptor oldószerrel növeli azt (3. táblázat).

A  $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$  és a  $(\text{CH}_3)_3\text{SnX}_3$  molekuláknál jelentkező oldószerhatás összehasonlítása azt mutatja, hogy az oldószer donorerősségének növekedése az ón körüli elektronsűrűség szimmetriáját a dimetilszármazékokban csökkenti, míg a monometilszármazékokban növeli (2. táblázat). A két vegyületcsoportban az oldószer-paraméterek hozzájárulása a QS változása által tükrözött fenti folyamathoz is különböző. Míg a donorerősség hatása a monometilszármazékok QS-értékére 50%, a dimetilszármazékoké csak 20–30%, addig az akceptorerősség hatása a monometilszármazékok QS-ére 30–40% és dimetilszármazékoké 20–30%.

A bis(*N,N*-diethyl-ditiokarbamato)-vas(III)-klorid —  $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{Cl}$  — különböző oldószerrel készült gyorsfagyasztott oldatainak Mössbauer-vizsgálata [25] azt mutatta, hogy a komplex QS-értéke



táblázat

hatása a Mössbauer  $IS$ - és  $QS$ -értékek oldószerfüggésére

| $QS$  |    |       |    |       |    |
|-------|----|-------|----|-------|----|
| $a\%$ |    | $b\%$ |    | $c\%$ |    |
| (+)   | 32 | (-)   | 20 | (+)   | 47 |
| (+)   | 20 | (-)   | 22 | (+)   | 58 |
| (-)   | 56 | (+)   | 27 | (-)   | 17 |
| (-)   | 49 | (+)   | 42 | (-)   | 9  |

oldatban jelentősen kisebb, mint szilárd állapotban (4. táblázat). A szerzők e jelenséget azzal magyarázták, hogy a szilárd állapotban pentakoordinált vaskomplex oldatban, az oldószer koordinációjának következtében, hexakoordinálttá válik. A vas(III) koordinációs szférája szimmetriájának növekedése okozza a vas körüli elektromos térgradiens és ezzel a  $QS$  csökkenését.

3. táblázat

A  $CH_3SnCl_3$  különböző oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldataiban mért és számított Mössbauer-paraméterek [22]

| Oldószer                       | $IS_m$ | $IS_{sz, I}$ | $IS_{sz, II}$ | $QS_m$ | $QS_{sz, I}$ | $QS_{sz, II}$ |
|--------------------------------|--------|--------------|---------------|--------|--------------|---------------|
| Dietil-éter                    | 1,14   | 1,10         | 1,16          | 2,21   | 2,17         | 2,20          |
| Tetrahydrofuran (THF)          | 1,12   | 1,09         | 1,11          | 2,34   | 2,19         | 2,28          |
| Aceton                         | 1,18   | 1,15         | 1,12          | 2,44   | 2,29         | 2,36          |
| Dimetil-formamid (DMF)         | 0,94   | 1,00         | 0,98          | 1,92   | 2,16         | 2,10          |
| Dimetil-szulfoxid (DMSO)       | 0,88   | 0,96         | 0,94          | 1,96   | 2,13         | 1,91          |
| Hexametil-foszfotriamid (HMPT) | 0,80   | 0,81         | 0,79          | 2,17   | 1,96         | 2,15          |
| Piridin (Py)                   | 0,97   | 0,89         | 0,91          | 1,94   | 2,03         | 1,89          |

$IS_0$  1,32

$a$ : -0,01574;  $b$ : +0,00237

$a\%$ : 93;

$b\%$ : 7

$QS_0$  2,07

$a$ : -0,01361;  $b$ : +0,01460

$a\%$ : 56;

$b\%$ : 27

$c$ : -0,2098

$c\%$ : 17

sz, I – két oldószer-paraméterrel számított; m – mért

sz, II – három oldószer-paraméterrel számított

#### 4. táblázat

A bisz (*N, N*-dietil-ditiokarbamátó)vas(III)-klorid különböző oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldataiban mért és számított Mössbauer  $QS$ -értékek [22]

| Oldószer                 | $QS_m$ | $QS_{sz, I}$ | $QS_{sz, II}$ |
|--------------------------|--------|--------------|---------------|
| Dimetil-formamid (DMF)   | 0,70   | 0,87         | 0,70          |
| Acetonitril              | 0,77   | 0,89         | 0,77          |
| Dimetil-szulfoxid (DMSO) | 0,84   | 0,10         | 0,85          |
| 1,2-Dimetoxi-etán        | 0,85   | 0,37         | 0,85          |
| Piridin                  | 0,71   | 0,67         | 0,71          |

$QSo$  2,76

$QS_{sz, II}$   $a$ : +0,01579;  $b$ : +0,1278;  $c$ : -2,7774;  
 $a\%$ : 12  $b\%$ : 43  $c\%$ : 45

$m$  – mért;  $sz, I$  – két,  $sz, II$  – három oldószer-paraméterrel számított

Az 1. táblázat IV. modellje alapján végzett számításaink [22] viszont azt bizonyítják, hogy az oldószer donorerősségének a hatása a vas(III) elektronhéjának szimmetriájára jóval kisebb (12%), mint az akceptorerősségé (43%) vagy az oldószer polaritásáé (45%). Mi több, az oldószer donorerősségének és akceptorerősségének növekedése egyaránt a  $QS$  csökkenése ellen hat, az oldószer polaritásának növekedése viszont kedvez annak.

A fentiekből arra következtettünk [22], hogy az oldószer hatására bekövetkező rendkívül nagy  $QS$ -csökkenés (2,76 mm s<sup>-1</sup>-ről 0,7-0,8 mm s<sup>-1</sup>-re) az Fe(dtc)<sub>2</sub>Cl disszociációjának eredménye. E folyamat során vagy tetraéderes [Fe(dtc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, vagy négyzetes bipiramisos [Fe(dtc)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (ahol L az oldószert jelöli), de biztosan nem Fe(dtc)<sub>2</sub>ClL keletkezik.

A vas(II)-klorid különböző oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldatainak Mössbauer-vizsgálata mind az  $IS$ , mind a  $QS$  jelentős oldószerfüggését mutatta [23, 24]. Ismeretes, hogy ezekben a rendszerekben az oldatban lévő részecskék solvatációja mellett az oldószer a disszociációs folyamatok megváltoztatásával is hat a Mössbauer-paraméterekre. Az oldószer polaritásától, valamint donor- és akceptorerősségétől függően ugyanis többféle összetételű részecske lehet jelen az oldatban.

Kérdéses volt, hogy az ilyen bonyolult rendszerekben alkalmazhatók-e az 1. táblázat modelljei a Mössbauer-paraméterek oldó-



szerfüggésének szimulálására. Az 5. táblázatban összefoglaltuk a mért és a fenti modellek szerint e rendszerekre számított  $IS$ - és  $QS$ -értékeket. Az adatokból látható, hogy a modellek az izomereltolódást a kísérleti hiba határain belül jól leírják, a háromparaméteres közelítés valamivel jobb eredményeket ad, mint a kétparaméteres. Az adatokból az is kitűnik, hogy a három oldószer-paraméter hasonló mértékben járul hozzá az  $IS$  oldószerfüggéséhez, a donor- és akceptorerősség növekedése viszont az  $IS$  csökkenését (azaz az elektronsűrűség növekedését a mag helyén), míg az oldószer relatív permittivitásának növekedése az  $IS$  növekedését (az elektronsűrűség csökkenését) okozza.

Az 5. táblázat adataiból az is látható, hogy a modellek egyike sem bizonyult alkalmasnak a  $QS$  oldószerfüggésének a kísérleti hiba határain belüli leírására. További oldószer-paraméter felvételére az értékelő egyenletbe viszont nincs mód, mivel a vízmentes vas-klorid oldékonysága a különböző oldószerekben erősen korlátozza a vizsgálható rendszerek számát, ami a négyismeretlenes egyenlet megbízható megoldását lehetetlenné teszi.

Egyensúlyi vizsgálatokból ismeretes, hogy a vas(II)-klorid közepes relatív permittivitású oldataiban kloridmentes és egy vagy két

5. táblázat

Vas(II)-klorid különböző oldószerekkel képezett gyorsfagyasztott oldataiban mért és számított Mössbauer-paraméterek [22]

| Oldószer                 | $IS_m$ | $IS_{sz, I}$ | $IS_{sz, II}$ | $QS_m$ | $QS_{sz, I}$ | $QS_{sz, II}$ |
|--------------------------|--------|--------------|---------------|--------|--------------|---------------|
| CH <sub>3</sub> OH       | 1,41   | 1,30         | 1,37          | 3,50   | 2,88         | 3,02          |
| Piridin                  | 1,26   | 1,29         | 1,26          | 3,48   | 2,83         | 3,03          |
| Dimetil-formamid (DMF)   | 1,21   | 1,28         | 1,29          | 2,12   | 2,90         | 2,80          |
| Dimetil-szulfoxid (DMSO) | 1,34   | 1,29         | 1,29          | 2,36   | 2,87         | 2,83          |
| HMPT                     | 1,16   | 1,30         | 1,27          | 2,77   | 2,78         | 2,95          |
| Tributil-foszfín (TBF)   | 1,35   | 1,23         | 1,29          | 2,77   | 2,88         | 2,52          |
| Acetonitril              | 1,29   | 1,29         | 1,32          | 2,95   | 3,01         | 2,64          |

$IS_0$  1,20

$QS_0$  3,10

$IS_{sz, II}$   $a$ : -0,00233;  $b$ : -0,00107;  $c$ : +0,2228;  
 $a\%$ : 30  $b\%$ : 31  $c\%$ : 38

m – mért; sz, I – két, sz, II – három paraméteres közelítéssel számított



6. táblázat

A  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$  klaszter különböző oldószerekben mért és számított féllépcső-potenciál értékei ([26]-ból számolva) (V, ferrocénre vonatkoztatva)

| Oldószer          | Redukció 2-/3- |       | Oxidáció 2-/3- |       |
|-------------------|----------------|-------|----------------|-------|
|                   | m              | sz    | m              | sz    |
| Diklór-metán      | -1,46          | -1,47 | -0,32          | -0,31 |
| Benzonitril       | -1,49          | -1,46 | -0,33          | -0,33 |
| Acetonitril       | -1,39          | -1,42 | *              |       |
| Tetrahidrofuran   | -1,47          | -1,50 | -0,40          | -0,40 |
| Dimetil-formamid  | -1,52          | -1,50 | *              |       |
| Dimetil-szulfoxid | -1,36          | -1,42 | *              |       |
| Aceton            | -1,49          | -1,46 | -0,35          | -0,34 |
| Nitro-benzol      | **             |       | -0,35          | -0,34 |

$a$ : +0,000514;  $b$ : +0,10065;  $a$ : -0,002100;  $b$ : +0,010358  
 $a\%$ : 15  $b\%$ : 85  $a\%$ : 45  $b\%$ : 55

\* 2-/3- lépcső nem jól definiált

\*\* lépcső a potenciáltartományon kívül

m — mért; sz — számított

kloridiont kötő vas(II)-szolvátok vannak egymás mellett. Ezek  $IS$ -értéke csak kevésbé különbözik,  $QS$ -értékük viszont rendkívül érzékeny a kloridion-tartalomra. Feltételezhetően ez az oka, hogy a szolvatációnak a  $QS$ -re gyakorolt hatását ezek a modellek nem tükrözik helyesen, míg az  $IS$ -értékek leírására jól beváltak.

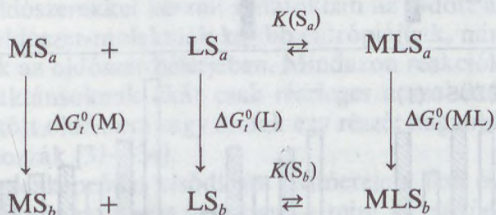
A tárgyalta modellel analóg módon más oldószerezű függő kísérleti adatok értelmezését is megkíséreltük. A ferredoxin enzim cubane típusú  $4\text{Fe}-4\text{S}$  aktív centrumának redoxitulajdonságait az  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$  ciklikus voltammetriás viselkedésével modellezték [26]. A szerzők a különböző oldószerekben felvett ciklikus voltammetriás görbéket összehasonlítva arra a következtetésre jutottak, hogy az enzim oxidált állapotának megfelelő  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$  klaszter stabilitása az oldószer donorerősségének növekedésével csökken. A görbéről leolvasott oldószerezű függő féllépcső-potenciál értékeket az 1. táblázat III. modellje alapján feldolgozva viszont kitűnt, hogy az oldószer akceptorerőssége nagyobb hatást gyakorol a rendszerre, mint annak donorerőssége (6. táblázat).

Mindezek a példák azt mutatják, hogy az oldószerezű hatás a viszonylag egyszerű modellekkel általában jól jellemezhető. Ez az értékelési mód tájékoztatást nyújt az oldószerezű hatásban szerepet játszó folyamatok jellegéről és hozzájárulásuk nagyságáról is.

### 3. A FÉMKOMPLEXKÉPZŐDÉS OLDÓSZERFÜGGÉSE

A komplexképződési folyamatok oldószerfüggőek, mivel mind a fémion, mind a ligandum szolvatációja a fém-ligandum asszociáció ellen hat.

A komplexképződés oldószerfüggését az alábbi egyszerűsített termodinamikai ciklus írja le:



A modellre a következő egyenlet írható fel:

$$2,303 RT \log \frac{K(S_a)}{K(S_b)} = \Delta G_i^0(\text{M}) + \Delta G_i^0(\text{L}) - \Delta G_i^0(\text{ML}),$$

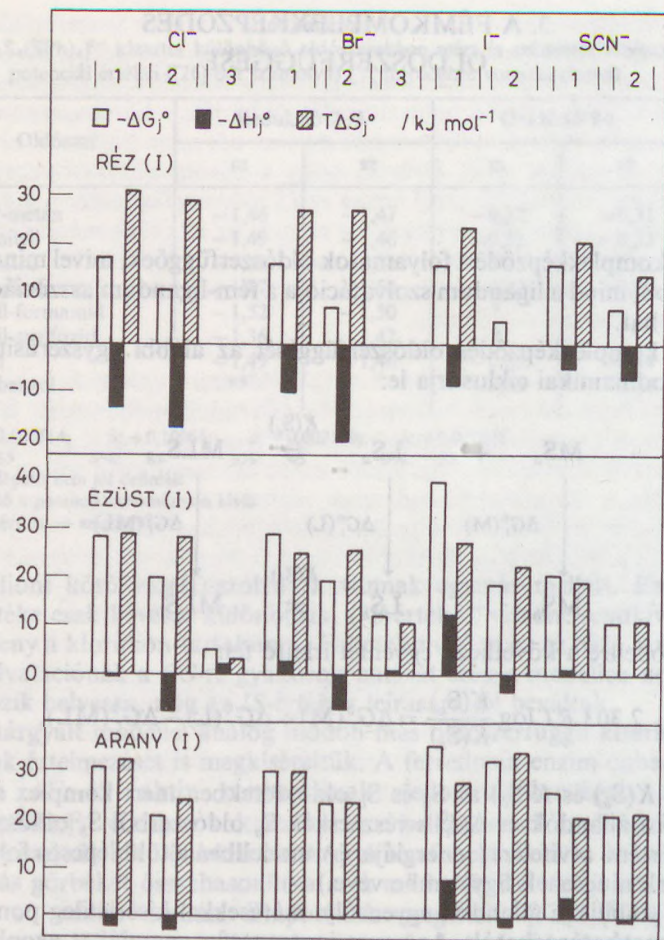
ahol  $K(S_a)$  és  $K(S_b)$  az  $S_a$  és  $S_b$  oldószerekben mért komplex stabilitási állandók és  $\Delta G_i^0$  a részecskék  $S_a$  oldószerből  $S_b$  oldószerbe történő átvitelének energiája. (A modellben a többlépcsős folyamatok nincsenek figyelembe véve.)

A stabilitási állandók egyensúlyi mérésekkel kísérletileg pontosan meghatározhatók. Az egyes iontranszfer energiákat azonban csak extratermodinamikusan feltételezések alapján lehet megbecsülni [27, 28].

A komplexképződés oldószerfüggésének meghatározásában a termodinamikai tényezőknek is jelentős szerepe van.

Kalorimetriás vizsgálatok [29] szerint Pearson-féle „soft” ligandumoknak „soft” fémekhez történő koordinációjának általában a reakció entalpiája kedvez, míg az entrópiát az akadályozza. A tipikusan „soft” jellegű réz(I), ezüst(I) és arany(II) kationok tiocia-





5. ábra. Réz(I)-, ezüst(I)- és arany(I)-halogeno- és -tiocianáto-komplexek képződési folyamatainak szabadenergia-(fehér), entalpia-(fekete) és entrópia-(vonalkázott) változásai piridinben [30]

nátkoordinációja piridines vagy acetonitriles oldataikban viszont jelentős entrópiánövekedéssel jár (5. ábra). E jelenséget a fémionok nagy deszolvatációs entrópiájával magyarázhatjuk. A központi fémion rendezett szolvátburkának a felhasítása és a felszabaduló



oldószer-molekuláknak az átmenete a szerkezettel nem rendelkező „bulk” oldatba az entrópia növekedésének kedvez [30].

Hasonló jelenséget észleltek [11] különböző szerves oldószerekben ónorganikus halogenidek (mint Lewis-savak) tributil-foszfinnal és trifenil-foszfin-oxiddal (mint Lewis-bázisokkal) történő adduktumképzése során. E rendszerek NMR és kalorimetriás vizsgálatából kitűnik, hogy a szolvatáció csökkenti mind a savas, mind a bázikus reaktáns entrópiáját és entalpiáját is. A deszolvatációval járó adduktumképződés tehát a reakció entrópiája által segített és entalpiája által akadályozott folyamat.

A szolvatációs entrópia nemcsak az oldott anyag szolvatációjából származik, hanem magában foglalja mindazon változások entrópiáját, amely az oldatban az oldott anyag hatására végbemegy. Szerves oldószerekkel készült oldatokban az oldott anyaghoz koordinált oldószer-molekulák kisebb entrópiájúak, mint ugyanezen molekulák az oldószer belsejében. Mindazon reakciók tehát, amelyek a reaktánsoknak akár csak részleges deszolvatációjával járnak, a kötött oldószert vagy annak egy részét nagyobb entrópiaállapotba hozzák [31—34].

A komplexképződés elsődleges hajtóereje a fém és a ligandum közötti kölcsönhatás, ezt azonban — mint az előzőekből kitűnik — a szolvatáció jelentősen befolyásolja. Donoroldószerekben a fémion, akceptoroldószerekben a ligandum van szolvatált állapotban. Mindkét fajta szolvatáció akadályozza a ligandum koordinációját a fémhez. Következésképpen az oldószer növekvő donorerőssége és növekvő akceptorerőssége egyaránt csökkenti a komplex stabilitását.

Egyes oldószerek, miként a víz is, donorként és akzeptorként is reagálhatnak, tehát mind a fémiont, mind a ligandumot szolvatál-

#### 7. táblázat

Kadmium-halogenokomplexek stabilitási állandói vízzel és DMSO-val képezett oldatokban [35]

| Lépcsőzetes<br>állandó | Vízben          |                 |                | DMSO-ban        |                 |                |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
|                        | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> |
| log $K_1$              | 1,35            | 1,56            | 1,88           | 3,20            | 2,93            | 2,19           |
| log $K_2$              | 0,43            | 0,46            | 0,78           | 1,88            | 1,77            | 1,41           |
| log $K_3$              | -0,37           | 0,23            | 1,69           | 2,63            | 2,86            | 2,90           |
| log $K_4$              |                 | 0,41            | 1,28           | 1,72            | 1,64            | 1,18           |

8. táblázat

A Cd-I kötéstávolságok ( $r$ , Å) és infravörös vegyértékrezgések ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) a  $\text{CdI}_n$  komplexek vízzel és DMSO-val képezett oldataiban [37]

| Komplex             | Víz  |          | DMSO |          |
|---------------------|------|----------|------|----------|
|                     | $r$  | $\nu$    | $r$  | $\nu$    |
| $\text{CdI}^+$      | 2,80 |          | 2,75 |          |
| $\text{CdI}_3^-$    |      | 120—122  |      | 120—122  |
| $\text{CdI}_4^{2-}$ | 2,79 | 117, 142 | 2,79 | 115, 142 |

ják. Így ezek oldataiban a donor- és akzeptortulajdonságok hatása additív. A nagyobb akceptorerősség kompenzálhatja a kisebb donorerősséget és *vice versa*. Jól látható ez a jelenség a Pearson-féle „soft” fémionok halogenokomplexeinek vizes oldatban és dimetil-szulfoxidban (DMSO) mért stabilitási állandóiból (7. táblázat). A DMSO erősebb donor, de gyengébb akceptor, mint a víz. A donorerősség alapján vizes oldatban nagyobbak kellene lennie a komplexek stabilitásának, mint DMSO-ban. A stabilitási sorrend azonban éppen fordított. A víznek a DMSO-nál sokkal nagyobb akceptorerőssége miatt vizes oldatban a halogenidek erősen szolvatálva vannak, ennek eredménye, hogy e komplexek stabilitása vízben kisebb, mint DMSO-ban [35, 36].

Mint a fentiekből látható, a komplexképződési folyamatban nemcsak a ligandum és az oldószer verseng a fémért, hanem a fém és az oldószer is verseng a ligandumért. E megállapítás, az egyensúlyi adatok mellett, szerkezeti információkkal is alátámasztható. Például a Cd-I kötéstávolság a kadmium jodokomplexeinek vízzel, illetve dimetil-szulfoxiddal képezett oldataiban közel azonos (8. táblázat), ami azt mutatja, hogy az oldószerek hatására e kötés erőssége alig változik. A nagy stabilitáskülönbség és az egyéb termodinamikai adatok oldószerfüggése tehát az ionok különböző szolvatációjára vezethető vissza.

Hasonlóan értelmezhető a „soft” fémionok halogenidkomplexei stabilitásának vízben és dimetil-szulfoxidban eltérő sorrendje. Vizes oldatban a stabilitás a  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  sorban nő. E sorrend oka a halogenidionoknak a fenti sorban csökkenő szolvatációjára. Vízben a legkevésbé szolvatálódó ion a jodid, ez képezi a legnagyobb stabilitású komplexet. A vizet, a hidrogénkötésre nem képes



dimetil-szulfoxiddal helyettesítve megfordul a halogenidkomplekxek stabilitásának fenti sorrendje és a  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  sorban csökken (7. táblázat). Ez megfelel a meztelen ionok Lewis-bázikussága csökkenő sorrendjének, amit DMSO-ban az ionok solvatációja nem változtat meg.

A solvatációnak az ionok asszociációjára gyakorolt hatását jól tükrözik a folyékony ammóniában végzett ionpár-képződési vizsgálatok [39–41].

A folyékony ammónia nagy permanens dipólusmomentuma miatt ( $\mu = 1,49 \text{ D}$ ) az elektrolitok jó oldószere, közepes relatív permittivitása viszont ( $\epsilon = 24,3$ , 223 K hőmérsékleten) az ionpárképződésnek kedvez. Utóbbi folyamat vezetőképesség-mérésekkel vizsgálható.

Az alkálifém-, ammónium- és tetrametil-ammónium-ionok tiocianáttal és a halogenidionok káliumionnal folyékony ammóniában történő ionpárképződési vizsgálatai során kimutattuk [39, 42], hogy a képződési állandók — a várakozással ellentétben — a hőmérséklet emelésével nőnek (9. táblázat). Ez azt jelenti, hogy jelen rendszerekben a hőmérsékletemelés az ionok asszociációjának kedvez. A mérési adatokból a Lee—Wheaton-egyenlet segítségével kiszámítottuk az ion-ion távolságokat az ionpárban. Ezek a hőmérséklet emelésével csökkenő menetet mutattak. E két paraméter változása arra utal, hogy az ionpárképzésben részt vevő ionok solvatációja a hőmérséklet emelésével olyan mértékben csökken és ezzel annyira kedvezményezetté teszi a kation és anion asszociációját, hogy kompenzálja a hőmérsékletemelés disszociációsegítő hatását.

9. táblázat

Ammónium- és alkáli-tiocianát-ionpár képződési állandók ( $K$ ) és ion-ion távolságok ( $R$ ) hőmérsékletfüggése ( $T$ ) folyékony ammóniában [39]

| $T$ | $\text{NH}_4\text{SCN}$ |      | $\text{NaSCN}$ |      | $\text{KSCN}$ |     |
|-----|-------------------------|------|----------------|------|---------------|-----|
|     | $K$                     | $R$  | $K$            | $R$  | $K$           | $R$ |
| 213 | 160                     | 11,8 | 210            | 10,5 |               |     |
| 218 | 160                     | 9,5  | 220            | 9,1  | 270           | 8,0 |
| 223 | 200                     | 7,2  | 240            | 7,9  | 290           | 6,2 |
| 228 | 240                     | 5,3  | 320            | 4,3  | 340           | 6,0 |
| 233 | 240                     | 4,5  | 360            | 3,4  | 360           | 5,0 |
| 238 | 290                     | 3,5  | 380            | 2,7  | 380           | 3,8 |



10. táblázat

Kálium-halogenid és alkáli-tiocianát ionpárok képződési termodinamikai adatai folyékony ammóniában [42]

| Só  | $\Delta H$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S$<br>(J mol <sup>-1</sup> ) | Só                  | $\Delta H$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S$<br>(J mol <sup>-1</sup> ) |
|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| KCl | 10                                    | 100                                  | NaSCN               | 10                                    | 90                                   |
| KBr | 9                                     | 92                                   | KSCN                | 6                                     | 76                                   |
| KI  | 5                                     | 67                                   | NH <sub>4</sub> SCN | 10                                    | 90                                   |

Ugyanezen rendszerekben az ionpárképződésre vonatkozó termodinamikai adatokat [42], az asszociációs állandók hőmérsékletfüggéséből kiszámítva kitűnt, hogy az ionpárokat az ionok nagy deszolvatációs entrópiája stabilizálja (10. táblázat).

A kloridion protonálódási egyensúlyai különböző szerves oldószerekben jól tükrözik az anion szolvatációjának hatását asszociációs folyamatokban [43]. E reakciót átvitelmentes elektromotoros erő mérésekkel tanulmányoztuk. A vizsgált oldószerekben a proton egyértelműen szolvatált állapotban van. A sósavmolekula disszociációját tehát a kloridion szolvatációja határozza meg. A mérésekből kitűnt (11. táblázat), hogy azokban a rendszerekben, amelyekben a kloridion nincs szolvatálva (DMSO és THF) HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> és H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> részecskék képződnek. A kloridion kelát típusú szolvatációjára képes etilénlikolban a sósav teljesen disszociált formában van, míg a gyengébben szolvatáló metanolban a kloridion protonálódási állandója 5,82.

11. táblázat

A kloridion protonálódásának oldószérfüggése [43]

| Oldószer                    | $K_{11}$         | $K_{12}$         | $K_{22}$         | $\varepsilon$ |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|
| Metanol                     | 5,82             | —                | —                | 32,6          |
| Etilénlikol                 | 0,0              | —                | —                | 37,7          |
| Dimetil-szulfoxid<br>(DMSO) | 20,1             | 2,1              |                  | 48,9          |
| Tetrahidrofuran (THF)       | $9,0 \cdot 10^5$ | $2,6 \cdot 10^7$ | $1,6 \cdot 10^8$ | 7,6           |

$$K_{11} = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}; \quad K_{12} = \frac{[\text{HCl}_2^-]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2}; \quad K_{22} = \frac{[\text{H}_2\text{Cl}_2]}{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2}.$$

12. táblázat

A platina(II) és palládium(II) DMSO-szolvátjainak  
EXAFS és LAXS adatai [45]

| Fém              | Kötés | Kötéstávolság (Å) |      | n   |
|------------------|-------|-------------------|------|-----|
|                  |       | EXAFS             | LAXS |     |
| Pt <sup>2+</sup> | Pt-O  | 2,07              | 2,07 | 2,0 |
|                  | Pt-S  | 2,21              | 2,20 | 2,0 |
| Pd <sup>2+</sup> | Pd-O  | 2,04              |      | 2,0 |
|                  | Pd-S  | 2,23              |      | 2,0 |

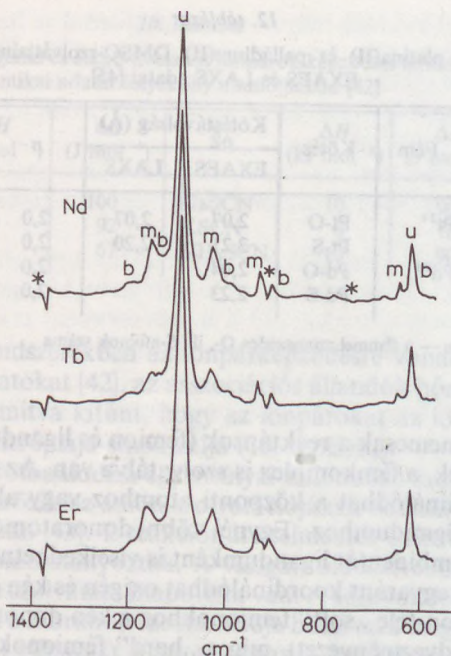
n — a fémmel szomszédos O-, ill. S-atomok száma

Oldatban nemcsak a reaktánsok (fémion és ligandum), hanem a reakciótermék, a fémkomplex is szolvátálva van. Az oldószer mint donor koordinálódhat a központi atomhoz vagy akceptorként a koordinált ligandumhoz. Egynél több donoratomot tartalmazó oldószerek ambidentát ligandumként is viselkedhetnek. A dimetilszulfoxid pl. egyaránt koordinálódhat oxigén és kén donoratomjával. A Pearson-féle „soft” fémionokhoz a kén donoratom koordinációja a kedvezményezett, míg a „hard” fémionokhoz a DMSO oxigén donoratomjával kapcsolódik [44]. Vannak olyan szolvátkomplexek is, mint a palládium(II) és platina(II) tetraszolvátjai, amelyeknél egy molekulában mindkét típusú koordináció szerepel [45]. E fémionokhoz négyzetes planáris szimmetria szerint két kénen és két oxigénen át kötött DMSO-molekula kapcsolódik (12. táblázat).

A szolvatáció nemcsak a komplex sztereoekémiáját és a központi atom koordinációs számát változtathatja meg, hanem a ligandumok kötési módját is. Lantanoida-perklorátok acetitrillrel képezett oldataiban infravörös spektroszkópiával kimutatható volt [46, 47] a szabad és a fémhez egyfogú és kétfogú ligandumként kötött perklorátionok jelenléte (6. ábra), sőt meghatározható volt ezek koncentrációaránya is (13. táblázat). Egy sor hasonló vizsgálat kimutatta, hogy olyan nem koordinálódónak tekintett anionok, mint a nitrát vagy trifluoro-acetát, szerves oldószerben a fémhez koordinálva lehetnek jelen [48, 49].

A lantanoidák különböző oldószerekben vizsgált komplexképződési folyamatai jól mutatják, hogy a központi fémion koordiná-





6. ábra.  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$  FtIR differencia-spektrumrészletei vízmentes acetonitrilben [47];  $u$ =szabad perklorátion,  $m$ =egyfogúan,  $b$ =kétfogúan kötött perklorátion, \* oldószersávok

13. táblázat

Szabad ionként, egyfogú és kétfogú ligandumként kötött perklorátionok megoszlása (%) 0,05 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$  acetonitriles oldatában [47]

| Ln | Szabad ion | Egyfogú | Kétfogú |
|----|------------|---------|---------|
| Nd | 61         | 39      | 6       |
| Eu | 71         | 19      | 10      |
| Tb | 70         | 20      | 10      |
| Er | 69         | 26      | 2       |

ciós tulajdonságait a ligandum és az oldószer elektrosztatikus és szterikus hatásainak egyensúlya jelentősen befolyásolja [50, 51].

Az apoláros vagy kis polaritású oldószerekben oligo- és polinukleáris komplexek képződése még bonyolultabbá teszi az oldatké-



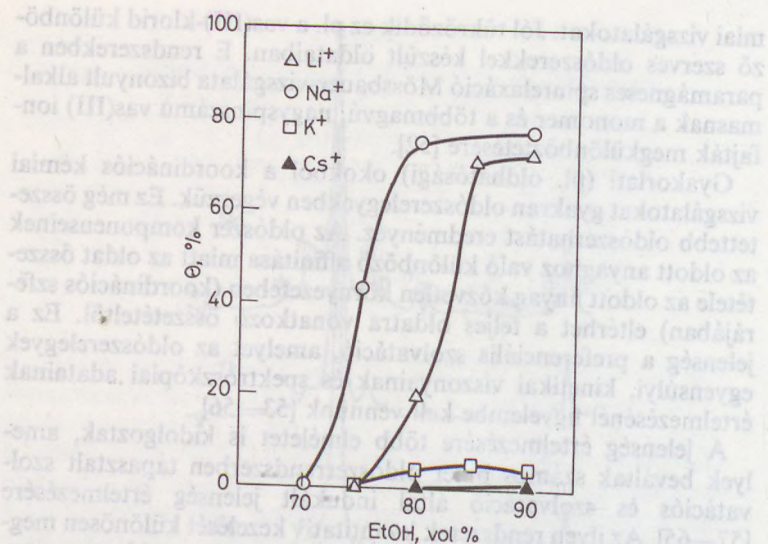
miai vizsgálatokat. Jól tükröződik ez pl. a vas(III)-klorid különböző szerves oldószerekkel készült oldataiban. E rendszerekben a paramágneses spinrelaxáció Mössbauer-vizsgálata bizonyult alkalmasnak a monomer és a többmagvú, nagyspinszámú vas(III) ionfajták megkülönböztetésére [52].

Gyakorlati (pl. oldhatósági) okokból a koordinációs kémiai vizsgálatokat gyakran oldószerelegyekben végezzük. Ez még összetettebb oldószerekkel is eredményez. Az oldószerek komponenseinek az oldott anyaghoz való különböző affinitása miatt az oldat összetétele az oldott anyag közvetlen környezetében (koordinációs szférájában) eltérhet a teljes oldatra vonatkozó összetételtől. Ez a jelenség a preferenciális szolvatáció, amelyet az oldószerelegyek egyensúlyi, kinetikai viszonyainak és spektroszkópiai adatainak értelmezésénél figyelembe kell vennünk [53—56].

A jelenség értelmezésére több elméletet is kidolgoztak, amelyek beváltak számos biner oldószerszerrendszerben tapasztalt szolvatációs és szolvatáció által indukált jelenség értelmezésére [57—65]. Az ilyen rendszerek kvantitatív kezelését különösen megnehezíti, hogy az oldószerek komponenseinek az oldott anyaghoz való különböző affinitásán kívül figyelembe veendő komponensek egymás közötti kölcsönhatása, esetleges asszociációja is [66, 67].

A víztartalmú oldószerelegyekben (pl. víz-DMSO) a vízmolekulák erős hidrogénhíddal kapcsolódnak a DMSO-molekulákhoz. E kölcsönhatás a víz oxigénjén és hidrogénjén egyaránt megváltoztatja az elektronsűrűséget, ezáltal egyszerre változtatva meg a vízmolekula elektronpádonor és hidrogénhídkötő képességét [68]. Ennek következménye, hogy a DMSO-hoz hidrogénhíddal kapcsolódó vízmolekula oxigénjének nagyobb az affinitása a központi atomhoz a négyzetes planáris, nikkell(II) makrociklusokban, mint a szabad vízé [69]. Másrészt ezen oxigén koordinációja a nikkellhez növeli a víz szabad protonjának a savasságát, ezáltal elősegítve annak hidrogénhidas kapcsolódását más donormolekulákhoz (pl. egy újabb DMSO-molekulához vagy egy másik vízmolekulához) a rendszerben.

A szolvatáció, potenciális ligandumok konformációjának vagy szekunder szerkezete megváltoztatásának útján is változást okozhat a koordinációs kémiai kölcsönhatásokban. Különösen nagy szerepe lehet az ilyen változásnak a makromolekulák pl. proteinek, szénhidrátok koordinációs kémiájában.



7. ábra. Az etanol hatása a poliglutaminsav helikális szerkezetének kialakulására víz-alkohol oldószerkeletben [70]

Poli(L-glutaminsav) és poli(L-lizin) CD szerkezetvizsgálata víz-szerves oldószerkeletben kimutatta, hogy az oldószer szerves komponensének koncentráció növelése a molekula helikális szerkezet kialakulásának kedvez (7. ábra). Hasonló hatása lehet inert sóknak, illetve a sókoncentráció növelésének a rendszerben [70–72]. E jelenség azzal magyarázható, hogy a vizes oldathoz szerves oldószert adagolva, a polielektrolitként viselkedő, töltéssel rendelkező peptid intramolekuláris hidrogénhid szerkezte változást szenved. Ezzel együtt jár az elektrosztatikus kölcsönhatások megváltozása a rendszerben. Az oldat csökkenő vízaktivitása kedvez a peptid intramolekuláris hidrogénhid szerkezte kialakulásának és stabilizálódásának. A víz ugyanis a maga hidrogénhidképző képességével a fenti folyamatban versenytársként szerepel. A vízaktivitás csökkenése egyidejűleg a rendszer relatív permittivitásának csökkenésével is jár, ami az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak, a töltéssel rendelkező makromolekula ellenion megkötésének kedvez. Mindkét folyamat, a hidrogénhid struktúra erősödése és az ellenionok megkötése, a helikális szerkezet kialakulását és stabilitásnövekedését segíti. Különböző szerkezetvizsgáló eljárásokkal ( $^{31}\text{P}$ -NMR,



Corticotropin (ACTH) fragmenszek protonálódási csoportállandói (log értékek) vízben (I) és trifluoro-etanol—víz 1:1 elegyében (II) [76]

| Funkciós csoport                              | I                   |                      | II                  |                      |
|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|                                               | ACTH <sub>1-4</sub> | ACTH <sub>1-32</sub> | ACTH <sub>1-4</sub> | ACTH <sub>1-32</sub> |
| Terminálás COO <sup>-</sup>                   | 3,20                | 3,54                 | 3,88                | 4,08                 |
| Glutaminsav<br>Aszparaginsav COO <sup>-</sup> |                     | 3,59                 |                     | 4,17                 |
|                                               |                     | 4,10                 |                     | 4,73                 |
|                                               |                     | 4,25                 |                     | 4,80                 |
|                                               |                     | 5,03                 |                     | 5,47                 |
| Hisztidin N                                   |                     | 6,43                 |                     | 6,13 (!)             |
| Terminális NH <sub>2</sub>                    | 7,27                | 7,47                 | 6,77                | 6,77                 |
| Lizin NH <sub>2</sub>                         |                     | 9,70                 |                     | 8,41 (!)             |
|                                               |                     | 10,13                |                     | 9,49                 |
|                                               |                     | 10,45                |                     | 9,75                 |
|                                               |                     | 10,82                |                     | 9,82 (!)             |
| Tirozil OH                                    | 10,70               | 10,94<br>10,98       | 9,95                | 9,84<br>9,87         |

CD spektroszkópia) ezek az átalakulások egyértelműen bizonyíthatók voltak [73]. A corticotropin vizes oldatban rendezetlen globuláris szerkezetet mutat, amely trifluoro-etanol hozzáadására fokozatosan  $\alpha$ -helix szerkezetű alakul át [74]. A rendezettség az oldószerkelet trifluoro-etanol-koncentrációjának növekedésével nő. Egyensúlyi vizsgálatokkal sikerült kimutatnunk ennek az átalakulásnak a peptid protonálódási állandóira gyakorolt hatását [75, 76] (14. táblázat).



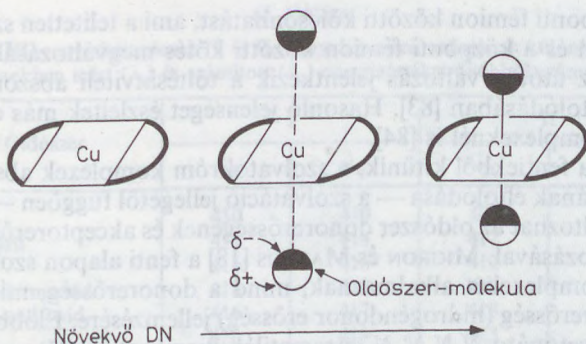
#### 4. SZOLVATOKRÓM KOMPLEXEK

Egyes fémkomplexek elektrongerjesztésének abszorpciós sávjai az oldószer hatására eltolódnak. Ez a szolvatokróm jelenség. A szolvatokróm szeretlen komplexek vizsgálata BJERRUM klasszikus közleményéig [77] nyúlik vissza. Azóta, de különösen az elmúlt 10 évben nagyon sok fémkomplexről mutatták ki, hogy szolvatokróm tulajdonságú, ami elsősorban ligandum  $\rightarrow$  fém vagy fém  $\rightarrow$  ligandum töltésátviteli sávok vagy egyes átmenetifém-komplexekben  $d-d$  sávok eltolódásában jelentkezett. E jelenség oka: a szolvatáció a komplex alap- és gerjesztett állapotát, ezek különböző polaritása miatt, különböző mértékben stabilizálja. Emiatt különböző oldószerekben különböző energia szükséges a komplex elektronszerkezetének gerjesztéséhez, ami az abszorpciós sávok helyének (energiájának) megváltozásával jár.

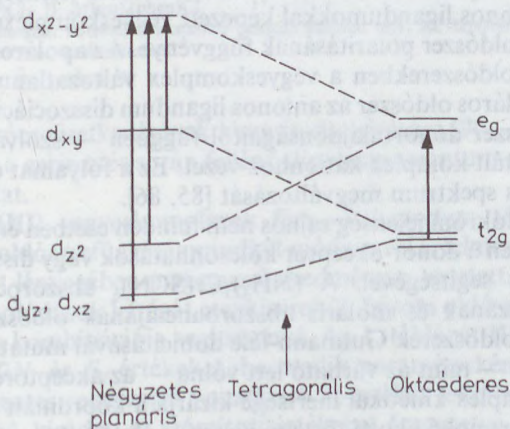
A szolvatokróm viselkedést létrehozó oldószer-oldott anyag kölcsönhatás lehet specifikus és nem specifikus.

Négyszetes planáris réz(II)- és nikkell(II)komplexek sztereokémiájában donoroldószer hatására, az oldószernek a komplex  $z$ -tengelye mentén történő koordinációja miatt, planáris  $\rightarrow$  torzult oktaéderes átalakulás megy végbe, ami az abszorpciós spektrum megváltozásában jelentkezik (8. és 9. ábra). Ezekben a rendszerekben az abszorpciós maximumok hullámhossza jó közelítésben az oldószer donorerősségével arányosan változik [78, 79]. Ez a folyamat egyes nikkellkomplexek esetében kis spinszámú  $\rightarrow$  nagy spinszámú átalakulással jár, ami további változást okoz az abszorpciós spektrumban [80, 81].

Lezárt koordinációs szférájú, inert (nem disszociáló) komplexekben a szolvatokróm tulajdonság megjelenése a koordinált ligandum szolvatációjától származik. Ilyen esetben az abszorpciós sáv eltolódása az oldószer akceptorerősségével korrelál. Utóbbi jelenség jól látható pl. poliamino- $N$ -polikarboxilátok kobalt(III)- és króm(III)komplexeinél. Ezeknél az akceptoroldószer a ligandum oxigénje  $p_{\pi}$ -pályáit szolvatálva változtatja meg a fém-ligandum



8. ábra. Négyzetes planáris réz(II)komplex axiális solvatációja



9. ábra. Négyzetes planáris réz(II)komplex axiális solvatációja által okozott energiaváltozás a  $d$ -pályákon

$\sigma$  és  $\pi$  kölcsönhatásokat, ami solvatokrómia megjelenését eredményezi [82].

Hasonló jelenséget mutattak ki a titán(IV)-tiocianátok és a volfrám(IV)-cianidok telítetlen ligandumokkal képezett vegyes komplexeinél, amelyeknél az  $\text{SCN}^-$ , illetve  $\text{CN}^-$  solvatációja okozza az abszorpciós maximum eltolódását. Az anionok akceptoroldószerekkel történő solvatációja ugyanis megváltoztatja ezen ionok



és a központi fémion közötti kölcsönhatást, ami a telítetlen szerves ligandum és a központi fémion közötti kötés megváltozásához is vezet. Ez utóbbi változás jelentkezik a töltésátviteli abszorpciós sávok eltolódásában [83]. Hasonló jelenséget észleltek más cianid vegyeskomplexeknél is [84].

Mint a fentiekből kitűnik, a szolvatokróm komplexek abszorpciós sávjának eltolódása — a szolvatáció jellegétől függően — egyaránt változhat az oldószer donorerősségének és akceptorerősségének változásával. MIGRON és MARCUS [18] a fenti alapon szolvatokróm komplexeket alkalmaznak, mind a donorerősség, mind az akceptorerősség (hidrogéndonor erősség) jellemzésére. Előbbire az (acetyl-acetonato-*N,N,N',N'*-tetrametilén-diamino)-réz(II)-perklorát, utóbbira a *cisz*-dicianobisz(-1,10-fenantrolin)-vas(II) szolgált.

Az oldószer nem specifikus hatásai között kiemelkedő helyet foglalnak el a polaritásváltozásra visszavezethető jelenségek. Semleges és anionos ligandumokkal képezett vegyeskomplexek disszociációja az oldószer polaritásának függvénye. Az apoláros vagy kis polaritású oldószerekben a vegyeskomplex változatlanul feloldódik, míg poláros oldószer az anionos ligandum disszociációjához és — az oldószer donortulajdonságaitól függően — szolvatált vagy nem szolvatált komplex kationhoz vezet. Ez a folyamat okozza az abszorpciós spektrum megváltozását [85, 86].

A szolvatokróm jelenség sajnos nem minden esetben értelmezhető egyszerűen a donor-akceptor kölcsönhatások vagy disszociációs folyamatok segítségével. A  $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$  abszorpciós sávja hullámhosszának és moláris abszorbanciájának oldószerfüggése például az oldószerrek Gutmann-féle donicitásával mutatott korrelációt, nem — mint az várható lett volna — az akceptorerősséggel [87]. A komplex kinetikai inertsége kizárja a koordinált tiocianátion oldószer-molekulával történő kicserélődését, a króm(III) lezárt koordinációs szférája pedig az egyéb módon donoroldószerrel történő szolvatációt. E váratlan oldószerfüggést a szerzők [87] „a donoroldószernek a komplex kis energiájú ligandumok között hozzáférhető akceptor orbitáljaihoz történő koordinációjával” magyarázták, ami nehezen érthető.

A komplexek szolvatokrómiája tájékoztathat a molekula töltéseloszlásáról alap- és gerjesztett állapotban. (Optimális esetben a fényabszorpció által létrehozott Franck—Condon-állapotban felépő töltéseloszlásról is ad információt.) McRAE [88], majd MARCUS [89] dolgoztak ki általános elméletet különböző komplexek



15. táblázat

Iridium(III) vegyeskomplexek (I. és II.) fényabszorpciós sávjának különböző oldószerekben mért ( $\lambda_m$ ) és számított ( $\lambda_{sz}$ ) energiaértékei ([96]-ból számolva)

| Oldószer          | I           |                | II          |                |
|-------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
|                   | $\lambda_m$ | $\lambda_{sz}$ | $\lambda_m$ | $\lambda_{sz}$ |
| Víz               | 410         | 410            | 406         | 406            |
| Acetonitril       | 414         | 414            | 412         | 411            |
| Aceton            | 416         | 416            | 412         | 413            |
| Dimetil-formamid  | 418         | 417            | 419         | 418            |
| Dimetil-szulfoxid | 416         | 417            | 418         | 419            |
| Piridin           | 420         | 419            | 423         | 423            |
| $\lambda_0$ :     |             | 425            |             | 421            |

$a$ : +0,17974;  $b$ : -0,30370;  $a$ : +0,50794;  $b$ : -0,38282  
 $a\%$ : 36  $b\%$ : 64  $a\%$ : 55  $b\%$ : 45

I: Ir(bzq)<sub>2</sub>(bpy)Cl II: Ir(bzq)<sub>2</sub>(phen)Cl

ahol bzq: a fém-szén kötéssel kapcsolódó benzo(h)kinolin, bpy: 2,2'-bipiridil és phen: 1,10-fenantrolin, utóbbiak kelátkötésben

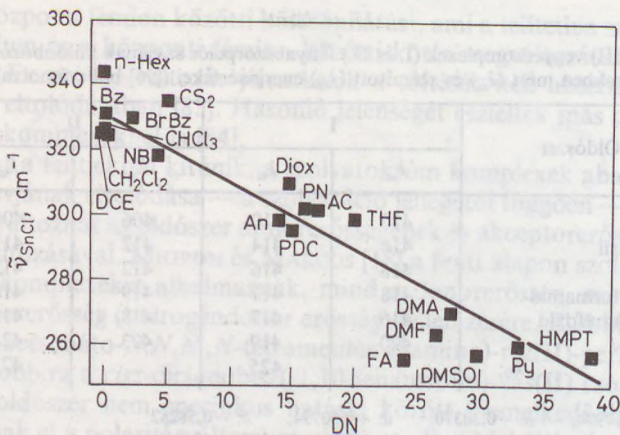
m — mért; sz — számított

szolvatokróm viselkedésének kvantitatív leírására [90—95]. Mindkét eljárás a gerjesztés során fellépő dipólusmomentum-változásról is tájékoztat.

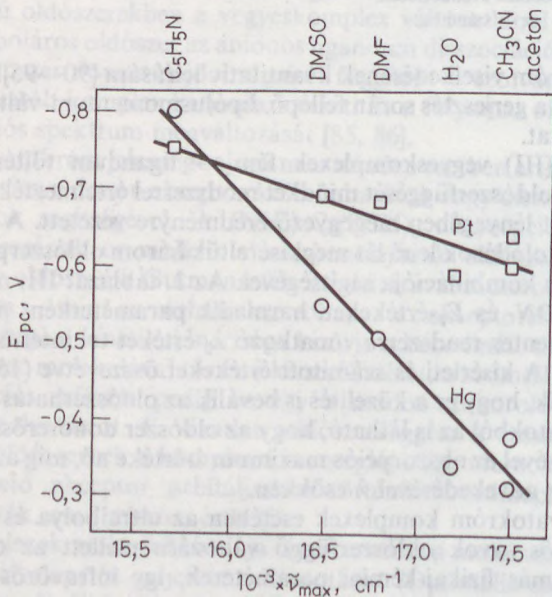
Iridium(III) vegyeskomplexek fém  $\rightarrow$  ligandum töltésátviteli sávjainak oldószerfüggését mindkét módszerrel értelmezték [96]. A két elmélet lényegében megegyező eredményre vezetett. A szolvatokróm eltolódások leírását megkíséreltük három oldószerparaméter lineáris kombinációja segítségével. Az 1. táblázat III. modellje szerint a  $DN$ - és  $E_T$ -értékeket, harmadik paraméterként pedig az oldószermentes rendszerre vonatkozó  $\lambda_0$ -értéket tekintettük ismeretlennek. A kísérleti és számított értékeket összevetve (15. táblázat) kitűnik, hogy ez a közelítés is beválik az oldószerhatás leírására. Az adatokból az is látható, hogy az oldószer donorerősségének növekedésével az abszorpciós maximum  $\lambda$ -értéke nő, míg az akceptorerősség növekedésével  $\lambda$  csökken.

A szolvatokróm komplexek esetében az ultraibolya és látható abszorpciós sávok oldószerfüggő változása mellett az oldószer hatására más fizikai-kémiai paraméterek, így infravörös rezgési frekvenciák, redoxipotenciálok stb. is megváltozhatnak.

A  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  távoli infravörös vizsgálata aprotikus oldószerekben [97] az Sn-Cl vegyértékrezgés és az oldószer donicitása



10. ábra. A  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  Sn-Cl oldószerfüggő vegyértékregzése ( $\bar{v}$ ) az oldószer donicitás függvényében ábrázolva [97]



11. ábra. Réz(II) vegyeskomplex oldószerfüggő redoxipotenciálja ( $E_{\text{pc}}$ ) az adott oldatokban mért abszorpciós maximum energiájának ( $\bar{\nu}$ ) függvényében ábrázolva [98]

között lineáris korrelációt mutatott (10. ábra). Hasonlóképpen a C-Sn-Cl kötésszög is az oldószer donorerősségével mutatott kapcsolatot.

Szolvatókról komplexek voltammetriás vizsgálata szoros korrelációt mutatott a redoxipotenciáloknak és a  $d-d$  abszorpciós sávok hullámhosszának oldószerfüggése között (11. ábra), így módon bizonyítva e két paraméter közös eredetét pl. rézkelátokban [98].

Nikkel(II)komplexek solvatáció okozta kis spinszámú  $\rightarrow$  nagy spinszámú átalakulása analóg változást okozott a komplex szolvatokróm és voltammetriás viselkedésében [99].



## 5. KÖVETKEZTETÉSEK

A komplex vegyületek oldószerfüggő reakcióinak és a komplex-képződési folyamatok oldószerfüggésének, valamint a rendszerek oldószerfüggő fizikai-kémiai paramétereinek áttekintéséből egyértelműen kitűnik, hogy a koordinációs kémiában az oldószer sohasem tekinthető inert mátrixnak, amelyben egy adott folyamat lezajlik. Valójában a rendszer egésze szempontjából az oldószer éppolyan fontos reaktáns, mint a fém vagy a ligandum. Tulajdonságai egyaránt meghatározhatják a folyamatok jellegét és mértékét. Az oldószercseré az eredeti oldatban nyert reakciótermékektől eltérő összetételű, szerkezetű, sőt reakcióképességű termékhez vezethet. Az oldószerhatás mechanizmusának megértése nélkül nem várható az oldatban lezajló reakciók menetének teljes megismerése.

## 6. IRODALOM

1. BURGER, K.: Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. Elsevier, Amsterdam 1983.
2. GUTMANN, V.: The donor-acceptor approach to molecular interactions. Plenum Press, New York—London 1978.
3. GUTMANN, V.: Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Springer, Vienna 1968.
4. REICHARDT, C.: Solvents and solvent effects in organic chemistry. VCH Publisher, Weinheim 1988.
5. KRYGOWSKI, T. M.—FAWCETT, W. R.: J. Am. Chem. Soc. **97**, 2143 (1975).
6. FAWCETT, W. R.—KRYGOWSKI, T. M.: Austral. J. Chem. **28**, 2115 (1975).
7. MAYER, U.: Pure Appl. Chem. **51**, 1697 (1979).
8. KAMLET, M. J.—ABBOUD, J. L.—TAFT, R. W.: Progr. Phys. Org. Chem. **13**, 485 (1980).
9. TAFT, R. W.—PIENTA, N. J.—KAMLET, M. J.—ARNETT, E. M.: J. Org. Chem. **46**, 661 (1981).
10. KOPPEL, A. I.—PALM, V. A.: The influence of solvent on organic reactivity, az „Advances in Linear Free Energy Relationships” 5. fejezetében (CHAPMAN, N. B.—SHORTER, J. szerkesztők), Plenum Press, New York 1972.
11. SPENCER, J. N.—GANUNIS, T. F.—ZAFAR, A. I.—SALATA, C. M.—GUPTA, S.—PUPPALA, S.—EPPLEY, H. J.—EALY, J. L.—YADER, C. H.: J. Phys. Chem. **95**, 4910 (1991).
12. REICHARDT, C.—HARBUSCH, R.—MÜLLER, R.: az „Advances in solution chemistry” kötetben, Plenum Press, New York—London 1981. p. 275.
13. REICHARDT, C.: Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **4**, 29 (1965).
14. REICHARDT, C.—ESCHNER, M.—SCHÄFER, G.: Liebigs Ann. Chem. **57** (1990).
15. KOSOWER, E. M.: An introduction to physical organic chemistry. Wiley, New York 1968.
16. Az 1. sz. irodalom 42—70. oldal.
17. DUTKIEWICZ, M.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 2589 (1991).
18. MIGRON, Y.—MARCUS, Y.: J. Phys. Org. Chem. **4**, 310 (1991).
19. Az 1. sz. irodalom 69—70. oldal.
20. KRYGOWSKI, T. M.—MILCZAREK, E.—WRONA, P. K.: J. Chem. Soc. Perkin II. **1565** (1980).
21. PUGH, D. C.: Ph. D. Thesis, Univ. of Leeds, 1977.
22. BURGER, K.—HORVÁTH, I.: Inorg. Chim. Acta **196**, 49 (1992).
23. VÉRTES, A.—KORECZ, L.—BURGER, K.: Mössbauer spectroscopy. Elsevier, Amsterdam 1979. 230—341. oldal.
24. VÉRTES, A.—Nagy, D. L.: Mössbauer spectroscopy of frozen solutions. Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1990. és a benne közölt irodalom.



25. DE VRIES, J. L. K. F.—TROOSTER, J. M.—DE BOER, E.: *Inorg. Chem.* **10**, 81 (1971).
26. BLANK, H. L.—KIEVIT, O.—ROTH, E. K. H.—JORDANOV, J.—VAN DER LINDEN, J. G. M.—STEGGERDA, J. J.: *Inorg. Chem.* **30**, 3231 (1991).
27. MARCUS, Y.: *Rev. Anal. Chem.* **5**, 531 (1980).
28. MARCUS, Y.: *Pure Appl. Chem.* **58**, 1721 (1986).
29. AHRLAND, S.—BALZAMO, S.: *Inorg. Chim. Acta* **142**, 285 (1988).
30. AHRLAND, S.—NILSSON, K.—PERSSON, I.—YUCHI, A.—PENNER-HAHN, J. E.: *Inorg. Chem.* **28**, 1833 (1989).
31. SUZUKI, H.—ISHIGURO, SH.—OHTAKI, H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2179 (1990).
32. ISHIGURO, SH.—OZUTSUMI, K.—MIYAUCHI, M.—OHTAKI, H.: *Inorg. Chem.* **28**, 3258 (1989).
33. ISHIGURO, SH.—NAGY, L.—OHTAKI, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2053 (1987).
34. ISHIGURO, SH.—NAGY, L.—OHTAKI, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1691 (1987).
35. AHRLAND, S.—BJÖRK, N. O.: *Acta Chem. Scand.* **A30**, 249, 257, 265, 270 (1976); *Coord. Chem. Rev.* **16**, 115 (1976).
36. AHRLAND, S.: *Pure Appl. Chem.* **62**, 2077 (1990).
37. OHTAKI, H.: X-ray diffraction studies on the structures of metal complexes in solution. *Reviews in Inorg. Chem.* **4**, 103 (1982).
38. OHTAKI, H.—JOHANSSON, G.: *Pure Appl. Chem.* **53**, 1357 (1981).
39. SIPOS-NAGY, G.—HORVÁTH, I.—BURGER, K.: *Inorg. Chim. Acta* **130**, 75 (1987).
40. BALT, S.—KUIPERS, H. J. A. M.: *J. Solution Chem.* **12**, 53 (1983).
41. BALT, S.—POTHOFF, G. F.: *Solution Chem.* **4**, 359 (1975).
42. LUKÁCS, F.—BURGER, K.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3345 (1992).
43. Az 1. sz. irodalom 196. oldal.
44. Az 1. sz. irodalom 118. oldal és az abban közölt hivatkozások.
45. HELLQUIST, B.—BENGTTSSON, L. A.—HOLMBERG, B.—HEDMAN, B.—PERSON, I.—ELDING, L. I.: *Acta Chem. Scand.* **45**, 449 (1991).
46. BÜNZLI, J.-C. G.—KASPAREK, V.: *Inorg. Chim. Acta* **182**, 101 (1991).
47. BÜNZLI, J.-C. G.—MABILLARD, C.: *Inorg. Chem.* **25**, 2750 (1986).
48. BÜNZLI, J.-C. G.—MERBACH, A. E.—NIELSON, R. M.: *Inorg. Chim. Acta* **139**, 151 (1987).
49. BÜNZLI, J.-C. G.—METABANZOULU, J.-P.—FROIDEVAUX, P.—JIN, L.: *Inorg. Chem.* **29**, 3875 (1990).
50. BÜNZLI, J.-C. G.—VUCKOVIC, M. M.: *Inorg. Chim. Acta* **73**, 53 (1983); **95**, 105 (1984).
51. BÜNZLI, J.-C. G.—YERSIN, J.-R.: *Helv. Chim. Acta* **65**, 2498 (1988).
52. VÉRTES, A.—NAGY-CZAKÓ, I.—BURGER, K.: *J. Phys. Chem.* **82**, 1469 (1978).
53. ENGBERTS, J. B. F. N.: a Water, A Comprehensive Treatise-ben (szerkesztő: FRANKS, F.) Plenum Press, New York 1979. 6. kötet, 4. fejezet.
54. REMERLE, K.—ENGBERTS, J. B. F. N.: *J. Phys. Chem.* **87**, 5449 (1983).
55. TOSELLI, N. B.—SILBER, J. J.—ANUNZITA, J. D.: *Spectrochim. Acta* **44A**, 829 (1988).
56. CHATTERJEE, P.—BAGCHI, S.: *J. Phys. Chem.* **95**, 3311 (1991).
57. COVINGTON, A. K.—NEWMAN, K. E.: *Pure Appl. Chem.* **51**, 2041 (1979).
58. MARCUS, Y.: *Austral. J. Chem.* **36**, 1719 (1983); *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, **84**, 1465 (1988).



59. COVINGTON, A. K.—NEWMAN, K. E.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 1393 (1988).
60. NAGY, O. B.—MUANDA, M.—NAGY, J. B.: *J. Phys. Chem.* **83**, 1961 (1979).
61. COVINGTON, A. K.—DUNN, M.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 2827 (1989).
62. MARCUS, Y.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 3019 (1989).
63. KATRIEL, J.—RATNER, M. A.: *J. Phys. Chem.* **93**, 5065 (1989).
64. MARCUS, Y.: *Pure Appl. Chem.* **62**, 2069 (1990).
65. MARCUS, Y.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1843 (1991).
66. SUZUKI, H.—ISHIGURO, SH.—OHTAKI, H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 2587 (1989).
67. ISHIGURO, SH.—SUZUKI, H.—JELIZAKOVA, B. G.—OHTAKI, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 39 (1989).
68. YAMASAKI, S.—YANAI, Y.—IWAMOTO, E.—KUMAMARU, T.—YASAMOTO, Y.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, 1641 (1987).
69. IWAMOTO, E.—NISHIMOTO, J.—YOKOYAMA, T.—YAMAMOTO, K.—KUMAMARU, T.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1537 (1991).
70. SATOH, M.—FUJII, Y.—KATO, F.—KOMIJAMA, J.: *Biopolymers* **31**, 1 (1991).
71. SATOH, M.—MATSUMOTO, N.—KOMIJAMA, J.—IIJIMA, Y.: *Polymer Comm.* **28**, 71 (1987).
72. KOMIJAMA, J.—MIYOSHI, M.—KATAYAMA, D.—SATOH, M.—IIJIMA, T.: *Polymer Comm.* **27**, 235 (1986).
73. SUZUKI, Y.—IONUE, Y.—CHUYO, R.: *Macromol. Chem.* **181**, 165, 167 (1980).
74. GREEF, D.—TOMA, F.—FERMANDJIAN, S.—LÖW, M.—KISFALUDY, S.: *Biochim. Biophys. Acta* **439**, 219 (1976).
75. BURGER, K.: A „Metal Ions in Biological Systems” (szerkesztő: SIGEL, H.) M. Dekker, New York 1979. 9. kötetében 213. oldal.
76. NOSZÁL, B.—BURGER, K.: *Inorg. Chim. Acta* **46**, 229 (1980).
77. BJERRUM, J.—ADAMSON, A. W.—BOSTRUP, O.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 329 (1956).
78. TAHA, A.—GUTMANN, V.—LINERT, W.: *Monatsh. Chem.* **122**, 327 (1991).
79. SONO, K.—FUKUDA, Y.: *Studies in Physical and Theoretical Chem.* **27**, 251 (1982).
80. FUKUDA, Y.—AKUTAGAWA, Y.—IHARA, Y.—SONE, K.: *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **21**, 313 (1991).
81. SHINTANI, N.—SONE, K.—FUKUDA, Y.—OHASHI, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 252 (1991).
82. KAIZAKI, S.—KOINE, N.—SAKAGAMI, N.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2058 (1991).
83. AL-ALOUSY, A.—BURGESS, J.—SAMOTUS, A.—SZKLARZEWICZ, J.: *Spectrochim. Acta* **47**, 958 (1991).
84. BURGESS, J.: *Spectrochim. Acta* **26A**, 1369 (1970).
85. FUKUDA, Y.—FUJITA, CH.—MIYAMAE, H.—NAKAGAWA, H.—SONE, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 745 (1989).
86. LINERT, W.—POURESMAEIL, B.—GUTMANN, V.—MAFUNE, K.—FUKUDA, Y.—SONE, K.: *Monatsh. Chem.* **121**, 765 (1990).
87. LINERT, W.—JAMESON, R. F.—GUTMANN, V.—POURESMAEIL, B.: *J. Coord. Chem.* **24**, 137 (1991).
88. McRAE, E. G.: *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957).
89. MARCUS, R. A.: *J. Chem. Phys.* **39**, 1734 (1963); **43**, 1261 (1965).

90. HAGA, M.—KOIZUMI, K.: *Inorg. Chim. Acta* **107**, 47 (1985).
91. ZULU, M. M.—LEES, A. J.: *Inorg. Chem.* **27**, 3325 (1988).
92. KAIM, W.—KOHLMANN, S.—ERNST, S.—OLBRICH-DEUSSNER, B.—BESSENBACHER, D.—SCHULZ, A.: *J. Organomet. Chem.* **321**, 215 (1987).
93. DODSWORTH, E. S.—LEVER, A. B. P.: *Coord. Chem. Rev.* **97**, 271 (1990).
94. KOBER, E. M.—SULLIVAN, B. P.—MEYER, T.: *Inorg. Chem.* **23**, 2098 (1984).
95. MILDER, S. J.: *Inorg. Chem.* **28**, 868 (1989).
96. WILDE, A. P.—WATTS, R. J.: *J. Phys. Chem.* **95**, 622 (1991).
97. LINERT, W.—SOTRIFFER, A.—GUTMANN, V.: *J. Coord. Chem.* **22**, 21 (1990).
98. LABUDA, J.—MAFUNE, K.—FUKUDA, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2610 (1990).
99. LINERT, W.—POURESMAEL, B.—GUTMANN, V.: *J. Coord. Chem.* **17**, 15 (1988).

# POLIMERFILM-ELEKTRÓDOK

INZELT GYÖRGY

a kémiai tudomány doktora  
egyetemi tanár

|       |                                                                              |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1     | Bevezetés                                                                    | 51  |
| 2     | A polimerfilm-elektrodák felépítése és alapvető tulajdonságai                | 53  |
| 2.1   | Alkalmazási területek                                                        | 59  |
| 2.2   | A polimerfilm-elektrodák osztályozása                                        | 64  |
| 2.3   | A polimerfilm-elektrodák előkészítése                                        | 65  |
| 3     | A szerves-fémes elektrodák szerepe a kémiai elemzésben                       | 64  |
| 3.1   | Elektronikus elektrodák                                                      | 65  |
| 3.1.1 | Ciklikus voltammetria                                                        | 67  |
| 3.1.2 | Kromatográfiára és kromatometriára                                           | 68  |
| 3.1.3 | Impedancia spektroszkópia                                                    | 71  |
| 3.2   | Spektroszkópiai elektrodák                                                   | 75  |
| 3.3   | Katodikus nyomonkövetés                                                      | 76  |
| 3.4   | A fém-fém oxidok elektrodái                                                  | 79  |
| 4     | A szerves-fémes elektrodák előkészítése                                      | 82  |
| 4.1   | A szerves-fémes elektrodák előkészítése a szerves fázisban                   | 82  |
| 4.2   | Kémiai reakciók a szerves fázisban                                           | 85  |
| 4.3   | Polimerfilm-elektrodák előkészítése a szerves fázisban                       | 86  |
| 4.3.1 | A polimer film-elektrodák előkészítése                                       | 87  |
| 4.3.2 | Polimerfilm-elektrodák előkészítése a szerves fázisban a szerves fázisban    | 87  |
| 4.3.3 | A szerves-fémes elektrodák előkészítése a szerves fázisban                   | 88  |
| 5     | Elektroanalitikai alkalmazások a szerves fázisban                            | 94  |
| 5.1   | A szerves-fémes elektrodák alkalmazása a szerves fázisban                    | 94  |
| 5.2   | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban                    | 101 |
| 5.2.1 | Elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban                       | 102 |
| 5.2.2 | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban                    | 107 |
| 5.3   | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban a szerves fázisban | 112 |
| 5.4   | A szerves-fémes elektrodák alkalmazása a szerves fázisban a szerves fázisban | 124 |
| 5.5   | A szerves-fémes elektrodák alkalmazása a szerves fázisban a szerves fázisban | 130 |
| 5.6   | A szerves-fémes elektrodák alkalmazása a szerves fázisban a szerves fázisban | 132 |
| 6     | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban                    | 140 |
| 6.1   | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban a szerves fázisban | 140 |
| 6.2   | Az elektrokatalitikus reakciók szerepe a szerves fázisban a szerves fázisban | 144 |
| 6.3   | A szerves-fémes elektrodák alkalmazása a szerves fázisban a szerves fázisban | 150 |





# TARTALOM

|          |                                                                                                         |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.       | Bevezetés . . . . .                                                                                     | 51  |
| 2.       | A polimerfilm-elektrodokkal kapcsolatos alapvető tudnivalók . .                                         | 53  |
| 2.1.     | Általános megjegyzések . . . . .                                                                        | 53  |
| 2.2.     | A polimerfilm-elektrodok osztályozása . . . . .                                                         | 54  |
| 2.3.     | A töltéstranszport mechanizmusa . . . . .                                                               | 55  |
| 3.       | A vizsgálati módszerek csoportosítása és ismertetése . . . . .                                          | 64  |
| 3.1.     | Elektrokémiai módszerek . . . . .                                                                       | 64  |
| 3.1.1.   | Ciklikus voltammetria . . . . .                                                                         | 65  |
| 3.1.2.   | Kronoamperometria és kronocoulombmetria . . . . .                                                       | 68  |
| 3.1.3.   | Impedanciaspektroszkópia . . . . .                                                                      | 71  |
| 3.2.     | Spektroszkópiai módszerek . . . . .                                                                     | 75  |
| 3.3.     | Radioaktív nyomjelzés . . . . .                                                                         | 76  |
| 3.4.     | A kvarckristály-mikromérleg . . . . .                                                                   | 79  |
| 4.       | A polimerfilm-elektrodok előállítása . . . . .                                                          | 82  |
| 4.1.     | A módosított elektrodok előállításának általános kérdései . . . .                                       | 82  |
| 4.2.     | Kémiai reakcióval történő módosítás . . . . .                                                           | 83  |
| 4.3.     | Polimerfilmek felületi rögzítése adszorpció útján . . . . .                                             | 84  |
| 4.3.1.   | A polimer felvitelének módszerei . . . . .                                                              | 84  |
| 4.3.2.   | Polimerfilmek előállítása a fém felületén történő polimerizációval                                      | 87  |
| 4.3.2.1. | Az anilin és az <i>o</i> -fenilén-diamin elektropolimerizációja . . . . .                               | 88  |
| 5.       | Redoxi polimerfilmek elektrokémiai viselkedése . . . . .                                                | 94  |
| 5.1.     | A keletkező reakciótermékek azonosítása . . . . .                                                       | 94  |
| 5.2.     | Az alapelektrolit minőségének szerepe . . . . .                                                         | 101 |
| 5.2.1.   | Protonálódással kapcsolt elektronátmenetek . . . . .                                                    | 102 |
| 5.2.2.   | Az ellenionok minőségének hatása . . . . .                                                              | 107 |
| 5.3.     | Az alapelektrolit koncentrációjának hatása a film duzzadására és a redoxifolyamat sebességére . . . . . | 112 |
| 5.4.     | A töltéstranszfer és töltéstranszport folyamatok hőmérsékletfüggése                                     | 124 |
| 5.5.     | A filmösszetétel hatása a töltéstranszportra . . . . .                                                  | 130 |
| 5.6.     | A behatolási (break-in) jelenség . . . . .                                                              | 132 |
| 6.       | Vezető polimerek elektrokémiája . . . . .                                                               | 140 |
| 6.1.     | Összehasonlítás a redoxipolimerek viselkedésével . . . . .                                              | 140 |
| 6.2.     | Az alapelektrolit összetételének hatása . . . . .                                                       | 144 |
| 6.3.     | A hőmérséklet hatása a töltéstranszport folyamatok sebességére                                          | 150 |

|        |                                                                                                          |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.     | A polimerfilm-elektrodok fontosabb alkalmazási területei . . . . .                                       | 154 |
| 7.1.   | Közvetített töltésátmeneteken alapuló alkalmazások . . . . .                                             | 155 |
| 7.1.1. | Elektrokatalízis . . . . .                                                                               | 159 |
| 7.1.2. | Szerves vegyületek elektroszintézise és biológiailag aktív molekulák elektrokémiai átalakítása . . . . . | 160 |
| 7.1.3. | Fotoelektrodok . . . . .                                                                                 | 162 |
| 7.2.   | Analitikai alkalmazások . . . . .                                                                        | 163 |
| 7.2.1. | Ionszelektív és ionérzékeny elektrodok, voltammetriás és amperometriás detektorok . . . . .              | 163 |
| 7.3.   | Elektromos-optikai kijelzők és elektronikai alkalmazások . . . . .                                       | 165 |
| 7.4.   | Fémek és félvezetők korrózióvédelme . . . . .                                                            | 166 |
| 7.5.   | Elektrokémiai áramforrások . . . . .                                                                     | 167 |
| 8.     | Összefoglalás és távlatok . . . . .                                                                      | 169 |
|        | Irodalom . . . . .                                                                                       | 170 |



## 1. BEVEZETÉS

Az elmúlt tíz-tizenöt évben az elektrokémiában mindinkább előtérbe kerültek azok a törekvések, amelyeknek célja új, konkrét igényeket kielégítő elektródfajták kialakítása, s ezeknek tanulmányozása volt. A témakört általában módosított elektródok címszóval jelölik, elsősorban azért, mert túlnyomórészt arról van szó, hogy valamilyen — többnyire fémes — vezető felületére kémiai reakció vagy adszorpció révén olyan vegyületeket rögzítünk, amelyek jelentős mértékben módosítják az elektród sajátosságait. A módosított elektródok egyik — talán legdinamikusabb fejlődést mutató — csoportja a polimerfilm-elektrodok. Ezeknél a vezető felületén elektrokémiaiilag aktív csoportokat tartalmazó polimerfilm helyezkedik el. A napjainkban is tartó dinamikus fejlődés fő hajtóereje a széles körű alkalmazási lehetőségek ígérete, így például az elektrokatalízis, az elektrooptikai kijelzők, a fotoelektrokémia, az analitika, a preparatív szerves elektrokémia és a bioelektrokémia területén. A polimerfilm-elektrodokkal kapcsolatos irodalom ma már rendkívül terjedelmes és szerteágazó. Ezért e monográfia keretében csak arra vállalkozhatunk, hogy általános áttekintést adjunk a területről, megismertetve a T. Olvasót e rendszerek előállítására szolgáló legfontosabb eljárásokkal és jellemzésükre alkalmazható kísérleti módszerekkel. Tárgyaljuk továbbá ezen elektródok tulajdonságait és az ezekre épülő hasznosítási lehetőségeket is. Mivel a különféle polimerfilm-elektrodok mindegyike számos, csak rá jellemző tulajdonsággal is rendelkezik, még a fontosabb rendszerek teljességre törekvő bemutatása is szétfeszítené e monográfia kereteit. Ezért néhány célszerűen kiválasztott elektróddal foglalkozunk csak részletesen, és a többinél az irodalomra utalunk. A különböző vizsgálati módszerek tekintetében ismertnek tételezzük fel az elveket és a készülékek működését, ezért csak azokra a jellegzetességekre térünk ki, amelyek a vékony felületi rétegek vizsgálatakor jelentkeznek, illetve amelyek a nem-elektrokémiai mérési technikáknak az elektrokémiai módszerekkel való kombinálásával kapcsolato-

sak. Az egész témakört feldolgozó munkák közül MURRAY (1984) monográfiáját [1], illetve saját magyar nyelvű összefoglaló közleményünket (1984) [2] említjük meg, melyek a kémiaiilag módosított elektródok területén 1983-ig született fontosabb eredményeket tartalmazzák. Célszerűnek látjuk azokat a jelentősebb munkákat is az irodalom ismertetésénél kiemelten megadni, amelyek az egész problémakört egy-egy speciális szempont szerint tárgyalják [3—7], illetve a nagyobb résztémakörökre vonatkozó ismereteket foglalják össze [8—15]. Ugyancsak összegyűjtöttük a vizsgálati módszerek általános tájékoztató irodalmát is [16—21], támpontot kívánva szolgáltatni az elvek és a készülékek mélyebb megismeréséhez.



## 2. A POLIMERFILM-ELEKTÓRÓDOKKAL KAPCSOLATOS ALAPVETŐ TUDNIVALÓK

### 2.1. ÁLTALÁNOS MEGJEGYZÉSEK

A polimerfilm-elektórodok (polymer film electrodes, polymermódifizierte Elektroden) a módosított elektórodok (modified electrodes) családjába tartoznak, és annak legelterjedtebb és legtöbbet ígérő képviselői. A kémiai módosított elektórodokról az első közlemény [22] 1975-ben jelent meg, míg a polimerfilm-elektórodok születését 1978-ra [23—26] tehetjük. A módosított elektórodok fogalmi meghatározásakor az elektórod jelenleg elfogadott definíciójából kell kiindulnunk, amely szerint az elektórod olyan kémiai rendszer, amelyben két fázis érintkezik, és ezek közül az egyik elsőrendű vezető (leggyakrabban fém) vagy félvezető, a másik pedig másodrendű vezető (rendszerint elektrolit). A módosított elektórod esetében tulajdonképpen csak arról van szó, hogy az elsőrendű vezető (továbbiakban az egyszerűség kedvéért fém) felületén egy sajátos és céljainknak megfelelő réteget alakítunk ki, ami a legtöbb esetben azt jelenti, hogy egy új fázist iktatunk az első- és másodrendű vezetők közé. Kedvező esetben a fém szerepe a továbbiakban már csak arra korlátozódik, hogy az elektronok átadását közvetítse a módosító réteghez. Az elektrolittal közvetlenül érintkező film lehet fémes vezető vagy félvezető. Az elektronok filmbeli transzportját biztosíthatja elektroncsere-reakció (electron exchange reaction vagy electron hopping), és a felületi rétegben ionok is részt vesznek az elektromos töltések szállításában. Ez utóbbi szükségszerűen kapcsolt folyamat, mivel amikor elektrokémiai redukciós vagy oxidációs folyamat eredményeként a filmben töltött helyek alakulnak ki, az elektroneutralitás elve megköveteli a töltéskompenzáló ellenionok jelenlétét. A véges vastagságú filmben az elektromosan semleges állapot úgy alakul ki, hogy az elektrolitból ionok áramlanak a rétegbe, vagy ritkább esetben ionok hagyják el azt.

Mi a fentiekben olyan rendszereket írtunk le, amelyeknél a felületi réteg több molekulányi vastagságú. Az ilyen filmeket egyszerűsítve, de nem teljesen egzakt módon gyakorta többrétegű filmeknek (multilayer films) nevezik. Ez azért nem korrekt, mert nem beszél-



hetünk jól elkülöníthető rétegekről, valamint nem is célszerű, mert léteznek valóban többrétegű pl. bilayer elektródok. Gyakorlati jelentőségük igazából csak ezeknek a rendszereknek van. Meg kell azonban említeni azt, hogy a módosított elektródok kifejlesztésének és kutatásának korai időszakában fontos szerepet játszottak azok a kémiaiailag módosított elektródok, amelyeknél a redoxicsoportokat tartalmazó molekulákat kémiai reakcióval rögzítették fém, fém-oxid vagy szén felületén [1, 2]. Ebben az esetben a felületi réteget nem tekintjük külön fázisnak, és a redoxicsoportok elektrokémiai átalakulását is egyszerűen úgy képzelhetjük el, hogy az elektrokémiaiailag aktív csoportok szokásos módon közvetlenül a fémtől vesznek át, illetve a fémnek adnak át elektronokat. Alapjában véve ezeknek a rendszereknek a viselkedése jól leírható azokkal az elméletekkel, amelyeket egyszerű redoxireakciók azon esetére dolgoztak ki, amikor mind az oxidált, mind a redukált alak erősen adszorbeálódik a fém felületén [27]. Mint már utaltunk rá, a minket érdeklő többmolekulás filmek esetén bonyolultabb a helyzet. A továbbiakban ezeknek a polimerfilm-elektrodoknak osztályozásával és működésének alapjaival foglalkozunk.

## 2.2. A POLIMERFILM-ELEKTRODOK OSZTÁLYOZÁSA

A polimerfilm-elektrodokat igen sokféle alapon csoportosíthatjuk, így például a felülethez való kötés jellege, a kémiai felépítés, a filmben kialakítható töltött csoportok töltéselőjele (kationos, ill. anionos), a domináló vezetési mechanizmus és még számos szempont szerint. Mivel az irodalomban alkalmazott terminológia sem egyértelmű, leginkább elfogadhatónak az látszik, ha három, felépítésében és tulajdonságaiban aránylag jól elkülöníthető típust különböztetünk meg:

1. Redoxipolimerek
2. Ioncserélő polimerek
3. Vezető polimerek

Redoxipolimereknek nevezzük azokat a polimereket, amelyeknél redoxicsoportok (pl. tetracián-kinodimetán [28—50], ferrocén [33, 37, 51—80], tetratiofulvalén [81—85], kinon [86—89], tionin [90—92], viologén [93—104]) vannak a polimerláncba beépítve vagy a szénláncához kapcsolva.

Ioncserélő polimerek esetén a polimer általában nem elektroaktív, hanem disszociációra vagy proton felvételére képes csoportotkat (pl. szulfo-, karboxilcsoport, piridinszármazékok) tartalmazó nagy ioncserélő-kapacitású vegyület, amely redoxiionokat (pl.  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ) tud megkötni elektrosztatikus kölcsönhatás útján vagy kovalens kötésű komplexiont képezve, és ezeket a redoxiionokat lehet azután elektrokémiai oxidálni, illetve redukálni [64, 105—142].

A vezető polimerek, melyek legfontosabb képviselői a poli(anilin) [143—214], poli(pirrol) [215—263] és a poli(tiofén) [264—268] szintén oxidálhatók, illetve redukálhatók, de ezeknél a redoxiátalakulás nem lokalizált csoportokon játszódik le, hanem az egész molekulát érinti, és a teljes makromolekulára kiterjedő átrendeződést hoz létre.

### 2.3. A TÖLTÉSTRANSZPORT MECHANIZMUSA

Az előzőekben már utaltunk arra, hogy a polimerfilmben töltésátlépéssel lejátszódó oxidációs és redukációs folyamatok képezik a polimerfilm-elektrodok működésének alapját, de — mint általában minden elektródfolyamatnál — a bruttó folyamatban számos más rész lépés is fontos szerepet játszik.

A filmbeli töltéstranszporttal sorosan kapcsolt folyamat — magától értetődően — a fém és a polimer közötti elektronátlépés. Ezt az elektronátlépést általában kevésbé gátolt folyamatnak tartják, mint a filmbeli töltéstranszportot, de igazából kevés bizonyíték áll rendelkezésünkre ahhoz, hogy ennek általános érvényét kimondhassuk. Azokban az esetekben, amikor összehasonlították ugyanazon speciesz oldatban, illetve polimerfilmben mért heterogén töltésátlépési sebességi állandóját ( $k_0 - t$ ), azt találták, hogy a filmekben mért érték nagyságrendekkel kisebb [45, 64, 66, 74, 95, 118, 190, 269—272]. Meg kell jegyeznünk, hogy a fentebb vázolt alaptípusokon kívül ezek számos változata és kombinációja is előfordul. Így a redoxi- és vezető polimerek töltött állapotban ioncserélőként viselkednek, tehát ezek is megköthetnek redoxiionokat. Nincs akadálya annak sem, hogy redoxipolimereket vigyünk be vezető polimer rétegekbe vagy ioncserélő membránokba. Ezeknek az összetett rendszereknek részletes tárgyalását mellőzzük, de egyes, főleg gyakorlati fontosságú képviselői említésre kerülnek.



Az utóbbi időben az impedanciamérések szolgáltatottak megbízható adatokat a töltésátlépési reakció sebességi állandójáról [45, 74, 136]. E vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a  $k_0$  értéke jelentős mértékben függ a hőmérséklettől és az alapelektrolit koncentrációjától [28]. Ennek magyarázatára később térünk vissza.

A filmbeli töltéstranszport mechanizmusáról kialakított képünk szerint elektronok és ionok mozgásával kell számolnunk. Először vegyük szemügyre az elektronok filmbeli transzportjára szóba jöhető lehetőségeket.

Redoxipolimerek és ioncserélő polimerek esetén — ahol fémes vezetéssel nem számolhatunk — azt kell feltételeznünk és ez általánosan elfogadott a kutatók körében [1, 35, 52, 60, 69, 81, 95, 106, 117, 118, 125, 127, 129, 131, 273, 280], hogy az elektronok transzportja elektroncsere-reakció (elektronátugrás) útján valósul meg. (Az alternatív elképzelés az ún. vegyes vegyértékű állapot [29, 85, 98] nyújtotta elektronvezetés lehetősége volt, amelyet azonban elvetettek [273]. Az utóbbi időben felmerült az, hogy a fém és a redoxicsoportok közvetlen elektroncseréje esetleg mégis jelentős lehet [45].) Ez a gondolat tulajdonképpen adaptálása volt annak, hogy az elektromos töltés transzportja redoxirendszerek vizes oldataiban az ionok diffúziója, illetve vándorlása mellett elektronátmenet révén is megvalósulhat [281—288]. Az erre kidolgozott elméletet [282—288] első közelítésben alkalmazhatjuk, de figyelembe kell vennünk azt a körülményt, hogy esetünkben a redoxicsoportok polimerlánchoz vannak kötve, tehát a láncmozgás frekvenciája határozza meg a diffúzió sebességét, és nem egyes ionok független diffúziójáról, vándorlásáról van szó. Ioncserélő polimerek esetében elképzelhető azonban a redoxiionok független mozgása is [105—142, 269, 274—280].

A Dahms—Ruff-féle elmélet alapján az lenne várható, hogy a töltéstranszport sebességét jellemző diffúziós együttható ( $D$ ) nő a redoxihelyek koncentrációjával ( $c$ -vel) az alábbi egyszerű összefüggés szerint:

$$D = \text{const} \cdot c. \quad (1)$$

Bár néhány esetben  $D$  bizonyos koncentrációintervallumban a megjósolt módon, lineárisan változott az elektroaktív helyek koncentrációjával, a teljes koncentrációtartományra kapott  $D$ — $c$  függvény értelmezése csak további feltételezésekkel volt lehetséges.



A legtöbb esetben a lineáris összefüggéstől való eltérést a redoxihelyek közötti kölcsönhatásokkal magyarázták [1, 57, 72, 95, 106, 107, 121, 125—127, 272, 289]. Esetenként a helyzet azért is volt bonyolult, mert a film redoxihelyei közül nem mindegyik redukálódott, illetve oxidálódott [57, 125, 289]. Ez kézenfekvően — ezen elmélet keretein belül — azzal magyarázható, hogy a gátolt láncmozgás a kísérlet időtartama alatt nem juttatta alkalmas pozícióba az adott csoportot. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni azt a tényt sem, hogy a tranziens elektrokémiai technikák szolgáltatotta  $D$ -érték nem szükségszerűen az elektronátugrás folyamatával hozható összefüggésbe, hiszen ha a sebességmeghatározó folyamat az ezzel szükségszerűen kapcsolt iondiffúzió — például az ellenionok beáramlása a felületi filmbe —, akkor e folyamat sebességének a redoxihelyek koncentrációjától való függésére kapunk információt.

Az oldatbeli elektrondiffúzióra kidolgozott elképzelés egyébként sem alkalmazható további megfontolások nélkül a polimerfilmekben lejátszódó folyamatokra. Tudniillik redoxirendszerek oldatában arról van szó, hogy az elektrondiffúzió esetleg csak rendkívül csekély mértékben részesedik a teljes diffúziós fluxusban, míg esetünkben ha az elektronátugrás elhanyagolható sebességű lenne, a polimerfilm-elektrod nem működne. Abból a célból, hogy világosan lássuk a kérdést, vizsgáljuk meg röviden a konkrét viszonyokat.

Oldatban az ionvándorlás diffúziós együtthatója,  $D_i = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Az elektronátmenet okozta fluxus csak akkor számottevő, ha a redoxireakció sebességi állandója ( $k_e$ ) jóval nagyobb, mint  $10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (Például  $k_e = 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  esetén is csak alig több, mint 10% az elektronátmenet részesedési aránya a teljes diffúziós fluxusban [281]). Több elmélet [274—279] próbál támpontot adni a töltéstranszport diffúziós együttható várható értékével kapcsolatban. Ezeket alapvetően két nagy csoportba lehet sorolni. LAVIRON [274], SAVEANT [275, 276] és BUCK [277] modelljének lényege az, hogy a filmet úgy képzelik el, mint sík rétegek összességét, amelyben a molekulák koncentrációja megegyezik. A rétegek közötti elektroncserét bimolekulás reakcióként értelmezik, és ennek alapján becsülik a makroszkopikus sebességi állandót. A másik közelítés az, hogy a térháló mikroszkopikus felépítését figyelembe véve, vagyis diszkrét, rögzített pontszerű vagy véges térfogatú redoxihelyeket feltételezve próbálják megha-

tározni a  $D$  várható értékét. Ennek alapján jelentősen eltérő eredményre jutottak, nevezetesen kis redoxihely-koncentrációknál a  $D-c$  függvény exponenciális, majd nagy  $c$ -értékeknél ellaposodik [278, 279]. Meg kell említenünk azt, hogy a Dahms—Ruff-féle modell továbbfejlesztése, amikor a redoxihelyek térkitöltését [280], illetve az ellenionok migrációját [275] is figyelembe vették, szintén a lineáristól eltérő  $D-c$  függvényt eredményezett, vagyis a diffúziós együttható a  $c$ -vel meredekebben nőtt. Sajnos meg kell állapítanunk, hogy a bonyolultabb modellek sem vezettek ez ideig a kísérleti eredmények jobb leírásához, aminek az oka valószínűleg az, hogy továbbra is túl sok egyszerűsítést tartalmaznak. Például egyik sem számol specifikus kölcsönhatásokkal vagy egyszerűen azzal sem, hogy a térháló oxidációs állapotától is függhet, és majdnem bizonyosan függ is az elektronok átugrásának sebessége. Polimerfilm-elektrodoknál eddig a töltéstranszport diffúziós együtthatókra  $D=10^{-8}-10^{-13}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  értékek adódtak [1, 3, 45, 51, 55, 60, 64, 74, 81, 90, 93, 106, 108, 117, 123—125, 127, 132—134, 190, 272, 290]. Ez jó összhangban van tömény polimeroldatokban, illetve gélekben a polimer diffúziójára várható értékkel [291], ebből az a következtetés adódhat, hogy a polimerlánc mozgása a sebességmeghatározó, és a legtöbb esetben az elektronátugrás a kevésbé gátolt folyamat.

Noha általánosan elfogadott az a nézet, hogy többmolekulányi vastagságú filmek esetén az első néhány molekulányi réteget kivéve az elektrontranszport elektroncsere-reakcióval történik, bizonyosan nem lehet kizárni, hogy a fémtől való közvetlen elektronfelvétellel, illetve elektronátadás nem játszik-e fontosabb szerepet, mint ahogy jelenleg gondolják. Tudniillik például ciklikus voltammetriás kísérleteknél kis polarizációsebesség esetén van rá lehetőség, hogy a redoxicsoportok jelentős része a fémfelülethez jusson. Erre a kérdésre a későbbiekben még visszatérünk például azoknak a polimerfilm-elektrodoknak a tárgyalásánál, amelyek redoxipolimer keverékéből állnak, úgyszintén a kvarckristály-mikromérleg módszerrel nyert eredmények értelmezésénél is. Mindenesetre leoszögezhetjük, hogy a polimerlánc, illetve szegmensmozgás döntő jelentőségű a redoxi polimerfilm-elektrodokban végbemenő töltéstranszport, így általában a működés tekintetében. Ebből következően a töltéstranszport sebességét nagymértékben befolyásolja a polimerfilm szerkezete, morfológiája és duzzadása [7]. Az utóbbi viszont szoros kapcsolatban van az oldószer és az ionok minőségé-

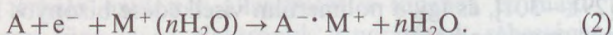


vel és koncentrációjával, illetve a hőmérséklettel [33, 35, 45—47, 49, 53, 55, 69, 76, 81, 83, 87, 88, 291—301]. Világosan kell látnunk azt, hogy rendkívül összetett problémával állunk szemben. Abból a célból, hogy ezt érzékeltessük, szükséges az, hogy kissé részletesebben tárgyaljuk a polimerfilm tulajdonságait. Előre kell bocsátanunk azonban, hogy a probléma egzakt kezelése a polimer-, polielektrolitoldatok és gélek viselkedésére vonatkozó megfelelő, a kísérleti eredményekkel összhangban lévő elméleti alapok hiányában kivitelezhetetlen. Felhasználhatjuk azonban a sokrétű kísérleti anyagból levont következtetéseket — amelyek legtöbb esetben empirikus egyenletek formájában is rendelkezésünkre állnak —, valamint az elmélet adta útmutatásokat [291—301], és így a polimerfilm viselkedése bizonyos határok között megjósolható.

Először is abból kell kiindulnunk, hogy a rendszer, amit vizsgálunk, nem kezelhető sem az egyszerűbb, semleges polimerekre vonatkozó, sem a polielektrolit rendszerekre kidolgozott elméletekkel, hiszen esetükben arról van szó, hogy az elektrokémiai átalakulás során a polimerfilm-elektrodok nagyobb részénél egy semleges polimer válik polielektrolittá [83]. (Megjegyezzük, hogy a polimerrendszerek vizsgálatában teljesen új lehetőség nyílik ezáltal, hiszen a polimerláncban lévő töltések mennyisége reverzibilisen, bonyolultabb kémiai átalakítás nélkül az elektródpotenciál változtatásával tetszés szerint szabályozható.)

Meg kell különböztetnünk a töltéssel nem rendelkező polimereknél is két esetet az oldószer-elpárologtatásos eljárással nyert filmek esetében. Nevezetesen a tapasztalat az, hogy a már egyszer elektrolyizált film visszaoxidáció/redukció után is tartalmaz alapelektrolitot (oldószert és mindkét töltésű iont), míg az elektrolyizálatlan filmbe az oldószer (pl. vízmolekulák), illetve ionok nem hatolnak be [lásd később behatolási jelenség (break-in) címszó alatt]. Ez például azzal a következménnyel jár, hogy a filmképzés utáni első ciklikus voltammetriás válaszfüggvények jelentősen eltérnek az azokat követőktől. Gondoljunk csak arra, hogy a szerves oldószer elpárologtatása után visszamaradó film semleges és ionokat nem tartalmaz. Ebből következően általában szigetelő, és igen nagy elektromos térerősség szükséges ahhoz, hogy ionokat lehessen a filmbe juttatni. Általában is a semleges ( $A$ ) és az elektromosan töltött helyekkel ( $A^-$  vagy  $A^+$ ) rendelkező polimerrétegek ellenállása is jelentős mértékben különbözhet.

Ha a frissen kialakított, elektrolízis nélküli filmekről eltekintünk, a fém-szubsztát felületére felvitt filmet kezelhetjük úgy, mint egy polimer gél, amelynek az üregeit az oldószer molekulái és az alapelektrolit ionjai töltik ki. A polimer gél fizikai tulajdonságait, annak kémiai felépítését, szerkezetét túl az oldószer-molekulákkal (és az esetleg jelenlévő ionokkal) való kölcsönhatás szabja meg. Ennek értéke nyilvánvalóan függvénye a kismolekulák anyagi minőségének és koncentrációjának. Amikor a filmbe töltött helyeket alakítunk ki, a filmbe jelentős mennyiségű töltést kompenzáló ellenion ( $M^+$  vagy  $X^-$ ) kerül, és várhatóan oldószer-molekulák beáramlásával is számolni kell. Most az egyszerűség kedvéért csak az alábbi esetre szorítkozunk, ahol a folyamat a következő:



(Az egyes polimerfilmek tárgyalásakor természetesen majd figyelemmel leszünk a konkrét elektrokémiai folyamatokra.)

Attól függően, hogy az elektródpotenciál változtatásával milyen  $A/A^-$  arányt hozunk létre, a film fizikai tulajdonságai is jelentősen változhatnak. Ebből már világosan látszik az, hogy például egy ciklikus voltammetriás görbe felvétele közben is állandóan és még csak nem is szükségszerűen folyamatosan változik a felületi réteg fizikai állapota. A részfolyamatok esetleges lassúsága miatt pedig az egyensúlyi állapotra vonatkozó adatokat is csak óvatosan lehet figyelembe venni. A duzzadási viszonyokat a fent említetteken kívül a hőmérséklet is jelentősen befolyásolja. Az elektrolitkoncentráció, illetve a hőmérséklet függvényében a kristályos és amorf állapotok közötti átmenet is változik. A film fizikai állapotát továbbá meghatározza az is, hogy az ionok és töltött helyek között milyen kölcsönhatás alakul ki, például egy kétértékű ion ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  stb.) keresztkötést hozhat létre két negatívan töltött hely között ( $A^- - Ca^{2+} - A^-$ ), ami a szegmens mozgását korlátozza. De kémiai dimerizációs reakció is végbemehet:



amelynek hatása a fentiekkel megegyező lehet. Meg kell említenünk, hogy a (3) egyensúlyának a dimerképződés irányába való eltolódása szempontjából is jelentős az, hogy a redoxihelyek koncentrációja általában elég nagy,  $c = 1 - 4 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Szerencsére egy adott filmnél, rögzített paraméterek mellett vagy a kísérleti körülmények szisztematikus változtatásával az elektro-



kémiai-kémiai történések kellő mértékben feltárhatók. Elektrokémiai mérésekből azonban nem kaphatunk elegendő információt, és ezért feltétlenül szükséges elektrokémiai módszerekkel kombinált más technikák felhasználása is.

Vizsgáljuk meg most azt, hogy a polimer fizikai állapota, morfológiája, tehát az előzőekben kifejtett tényezők hogyan hatnak a töltéstranszport sebességére. A film szerkezetével szemben alapvetően két ellentétes kíváncsalmnak kellene egyidejűleg érvényesülnie [7, 35]. Az egyik az, hogy legyen minél kompaktabb a film, hiszen az elektronátugrás sebessége a redoxihelyek koncentrációjával arányos. Az ellenionok filmben való mozgása viszont akkor a legkevésbé gátolt, ha a térháló laza, az üregek, a polimer által be nem töltött szabad térfogat nagy az ionok méretéhez képest. Ez utóbbi eset általában a lánc- és szegmensmozgás szempontjából is kedvező. Nyilvánvalóan két ellentétes kritérium egyidejű fennállása nem valósulhat meg, csak valamilyen optimális állapot hozható létre az adott polimer tulajdonságai és a kísérleti paraméterek függvényében. Könnyű belátni, hogyha adott célra legjobban megfelelő elektrodát akarunk kifejleszteni, nem elegendő a redoxicsoport és a polimerlánc helyes megválasztása, hanem annak működését is optimalizálni kell. E munka jelentős részében olyan kutatási eredményeket ismertettünk, amelyek e rendszerek mélyebb megismerésén túl, útmutatást adnak e tekintetben is.

Az ioncserélő polimereknél a töltéstranszport modellje alapján azonos a redoxipolimerek esetén leírttal. Jelentős eltérés azonban a redoxipolimerektől az, hogy itt elképzelhető az elektrosztatikusan kötött kisméretű szervetlen redoxiionok hidrodinamikai vándorlása is a filmben. Természetesen az elektronátugrások mechanizmus itt is a rendszer természetétől függően szerepet játszik.

A vezető polimereknél látszólag más a helyzet, hiszen itt az elektronok áramlására általában fémes vagy félvezető típusú vezetési mechanizmust tételeznek fel. Belátható azonban az, hogy igazából több az azonosság, mint a különbség e rendszerekre és a redoxipolimerekre vonatkozó modellek között. Tudniillik itt is arról van szó, hogy egy eredetileg elektromosan töltetlen felületi filmet elektrokémiai úton oxidálunk vagy redukálunk, és így bizonyos számú töltést juttatunk a polimerláncokra. Ebben az esetben, mivel a film belsejének elektromos szempontból semlegesnek kell maradnia, a filmben kialakuló (megszűnő) elektromosan töltött centrumok töltését kompenzálандó, ionok áramlanak a filmbe,

illetve hagyják el azt. A polimerréteget itt is oldószer-molekulákat és ionokat tartalmazó duzzadt filmnek képzelhetjük el. Az, hogy ez valóban így van, kísérleti úton igazolható. Természetesen nem zárhatjuk ki, sőt feltételezzük, hogy számos rendszernél a polimerláncon keresztül elektron- vagy lyukvezetés valósul meg, és mint említettük, e rendszereknél a töltés általában nem lokalizált, mint a redoxielektrodok esetén. Véleményünk szerint viszont mindenképpen tévesek azok a nézetek, amelyek teljes analógiát tételeznek fel ezekben az alapelektrolittal kapcsolatban lévő, oldószer által duzzasztott polimerfilmekben történő vezetés és ugyanezen anyagok száraz állapotban mutatott tulajdonságai, így vezetési mechanizmusa között. Mivel az irodalomban komoly zavarok vannak a terminológiában is, szükséges kitérnünk erre a kérdésre.

Amikor a hetvenes években megkezdődött a vezető szerves molekulakristályok és polimerek kutatása, mind a kémikusok, mind a fizikusok nagy érdeklődést tanúsítottak ezen anyagok iránt [302]. A fizikusokat az érdekelte, hogy ezek az anyagok bizonyos körülmények között kiváló, fém-szerű vezetési tulajdonsággal rendelkeznek, és a szerves polimerek esetén az elektromos vezetés adalékolással jelentősen befolyásolható (doped-, undoped polymers). A terminológia is alapvetően a félvezetők hagyományos terminológiájával azonosan alakult.

Ez teljesen érthető, hiszen a fizikusok figyelmét az keltette fel, hogy ezek az anyagok adalékolt (doped) állapotban kiváló vezetők, míg adalékolatlan (undoped) állapotban szigetelők. A legismertebb vezető polimer a poli(acetilén), amelynek fajlagos vezetése adalékolt állapotban a  $8000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  értéket [302] is elérheti. A tárgyunk szempontjából is érdekes polimerek közül a poli(anilin) vezető formájára maximális értékként  $80 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ -t, a poli(pirrol)-ra és poli(tiofén)-re  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  értéket [6, 8–10, 302] mértek. Érthető módon a polimerek fajlagos vezetése nagymértékben függ az előállítás módjától, hiszen a fém-szerű vezetés a molekulaszerkezet, illetve a polimer egészének morfológiája tekintetében hosszú távú rendezettséget tételez fel. Ez az oka annak, hogy az esetek többségében a fent említett polimerek fajlagos vezetésére csak  $1\text{--}5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  értéket [8–10] mértek. A semleges formák szigetelők, ezek fajlagos vezetése  $10^{-10}\text{--}10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [8–10]. Természetesen a szigetelő és vezető állapotok közötti átmenet megvalósítható. Poli(anilin) esetén ez könnyen realizálható az oxidációs fokot, illetve az ellenion minőségét változtatva vagy különböző



pH-jú oldatokkal kapcsolatba hozva, miáltal a protonálódás fokát tudjuk szabályozni. Így már el is érkeztünk ahhoz a ponthoz, amikor világosan látszik a vegyészi és fizikusi terminológia közötti különbség. Amikor egy fizikus adalékolásról beszél, a kémikus szóhasználatára szerint ez annyit jelent, hogy a polimeren lévő töltésekkel azonos mennyiségű ellenion található a filmben. A fizikusok által használt polaron, bipolaron fogalmak sem takarnak mást, mint a polimerláncon lévő töltött helyeket, amely egy szerkezeti egységre számítva egyszeres vagy kétszeres töltést jelent. Hangsúlyozzuk még egyszer azt, hogy a fizikus vizsgálatának tárgya száraz polimerfilm vagy porból préseléssel előállított vezető anyag, míg az elektrokémikus a polimerfilm-elektrodát, a vezető polimert elektrolitoldattal együtt tanulmányozza.

Ami témánk szempontjából fontos az az, hogy a polimerfilm fizikai állapota, morfológiája a redoxielektrodokéhoz hasonlóan változhat a kísérleti körülmények hatására, de amennyiben nem az ellenionok diffúziója a sebességmeghatározó folyamat, a morfológiai változások kevésbé befolyásolják a töltéstranszport sebességét, hiszen az elektrodok áramlásának sebessége egy makromolekulán belül továbbra sem változik. Természetesen a makromolekulák közötti elektronátugrás érzékeny lehet a filmbeli szerkezeti változásokra.

A monográfia részletes részében ezeknek a modelleképzeléseknek segítségével elemezzük a konkrét rendszerek viselkedését. Miután e modellek a kísérleti tapasztalatok felhasználásával alakultak ki és finomodtak, a kísérleti eredmények bemutatása egyúttal az elmélet bizonyítékokkal való alátámasztását is célozza. Az esetenkénti ellentmondások azonban világosan mutatják azt, hogy modelleink a rendszer bonyolultsága miatt még közel sem tökéletesek.

### 3. A VIZSGÁLATI MÓDSZEREK CSOPORTOSÍTÁSA ÉS ISMERTETÉSE

Ebben a fejezetben áttekintjük a polimerfilm-elektrodok jellemzésére használt kísérleti módszereket, de csak azokat a sajátos vonásokat emeljük ki, amelyek azzal függnek össze, hogy egy fémszubsztrát felületén elhelyezkedő 20—2000 nm vastagságú polimerréteget kívánunk tanulmányozni in situ, vagyis elektrolitoldatba merülve és ellenőrzött polarizációs körülmények között.

A kísérleti módszereket két nagy csoportra lehet osztani, nevezetesen

- a) elektrokémiai és
- b) nem-elektrokémiai technikákra.

Egyedül elektrokémiai módszerek felhasználásával is fontos információhoz lehet jutni, de az egyes rendszerek viselkedésének okait csak az elektrokémiai technikáknak nem-elektrokémiai módszerekkel való kombinálásával lehet elérni. Hangsúlyozzuk, hogy igazán megbízható adatokat csak in situ vizsgálatok szolgáltatnak, ezért az ex situ módszereket csak érintőlegesen fogjuk tárgyalni.

#### 3.1. ELEKTROKÉMIAI MÓDSZEREK

Az elektrokémiai technikákat két fő csoportra oszthatjuk

- a) egyenáramú módszerek,
  - a1 potenciosztatikus vagy galvanosztatikuss és
  - a2 tranziens módszerek,
- b) váltóáramú módszerek.

A potenciosztatikus módszerek csak más kiegészítő technikákkal alkalmazhatók, hiszen a teljes elektrokémiailag átalakítható anyagmennyiség rendkívül kicsi ( $10^{-6}$ – $10^{-10}$  mol), így stacionárius, a filmre jellemző áram, illetve töltés adott potenciálon nem mérhető. A tranziens technikák közül a polimerfilm-elektrodok jellemzésére a legáltalánosabban alkalmazott módszer a ciklikus voltammetria. A töltéstranszport sebességének meghatározására a



kronoamperometria és a kronocoulombmetria használható. Az elektrokatalitikus közvetített reakciók tanulmányozására a forgó korongelektród bizonyult hatásos eszköznek. (Itt jegyezzük meg, hogy a filmben az anyagtranszport nem változik az elektród forgásának hatására.) A váltóáramú módszerek közül az impedancia-spektroszkópiának igen nagy a jelentősége. Mielőtt az egyes módszerek részletes leírására térnénk rá, ki kell emelnünk az ohmikus potenciálesés ( $U_U$ ) kompenzálásának kérdését [64, 290, 303—305].

Az ohmikus potenciáleséssel kapcsolatban rá kell mutatnunk arra, hogy ennek kiküszöbölése különösen a tranziens elektrokémiai technikák alkalmazásakor igen komoly probléma. Tudniillik arról van szó, hogy a film ellenállása a töltési-kisülési folyamatok közben nagyságrendekkel is változhat, főleg ha egy eredetileg semleges filmet hozunk töltött állapotba. Ily módon a pozitív visszacsatolással működő kompenzációs módszerek nem használhatók. Az árammegszakítós módszer, amikor az elektród potenciálját automatikusan helyettesítjük az időszakos árammegszakításkor azonnal nullára csökkenő  $U_U = i \cdot R_U$  értékkel, általában jól alkalmazható ciklikus voltammetriás mérésnél [303], de nagy polarizációsebességek, illetve potenciálimpulzus módszerek esetén adódó ohmikus ellenállás kompenzálása ily módon sem oldható meg. Az impedanciaspektroszkópia alkalmazásakor ilyen probléma gyakorlatilag nem merül fel, ezért az ily módon nyert diffúziós együttható és heterogén sebességi állandó adatokat megbízhatóbbaknak kell tekintenünk. Az impedanciamérések arra is módot adnak, hogy becsüljük egy adott potenciálnál jelentkező ellenállás értékét és ezzel utólag korrigáljuk a tranziens módszerrel nyert adatokat.

### 3.1.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetriás áram-potenciál függvény reverzibilis elektrokémiai redukciónál alapján kétféle lehet, attól függően, hogy a diffúziós tömegtranszport szerepet játszik-e vagy sem. A diffúzió szerepe akkor hanyagolható el és kapunk ún. felületi válaszfüggvényt, ha a reagáló anyag teljes mennyisége az elektród felületéhez közeli vékony (2—5  $\mu\text{m}$  vastagságú) oldatrétegben helyezkedik el, vagy ha az elektród felületéhez adszorpcióval, illetve kémiai úton kötött elektroaktív filmben található. Az előbbi az ún.

vékonyrétegcellákban, míg az utóbbi a módosított elektródok esetén valósul meg. Mind a diffúziós [306—309], mind a felületi típusú [310] áram-potenciál függvény kidolgozott nemcsak reverzibilis elektrokémiai reakcióra, hanem bonyolult mechanizmusú (pl. kémiai reakcióval kapcsolt) folyamatokra [27, 311—314] is. Figyelembe vettek továbbá olyan hatásokat, mint a kompenzálatlan ohmikus ellenállás [305, 315] vagy az elektroaktív helyek közötti kölcsönhatás [27, 316] is.

A ciklikus voltammetriás görbe (CV) jellemző mennyiségeire vonatkozó összefüggések reverzibilis elektródreakció esetében az alábbiakban foglalhatók össze.

Diffúziós esetben:

$$i_p = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D^{1/2} v^{1/2} c, \quad (4)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n}, \text{ V, } 25^\circ\text{C-on,} \quad (5)$$

valamint

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1, \quad (6)$$

ahol  $i_p$  a csúcsáramot,  $n$  a töltésszámváltozást,  $F$  a Faraday-féle számot,  $R$  a gázállandót,  $T$  a hőmérsékletet,  $A$  az elektród felületét,  $D$  és  $c$  a reagáló specieszek effektív diffúziós együtthatóját, illetve koncentrációját,  $v$  a polarizációsebességet,  $E_{pa}$  és  $E_{pc}$  az anódos, illetve a katódos csúcspotenciált,  $i_{pa}$  és  $i_{pc}$  az anódos, illetve a katódos csúcsáramot jelenti.

Felületi válaszfüggvényre, amelyet a 1. ábrán illusztrálunk

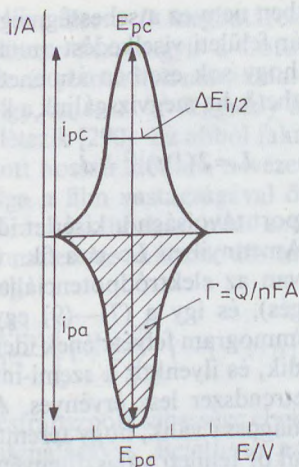
$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_T v}{4 RT} \quad (7)$$

$$E_{pa} = E_{pc}, \text{ vagyis } \Delta E = 0, \quad (8)$$

és

$$E_{i/2} = \frac{90,6}{n}, \text{ mV, } 20^\circ\text{C-on,} \quad (9)$$





1. ábra. Egy felületi film ideális ciklikus voltammetriás válaszfüggvénye

ahol  $\Gamma_T$  a teljes felületi koncentráció,  $E_{i/2}$  pedig a CV szélessége  $i = i_p/2$  értékénél.  $\Gamma_T$  meghatározható a CV alatti terület (integrált töltés,  $Q$ ) segítségével

$$\Gamma_T = \frac{Q}{nFA} \quad (10)$$

összefüggésből, továbbá

$$\Gamma_T = cd, \quad (11)$$

ahol  $d$  a felületi réteg vastagsága.

Többmolekulás módosított elektródok esetén azzal a problémával kell szembenéznünk, hogy a tiszta felületi, illetve diffúziós eset mellett a kísérletek többségében ezektől eltérő viselkedést tapasztaltak. Ez, ha most első közelítésben eltekintünk a ciklikus voltamogramok torzulásához vezető olyan jelenségektől, mint az elektroaktív helyek közötti kölcsönhatások vagy a kompenzálatlan ohmikus potenciálesés hatása a módosított elektródok viselkedésére, elsősorban a filmbeli töltéstranszport sebességével, illetve ennek a kísérleti körülményektől függő változtatásával hozható összefüggésbe. Megjegyzendő, hogy szerepe lehet a fém és a legközelebbi réteg aktív helyei közötti elektronátlépés sebességének is, ez azonban egy molekularétegu elektródok esetén is fennáll, és kimutatható

tó, hogy legtöbb esetben nem ez a sebességmeghatározó. (Például vékonyabb filmek már felületi viselkedést mutatnak.)

Az a megfigyelés, hogy sok esetben átmeneti viselkedést észlelünk, könnyen megérthető, ha megvizsgáljuk a következő összefüggést:

$$L = 2(Dt)^{1/2} = d, \quad (12)$$

ahol  $L$  a töltéstranszport távolsága a kísérlet ideje alatt,  $t$  pedig a kísérlet időtartama. Amennyiben  $L > d$ , a film összes elektroaktív helye egyensúlyban van az elektródpotenciállal (alkalmazható a Nernst-féle összefüggés), és így a (7)–(9) egyenlet adódik. Ha  $L < d$ , a ciklikus voltammogram felvételének ideje alatt a film külső rétege nem redukálódik, és ilyenkor a szemi-infinít diffúzióra kapott (4)–(6) egyenletrendszer lesz érvényes. A (12) összefüggés figyelembevételével világossá válik, hogy teremthetők olyan kísérleti körülmények, amikor felületi válaszfüggvény várható. Így kis polarizációsebesség (legtöbb esetben ez  $v < 0,01 \text{ V s}^{-1}$ -t jelent) alkalmazása, amely értelemszerűen megszabja a kísérlet időtartamát, vagyis a  $t$  értékét, a film vastagságának csökkentése, illetve  $D$  változtatása (például a hőmérséklet emelése útján) a felületi viselkedést segíti elő [317, 318].

### 3.1.2. Kronoamperometria és kronocoulombmetria

A potenciálimpulzus kronoamperometria [1, 306, 310] az egyik legszéleskörűbben alkalmazott és leghatásosabbnak tartott módszer a töltéstranszport diffúziós együttható mérésére [1, 52, 60, 76, 81, 83, 88, 107, 108, 117, 118, 303, 304, 310, 319, 320].

Lineáris diffúziót és szemi-infinít diffúziós viszonyokat feltételezve elegendően nagy potenciálamplitúdó alkalmazásakor az áram ( $i$ ) időbeli csökkenését a Cottrell-egyenlet írja le:

$$i = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (13)$$

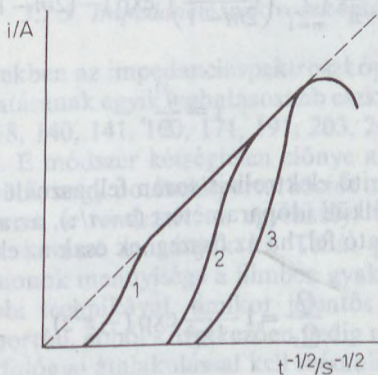
Az  $i-t^{-1/2}$  ábrázolásban az iránytangensből a  $D^{1/2}c$  szorzat egyszerű módon meghatározható. A  $D$  értéke kiszámítható, ha  $c$ -t vagy a felületi réteg vastagságát független módszerrel megmérni, vagy legalábbis megfelelő pontossággal becsülni tudjuk. Könnyű



belátni, hogy a  $D^{1/2}c$ , illetve  $D$  meghatározásához szükséges az  $i-t^{-1/2}$  függvény linearitása, vagyis a Cottrell-egyenletnek nagy időtartományban érvényesnek kell maradnia. Sajnálatos módon ez sok esetben nincs így, az  $i-t^{-1/2}$  függvény lineáris szakasza igen rövid vagy nem is létezik [290]. Ez abból fakad, hogy az impulzus kezdete óta számított hosszú időknél, nevezetesen amikor a diffúziós réteg vastagsága a film vastagságával összemérhetővé válik, vagyis  $Dt > d^2$ , az áram kisebb lesz, mint az (13) egyenlet alapján számított érték. Erre az esetre az áram változása az idővel az alábbi alakban adható meg:

$$i = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 d^2}{Dt}\right) \right]. \quad (14)$$

Ily módon a töltéstranszport sebessége elvileg meghatározható a (14) egyenlet felhasználásával. Belátható az is, hogy a lineáris  $i-t^{-1/2}$  szakasz hossza a  $\Gamma/D^{1/2}c$  aránytól függ, tehát nagy felületi borítottság, illetve kis töltéstranszport-sebesség aránylag egyszerű kiértékelést tesz lehetővé. Fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy hosszú időknél a felületi film inhomogenitásából származó további eltéréssel is esetlegesen számolni kell [303, 319]. A fentiek alapján levonható az a következtetés, hogy nagy  $t$  értékeknél a  $D$  kiszámítása bonyolulttá válik, esetenként megfelelő pontosságú meghatározásra nincs is mód. A helyzet különösen akkor válik kritikussá, ha a  $\Gamma/D^{1/2}c$  arány kicsi, és egyidejűleg a kis időknél



2. ábra. Különböző  $\Gamma/D^{1/2}c$  arányoknál várható kronoamperometriás görbék. Adott  $D$ - és  $c$ -értékek mellett  $d_1 > d_2 > d_3$

mért áramértékek sem megbízhatóak, illetve nem írhatók le a (13) vagy a (14) egyenlettel. A viszonyokat sematikusán a 2. ábrán szemléltetjük. Általában kis időknél is a várhatónál kisebb áramot észlelünk. Ennek fő oka abban keresendő, hogy a felületi réteg és/vagy az oldat ellenállása jelentős. Mivel kis időknél a potenciosztátnak igen nagy áramot kellene szolgáltatni, illetve keresztülhajtani az elektrolizáló cellán, a potenciosztát kimenőfeszültsége túlnyomórészt az ellenálláson eshet, és a szükséges feszültség meghaladja a potenciosztát maximális kimenőfeszültségét. A kompenzálatlan ohmikus ellenállás ( $R_u$ ) hatását leküzdendő, ajánlott a számítottnál nagyobb potenciálamplitúdójú impulzus használata. Noha ez sok esetben valóban eredményes, könnyen belátható, hogy nem tekinthető általános eszközhöz. Egyrészt azért nem, mert így módon a potenciosztát szabályozott potenciáltartományát, ami általában 2,5—5 V, léphetjük át, másrészt pedig további potenciálfüggő elektródreakciókat (a vizsgált rendszerünk esetén a második elektron átlépést, az oldószer vagy alapelektrolit ionjainak elektrokémiai reakcióját) indíthatunk el. Továbbá nem választható el az  $R_u$ , illetve a heterogén töltésát lépés relatív lassúságából adódó hatás sem. Általában a szerzők a potenciálfüggő sebességi állandót ( $k_f - t$ ) igen nagynak tekintik, ami nem biztos, hogy igaz. A probléma részletes tárgyalása [290] közleményünkben található.

A kronocoulombmetriás görbét az alábbi egyenlet írja le [321]:

$$\frac{Q}{Q_T} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{1}{2m-1} \right)^2 \exp [-(2m-1)^2 \pi^2 (t/\tau)], \quad (15)$$

és

$$\tau = \frac{d^2}{D}, \quad (16)$$

ahol  $Q_T$  a kimerítő elektrolízis során felhasznált töltés. Bevezetve egy dimenzió nélküli időparamétert ( $z = t/\tau$ ), az alábbi egyszerűsített egyenlet írható fel, ha az összegnek csak az első tagját vesszük figyelembe:

$$\frac{Q}{Q_T} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-\pi^2 z). \quad (17)$$

Kimutatható, hogy  $m=1$  elegendő  $Q/Q_T$  2% pontosságú meghatározásához [321].



Az integrált Cottrell-egyenletből számítható:

$$Q = (2/\pi^{1/2}) n F A D^{1/2} c t^{1/2}. \quad (18)$$

A  $Q-t$  függvényt rövid időtartamra a (18), míg hosszúra a (17) egyenlet írja le. [(17) egyenlet esetén a véges térfogat meghatározza a teljes töltést.]

A (18) egyenletet továbbalakítva a

$$Q = (4/\pi^{1/2}) n F A \Gamma(t/\tau)^{1/2} \quad (19)$$

$$\frac{Q}{Q_T} = (4/\pi^{1/2}) z^{1/2} \quad (20)$$

összefüggéseket kapjuk.

A kísérleti  $Q(t)$  görbéből, ismerve  $d$  és  $Q_T$  értékét,  $D$  három módon határozható meg:

1.  $\tau = (8^2/\pi) t_{0,5}$ , vagyis  $Q = \frac{1}{2} Q_T$  értéknél,
2.  $\tau = (16/\pi) t_i$  a Cottrell-meredekség és a  $Q_T$  metszéspontjából, amely  $z = \pi^{1/2}/4$  értékeknél van, valamint
3.  $-\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_T}\right)$  vs.  $t$  görbe meredekségéből ( $S$ ), mivel  $\tau = \frac{\pi^2}{S}$ .

### 3.1.3. Impedanciaspektroszkópia

Az utóbbi években az impedanciaspektroszkópia a polimerfilm-elektrodok kutatásának egyik leghatásosabb eszközévé vált [21, 44, 45, 74, 134—138, 140, 141, 160, 171, 191, 203, 204, 245, 247, 260, 263, 322—332]. E módszer kétségtelen előnye abban rejlik, hogy ellentétben a többi, nagy potenciálperturbációt alkalmazó elektrokémiai módszerrel, a rendszert az egyensúlyi vagy stacionárius állapotból csak kevésbé mozdítjuk ki. Tehát például ebben az esetben az ellenionok mennyisége a filmben gyakorlatilag állandó, szemben a többi technikával, amikor jelentős mértékű ion- és oldószertanszporttal, ebből következően pedig nagy ellenállásváltozással és morfológiai átalakulással kell számolni. Továbbá megbízható adatokat kapunk a filmet, illetve a filmbeli folyamatokat jellemző számos mennyiség vonatkozásában. Így meghatározható

az oldat és a film ellenállása ( $R_s$ ), a kettős réteg kapacitása ( $C_{dl}$ ), a töltésátmeneti ellenállás ( $R_f$ ), a redoxikapacitás ( $C_L$ ) és a Warburg-együttható ( $\sigma$ ).

Az  $R_f$  értékéből a csereáram ( $i_0$ ), ebből pedig a heterogén töltésátlépési folyamat sebességi állandója ( $k_0$ ) számítható ki. A Warburg-együtthatóból a  $D$  értékére lehet következtetni. Mivel a módszer elvének [326—332], különösen pedig az alkalmazott összefüggéseknek részletes tárgyalására e helyütt nem vállalkozhatunk, csak a főbb összefüggéseket adjuk meg.

A rendszer impedanciaspektruma a következő formában írható le [44, 326—329]:

$$Z = R_f + (1 - j)\sigma\omega^{-1/2} \coth(\alpha d), \quad (21)$$

ahol  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  a körfrekvencia,  $\alpha = (j\omega/D)^{1/2}$ .

A Warburg-együtthatóra:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2D^{1/2}c}, \quad (22)$$

ha  $c_{ox} = c_{red}$  és  $D_{ox} = D_{red}$ ,  
más potenciáloknál

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2} \left( \frac{1}{c_{ox}D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{c_{red}D_{red}^{1/2}} \right) \quad (23)$$

összefüggések adhatók meg.

A kisfrekvenciás kapacitásra

$$C_L = \frac{n^2F^2d}{RT} \frac{c_{ox}c_{red}}{c_{red} + c_{ox}}, \quad (24)$$

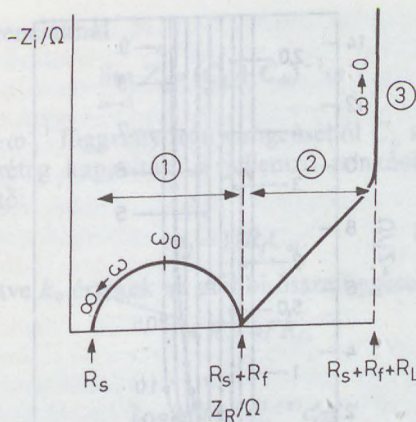
illetve ennek potenciálfüggésére

$$C_L = \frac{n^2F^2dc \exp(nF\Delta E/RT)}{RT[1 + \exp(nF\Delta E/RT)]^2} \quad (25)$$

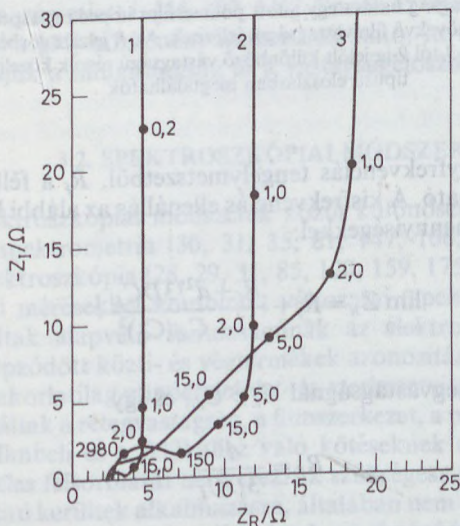
összefüggések érvényesek.

Egy polimerfilm-elektródra ideális esetben várható impedanciaspektrumot a 3. ábrán mutatjuk be.

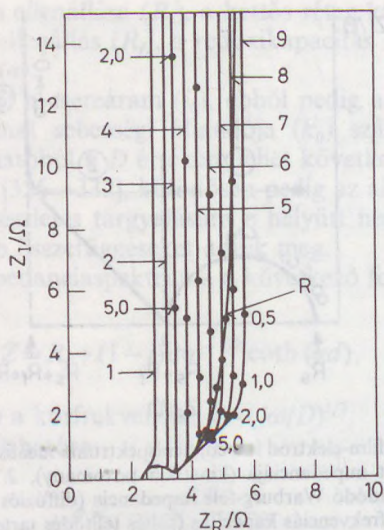




3. ábra. Egy polimerfilm-elektrod impedanciaspektruma ideális esetben. 1. szakasz: fém-film határfelület impedanciája (kinetikai tartomány), 2. szakasz: a filmbeli töltéstranszportból adódó Warburg-féle impedancia (diffúziós tartomány), 3. szakasz: kisfrekvenciás kapacitás (töltés telítődés tartománya)



4. ábra. Az impedanciaspektrum függése a polarizációs potenciáltól. A számítógépes szimulációt egy PTCNQ elektródra 0 V (1), +0,1 V (2) és -0,1 V (3) potenciálértékeknél nyert adatok felhasználásával végeztük.  $E^0 \approx 0$  V (sce). A görbén lévő számok a frekvenciaértékeket jelzik Hz egységben



5. ábra. A filmvastagság hatása egy adott polimerfilm impedanciaspektrumára. A számok 1-től 9-ig növekvő filmvastagságot jeleznek. Az  $R$  jelzett görbét akkor kapjuk, ha a filmben a 3-tól 9-ig jelölt különböző vastagságú részek közelítőleg Gauss-típusú eloszlásban megtalálhatók

Az  $R_s$  a nagyfrekvenciás tengelymetszetből,  $R_f$  a félkör átmérőjéből számítható. A kisfrekvenciás ellenállás az alábbi kapcsolatban van más mennyiségekkel:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_R = R_s + \frac{R_f + d^2/3DC_L}{(1 + C_{dl}/C_L)^2} \quad (26)$$

Nem túl kis rétegvastagságnál  $C_L \gg C_{dl}$ , és így

$$R_L = \frac{d^2}{3DC_L} \quad (27)$$

meghatározható.

A  $\sigma$  a  $|Z|$ ,  $Z_R$  vagy  $Z_i$  vs.  $\omega^{-1/2}$  lineáris szakaszának iránytangense. Ez a függvény kis és nagy frekvenciáknál torzult a különböző tartományok átfedése miatt.



Kis frekvenciáknál

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_I = (C_L + C_{dl})^{-1} \omega^{-1}, \quad (28)$$

tehát a  $Z_I - \omega^{-1}$  függvény iránytangenséből  $C_L$  számítható ki.

A kettősréteg kapacitása a jellemző relaxációs frekvenciából ( $\omega_0$ ) nyerhető:

$$\omega_0 = 1/R_f C_{dl}. \quad (29)$$

Az  $i_0$ , illetve  $k_0$  értékek az alábbi összefüggésekből adódnak:

$$i_0 = RT/nFR_f, \quad (30a)$$

illetve

$$i_0 = nFk_0 A c_{ox}^{(1-\alpha)} c_{red}^{\alpha}. \quad (30b)$$

Mivel látnivalóan  $R_f$ ,  $\sigma$  és  $C_L$  potenciálfüggő az impedancia-spektrum is jellemzően változik a potenciál függvényében. Ezt mutatjuk be a 4. ábrán. A spektrum torzulhat az egyenlőtlen filmvastagság miatt is [44, 122, 141]. Ennek az effektusnak részletes elemzése a [44] közleményünkben található, itt az 5. ábrán csak illusztráljuk a filmvastagság és a vastagságeloszlás hatását.

### 3.2. SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK

A spektroszkópiai módszerek közül különösen az ultraibolya-látható spektrometria [30, 31, 35, 81, 147, 166, 203, 267] és az ESR-spektroszkópia [28, 29, 31, 85, 120, 159, 175, 247, 260] elektrokémiai mérésekkel kombinált változatai (spektroelektrokémia) bizonyultak alapvető fontosságúnak az elektrokémiai reakciók során képződött közti- és végtermékek azonosításában. Természetesen gyakorlatilag minden felület- és szerkezetvizsgáló módszert is felhasználtak a rétegvastagság, a filmszerkezet, a polimerösszetételnek, a filmbeli és a felülethez való kötéseknek stb. vizsgálatára. Ezek tételes felsorolását nem érezzük szükségesnek, és mivel java-részt ex situ kerültek alkalmazásra, általában nem adtak megbízható felvilágosítást az elektrolízis közbeni történésekről. Ezért ezen eredményekkel kapcsolatban csak utalást adunk a megfelelő szakirodalomra [1—3]. Az optikai spektrumok változása egyszerű módon követhető átlátszó (transzpárens) elektród használatával spe-

ciális elektrolizáló cellát alkalmazva, amelynek egyik oldalát a transzparens elektród, másik oldalát egy kvarcablak zárja le. A transzparens elektród aránylag könnyen előállítható, ha egy kvarc-lapra vékony fémréteget, amely rendszerint Pt vagy Au, viszünk fel [16].

Kísérleti problémát szokott jelenteni a nem-egyenletes rétegvastagság. Ha a vastagságeloszlást ismerjük, például vastagságmérővel meghatározzuk, akkor a Lambert—Beer-képlet alábbi változatát használhatjuk [30]:

$$Abs = -\lg \sum f_i 10^{-\epsilon c b_i}, \quad (31)$$

ahol  $f_i$  a  $b_i$  vastagságú felületi elem előfordulási gyakoriságát jelenti. A ciklikus voltammetriás görbével egyidejűleg egy adott hullámhossznál regisztrált abszorbancia-potenciál görbét ciklikus voltabszorptometriás görbének (CVA) nevezik. Ennek deriváltja, a DCVA görbe a CV-hez hasonló alakú, és értékes felvilágosítást nyújt az adott speciesz részvételéről a redoxifolyamatban [30, 333].

Az elektronspin-rezonancia mérések kivitelezése sem okoz különösebb gondot, mivel az ESR-mérésekhez használatos háromelektrodos cellában megvalósítható, hiszen egyébként is a gyökök generálására használt munkaelektrodát helyezik a rezonanciaüregbe, és gondoskodnak arról, hogy a segédelektrodon képződő reakciótermék ne juthasson oda [17].

### 3.3. RADIOAKTÍV NYOMJELZÉS

A polimerfilmekben bekövetkező szorpciós jelenségek, illetve az elektropolimerizációs folyamat in situ követésére lágy  $\beta$ -sugárzó izotópokkal történő jelzés esetén legjobban az ún. „vékonyréteg-módszer” alkalmazható a szokásos elrendezéssel, azaz a vizsgált elektród képezi a cella alját, és ehhez csatlakozik a sugárzást észlelő detektor [19, 20, 334].

A polimerfilmet a cella alját képező, vákuum gőzöléssel aranyozott műanyag fólián alakítjuk ki — a lehetőségektől függően — vagy a polimer oldatból elpárologatás révén [36, 37, 68], vagy elektropolimerizációval [192—194, 238]. Az utóbbi esetben a rétegvastagság kialakítása könnyebben megvalósítható, viszont a polimer sajátságaira vonatkozóan kevesebb információ áll rendelkezésre.



zésre, illetve az eredmények pontos reprodukálása komoly nehézségekbe ütközik.

A közvetlenül mérhető sugárzási intenzitásokból a polimerfilmben szorbeált alkotórészek mennyiségére az alábbi megfontolások alapján következtethetünk [20, 68, 334].

Mint az a 6. ábrán is látszik, egy adott, az oldatfázisban  $c$  koncentrációban jelen levő jelzett anyagfajta esetén a mért sugárzás 4 komponensből adódik.

a) az oldatból jövő sugárzásból ( $I_b$ ),

b) A film-elektrolit határfelületen adszorbeált specieszek ( $\Gamma_1$ ) okozta sugárzásból ( $I_1$ ),

c) a filmben  $c_f$  koncentrációban jelen levő specieszek által kibocsátott sugárzásból ( $I_f$ ) és

d) a film-fém határfelületen adszorbeált ( $\Gamma_2$ ) részecskéktől eredő intenzitásból ( $I_2$ ).

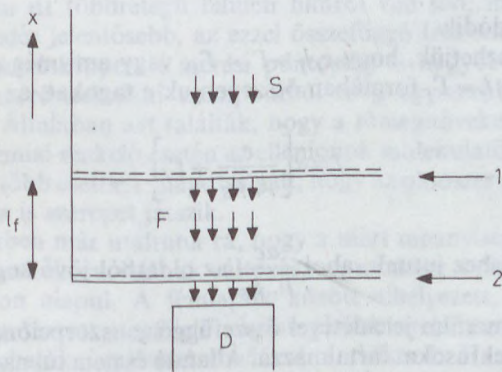
Tehát:

$$I = I_b + I_1 + I_f + I_2. \quad (32)$$

Ezt a fizikai képet figyelembe véve a következő összefüggéseket írhatjuk fel:

$$I_b = \alpha \exp[-\mu_m \rho_f l_f] \int_{l_f}^{\infty} c \exp[-\mu_m \rho_s x] dx, \quad (33)$$

$$I_f = \int_0^{l_f} c_f \exp[-\mu_m \rho_f x] dx, \quad (34)$$



6. ábra. A radioaktív mérés elvének vázlata. (S) oldatfázis ( $c$ ), (F) filmfázis ( $c_f$ ), (1) oldat-film határfelület ( $\Gamma_1$ ), (2) film-fém határfelület ( $\Gamma_2$ ), (D) detektor

$$I_1 = \alpha \Gamma_1 \exp [-\mu_m \rho_f l_f], \quad (35)$$

$$I_2 = \alpha \Gamma_2, \quad (36)$$

ahol  $\alpha$  arányossági tényező tartalmazza a jelzett speciesz fajlagos aktivitását, valamint mindazokat a tényezőket, amelyek a sugárzásmérés hatásfokát befolyásolják,  $c$  a jelzett specieszek oldatbeli koncentrációja,  $\mu_m$  a sugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós tényező,  $\rho_s$  és  $\rho_f$  megfelelően az oldat, illetve a film sűrűsége és  $l_f$  a filmvastagság.

A (32)–(36) összefüggések alapján

$$I = \alpha \left\{ \Gamma_1 \exp [-\mu_m \rho_f l_f] + \Gamma_2 + \left( \frac{c}{\mu_m \rho_s} \right) \exp [\mu_m (\rho_s + \rho_f) l_f] + \right. \\ \left. + \left( \frac{c}{\mu_m \rho_f} \right) (1 - \exp [\mu_m \rho_f l_f]) \right\} \quad (37)$$

egyenlet írható fel.

Nem túl vastag filmek esetén ( $l_f < 10^{-5}$  cm) és lágy  $\beta$ -sugárzó izotópot használva ( $10 \text{ cm}^2/\text{g} < \mu_m < 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), mivel  $\rho = \rho_s = 1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu_m \rho_f l_f \ll 1$ ,

$$I = \alpha \left[ \Gamma_1 + \Gamma_2 + \frac{c}{\mu_m \rho_s} + c_f l_f \right] \quad (38)$$

egyenlet adódik.

Feltételezhetjük, hogy  $c_f l_f \gg \Gamma_1 + \Gamma_2$ , vagy ami még célszerűbb,  $\Gamma_1 + \Gamma_2 + c_f l_f = \Gamma_f$  formában összevonjuk e tagokat, az

$$I = \alpha \left[ \frac{c}{\mu_m \rho_s} + \Gamma_f \right] \quad (39)$$

összefüggéshez jutunk, ahol  $\frac{\alpha c}{\mu_m \rho_s}$  az oldatból jövő sugárzás, míg

$\alpha \Gamma_f$  a polimerfilm jelenlétével összefüggő ionszorpciónak tulajdonítható effektusokat tartalmazza. Állandó és nem túl nagy  $c$  mellett a sugárzás intenzitásának változása a redoxihelyek képződésével és átalakulásával hozható tehát közvetlen kapcsolatba. Hasonlóan a



3. 2. fejezetben említett CVA és DCVA görbékhez, a radioaktív mérések adataiból az ionszorpció nagyságát kiszámítva megadható egy  $\Gamma - E$  függvény, illetve ennek deriváltja. Ha ez a CV-vel párhuzamosan kerül meghatározásra, ciklikus voltradiometriás görbének (CVR), illetve derivált ciklikus voltradiogramnak (DCVR) nevezzük [36, 37, 68].

### 3.4. A KVARCKRISTÁLY-MIKROMÉRLEG

Az utóbbi évtizedben tanúi lehettünk a kvarckristály-mikromérleg technika (QCM) gyors fejlődésének [18, 335]. E mikrogravimetriás módszert kezdetben a vákuumtechnikában alkalmazták a kvarc felületére leválasztott igen kis tömegmennyiség mérésére. A következő lépés annak kimutatása volt, hogy a piezoelektromos kvarckristály alkalmazható folyadékokban is egyrészt a folyadék (oldat) sűrűségének és viszkozitásának mérésére, másrészt nyomlemek analitikai meghatározására a szorbeálódó tömeg mérése útján [336]. Tárgyunk szempontjából döntő tett volt az, amikor elektrokémiai mérésekkel kombináltan kezdték alkalmazni a tömegmérés e módszerét, nevezetesen úgy, hogy fémréteggel (rendszerint arannyal) bevont kvarckristály egyúttal az elektrolyzáló cella munkaelektrodáját is képezte (EQCM-módszer) [337—339].

Nem késett soká a polimerfilm-elektrodok vizsgálata sem [42, 43, 46, 47, 67, 75, 77, 90—92, 114, 150, 161, 181, 212, 266—268, 340—347], hiszen itt többretegű felületi filmről van szó, melynél a tömegnövekedés jelentősebb, az ezzel összefüggő frekvenciacsökkenés, következésképpen a mérési pontosság is nagyobb. Így e vizsgálatok méréstechnikai szempontból még egyszerűbbnek is mondhatók. Általában azt találták, hogy a tömegnövekedés azonos elektrokémiai reakció esetén az ellenionok molekulatömegével arányos, bár több esetben világossá vált, hogy az oldószer-molekulák szorpciója is szerepet játszik.

Az előzőekben már utaltunk rá, hogy a mért mennyiség a kristály rezonanciafrekvenciájának változása. A módszer a piezoelektromos hatáson alapul. A fémlemez között elhelyezett, állandó hőmérsékleten tartott megfelelő vágású piezokvarclemez méreteitől függő mechanikai sajátfrekvenciával rendelkezik. Ha a fémlemez között elhelyezett kvarclemez egy rezgőkör része, a két fémlemez között létesített váltakozó feszültség hatására rezgésbe jön. A rezgő

kvarc a piezoeffektus folytán a két fémlemez között váltakozó feszültséget hoz létre, ez a feszültség vezérli az oszcillátor áramát. Állandósult állapotban a kvarc sajátfrekvenciájával egyenlő, állandó frekvenciájú csillapítatlan rezgések keletkeznek [335, 348]. Ha valamilyen  $\Delta m$  tömegű anyagot választunk le a kristályra, a rezonanciafrekvencia az alábbi képlet szerint csökken [349]:

$$\Delta f = - \frac{f^2 \Delta m}{N \rho A}, \quad (40)$$

ahol  $f$  a kvarc alap-rezonanciafrekvenciája,  $N$  ( $= 1670$  kHz AT-vágású kvarcra) frekvenciaállandó,  $\rho$  ( $= 2,648$  g cm $^{-3}$ ) a kvarc sűrűsége,  $A$  a kvarclap aktív felülete.

Folyadékkal érintkezve a levegőn mért alapfrekvencia csökken a folyadékban bekövetkező kvarcrezgéshez kapcsolt csillapított rezgés miatt [336]:

$$\Delta f = - f^{3/2} \left( \frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu \rho} \right)^{1/2}, \quad (41)$$

ahol  $\eta_L$  és  $\rho_L$  a folyadék abszolút viszkozitása, illetve sűrűsége,  $\mu = 2,947 \cdot 10^{11}$  g cm $^{-1}$ s $^{-2}$  a kvarc nyírási tényezője (modulusa). Ez természetesen esetünkben csak a kiindulási frekvenciaértéket befolyásolja, az elektrokémiai mérések során bekövetkező frekvenciaváltozást nem érinti. Az elektrokémiai reakciót kísérő frekvenciacsökkenésből a tömegnövekedést a következő összefüggés alapján számolhatjuk:

$$\Delta f = - \frac{2f^2}{(\rho\mu)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A}. \quad (42a)$$

Az ismert  $f = 5$  MHz,  $\rho$  és  $\mu$  értékeket használva az állandó értéke kiszámítható, vagyis

$$\Delta f = C_f \Delta m / A, \quad (42b)$$

ahol  $C_f = 5,66 \cdot 10^7$  Hz cm $^2$ g $^{-1}$ .

Az egyenlőtlen filmvastagság az EQCM módszer esetén különösen problematikus lehet, mivel  $C_f$  arányossági tényező tulajdonképpen integrális érzékenység, a differenciális érzékenység,  $c_f(r)$  pedig a kvarckristály, illetve elektród középpontjától sugárirány-



ban csökken, és az elektród határán elenyészővé válik. A két mennyiség között az alábbi összefüggés érvényes:

$$C_f = \int_0^{r_e} c_f(r) r dr. \quad (43)$$

Ki lehet azonban mutatni, hogy  $c_f(r)$ , amely a rezgési amplitúdó négyzetével arányos, leírható Gauss-, illetve Bessel-típusú függvényekkel. Ily módon ismert felületi vastagságeloszlás esetén a valódi tömeg meghatározható [350].

## 4. A POLIMERFILM-ELEKTRÓDOK ELŐÁLLÍTÁSA

### 4.1. A MÓDOSÍTOTT ELEKTRÓDOK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÁLTALÁNOS KÉRDÉSEI

Módosított elektródok sokféle módon készíthetők. Az alkalmazandó eljárás attól függ, hogy milyen elsődrendű vezető felületén kívánjuk az elektrokémiai aktív réteget létrehozni, és mi az a vegyület, amit a felületen rögzíteni kívánunk. A fő követelmény nyilvánvalóan az, hogy az elsődrendű vezető és a felületén kialakított réteg közötti kötés stabilis legyen, de ugyanilyen fontos az is, hogy vastagabb filmek esetében a filmbeli kötőerők elegendően nagyok legyenek ahhoz, hogy a film ne oldódjon a használt elektrolitoldatban.

Az előállítási módok rendszerezése sokféleségük miatt korántsem egyszerű feladat. Talán a legcélszerűbb, ha a fém és a réteg között, a stabilis kapcsolatot létrehozó és fenntartó kötés típusából indulunk ki. Ebben az esetben a kategorizálás szempontjából két esetet különböztethetünk meg. Az egyik esetben kémiai adszorpció vagy reakció eredményeként kémiai kötés létesül, míg a másik esetben fizikai adszorpció tartja stabilisan a módosító réteget a fém felületén. Bár a fizikai és kémiai adszorpció megkülönböztetése fogalmilag világos, a gyakorlati megkülönböztetés, főleg mivel átmeneti típusok is előfordulhatnak, nem mindig egyértelmű. Néhány esetben bizonyítékkal szolgál az a tény, hogy a felületi réteg alkalmas oldószerrel leoldható, és megállapítható volt, hogy a fémhez való kötődés nem okozta a molekulák kémiai átalakulását. Más esetekben támaszkodhatunk az adszorbeált réteg spektroszkópiai (főleg infravörös) vizsgálatának eredményeire. A fentebb kifejtett szempontok szerint a következő osztályozást tartjuk célszerűnek és követjük az alábbiakban.

1. Kémiai reakcióval történő módosítás, beleértve a kemisorpciót is.
2. Polimerfilmek felületi rögzítése adszorpcióval.
  - a. Polimerek felvitelének módszerei.
  - a.1. Oldószer-elpárologtatásos módszer.
  - a.2. Elektrolízis.



b. Polimerréteg kialakítása a felületen.

b.1. Polimerizálás rádiófrekvenciás plazma kisülés módszerével.

b.2. Elektropolimerizáció.

## 4.2. KÉMIAI REAKCIÓVAL TÖRTÉNŐ MÓDOSÍTÁS

A fémfelület és a módosításra kiválasztott vegyület közötti stabil kapcsolat kialakításának kézenfekvő módja az, ha kémiai reakció útján kovalens kötést tudunk létrehozni. A módosított elektródok történetében először valóban ez volt az az út, amelyet követtek. Ilyen filmeket állítottak elő fém-oxidokon, oxidált vagy oxidmentes szénelektródokon. Az első esetben legtöbbször szerves szilíciumvegyületeket reagáltattak a felületi oxiddal [22, 25, 53, 351—355]. Ezek a vegyületek vagy már eleve tartalmazták a redoxi-reagenseket, vagy további szintézissel kapcsolták azokat a többfunkciós szilíciumvegyülethez. Szénalapú elektródok esetén általában két módszert használtak. A szénfelületet oxidálták, majd az így nyert felületi karboxilcsoportokat reagáltatták tionil-kloriddal vagy acetil-kloriddal, és a savkloridhoz kötöttek amino- vagy alkoholos hidroxilcsoportot [356—358]. Ez utóbbiak alkalmas funkcióscsoportként szolgáltak elektroaktív molekulákkal való reakciókhoz. Más esetekben felületi  $-OH$ -csoportokat hoztak létre, és ezeket aktiválták cianurkloriddal a kapcsolási reakcióhoz [359—360]. Másik módszer szerint „oxigénmentes” szénfelületet állítottak elő argon plazma vagy vákuumpirolízis segítségével, és az így nyert felülethez kötöttek olefin, amino és más csoportokat [361—362]. Ezen eljárásokat csak azért említjük, mert nincs elvi akadálya annak, hogy az aktívá tett felülethez polimert kapcsoljanak, amely törekvésre példát is találunk az irodalomban [59]. Az utóbbi évek irodalmát összehasonlítva az azt megelőző időszakéval azonban azt tapasztalhatjuk, hogy a kémiai kötés módszerének használata jelentéktelenné vált az alább ismertető más eljárásokhoz képest. Ennek oka nyilvánvalóan abban rejlik, hogy a szilárd kötésben rejlő előny nem kompenzálja azokat a hátrányokat, amelyek a többlépéses szintézis és gyakorta a vízre való érzékenysége jelent. Felismerték azt is, hogy a kémiai kötéssel előállított monorétegekkel szemben a több molekulányi vastagságú filmek előnyösebben alkalmazhatók számos területen, így például elektrokatalitikus célokra (7. 1.1. fejezet) vagy elektromos optikai

kijelzőkben (7. 3. fejezet). A teljesség kedvéért meg kell említenünk a kemiszorpcióval való rögzítési módot is, mivel a módosított elektródok tudományos előtörténetéhez tartoznak azok a kutatások, amelyek során különböző reakciókat vizsgáltak kemiszorpcióval „mérgezett” elektródokon [363]. Ez a legkevésbé irányítható előállítási mód, és bár továbbra is szerepel a kutatók fegyvertárában [364], jelentősége és elterjedtsége kicsi. A fenti okok miatt a kémiai kötással való rögzítéssel mélyebben nem foglalkozunk. Azok számára, akik e módszerekről részletesen kívánnak tájékozódni, ajánljuk a nyolcvanas évek elején megjelent monográfiákat, amelyekben még a módosított elektródok készítésének ezen eljárásai dominálnak [365—368], illetve korábbi magyar összefoglaló közleményünket [2], amelyben az erre vonatkozó korai publikációk tematikus csoportosítása megtalálható.

#### 4.3. POLIMERFILMEK FELÜLETI RÖGZÍTÉSE ADSZORPCIÓ ÚTJÁN

A továbbiakban részletesen a jelenleg használt, adszorpción alapuló előállítási módokat tárgyaljuk. Ezekben az esetekben kivétel nélkül polimermolekulákat viszünk fel a felületre. Nagyjából úgy képzeljük, hogy a polimer számos tapadási ponton keresztül másodlagos kötőerők működése következtében rögzítődik a fémfelületen. Nyilvánvalóan fontos az is, hogy az alkalmazott alapelektrolitban a polimer oldhatósága csekély legyen. A felületi polimerfilm kialakításának két módját különböztethetjük meg. Nevezetesen vagy rendelkezünk a polimerrel és azt adszorbeáltatjuk a felületen, vagy a kívánt makromolekula monomerjéből a felületen hozunk létre polimert.

##### *4.3.1. A polimer felvitelének módszerei*

Ha rendelkezésünkre áll a kívánt tulajdonságú polimer, az eljárás igen egyszerű, mivel csak a polimer oldatát kell az elsőrendű vezető (rendszerint fém, de lehet fém-oxid vagy szén is) felületére felvinni. Ennek az eljárásnak alapfeltétele az, hogy a polimer oldódjon valamilyen oldószerben. A felvitel módja különböző lehet, így az oldat rácsöppentése álló vagy forgatott fémfelületre (ez



utóbbi eset használatos elnevezése spin-coating), illetve a fém be-mártása az oldatba (dip-coating) [6]. Ezután az oldószert elpárologtatjuk, rendszerint nagyobb hőmérsékleten és vákuumban. Több esetben meg lehetett figyelni, hogy a nagyobb hőmérsékleten (100–130 °C) való kezelés a film tapadását elősegíti [28, 33, 74]. Ezeket az előállítási módokat összefoglalóan oldószers-elpárologtatásos eljárásnak (evaporation technique) nevezzük. Sima, esetleg polírozott felület és gondos felületi előkezelés (tisztítás, zsírtalanítás) általában előfeltétele annak, hogy egyenletes vastagságú, stabilis filmet hozzunk létre. Az elpárologtatásos eljárással fel lehet vinni elektrokémiaiilag aktív (továbbiakban az egyszerűség kedvéért elektroaktívnek nevezett) polimert vagy olyan polimert, amely rögzített töltött csoportokat tartalmaz, és ezáltal redoxiionokat — rendszerint elektrosztatikus kölcsönhatással — meg tud kötni. Ez utóbbira példa a nagy ioncserélő kapacitású Nafion [62, 64, 106, 110, 112, 116–120, 123, 369–373], amely szulfocsoportokat tartalmazó fluorozott szénhidrogén. Ugyancsak gyakorta használják a szulfonált polisztirolt is [124, 374]. E típus másik reprezentánsa a poli(vinil-piridin) [105, 125, 129–133, 134], amely a közeg savaságának függvényében válik ionossá, és így képes ellenkező töltésű ionok megkötésére. Ritkábban alkalmazott módszer az, hogy a felvitt polimerhez utólag kötnek kémiai reakció útján redoxi átalakulásra képes csoportokat.

Esetenként előnyös, ha a polimer megkötődését elektrolízis alkalmazásával segítjük elő. Például a poli(vinil-ferrocén) (PVF) oxidált formája kevésbé oldódik  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -oldatban, és jobban kötődik a Pt felülethez [60, 75–77]. Ebben az esetben PVF mintát feloldjuk diklór-metánban és alkalmas vezetést biztosító só jelenlétében elektrolizáljuk. Miközben a polimer ferrocéncsoportjai oxidálódnak, egyúttal ki is válik a polimer a felületre.

A fentiekből nyilvánvaló az, hogy ha a polimer rendelkezésünkre áll, igen egyszerű a felületi film létrehozása. Azonban nem felejtjük el azt, hogy a kívánt célra alkalmasnak látszó polimert elő kell állítani, ami esetenként eléggé bonyolult feladat. Példaképpen bemutatjuk az általunk vizsgált és e munkában egyik modellanyagként szereplő poli(tetracián-kinodimetán) (PTCNQ) redoxipolimer előállítását.

A polikondenzációs reakció sémája a 7. ábrán látható. A szintézishez először a tetracián-kinodimetán (TCNQ) molekulát kellett átalakítani 2,5-bisz(2'-hidroxietoxi)-7,7',8,8'-tetracián-kinodime-

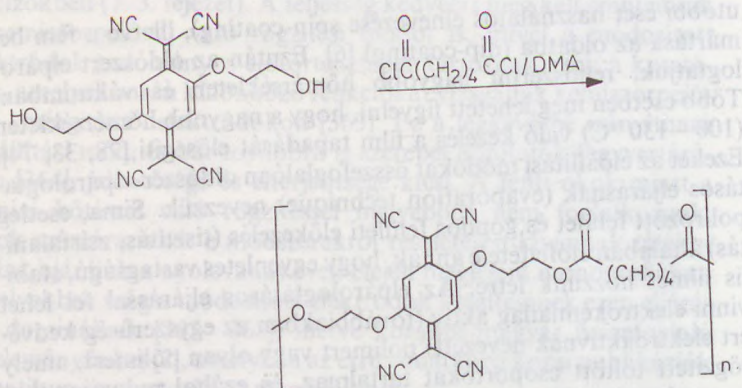
#### 4.3.2. Polimerfilmek előállítása a fém felületén történő polimerizációval

A polimernek, és így a polimerfilmnek a fém felületén történő kialakítása annak monomer vegyületéből nyilvánvalóan azért előnyös, mert a kiindulási anyag valamilyen egyszerű vegyület (pl. vinil-ferrocén, anilin, pirrol). Leggyakrabban használatos a monomer gőzéből rádiófrekvenciás plazmakisüléssel vagy a monomert tartalmazó oldatból elektropolimerizációval történő polimerfilmképzés.

A plazmapolimerizációt, miután bonyolultabb technikát igényel, és gyakorta kémiai átalakulás következik be a plazmakisülés során, csak ritkán használják. Ezzel az eljárással polimerizáltak például vinil-ferrocént [26, 55, 70], valamint vinil-piridint [378]. Némi jelentőséggel csak a PVF polimer ily módon való előállítása bír. Annál jelentősebbé vált viszont a polimerfilmképzés elektrokémiai polimerizáció útján. Elektropolimerizációval állítottak elő filmeket különböző vegyületek vinilszármazékaiból. Különösen a vinil-piridin és vinil-bipiridin ruténium-, ozmium- és vaskomplexeinek elektroredukcióval való iniciálásával nyertek jól tapadó filmeket [379—381]. Pirrolszubsztituált piridin- és bipiridinkomplexek anódos elektropolimerizációjával is választottak le elektroaktív felületi rétegeket [99, 100]. Mivel az elektropolimerizációval előállítható vezető polimerek (pl. poli(anilin) [143—214], poli(pirrol) [215—263]) kiemelkedő fontosságúak, az alábbiakban mi is részletesebben foglalkozunk a vezető polimerek elektropolimerizációjával. Ez azért is különösen indokolt, mert e filmek tulajdonságait az elektropolimerizáció kísérleti körülményei igen nagymértékben befolyásolják.

Vezető polimerek szintézise a megfelelő monomervegyületek — általában anódos — elektropolimerizációjával aránylag könnyen kivitelezhető. Mivel a létrejövő polimerfilmek jelentős része az oldószerek többségében oldhatatlan, illetve a filmeknek a fémfelülethez való adhéziója és elektromos kontaktusa jó, az elektropolimerizáció terméke közvetlenül egy polimerfilm-elektród. Az elektropolimerizációval való előállítási mód azért is előnyös, mert eleve van bizonyos információk a polimerről, tudniillik ismerjük azt a töltésmennyiséget, amely szükséges volt a film előállításához. Gyakorlati szempontból pedig lényeges, hogy a folyamat a kísérleti körülmények megválasztásával szabályozható, az áramkör meg-





7. ábra. A PTCNQ polimer szintézise, DMA =  $N,N'$ -dimetil-acetamid

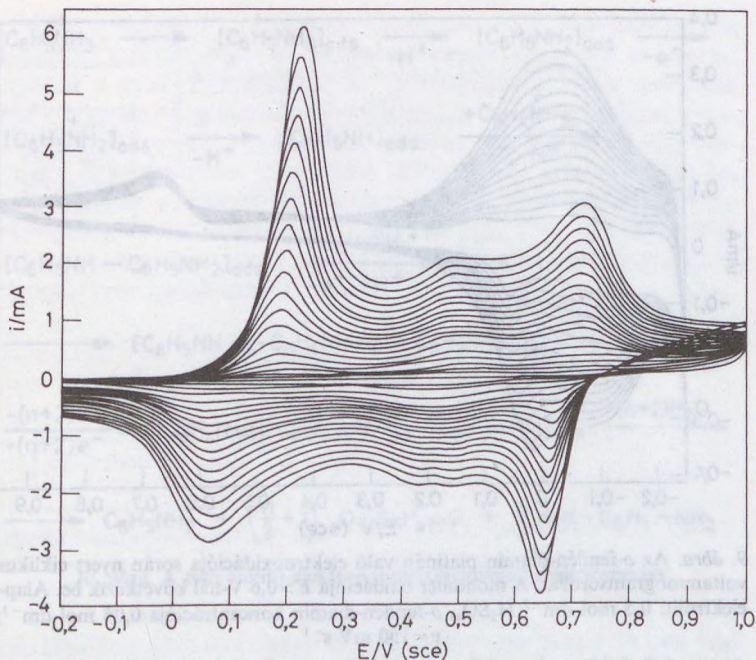
tán (1) polikondenzációra alkalmas vegyületté [375]. E vegyület sztochiometrikus mennyiségű adipil-kloriddal való polikondenzációja után nyerhetjük a poli(tetracián-kinodimetán) polimert [28, 376]. Ahhoz, hogy elegendően nagy polimerizációs fokot elérhessünk, a kísérleti körülményeket rendkívül gondosan kellett megválasztani, ami igen hosszú kísérleti munkát igényelt [376]. A legjobb eredményt  $N, N'$ -dimetil-acetamid (DMA) oldószer használata, kis hőmérséklet ( $0^\circ\text{C}$ ) és  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$  monomerkoncentráció alkalmazása hozta. A DMA használatát az indokolta, hogy a monomer más oldószerben csak igen kevésbé oldódik, és az a tulajdonsága, hogy a képződött sósavat meg tudja kötni. Nagyobb hőmérsékleten bomlási folyamatokkal kell számolni. A jelzett koncentráció mellett lehetett a legjobb hozamot elérni, és ebben az esetben a reakció lezajlásának ideje sem volt túl hosszú (24 óra). Megfelelő termék előállításának alapfeltétele volt továbbá az is, hogy a vizet tökéletesen eltávolítsuk a rendszerből. Aránylag egyszerű szintézissel lehet például a poli(vinil-ferrocén) (PVF) polimert előállítani [377] a kereskedelemben kapható vinil-ferrocénből (Aldrich). Egyes elektroaktív [poli(9-vinil-karbazol)], illetve alkalmas redoxivegyületeket megkötni tudó polimerek [Nafion, poli(vinil-piridin)] vegyszerkatalógusokban szereplő termékek.

szakításával pedig a szintézis bármikor leállítható. Ez utóbbi lehetőség azzal az előnnyel jár, hogy adott rétegvastagságú filmek előállítása aránylag könnyű feladat. A filmek előállíthatók potenciostatikus és galvanosztatikus körülmények között, illetve ciklikus voltammetria alkalmazásával is. Ez utóbbi esetben a film képződése különösen könnyen nyomon követhető, mert a polimerfilm szintén elektroaktív, és a voltammetriás görbe alatti terület, vagyis a film redoxi átalakításához használt töltés a film vastagságával egyenesen arányos. A monomer oxidációja általában jelentősen nagyobb pozitív potenciálokon megy végbe, mint a polimeré, így a film oxidációjára, illetve redukciójára felhasznált töltés kiszámítása nem igényel — a kapacitív áram figyelembevételén kívül — korrekciót. A kettősréteg kapacitása azonban nagyobb rétegvastagságoknál már elhanyagolható a film pszeudokapacitása mellett. A polimerréteg növekedését más módszerekkel is mérhetjük. Mivel a redukált alak és az oxidált alak(ok) színe különböző — ezért szemmel is jól érzékelhető a film vastagodása — látható elnyelési spektrometria is alkalmazható [147, 153, 158, 162, 163, 219, 235, 265]. A felületi tömegnövekedés kvarckristály-mikromérleg segítségével követhető [181, 340]. Ugyancsak hatásos eszköznek bizonyult a radioaktív nyomjelzés [192—194] is a filmképződés folyamatának megismerésére. Abból a célból, hogy szemléltessük az elmondottakat, kissé részletesebben megvizsgáljuk az elektropolimerizációs folyamatot poli(anilin), illetve poli(fenilén-diamin) képződése esetén.

#### 4.3.2.1. *Az anilin és az o-fenilén-diamin elektropolimerizációja*

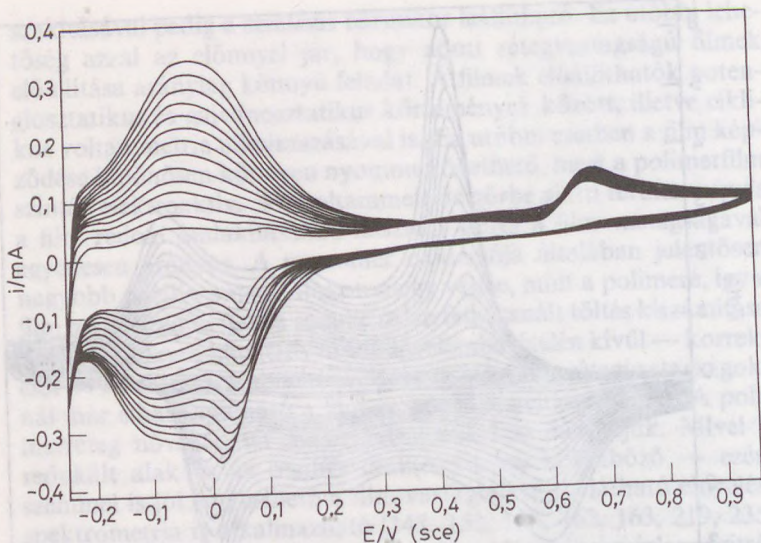
Az 8. és 9. ábrán bemutatjuk az anilin, illetve a *o*-fenilén-diamin elektrooxidációja során nyert ciklikus voltammetriás görbéket. Látható, hogy a polimerekre jellemző redoxifolyamat jól elkülönül a megfelelő monomer oxidációjától, mivel az előbbi kisebb pozitív potenciálnál megy végbe. A poli(anilin) oxidációját sárga  $\rightleftharpoons$  zöld  $\rightleftharpoons$  kék, illetve lila színváltozás kíséri [147, 152, 158] — az adott kísérleti körülmények között, vagyis savas közegben — az oxidációs-redukciós csúcsoknak megfelelően. Az *o*-fenilén-diamin esetén a redukált alak szintelen, míg az oxidált alak vörös [158]. Az alábbiakban az anilin elektropolimerizációjának folyamatát tekintjük át részletesebben. A ciklikus voltammetriás görbéken további érdekes





8. ábra. Az anilin platinán történő elektrooxidációja során nyert ciklikus voltammogramsorozat. Az anilin oxidációja  $E > 0,7$  V-nál megy végbe, a ciklizálás során a poli(anilin) filmre jellemző két csúcspár egyre nő, jelezvén a film vastagodását. Alapelektrolit:  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl, anilin-koncentráció  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

megfigyelés is tehető. Nevezetesen az anilin oxidációs árama is nő az első cikluséhoz képest, ami arra utal, hogy az anilin oxidációja autokatalitikus folyamat. (Azt, hogy az anilin elektrooxidációja autokatalitikus, tehát a polimerretegen gyorsabban megy végbe, mint platinán vagy aranyon, már 1950-ben felismerték [382].) Ezt kihasználva úgy járunk el, hogy a pozitív polarizációs határt az első néhány ciklus után csökkentjük, így elkerülhető a poli(anilin) bomlásához vezető oxidáció (overoxidation). Ez a jelenség — miként maga a poli(anilin) is — régóta ismert. Az 1,4-benzokinont gyakran éppen úgy állítják elő, hogy anilint oxidálnak erős oxidálószerrel savas közegben, és a 8 gyűrűt tartalmazó, sötétzöld színű pernigranilin hidrolízise után nyerik az 1,4-benzokinon végterméket [383].

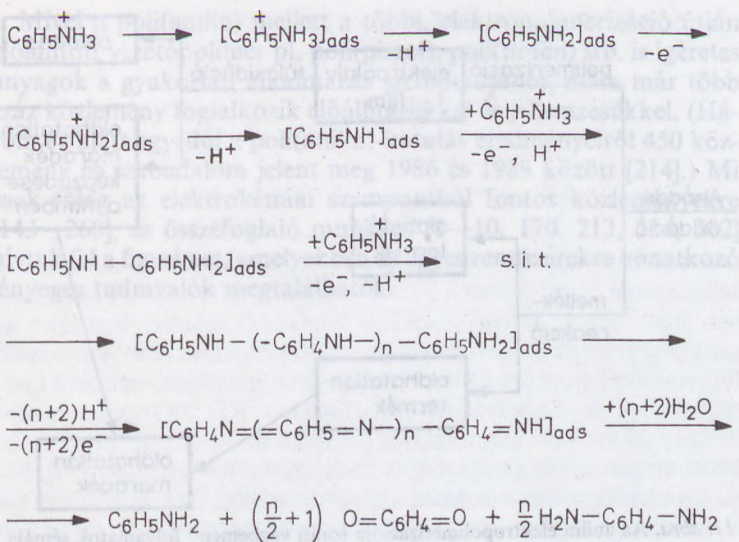


9. ábra. Az *o*-fenilén-diamin platinán való elektrooxidációja során nyert ciklikus voltammogramsorozat. A monomer oxidációja  $E > 0,6$  V-nál következik be. Alap-elektrolit:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , *o*-fenilén-diamin koncentrációja  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 150 \text{ mV s}^{-1}$

Az anilin elektropolimerizációjának egyes lépéseit, illetve a poli(anilin) oxidatív hidrolízisét az alábbi séma szemlélteti (10. ábra).

A 10. ábrán közölt sémában csak az anilin esetében tüntettük fel a protonált formát — jelezve, hogy a polimerizáció csak erősen savas közegben játszódik le —, de a poli(anilin) redukált és oxidált formája is lehet protonált az oldat pH-értékétől függően. A poli(anilin) redukált formája megfelel az ismert leucoemeraldin-molekulának ( $n=6$ , sárga színű), míg a sémában megadott oxidált alakot  $n=6$  esetben pernigranilinnek (kék színű) hívják. Létezik még a félig oxidált forma, amelyet a leucoemeraldinból kapunk szerkezeti egységekre számítva félelektromos oxidációval. Ez az emeraldin-nak megfelelő szerkezetű (zöld színű) vegyület képződik az első voltammetriás csúcsnál. A második oxidációs csúcs tartományában kaphatjuk a nigranilinanalóg oxidált alakot, ( $0,75e^-$  szerkezeti egységenként, kék színű) míg a sémában feltüntetett, hidrolízisre érzékeny forma a teljesen oxidált pernigranilin ( $1e^-$  szerkezeti egységenként, lila színű) [152, 170, 202, 213—214]. A kísérleti

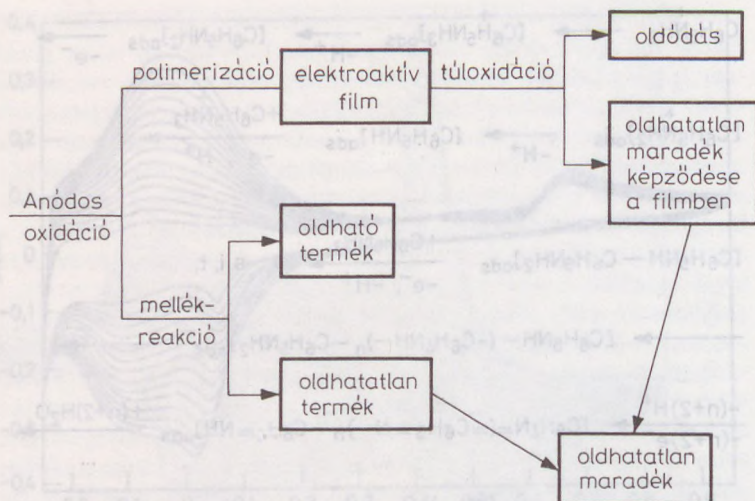




10. ábra. A poli(anilin) elektropolimerizációjának reakciósémája

körülményeket úgy kell megválasztani, hogy bomlási folyamat hatását lehetőleg minimalizáljuk, egységes szerkezeti felépítésű, minél nagyobb polimerizációs fokú filmet nyerjünk. Az alábbiakban a jelzett anilinnel végzett elektropolimerizációs kísérletek néhány eredményét ismertetjük, amelyek rávilágítottak arra, hogy a filmképződés mellett a kísérleti körülményektől függően mellékreakciók is lejátszódnak [192—194].

Meghatározva a leválasztott anyag mennyisége és a redoxireakció során felvett töltés közötti összefüggést ciklikus polarizációs vagy potenciosztatikus módszerrel aranyelektródra való leválasztás esetén, azt tapasztaljuk, hogy a filmképzésben részt vevő anilin-molekulák száma és a redoxiátalakulás során felvett töltés között egyenes arányosság áll fenn. Másrésről viszont a várt 1 mol elektron/1 mol anilin arány helyett ez az érték csak 0,34, illetve 0,35. Ha megvizsgáljuk a filmképződésre fordított töltés és a képződött poli(anilin) mennyisége közötti összefüggést, ami úgyszintén lineáris, 3—3,5 mol elektron adódik 1 mol anilinre. Mivel a film a képződéskor oxidált állapotban van, ebből legalább a fent említett



11. ábra. Az anilin elektropolimerizációja során végbemenő folyamatok sémája

0,35 mol elektron/mol értéket le kell vonni, ami a film oxidálására fordítódott. A maradék töltésmennyiség még mindig jelentősen nagyobb, mint amit a reakcióséma alapján feltételeznünk szükséges. Erre azonban magyarázatul szolgálhat a filmképzéssel párhuzamosan lezajló degradációs folyamat (túloxidáció-savas hidrolízis), amit a 10. ábrán bemutatott reakciósémában is feltüntettünk.

Ha arany helyett platinaelektrodot használunk, amelyen az anilin kemisorbeálódik, a kemisorbeált specieszek oxidációja is a filmképződéssel párhuzamosan megy végbe és természetesen ez is töltésfelhasználással jár. Ha potenciostatikusan alkalmazzuk platinaelektrodot esetén, a mellékreakciók (a film túloxidációja, oldódó és oldhatatlan termékeket eredményező elektrokatalitikus reakciók) részesedése még jelentősebbé válik. Ezeknek az eredményeknek a figyelembevételével a 11. ábrán látható reakcióséma adható meg az anilin elektrooxidációja közben lejátszódó folyamatokra. A poli(anilin) képződési folyamatát sokan megvizsgálták, és kapcsolatot állapítottak meg az oldószer és az anionok minősége, a hőmérséklet, valamint a film morfológiája között [3, 6, 8—10, 12, 170, 201, 206, 213, 214, 384].



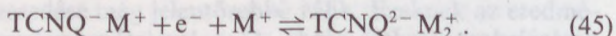
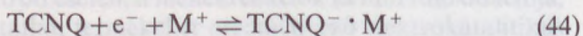
Mivel a poli(anilin) mellett a többi, elektropolimerizáció útján előállított vezetőpolimer pl. poli(pirrol), poli(tiofén) stb. is ígéretes anyagok a gyakorlati alkalmazás szempontjából, mára már több száz közlemény foglalkozik előállításukkal és jellemzésükkel. (Három év alatt egyedül a poli(anilin)-kutatás eredményeiről 450 közlemény és szabadalom jelent meg 1986 és 1989 között [214].) Mi csak főleg az elektrokémiai szempontból fontos közleményekre [143—268], és összefoglaló munkára [8—10, 170, 213, 214, 302] hívtuk fel a figyelmet, amelyekben az egyes rendszerekre vonatkozó lényeges tudnivalók megtalálhatók.

## 5. REDOXI POLIMERFILMEK ELEKTROKÉMIAI VISELKEDÉSE

A redoxipolimerek és a vezetőpolimerek tárgyalását azok eltérő sajátosságai miatt célszerű különválasztani, bár, mint a későbbiekben látni fogjuk, az elektrokémiai viselkedés tekintetében több az azonosság, mint a különbség. A redoxipolimerekben végbemenő folyamatok bemutatását két redoxipolimer példáján keresztül kíséreljük meg. A poli(tetracián-kinodimetán) (PTCNQ) polimer modellanyagként való kiválasztását nemcsak az indokolja, hogy rendkívül alaposan tanulmányozott rendszerről van szó [28—50], hanem az is, hogy elektrokémiai átalakulása kémiai reakciókkal kapcsolatosan megy végbe, miáltal e folyamatok hatását is illusztrálhatjuk. A másik rendszer a poli(vinil-ferrocén) (PVF) elektród, amely éppen az elektrokémiai reakció viszonylagos egyszerűsége miatt vált a legtöbbet vizsgált polimerfilm-elektróddá [51—80]. A PTCNQ elektród példáján keresztül saját kutatásainkra támaszkodva egy polimerfilm-elektrod komplex jellemzését is illusztrálni kívánjuk.

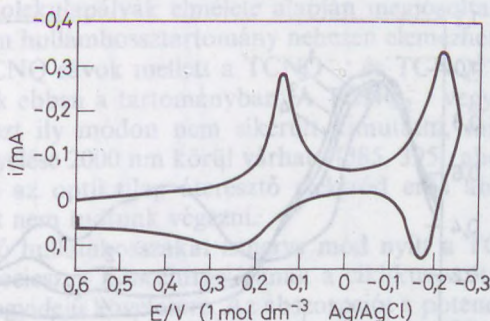
### 5.1. A KELETKEZŐ REAKCIÓTERMÉKEK AZONOSÍTÁSA

A PTCNQ elektródra semleges, pufferolatlan  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$ -oldatban kapott ciklikus voltammogramot mutatjuk be a 12. ábrán. A két kvázireverzibilis hullámot első közelítésben két egyelektronos lépéshez rendelhetjük:



A redukció során az elektród eredeti narancssárga színe először zöldeskékké, majd a második elektron felvételével színtelenné válik. Az oldatban, illetve szilárd halmazállapotban nyert spektrumokat figyelembe véve, ez a változás jó összhangban van a (44) és (45) reakciók feltételezésével.



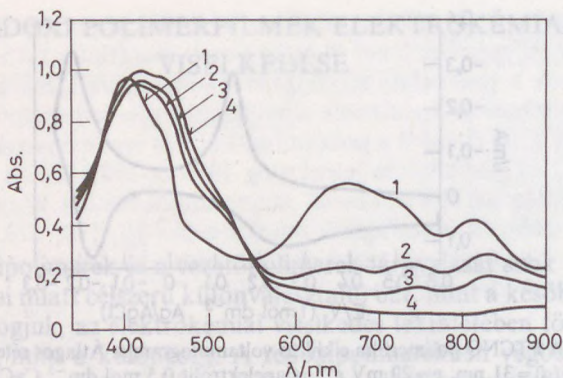


12. ábra. A PTCNQ polimerfilm ciklikus voltammogramja. Átlagos rétegvastagság ( $d$ ) = 31 nm,  $v$  = 20 mV s<sup>-1</sup>, alapelektrolit 0,5 mol dm<sup>-3</sup> CaCl<sub>2</sub>

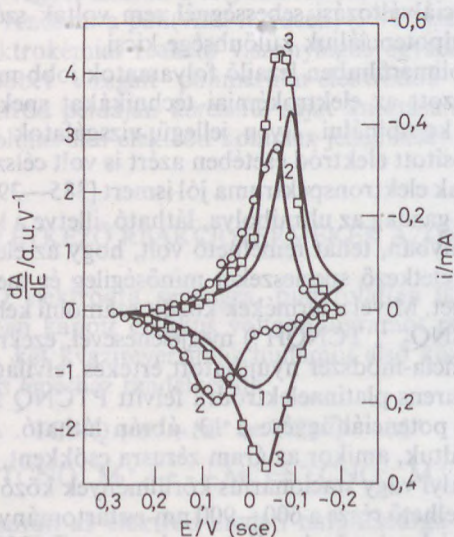
A voltammogramon megfigyelhető, hogy az első anódos csúcs igen elhúzódozó, ami arra utal, hogy a redukció során több speciesz keletkezik az elektronátvételt követő kémiai reakcióban, és mivel igen kis potenciálváltozási sebességnél sem voltak szétválaszthatók, a standardpotenciáljuk különbsége kicsi.

A TCNQ polimerfilmben lezajló folyamatok jobb megértéséhez fontosnak látszott az elektrokémiai technikákat spektroszkópiai módszerekkel kombinálni. Ilyen jellegű vizsgálatok elvégzése a PTCNQ módosított elektród esetében azért is volt célszerű, mert a TCNQ és sóinak elektronspektruma jól ismert [385–395], és információban igen gazdag az ultraibolya, látható, illetve a közeli infravörös tartományban, tehát remélhető volt, hogy az elektrokémiai folyamatban keletkező specieszeket minőségileg és mennyiségileg azonosítani lehet. Mivel a termékek között számolni kellett gyökök (TCNQ<sup>-•</sup>; TCNQ<sub>2</sub><sup>2-•</sup>; TCNQH<sup>•</sup>) megjelenésével, ezekről az elektronspinrezonancia-módszer nyújthatott értékes felvilágosítást.

Egy transzparens platinaelektrodra felvitt PTCNQ film optikai spektrumának potenciálfüggése a 13. ábrán látható. A görbét akkor regisztráltuk, amikor az áram zérusra csökkent, tehát feltételezhetően egyensúlyi vagy stacionárius körülmények között. A spektrum jól kiértékelhető része a 600–900 nm-es tartomány, ahol a 735 és 830 nm-nél jelentkező elnyelési maximum a TCNQ<sup>-•</sup>, míg a 655 nm-nél kapott a TCNQ<sub>2</sub><sup>2-•</sup> specieszhez rendelhető [385, 387–391]. A dimer dianionra további elnyelési maximumot mutattunk ki [30] 1056 nm hullámhossznál, amelyet korábban nem észlel-



13. ábra. Egy optikailag áteresztő platinaelektrodra felvitt,  $d=650$  nm átlagos vastagságú TCNQ polimerfilm optikai abszorpciós spektruma. Alapelektrolit  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ . (1)  $-0,15 \text{ V}$ ; (2)  $0,00 \text{ V}$ ; (3)  $0,05 \text{ V}$ ; (4)  $0,20 \text{ V}$ . Referencia-elektrod  $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ag/AgCl}$



14. ábra. Ciklikus voltammogram (1) és derivatív ciklikus voltabszorptometriás (DCVA) görbék, (2)  $\lambda=840 \text{ nm}$  ( $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ ) és (3)  $\lambda=630 \text{ nm}$  ( $\text{TCNQ}_2^{\cdot-}$ ) hullámhosszaknál. Alapelektrolit  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ ,  $d=650 \text{ nm}$ ,  $v=2 \text{ mV s}^{-1}$ . Az ordináta skálája abszorpciós egység (a.u.)  $\text{V}^{-1}$

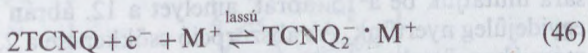


tek, de a molekulapályák elmélete alapján megjósoltak [387]. A 390–450 nm hullámhossztartomány nehezen elemezhető, mivel a semleges TCNQ sávok mellett a  $\text{TCNQ}^- \cdot$  és  $\text{TCNQ}_2^{2-}$  elnyelése is jelentkezik ebben a tartományban. A  $\text{TCNQ}_2^- \cdot$  vegyes vegyértékű specieszt ily módon nem sikerült kimutatni, mivel ennek jellemző elnyelése 2000 nm körül várható [385, 395], ahol az alap-elektrolit és az optikailag áteresztő elektród erős abszorpciója miatt mérést nem tudtunk végezni.

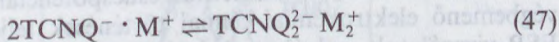
A jellemző hullámhosszakat ismerve mód nyílt a  $\text{TCNQ}^- \cdot$  és  $\text{TCNQ}_2^{2-}$  specieszek koncentrációjának a ciklikus voltammetriás mérésekkel egyidejű követésére. Az abszorpciót a potenciál szerint deriválva a 14. ábrán látható ún. DCVA (derivatív ciklikus voltabszorptogram) adódik. A 14. ábra alapján igen szemléletes magyarázatot nyerhetünk a ciklikus voltammetriás görbe alakjára. Eszerint a görbe legalább két redoxipár elektrokémiai átalakulását tükrözi. Az is megfigyelhető, hogy a  $\text{TCNQ}_2^- \cdot / \text{TCNQ}_2^{2-}$  redoxipár reverzibilisebb viselkedést mutatott, mint a  $\text{TCNQ} / \text{TCNQ}^- \cdot$ . (A

$\Delta \left( \frac{dA}{dE} \right)_{\max}$  a dimerre mindössze 25mV.) Az anódos hullám elnyúló

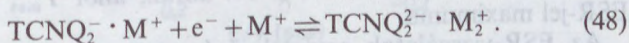
alakja az elszigetelődött  $\text{TCNQ}^- \cdot$  és a  $\text{TCNQ}_2^- \cdot$  specieszek lassú oxidációjával hozható összefüggésbe. A  $\text{TCNQ}_2^- \cdot$  vegyes vegyértékű dimer létét az elektrospin-rezonanciás vizsgálatok alapján lehetett valószínűsíteni (lásd később). Termodinamikai megfontolások alapján a  $2\text{TCNQ} / \text{TCNQ}_2^- \cdot$  pár formális potenciálja a legpozitívabb. Az ennek megfelelő potenciáltartományban a katódos görbén csak igen kis áram észlelhető. Ebből következően a



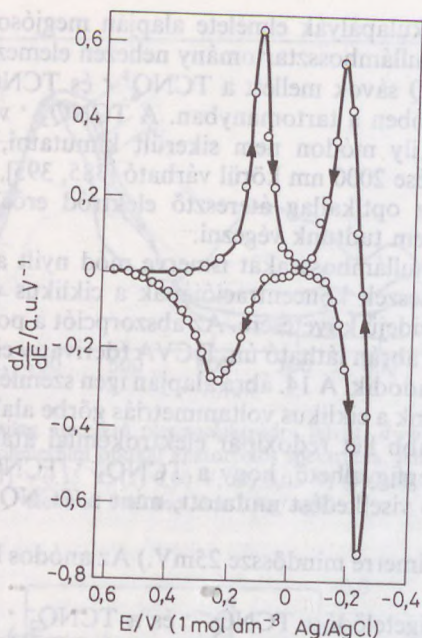
reakció igen lassú. A mechanizmus szempontjából fontos dimerizáció:



a fentiek alapján bizonyítottnak tekinthető. A dimer dianion oxidációja gyors, és feltételezhetően  $\text{TCNQ}_2^- \cdot$  keletkezik:



Ily módon, figyelembe véve a (44) és (45) reakciólépéseket is, a teljes elektrokémiai-kémiai változás sémája megadható.



15. ábra. A 12. ábrán látható ciklikus voltammogrammal egyidejű kísérletben nyert DCVA görbe.  $\lambda = 630$  nm

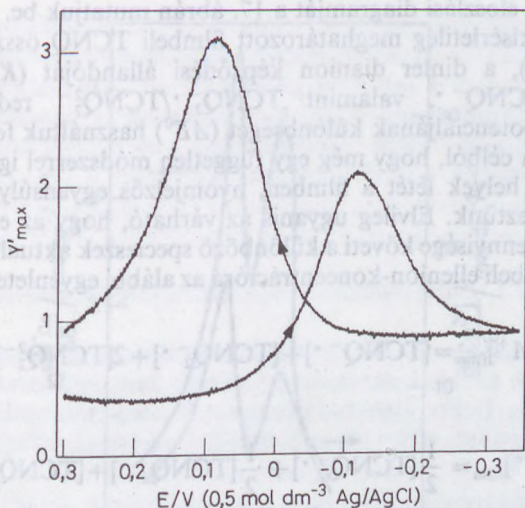
A  $\text{TCNQ}^{\cdot -}$  és  $\text{TCNQ}_2^{2-}$  további redukciója nem puffertolt vagy lúgos közegben  $\text{TCNQ}^{2-}$ -t eredményez. Ennek illusztrálására mutatjuk be a 15. ábrát, amelyet a 12. ábrán felvett CV-vel egyidejűleg nyertünk. Az abszorpció csökkenése a 2. hullám tartományában összhangban van azzal, hogy a  $\text{TCNQ}^{2-}$  dianion elnyelési maximuma 330 nm-nél van.

Az első ciklikus voltammetriás csúcspotenciál tartományában végbemenő elektrokémiai-kémiai történések teljes leírásához az ESR-vizsgálatok szolgáltatnak értékes adatokat [28, 29, 31].

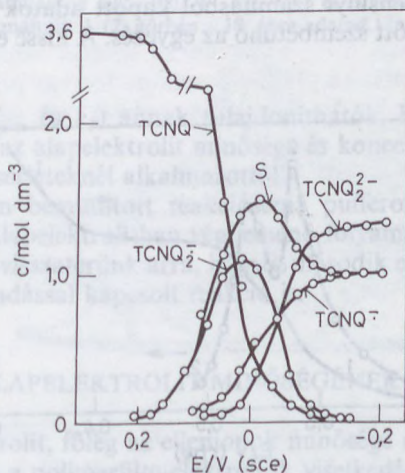
Egy ciklikus voltammetriás görbével párhuzamosan regisztrált  $Y''_{\text{max}}-E$  görbét mutatunk be a 16. ábrán, ahol  $Y''_{\text{max}}$  a derivált ESR-jel maximuma.

Az ESR-vizsgálatok egyértelművé tették azt, hogy a gyök-anion mellett egy másik paramágneses speciesz is képződik, amelyet a vegyes vegyértékű dimerrel lehetett azonosítani. A TCNQ





16. ábra. Az ESR jelintenzitás változása egy ciklikus voltammetriás kísérlet alatt. Alapelektrolit:  $2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCl}$ ,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$



17. ábra. A TCNQ specieszek számított egyensúlyi eloszlási diagram és az ESR jelintenzitás potenciálfüggése,  $s = [\text{TCNQ}^-] + [\text{TCNQ}_2^-]$ ,  $c_T = 3,6 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $K_{\text{dim}} = 1,4 (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$  és  $\Delta E^0 = -0,045 \text{ V}$

speciesszek eloszlási diagramját a 17. ábrán mutatjuk be. A számításhoz a kísérletileg meghatározott filmbeli TCNQ összkonzentrációt ( $c_T$ ), a dimer dianion képződési állandóját ( $K_{\text{dim}}$ ) és a  $\text{TCNQ}^0/\text{TCNQ}^-$ , valamint  $\text{TCNQ}_2^- \cdot / \text{TCNQ}_2^{2-}$  redoxipárok formális potenciáljának különbségét ( $\Delta E^0$ ) használtuk fel.

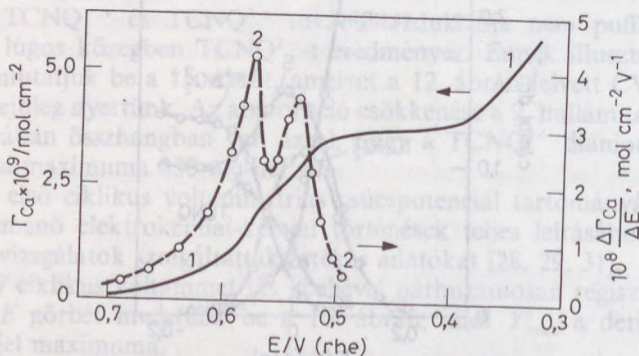
Abból a célból, hogy még egy független módszerrel igazoljuk a  $\text{TCNQ}_2^- \cdot$  helyek létét a filmben, nyomjelzős egyensúlyi méréseket is végeztünk. Elvileg ugyanis az várható, hogy az ellenionok filmbeli mennyisége követi a különböző speciesszek aktuális eloszlását. A filmbeli ellenion-koncentrációra az alábbi egyenletek írhatók fel:

$$[\text{M}^+]_{\text{film}} = [\text{TCNQ}^- \cdot] + [\text{TCNQ}_2^- \cdot] + 2[\text{TCNQ}_2^{2-}], \quad (49)$$

illetve

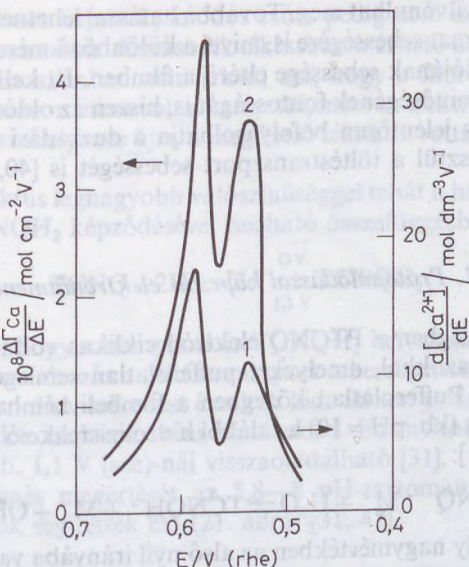
$$[\text{M}^{2+}]_{\text{film}} = \frac{1}{2} [\text{TCNQ}^- \cdot] + \frac{1}{2} [\text{TCNQ}_2^- \cdot] + [\text{TCNQ}_2^{2-}]. \quad (50)$$

E várakozásunkat a nyomjelzős mérések eredményei messzemenően igazolták is [36, 37]. A 18. ábrán egy PTCNQ filmre kapott  $\Gamma-E$ , illetve  $\Delta\Gamma/\Delta E-E$  görbéket tüntettük fel. A 19. ábrán látható, hogy az egyensúlyi számításból kapott adatok és a kísérleti eredmények között szembetűnő az egyezés. A kissé eltérő paramé-



18. ábra.  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok szorpciója egy PTCNQ film ( $\Gamma = 9 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) esetén.  $c_{\text{Ca}}^{2+} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Alapelektrolit:  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$  (pH 7). (1)  $\Gamma-E$ , (2)  $\Delta\Gamma/\Delta E-E$  görbe





19. ábra. A számított  $d[\text{Ca}^{2+}]/dE-E$  görbe (1) és a mért  $\Delta\Gamma/\Delta E-E$  görbe (2) összevetése. A számításhoz  $\Delta E^0=0,02$  V,  $K_{\text{dim}}=0,5$  és  $c_T=3,5$  mol dm<sup>-3</sup> adatokat használtuk. A (2) görbén a 18. ábra adatait tüntettük fel

terek ( $\Delta E^0$ ,  $K_{\text{dim}}$  és  $c_T$ ) annak tulajdoníthatók, hogy a kísérleti körülmények (az alapelektrolit minősége és koncentrációja) eltértek az ESR-kísérleteknél alkalmazottól.

A fentiekben bemutatott reakciósema pufferolatlan semleges vagy bázikus alapelektrolitban végbemenő folyamatokra igaz. Az 5.2. fejezetben visszatérünk arra, hogy a második elektronátmenet lehet protonátadással kapcsolt reakció is.

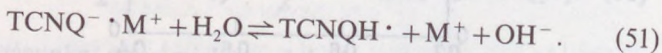
## 5.2. AZ ALAPELEKTROLIT MINŐSÉGÉNEK SZEREPE

Az alapelektrolit, főleg az ellenionok minősége nagymértékben befolyásolhatja a polimerfilm-elektrodok viselkedését. Az ellenionok ugyanis töltésük és felépítésük által különböző kölcsönhatásokba léphetnek a film redoxihelyeivel, valamint méretüktől függően torzíthatják a film szerkezetét, ami a formális potenciál megvál-

tozásában nyilvánulhat meg. Továbbá hatással lehetnek az elektrokémiai folyamat sebességére is, mivel a különböző méretű és töltésű ionok diffúziójának sebessége eltérő a filmben. Itt kell említenünk az oldószer minőségének fontosságát is, hiszen az oldószer-polimer kölcsönhatás jelentősen befolyásolhatja a duzzadási viszonyokat és ezen keresztül a töltéstranszport sebességét is [40, 53, 55, 69, 86–88].

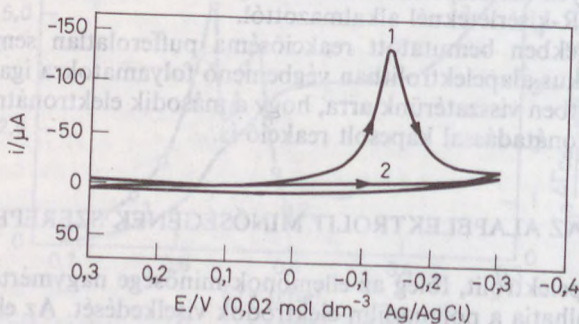
### 5.2.1. Protonálódással kapcsolt elektronátmenetek

Lúgos közegben a PTCNQ elektród ciklikus voltammogramja megegyezik azokkal, amelyeket pufferolatlan semleges közegben nyerhetünk. Pufferolatlan közegben a filmbeli kémhatás ugyanis enyhén lúgos (kb. pH = 10) az alábbi hidrolízisreakció lejátszódása miatt [31, 41]:



(Az egyensúly nagymértékben az alsó nyíl irányába van eltolódva, becslésünk szerint csak kb. minden tízezredik  $\text{TCNQ}^-$  egység hidrolizál.)

Savas közegben (pH < 5) a TCNQ film passzíválódik, amint azt a 20. ábra mutatja [31]. A 20. ábrán látható voltammogramot akkor kaptuk, amikor a pH 7-es foszfát-puffert egy pH 3-as foszfát-pufferre cseréltük ki. Az első ciklus során is már csak egy torzult

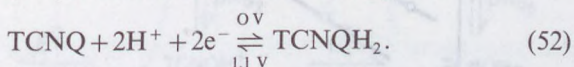


20. ábra. Egy PTCNQ filmelektrod ciklikus voltammogramja pH 3 foszfát pufferoldatban. Az alapelektrolit koncentrációja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . 1. Az első ciklus, 2. a második ciklus



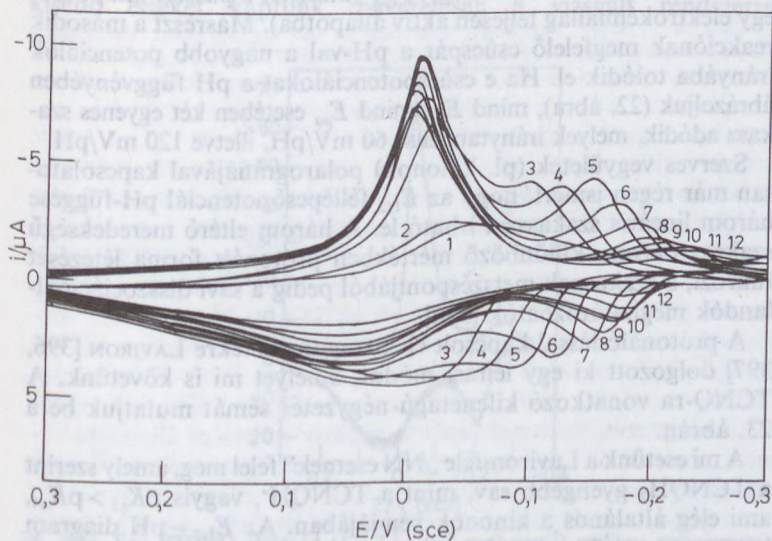
katódos csúcsot kaptunk, anódos csúcs pedig nem is jelent meg a voltammogramokon. A második ciklusban mérhető áram nem volt észlelhető. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a film irreverzibilis kémiai változáson ment volna keresztül, mert az elektródot pH 7-es közegbe visszahelyezve újra a megfelelő ciklikus voltammogramot kapjuk.

Ez az effektus legnagyobb valószínűséggel tehát a hidrokinonnal analóg TCNQH<sub>2</sub> képződésével hozható összefüggésbe:

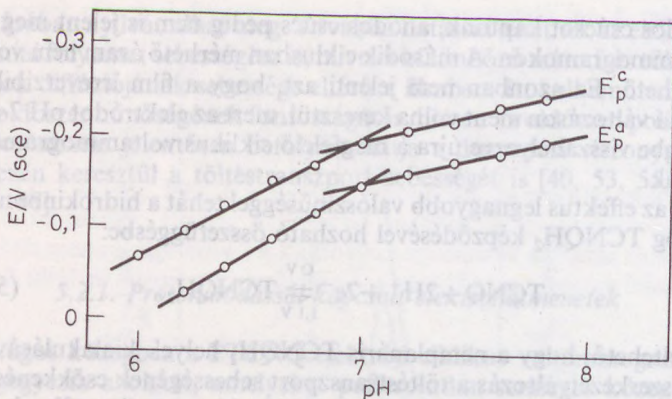


Feltehető, hogy a nemplanáris TCNQH<sub>2</sub> helyek kialakulásával járó szerkezetváltozás a töltéstranszport sebességének csökkenését okozza. Hasonló viselkedést észleltek hidrokinon polimerfilmeknél is [86]. Spektroelektrokémiai mérésekkel bizonyítottuk, hogy a TCNQH<sub>2</sub> kb. 1,1 V (sce)-nál visszaoxidálható [31].

A pH-függés megértését az 5,8–8 pH-tartományban kapott eredményeink segítették elő (21. ábra) [31, 41].



21. ábra. PTCNQ filielektrod ciklikus voltammogramja. 0,5 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú foszfát pufferoldatokban.  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , pH: (1) 5,8; (2) 6,0; (3) 6,2; (4) 6,4; (5) 6,6; (6) 6,8; (7) 7,0; (8) 7,2; (9) 7,4; (10) 7,6; (11) 7,8; (12) 8,0



22. ábra. A második elektronátmenetnek megfelelő voltammetriás hullám katódos és anódos csúcspotenciáljának változása az oldat pH-jának függvényében

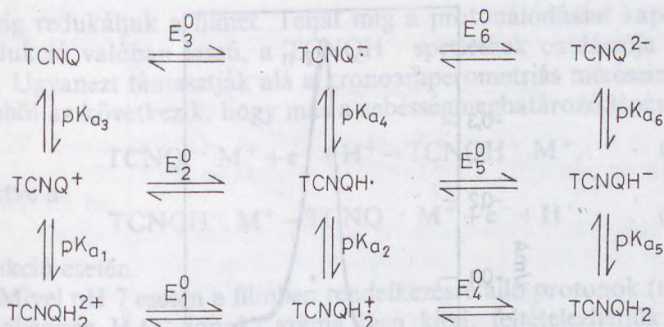
Mit láthatunk a 21. ábrán? Egyrészt azt, hogy a pH növekedésével a film által felvett töltés egyre nő (átmenet a passzív állapotból egy elektrokémiaailag teljesen aktív állapotba). Másrészt a második reakciónak megfelelő csúcspár a pH-val a nagyobb potenciálok irányába tolódik el. Ha e csúcspotenciálokat a pH függvényében ábrázoljuk (22. ábra), mind  $E_{pc}$ , mind  $E_{pa}$  esetében két egyenes szakasz adódik, melyek iránytangense 60 mV/pH, illetve 120 mV/pH.

Szerves vegyületek (pl. kinonok) polarográfiájával kapcsolatosan már régen ismert, hogy az  $E_{1/2}$  féllépcsőpotenciál pH-függése három lineáris szakasszal írható le. A három eltérő meredekségű szakasz három, különböző mértékben protonált forma létezését tükrözi, a szakaszok metszéspontjából pedig a savi disszociációállandók meghatározhatók [396].

A protonálódással kapcsolt elektronátmenetekre LAVIRON [396, 397] dolgozott ki egy leírási módot, amelyet mi is követünk. A TCNQ-ra vonatkozó kilenctagú négyzetes sémát mutatjuk be a 23. ábrán.

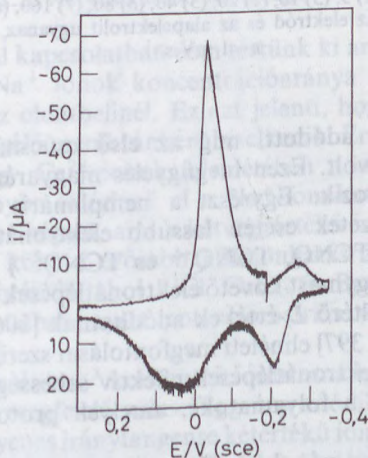
A mi esetünk a Laviron-féle „NN esetnek” felel meg, amely szerint a  $\text{TCNQH}_2$  gyengébb sav, mint a  $\text{TCNQH}^\bullet$ , vagyis  $pK_{a5} > pK_{a4}$ , ami elég általános a kinonok kémiájában. Az  $E_{1/2}$ –pH diagram két egyenes szakaszának metszéspontja alapján  $pK_{a5} = 6,9$ . Ha az  $E_{1/2}$  adatokat  $E_{1/2}(\text{TCNQ}^{\bullet-}/\text{TCNQ}^{2-}) = -0,35 \text{ V (sce)}$  extrapoláljuk,  $pK_{a6} \approx 9$  adódik a  $\text{TCNQH}^-$  csoportok disszociációjára.



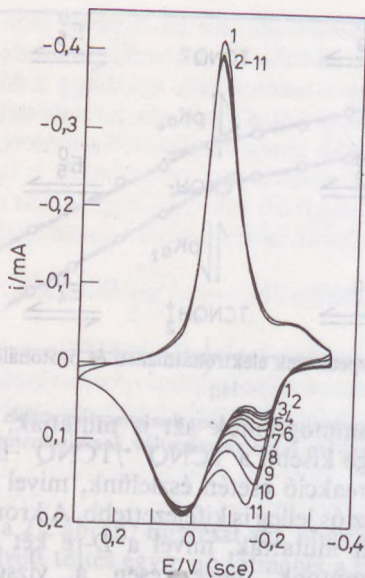


23. ábra. A TCNQ specieszek elektronátmeneti és protonálódási egyensúlyai

A ciklikus voltammogramok azt is mutatják, hogy a töltéstranszport sebessége kisebb a  $\text{TCNQ}^{\cdot-}/\text{TCNQ}^-$  hullámra annál, amit a  $\text{TCNQ}^{0/-}$  reakció esetén észlelünk, mivel a csúcsáramok kisebbek, és a diffúziós jelleg is kifejezettebb. A kronocoulombmetriás mérések is ezt mutatták, mivel a  $D$ -re két nagyságrenddel kisebb értéket kaptunk, nevezetesen a vizsgált rendszerre



24. ábra. Egy PTCNQ elektród ( $\Gamma = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) ciklikus voltammogramja.  $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$  oldatban (pH 7),  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ . A ciklus kétszer megszakítva a redukció során  $-0,19 \text{ V}$ -nál várakozási idő: 13 perc, és  $-0,3 \text{ V}$ -nál ismét 13 perc



25. ábra. A TCNQH<sup>-</sup> specieszek képződése az idő függvényében. Várakozási idő -0,3 V-nál (1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 20, (5) 40, (6) 80, (7) 160, (8) 320, (9) 640, (10) 1280 és (11) 2560 s. Az elektród és az alapelektrolit ugyanaz, mint a 24. ábrán,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$

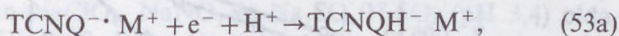
$6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  adódott, míg az első csúcsnál ez az érték  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  volt. Ezen megfigyelés magyarázatára több lehetőség is kínálkozik. Egyrészt a nemplanáris TCNQH<sup>-</sup> (és TCNQH<sub>2</sub>) szerkezetek esetén lassúbb elektronátlépés várható, mint a planáris (TCNQ, TCNQ<sup>-</sup> és TCNQ<sup>2-</sup>) specieszek között. Másrészt az egymást követő elektronátlépések esetén a különböző reakciókra eltérő  $D$ -értékek adódhatnak [106]. Harmadsorban LAVIRON [396, 397] elméleti megfontolásai szerint a protonálódással kapcsolt elektronátlépések effektív sebességi állandója kisebb, mint azoké a folyamatoké, amelyek protonok részvétele nélkül zajlanak le.

Arra, hogy esetleg más tényezők is szerepet játszanak, a 24. és 25. ábrán mutatunk be kísérleti eredményeket.

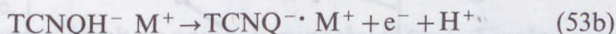
Látható, hogy a várakozási időnek semmi hatása nincs a katódos csúcsra, míg az anódos csúcs függvénye annak, hogy mennyi



ideig redukáljuk a filmet. Tehát míg a protonálódással kapcsolt redukció valóban lassú, a TCNQH<sup>-</sup> specieszek oxidációja nem az. Ugyanezt támasztják alá a kronoamperometriás méréseink is. Ebből az következik, hogy más a sebességhatározó lépés a



illetve a



reakció esetén.

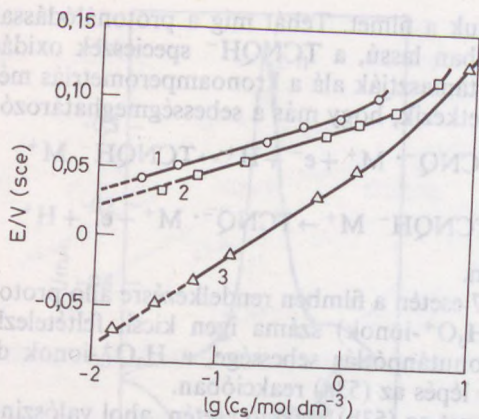
Mivel pH 7 esetén a filmben rendelkezésre álló protonok (tulajdonképpen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ionok) száma igen kicsi, feltételezhetjük azt, hogy a protonutánpótlás sebessége, a H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ionok diffúziója a meghatározó lépés az (53a) reakcióban.

Más a helyzet az (53b) reakció esetén, ahol valószínűleg a protonvesztés a sebességhatározó. Fel kell hívnunk a figyelmet arra is, hogy a filmbeli pH különbözhet a tömbfázis pH-jától azért is, mert a pufferrendszer komponenseinek aránya más lehet a membránegyensúlyok miatt [41].

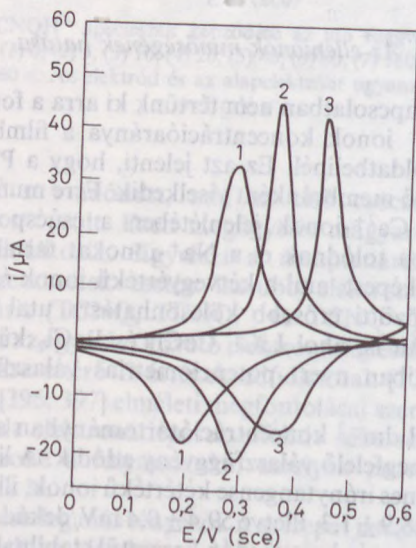
### 5.2.2. Az ellenionok minőségének hatása

A 18. ábrával kapcsolatban nem tértünk ki arra a fontos tényre, hogy a Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> ionok koncentrációaránya a filmben jelentősen nagyobb az oldatbelinél. Ez azt jelenti, hogy a PTCNQ film szelektív ioncserélő membránként viselkedik. Erre mutat az a megfigyelés is, hogy Ca<sup>2+</sup>-ionok jelenlétében a csúcspotenciálok a pozitívabb irányba tolódnak el a Na<sup>+</sup>-ionokat tartalmazó oldatoknál észlelthez képest, ami a kétvegyértékű ionok és a redukált TCNQ helyek közötti erősebb kölcsönhatásra utal [30]. Ez jól látszik a 26. ábrán is, ahol LiCl, CaCl<sub>2</sub> és BaCl<sub>2</sub> különböző töménységű oldataiban nyert potenciometriás válaszfüggvényeket ábráztunk [40].

A 10<sup>-2</sup>–1 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációtartományban a Nernst-féle összefüggésnek megfelelő válaszfüggvény adódik. A lineáris tartományban az egyenes iránytangense kétértékű ionok, illetve egyértékű ionok esetén 28,9 ± 1,3, illetve 59,4 ± 0,4 mV/dekád. A potenciometriás válasz gyors, és hosszú időn keresztül stabilnak (1-2 mV/30 min változás) mutatkozott. Sajnos a szelektivitás nem túl jelentős, és híg oldatokban lassú filmoldódás is észlelhető.



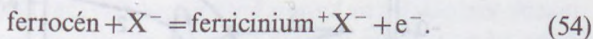
26. ábra. Egy  $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban polarizált TCNQ elektród ( $\Gamma = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) potenciometriás viselkedése. Az árammegszakítás  $0,05 \text{ V (sce)}$  értéken történt, amikor az áram már nullára csökkent. Oldatok: (1) BaCl<sub>2</sub>, (2) CaCl<sub>2</sub>, (3) LiCl



27. ábra. Különböző,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú oldatokba merülő Pt/PVF elektródra nyert ciklikus voltammogramok. (1) NaClO<sub>4</sub>, (2) NaNO<sub>3</sub> és (3) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3,4),  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

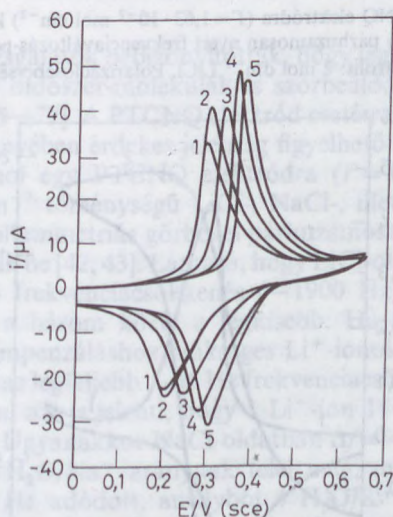


A poli(vinil-ferrocén) elektród is szelektivitást mutat különböző ionok esetén. A PVF filmekben a redoxireakció a következő:

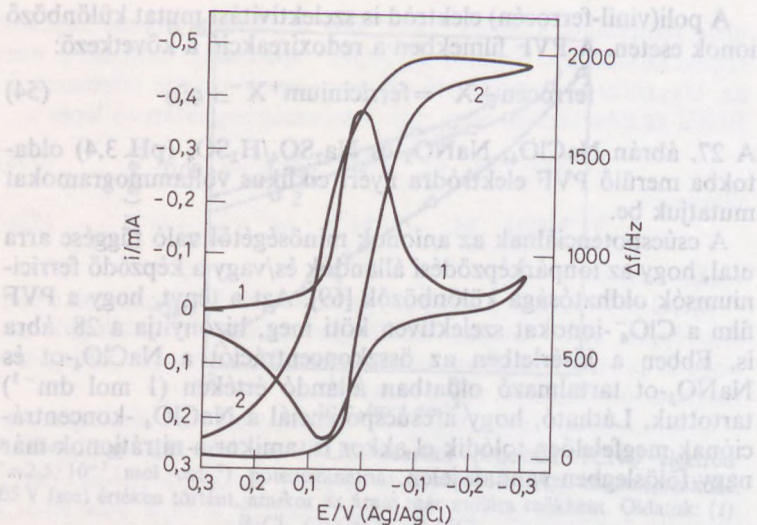


A 27. ábrán  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 3,4) oldatokba merülő PVF elektródra nyert ciklikus voltammogramokat mutatjuk be.

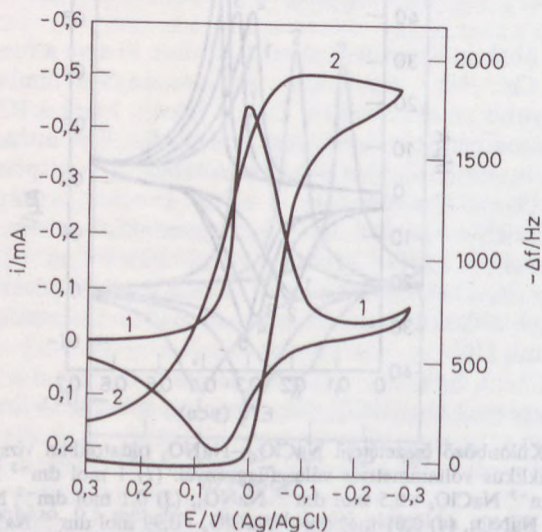
A csúcspotenciálnak az anionok minőségétől való függése arra utal, hogy az ionpárképződési állandók és/vagy a képződő ferriciniumsók oldhatósága különbözők [69]. Azt a tényt, hogy a PVF film a  $\text{ClO}_4^-$ -ionokat szelektíven köti meg, bizonyítja a 28. ábra is. Ebben a kísérletben az összkoncentrációt a  $\text{NaClO}_4$ -ot és  $\text{NaNO}_3$ -ot tartalmazó oldatban állandó értéken ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) tartottuk. Látható, hogy a csúcspotenciál a  $\text{NaClO}_4$ -koncentrációnak megfelelően tolódik el akkor is, amikor a nitrátionok már nagy fölöslegben vannak jelen.



28. ábra. Különböző összetételű  $\text{NaClO}_4$ — $\text{NaNO}_3$  oldatokban vizsgált Pt/PVF elektród ciklikus voltammetriás válaszfüggvényei: (1)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ , (2)  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ , (3)  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0,9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ , (4)  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0,99 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$  és (5)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

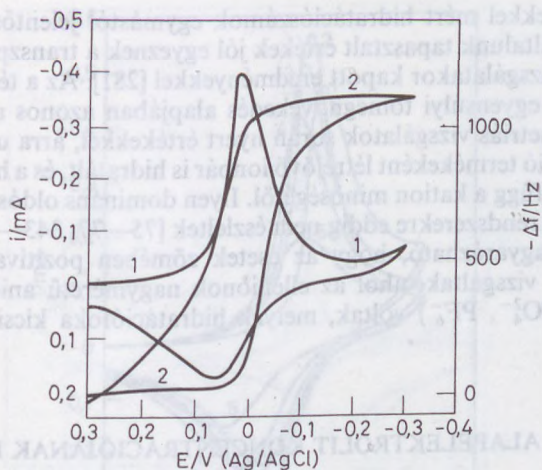


29. ábra. Egy PTCNQ elektródra ( $\Gamma = 1,63 \cdot 10^{-7}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ) kapott ciklikus voltammogram (1) és a párhuzamosan nyert frekvenciaváltozás-potenciál görbék (2). Alaelektrolit: 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  LiCl. Polarizációsebesség: 6 mV  $\text{s}^{-1}$



30. ábra. A 29. ábrán leírt rendszer, kivéve alaelektrolit: 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaCl





31. ábra. A 29. ábrán leírt rendszer, kivéve alapelektrolit: 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  KCl

Az EQCM-vizsgálatok bebizonyították, hogy legtöbb esetben az ionokkal együtt oldószer-molekulák is szorbeálódnak a filmbe [42, 43, 46, 47, 75–77]. A PTCNQ elektród esetén az ionok anyagi minősége függvényében érdekes jelenség figyelhető meg a 29., 30., 31. ábrákon, ahol egy PTCNQ elektródra ( $\Gamma = 1,63 \cdot 10^{-7}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  töménységű LiCl-, NaCl-, illetve KCl-oldatban a ciklikus voltammetriás görbével párhuzamosan nyert  $\Delta f$ – $E$  görbéket mutatjuk be [42, 43]. Látható, hogy LiCl-oldatban mérhető a legnagyobb frekvenciacsökkenés ( $-1900$  Hz), miközben a  $\text{Li}^+$ -ion tömege a három közül a legkisebb. Ha a  $\Gamma$  értékéből kiszámítjuk a kompenzáláshoz szükséges  $\text{Li}^+$ -ionok mennyiségét, azt kapjuk, hogy az legfeljebb  $-65$  Hz frekvenciacsökkenést okozhatna. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy 1  $\text{Li}^+$ -ion 11  $\text{H}_2\text{O}$ -molekulát visz magával. Ugyanakkor NaCl-oldatban  $\Delta f = -1750$  Hz észlelhető, amely 9  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$  aránynak felel meg, míg KCl-oldatban  $\Delta f = -1070$  Hz adódott, amelyből 4  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$  viszony számítható. Látnivalóan az ionok tömegével a tömegnövekedés mértéke nem nő, hanem csökken. Viszont egyáltalán nem meglepő, hogy az egyes ionok által szállított vízmennyiség tekintetében a sorrend  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Ez ugyanis megegyezik ezen ionok hidratációjának mértékéről alkotott képünkkel [281]. Bár a különböző

módszerekkel mért hidratációs számok egymástól jelentősen eltérnek, az általunk tapasztalt értékek jól egyeznek a transzportfolyamatok vizsgálatakor kapott eredményekkel [281]. Az a tény pedig, hogy az egyensúlyi tömegnövekedés alapján azonos a ciklikus voltammetriás vizsgálatok során nyert értékekkel, arra utal, hogy a redukció termékeként létrejövő ionpár is hidratált, és a hidratáció mértéke függ a kation minőségétől. Ilyen domináns oldószerszorpciót más rendszerekre eddig nem észleltek [75—77, 343—347], ami azzal magyarázható, hogy az esetek zömében pozitívan töltött filmeket vizsgáltak, ahol az ellenionok nagyméretű anionok (pl.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) voltak, melyek hidratációfoka kicsi és közel azonos.

### 5.3. AZ ALAPELEKTROLIT KONCENTRÁCIÓJÁNAK HATÁSA A FILM DUZZADÁSÁRA ÉS A REDOXIFOLYAMAT SEBESSÉGÉRE

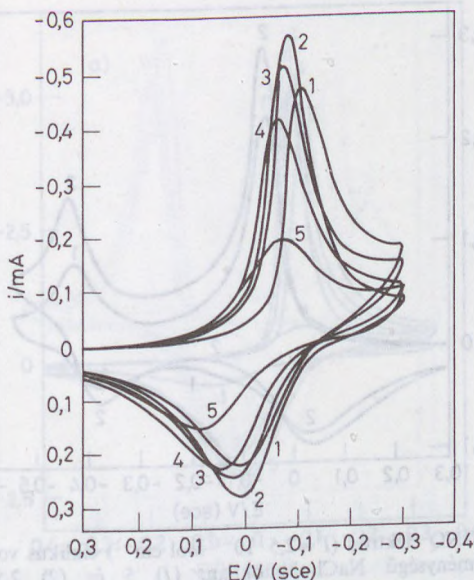
Az elektrolitkoncentráció széles tartományban való változtatása logikus lépés annak tisztázására, hogy az ellenionoknak milyen szerep jut az elektrokémiai folyamatban, milyen az ellenionok és a filmbeli redoxihelyek kölcsönhatása, és arra hogyan változik, ha változik, a film morfológiája (7, 35, 40, 69, 318).

Ha egy PTCNQ elektródot tanulmányozunk lítium-klorid különböző töménységű vizes oldataiban, az első ránézésre igen meglepő, ciklikus voltammogram-sorozatot kapunk, amint azt a 32. ábra mutatja [7, 35].

Miért neveztük meglepőnek az észlelt effektust?

Azért, mert a (44) reakció alapján azt várhatnánk, hogy  $E_{pc}$  az ellenionok koncentrációjának nagyságrendi növekedésével 60 mV-ot tolódik el a pozitívabb potenciálok irányába, és  $i_{pc}$  egyáltalán nem változnék. Ugyanis a (44) reakcióra alkalmazott Nernst-képlet ezt jósolná  $E_{pc}$  változására,  $i_{pc}$ -nek pedig alapvetően függetlennek kellene lennie az ellenionok koncentrációjától, hiszen a (4) képletben csak a redoxihelyek koncentrációja szerepel. Mi okozhatja a különös voltammetriás viselkedést? E célból vizsgáljuk meg azt, hogy az elektrolitoldat összetételének van-e hatása, illetve azt, hogy a jelenség mennyiben általános a polimerfilm-elektrodok viselkedésében.



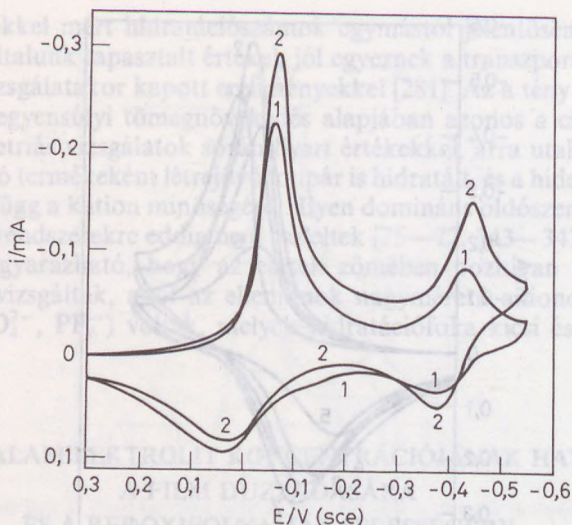


32. ábra. A Pt/PTCNPQ elektród ciklikus voltammogramja különböző töménységű LiCl-oldatokban: (1) 0,625, (2) 1,25, (3) 2,5, (4) 5,0 és (5) 10 mol dm<sup>-3</sup>,  $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$

Nézzük tehát először, hogy mi történik, ha a kationok minőségét változtatjuk. (Az anionok nincsenek hatással a (44) reakcióra [35].) Nátrium-klorid-oldatban hasonló jelenséget észlelhetünk, amint azt a 33. ábra tanúsítja, sőt az is látható, hogy a második csúcspár ugyanolyan módon változik.

Kétvegyértékű ionok ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) jelenlétében az effektus még drámaibb, amint az a 34/a)-c). ábrán látható [40]. Tömény oldatban (pl. 5 mol dm<sup>-3</sup>  $\text{CaCl}_2$ ) a film gyakorlatilag passzívvá válik (34/b) ábra 5. görbe). Meg kell jegyeznünk, hogy az elektródot kevésbé tömény oldatba visszahelyezve újra az arra a koncentrációra jellemző viselkedést észleljük. (Az ábrák görbéinek számozása a felvétel sorrendjére utal.)

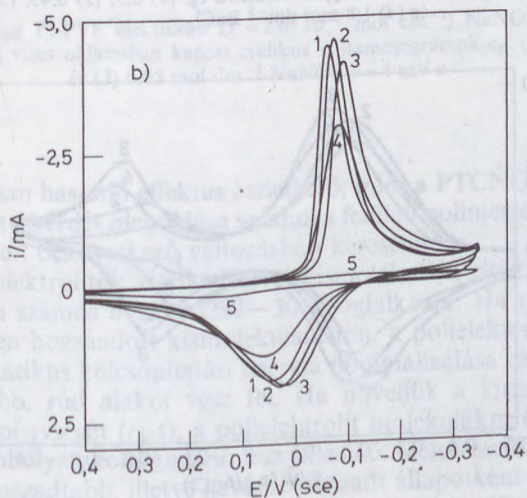
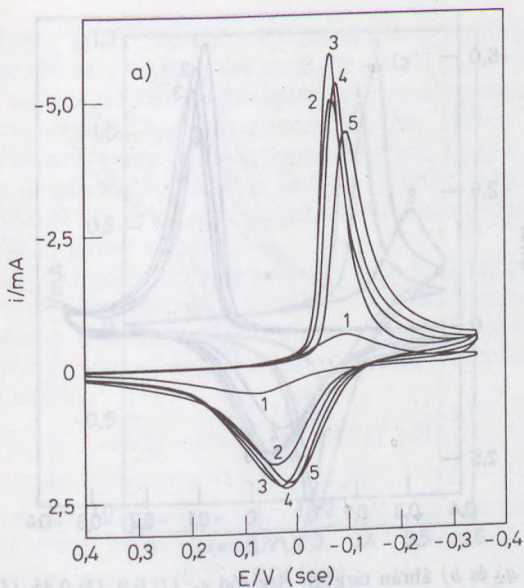
Azt, hogy az effektus lényegében nem függ az oldószer minőségétől, bizonyítják acetonnitriles közegben végzett mérések, amit a 35. ábrán illusztrálunk.



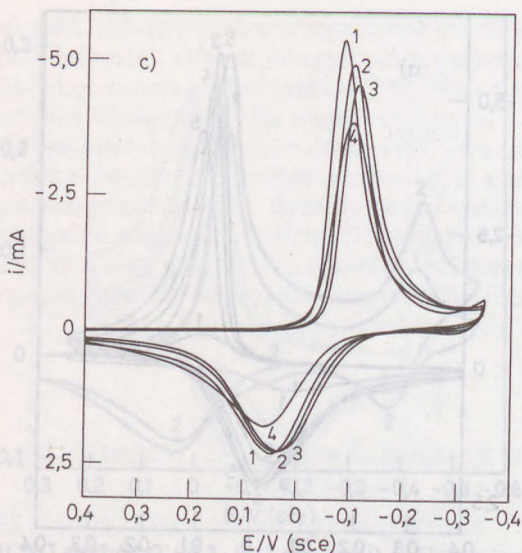
33. ábra. Pt-TCNQ elektród ( $\Gamma = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) ciklikus voltammogramja különböző töménységű NaCl-oldatokban: (1) 5 és (2) 2,5  $\text{mol dm}^{-3}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Az acetonitril jobb oldószere a PTCNQ filmnek, mint a víz, ezért a film jobban duzzad. A ciklikus voltammetriás görbe némileg eltérő alakjában szerepet játszik az is, hogy vizes közegben a  $\text{TCNQ}_2^{\cdot -}$  vegyes vegyértékű dimer képződése gátolt folyamat a redukció során, míg acetonitriles közegben nem [40]. Mindezek ellenére mindkét csúcspárra jól érzékelhető a koncentrációfüggés. Most már tulajdonképpen azt kell bizonyítanunk, hogy egy, a polimerfilmek esetében általános érvényű jelenségről van szó. Ebből a célból vizsgáljuk meg a poli(vinil-ferrocén) elektród viselkedését, amely szintén jól tanulmányozható vizes és nemvizes közegben egyaránt. Ebben az esetben érdekes továbbá, hogy egy semleges film oxidációjáról van szó, amikor is az ellenionok anionok ( $\text{X}^-$ ), mivel pozitívan töltött helyek keletkeznek a felületi rétegben az (54) egyenlet szerint. A 36. és 37. ábrán mutatjuk be a PVF elektródra nemvizes és vizes közegben, különböző töménységű oldatokban kapott ciklikus voltammogramokat [69].

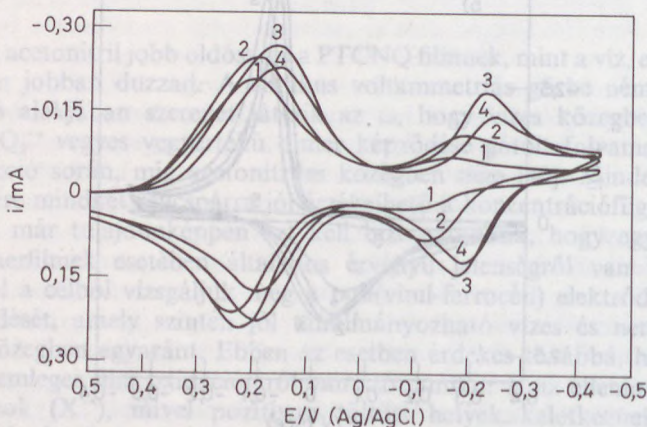




34. ábra. a) Egy Pt-TCNQ elektródra ( $\Gamma = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) kapott ciklikus voltammogram sorozat különböző töménységű  $\text{MgCl}_2$ -oldatokban: (1) 4, (2) 2, (3) 1, (4) 0,5 és (5) 0,25  $\text{mol dm}^{-3}$ ,  $\nu = 40 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Az a) ábránál használt elektród  $c_s$ : (1) 1,25, (2) 0,625, (3) 0,312, (4) 2,5 és (5) 5  $\text{mol dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$ ,  $\nu = 40 \text{ mV s}^{-1}$ .

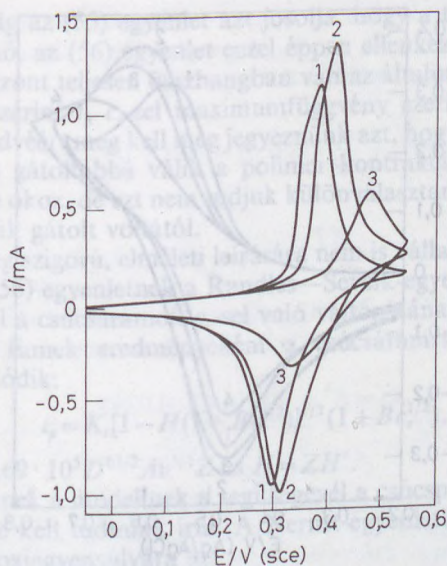


c) A 34 a) és b) ábrán tárgyalt elektród  $c_s$ : (1) 0,9, (2) 0,45, (3) 0,225 és (4)  $1,8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$



35. ábra. Egy Pt-TCNQ elektródra ( $\Gamma = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) nyert ciklikus voltammogramok acetonitriles oldatban különböző tetrabutil-ammónium-perklorát (TBAP)-koncentrációnál: (1) 0,1, (2) 0,49, (3) 0,78 és (4)  $0,072 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP}$ ,  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$

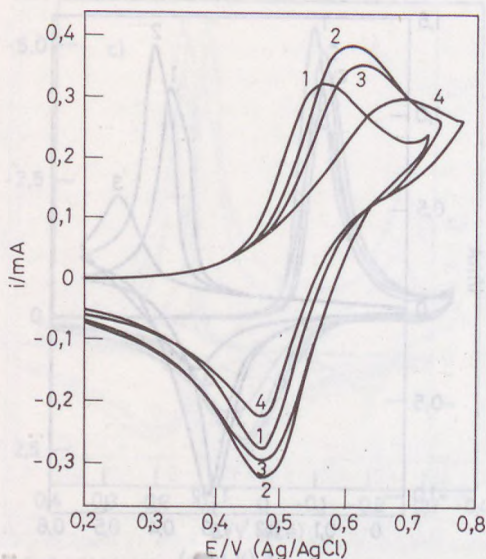




36. ábra. Egy Pt-PVF elektródra ( $\Gamma = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ )  $\text{NaNO}_3$  különböző töménységű vizes oldataiban kapott ciklikus voltammogramok  $c_s$ : (1) 5, (2) 0,5 és (3) 0,05  $\text{mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ,  $v = 4 \text{ mV s}^{-1}$

Világosan hasonló effektus észlelhető, mint a PTCNQ elektród-nál. Tehát a kérdés megoldása valahol a felületi polimerréteg fizikai állapotában bekövetkező változásban keresendő.

A polielektrolitok viselkedésével kismolekulájú elektrolitok jelenlétében számos munka [292—301] foglalkozik. Ha nincs jelen főlegben hozzáadott kismolekulájú ion, a polielektrolit ion az elektrosztatikus kölcsönhatási energia minimalizálása céljából egy nyújtottabb, rúd alakot vesz fel. Ha növeljük a kismolekulájú ionok töménységét ( $c_s$ -t), a polielektrolit molekulákra egy tömö-rebb, gombolyag konfiguráció lesz jellemző. Gélek esetén ugyanez a hatás duzzadtabb, illetve kevésbé duzzadt állapotként jelentkez-het. A polielektrolitnak az alapelektrolit hatásaként létrejövő mé-retváltozását jó közelítéssel egy  $c_s^{-1/2}$  függvénnyel lehet leírni [294—296]. Esetünkre ezt úgy adaptálhatjuk, hogy a filmbeli red-oxihelyek koncentrációja ( $c$ ) és  $c_s$  között az alábbi egyenletet ír-



37. ábra. Egy Pt-PVF elektródra ( $\Gamma = 9,5 \cdot 10^{-9}$  mol cm $^{-2}$ ) különböző TBAP koncentrációjú acetonnitril-oldatokban kapott ciklikus voltammogramok.  $c$ : (1) 0,83, (2) 0,083, (3) 0,0415 és (4) 0,0083 mol dm $^{-3}$  TBAP,  $v = 60$  mV s $^{-1}$

juk fel:

$$c = Z(1 + Bc_s^{1/2}), \quad (55)$$

ahol  $Z$  és  $B$  empirikus állandók.

Amennyiben viszont a filmben a redoxihelyek koncentrációja bármilyen okból is nő, az elektroncsere-reakció sebességének növekedését várhatjuk. Gondolnunk kell azonban arra is, hogy az oldószerrel kitöltött szabad térfogat a filmben viszont csökkenni fog. Ennek következményeként az ellenionok filmen keresztüli diffúziója gátoltabbá válik. Figyelembe véve a hidratált polimer-membránok kismolekulák általi átjárhatóságra vonatkozó tapasztalatokat [398—399], a következő egyenlet írható fel:

$$D = D^0 (1 - H'c), \quad (56)$$

ahol  $H'$  a rendszerre jellemző paraméter,  $D^0$  a töltéstranszport diffúziós együttható, ha  $c$  nullához tart.



Tehát míg az (55) egyenlet azt jósolja, hogy a töltéstranszport sebessége nő, az (56) egyenlet ezzel éppen ellenkező hatással számol. Ez viszont teljesen összhangban van az általunk észlelt jelenséggel, miszerint  $i_p$   $c_s$ -sel maximumfüggvény szerint változik. A teljesség kedvéért meg kell még jegyeznünk azt, hogy a polimerlánc mozgása is gátoltabbá válik a polimer kontrakciójával, amit  $c_s$  növekedése okoz, de ezt nem tudjuk különválasztani az ellenionok diffúziójának gátolt voltától.

A jelenség szigorú, elméleti leírására nem is vállalkozhatunk, de az (55) és (56) egyenletnek a Randles—Sevcik-egyenletbe (4) való beépítésével a csúcsáramok  $c_s$ -sel való változásának leírását megkíséreljük. Ennek eredményeként a csúcsáramra a következő egyenlet adódik:

$$i_p = K_i [1 - H(1 + Bc_s^{1/2})]^{1/2} (1 + Bc_s^{1/2}), \quad (57)$$

ahol  $K_i = 2,69 \cdot 10^5 D^{0.1/2} A v^{1/2} Z$  és  $H = ZH'$ .

Ugyanennek a modellnek a segítségével a csúcspotenciálok változását is le kell tudnunk írni. A Nernst-egyenletből kiindulva a TCNQ redoxiegyensúlyára az

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{TCNQ}]}{[\text{TCNQ}^- \cdot \text{M}^+]} + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^+] \quad (58)$$

összefüggés, míg ferrocén esetén

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{VF}^+ \text{X}^-]}{[\text{VF}]} - \frac{RT}{F} \ln [\text{X}^-] \quad (59)$$

egyenlet írható fel, ahol  $K$  az ionpár vagy komplex képződési állandója. Az  $E^0$  tag tartalmazza az ionoknak a film és az oldat közötti megoszlási állandóját is. (A megoszlási egyensúly beállítását gyorsnak tételezzük fel.) A csúcspotenciálra az

$$E_{pc} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^+] - 0,0285 \quad (60)$$

egyenlet írható fel a TCNQ redukciója esetén, míg a PVF oxidációjára a

$$E_{pa} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{X}^-] + 0,0285 \quad (61)$$

összefüggést alkalmazhatjuk.

Ezeket az egyenleteket oly módon továbbalakítva, hogy  $[M^+]$  és  $[X^-]$  helyett  $c_s$ -t írunk és  $D_{\text{red}}/D_{\text{ox}} = (1 - H'c)$ , illetve  $D_{\text{ox}}/D_{\text{red}} = (1 - H'c)$  behelyettesítéseket elvégezzük:

$$E_{pc} = K_E + \frac{RT}{F} \ln \{c_s [1 - H(1 + Bc_s^{1/2})]^{1/2}\}, \quad (62)$$

valamint

$$E_{pa} = K_E - \frac{RT}{F} \ln \{c_s [1 - H(1 + Bc_s^{1/2})]^{1/2}\} \quad (63)$$

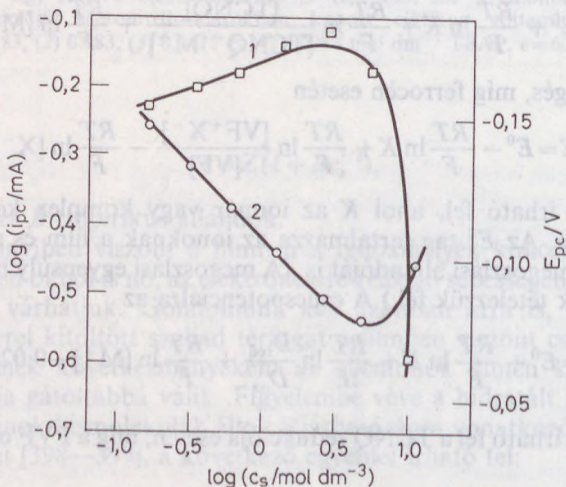
összefüggés adódik a TCNQ polimer katódos, illetve a PVF anódos csúcspotenciáljára. A (62) és (63) egyenletben megfelelően

$$K_E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K - 0,0285, \quad (64)$$

illetve

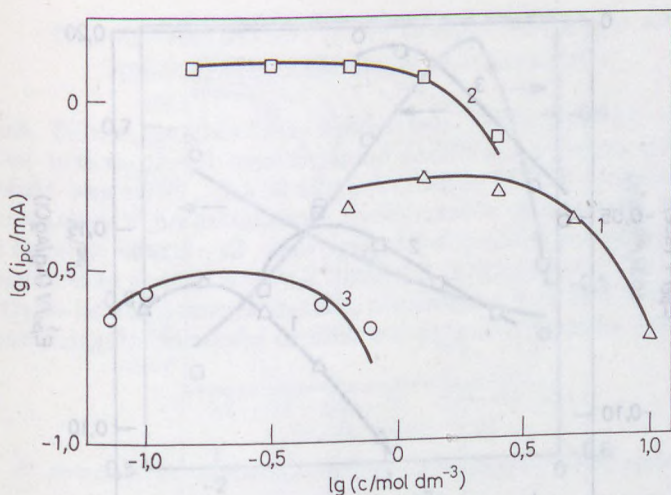
$$K_E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K + 0,0285 \quad (65)$$

a két folyamatra.



38. ábra. A  $\lg i_{pc} - \lg c_s$  (1) és  $E_{pc} - \lg c_s$  (2) görbék PTCNQ-polimer esetén. Az  $i_{pc}$  (•) és  $E_{pc}$  (◻) adatokat a 32. ábra görbéi alapján rajzoltuk fel (—), folytonos vonalat az (55) és a (62) egyenletek segítségével számítottuk  $B=0,64$ ,  $H=0,324$  és  $E^0=-0,071$  V vs sce értékeket használva

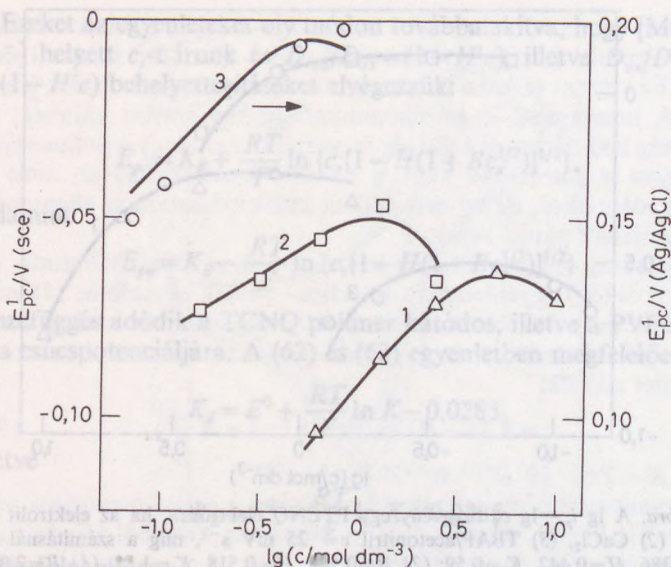




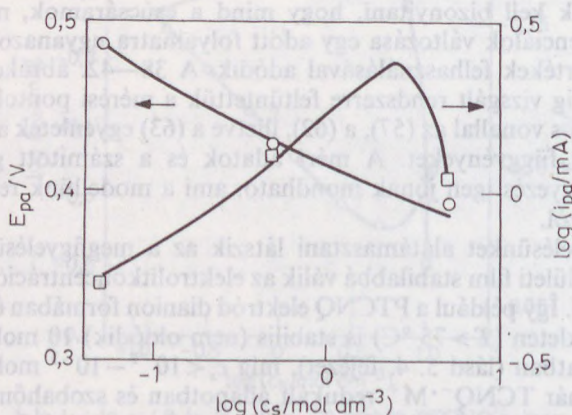
39. ábra. A  $\lg i_{pc}$ — $\lg c_s$  függvény egy PTCNQ elektródra, ha az elektrolit (1) LiCl, (2) CaCl<sub>2</sub>, (3) TBAP/acetonitril  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ , míg a számításnál (1)  $B=0,386$ ,  $H=0,442$ ,  $K_i=0,59$ ; (2)  $B=0,536$ ,  $H=0,518$ ,  $K_i=1,72$ ; (3)  $B=2,080$ ,  $H=0,335$ ,  $K_i=0,30$

Elképzelésünk valóságalapját, illetve a leírási mód létjogosultságát annak kell bizonyítani, hogy mind a csúcsáramok, mind a csúcspotenciálok változása egy adott folyamatra ugyanazokkal a  $H$  és  $B$  értékek felhasználásával adódik. A 38—42. ábrákon néhány eddig vizsgált rendszerre feltüntettük a mérési pontokat, és folyamatos vonallal az (57), a (62), illetve a (63) egyenletek alapján számított függvényeket. A mért adatok és a számított görbék közötti egyezés igen jónak mondható, ami a modellünk realitása mellett szól.

Elképzelésünket alátámasztani látszik az a megfigyelésünk is, hogy a felületi film stabilabbá válik az elektrolitkoncentráció növekedésével. Így például a PTCNQ elektród dianion formában és nagy hőmérsékleten ( $T > 75^\circ \text{C}$ ) is stabilis (nem oldódik)  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban (lásd 5. 4. fejezet), míg  $c_s < 10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  mellett már TCNQ<sup>-</sup>·M<sup>+</sup> redukált állapotban és szobahőmérsékleten is észlelhető oldódás. Ha az oldódást mint végtelen duzzadást értelmezzük, ez a gyakorlati fontosságú megfigyelés is megmagyarázható az előzőekben vázolt modell segítségével.

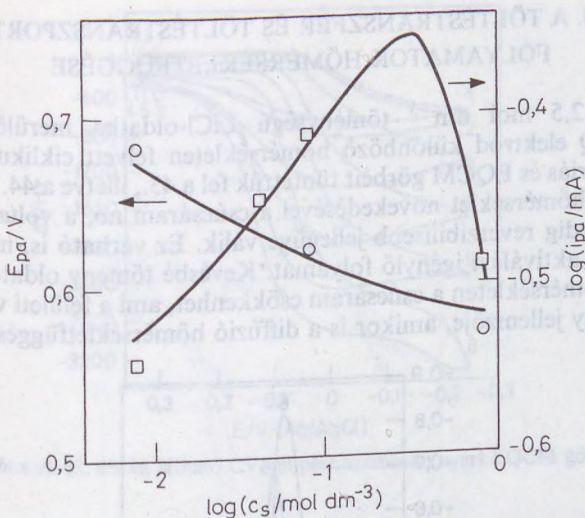


40. ábra. Az  $E_{pc}$ — $\lg c_s$  függvények a 39. ábrán bemutatott rendszerekre. A számított egyenesekhez ugyanazokat a  $B$ - és  $H$ -értékeket használtuk, míg (1)  $E^0 = -0,053$  V (sce), (2)  $E^0 = -0,012$  V (sce), (3)  $E^0 = +0,248$  V (Ag/AgCl)



41. ábra. A 39. ábrának megfelelő görbék PVF elektródra  $\text{NaNO}_3$  vizes oldata esetén (vö. 36. ábra). A számításokhoz  $B=0,281$ ,  $H=0,0398$ ,  $K_i=0,281$ ,  $K_E=0,4039$  értékeket használtuk





42. ábra. A 39. ábrának megfelelő görbék TBAP/acetonitril alapelektrolitba merülő PVF esetén,  $B=3$ ,  $H=0,246$ ,  $K_i=0,549$ . A pontokat a 37. ábrán látható ciklikus voltammogramokból számítottuk

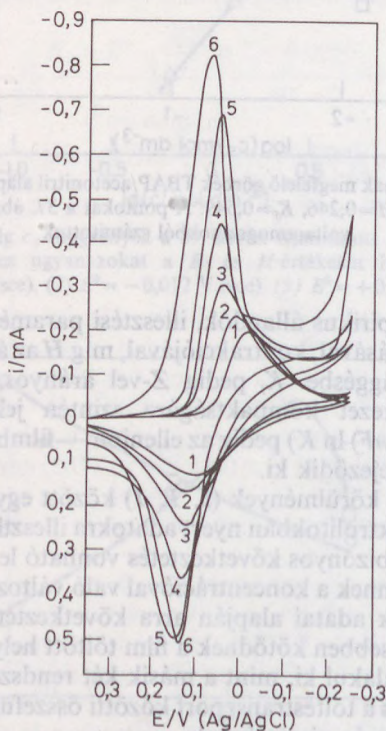
A  $B$  és  $H$  empirikus állandók, illesztési paraméterek közül  $B$  a rendszer duzzadásával, kontrakciójával, míg  $H$  az átjárhatóságával hozható összefüggésbe.  $K_i$  pedig  $Z$ -vel arányos,  $Z=c_p$  ( $c_s \rightarrow 0$ ), így a filmszerkezet kompaktására szintén jellemző.  $E^{0'}$ -ben ( $E^{0'} = E^0 + (RT/nF) \ln K$ ) pedig az ellenion — filmbeli redoxihelyek kölcsönhatása fejeződik ki.

Tehát azonos körülmények ( $v$ ,  $T$ ,  $d$ ) között egyazon filmre különböző alapelektrolitokban nyert adatokra illeszthető függvények paramétereiből bizonyos következtetés vonható le a film morfológiájára, illetve ennek a koncentrációval való változására. Például a 39. és 40. ábrák adatai alapján arra következtethetünk, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok erősebben kötődnek a film töltött helyeihez, kompaktabb szerkezet alakul ki, mint a másik két rendszer esetén.

A duzzadás és a töltéstranszport közötti összefüggésre az 5. 4. és 5. 6. fejezetben még visszatérünk.

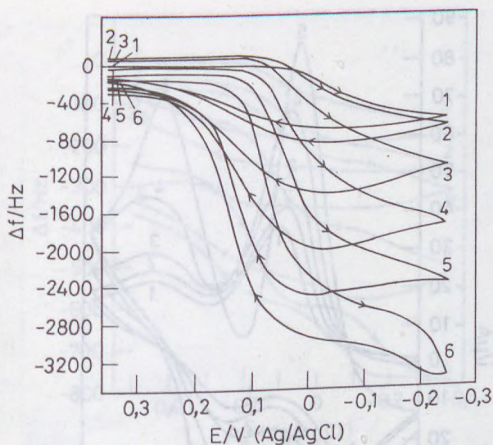
## 5.4. A TÖLTÉSTRANSZFER ÉS TÖLTÉSTRANSZPORT FOLYAMATOK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE

Egy  $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  töménységű  $\text{LiCl}$ -oldatba merülő  $\text{Au/PTCNQ}$  elektród különböző hőmérsékleten felvett ciklikus voltammetriás és EQCM görbéit tüntettük fel a 43., illetve a 44. ábrán [46]. A hőmérséklet növekedésével a csúcsáram nő, a voltamogramm pedig reverzibilisebb jellegűvé válik. Ez várható is, mivel a diffúzió aktiválást igénylő folyamat. Kevésbé tömény oldatokban nagy hőmérsékleten a csúcsáram csökkenhet, ami a felületi válaszfüggvény jellemzője, amikor is a diffúzió hőmérsékletfüggése már



43. ábra. Egy  $\text{Au/PTCNQ}$  elektródra ( $\Gamma = 6,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ )  $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiCl}$ -oldatokban különböző hőmérsékleteken kapott ciklikus voltammogramok. Hőmérséklet: (1) 14,5, (2) 22,5, (3) 32, (4) 37, (5) 43,5 és (6) 55,5 °C,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

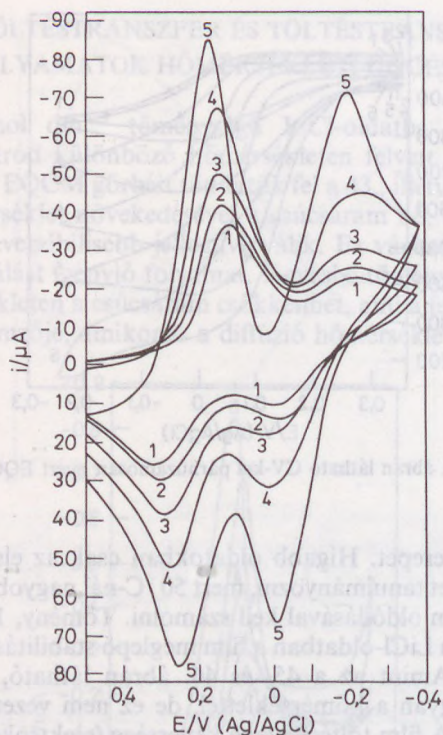




44. ábra. A 43. ábrán látható CV-vel párhuzamosan nyert EQCM görbék

nem játszik szerepet. Hígabb oldatokban csak az első redukciós folyamatot lehet tanulmányozni, mert  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál nagyobb hőmérsékleten már a film oldódásával kell számolni. Tömény,  $10\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú LiCl-oldatban a film meglepő stabilitást mutat még  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on is. Amint az a 45. és 46. ábrán látható, a duzzadás mértéke nő ugyan a hőmérséklettel, de ez nem vezet még a film oldódásához. A film töltésfelvevő képessége (elektrokémiai aktivitása) is nő a hőmérséklettel. Ez a fokozott mértékű szegmensmozgással és a gyorsabb iondiffúzióval hozható összefüggésbe, miáltal több redoxihely válik hozzáférhetővé. Jól látható az is, hogy a tömény oldatban a PTCNQ duzzadása jelentősen kisebb, mint a hígabbban. Ez nemcsak a tárgyalt polielektrolit viselkedésre vezethető vissza, hanem összefüggésben van a víz aktivitásának csökkenésével, valamint azzal a ténnyel, hogy  $10\text{ mol dm}^{-3}$  töménységű oldatban már csak  $4,3\text{ H}_2\text{O}$ -molekula jut egy  $\text{Li}^+$ -ionra.

Ha egy nagyobb hőmérsékleten vizsgált elektródot gyorsan lehűtünk, azt tapasztaljuk, hogy a kis hőmérsékleteken mért ciklikus voltammogramot csak hosszú idő után nyerjük vissza újra, amint ez a 47. ábrán is látszik. Ez a jelenség a polimertérháló lassú relaxációjával magyarázható, ugyanis feltételezhetjük, hogy megőrződik az a lazább szerkezet, amely  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on jött létre, és ez csak lassan alakul vissza a  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on jellemző tömörebb szerkezetté.

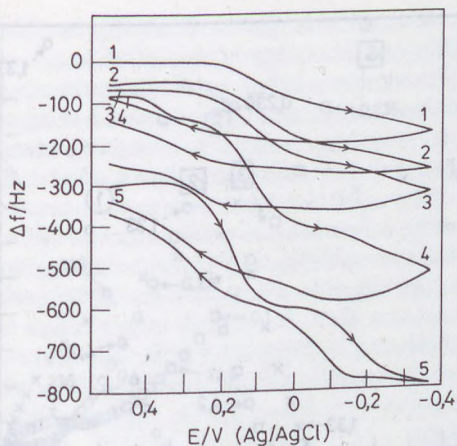


45. ábra. Egy Au/PTCnQ elektród ( $\Gamma = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) ciklikus voltammetriás görbéinek hőmérsékletfüggése  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban. Hőmérséklet: (1) 27, (2) 36, (3) 46, (4) 56 és (5) 70 °C,  $v = 2,5 \text{ mV s}^{-1}$

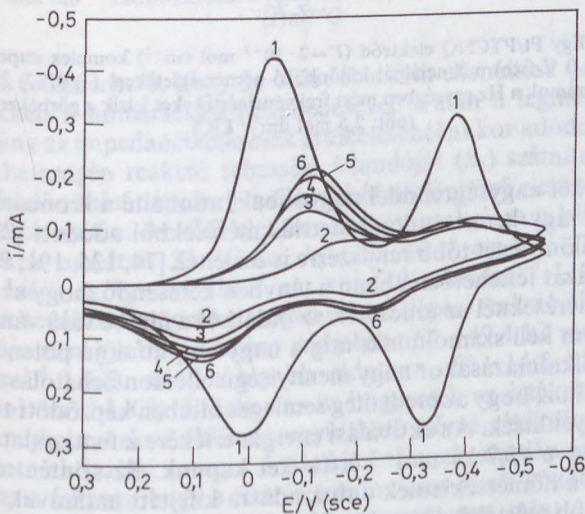
Ily módon az elektronsere-reakció szempontjából kedvezőtlenebb körülményekkel kell számolnunk, miután a redoxihelyek távolabb vannak egymástól, a lánc- és szegmensmozgás frekvenciája viszont csökkent [40].

Érdekes információkhoz jutunk, ha a hőmérséklet hatását impedanciaspektroszkópiával vizsgáljuk [45]. Két különböző, 2,5 és  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú LiCl-oldatban a formális potenciálnál mért komplex impedanciadiagramokat mutatjuk be a 48. és 49. ábrán. A töltéstranszport diffúziós együtthatójának értékére  $3,25 \cdot 10^{-8}$  és  $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  adódott szobahőmérsékleten 2,5, illetve  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  töménységű oldatokban. Ezek az érté-

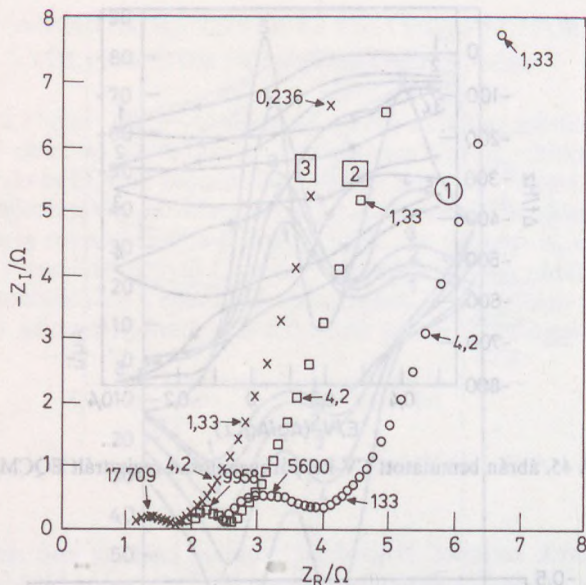




46. ábra. A 45. ábrán bemutatott CV-kel párhuzamosan regisztrált EQCM görbék



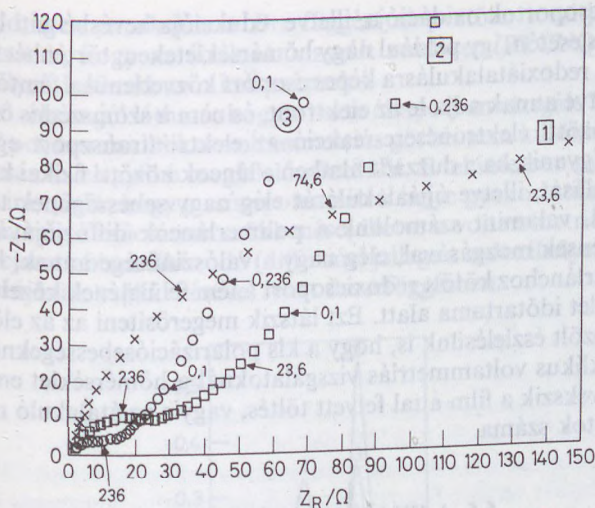
47. ábra. Egy PTCNQ elektródra nyert ciklikus voltammogramok 10 mol dm<sup>-3</sup> LiCl-oldatban 70 °C-on és gyors hűtés után az idő függvényében. (1) 70 °C, (2) —(6) gyors hűtés 22 °C-ra, (2) 4, (3) 9, (4) 13,5, (5) 22,5 és (6) 38,5 perc után.  
 $v = 6 \text{ mV s}^{-1}$



48. ábra. Egy Pt/PTCNQ elektród ( $\Gamma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) komplex impedancia-diagramja 0 V (sce) potenciálnál különböző hőmérsékleteken: (1) 0, (2) 23 és (3) 41 °C. A számok a Hz egységben mért frekvenciaértékeket jelzik a görbéken. Elektrolit:  $2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCl}$

kek kb. két nagyságrenddel nagyobbak, mint ami a kronoamperometriás vagy kronocoulombmetriás mérésekből adódott [29, 31]. Ezt a különbséget több rendszerre is észlelték [74, 135, 191, 263]. A magyarázat feltehetően abban a tényben keresendő, hogy az impedanciáméréseknél az ionoknak az oldatból a filmbe való vándorlásával nem kell számolnunk, míg a nagy amplitúdójú potenciálimpulzus alkalmazásakor nagy mennyiségű ellenion behatolása szükséges ahhoz, hogy az eredetileg semleges filmbe képződött töltéseket kiegyenlítsék. Az aktiválási energia értékére a fenti oldatokban 12,9, illetve  $45,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  értékeket kapunk. Ez szintén magyarázható a hőmérsékletnek a duzzadásra kifejtett hatásával, hiszen a nagyobb mértékű duzzadás elősegíti a láncmozgást és az ellenionok diffúzióját. Mivel a duzzadás változása töményebb oldatba merülő film esetén viszonylagosan nagyobb, a hőmérséklet változásának hatása is jelentősebb lesz.





49. ábra. A 47. ábrán tárgyalt elektród impedanciadiagramja  $-0,05$  V (sce) potenciálon  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban különböző hőmérsékleteken: (1) 23, (2) 54 és (3) 67 °C

Az is felismerhető, hogy az oldat és a film ellenállása (vezetése) is csökken a hőmérséklet növekedésével. Talán a legmeglepőbb is eredmény az impedanciamérések értékelésénél akkor adódott, amikor a heterogén reakció sebességi állandóját ( $k_0$ ) számítottuk ki a megfelelő töltésátlépési ellenállásokból, különböző elektrolitkoncentrációk esetén. Az első elektronátlépési reakcióra a következő  $k_0$ -értékek adódtak 23 °C-on:  $k_0 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  ( $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl) és  $k_0 = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  ( $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl). Azt találtuk továbbá, hogy a heterogén töltésátlépési reakció aktiválási energiája is nagyobb a tömény oldatban,  $E^* = 49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl), mint a hígabb oldatban,  $E^* = 14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl). Érdekes az is, hogy ezek az értékek közelítőleg megegyeznek a diffúziós együttható hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia értékekkel. Ennek alapján jogosnak tűnik az a feltevés, hogy a fém és a redoxicsoportok közötti elektronátmenetet ugyanaz a folyamat határozza meg, mint a redoxicsoportok közötti elektroncserét. Ez pedig nem lehet más, mint a polimerláncok, illetve szegmensek mozgása. Ezt a gondolatmenetet továbbvíve feltételezhető az is, hogy a polimerláncokhoz kötött

redoxicsoportok oxidációja, illetve redukciója kevésbé gátolt láncmozgás esetén, így például nagy hőmérsékleteken, történhet úgy is, hogy a redoxiátalakulásra képes csoport közvetlenül a fémről veszi fel, illetve annak adja le az elektront, és nem a szomszédos csoportok közötti elektroncsere-reakció az elektrontranszport egyetlen útja. Ugyanis, ha a duzzadt filmben a láncok közötti fizikai kötések felbomlását, illetve újjáalakulását elég nagy sebességűnek tételezzük fel, valamint számolunk a polimerláncok diffúziójával és a szegmensek mozgásával, elég nagy a valószínűsége annak, hogy a polimerláncokhoz kötött redoxicsoport a fém felületének közelébe jut a kísérlet időtartama alatt. Ezt látszik megerősíteni az az előzőekben közölt észlelésünk is, hogy a kis polarizációsebességeknél végzett ciklikus voltammetriás vizsgálatoknál a hőmérséklet emelésével növekszik a film által felvett töltés, vagyis az átalakuló redoxicsoportok száma.

## 5.5. A FILMÖSSZETÉTEL HATÁSA A TÖLTÉSTRANSZPORTRA

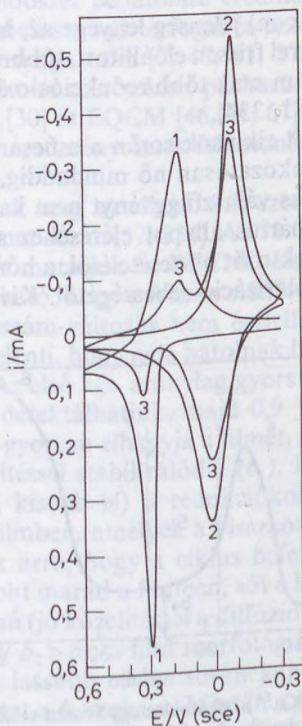
A Dahms—Ruff-féle elektroncsere-reakciónak, mint a töltéstranszport alapvető lépésének kísérleti bizonyítását több munka célozta meg (vö. 2. 3. fejezet). Az alapvető stratégia az volt, hogy a filmbeli redoxihelyek koncentrációját próbálták széles intervallumban változtatni a polimerek kémiai átalakítása útján, például oly módon, hogy az elektrokémiaailag aktív monomert elektrokémiaailag inaktív vegyülettel kopolimerizálták. Azonban, a lineáris  $D$ - $c$  függést, amelyet az elmélet jósol, nem sikerült igazolni. Sok esetben koncentrációtól független  $D$ -értékeket határoztak meg [57, 106—108, 117, 118, 125—127], sőt  $D$  csökkent, ha a redoxihelyek koncentrációját növelték [88, 107, 108, 125, 126]. Lineáris  $D$ - $c$  szakaszt csak néhány esetben észleltek, de ekkor is csak egy szűk koncentrációtartományban [57, 95, 117]. Kapcsolódva e kutatásokhoz, olyan filmeket vizsgáltunk, amelyek két redoxipolimer keverékét (elegyét) tartalmazták [289]. Így elérhető volt a redoxihelyek jól definiált módon való hígítása, és egyúttal mód nyílt arra is, hogy az összetétel hatását egyidejűleg két elektrokémiai reakcióra tanulmányozzuk.

E kísérletekben először is tisztázni kellett azt, hogy van-e valamilyen specifikus és jelentős kölcsönhatás a különböző polimerek



között, hiszen ennek léte a  $D$ -c függést alapvetően torzítja. Azt tapasztaltuk, hogy az általunk vizsgált rendszer (PTCNQ-PVF) esetén ilyen hatással nem kell számolni.

Az 50. ábrán jól látható, hogy a tiszta állapotban vizsgált TCNQ és PVF polimerek ciklikus voltammetriás görbéi nem különböznek lényegesen az elegyfilm megfelelő görbéitől. E tekintetben nyilvánvalóan irányadó, hogy a csúcspotenciálok helye gyakorlatilag nem változik, míg a csúcsáram csökkenése, illetve a voltammetriás hüllám kifejezettebben elhúzódozó (diffúziós) jellege a redoxihelyek koncentrációjának csökkenésével lehet összefüggésben.



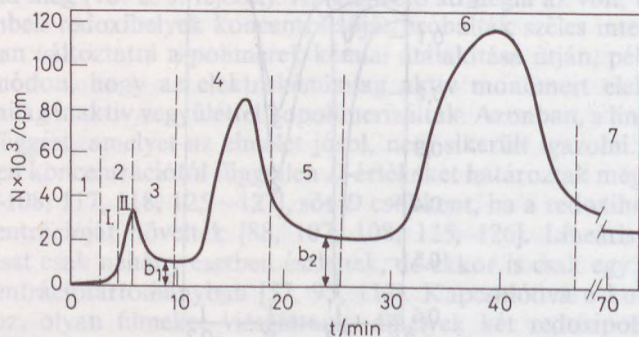
50. ábra. PVF és PTCNQ polimerfilmek ciklikus voltammogramjának összehasonlítása az elegyfilmre nyert voltammogrammal. (1) PVF ( $\Gamma = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ); (2) PTCNQ ( $\Gamma = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) és (3) PVF-PTCNQ keverékelektród ( $\Gamma_i = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $x_{\text{TCNQ}} = 0,75$ ). Elektrolit:  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ ,  $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$

A ciklikus voltammetriás és kronoamperometriás eredmények részletes elemzése arra mutatott, hogy a diffúziós együttható nem változott lineárisan a polimer koncentrációjával, sőt a teljes koncentrációtartomány nagyobb részében attól függetlennek bizonyult. Erre alapvető magyarázat az lehet, hogy az elektroncsere-reakció nem sebességhatározó, hanem feltehetően a láncmozgás a leglátványosabb folyamat.

## 5.6. A BEHATOLÁSI (BREAK-IN) JELENSÉG

A behatolási (break-in) jelenség lényege az, hogy oldószer-elpárologatásos módszerrel frissen előállított, többrétegű filmek esetén állandó voltammogram csak több redukciós-oxidációs ciklus után alakul ki [7, 30, 37, 81, 334].

Ilyenkor az ismételt ciklusok során a csúcsáram és a CV görbe által bezárt terület fokozatosan nő mindaddig, amíg egy állandó ciklikus voltammetriás válaszfüggvényt nem kapunk. Megállapítható, hogy a stacionárius állapot eléréséhez szükséges ciklusok száma függ az alapelektrolit összetételétől, a hőmérséklettől, a film vastagságától és a polarizáció sebességétől. Kivéve rendkívül vas-



51. ábra. Az ellenionok ( $^{45}\text{Ca}^{2+}$ ) behatolása egy frissen előállított PTCNQ elektród esetén.  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , alapelektrolit:  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$  (pH 7). (1) A jelzett ionok hozzáadása az oldathoz (új film, nyitott áramkör). (2) Két polarizációs ciklus (I és II) 0,9–0,25 V (rhe) között,  $v = 15 \text{ mVs}^{-1}$ . (3) Az elektród potenciosztatikusan 0,9 V-on polarizálva. (4) Harmadik ciklus,  $v = 2,5 \text{ mV s}^{-1}$ . (5) 0,9 V. (6) Negyedik ciklus,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ . (7) A beütésszám változása 1 V-on a 4. ciklus befejezését követően

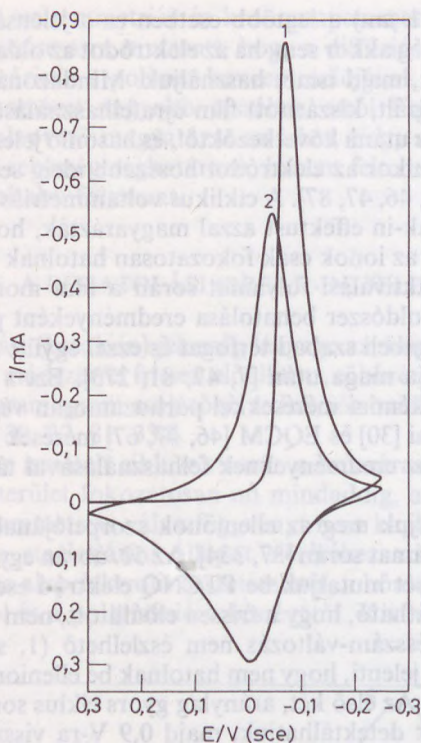


tag filmeket ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) a legtöbb esetben ez a jelenség már nem észlelhető újra, még akkor sem, ha az elektródot az oldatból eltávolítjuk, kiszárítjuk, majd ismét használjuk. Mindazonáltal az egyszerűen már elektrolizált, kiszárított film újrafelhasználásakor az első CV különbözik az utána következőktől, és hasonló jelenséget észlelünk akkor is, amikor az elektródot hosszabb ideig semleges állapotban tartjuk [7, 46, 47, 87]. A ciklikus voltammetriás vizsgálatok során észlelt break-in effektust azzal magyarázták, hogy az oldószermolekulák és az ionok csak fokozatosan hatolnak be a felületi rétegbe és ezen aktiválási folyamat során a film morfológiája is megváltozik. Az oldószer behatolása eredményeként pedig a film duzzad, ami a filmbeli szabad térfogat és ezzel együtt  $D$  értékének növekedését vonja maga után [7, 47, 81, 273]. Ezt a feltételezést utóbb az elektrokémiai mérésekkel párhuzamosan végzett nyomjelzős [37], optikai [30] és EQCM [46, 47, 67] mérések is megerősítették. Ezeknek az eredményeknek felhasználásával tárgyaljuk mi is ezt a témakört.

Először vizsgáljuk meg az ellenionok szorpciójának változását egy break-in folyamat során [37, 334]. Az 51. ábrán egy nyomjelzős kísérlet eredményét mutatjuk be PTCNQ elektród esetén.

Az 51. ábrán látható, hogy a frissen előállított, nem elektrolizált film esetén beütésszám-változás nem észlelhető (1. szakasz). Ez egyértelműen azt jelenti, hogy nem hatolnak be ellenionok a frissen előállított filmbe. Az első két, aránylag gyors ciklus során az ellenionok szorpcióját detektálhatjuk, majd 0,9 V-ra visszatérve ezek egy része aránylag gyorsan elhagyja a filmet, a beütésszám néhány perc alatt jó közelítéssel stabilizálódik ( $b_1$ ). Egy következő ciklus során (4. szakasz, kisebb  $v$ !) a redukciókor még több ellenion halmozódik fel a filmben, amelyek a visszaoxidációkor távoznak. Fel kell figyelni arra, hogy a ciklus befejeztével még jelentős mennyiségű elektrolit marad a filmben, sőt e hányad távozása még 0,9 V-on is igen lassú (jó közelítéssel a diffúzióra jellemző  $\sqrt{t}$  függés mérhető). Az, hogy  $b_2 > b_1$ , a film morfológiájának változására is utal. Egy további, lassúbb ciklus során kapott nagyobb beütésszám-változást mutat a 6. szakasz. Miután a jelzett ionok mennyisége a filmben tovább már nem nő ( $b_3 \simeq b_2$ ), feltételezhetjük, hogy a film nedvesedése, duzzadása befejeződött.

E kísérlet alapján magyarázatot nyerhetünk arra is, hogy miért különbözik az első ciklikus voltammetriás görbe az azt követőktől, amikor egy, már többször elektrolizált filmmel van dolgunk (52.

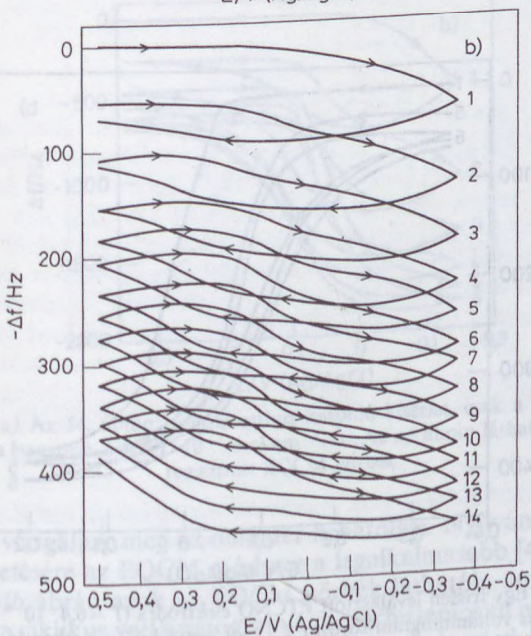
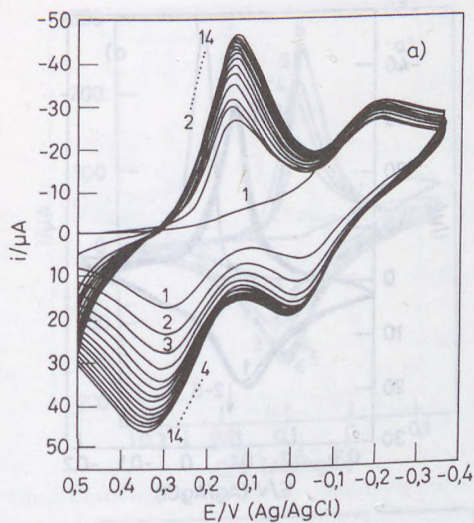


52. ábra. Egy PTCNQ elektródra ( $\Gamma = 1,25 \cdot 10^{-7}$  mol cm $^{-2}$ ) kapott két ciklikus voltammogram  $v = 6$  mV s $^{-1}$  polarizációsebesség mellett, 1,25 mol dm $^{-3}$  LiCl-oldatban. (1) Első ciklus, előtte 15 percig 0,3 V (sce) potenciálon tartva, (2) második ciklus

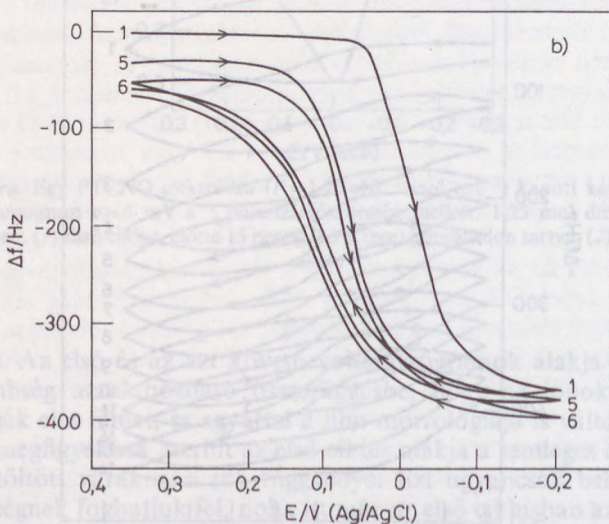
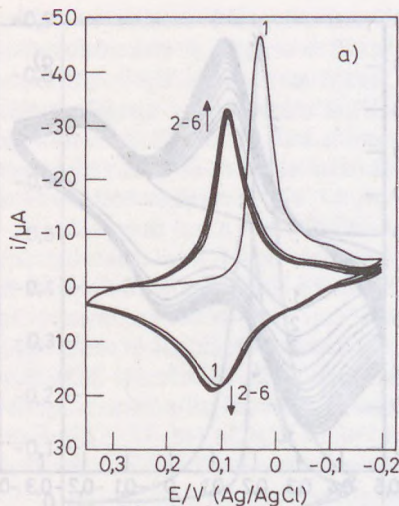
ábra). Az első és az azt követő voltammogramok alakja közötti különbség azzal hozható összefüggésbe, hogy az ionok lassan hagyják el a filmet, és egyúttal a film morfológiája is változik.

A megfigyelések szerint az első ciklus alakja a semleges állapotban töltött várakozási idő függvénye. Ezt ugyancsak behatolási jelenségnek foghatjuk fel, noha itt már az első ciklusban az összes redoxihely átalakulhat. Különbség az előzőekben tárgyalt break-in effektushoz képest az, hogy a semleges film is mindig tartalmaz bizonyos, esetleg csekély mennyiségű oldószert és iont.





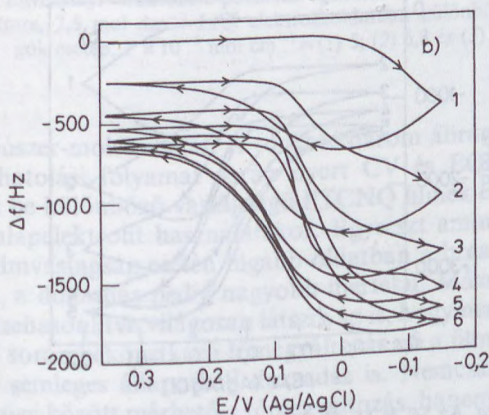
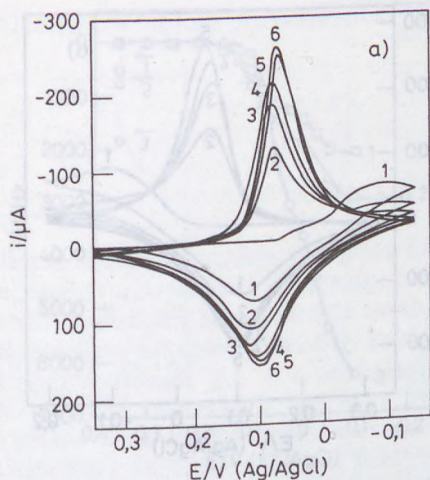
53. ábra. a) Egy frissen leválasztott PTCNQ elektródra ( $\Gamma = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ) nyert ciklikus voltammogram-sorozat  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban.  $v = 6 \text{ mV s}^{-1}$ . Várakozási idő az első és második, illetve a második és harmadik ciklusok között 1 perc. b) Az a) ábra voltammogramjaival párhuzamosan detektált EQCM görbék



54. ábra. a) Egy frissen leválasztott PTCNQ elektródra ( $\Gamma = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) nyert ciklikus voltammogram-sorozat  $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl-oldatban,  $v = 6 \text{ mVs}^{-1}$ .

b) Az a) ábrával egyidejűleg nyert EQCM görbék

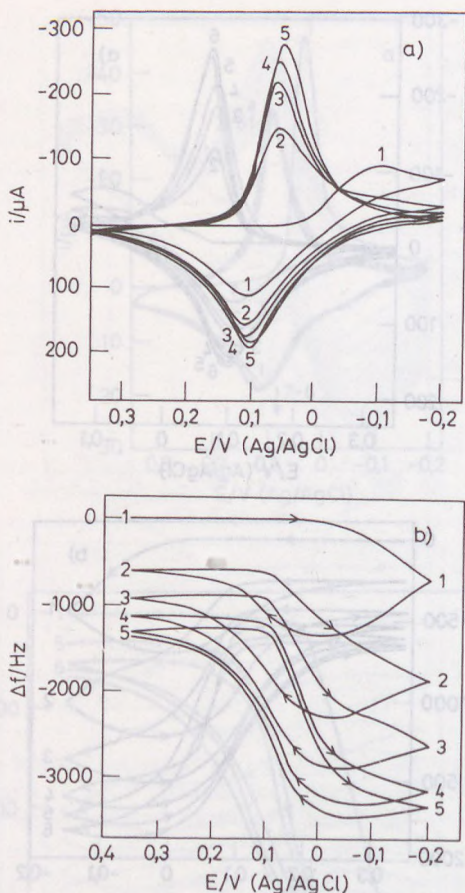




55. ábra. a) Az 54. ábrán bemutatotthoz hasonló kísérlet, csak a PTCNQ film vastagsága nagyobb,  $\Gamma = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ . b) Az a) ábrán látható kísérletben regisztrált EQCM görbék

Most vizsgáljuk meg az oldószer behatolást. Nyilvánvalóan ennek követésére az EQCM módszer a legalkalmasabb [47].

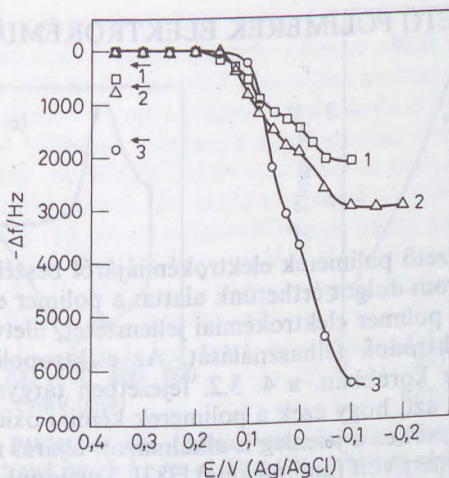
Az 53/b ábrán azok az EQCM görbék láthatók, amelyeket az 53/a ábra ciklikus voltammogramjával párhuzamosan nyertünk. A leginkább szembetűnő jelenség az az, hogy a kezdeti frekvencia-



56. ábra. Az 54. és 55. ábrán bemutatotthoz hasonló kísérlet  
 $\Gamma = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$  esetén

érték fokozatosan csökken, miközben az egyes ciklusok során a frekvenciaváltozás követi a redoxireakció előrehaladását. Mivel az észlelt frekvenciaváltozás sokkal nagyobb, mint ami az ellenionoknak lenne tulajdonítható, figyelembe véve a nyomjelzős mérések eredményeit, azt mondhatjuk, hogy a break-in során a film fokozatosan duzzad, és semleges állapotban is tartalmaz mind ionokat,





57. ábra. Egyensúlyi frekvencia-potenciál görbék eredetileg elektrolízátlan PTCNQ filmre,  $2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCl}$  elektrolitoldatban különböző filmvastagságok esetén,  $\Gamma \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} = (1) 5; (2) 6,8 \text{ és } (3) 11,7$

mind oldószer-molekulákat. A további három ábrán (54–56. ábra) a behatolási folyamat során nyert CV és EQCM görbéket mutatjuk be különböző vastagságú PTCNQ filmek esetén kevésbé tömény alapelektrolit használatakor. Egyrészt amint az várható, azonos filmvastagság esetén hígabb oldatban a break-in periódus rövidebb, a duzzadás pedig nagyobb mértékű. Másrészt a három ábrát összehasonlítva világosan látszik az is, hogy nemcsak a redoxreakció során bekövetkező tömegváltozás nő a filmvastagsággal, hanem a semleges állapotbeli duzzadás is. Nemcsak a ciklizálás körülményei között mérhető a tömegváltozás, hanem stacionárius, illetve egyensúlyi állapotban is. Erre mutatunk példát az 57. ábrán. Itt is világosan látszik a filmvastagsággal való arányosság, de ami még érdekes az az, hogy két szakaszból áll a görbe (vö. 5. 1. fejezet, radioaktív nyomjelzéses eredmények), ami a dimerizációs egyensúlyokkal hozható összefüggésbe. Továbbá megfigyelhető, hogy a frekvenciacsökkenés különösen vastag filmek esetén jelentősen nagyobb, mint ami a CV-vel párhuzamosan detektálható, tehát ilyen esetben még kis polarizációsebességek esetén sem áll be duzzadási egyensúly.

## 6. VEZETŐ POLIMEREK ELEKTROKÉMIÁJA

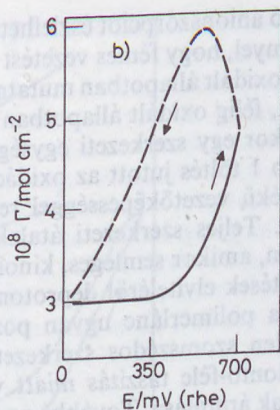
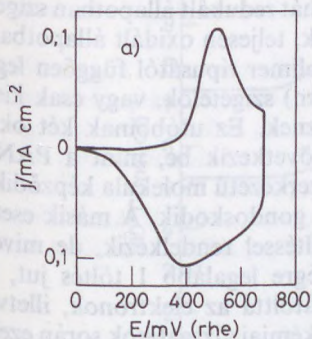
Amikor a vezető polimerek elektrokémiájáról beszélünk, tulajdonképpen három dolgot érthetünk alatta: a polimer elektropolimerizációját, a polimer elektrokémiai jellemzését, illetve a vezető polimerfilm-elektrodok felhasználását. Az elektropolimerizációs folyamatot már korábban, a 4. 3.2. fejezetben tárgyaltuk. Meg kell említenünk azt, hogy ezek a polimerek kémiai oxidáció útján is előállíthatók, sőt ez a jelenleg is alkalmazott eljárás már a múlt században is ismert volt (anilinfekete) [383]. Tulajdonképpen ezen anyagok újbóli felfedezésének lehettünk tanúi a 80-as évek elején [143, 215—217], hiszen például az anilin polimert eredményező anódos oxidációját is már fél évszázaddal korábban leírták [400]. Ami azonban új lendületet adott a kutatásoknak, az az a felismerés volt, hogy e felületi polimerfilmek elektrokémiaileg átalakíthatók, és az oxidációs állapottól függően változik a színük és az elektromos ellenállásuk.

Az alábbiakban a redoxipolimerek tárgyalásához hasonlóan modellvegyületek vizsgálati eredményein keresztül fogjuk az általános jellegzetességeket tárgyalni. A poli(anilin) [143—214] és a poli(pirrol) [215—263] kiválasztását az indokolja, hogy talán a legbecsehátóbban vizsgált rendszerekről van szó. Néhány fontosabb vezetőpolimer, így a poli(tiofén) [264—268], poli(azulén) [325, 401], poli(indol) [402], poli(acetilén) [403—404], illetve más poliaromás rendszerekre [8—10] vonatkozó irodalmat azonban útmutatásként megadjuk.

### 6.1. ÖSSZEHASONLÍTÁS A REDOXIPOLIMEREK VISELKEDÉSÉVEL

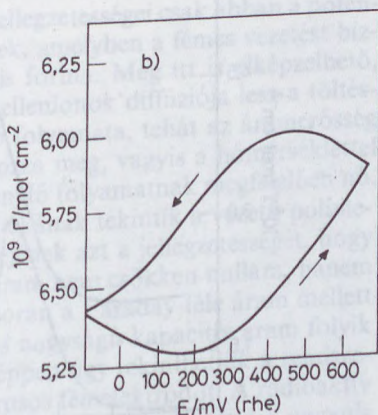
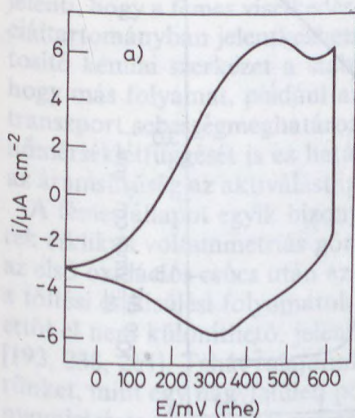
Bár a vezető polimer és a redoxipolimer alapú rendszereket általában elkülönítve szokták tárgyalni, ez tulajdonképpen nem indokolt, mert az elektrokémiai viselkedés tekintetében jelentős





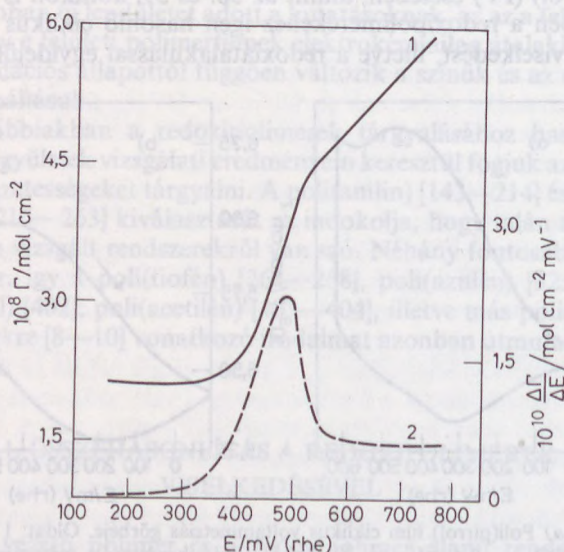
58. ábra. a) Poli(anilin) film ciklikus voltammetriás görbéje,  $v=1 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . b) Az a) ábra CV görbéjével párhuzamosan regisztrált anionszorpciós (ciklikus voltradiometriás) görbe

különbséget nem lehet felfedezni. A poli(anilin) (PANI) vagy a poli(pirrol) (PP) esetében, amint az 58. és 59. ábrákon is látható, lényegében a redoxipolimerekéhez igen hasonló ciklikus voltammetriás viselkedést, illetve a redoxiátalakulással egyidejűleg lejá-



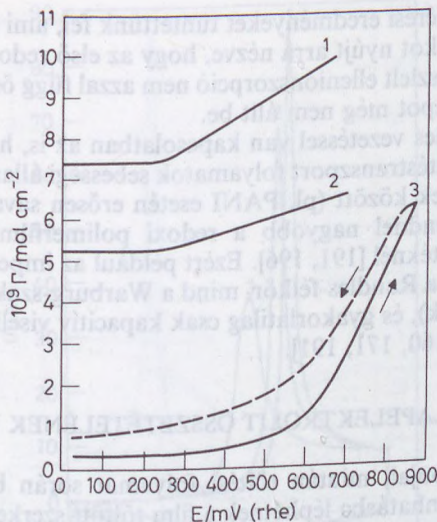
59. ábra. a) Poli(pirrol) film ciklikus voltammetriás görbéje. Oldat:  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2^{35}\text{SO}_4$ ,  $v=0,4 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Az a) ábrán bemutatott voltammogrammal egyidejűleg regisztrált ciklikus voltradiometriás görbe (szulfácionok szorpciójának változása a ciklus során)

szódó anionszorpciót észlelhetünk [194]. Ez összhangban van azzal a ténnyel, hogy fémes vezetést ezek a polimerek csak bizonyos, ún. félig oxidált állapotban mutatnak. Tehát redukált állapotban szigetelők, félig oxidált állapotban vezetők, teljesen oxidált állapotban (amikor egy szerkezeti egységre a polimer típusától függően legalább 1 töltés jutott az oxidáció során) szigetelők, vagy csak kis-mértékű vezetőképességgel rendelkeznek. Ez utóbbinak két oka lehet. Teljes szerkezeti átalakulás következik be, mint a PANI esetén, amikor semleges, kinoidális szerkezetű molekula képződik, a töltések elviteléről deprotonálódás gondoskodik. A másik esetben a polimerlánc ugyan pozitív töltéssel rendelkezik, de mivel minden szomszédos szerkezeti egységre legalább 1 töltés jut, a Coulomb-féle taszítás miatt válik gátolttá az elektronok, illetve lyukak áramlása. Továbbá az elektrokémiai vizsgálatok során ezek az anyagok elektrolitoldatba merülnek, ami szintén módosítja a vezetési tulajdonságokat, hiszen ilyenkor oldószer-molekulák és ionok — a potenciáltól és egyéb kísérleti paraméterektől függő mértékben — behatolhatnak a polimerfilmbe. Ez egyúttal azt is



60. ábra. Egyensúlyi anionszorpció potenciálfüggése poli(anilin) film esetén  $\Gamma - E$  (1) és  $\Delta\Gamma/\Delta E - E$  (2) görbék,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$





61. ábra. Egyensúlyi ionszorpció poli(pirrol) film esetén (1)  $C_{H_2^{35}SO_4} = 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ , (2)  $C_{H_2^{35}SO_4} = 10^{-4}$  mol  $dm^{-3} + 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$   $HClO_4$ , (3)  $C_{H_3^{36}Cl} = 2 \cdot 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$

jelenti, hogy a fémes viselkedés jellegzetességei csak abban a potenciáltartományban jelentkezhetnek, amelyben a fémes vezetést biztosító kémiai szerkezet a stabilis forma. Még itt is elképzelhető, hogy más folyamat, például az ellenionok diffúziója lesz a töltéstranszport sebességmeghatározó folyamata, tehát az áramerősség hőmérsékletfüggését is ez határozza meg, vagyis a hőmérséklettel az áramsűrűség az aktiválást igénylő folyamatnak megfelelően nő.

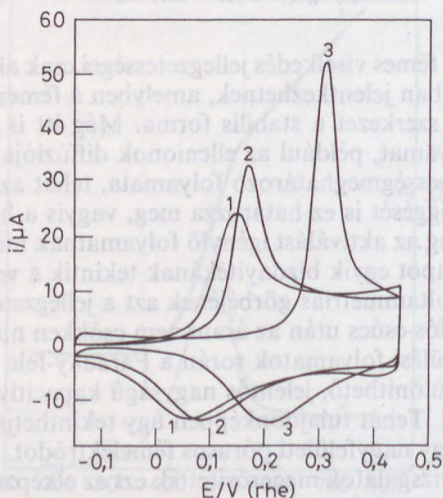
A fémes állapot egyik bizonyítékának tekintik a vezető polimer ciklikus voltammetriás görbéjének azt a jellegzetességét, hogy az első oxidációs csúcs után az áram nem csökken nullára, hanem a töltési és kisülési folyamatok során a Faraday-féle áram mellett ettől el nem különíthető, jelentős nagyságú kapacitív áram folyik [193, 238, 261]. Tehát tulajdonképpen úgy tekinthetjük a rendszert, mint egy nagyfelületi pórusos fémlelektrodát. A radioaktív nyomjelzéses vizsgálatok megerősítették ezt az elképzelést, ugyanis a redoxifolyamat végbemenetele után az anionszorpció nem ér el telítési értéket, hanem tovább nő. Ezt mutatjuk be a 60. és a 61. ábrán a PANI és PP elektródok esetén [193, 238]. A 60. és 61. ábrán

stacionárius mérési eredményeket tüntettünk fel, ami azért fontos, mert bizonyítékot nyújt arra nézve, hogy az első redoxilépés lejátszódása után észlelt ellenionszorpció nem azzal függ össze, hogy az egyensúlyi állapot még nem állt be.

Talán a fémes vezetéssel van kapcsolatban az is, hogy a töltéstranszfer és töltéstranszport folyamatok sebességi állandója kedvező körülmények között (pl. PANI esetén erősen savas közegben) 3-4 nagyságrenddel nagyobb a redoxi polimerfilmeknél észlelt legnagyobb értéknél [191, 196]. Ezért például az impedanciaspektrumban mind a Randles-félkör, mind a Warburg-szakasz hiányzik (nem mérhető), és gyakorlatilag csak kapacitív viselkedést észlelhetünk [122, 160, 171, 191].

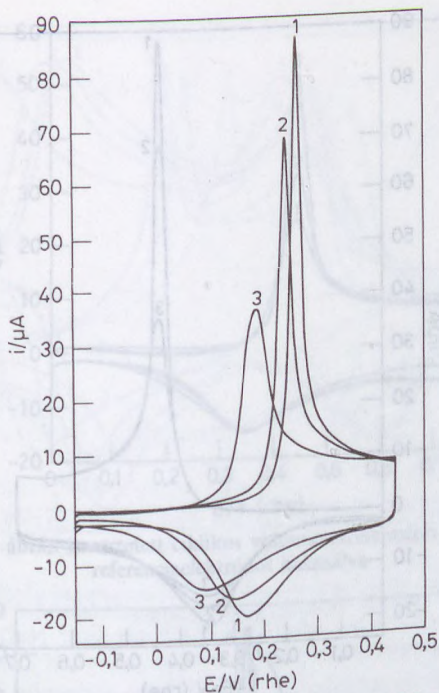
## 6.2. AZ ALAPELEKTROLIT ÖSSZETÉTELÉNEK HATÁSA

Az oldat ionjai, miután töltési folyamat során behatolnak a filmbe, kölcsönhatásba léphetnek a film töltött szerkezetével, vagy méretük által is befolyásolhatják azt. A radioaktív nyomjelzés módszerével kimutatható volt, hogy az anionok lazán kötődnek



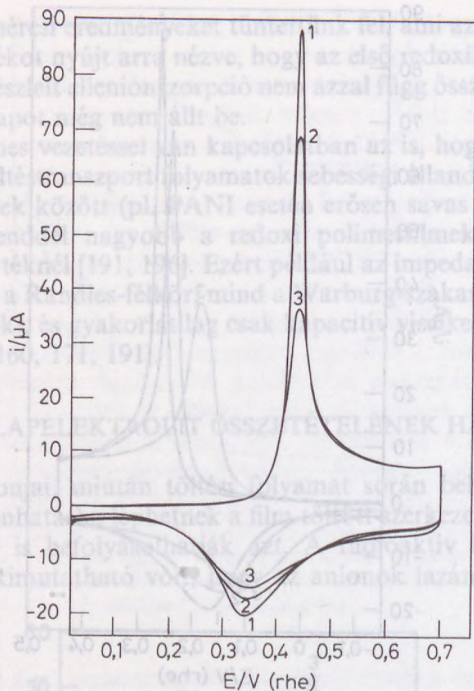
62. ábra. Pt/poli(anilin) elektród ciklikus voltammogramjai különböző koncentrációjú sósavoldatokban állandó ionerősség mellett: (1) 5 mol dm<sup>-3</sup> HCl; (2) 0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl + 4,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl és (3) 0,05 mol dm<sup>-3</sup> HCl + 4,95 mol dm<sup>-3</sup> NaCl,  $v = 6 \text{ mV s}^{-1}$





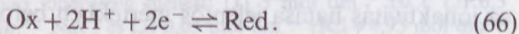
63. ábra. Pt/poli(anilin) elektród ciklikus voltammogramjai állandó sósavkoncentráció mellett különböző koncentrációjú LiCl-oldatokban: (1) 0,55; (2) 2,2 és (3) 8,75 mol dm<sup>-3</sup>,  $v=6$  mV s<sup>-1</sup>

csak a töltött filmhez, mivel inaktív ionokkal lecserélhetők [192—194]. Megfigyelhetők voltak azonban olyan effektusok is, amik specifikus kölcsönhatásokra utalnak. Így például a  $\text{SO}_4^{2-}$ - és  $\text{HSO}_4^-$ -ionok erősebben kötődnek a poli(pirrol)-molekulához, mint a  $\text{ClO}_4^-$ - vagy  $\text{Cl}^-$ -ionok, és a szulfátionok egy része a film redukációjakor sem távozik (vö. 61. ábra) [238]. A poli(anilin) film csak savas közegben elektroaktív kb. pH < 5 értékig, tehát a PANI filmeknél a protonálódásnak jelentős szerepe van, melynek oka eddig még nem teljesen tisztázott. Felhívjuk arra a figyelmet, hogy különböző közleményekben némileg eltérő pH-függést adnak meg [152, 162, 167, 195, 202]. Ennek oka az, hogy a csúcspotenciál mért függését a pH-tól vagy az ionkoncentrációtól a diffúziós potenciál és az ionaktivitás hatása jelentős mértékben befolyásolhatja [195, 202].

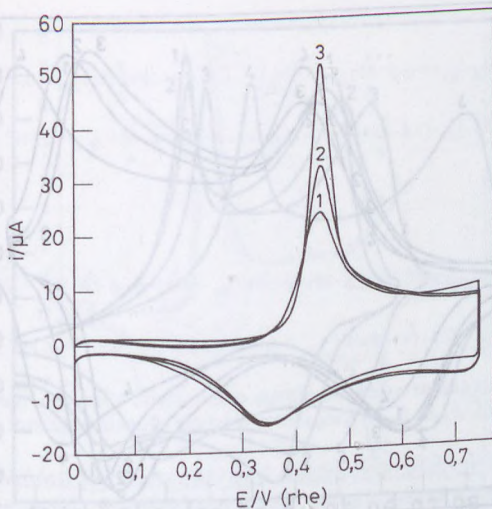


64. ábra. A 62. ábrán tárgyalt ciklikus voltammetriás kísérlet megismétlése rhe referenciaelektrodot használva

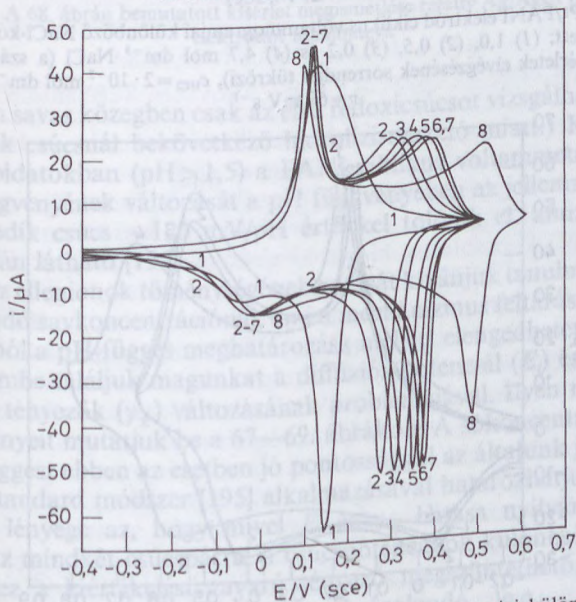
A 62. ábrán látható egy olyan kísérlet eredménye, amikor az ionerősség állandó volt, miközben a sósav koncentrációja változott. A 63. ábrán pedig állandó sósav-koncentráció mellett a LiCl koncentrációjának növelése által okozott hatást illusztráljuk. Mindkét esetben a csúspotenciálok jelentős mértékű eltolódását detektálhatjuk, ha a szokásos módon telített kalomelektród (ssce) szolgált összehasonlító elektródként. Ha azonban relatív hidrogén-elektróddal (rhe) szemben mérjük a potenciált, a különböző koncentrációknál mért csúspotenciál-értékek ugyanazok (64. és 65. ábra). Ez azt jelenti, hogy a vizsgált koncentráció- és pH-értékeknl a folyamatot az alábbi egyenlet írja le:



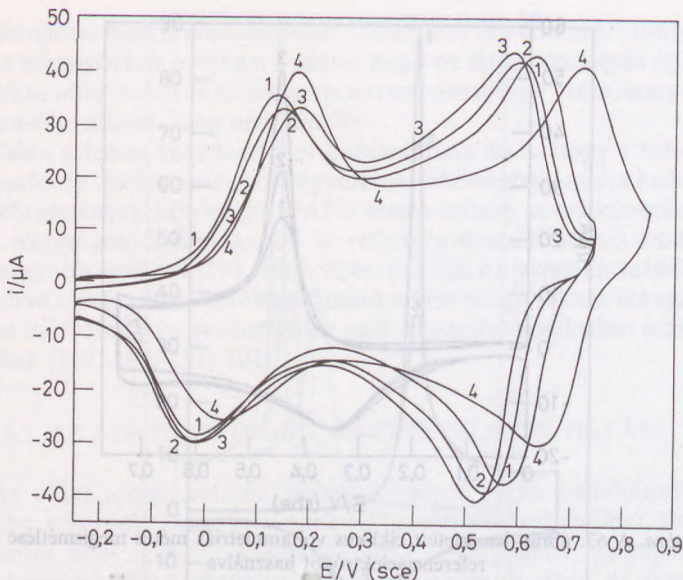




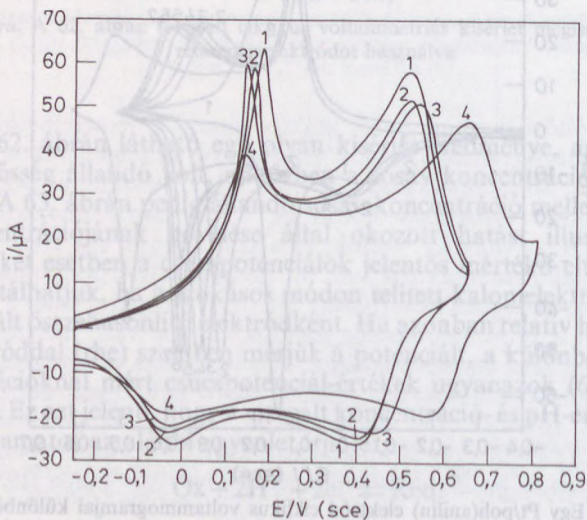
65. ábra. A 63. ábrán ismertetett ciklikus voltammetriás mérés megismétlése rhe referencielektrodot használva



66. ábra. Egy Pt/poli(anilin) elektród ciklikus voltammogramjai különböző pH-értékek mellett: (1) 4,65 (2) 3,4, (3) 3,1 (4) 2,95, (5) 2,75, (6) 2,58, (7) 2,48 és (8) 1,6. Oldatösszetétel: ecetsav, nátrium-acetát és sósav. Anionok összes koncentrációja:  $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\nu = 6 \text{ mV s}^{-1}$

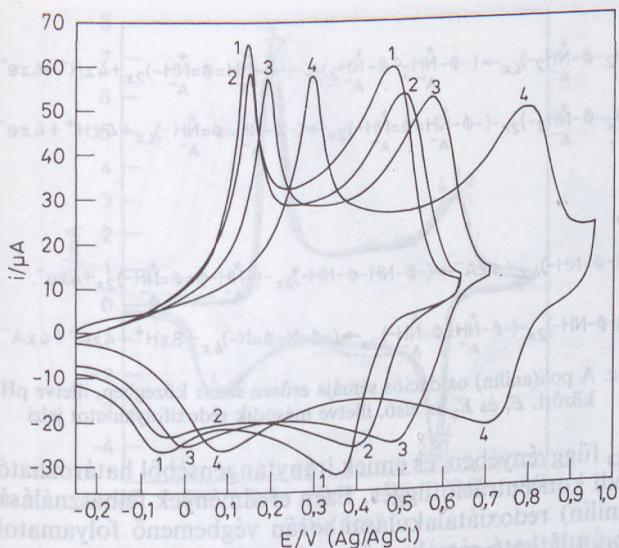


67. ábra. Pt/PANI elektród ciklikus voltammogramjai különböző NaCl-koncentrációk mellett: (1) 1,0, (2) 0,5, (3) 0,2 és (4) 4,7  $\text{mol dm}^{-3}$  NaCl (a számozás a kísérletek elvégzésének sorrendjét tükrözi),  $c_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$



68. ábra. Pt/PANI elektród ciklikus voltammogramjai különböző NaCl-koncentrációk mellett: (1) 0,22, (2) 0,55, (3) 0,94 és (4) 4,7  $\text{mol dm}^{-3}$  NaCl,  $c_{\text{HCl}} = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$



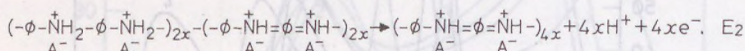
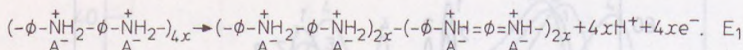


69. ábra. A 68. ábrán bemutatott kísérlet megismétlése relatív Ag/AgCl referencia-elektrodot alkalmazva

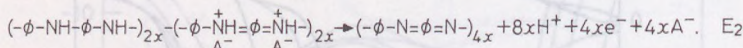
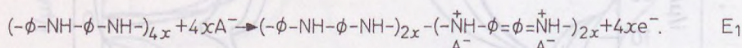
(Erősen savas közegben csak az első redoxicsúcsot vizsgálhatjuk, a második csúcson bekövetkező hidrolízisreakció miatt.) Kevésbé savas oldatokban ( $\text{pH} > 1,5$ ) a PANI ciklikus voltammetriás válaszfüggvényének változását a pH függvényében az jellemzi, hogy a második csúcs  $-120 \text{ mV/pH}$  értékkel tolódik el, amint az a 66. ábrán látható [195].

Ha az ellenionok töménységének hatását kívánjuk tanulmányozni állandó savkoncentrációnál, ami a mechanizmus feltárása szempontjából a pH-függés meghatározása mellett elengedhetetlen, újból szembe találjuk magunkat a diffúziós potenciál ( $E_j$ ) és az aktivitási tényezők ( $\gamma_{\pm}$ ) változásának problémájával. Ilyen mérések eredményeit mutatjuk be a 67—69. ábrákon. A sókoncentrációtól való függést ebben az esetben jó pontossággal az általunk javasolt első standard módszer [195] alkalmazásával határozhatjuk meg. Ennek lényege az, hogy mivel  $E_j$  és  $\gamma_{\pm}$  hatása nyilvánvalóan ugyanaz mindkét csúcspárra, a csúcspotenciálok különbségét képezve ez a kiértékelést zavaró tényező megszüntethető. Tehát  $\Delta E_{1/2} = 1/2 (E_{pa}^2 + E_{pc}^2 - E_{pa}^1 - E_{pc}^1)$  ábrázolandó  $\lg c_{\text{HCl}}$ , illetve

pH ≤ 0



pH 1-4



70. ábra. A poli(anilin) oxidációs sémája erősen savas közegben, illetve pH 1 és 4 között.  $E_1$  és  $E_2$  az első, illetve második redoxifolyamatot jelzi

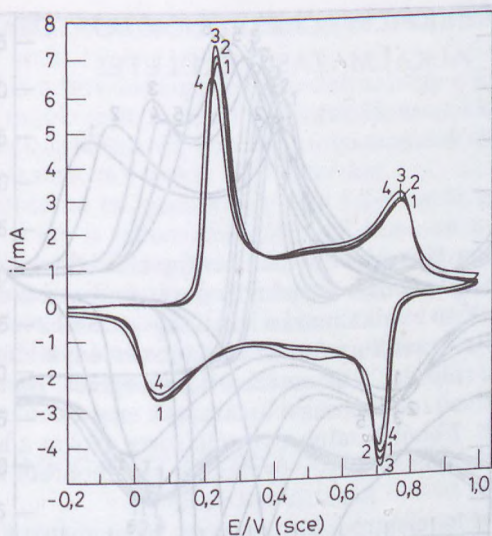
$\lg c_{\text{NaCl}}$  függvényében, és ennek iránytangenséből határozható meg a valódi koncentrációfüggés. Ezen eredmények felhasználásával a poli(anilin) redoxiátalakulásai során végbemenő folyamatokat a 70. ábrán látható sémában összesíthetjük.

### 6.3. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA

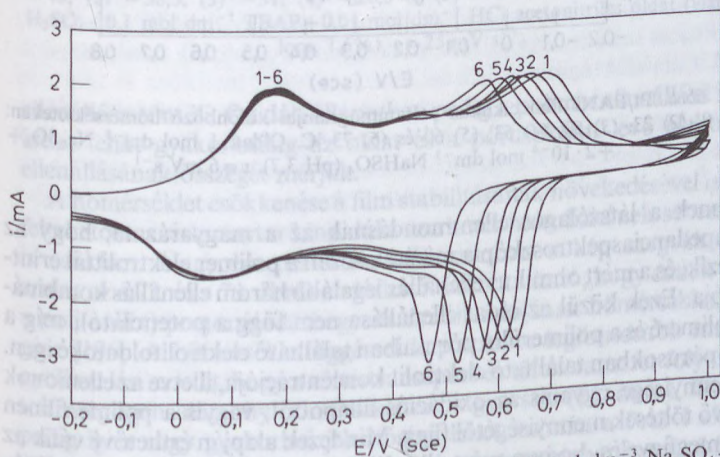
#### A TÖLTÉSTRANSZPORT FOLYAMATOK SEBESSÉGÉRE

A redoxipolimereknél észlelt jelentős változással szemben poli(anilin) esetében erősen savas közegben nem tapasztalunk számottevő hőmérsékletfüggést, amint ezt a 71. ábra illusztrálja. A csúcsáramok értéke igen kis mértékben növekszik, ami az ionok mozgásával lehet kapcsolatos, hiszen az elektronvezetésnél inkább vezetéscsökkenést várnánk. Egyúttal ez azt is jelenti, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a polimerfilm morfológiája sem változhat jelentős mértékben. Ugyanis a kisfrekvenciás kapacitás a hőmérséklet függvényében nem változik, míg az ohmikus ellenállás a hőmérséklet növekedésével csökken. Az ohmikus ellenállás csökkenésének mértéke pedig jó egyezést mutat az alapelektrolit fajlagos vezetésének a hőmérséklettel való változásával. Ez a hatás minden potenciálon megfigyelhető, ami arra utal, hogy mind a redukált, mind az oxidált film esetén a mérhető vezetés az elektrolitoldat vezetésével hozható kapcsolatba, noha a film oxidációjának kezdeti szakaszán az ellenállás csökkenése észlelhető. Ez a csökkenés azonban sokkal kisebb mértékű, mint amit a szilárd poli(anilin) mintákra mértek (lásd 62. oldalon).

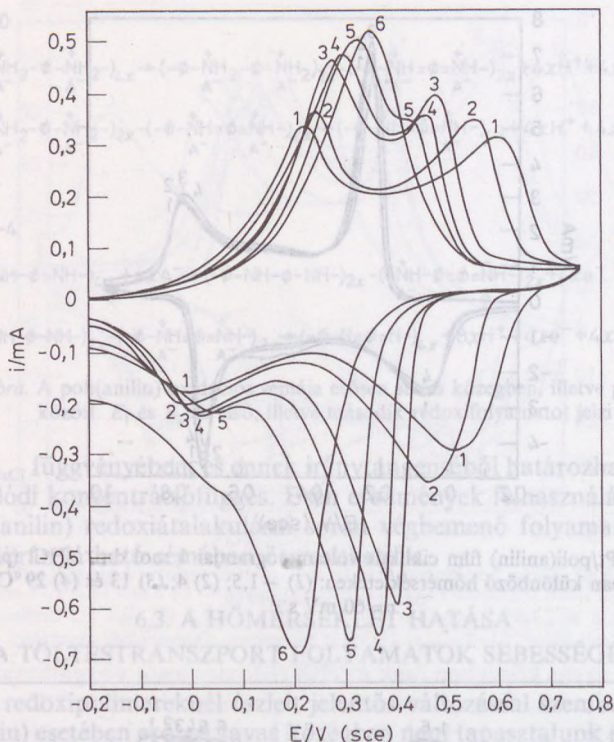




71. ábra. Pt/poli(anilin) film ciklikus voltammogramjai 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl (pH 0) oldatban különböző hőmérsékleteken: (1) -1,5; (2) 4; (3) 13 és (4) 29 °C,  $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$



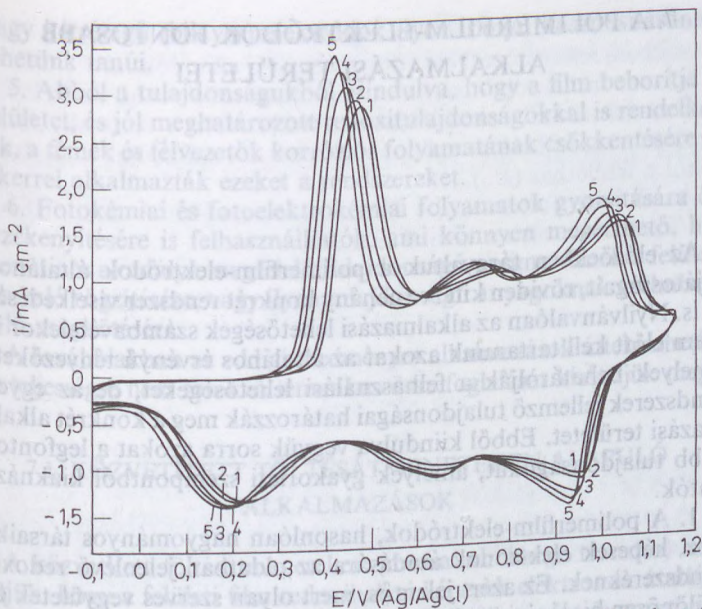
72. ábra. Pt/poli(anilin) film ciklikus voltammogramjai 0,9 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 mol dm<sup>-3</sup> NaHSO<sub>4</sub> (pH 2,65) oldatban, különböző hőmérsékleteken: (1) 19, (2) 29, (3) 36, (4) 46, (5) 58 és (6) 66 °C,  $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$



73. ábra. Pt/PANI film ciklikus voltammogramjai különböző hőmérsékleteken: (1) 0, (2) 23, (3) 50, (4) 53, (5) 60 és (6) 73 °C. Oldat: 1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 · 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> NaHSO<sub>4</sub> (pH 3,7),  $v=6$  mV s<sup>-1</sup>

Ennek a látszólagos ellentmondásnak az a magyarázata, hogy az impedanciaspektroszkópia mérések során a polimer elektrolittal érintkezik, és a mért ohmikus ellenállás legalább három ellenállás kombinációja. Ezek közül az oldat ellenállása nem függ a potenciától, míg a polimeré és a polimerfilm pórusaiban található elektrolitoldatoké igen. A pórusokban található elektrolit koncentrációja, illetve az ellenionok mennyisége ugyanis az oxidációs állapottól, vagyis a polimerfilmen levő töltések mennyiségétől függ. Mindezek alapján érthetővé válik az a megfigyelés, hogy a mért ellenállás az oxidáció során csak csekély mértékben változik. Ugyanis bár a polimer redukált állapotban szigetelő, tehát ellenállása igen nagy, de ezt az ellenállást az elektrolit





74. ábra. Pt/poli(anilin) film ciklikus voltammogramjai kis hőmérsékleteken: (1)  $-42$ , (2)  $-36,5$ , (3)  $-31$ , (4)  $-26,5$  és (5)  $-21$  °C. Oldat:  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAP +  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl acetonitriles oldat (víztartalom: 1,5%),  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$

ellenállása söntöli. Oxidált állapotban pedig a polimer ellenállása igen kicsi, tehát gyakorlatilag az oldat és a pórusokban levő elektrolit ellenállásának összegét mérjük.

A hőmérséklet csökkenése a film stabilitásának növekedésével is jár, feltehetően azért, mert a kinoidális szerkezet hidrolízisének sebessége is csökken. Nagyobb pH-értékeknél azonban a kép megváltozik, amint az a 72. és a 73. ábrákon látható. Kimutatható, hogy ennek oka a poli(anilin) protonálódási egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggése [196]. A hőmérsékletfüggéssel kapcsolatos legfontosabb megfigyelés talán az volt, hogy a töltéstranszport és töltéstranszfer folyamatok még igen alacsony hőmérsékleten is gyorsak (74. ábra). Ennek pedig igen nagy gyakorlati jelentősége lehet, miután a PANI alapú elektrooptikai kijelzők olyan hőmérséklet-tartományban is működtethetők, ahol a jelenleg elterjedten használt folyadékkristályok mozgása már befagy.

## 7. A POLIMERFILM-ELEKTRÓDOK FONTOSABB ALKALMAZÁSI TERÜLETEI

Az előzőekben tárgyaltuk a polimerfilm-elektrodok általános sajátosságait, röviden kitérve néhány konkrét rendszer viselkedésére is. Nyilvánvalóan az alkalmazási lehetőségek számbavételekor is szem előtt kell tartanunk azokat az általános érvényű tényezőket, amelyek behatárolják a felhasználási lehetőségeket, de az egyes rendszerek jellemző tulajdonságai határozzák meg a konkrét alkalmazási területet. Ebből kiindulva vegyük sorra azokat a legfontosabb tulajdonságokat, amelyek gyakorlati szempontból kiaknázhatók.

1. A polimerfilm-elektrodok, hasonlóan hagyományos társaikhoz, képesek elektronok átadására az oldatban jelenlévő redoxi-rendszereknek. Ez azért jelentős, mert olyan szerves vegyületek és különösen biológiai eredetű nagymolekulák elektrokémiai átalakítása is lehetségessé válik, amelyek fémfelületen erősen kemisorbeálódnak. Az alkalmasan megválasztott felületi polimerfilm elektrokatalitikus tulajdonsággal is rendelkezhet. Ugyancsak találunk példát királis elektroszintézisre is.

2. Különböző ionok, gyakorta szelektív módon, kötődnek a film töltött helyeihez. Ez a potenciállal szabályozható, illetve az ionok koncentrációja meghatározza az elektrod potenciálját. Következésképpen e rendszerek felhasználhatók egyes ionos anyagok dúsítására, valamint ionszelektív vagy ionérzékeny elektrodként. Ide sorolhatók azok a törekvések is, amelyek gyógyhatású anyagok ellenőrzött adagolását célozzák. E kutatások az elektrodok azon tulajdonságát használják fel, hogy az oxidációs állapotuktól függően kötnek meg ionos vegyületeket, amelyek semleges állapotához vezető potenciálimpulzus hatására távoznak a filmfázisból.

3. Sok rendszernél tapasztalható, hogy a redoxiátalakulás során változik a színük. Ez lehetőséget nyújt elektrooptikai kijelzőkben való hasznosításukhoz.

4. A felületi film ellenállása és kapacitása is változtatható, így áramköri egységként is szóba jöhetnek. Különösen a szendvics



vagy kétrétegű (bilayer) elektródok ilyen irányú hasznosításának lehetünk tanúi.

5. Abból a tulajdonságukból kiindulva, hogy a film beborítja a felületet, és jól meghatározott redoxitulajdonságokkal is rendelkezik, a fémek és félvezetők korróziós folyamatának csökkentésére is sikerrel alkalmazták ezeket a rendszereket.

6. Fotokémiai és fotoelektrokémiai folyamatok gyorsítására és érzékenyítésére is felhasználhatók, ami könnyen megérthető, hiszen nincs akadálya megfelelő tulajdonságú polimereknek a felületén való rögzítésére, vagy ilyen tulajdonságú anyagoknak a filmben való megkötésére.

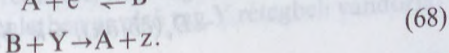
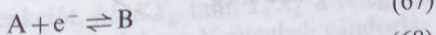
A továbbiakban az eddigi eredményes alkalmazások áttekinthető, de teljességre nem törekvő tematikus összefoglalását kíséreljük meg.

## 7.1. KÖZVETÍTETT TÖLTÉSÁTMENETEKEN ALAPULÓ ALKALMAZÁSOK

A közvetített töltésátmeneteken (mediated charge transfer) azt értjük, hogy a felületi film redoxihelyei képesek elektronok átadására az oldatbeli redukálható specieszek felé, illetve értelemszerűen elektronok felvételére az oldott redoxirendszert alkotó másik komponenstől [274—279, 367, 368, 405, 406]. Ha a redoxi-polimerfilm alkalmazása a folyamatok felgyorsításával is jár, tehát az aktiválási energiát is csökkenti, elektrokatalízisről beszélünk [407, 408]. A polimerfilmek esetén azzal a sajátos lehetőséggel is számolnunk kell, hogy a redoxiátalakulás nem a film felületén, hanem a film belsejében történik, illetve mind a felületen, mind a film belsejében végbemegy. Speciális határeset az, ha a közvetett reakció nagymértékben gátolt, és a redoxireakció a fémusztrát felületén történik. Ebben az esetben a film jelenléte azonban befolyásolja a viszonyokat azáltal, hogy a reaktánsoknak el kell jutni a fémfelülethez, illetve a film membránként viselkedik, és az oldatnak csak bizonyos összetevőit engedi át.

Ezért először ezt a problémakört tekintjük át.

Ha a film belsejében a módosított elektród redoxipárja (A/B), és B képes az oldatban levő speciesz (Y) redukálására, az alábbi reakcióséma írható fel:



A (68) reakció lejátszódhat a réteg/oldat határfelületén vagy a réteg belsejében, feltehetően különböző sebességi állandókkal ( $k$ , ill.  $k''$ ).

Három transzportfolyamatot kell figyelembe venni, az elektródnak az elektródtól a réteg/oldat határfelület felé, Y részecske ellenkező irányú diffúzióját a filmben ( $D_y$ ) és Y diffúzióját a tömbfázistól a felülethez ( $K_D$ ).

Az első két folyamatra a Fick-törvény megfelelő alakja írható fel, figyelembe véve a kémiai reakciót:

$$D_e \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - kby = 0 \quad (69)$$

$$D_y \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - kby = 0, \quad (70)$$

ahol  $b$  és  $y$  a megfelelő koncentrációt jelenti.

A harmadik folyamatra forgó korong esetén a Levich-féle összefüggés érvényes [409]:

$$K_D' = 1,55 D^{2/3} v^{-1/6} w^{1/2}, \quad (71)$$

ahol  $v$  a kinematikai viszkozitás,  $D$  az Y diffúziós együtthatója az oldatban,  $w$  a forgási sebesség.

A (69) és (70) egyenlet 4 határfeltételt figyelembe véve megoldható.

E határfeltételek a következők:

1. B koncentrációja ( $b_0$ ) az elektród felületén ( $x=0$ ) az elektródpotenciál értéke által meghatározott, ami magában foglalja azt az állítást is, hogy az elektród és a módosító réteg határfelületén az elektronátlépés nem sebességmeghatározó.

2. Y molekulák azon hányada, amely eléri az elektród felületét, adott potenciálon nem reagál, vagyis  $(\partial y / \partial x)_0 = 0$ . Nagyobb potenciálon egy második, nem katalitikus hullám is megjelenhet [275].

3. Az Y-ra a réteg és az oldattal határos felület között  $K = y_L / y_S$  megoszlási hányados írható fel, ahol  $y_L$  és  $y_S$  Y koncentrációja a rétegben, illetve a felületén.

4. Az elektronok fluxusa a réteg/oldat határfelületén az alábbi alakban adható meg:

$$-D_e (\partial b / \partial x)_L = k'' b_L y_S. \quad (72)$$



Ezek alapján megtalálható az az összefüggés, amely megadja az áramot ( $i$ ), mivel ez arányos az elektronok fluxusával ( $j_0$ ) az elektródnál:

$$i/AF = j_0 = -D_e(\partial b/\partial x)_0. \quad (73)$$

Bevezetve egy elektrokémiai állandót ( $k'_{ME}$ ) a módosított elektródra, ahol

$$k'_{ME} = j_0/y_S \quad (74)$$

a kinetikai összefüggések ennek segítségével egyszerű formában leírhatók.  $k'_{ME}$  ugyanúgy használható, mint a szokásos elektrokémiai sebességi állandó, így koncentrációs polarizációkra:

$$j_0 = \frac{K'_D k_{ME} y_\infty}{k_{ME} + K'_D}, \quad (75)$$

ahol  $y_\infty$  az Y oldatbeli koncentrációja.

A  $k'_{ME}$  a KOUTECKY—LEVICH [410] ábrázolásban a tengelymetszetből meghatározható [90, 105, 413, 414].

Integrálva (69) és (70) egyenleteket két határesetre, az alábbi összefüggésekhez jutunk:

$$\text{Ha} \quad D_e b_0 \gg D_y K y_S \quad (76)$$

$$\frac{1}{k'_{ME}} = \frac{Y_S L}{D_e b_0} + \frac{1}{k'' b_0 + k b_0 K X_L \tanh(L/X_L)}, \quad (77)$$

illetve

$$D_e b_0 \ll D_y K y_S \quad (78)$$

$$\frac{1}{k'_{ME}} = \frac{L}{K D_y} + \frac{k'' \tanh(L/X_0) + k K X_0}{k K X_0 b_0 [k'' + k K X_0 \tanh(L/X_0)]}, \quad (79)$$

$$X_L = (D_y / k b_L)^{1/2} \quad (80)$$

ahol  $X_L$  az átlagos távolság, amit Y megtesz az  $L$  vastagságú rétegben, mielőtt reagálna B-vel.

$$X_0 = (D_e / k y_0)^{1/2} \quad (81)$$

amely az elektron vagy B átlagos úthossza az elektródtól Y-nál való reakciójáig.

A (77) egyenlet első tagja az elektron rétegbeli vándorlását adja meg, míg  $K'' b_0$  a felületi reakciót,  $k b_0 K X_L \tanh L/X_L$  a rétegbeli reakciót írja le. A (79) egyenletben az első tag Y rétegbeli vándorlá-

sára vonatkozik, míg  $kk''KX_0b_0$  a felületi reakció,  $kKX_0 \tanh(L/X_0)$  a rétegreakció kinetikáját foglalja magában. Ha (76) érvényes, az elektronok könnyebben hatolnak át a rétegen, mint Y. Ilyenkor a reakció az elektrolit határfelületéhez közel játszódik le. Amennyiben a (78) feltétel áll fenn a redoxireakció mélyen a rétegben játszódik le.

A (77) egyenlet jobb oldali tagjában láthatjuk a versengést a felületi ( $k''$ ) és a rétegreakció között, de a fluxust az elektrontranszport ( $D_e b_0/L$ ) határozza meg.  $L$  és  $X_L$  aránya határozza meg, hol történik a reakció a rétegben.

A (79) összefüggésben, ha  $L \gg X_0$  a kinetikát leíró tag  $kKX_0b_0$ -ra egyszerűsödik, és a reakció a fémhez közel történik.  $L/X_0 < 1$  esetén a  $kKX_0/k''$  aránytól függően a reakció a rétegben megy végbe, ha  $L/X_0 \simeq 1$ , illetve a felületen, ha  $L/X_0 \ll 1$ . ALBERY és HILLMAN [3, 368], akik levezetését követtük, diagramban adják meg a különböző szélső, illetve átmeneti eseteket. Ennek alapján az optimális rétegvastagság kiszámítható, ha ismerjük a fenti paramétereket.  $L$ -nek elég nagynak kell lenni, hogy a reakció céljára rendelkezésre álló térfogat nagy legyen, de a film nem lehet túl vastag, mert akkor a transzportfolyamatok gátolják a katalitikus reakciót. Mások [275, 411] is arra a következtetésre jutottak, hogy a  $K_{ME} = f(L)$  függvénynek maximuma van, és ez kísérletileg is igazolható [412].

A forgó korongelektródra (71) és (75) összefüggés felhasználásával a következő egyenlet adható meg, amelyből  $k'_{ME}$  meghatározható:

$$\frac{Y_\infty}{j_0} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{k'_{ME}} = \frac{nFAy_\infty}{i} = \frac{(LEV)^{-1}}{w^{1/2}} + \frac{1}{k'_{ME}}, \quad (82)$$

ahol  $LEV = 1,55 D^{2/3} v^{-1/6}$ . Attól függően, hogy a reakció hol történik és mi a sebességmeghatározó folyamat, nyolc fő esetet különböztetünk meg. Ezekre adunk néhány példát az alábbiakban. Ha az elektron diffúziója a sebességmeghatározó, az áram független az elektród forgási sebességétől, a reakció sebességi állandója nem függ  $y_s$ -től. Amennyiben az elektron és Y diffúziója a sebességmeghatározó,  $X_0$  vagy  $X_L$  kisebb, mint  $L$ , valahol a réteg közepén alakul ki egy reakciózóna, ekkor

$$\frac{1}{k'_{ME}} = \frac{L}{D_y K + D_e b_0 / y_s}, \quad (83)$$



és így

$$\frac{y_\infty}{j} = \frac{(LEV)^{-1}}{w^{1/2} \left[ 1 + \frac{D_e b_0}{k D_y y} \right]} + \frac{L}{k D_y + D_e b_0 / Y_s} \quad (84)$$

Ha a reakció a réteg és a fém határfelületének közelében játszódik le,  $Y$  diffúziója gyorsabb, mint az elektronoké, és kinetikailag is gátolt, az alábbi egyenlet érvényes:

$$\left( \frac{y_\infty}{j} \right)^2 = \frac{y_\infty}{k_{DJ}} + \left( \frac{1}{k''_{ME}} \right)^2, \quad (85)$$

ahol  $k''_{ME} = K b_0 (D_e k / y_\infty)^{1/2}$ . Ebben az esetben  $i^{-2}$  lineáris függvénye  $i^{-2} w^{-1/2}$ -nek.

A fentiek alapján tehát értelmezhetők a forgó korongelektróddal végzett vizsgálatok eredményei, és ezáltal képet alkothatunk egy adott folyamat végbemenetelének módjáról. Ez pedig azért fontos, mert, mint korábban is láttuk, a töltéstranszport folyamatok sebessége a kísérleti körülmények változtatásával befolyásolható, így módunk van a viszonyok számunkra kedvező kialakítására.

Az alábbiakban néhány reprezentatív példával illusztráljuk a polimerfilm-elektrodok alkalmazását az elektrokatalízis, a szerves elektroszintézis, biológiai molekulák redoxiátalakítása területén.

### 7.1.1. Elektrokatalízis

Az eddig vizsgált reakciók közül talán az  $O_2$  redukciója a legfontosabb, mivel a nagy ipari jelentőségű tüzelőanyag-elemek megvalósításában játszik szerepet. Ebből a célból polimerhez kötött fém-ftalocianin [415—417] és fém-porfirin [418—424] rendszereket használtak, több esetben igen jó eredménnyel. A fémkomponens változtatásával bizonyos mértékig szabályozható a redukció, például vas esetében inkább a négyelektronos folyamat, míg kobalt használatakor a kételektronos,  $H_2O_2$ -t eredményező redukció játszódik le. Megjegyzendő, hogy e vizsgálatok többségében a szénbázisú (grafit, üvegszén) elektrodok jól beváltak, amelyek olcsósága fontos az ipari alkalmazás gazdaságossága szempontjából. Meg kell még említeni azt, hogy néhány más rendszer felhasználásával is, így viologén [425], antrakinnon [426], naftokinnon [427, 428]

aktív komponensnek beépítésével is biztató eredményeket értek el. Érdekes az a tapasztalat is, hogy a poli(pirrol) [229, 429, 430] bevonat platinán már önmagában túlfeszültség-csökkenést okoz. Katalitikus redukciót észleltek poli(anilin) [431], poli(karbazol) [432], poli(*o*-fenilén-diamin) és poli(*o*-amino-fenol) filmekben is [433]. Ujabban polianionokat tartalmazó filmeket [434] és heminnel módosított szénelektródot [435] próbáltak ki eredményesen.

A másik iparilag fontos folyamat a szén-dioxid redukciója, amelynél igen jó eredményeket értek el szénelektródok kobalt-ftalocianinnal való módosításával [436],  $\text{Co}^{2+}$  tartalmú vinil-terpiridin polimer [437], illetve  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{vinil-bipiridil}) \text{Cl}]$  polimer alkalmazásával [438]. Poli(anilin) bevonatok bórral szennyezett szilíciumon szintén hatásosnak bizonyultak a  $\text{CO}_2$  hangyasavat és formaldehideket eredményező redukciójának kivitelezésére [183].

A CO, a hangyasav és a formaldehid redukciójára a Co(I)-4,4', 4'',4'''-tetrakarboxil-ftalocianin filmeket találták alkalmasnak [439]. A poli(pirrol) filmmel bevont aranyelektród esetén azt tapasztalták, hogy a hidrokinon redukciójánál az anódos, illetve a katódos csúcspotenciálok különbsége 60 mV, míg aranyelektródon  $\Delta E = 200$  mV, tehát a folyamat lejátszódása PP bevonat esetén energetikailag kedvezőbb [229]. Hasonló eredménnyel járt a PP-benzolszulfonát alkalmazása is [440]. Nafion membránban rögzített  $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bipiridil})_3^+$  [441], illetve a PVF [70] hatásosan katalizálja az aszkorbinsav redukcióját. Alkil-dibromidok redukciójának elősegítésére a viologénnel szubsztituált pirrolból előállított polimer találtak alkalmasnak [96]. A kloridion oxidációját *p*-Cl-szulfonált poli(sztirol) ioncserélőben rögzített ruténium-oxo-bipiridil komplex felhasználásával valósították meg [442]. Poli(anilin) filmekben a salétomsav [443], míg Fe-ftalocianinnal módosított gázdifúziós elektródon a nitrogén ammóniát eredményező elektrokatalitikus redukcióját [444] figyelték meg.

### 7.1.2. Szerves vegyületek elektroszintézise és biológiai aktív molekulák elektrokémiai átalakítása

Bár az irodalomban általában éles határvonalat húznak az elektrokatalízis és a szerves elektroszintézis között, ez nem teljesen indokolt [407]. Mi ugyan megtartjuk ezt a tárgyalásmódot, de szem



előtt kell tartanunk azt, hogy akkor is gyakorta elektrokatalitikus folyamatról beszélhetünk, ha egy adott vegyület jól definiált elektrokémiai átalakítása és nem pusztán a szerves vegyület „elektrokémiai elégetése” a cél.

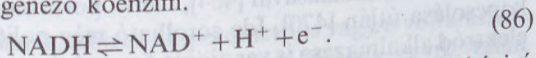
A szerves vegyületek elektroszintézise témakörében elért eredményeket szintén néhány kiválasztott példával kívánjuk illusztrálni.

A szerves vegyületek elektrokémiai átalakításakor már régen megfigyelték, hogyha az elektrolit tartalmaz valamilyen királis komponenst, amely hajlamos adszorbeálódni a fém felületén, ezen a módosított felületen aszimmetrikus elektrokémiai szintézis megy végbe [445]. Mivel nincs akadálya annak, hogy ilyen vegyületet beépítsünk egy felületi polimerfilmbe, vagy eleve optikailag aktív polimert használjunk a felület módosítására, kézenfekvő volt ilyen módosított elektródok kifejlesztése [356]. Ez ideig főleg a poli(L-valin) alkalmazása mondható sikeresnek [446, 447], de jól használhatónak bizonyultak különböző polipeptidek és poli(pirrol) felhasználásával készült kétrétegű filmek is [446].

A szintézisek hatásfoka igen változó volt (1—93%), és problémák voltak az elektród aktivitásának csökkenésével is [448]. Nem egész világos az sem, hogy a többrétegű filmek használata ez esetben miért előnyösebb, mivel a film királis része nem elektroaktív, és az elektrokémiai átalakulás nagy valószínűséggel nem közvetített reakció, hanem közvetlen elektronátmenet útján valósul meg.

Élettani fontosságú vegyületek, mint például proteinek és enzimek általában nem reagáltathatók megfelelő módon szokásos fém-elektrodon. Alkalmasan választott film meggátolja e vegyületek erős adszorpcióját, és elősegíti az elektronszere közvetítését.

Az egyik fontos rendszer, amelyre sikerült módosított elektródot készíteni [86, 87, 412, 449—455], a nikotinsavamid-adenin-dinukleotid dehidrogénező koenzim.



Különböző ortokinon [86, 87, 412, 449, 451—454] és fenazin bázisú [455], illetve pirén oldalláncot tartalmazó katechin [456] és feniléndiamin [450] módosított elektródok alkalmasnak bizonyultak a reakciók közvetítésére, lehetőséget adva egyrészt biológiai érzéklők létrehozására, másrészt biológiai körfolyamatok szintetikus célra való felhasználására.

Aranyelektrodot 4,4'-bipiridillel módosítva sikerült a gyors, reverzibilis elektronátmenetet biztosítani citokróm C esetén [457].

Ugyanezt a folyamatot segítették aminosav [458], illetve viologén és ferrocén alapú polimer filmek is [459, 460].

Végezetül megemlíjtük azokat a törekvéseket, amelyek célja a szintézisek szelektivitásának fokozása volt. Erre a célra például a ciklodextrin bevonatok alkalmazása bizonyult igen gyümölcsözőnek [461, 462]. Bár a polimerfilm-elektrodok szerves elektrokémiai felhasználását még nem lehet széles körűnek nevezni, egyre inkább tanúi lehetünk annak, hogy ezek az elektrodok mind a szerves elektrokémia [4, 463], mind az elektrokatalízis [407] területén egyre nagyobb tért hódítanak.

### 7.1.3. Fotoelektrodok

A napsugárzás energiájának elektromos árammá való átalakítása a világ növekvő energiaszükséglete és a hagyományos készletek kimerülése miatt a kutatók érdeklődésének homlokterébe került. A hagyományos fotoelektrodok, mint pl.  $\text{TiO}_2$  vagy  $\text{SnO}_2$  kevésbé érzékenyek a látható sugárzásra, az ultraibolya sugárzásnak viszont csak kis része hatol át a Föld légkörén. Ha színes vegyületeket oldunk fel, és ebbe merítjük az elektrodot, ezek képesek az elektrod érzékenyítésére azokon a hullámhosszokon, ahol abszorbeálódnak. Ezt a jelenséget kézenfekvően fel lehet használni úgy, hogy színezéket vagy alkalmas polimert az elektrod felületén rögzítünk, és az elektrodot színezékmentes oldatba merítve, az továbbra is érzékeny lesz bizonyos adott hullámhosszokra [94, 96, 351, 464—484].

Ilyen módosított elektrodot állítottak elő pl. Rhodamin B-t kötve  $\text{SnO}_2$  elektrod felületéhez [351, 465, 469], eritrozín/ $\text{SnO}_2$  rendszer felhasználásával [464], illetve porfirinnek platinához való kapcsolása útján [470]. Ide sorolható még poli(pirrol) módosított elektrod alkalmazása is vas-tionin fotogalván-cellákban [483]. Poli(anilin) filmmel bevont szilíciumelektrodot használva, a  $\text{CO}_2$  fotoelektromos redukcióját vizsgálták [183]. Fotoáramot észleltek poli(anilin) [481—483] és poli(pirrol) filmeknél [480] bengálvörös [475] és Ru(bipiridil) [94, 471, 473, 485] poli(vinil-piridin), valamint tionin-akrilamid [478, 479] filmekbe való bevitelekor. Meg kell jegyeznünk, hogy általában a fotoáram igen kicsi volt [94, 471, 473, 477, 479], de nincs elvi akadály annak, hogy a jövőben nagyobb teljesítményű rendszereket lehessen kifejleszteni.



## 7.2. ANALITIKAI ALKALMAZÁSOK

A legdinamikusabb fejlődés talán az analitikai alkalmazások területén tapasztalható [1, 3, 14, 15]. Ez abból következik, hogy ezek az elektródok teljesítik azokat a követelményeket, amelyeket az elektroanalízisben használatos érzékelőkkel szemben megfogalmazódnak, vagyis stabilis és reprodukálható módon változik a potenciáljuk, illetve az áramjel az oldott speciesz anyagi minősége és koncentrációja függvényében.

### *7.2.1. Ionszelektív és ionérzékeny elektródok, voltammetriás és amperometriás detektorok*

A PTCNQ, a PVF és a PANI elektródok példáján már az előzőekben tárgyaltuk azokat az elveket, amelyek alapját képezik ezeknek az alkalmazásoknak. A PTCNQ [31, 32, 41] és a PANI [152, 162, 167, 195, 202] elektródokon kívül pH mérésére javasolták még a poli (1,2-diamino-difenil) [486, 487], a poli (4,4'-diamino-difenil) [488] elektródokat is. Klorid- [489] és perklorát-ionok [490] meghatározására a poli(pirrol) elektródot találták alkalmasnak. A poli(akrilsav) réteg  $K^+$ -érzékeny elektródnak bizonyult [491].

Megemlíthetünk még olyan biológiai jellegű analitikai alkalmazásokat is, mint például albumin, illetve immunoglobulin (IgG) szenzor előállítása poli(pirrol) filmbe kötött antitestek (anti-MSA, anti-IgG) révén [492, 493]. Hasonló elven működő érzékelőket fejlesztettek ki más biológiai fontos anyagokra is, enzimeket rögzítve különböző polimerfilmekben. Ilyen például a glükóz meghatározására használt poli(pirrol) rétegben immobilizált glükóz-oxidáz [494, 495].

Általában azonban inkább az amperometriás vagy a voltammetriás detektorként való alkalmazás terjedt el. Ennek egyik, talán legfontosabb oka abban rejlik, hogy állandó elektromotoros erőt csak aránylag vastag filmekre ( $\Gamma > 10^{-7}$  mol  $cm^{-2}$ ), és nagy becslő impedanciájú voltmérőt használva lehet mérni. Ez érthető, mivel a felületen levő összes anyagmennyiség rendkívül kicsi, így már igen kis töltésmennyiség áthaladása is jelentősen megváltoztatja az oxidált és redukált csoportok arányát.

Voltammetriás pH szenzorként ajánlották a fent tárgyalt pH-érzékeny elektródokon kívül a különböző ioncserélő membránok-

ban, főleg Nafion-membránokban rögzített redoxirendszereket is [496]. Voltammetriás érzékelőket fejlesztettek ki különböző fémionok, így réz- [497, 498], ezüst- [499], higany- [500] és bikromátionok [501], illetve metil-viologén [502] meghatározására. Általában a nyomnyi mennyiségű ionoknak a filmben való feldúsítása után az anódos stripping voltammetriás módszert használták. Az ionok megkötésére poli(pirrol) [489, 490], poli(vinil-piridin) [500, 501], PTCNQ [499] vagy más ioncserélő alapú filmeket [502, 503] használtak, és esetenként a kérdéses ionok szelektív megkötését a filmben rögzített ligandumok által tették hatásosabbá [504]. E módszer sikeresnek bizonyult Nafion-filmben dúsított ideg ingerület-átvivők (dopamin, norepinefrin és 5-hidroxitriptamin) analitikai meghatározására is [505].

Az amperometriás érzékelőknek számos változatával találkozhatunk [14, 15, 494, 506—518]. Az amperometriás felhasználásnál fontos szerepet játszik a részecskék membránbeli transzportját befolyásoló méret, polaritás vagy töltésfüggő gátlás. A részletes mechanizmusokkal itt sem tudunk foglalkozni, csak a teljesség igénye nélkül felsoroljuk azokat az anyagokat, amelyek amperometriás meghatározására már alkalmazták a polimerfilm-elektrodokat: glükóz [494, 495, 510—512, 516, 517], antigén (humán szérum albumin, HSA)-antitest (anti-HSA) [492, 515], inzulin [514], dopamin [518], aszkorbinsav [518], acetyl-kolin és kolin [513], catechin [507, 509], valamint hidrazin [435].

Említést érdemelnek azok a különleges törekvések is, amikor nemcsak enzimeket, hanem sejteket rögzítettek az elektródon és használtak amperometriás detektorként dopamin, hidrogén-peroxid [520], oxalát [521] és fenolok [522] meghatározására. A módosított elektrodokat áramlásos analízis esetén és kromatográfiás érzékelőként is kipróbálták [14, 523]. Szélesebb értelemben az analitikai alkalmazások körébe tartoznak azok a törekvések is, amelyek e rendszerek felhasználását javasolják gázszenzorokként [524] vagy nedvességmérő eszközökben [525].

Korábban tárgyaltuk, hogy mód van különböző vegyületek, főleg ionok filmben való feldúsítására az oldatból való extrakció útján. Ennek fordított folyamata — bár nem kifejezetten analitikai indíttatású — de igen jelentős alkalmazásra nyújt lehetőséget. Ugyanis a potenciál — esetleg a pH — változtatása révén, amikor is a film részlegesen vagy teljesen elveszti töltését, a feldúsított anyag szabályozott adagolására van lehetőség.



Bár bizonyos jelentősége van különböző ionok, így például hexaciano-ferrát ( $4-$ )-, TCNQ $^-$ -, szalicilát-, glutamátionok [526] ilyen módon való fokozatos adagolásának is, ami igen fontosnak tekinthető a jövőbeni alkalmazás szempontjából, az a gyógyhatású vegyületek adagolásának egyszerű szabályozási lehetősége [527]. Itt megemlítjük azokat a kísérleteket, amelyeket poli(*N*-metil-pirrol)/poli(sztírol-szulfonát) elektród felhasználásával folytattak protonált dopamin idegingerület-átvivő, dimetil-dopamin procain (helyi érzéstelenítő) és 1-benzil-nikotin-amid-klorid potenciálfüggő adagolásával kapcsolatban [528]. Más élettani fontosságú vegyületek például inzulin [529] membránból való szabályozott adagolására is történt kísérlet.

### 7.3. ELEKTROMOS-OPTIKAI KIJELZŐK ÉS ELEKTRONIKAI ALKALMAZÁSOK

Sok polimerfilm-elektrod elektrokémiai átalakulását színváltozás [530] kíséri. Ez, a körülmények megfelelő megválasztása esetén, gyors (válaszidő: 10—100  $\mu$ s) és reverzibilis. A polimerfilm-elektrodok elektrooptikai kijelzőkként való alkalmazására valószínűleg már a közeli jövőben sor kerül. E rendszerek teljesítményigénye (0,2—1 mWcm $^{-2}$ ) megegyezik más típusú elektrooptikai kijelzőkével, de előnyük például a folyadékkristályos kijelzőkkel szemben az, hogy egyenfeszültséggel működtethetők, így a mikroelektronikában használt, egyenfeszültséget kibocsátó integrált áramkörökhöz közvetlenül csatlakoztathatók, és általában hőmérsékleti stabilitásuk is kedvezőbb. Kimutatható volt az is, hogy a vezető polimerfilmek működése még olyan kis hőmérsékleteken is, amelyeknél a hagyományos kijelzők már felmondják a szolgálatot, megfelelően gyors [196]. Relatív olcsóságuk miatt, valamint azért, mert felhasználásukkal minden alapszín előállítható, a poli(anilin)- és más poli(amin)-származékok [145, 147, 158, 187] látszanak a legsokatígérőbb rendszereknek. A javasolt elektrodok közül megemlítjük még a PTCNQ [30, 530], poli(tetratiofulvalén) [531], a TTF-TCNQ [532], poli(tiofén) [533], a poli(pirrol), a poli(*N*-metil-pirrol) [219, 235, 534, 535], az *o*-klóranil [536, 537], a Lu-diftalocianin [538—540], a PANI-Nafion-metilénkék kombinációt [541], a poli(viologén) [93], poli(karbazol) [542, 543], a poli(tetratiofulvalén) [81] és a Fe(II)/Fe(III) komp-

lexet tartalmazó batofenantrolin/poli(*N*-metil-piridinium) filmet [544].

Az elektronikai alkalmazások tekintetében különösen a szendvics és kétrétegű (*bilayer*) elektródok jöhetnek szóba. A szendvics elektródról akkor beszélünk, amikor a polimer réteg két fémréteg között helyezkedik el, míg a bilayer elektródnál a fém felületén két, rendszerint különböző tulajdonságú, egymásra rétegezett film képezi az elektródot. E rendszerek működési elvének megalapozása és a gyakorlati hasznosításukra tett lépések MURRAY és csoportja tevékenységéhez fűződnek [97, 128, 545, 546]. Előállítottak dióda [379, 545, 546], illetve trióda [545] áram-feszültség karakterisztikájú rendszereket, de elektrokémiai tranzisztor [547, 548] konstruálására is sor került. Maga az a tény, hogy vezetőpolimerek ellenállása egyszerű módon sok nagyságrenddel változtatható, lehetőséget nyújt az elektronika területén való hasznosításukra [8—10, 302].

Ide sorolhatók azok a kísérletek is, amelyekben a polimerfilm-elektródoknak, mivel megőrzik az optikai és elektromos információt, memóriaegységenként való alkalmazhatóságát vizsgálták [549, 550].

## 7.4. FÉMEK ÉS FÉLVEZETŐK KORRÓZIÓVÉDELME

Fémek korrózióvédelmében alapvetően szerepet játszik az, hogy összefüggő szigetelő réteget alakítunk ki az elektródon. Ebből kiindulva különböző anilin- és fenolszármazékok, valamint pirrol elektropolimerizációjával próbálkoztak réz [551—553], vas [12, 553—557], cink [553] és alumínium [245] felületeken. Azt tapasztalták, hogy ezek a felületi filmek jelentős mértékben csökkentették a korrózió sebességét.

Már korábban utaltunk arra, hogy a félvezető elektródok nagy szerepet játszanak a napenergia hasznosításában. Különösen az *n*-típusú félvezetők alkalmazásának egyik nagy problémája az, hogy megvilágítás hatására az elektród aránylag gyors, tönkremeneteléhez vezető korróziója megy végbe. Ugyanis a foton elnyelődésének hatására elektronok mennek át a vezetési sávba, és lyukak képződnek a vegyértéksávban. A lyukak vagy reagálnak az oldatban levő valamilyen redoxirendszer egyik komponensével, vagy magát a félvezetőt oxidálják. Ez a fotoanódos oldódás különösen a leghatékonyabb elektródok, *n*-Si és GaAs esetén okoz komoly



gondot. Tehát ha elő tudjuk segíteni a töltésátmenetet az oldatbeli oxidálható specieszhez, vagy ha a képződött lyukak egy felületi filmet oxidálnak a félvezető helyett, annak stabilitása jelentős mértékben megnövekedhet.

A redoxi polimerfilmek alkalmasnak látszottak erre a feladatra, mivel a reverzibilisen működő filmbeli redoxirendszer képes az elektronok közvetítésének gyorsítására, továbbá lényeges, hogy a koncentrációjuk is általában nagy ( $1-10 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Azt, hogy ez valóban így van, sok rendszer esetén sikerült is bizonyítani [558—570].

Nagymértékű stabilitásnövekedést jelentettek a következő rendszerek esetében: ferrocénpolimerek Si [354, 559—561], GaAs [562] és Ge [561] poli(xilil-viologén)/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  Si [563], Ru(bipiridil)  $\text{TiO}_2$  [564],  $\text{MoSe}_2$  [565] és  $\text{WSe}_2$  [565], Ru(fenantrolin)  $\text{TiO}_2$  [566] a Nafion/tetratiofulvalén Si [116]. Hatásosnak bizonyult a poli(pirrol) bevonat is n-Si [560, 567, 568], n-CdS, n-CdSe és n-GaAs [567] esetében. Ugyancsak jó eredményt értek el poli(anilin) film alkalmazásakor n-Si, n-CdS, n-CdSe és n-GaAs [146], poli(tiofén) n-CdSe és n-CdS [569], poli(karbazol) n-InSe [570], valamint poli(indol) felhasználásával n- $\text{MoSe}_2$  [571] esetén.

## 7.5. ELEKTROKÉMIAI ÁRAMFORRÁSOK

Amint azt már korábban láttuk, mind a redoxi-, mind a vezető polimerek felhasználhatók töltések (elektromos energia) tárolására. Kielégítik azokat az alapkövetelményeket, amelyeket galvánelemekkel szemben támasztunk, így a töltési-kisülési folyamatok reverzibilisek, a csereáram elegendően nagy, a töltési és energiahatások jók. Fontos az is, hogy fajlagos tömegük kisebb a szokásosan használt szervetlen anyagokénál. Számos polimert ki is próbáltak a tapasztalatok szerint igen jó eredménnyel [226, 227, 232, 572—585]. Így szekunder elemekben (akkumulátorokban) felhasználták a poli(vinil-ferrocén) redoxipolimert és ennek származékait [572—574], valamint poli(anilin) [575—578], poli(pirrol) [226, 277, 232, 574, 579—582], poli(acetilén) [583], poli(fenilén) [584] és poli(tiofén) [585] vezetőpolimereket. A poli(acetilén) kivételével az elektródok használhatók mind vizes, mind nemvizes közegben. Nemvizes közegben (rendszerint propilénkarbonátos (PC) oldat) Li vagy Li/Al elektróddal szemben használták a polimerelektródó-

kat. Példaként megadjuk a poli(anilin), illetve a PVF felhasználásával készült elemek néhány típusát és adatát.

Poli(anilin) (PANI) elemek felhasználásával  
megvalósított néhány elem [576—578]

1. Li/LiClO<sub>4</sub> (PC)/PANI,  $V = 3,3$  V, energiasűrűség: 352 W óra kg<sup>-1</sup>, kisülési kapacitás: 106 A óra kg<sup>-1</sup>.
2. Zn/ZnSO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)/PANI,  $V = 1$  V, energiasűrűség: 111 W óra kg<sup>-1</sup>, kisülési kapacitás: 108 A óra kg<sup>-1</sup>, hatásfok: 99%.
3. PANI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)/PbO<sub>2</sub>, hatásfok nagyobb, mint 95%.

Poli(vinil-ferrocén) (PVF) alapú elemek [572]

1. Oldat: 1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/acetonitril. Áramsűrűség: 25—500 mA g<sup>-1</sup>, 0,5—10 mA cm<sup>-2</sup>, Coulomb-hatásfok: 99%, önkisülés: 1,4%/nap.
2. Oldat: 1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/PC-dimetil-formamid. Áramsűrűség: 50 mA cm<sup>-2</sup>, hatásfok: 99%, önkisülés: 1,3%/nap.
3. Oldat: 1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. Áramsűrűség: 50 mA cm<sup>-2</sup>, hatásfok: 96%, önkisülés: 0,6—1,1%/nap.



## 8. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS TÁVLATOK

A polimerfilm-elektrodok területén hatalmas fejlődésnek lehetünk tanúi az elmúlt évtizedekben. Ennek megfelelően az elektrokémiailag aktív felületi polimerrétegek kialakításának sokféle módszerét dolgozták ki, továbbá különböző felépítésű és tulajdonságú elektrodok széles skálája áll ma már rendelkezésünkre. Nem kevésbé jelentős az sem, hogy a kidolgozott elméletek alapján a polimerfilm-elektrodok viselkedése többnyire megmagyarázható, bár egyes részjelenségek megbízható értelmezése még a jövő kutatási feladata. Nem lehet kétségünk afelől, hogy e rendszerek előnyös tulajdonságai kiaknázzhatók a gyakorlat számára, és a megindult fejlődés az alkalmazás területén is folytatódik. Úgy véljük, hogy a polimerfilm-elektrodok hamarosan kikerülnek a laboratóriumok falai közül, és az iparban is tért hódítanak. Elsősorban értékes vegyszerek kis mennyiségben való előállítására, átalakítására tűnik gazdaságosnak a polimerfilm-elektrodok által megvalósítható közvetített elektrontranszport, elektrokatalízis útján. Lehetségesnek tartjuk továbbá már a közeljövőben a szóban forgó rendszerek alkalmazását különböző kémiai és fizikai érzékelőkben, elektrooptikai kijelzőkben és az elektrokémiai áramforrások területén.

# I.A. ÖSSZEFOGLALÓ KÖZLEMÉNYEK ÉS MONOGRÁFIÁK A POLIMERFILM-ELEKTRÓDOK TÉMAKÖRÉBEN

1. MURRAY, R. W.: Chemically Modified Electrodes in Electroanalytical Chemistry. Vol. 13, Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, Inc., New York 1984. p. 191.
2. IINZELT GY.: Módosított elektródok, Kémiai Közlemények **62**, 163 (1984).
3. HILLMAN, A. R.: Polymer Modified Electrodes in Electrochemical Science and Technology of Polymers-I, Ed. R. G. LINFORD, Elsevier Appl. Sci., London 1987. p. 103.
4. FUJIHIRA, M.: Modified Electrodes in Topics in Organic Electrochemistry. Eds. A. J. FRY, W. E. BRITTON, Plenum Press, New York 1986. p. 255.
5. ABRUNA, H. D.: Coordination Chemistry in Two Dimensions: Chemically Modified Electrodes, Coord. Chem. Rev. **86**, 135 (1988).
6. KANEKO, M.—WÖHRLE, D.: Polymer-Coated Electrodes: New Materials for Science and Industry. Adv. Polym. Sci. **84**, 143 (1988).
7. INZELT, G.: The Role of the Polymeric Properties in the Electrochemical Behaviour of Redox Polymer-Modified Electrodes. Electrochim. Acta **34**, 83 (1989).
8. WALTMAN, R. J.—BARGON, J.: Electrically Conducting Polymers. Can. J. Chem. **64**, 76 (1986).
9. DIAZ, A. F.—RUBINSON, J. F.—MARK, H. B.: Electrochemistry and Electrode Applications of Electroactive/Conductive Polymers. Adv. Polym. Sci. **84**, 114 (1988).
10. EVANS, G. P.: The Electrochemistry of Conducting Polymers in Adv. Electrochem. Sci. and Eng. Vol. 1. Eds. H. GERISCHER, C. W. TOBIAS, VCH Press, Weinheim 1990. p. 1.
11. BARENDRECHT, E.: Chemically and Physically Modified Electrodes. J. Appl. Electrochem. **20**, 175 (1990).
12. BECK, F.: Electrodeposition of Polymer Coatings. Electrochim. Acta **33**, 839 (1988).
13. ZAK, J.—KUWANA, T.: Chemically Modified Electrodes and Electrocatalysis. J. Electroanal. Chem. **150**, 645 (1983).
14. IVASKA, A.: Analytical Applications of Conducting Polymers. Electroanalysis **3**, 247 (1991).
15. WANG, J.: Modified Electrodes for Electrochemical Sensors. Electroanalysis **3**, 255 (1991).



## I.B. ÖSSZEFOGLALÓ MUNKÁK AZ ALKALMAZOTT MÓDSZEREKRŐL

16. HEINEMAN, W. H.—HAWKRIDGE, F. M.—BLOUNT, H. N.: Spectroelectrochemistry at Optically Transparent Electrodes II. in *Electroanalytical Chemistry Vol. 13*. Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, Inc., New York 1984. p. 1.
17. MCKINNEY, T. M.: Electron Spin Resonance and Electrochemistry in *Electroanalytical Chemistry Vol. 10*. Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, Inc., New York 1977. p. 97.
18. BUTTRY, D. A.: Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry in *Electroanalytical Chemistry Vol. 17*. Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, Inc., New York 1991. p. 2.
19. HORÁNYI, G.: Recent Developments in the Application of the Radiotracer Method. *Electrochim. Acta* **25**, 43 (1980).
20. INZELT GY.—HORÁNYI GY.: Újabb irányok az elektroszorpciós folyamatok nyomjelzős vizsgálatában II. Polimerfilm-elektrodok vizsgálata. *Kémiai Közlemények* **70**, 157 (1989).
21. MUSIANI, M. M.: Characterization of Electroactive Polymer Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **35**, 1665 (1990).

## II. RÉSZLETES IRODALOM

22. MOSES, P. R.—WIER, L.—MURRAY, R. W.: *Anal. Chem.* **47**, 1889 (1975).
23. MERZ, A.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3222 (1978).
24. VAN DE MARK, M. R.—MILLER, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3223 (1978).
25. WRIGHTON, M. S.—AUSTIN, R. G.—BOCARSLY, A. B.—BOLTS, J. M.—HAAS, O.—LEGG, K. D.—NADJO, L.—PALAZZOTTO, M. C.: *J. Electroanal. Chem.* **87**, 429 (1978).
26. NOWAK, R. J.—SCHULTZ, F. A.—UMANA, M.—ABRUNA, N.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **94**, 219 (1978).
27. LAVIRON, E.: *Voltammetric Methods for the Study of Adsorbed Species in Electroanalytical Chemistry Vol. 12*. Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, New York 1982. p. 53.
28. DAY, R. W.—INZELT, G.—KINSTLE, J. F.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6804 (1982).
29. INZELT, G.—DAY, R. W.—KINSTLE, J. F.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Phys. Chem.* **87**, 4592 (1983).
30. INZELT, G.—DAY, R. W.—KINSTLE, J. F.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Electroanal. Chem.* **161**, 3396 (1984).
31. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.—KINSTLE, J. F.—DAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3396 (1984).
32. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.—KINSTLE, J. F.—DAY, R. W.—LANGE, M. A.: *Anal. Chem.* **56**, 301 (1984).
33. CHAMBERS, J. Q.—INZELT, G.: *Anal. Chem.* **57**, 1117 (1985).
34. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.—DAY, R. W.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **92**, 26 (1986).

35. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.—BÁCSKAI, J.—DAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **201**, 301 (1986).
36. INZELT, G.—HORÁNYI, G.—CHAMBERS, J. Q.—DAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **218**, 297 (1987).
37. INZELT, G.—HORÁNYI, G.—CHAMBERS, J. Q.: *Electrochim. Acta* **32**, 757 (1987).
38. INZELT, G.: Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Polymer Film Electrodes in „Polimermodifizierte Electroden” Ed. L. DUNSCH, Dresden, AdW. 1987. p. 77.
39. INZELT GY.: *Kémiai Közlemények* **67**, 175 (1987—88).
40. INZELT, G.—SZABÓ, L.—CHAMBERS, J. Q.—DAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **242**, 265 (1988).
41. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Electroanal. Chem.* **266**, 265 (1989).
42. INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **287**, 171 (1990).
43. INZELT GY.—JEDLOVSKY P.—MARTINUSZ K.—HUDÁKY P.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **96**, 263 (1990).
44. LÁNG, G.—INZELT, G.: *Electrochim. Acta* **36**, 847 (1991).
45. INZELT, G.—LÁNG, G.: *Electrochim. Acta* **36**, 1355 (1991).
46. INZELT, G.—BÁCSKAI, J.: *J. Electroanal. Chem.* **308**, 255 (1991).
47. BÁCSKAI, J.—INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **310**, 379 (1991).
48. FRANCIS, C. V.—JOÓ, P.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Phys. Chem.* **91**, 6315 (1987).
49. JOÓ, P.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1345 (1985).
50. KARIMI, H.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Electroanal. Chem.* **217**, 313 (1987).
51. NOWAK, R. J.—SCHULTZ, F. A.—UMANA, M.—LAM, R.—MURRAY, R. W.: *Anal. Chem.* **52**, 315 (1980).
52. DAUM, P.—LENHARD, J. R.—ROLISON, D. R.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4649 (1980).
53. WILLMAN, K. W.—ROCKLIN, R. D.—NOWAK, R.—KUO, K. N.—SCHULTZ, F. A.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7629 (1980).
54. MURRAY, R. W.: *Inorg. Chem.* **20**, 2996 (1981).
55. DAUM, P.—MURRAY, R. W.: *J. Phys. Chem.* **85**, 389 (1981).
56. WILLMAN, K. W.—MURRAY, R. W.: *Anal. Chem.* **55**, 1139 (1983).
57. NAKAHAMA, S.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **158**, 303 (1983).
58. PINKERTON, M. J.—LE MEST, Y.—ZHANG, H.—WATANABE, M.—MURRAY R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3730 (1990).
59. ITAYA, K.—BARD, A. J.: *Anal. Chem.* **50**, 1487 (1978).
60. PEERCE, P. J.—BARD, A. J.: *J. Electroanal. Chem.* **108**, 121 (1980); **112**, 97 (1980); **114**, 89 (1980).
61. HENNING, T. P.—WHITE, H. S.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3937 (1981).
62. RUBINSTEIN, I.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6041 (1980); **103**, 512 (1981).
63. LEDDY, J.—BARD, A. J.: *J. Electroanal. Chem.* **153**, 223 (1983).
64. LEDDY, J.—BARD, A. J.: *J. Electroanal. Chem.* **189**, 203 (1985).
65. HUPP, J. T.—WEAVER, M. J.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 619 (1984).
66. SHARP, M.—PETERSSON, M.—EDSTRÖM, K.: *J. Electroanal. Chem.* **109**, 271 (1980).
67. INZELT, G.—BÁCSKAI, J.: *Electrochim. Acta* **37**, 647 (1992).
68. INZELT, G.—HORÁNYI, G.: *J. Electroanal. Chem.* **200**, 405 (1986).
69. INZELT, G.—SZABÓ, L.: *Electrochim. Acta* **31**, 1381 (1986).



70. DAUTARTAS, M.—BOWDEN, E. F.—EVANS, J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **109**, 301 (1980).
71. DAUTARTAS, M. F.—BOWDEN, E. F.—EVANS, J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **219**, 49, 71, 91 (1987).
72. ESPENSCHEID, M. W.—MARTIN, C. R.: *J. Electroanal. Chem.* **188**, 73 (1985).
73. LI, S. Y.—CHEN, H.: *Acta Chim. Sinica* **42**, 779 (1984).
74. HUNTER, T. B.—TYLER, P. S.—SMYRL, W. H.—WHITE, H. S.: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2198 (1987).
75. VARINEAU, P. T.—BUTTRY, D. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1292 (1987).
76. HILLMAN, A. R.—LOVEDAY, D. C.—BRUCKENSTEIN, S.: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 157 (1989); *Langmuir* **7**, 191 (1991); *J. Electroanal. Chem.* **300**, 67 (1991).
77. BRUCKENSTEIN, S.—WILDE, C. P.—SHAY, M.—HILLMAN, A. R.—LOVEDAY, D. C.: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 457 (1989).
78. WARD, M. D.: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2747 (1988).
79. WINSTON, G. C.—CARLIN, C. M.: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 789 (1988).
80. KAWAI, T.—IWAKURA, C.—YONEYAMA, H.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2667 (1990).
81. KAUFMAN, F. B.—SCHROEDER, A. H.—ENGLER, E. M.—KRAMER, S. R.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 483 (1980).
82. SCHROEDER, A. H.—KAUFMAN, F. B.—PATEL, V.—ENGLER, E. M.: *J. Electroanal. Chem.* **113**, 193 (1980).
83. SCHROEDER, A. H.—KAUFMAN, F. B.: *J. Electroanal. Chem.* **113**, 209 (1980).
84. CHAMBERS, J. Q.—KAUFMAN, F. B.—NICHOLS, K. H.: *J. Electroanal. Chem.* **142**, 277 (1982).
85. INZELT, G.—CHAMBERS, J. Q.—KAUFMAN, F. B.: *J. Electroanal. Chem.* **159**, 443 (1983).
86. FUKUI, M.—KITANI, A.—DEGRAND, C.—MILLER, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 28 (1982).
87. DEGRAND, C.—MILLER, L. L.: *J. Electroanal. Chem.* **132**, 163 (1982).
88. HOANG, P. M.—HOLDCROFT, S.—FUNT, B. L.: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1345 (1985).
89. ARAI, G.—ISHII, T.—YAMAMOTO, S.—YOSUMORI, I.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **61**, 787 (1988).
90. ALBERY, W. J.—FOULDS, A. W.—HALL, K. J.—HILLMAN, A. R.: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 654 (1980).
91. BRUCKENSTEIN, S.—HILLMAN, A. R.: *J. Phys. Chem.* **92**, 4837 (1988).
92. BRUCKENSTEIN, S.—WILDE, C. P.—SHAY, M.—HILLMAN, A. R.: *J. Phys. Chem.* **94**, 787 (1990).
93. AKAHOSHI, H.—TOSHIMA, S.—ITAYA, K.: *J. Phys. Chem.* **85**, 818 (1981).
94. OYAMA, N.—YAMAGUCHI, S.—KANEKO, M.—YAMADA, A.: *J. Electroanal. Chem.* **139**, 215 (1982).
95. OYAMA, N.—OHSAKA, T.—YAMAMOTO, H.—KANEKO, M.: *J. Phys. Chem.* **90**, 3850 (1986).
96. WILLMAN, K. W.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **133**, 211 (1982).
97. PICKUP, P. G.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4510 (1983).
98. DALTON, E. F.—MURRAY, R. W.: *J. Phys. Chem.* **95**, 6383 (1991).
99. BIDAN, G.—DERONIZER, A.—MOUTET, J. C.: *J. C. S. Chem. Commun.* **1185** (1984).

100. DOWNARD, A. S.—SURRIDGE, N. A.—GOULD, S.—MEYER, T. J.—DERONIZIER, A.—MOUTET, J. C.: *J. Phys. Chem.* **94**, 6754 (1990).
101. LEWIS, N. S.—WHITE, H. S.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6947 (1984).
102. LEWIS, N. S.—WRIGHTON, M. S.: *J. Phys. Chem.* **88**, 2009 (1984).
103. SHUE, C. F.—WRIGHTON, M. S.: *J. Phys. Chem.* **92**, 5221 (1988).
104. CREAGER, S. E.—FOX, M. A.: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 431 (1989).
105. OYAMA, N.—ANSON, F. C.: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 247, 249, 640 (1980).
106. BUTTRY, D. A.—ANSON, F. C.: *J. Electroanal. Chem.* **130**, 333 (1981); *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 685 (1983).
107. SHIGEHARA, K.—OYAMA, N.—ANSON, F. C.: *Inorg. Chem.* **20**, 518 (1981); *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2552 (1981).
108. OYAMA, N.—YAMAGUCHI, S.—NISHIKI, Y.—TOKUDA, K.—ANSON, F. C.: *J. Electroanal. Chem.* **139**, 371 (1982).
109. ANSON, F. C.—OHSAKA, T.—SAVEANT, J. M.: *J. Phys. Chem.* **87**, 640 (1983).
110. REDEPENNING, J.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **91**, 4549 (1987).
111. ANSON, F. C.—SAVEANT, J. M.—SHIGEHARA, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1096 (1983).
112. TSOU, Y. M.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **89**, 3818 (1985).
113. INOUE, T.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **91**, 1519 (1987).
114. KELLY, A. J.—OHSAKA, T.—OYAMA, N.—FORSTER, R. J.—VOS, J. G.: *J. Electroanal. Chem.* **287**, 185 (1990).
115. OHSAKA, T.—YAMAMOTO, H.—OYAMA, N.: *J. Phys. Chem.* **91**, 3775 (1985).
116. HENNING, T. P.—WHITE, H. S.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3937 (1981).
117. WHITE, H. S.—LEDDEY, J.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4811 (1982).
118. MARTIN, C. R.—RUBINSTEIN, I.—BRAD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4817 (1982).
119. GAUDIELLO, J. G.—GHOSH, P. K.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3027 (1991).
120. KAIFER, A. E.—BARD, A. J.: *J. Phys. Chem.* **90**, 868 (1986).
121. RUBINSTEIN, I.: *J. Electroanal. Chem.* **188**, 227 (1985).
122. RUBINSTEIN, I.—RISHPON, J.—GOTTESFELD, J.: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 729 (1986).
123. MARTIN, C. R.—DOLLARD, K. A.: *J. Electroanal. Chem.* **159**, 127 (1983).
124. MAJDA, M.—FAULKNER, L. R.: *J. Electroanal. Chem.* **137**, 149 (1982); **169**, 77, 97 (1984).
125. FACCI, J.—MURRAY, R. W.: *J. Phys. Chem.* **85**, 2870 (1981); *J. Electroanal. Chem.* **124**, 339 (1981).
126. KUO, K.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **131**, 37 (1982).
127. FACCI, J. S.—SCHMEHL, R. H.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4959 (1982).
128. PICKUP, P. G.—KUTNER, W.—LEIDNER, C. R.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1991 (1984).
129. DOBLHOFFER, K.—DÜRR, W.—JAUCH, M.: *Electrochim. Acta* **27**, 677 (1982).
130. BRAUN, H.—STOCK, W.—DOBLHOFFER, K.: *J. Electrochem. Soc.* **103**, 807 (1983).
131. DOBLHOFFER, K.—BRAUN, H.—LANGE, R.: *J. Electroanal. Chem.* **206**, 93 (1986).
132. NIWA, K.—DOBLHOFFER, K.: *Electrochim. Acta* **31**, 549 (1986).



133. LANGE, R.—DOBLHOFFER, K.: *J. Electroanal. Chem.* **216**, 241 (1987); **237**, 13 (1987).
134. DOBLHOFFER, K.—ARMSTRONG, R. D.: *Electrochim. Acta* **33**, 453 (1988).
135. ARMSTRONG, R. D.—LINDHOLM, B.—SHARP, M.: *J. Electroanal. Chem.* **202**, 69 (1986).
136. LINDHOLM, B.—SHARP, M.—ARMSTRONG, R. D.: *J. Electroanal. Chem.* **235**, 169 (1987).
137. LINDHOLM, B.: *J. Electroanal. Chem.* **250**, 341 (1988).
138. SHARP, M.—LINDHOLM, B.—LIND, E. L.: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 35 (1989).
139. LINDHOLM, B.: *J. Electroanal. Chem.* **289**, 85 (1990).
140. GABRIELLI, C.—HAAS, O.—TAKENOUTI, H.: *J. Appl. Electrochem.* **17**, 82 (1987).
141. GABRIELLI, C.—TAKENOUTI, H.—HAAS, O.—TSUKADA, A.: *J. Electroanal. Chem.* **302**, 59 (1991).
142. HODGES, A. M.—JOHANSEN, O.—LODER, J. W.—MAU, A. W. H.—RABANI, J.—SASSE, W. H. F.: *J. Phys. Chem.* **95**, 5966 (1991).
143. DIAZ, A. F.—LOGAN, J. A.: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 111 (1980).
144. LACROIX, J. C.—DIAZ, A. F.: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1457 (1988).
145. LACROIX, J. C.—KANAZAWA, K. K.—DIAZ, A. F.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1308 (1989).
146. NOUFI, R.—NOZIK, A. J.—WHITE, J.—WARREN, L. F.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2261 (1982).
147. KOBAYASHI, T.—YONEYAMA, H.—TAMURA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **161**, 419 (1984).
148. KOBAYASHI, T.—YONEYAMA, H.—TAMURA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **177**, 281, 293 (1984).
149. HIRAI, T.—KUWABATA, S.—YONEYAMA, H.: *J. C. S. Faraday Trans. 1.* **85**, 969 (1989).
150. DAIFUKU, H.—KAWAGOE, T.—YAMAMOTO, N.—OHSAKA, T.—OYAMA, N.: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 313 (1989).
151. OHSAKA, T.—OHNUKI, Y.—OYAMA, N.—KATAGIRI, G.—KAMISAKO, K.: *J. Electroanal. Chem.* **161**, 399 (1984).
152. HUANG, W. S.—HUMPHREY, B. D.—MACDIARMID, A. G.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **82**, 2385 (1984).
153. CUSHMAN, R. J.—MCMANUS, P. M.—YANG, S. C.: *J. Electroanal. Chem.* **291**, 335 (1986).
154. MCMANUS, P. M.—CUSHMAN, R. J.—YANG, S. C.: *J. Phys. Chem.* **91**, 744 (1987).
155. ZOTTI, G.—CATTARIN, S.—COMISSO, N.: *J. Electroanal. Chem.* **239**, 387 (1988).
156. ZOTTI, G.—SCHIAVON, G.: *Synth. Metals* **30**, 151 (1989).
157. CATTARIN, S.—DOUBOVA, L.—MENGOLI, G.—ZOTTI, G.: *Electrochim. Acta* **33**, 1077 (1988).
158. KITANI, A.—YANO, J.—SASAKI, K.: *J. Electroanal. Chem.* **209**, 227 (1988).
159. KAYA, M.—KITANI, A.—SASAKI, K.: *Chem. Lett.* 147 (1986).
160. RUBINSTEIN, I.—SABATANI, E.—RISHPON, J.: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 3078 (1987).
161. RISHPON, J.—REDONDO, A.—DEROUIN, C.—GOTTESFELD, S.: *J. Electroanal. Chem.* **294**, 73 (1990).
162. GENIES, E. M.—LAPKOWSKI, M.: *J. Electroanal. Chem.* **220**, 67 (1987); **236**, 199 (1987).

163. GENIES, E. M.—LAPKOWSKI, M.: *Synth. Met.* **21**, 117 (1987).
164. GENIES, E. M.—VIEIL, E.: *Synth. Met.* **20**, 97 (1987).
165. GENIES, E. M.—LAPKOWSKI, M.—PENNEAU, J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **249**, 97 (1988).
166. LAPKOWSKI, M.—GENIES, E. M.: *J. Electroanal. Chem.* **284**, 127 (1990); **279**, 157 (1990).
167. GENIES, E. M.—TSINTAVIS, C.: *J. Electroanal. Chem.* **195**, 109 (1989).
168. GENIES, E. M.—PENNEAU, J. F.—VIEIL, E.: *J. Electroanal. Chem.* **283**, 205 (1990).
169. GENIES, E. M.—NOEL, P.: *J. Electroanal. Chem.* **310**, 89 (1991).
170. GENIES, E. M.—BOYLE, A.—LAPKOWSKI, M.—TSINTAVIS, C.: *Synth. Met.* **36**, 139 (1990).
171. GLARUM, S. H.—MARSHALL, J. H.: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2160 (1988).
172. TRAVERS, J. P.—NECHTSCHIEIN, M.: *Synth. Met.* **21**, 135 (1987).
173. HYODO, K.—NOZAKI, M.: *Electrochim. Acta* **33**, 165 (1988).
174. WATANABE, A.—MORI, K.—IWASAKI, Y.—NAKAMURA, Y.—NIIZUMA, S.: *Macromolecules* **20**, 1793 (1987).
175. WATANABE, A.—MORI, K.—IWABUCHI, A.—IWASAKI, Y.—NAKAMURA, Y.—ITO, O.: *Macromolecules* **22**, 3521 (1989).
176. OSAKA, T.—NAKAJIMA, T.—NAOI, K.—OWENS, B. B.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 538 (1990).
177. TAKEHARA, Z.—KANAMURA, K.—YONEZAWA, S.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2767 (1983).
178. OKABAYASHI, K.—GOTO, F.—ABE, K.—YOSHIDA, T.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1986 (1989).
179. REDONDO, A.—TICIANELLI, E. A.—GOTTESFELD, S.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 185 (1988).
180. HYODO, K.—OMAE, M.—KAGAMI, Y.: *Electrochim. Acta* **36**, 87 (1991).
181. ORATA, D.—BUTTRY, D. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3574 (1987).
182. STILWELL, D. E.—PARK, S. M.: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2497, 2491, 2254 (1988).
183. AURIAN-BLAJENI, B.—TANIGUCHI, I.—BOCKRIS, J. O. M.: *J. Electroanal. Chem.* **149**, 291 (1983).
184. KONIG, H.—SCHULTZE, J. W.: *J. Electroanal. Chem.* **242**, 243 (1988).
185. BARBERO, C.—MIRAS, M. C.—HAAS, O.—KÖTZ, R.: *J. Electroanal. Chem.* **310**, 437 (1991); *J. Electrochem. Soc.* **138**, 669 (1991).
186. HAAS, O.—RUDNICKI, J.—MCLARNON, F. R.—CAIRNS, E. J.: *J. C. S. Faraday Trans.* **87**, 939 (1991).
187. JIANG, R.—DONG, S.: *J. C. S. Faraday Trans. 1.* **85**, 1585 (1989); **85**, 1575 (1989).
188. WEI, Y.—SUN, Y.—TANG, X.: *J. Phys. Chem.* **93**, 4878 (1989).
189. WAN, M.: *Synth. Met.* **31**, 51 (1989).
190. CHIBA, K.—OHSAKA, T.—OYAMA, N.: *J. Electroanal. Chem.* **217**, 239 (1987).
191. FIORDIPONTI, P.—PISTOIA, G.: *Electrochim. Acta* **34**, 215 (1989).
192. HORÁNYI, G.—INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **257**, 311 (1988).
193. HORÁNYI, G.—INZELT, G.: *Electrochim. Acta* **33**, 947 (1988).
194. HORÁNYI, G.—INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **264**, 259 (1989).
195. INZELT, G.—HORÁNYI, G.: *Electrochim. Acta* **35**, 27 (1990).



196. INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **279**, 169 (1990).
197. BATICH, C. D.—LAITINEN, H. A.—ZHOU, H. C.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 883 (1990).
198. MICHELSON, J. C.—MCEVOY, A. J.—KURAMOTO, N.: *J. Electroanal. Chem.* **287**, 191 (1990).
199. SHIMAZU, K.—MURAKOSHI, K.—KITA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **277**, 347 (1990).
200. KALAJI, M.—PETER, L. M.—ABRANTES, L. M.—MESQUITA, J. C.: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 289 (1989).
201. GREEF, R.—KALAJI, M.—PETER, L. M.: *Faraday Disc. Chem. Soc.* **88**, 277 (1989).
202. KALAJI, M.—NYHOLM, L.—PETER, L. M.: *J. Electroanal. Chem.* **313**, 271 (1991).
203. KALAJI, M.—PETER, L. M.: *J. C. S. Faraday Trans.* **87**, 853 (1991).
204. ALBERY, W. J.—CHEN, Z.—HORROCKS, B. R.—MOUNT, A. R.—WILSON, P. J.—BLOOR, D.—MONKMAN, A. T.—ELLIOT, C. M.: *Faraday Disc. Chem. Soc.* **88**, 247 (1989).
205. SHIM, Y. B.—WON, T. S.—PARK, S. M.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 538 (1990).
206. ROBERTSON, G. R. J.—ORD, J. L.—DESMET, D. J.—HOPPER, M. A.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3380 (1989).
207. SZPICIN, M. A.—MAJOROV, A. P.—ANDEJEV, V. N.—KAZARINOV, V. E.: *Elektrohimija* **26**, 803 (1990).
208. SZPICIN, M. A.—ANDREJEV, V. N.: *Elektrohimija* **25**, 1171 (1989).
209. SLEPAKOV, A. V.—HORÁNYI, G.—INZELT, G.—ANDREJEV, V. N.: *Elektrohimija* **25**, 1280 (1989).
210. KAZARINOV, V. E.—ANDREJEV, V. N.—SPYTSIN, M. A.—SHLEPAKOV, A. V.: *Electrochim. Acta* **35**, 899 (1990).
211. WANG, J.—CHEN, S. P.—LIN, M. S.: *J. Electroanal. Chem.* **273**, 231 (1989).
212. CORDOBA-TORESSI, S.—GABRIELLI, C.—KEDDAM, M.—TAKENOUTI, H.—TORESSI, R.: *J. Electroanal. Chem.* **290**, 269 (1990).
213. SYED, A. A.—DINESAN, M. K.: *Talanta* **38**, 815 (1991).
214. MACDIARMID, A. G.—EPSTEIN, A. J.: *Faraday Disc. Chem. Soc.* **88**, 317 (1989).
215. DIAZ, A. F.—KANAZAWA, K. K.—GARDINI, G. P.: *J. C. S. Chem. Commun.* 635 (1979).
216. KANAZAWA, K. K.—DIAZ, A. F.—GEISS, R. H.—GILL, W. D.—KWAK, J. F.—LOGAN, J. A.—RABOLT, J. F.—STREET, G. B.: *J. C. S. Chem. Commun.* 854 (1979).
217. DIAZ, A. F.—CASTILLO, J. I.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 397 (1980).
218. DIAZ, A. F.—CASTILLO, J. I.—LOGAN, J. A.—LEE, W. Y.: *J. Electroanal. Chem.* **129**, 115 (1981).
219. GENIES, E. M.—BIDAN, G.—DIAZ, A. F.: *J. Electroanal. Chem.* **149**, 101 (1983).
220. BULL, R. A.—FAN, F.—BARD, A. J.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1009 (1982).
221. LEE, C.—KWAK, J.—BARD, A. J.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3720 (1989).
222. PREJZA, J.—LUNDSTRÖM, I.—SKOTHEIM, T.: *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1685 (1982).
223. INAGAKI, T.—HUNTER, M.—YANG, X. Q.—SKOTHEIM, T. A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 79 (1988).

224. SKOTHEIM, T.—PETTERSSON, L. G.—INGANAS, O.—LUNDSTRÖM, I.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1737 (1982).
225. ASAVAPIRIYANONT, S.—CHANDLER, G. K.—GUNAWARDENA, G. A.—PLETCHER, D.: *J. Electroanal. Chem.* **177**, 229 (1984).
226. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.—FLEISCHMAN, M.—PLETCHER, D.: *J. Appl. Electrochem.* **14**, 285 (1984).
227. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.—TOMAT, R.—VALCHER, S.—PLETCHER, D.: *J. Appl. Electrochem.* **15**, 697 (1985).
228. DOWNARD, A. J.—PLETCHER, D.: *J. Electroanal. Chem.* **206**, 139 (1986).
229. JAKOBS, R. C. M.—JANSSEN, L. J. J.—BARENDRECHT, E.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **103**, 275 (1984); *Electrochim. Acta* **30**, 1313 (1985).
230. VORK, F. T. A.—SCHUERMANS, B. C. A. M.—BARENDRECHT, E.: *Electrochim. Acta* **35**, 567 (1990).
231. VORK, F. T. A.—JANSSEN, L. J. J.: *Electrochim. Acta* **33**, 1513 (1988).
232. MERMILLIOD, N.—TANGUY, J.—PETIOT, F.: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1073 (1983).
233. TANGUY, J.—MERMILLIOD, N.: *Synth. Met.* **21**, 129 (1987).
234. TSAI, E. W.—PAJKOSSY, T.—RAJESHWAR, K.—REYNOLDS, J. R.: *J. Phys. Chem.* **92**, 3560 (1988).
235. KUWABATA, S.—YONEYAMA, H.—TAMURA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **57**, 2247 (1984).
236. SCOTT, J. C.—PFLUGER, P.—KROUNBI, M. T.—STREET, G. B.: *Phys. Rev. B* **28**, 2140 (1983).
237. PFLUGER, P.—KROUNBI, M.—STREET, G. B.—WEISER, G. Q.: *J. Chem. Phys.* **78**, 3212 (1983).
238. INZELT, G.—HORÁNYI, G.: *J. Electroanal. Chem.* **230**, 257 (1987).
239. ZHONG, C. J.—TIAN, Z. Q.—TIAN, Z. W.: *J. Phys. Chem.* **94**, 2171 (1990).
240. FERREIRA, C. A.—AEIYACH, S.—DELMAR, M.—LACAZE, P. C.: *J. Electroanal. Chem.* **284**, 351 (1990).
241. LOWEN, S. V.—VAN DYKE, J. D.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. A* **28**, 451 (1990).
242. BECK, F.—JIANG, J.—KOLBERG, M.—KROHN, H.—SCHLOTEN, F.: *J. Phys. Chem.* **270**, 479 (1989).
243. BECK, F.—BRAUN, P.—SCHOLTEN, F.: *J. Electroanal. Chem.* **267**, 141 (1989).
244. BECK, F.—OBERST, M.: *J. Electroanal. Chem.* **285**, 177 (1990).
245. BECK, F.—HÜLSER, P.: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 159 (1990).
246. HAMNETT, A.—HIGGINS, S. J.—FISK, P. R.—ALBERY, W. J.: *J. Electroanal. Chem.* **270**, 479 (1989).
247. ELLIOT, C. M.—KOPELOVE, A. B.—ALBERY, W. J.—CHEN, Z.: *J. Phys. Chem.* **95**, 1743 (1991).
248. DONG, S.—SUN, Z.—LU, Z.: *J. C. S. Chem. Commun.* 993 (1988).
249. IMANISHI, K.—SATO, M.—YASUDA, Y.—TSUSHIMA, R.—AOKI, S.: *J. Electroanal. Chem.* **260**, 469 (1989).
250. TEKUZA, Y.—AOKI, K.: *J. Electroanal. Chem.* **273**, 161 (1989).
251. CURTIN, L. S.—KOMPLIN, G. C.—PIETRO, W. J.: *J. Phys. Chem.* **92**, 12 (1988).
252. PENNER, R. M.—MARTIN, C. R.: *J. Phys. Chem.* **93**, 984 (1989).
253. SCHLENOFF, J. B.—CHIEN, J. C. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6269 (1987).
254. BAKER, C. K.—REYNOLDS, J. R.: *J. Electroanal. Chem.* **251**, 307 (1988).
255. WERNET, W.—MONKENBUSCH, M.—WEGNER, G.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **5**, 157 (1984).



256. KRASZKO, V. V.—JAKOVLEVA, A. A.: *Elektrohimija* **25**, 1134 (1989).
257. MARCOS, M. L.—RODRIGUEZ, I.—GONZALES-VELASCO, J.: *Electrochim. Acta* **32**, 1453 (1987).
258. WARREN, L. F.—ANDERSON, D. P.: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 101 (1987).
259. COSNIER, S.—DERONZIER, A.—ROLAND, J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **310**, 71 (1991).
260. WALLER, A. M.—COMPTON, R. G.: *J. C. S. Faraday Trans.* **85**, 977 (1989).
261. FELDBERG, S. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4671 (1984).
262. MAO, H.—OCHMANSKA, J.—PAULSE, C. D.—PICKUP, P. G.: *Faraday Disc. Chem. Soc.* **88**, 165 (1989).
263. PANERO, S.—PROSPERI, P.—PASSERINI, S.—SCROSATI, B.—PERLMUTTER, D. D.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3729 (1989).
264. WALTMAN, R. J.—BARGON, J.—DIAZ, A. F.: *J. Phys. Chem.* **87**, 1459 (1983).
265. GARNIER, F.—TOURILLON, T.—GAZARD, M.—DUBOIS, J. C.: *J. Electroanal. Chem.* **148**, 299 (1983).
266. HILLMAN, A. R.—SWANN, M. J.—BRUCKENSTEIN, S.: *J. Electroanal. Chem.* **219**, 147 (1990).
267. HILLMAN, A. R.—SWANN, M. J.: *Electrochim. Acta* **33**, 1303 (1988).
268. EALES, R. M.—HILLMAN, A. R.: *J. Electroanal. Chem.* **250**, 219 (1988).
269. OHSAKA, T.—YAMAMOTO, H.—KANEKO, M.—YAMADA, A.—NAKAMURA, M.—NAKAMURA, S.—OYAMA, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **57**, 1844 (1984).
270. OYAMA, N.—OHSAKA, T.—KANEKO, M.—SATO, K.—MATSUDA, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6003 (1983).
271. SAJI, T.—MARUYAMA, Y.—AOYAGUI, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 219 (1978).
272. SATO, K.—YAMAGUCHI, S.—MATSUDA, H.—OHSAKA, T.—OYAMA, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 2004 (1983).
273. KAUFMAN, F. B.—MARUYAMA, Y.—AOYAGUI, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 219 (1978).
274. LAVIRON, E.: *J. Electroanal. Chem.* **112**, 1 (1980).
275. ANDRIEUX, C. P.—SAVEANT, J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 377 (1980); *J. Phys. Chem.* **92**, 6761 (1988).
276. SAVEANT, J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **201**, 211 (1986); **227**, 299 (1987); **242**, 1 (1988).
277. BUCK, P.: *J. Electroanal. Chem.* **219**, 23 (1987); *J. Phys. Chem.* **92**, 4196, 6445 (1988).
278. FRITSCH-FAULES, I.—FAULKNER, L. R.: *J. Electroanal. Chem.* **263**, 237 (1989).
279. FAULKNER, L. R.: *Electrochim. Acta* **34**, 1699 (1989).
280. HE, P.—CHEN, X.: *J. Electroanal. Chem.* **256**, 353 (1988).
281. ERDEY-GRÚZ T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó, Budapest* 1971.
282. DAHMS, H.: *J. Phys. Chem.* **72**, 362 (1966).
283. RUFF, I.: *Electrochim. Acta* **15**, 1059 (1970).
284. RUFF I.—FRIEDRICH V.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **78**, 83 (1972); **79**, 65, 131 (1973).
285. RUFF I.—FRIEDRICH V.—DEMETER K.—CSILLAG K.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **78**, 499 (1972).
286. RUFF, I.—BOTÁR, L.: *J. Chem. Phys.* **83**, 1292 (1985).
287. BOTÁR, L.—RUFF, I.: *Chem. Phys. Letters* **126**, 348 (1986).
288. LENGYEL S.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **80**, 187 (1974).

289. INZELT GY.—SZABÓ L.: Magyar Kémiai Folyóirat **93**, 512 (1987).
290. INZELT GY.—FEKETE É.—SZABÓ L.: Magyar Kémiai Folyóirat **93**, 207 (1987).
291. TAGER, A. A.: Fiziko-himija polimerov. Goszhimizdat, Moszkva 1963.
292. OOSAWA, F.: Polyelectrolytes. Marcel Dekker, Inc. New York 1971.
293. RICE, S. A.—NAGASAWA, M.—MORAVETZ, H.: Polyelectrolyte Solutions, Molecular Biology Int. Ser. Vol. 2. Academic Press, London, New York 1961.
294. CHIEN, H. W.—ISHIHARA, A.: J. Polym. Phys. Edit. **14**, 1015 (1976).
295. NAGASAWA, M.: J. Polym. Sci. Symp. No. **49**, 1 (1975).
296. FIXMAN, M.—SKOLNICK, J.: Macromol. **11**, 863 (1978).
297. VAN DER SCHEE, H. A.—LYKLEMA, J.: J. Phys. Chem. **88**, 6661 (1984).
298. NAGY, M.: Colloid and Polymer Sci. **263**, 245 (1985).
299. KATCHALSKY, A.: Progress in Biophys. Biophys. Chem. **4**, 1 (1954).
300. RICKA, J.—TANAKA, T.: Macromolecules **17**, 2916 (1984).
301. RYDZEWSKI, R.: Continuum Mech. Thermodyn. **2**, 77 (1990).
302. Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. SKOTHEIM, Marcel Dekker, New York, Basel 1986.
303. INZELT GY.—FARKAS J.—DOBOS L.: Magyar Kémiai Folyóirat **91**, 69 (1985).
304. RICHTERING, W.—DOBLHOFFER, K.: Electrochim. Acta **34**, 1685 (1989).
305. ROULLIER, L.—LAVIRON, E.: J. Electroanal. Chem. **157**, 193 (1983).
306. BARD, A. J.—FAULKNER, L. R.: Electrochemical Methods, J. WILEY, New York 1980.
307. NICHOLSON, R. S.—SHAIN, I.: Anal. Chem. **36**, 706, 1212 (1964); **37**, 178, 190 (1965).
308. NICHOLSON, R. S.: Anal. Chem. **37**, 1351 (1965); **38**, 1406 (1966).
309. OLSTEAD, M. L.—HAMILTON, R. G.—NICHOLSON, R. S.: Anal. Chem. **41**, 260 (1969).
310. HUBBARD, A. T.—ANSON, F. C.: In „Electroanalytical Chemistry” Vol. 4. Ed. A. J. BARD, Marcel Dekker, New York 1970.
311. LAVIRON, E.: J. Electroanal. Chem. **100**, 263 (1979).
312. LAVIRON, E.—ROULLIER, L.—DEGRAND, C.: J. Electroanal. Chem. **112**, 11 (1980).
313. LAVIRON, E.—ROULLIER, L.: J. Electroanal. Chem. **115**, 65 (1980).
314. LAVIRON, E.: J. Electroanal. Chem. **122**, 37 (1981); **146**, 1, 15 (1983).
315. TACCONI, N. R.—CALANDRA, A. J.—ARVIA, A. J.: Electrochim. Acta **18**, 571 (1973).
316. BROWN, A. P.—ANSON, F. C.: Anal. Chem. **49**, 1589 (1977).
317. INZELT GY.: Magyar Kémiai Folyóirat **91**, 499 (1985).
318. INZELT GY.—BÁCSKAI J.: Magyar Kémiai Folyóirat **93**, 8 (1987).
319. AOKI, K.—TOKUDA, K.—MATSUDA, H.—OYAMA, N.: J. Electroanal. Chem. **176**, 139 (1984).
320. YAP, W. T.—DURST, R. A.: J. Electroanal. Chem. **216**, 11 (1987).
321. CHAMBERS, J. Q.: J. Electroanal. Chem. **130**, 381 (1980).
322. BULL, R. A.—FAN, F. R. F.—BARD, A. J.: J. Electrochem. Soc. **133**, 729 (1986).
323. TANGUY, J.—MERMILLIOD, N.—HOCLET, M.: J. Electrochem. Soc. **134**, 795 (1987).
324. DESLOUIS, C.—MUSIANI, M. M.—TRIBOLLET, B.: J. Electroanal. Chem. **264**, 37 (1989); **264**, 57 (1989).
325. NAOI, K.—UEYAMA, K.—OSAKA, T.—SMYRL, W. H.: J. Electrochem. Soc. **137**, 494 (1990).



326. FRANCESCHETTI, D. R.—MACDONALD, J. R.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1754 (1982).
327. HO, C.—RAISTRICK, I. D.—HUGGINS, R. A.: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 343 (1980).
328. CONTAMIN, O.—LEVART, E.—MAGNER, G.—PARSONS, R.—SAVY, M.: *J. Electroanal. Chem.* **179**, 41 (1984).
329. ARMSTRONG, R. D.: *J. Electroanal. Chem.* **198**, 177 (1986).
330. ALBERY W. J.—ELLIOT, C. M.—MOUNT, A. R.: *J. Electroanal. Chem.* **288**, 15 (1990).
331. ALBERY, W. J.—MOUNT, A. R.: *J. Electroanal. Chem.* **305**, 3 (1991).
332. BUCK, R. P.: *Electroanal. Chem.* **288**, 15 (1990).
333. BANCROFT, E. E.—SIDWELL, F. S.—BLOUNT, A. N.: *Anal. Chem.* **53**, 1390 (1981).
334. INZELT, G.—HORÁNYI, G.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1747 (1989).
335. Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances Methods and Phenomena, Vol. 7. Eds. C. LU, W. A. CZANDERNA, Elsevier, New York 1984.
336. KANAZAWA, K. K.—GORDON, J. G.: *Anal. Chim. Acta* **175**, 99 (1985).
337. BRUCKENSTEIN, S.—SHAY, M.: *Electrochim. Acta* **30**, 1295 (1985); *J. Electroanal. Chem.* **118**, 131 (1985).
338. DEAKIN, M. R.—BUTTRY, D. A.: *Anal. Chem.* **61**, 1147A (1989).
339. SCHUMACHER, R.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 329 (1990).
340. KAUFMAN, J. H.—KANAZAWA, K. K.—STREET, J. B.: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2461 (1984).
341. ORATA, D.—BUTTRY, D. A.: *J. Electroanal. Chem.* **257**, 71 (1988).
342. BORJAS, R.—BUTTRY, D. A.: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 73 (1990).
343. BAKER, C. K.—QIU, Y. J.—REYNOLDS, J. R.: *J. Phys. Chem.* **95**, 446 (1991).
344. BRUCKENSTEIN, S.—WILDE, C. P.—SHAY, M.—HILLMAN A. R.: *J. Phys. Chem.* **94**, 787 (1990).
345. HILLMAN, A. R.—LOVEDAY, D. C.—SWANN, M. J.—BRUCKENSTEIN, S.—WILDE, C. P.: *J. C. S. Faraday Trans.* **87**, 2047 (1991).
346. NAOI, K.—LIEN, M.—SMYRL, W. H.: *J. Electrochem. Soc.* **138**, 440 (1991).
347. SERVAGENT, S.—VIEIL, E.: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 227 (1990).
348. BUDÓ Á.: *Kísérleti Fizika*, Vol. II. Tankönyvkiadó, Budapest 66. és 325. oldal 1971.
349. SAUERBREY, G.: *Z. Phys.* **155**, 206 (1959).
350. BÁCSEKAI, J.—LÁNG, G.—INZELT, G.: *J. Electroanal. Chem.* **319**, 55 (1991).
351. OSA, T.—FUJIIHARA, M.: *Nature (London)* **264**, 349 (1976).
352. LIN, A. W. C.—YEN, P.—YACYNICH, A. M.—KUWANA, T.: *J. Electroanal. Chem.* **84**, 411 (1977).
353. SMITH, D. F.—WILLIAM, K.—KUO, K.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **95**, 217 (1979).
354. BOLTS, J.—BOCARSLY, A. B.—PALAZZOTTO, M. C.—WALTON, E. G.—LEWIS, N. S.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1378 (1979).
355. FINKLEA, H. O.—ABRUNA, H.—MURRAY, R. W.: *Adv. Chem. Ser.* **189**, 253 (1980).
356. WATKINS, B. F.—BEHLING, J. R.—KARIV, E.—MILLER, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3549 (1975).
357. EVANS, J. F.—KUWANA, T.: *Anal. Chem.* **49**, 1632 (1988).
358. ELLIOT, C. M.—MURRAY, R. W.: *Anal. Chem.* **48**, 1247 (1976).

359. TSE, D. C.—KUWANA, T.—ROGER, G. P.: *J. Electroanal. Chem.* **98**, 345 (1979).
360. YAO, T.—MUSHA, S.: *Anal. Chim. Acta* **110**, 203 (1979).
361. OYAMA, N.—BROWN, A. P.—ANSON, F. C.: *J. Electroanal. Chem.* **87**, 435 (1978); **88**, 289 (1978).
362. MASUR, S.—MATUSOVIC, J.—CANMAN, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3888 (1977).
363. LANE, R. F.—HUBBARD, A. T.: *J. Phys. Chem.* **77**, 1401, 1411 (1973).
364. HORÁNYI, G.—TORKOS, K.: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 279 (1980).
365. SHELL, K. D.—KEENAN, A. G.: *Chem. Soc. Rev.* **8**, 259 (1980).
366. HEINEMAN, W. R.—KISSINGER, P. T.: *Anal. Chem.* **50**, 166R (1978).
367. MURRAY, R. W.: *Acc. Chem. Res.* **13**, 135 (1980).
368. ALBERY, W. J.—HILLMAN, A. R.: *Royal Soc. Chem., Ann. Reports C* **78**, 377 (1981).
369. SZENTIRMAY, M. N.—MARTIN, C. R.: *Anal. Chem.* **56**, 1898 (1984).
370. MOORE, R. B.—MARTIN, C. R.: *Anal. Chem.* **58**, 2569 (1986).
371. LIU, H. Y.—ANSON, F. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4824 (1982).
372. BUTTRY, D. A.—SAVEANT, J. M.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **88**, 3086 (1984).
373. LIEBER, C. M.—SCHMIDT, M. H.—LEWIS, N. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6103 (1986); *J. Phys. Chem.* **90**, 1002 (1986).
374. VINING, W. J.—MEYER, T. J.: *J. Electroanal. Chem.* **195**, 183 (1985); *Inorg. Chem.* **25**, 2023 (1980).
375. HERTLER, W. R.: *Org. Chem.* **41**, 1412 (1976).
376. DAY, R. W.—KARIMI, H.—FRANCIS, C. V.—CHAMBERS, J. Q.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **24**, 645 (1986).
377. SMITH, T. W.—KUDER, J. F.—WYCHNICK, D.: *J. Polym. Sci.* **14**, 2433 (1976).
378. DOBLHOFFER, K.—D. NOLTE, D.—ULSTROP, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 403 (1978).
379. ABRUNA, H. D.—DENISEVICH, P.—UMANA, M.—MEYER, T. J.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1 (1981).
380. GUARR, T. F.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **91**, 4037 (1987).
381. IKEDA, T.—SCHMEHL, R.—DENISEVICH, P.—WILLMAN, K.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2683 (1982).
382. HOMUTOV, N. E.—GORBACSOV, S. V.: *Zs. Fiz. Him.* **24**, 1101 (1950).
383. BRUCKNER Gy.: *Szerves kémia II-1. kötet Tankönyvkiadó, Budapest 1977*, 422. o.
384. GHOLAMIAN, M.—CONTRACTOR, A. Q.: *J. Electroanal. Chem.* **252**, 291 (1988).
385. MELBY, L. R.—HARDER, R. J.—HERTLER, W. R.—MAHLER, W.—BENSON, R. E.—MOCHEL, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3374 (1962).
386. FISHER, P. H. H.—MCDOWELL, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2694 (1963).
387. BOYD, R. H.—PHILLIPS, W. D.: *J. Chem. Phys.* **43**, 2927 (1965).
388. IIDA, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 71 (1969).
389. SAKAI, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 57 (1970).
390. SUCHANSKI, M. R.—VAN DUYNE, R. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 250 (1976).
391. JEANMAIRE, D. L.—VAN DUYNE, R. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4029 (1976).
392. SHARP, M.: *Electrochim. Acta* **21**, 973 (1976).
393. JAEGER, C. D.—BARD, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5435 (1980).
394. TANAKA, J.—TANAKA, M.—KAWAI, T.—TAKABE, T.—MAKI, O.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 2358 (1976).
395. TANAKA, J.—TANAKA, M.—TANAKA, C.—OHNO, T.—TAKABE, T.—ANZAI, M.: *Ann. New York Acad. Sci.* **313**, 256 (1978).



396. JACQ, J.: *Electrochim. Acta* **12**, 1345 (1965).
397. LAVIRON, E.: *J. Electroanal. Chem.* **146**, 15 (1983); **164**, 213 (1984); **169**, 29 (1984).
398. YASUDA, H.—LAMAZE, C. E.—IKENBERRY, L. D.: *Macromol. Chem.* **118**, 19 (1968).
399. CHANG, Y. I.—CHEN, C. T.—TOBOLSKY, A. V.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 1 (1974).
400. YASUI, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **10**, 306 (1935).
401. BARGON, J.—MOHMAND, S.—WALTMAN, R. J.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **93**, 279 (1983).
402. TOURILLON, G.—GARNIER, F.: *J. Electroanal. Chem.* **135**, 173 (1982).
403. SHIRAKAWA, H.—IKEDA, S.—AIZAWA, M.—YOSHITAKE, J.—SUZUKI, S.: *Synth. Metals* **4**, 43 (1981).
404. DIAZ, A. F.—CLARKE, T. C.: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 115 (1980).
405. ANDRIEUX, C. P.—DUMAS-BOUCHIAT, J. M.—SAVEANT, J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **131**, 1 (1982).
406. ANSON, F. C.—SAVEANT, J. M.—SHIGEHARA, K.: *J. Electroanal. Chem.* **145**, 423 (1983).
407. HORÁNYI Gy.: *Elektrokatalízis. A kémia újabb eredményei* 71. kötet, szerk. CSÁKVÁRI B., Akadémiai Kiadó, Budapest 1990.
408. WENDT, H.: *Electrochim. Acta* **29**, 1513 (1984).
409. LEVICH, V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. 1962. p. 68.
410. KOUTECKY, J.—LEVICH, V. G.: *Zs. Fiz. Him.* **32**, 1565 (1956).
411. MURRAY, R. W.: *Phyl. Trans. Roy. Soc. London, Ser A*, **302**, 253 (1981).
412. FUNT, B. L.—HOANG, P. M.: *J. Electroanal. Chem.* **154**, 229 (1981).
413. EWING, A. G.—FELDMAN, B. J.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **172**, 145 (1984).
414. IKEDA, T.—LEIDNER, C. R.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7422 (1981).
415. BULL, R. A.—FAN, F. R.—BARD, A. J.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 687 (1984).
416. PALITERO, C.—HAMNETT, A.—GOODENOUGH, J. B.: *J. Electroanal. Chem.* **249**, 167 (1988).
417. OSAKA, T.—NAOI, K.—HIRABAYASHI, T.—NAKAMURA, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **59**, 2717 (1986).
418. NISHIHARA, H.—PRESSPRICH, K.—MURRAY, R. W.—COLLMAN, J. P.: *Inorg. Chem.* **29**, 1000 (1990).
419. COLLMAN, J. P.—DENISEVICH, P.—KONAI, Y.—MAROCCO, M.—KOVAL, C.—ANSON, F. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6027 (1980).
420. LIU, H. Y.—ABDALMUHDI, I.—CHANG, C. K.—ANSON, F. C.: *J. Phys. Chem.* **89**, 665 (1985).
421. COLLMAN, J. P.—KIM, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7847 (1986).
422. DURAND, R. R.—BENCOSME, C. S.—COLLMAN, J. P.—ANSON, F. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2710 (1983).
423. VAN GALEN, D. A.—MAJDA, M.: *Anal. Chem.* **60**, 1549 (1988).
424. BETTELHEIM, A.—WHITE, B. A.—RAYBUCK, S. A.—MURRAY, R. W.: *Inorg. Chem.* **26**, 1009 (1987).
425. OYAMA, N.—OKI, N.—OHNO, H.—OHNUKI, Y.—MATSUDA, H.—TSUCHIDA, F.: *J. Phys. Chem.* **87**, 3642 (1983).

426. HOLDCROFT, S.—FUNT, B. L.: *J. Electroanal. Chem.* **225**, 177 (1987).
427. PHAM, M. C.—DUBOIS, J. E.: *J. Electroanal. Chem.* **199**, 153 (1986).
428. CALABRESE, G. S.—BUCHANAN, R. M.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5786 (1982); **105**, 5594 (1983).
429. JAKOBS, R. C. M.—JANSSEN, L. J. J.—BARENDRECHT, E.: *Electrochim. Acta* **30**, 1085, 1433 (1985).
430. VORK, F. F. A.—BARENDRECHT, E.: *Electrochim. Acta* **35**, 135 (1990).
431. BIDAN, G.—GENIES, E. M.—LAPKOWSKI, M.: *J. C. S. Chem. Commun.* 533 (1988).
432. O'BRIEN, R. N.—SANTANAM, K. S. V.: *Electrochim. Acta* **32**, 1209 (1987).
433. OHSAKA, T.—WATANABE, T.—KITAMURA, F.—OYAMA, N.—TOKUDA, K.: *J. C. S. Chem. Commun.* **487**, 1072 (1991).
434. KEITA, B.—NADJO, L.—HAEUSSLER, J. P.: *J. Electroanal. Chem.* **243**, 481 (1988).
435. ANTONIADU, S.—JANNAKOU DIS, A. D.—THEODORIDOU, E.: *Synth. Metals* **30**, 283 (1989).
436. HEBER, C. M.—LEVIS, N. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5033 (1984).
437. HURREL, H. C.—MOGSTAD, A. L.—USIFER, D. A.—POTTS, K. T.—ABRUNA, H. D.: *Inorg. Chem.* **28**, 1080 (1989).
438. O'TOOLE, T. R.—SULLIVAN, B. P.—BRUCE, M. R. M.—MARGERUM, L. D.—MURRAY, R. W.—MEYER, T. J.: *J. Electroanal. Chem.* **259**, 217 (1989).
439. KOSUDA, K.—ISHIMARA, R.—YAMAGUCHI, H.—IZUMO, I.: *Electrochim. Acta* **31**, 657 (1986).
440. HAIMERL, A.—MERZ, A.: *J. Electroanal. Chem.* **220**, 55 (1987).
441. ANSON, F. C.—TSOU, Y. M.—SAVÉANT, J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **178**, 113 (1984).
442. ELLIS, C. D.—GILBERT, J. A.—MURPHY, W. R.—MEYER, T. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4842 (1983).
443. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.: *J. Electroanal. Chem.* **269**, 99 (1989).
444. FURUYA, N.—TOSHIBA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **263**, 171 (1989).
445. ANDERSON, J. T.—STOCKER, J. H.—HORNER, L.: *Stereochemistry of Organic Electrode Reactions in Organic Electrochemistry*. Eds. M. M. BAIZER—H. LUND, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 1983. p. 903.
446. NONAKA, T.—ABE, S.—FUCHIGAMI, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **55**, 1327, 2778 (1983).
447. ABE, S.—NONAKA, T.—FUCHIGAMI, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3630 (1983).
448. KOMORI, T.—NONAKA, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2656 (1984).
449. RAVICHANDRAN, K.—BALDWIN, R. P.: *J. Electroanal. Chem.* **126**, 293 (1981).
450. RAVICHANDRAN, K.—BALDWIN, R. P.: *Anal. Chem.* **54**, 1586 (1983).
451. TSE, D. C.—KUWANA, T.: *Anal. Chem.* **50**, 1315 (1978).
452. JAEGBELDT H.—TORTENSSON, A. B. C.—GORDON, L. G. O.—JOHANSSON, A.: *Anal. Chem.* **53**, 1979 (1980).
453. CHEEK, G. T.—NELSON, R. F.: *Anal. Letters* **A11**, 393 (1978).
454. SAMEC, Z.—ELVIG, P. J.: *J. Electrochem. Soc.* **144**, 217 (1982).
455. TORSTENSSON, A.—GORTON, L.: *J. Electroanal. Chem.* **130**, 1399 (1981).
456. BRUCE, J. A.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 75 (1982).
457. ALBERY, W. J.—EDDOWES, M. J.—HILL, H. A. O.—HILLMAN, A. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3904 (1981).



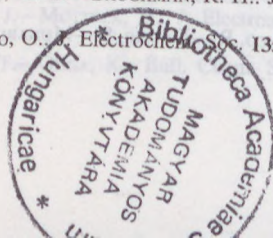
458. DI GLERIA, K.—HILL, H. A. O.—LOWE, V. J.—PAGE, D. J.: *J. Electroanal. Chem.* **213**, 333 (1986).
459. ELLIOT, C. M.—MARTIN, W. S.: *J. Electroanal. Chem.* **137**, 377 (1982).
460. CHAO, S.—ROBBINS, J. L.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 181 (1983).
461. MATSUE, T.—FUJIHARA, M.—OSA, T.: *J. Electrochem. Soc.* **126**, 500 (1979); **128**, 1473, 2565 (1981); *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 3692 (1979).
462. PETR, A.—DUNSCH, L.—KORADECKI, D.—KUTNER, W.: *J. Electroanal. Chem.* **300**, 129 (1991).
463. COUPER, A. M.—PLETCHER, D.—WALSH, F. C.: *Chem. Rev.* **90**, 837 (1990).
464. HAWN, D. D.—ARMSTRONG, N. R.: *J. Phys. Chem.* **86**, 1288 (1978).
465. FUJIHARA, M.—OSA, T.—KUWANA, T.: *J. Electroanal. Chem.* **88**, 285 (1978).
466. MIYASAKA, T.—WATANABE, T.—FUJISHIMA, A.—HONDA, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6657 (1978).
467. FUJIHARA, M.—TAMURA, A.—OSA, T.: *Chem. Lett.* 316 (1977).
468. ANDERSON, S.—CONSTABLE, E. C.—DARE-EDWARDS, M. P.—GOODENOUGH, J. B.—HAMMETT, A.—SEDDON, K. R.—WRIGHT, R. D.: *Nature (London)* **280**, 5723 (1979).
469. OSA, T.—OHISHI, N.—FUJIHARA, M.: *Nature (London)* **268**, 226 (1977).
470. UMAZAWA, Y.—YAMAMURA, T.: *J. Electroanal. Chem.* **95**, 113 (1979).
471. MARGERUM, I. D.—MEYER, T. J.—MURRAY, R. W.: *J. Electroanal. Chem.* **149**, 279 (1983).
472. KIDO, H.—LANGFORD, C. H.: *J. C. S. Chem. Commun.* 350 (1983).
473. WESTMORELAND, T. D.—CALVERT, J. M.—MURRAY, R. W.—MEYER, T. J.: *J. C. S. Chem. Commun.* 65 (1983).
474. KAMAT, P. V.—FOX, M. A.—FATIADI, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1191 (1984).
475. KAMAT, P. V.—FOX, M. A.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1032 (1984).
476. KAMAT, P. V.: *J. Electroanal. Chem.* **163**, 389 (1984).
477. KANEKO, M.—YAMADA, A.—OMAYA, N.—YAMAGUCHI, S.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3**, 769 (1982).
478. TAMILARASAN, R.—NATARAJAN, P.: *Nature (London)* **292**, 2241 (1981).
479. TAMILARASAN, R.—RAMARAJ, R.—SUBRAMANIAN, R.—NATARASAN, P.: *J. C. S. Faraday Soc. I* **80**, 2045 (1984).
480. INOUE, I.—YAMASE, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 985 (1983).
481. KALAJI, M.—NYHOLM, L.—PETER, L. M.—RUDGE, A. J.: *J. Electroanal. Chem.* **310**, 113 (1991).
482. KANEKO, M.—NAKAMURA, H.: *J. C. S. Chem. Commun.* 346 (1985).
483. DESILVESTRO, J.—HAAS, O.: *Electrochim. Acta* **36**, 361 (1991).
484. MURTHY, A. S. N.—REDDY, K. S.: *Electrochim. Acta* **28**, 473 (1983).
485. GHOSH, P. K.—SPIRO, T. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5543 (1980).
486. HEINEMAN, W. R.—WIECK, H. J.—YACYNICH, A. M.: *Anal. Chem.* **52**, 345 (1980).
487. CHEEK, G. C.—WALES, C. P.—NOWAK, R. J.: *Anal. Chem.* **55**, 380 (1983).
488. JIN, L.—SHI, Z.—YE, J.—QIAN, J.—FANG, Y.: *Anal. Chim. Acta* **244**, 165 (1991).
489. DONG, S.—SUN, Z.—LU, Z.: *Analyst* **113**, 1525 (1988).
490. LU, Z.—SUN, Z.—DONG, S.: *Electroanalysis* **1**, 271 (1989).

491. LAWTON, R. S.—YACYNYPCH, A. M.: *Anal. Chim. Acta* **160**, 149 (1984).
492. TAIGUCHI, I.—FUJIYASU, T.—TOMIMURA, S.—EGUCHI, H.—YASUKOUCHI, K.—UNOKI, M.: *Anal. Sci.* **2**, 587 (1986).
493. ROSEN, I.—RISHPON, J.: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 27 (1989).
494. UMANA, M.—WALLER, J.: *Anal. Chem.* **58**, 2979 (1986).
495. BELANGER, D.—NADREAU, J.—FORTIER, G.: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 143 (1989).
496. RUBINSTEIN, I.: *Anal. Chem.* **56**, 1135 (1984).
497. CASSIDY, J. F.—TOKUDA, K.: *J. Electroanal. Chem.* **285**, 287 (1990).
498. WANG, J.—GREENE, B.—MORGAN, C.: *Anal. Chim. Acta* **158**, 15 (1984).
499. SHELTON, R. D.—CHAMBERS, J. Q.—SCHNEIDER, W.: *J. Electroanal. Chem.* **305**, 217 (1991).
500. IMISIDE, M. D.—WALLACE, G. G.: *J. Electroanal. Chem.* **246**, 181 (1988).
501. COX, J. A.—KULESZA, P. J.: *Anal. Chim. Acta* **154**, 71 (1983).
502. ESPENSCHIED, M. W.—MARTIN, C. R.: *Electroanalysis* **1**, 93 (1989).
503. ESPENSCHIED, M. W.—GHATAK-ROY, A. R.—MOORE, R. B.—PENNER, R. M.—SZENTIRMAY, M. N.—MARTIN, C. R.: *J. C. S. Faraday Trans. I.* **82**, 1051 (1986).
504. WIER, L. M.—GAUDALUPE, A. R.—ABRUNA, H. D.: *Anal. Chem.* **57**, 2009 (1985).
505. NAGY, G.—GERHARDT, G. A.—OKE, A. F.—RICE, M. E.—ADAMS, R. N.—MOORE, R. B.—SZENTIRMAY, N. N.—MARTIN, C. R.: *J. Electroanal. Chem.* **188**, 85 (1985).
506. CENAS, N. K.—POCIUS, A. K.—KULYS, J. J.: *Bioelectrochem. Bioenergetics* **12**, 583 (1984).
507. COURY, L. A.—BIRCH, E. M.—HEINEMAN, W. R.: *Anal. Chem.* **60**, 553 (1988).
508. SASSO, S. V.—PIERCE, R. J.—WALLA, R.—YACYNYPCH, A. M.: *Anal. Chem.* **62**, 1111 (1990).
509. UCHIYAMA, S.—TAMATA, M.—TOOFUKU, Y.—SUZUKI, S.: *Anal. Chim. Acta* **208**, 287 (1988).
510. LANGE, M. A.—CHAMBERS, J. Q.: *Anal. Chim. Acta* **175**, 89 (1985).
511. JÖNSSON, G.—GORTON, L.—PETTERSON, L.: *Electroanalysis* **1**, 49 (1989).
512. WANG, J.—WU, Z.—LU, Z.—LI, R.—SANCHEZ, J.: *Anal. Chim. Acta* **228**, 251 (1990).
513. HALE, P. D.—WIGHTMAN, R. M.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 269 (1988).
514. COX, J. A.—GRAJ, T. J.: *Anal. Chem.* **61**, 2462 (1989).
515. JOHN, R.—SPENCER, M.—WALLACE, G. G.—SMYTH, M. R.: *Anal. Chim. Acta* **249**, 381 (1991).
516. TANIGUCHI, I.—MATSUSHITA, K.—OKAMOTO, M.—COLLIN, J. P.—SAUVAGE, J. P.: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 221 (1990).
517. MU, S.—XUE, H.—QIAN, B.: *J. Electroanal. Chem.* **304**, 7 (1991).
518. LYNE, P. D.—O'NEILL, R. D.: *Anal. Chem.* **61**, 2462 (1989).
519. WANG, J.—LIN, M. S.: *Anal. Chem.* **60**, 1545 (1988).
520. WANG, J.—LIN, M. S.: *Electroanalysis* **1**, 43 (1989).
521. GLAIZER, S. A.—RECHNITZ, G. A.: *Anal. Lett.* **22**, 2929 (1989).
522. BOWAKDAR, M.—VILCHEZ, J.—MOTTOLA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **266**, 47 (1989).
523. EGASHIRA, N.—FUJISAWA, T.—OHGA, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **62**, 2390 (1989).



524. HANAWA, T.—YONEYAMA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **62**, 1710 (1989).
525. SAKAI, Y.—SADAOKA, Y.—MATSUGUCHI, M.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 171 (1989).
526. CHANG, A. C.—MILLER, L. L.: **247**, 173 (1988).
527. MILLER, L. L.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 297 (1988).
528. ZHOU, Q. X.—MILLER, L. L.—VALENTINE, J. R.: *J. Electroanal. Chem.* **261**, 147 (1989).
529. TIERNEY, M.—MARTIN, C. R.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2005 (1990).
530. INZELT GY.: *Magyar Kémikusok Lapja* **XLI**, 24 (1986).
531. KAUFMAN, F. B.—SCHOEDER, A. H.—ENGLER, E. M.—PATEL, V. V.: *Appl. Phys. Lett.* **36**, 422 (1980).
532. YASUDA, A.—SETO, J.: *J. Electroanal. Chem.* **247**, 193 (1988).
533. YOSHINO, Y.—KANETO, K.—IUNISHI, Y.: *J. Appl. Phys.* **22**, L157 (1989).
534. KANETO, K.—YOSHINO, K.—IUNISHI, Y.: *J. Appl. Phys.* **22**, L412 (1983).
535. DEPAOLI, M. A.—PANERO, S.—PROSPERI, P.—SCROSATI, B.: *Electrochim. Acta* **35**, 1145 (1990).
536. DESBENE-MONVERNAY, A.—CHERIGUI, A.—LACAZE, P. C.—DUBOIS, J. E.: *J. Electroanal. Chem.* **169**, 157 (1984).
537. CHERIGUI, A.—DESBENE-MONVERNAY, A.—LACAZE, P. C.: *J. Electroanal. Chem.* **240**, 321 (1988).
538. COLLINS, G. C. S.—SCHIFFRIN, D. J.: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1835 (1985).
539. CASTANEDA, F.—PLICHON, V.: *J. Electroanal. Chem.* **236**, 163 (1987).
540. BESBES, S.—PLICHON, V.—SIMON, J.—VAXIVIERE, J.: *J. Electroanal. Chem.* **237**, 61 (1987).
541. KUWABATA, S.—MITSUI, K.—YONEYAMA, H.: *J. Electroanal. Chem.* **281**, 97 (1990).
542. LACAZE, P. C.—DUBOIS, J. E.—DESBENE-MONVERNAY, A.—DESBENE, P. L.—BASSALIER, J. J.—RICHARD, D.: *J. Electroanal. Chem.* **147**, 107 (1983).
543. DESBENE-MONVERNAY, A.—LACAZE, P. C.—DUBOIS, J. E.—DESBENE, P. L.: *J. Electroanal. Chem.* **152**, 87 (1983).
544. ITAYA, K.—AKAHOSHI, H.—TOSHIMA, S.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 762 (1982).
545. PICKUP, P. G.—MURRAY, R. W.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 833 (1984).
546. DENISEVICH, P.—WILLMAN, K. W.—MURRAY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4727 (1981).
547. WHITE, H. S.—KITTLESEN, G. P.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5375 (1984).
548. THACKERAY, J. W.—WHITE, H. S.—WRIGHTON, M. S.: *J. Phys. Chem.* **89**, 5133 (1985).
549. INGANAS, O.—LUNDSTRÖM, I.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1129 (1984).
550. AVIRAM, A.: *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5687 (1988).
551. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.—DAOLIO, S.—FONTINARI, C.: *Macromol. Chem.* **181**, 1909 (1980).
552. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.—FOLARI, C.: *J. Electroanal. Chem.* **124**, 237 (1981).
553. MENGOLI, G.—DAOLIO, S.—MUSIANI, M. M.: *J. Appl. Electrochem.* **10**, 459 (1980).
554. MENGOLI, G.—BIANCO, R.—DAOLIO, S.—MUNARI, M. T.: *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2276 (1981).

555. MUSIANI, M. M.—PAGURA, C.—MENGOLI, G.: *Electrochim. Acta* **30**, 501 (1985).
556. MENGOLI, G.—MUSIANI, M. M.: *Electrochim. Acta* **31**, 201 (1986).
557. MOURCEL, P.—PHAM, M. C.—LACAZE, P. C.—DUBOIS, J. E.: *J. Electroanal. Chem.* **145**, 467 (1983).
558. WRIGHTON, M. S.: *J. Chem. Educ.* **60**, 335 (1983).
559. BOCARSLY, A. B.—WALTON, E. G.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3390 (1980).
560. MALPAS, R. E.—RUSHBY, B.: *J. Electroanal. Chem.* **157**, 387 (1983).
561. WRIGHTON, M. S.—BOCARSLY, A. B.—BOLTS, J. M.—BRADLEY, M. G.—FISCHER, A. B.—LEWIS, N. S.—PALAZZOTTO, M. C.—WALTON, E. G.: *Adv. Chem. Ser.* **184**, 269 (1980).
562. BOLTS, J. M.—WRIGHTON, M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6179 (1979).
563. ROSENBLUM, M. D.—LEWIS, N. S.: *J. Phys. Chem.* **88**, 3103 (1984).
564. CALVERT, J. M.—CASPER, J. V.—BINSTEAD, R. A.—WESTMORELAND, T. D.—MEYER, T. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6620 (1982).
565. HAAS, O.—MÜLLER, N.—GERISCHER, H.: *Electrochim. Acta* **27**, 991 (1982).
566. GHOSH, P. K.—SPIRO, T. G.: *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1281 (1981).
567. NOUFI, R.—TENCH, D.—WARREN, L. F.: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2310 (1980); **128**, 2596 (1981).
568. NOUFI, R.—FRANK, A. J.—NOZIK, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1849 (1981).
569. GNINGUE, D.—HOROVITZ, G.—GARNIER, F.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 402 (1987).
570. CLEMENT, C. L.—ARVAMUTHAN, S.—SANTHANAM, K. S.: *J. Electroanal. Chem.* **248**, 233 (1988).
571. FORNARINI, L.—STIRPE, F.—SCROSATI, B.: *J. Electrochem. Soc.* **130**, 2184 (1983).
572. IWAKURA, C.—KAWAI, T.—NOYIMA, M.—YONEYAMA, H.: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 791 (1987).
573. KAWAI, T.—IWAKURA, C.—YONEYAMA, H.: *Electrochim. Acta* **34**, 1317 (1989).
574. HAGEMEISTER, M. P.—WHITE, H. S.: *J. Phys. Chem.* **91**, 150 (1987).
575. OSAKA, T.—OGANO, S.—NAOI, K.—OYAMA, N.: *J. Electrochem. Soc.* **136**, 306 (1989).
576. KITANI, A.—KAYA, M.—HIRAMOTO, Y.—SASAKI, K.: *Denki Kagaku* **53**, 592 (1985).
577. KAYA, M.—SASAKI, K.: *Denki Kagaku* **52**, 847 (1984).
578. KITANI, A.—KAYA, M.—SASAKI, K.: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1069 (1986).
579. NOVAK, P.—VIELSTICH, W.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1036, 1681 (1990).
580. FAUVARQUE, J. F.: *J. Chim. Phys. Chim. Bio.* **86**, 5 (1989).
581. YEÜ, T.—WHITE, R. E.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1327 (1990).
582. NAOI, K.—UEYAMA, K.—OSAKA, T.—SMYRL, W. H.: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 494 (1990).
583. CHEN, S. A.—CHIOU, Y.: *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1046 (1984).
584. SCHACKLETTE, L. W.—ELSENBAUMER, R. L.—CHANCE, R. R.—SOWA, R. R.—IVORY, D. M.—MILLER, G. G.—BAUGHMAN, R. H.: *J. C. S. Chem. Commun.* **361** (1982).
585. NAGAMOTO, T.—OMOTO, O.: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2124 (1988).







# A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

75. kötet

SZERKESZTI

CSÁKVÁRI BÉLA

Az 1970-ben indult könyvsorozat a nemzetközi szakirodalomban is ritkán tapasztalható jubileumot élt meg. A sorozat évenként átlagosan 3-4 kötetben a kémia széles spektrumában elért eredményekről nyújtott tájékoztatást a legjobb hazai szakemberek tollából.

E kötet két olyan fizikai-kémiai jellegű monográfiát tartalmaz, melyek széles körű érdeklődésre számíthatnak.

*Burger Kálmán* professzor, az Akadémia levelező tagja „Oldószerhatás a koordinációs kémiában” című munkájában az oldószerfüggő fizikai-kémiai paraméterek értékelése alapján jut el — a szintézisekkel foglalkozó kémikus számára is megszívlelendő — azon megállapításhoz, hogy az oldószer a központi atommal és a ligandumokkal egyenértékű reaktáns. Az olvasó számára egyértelműen világossá válik, hogy az oldószerhatás tisztázása az oldatokban végzett reakciók mechanizmusának megismeréséhez nélkülözhetetlen előfeltétel.

*Inzelt György* professzor „Polimerfilm-elektrodok” című monográfiájában az elektrokémia egyik új területével kapcsolatos legfontosabb ismereteket foglalja össze. Tárgyalja a polimerfilm-elektrodok előállításának módjait, a tulajdonságaik feltárására alkalmas főbb módszereket és a gyakorlati felhasználás területén elért eredményeket. Javarást saját kutatási eredményei felhasználásával mutatja be a redoxi és vezető polimerfilmek elektrokémiai viselkedésének jellemző vonásait.



A kékriia viiaab  
erénia

5  
4  
3  
2  
1  
0  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0