

A 2004-ben benyújtott munkatervnek megfelelően elvégeztük azokat a vizsgálatokat, amelyeket elterveztünk. A cél az volt, hogy alkalmas elektronvezetők (fémek, grafit) felületén rögzített szilárd anyagok és vegyületek redoxi viselkedését megismerjük beleértve az elektrokémiai átalakulásokat kísérő ion- és oldószer transzport, valamint fázisátalakulások mibenlétét, és ezen tudás birtokában feltárjuk a lehetséges alkalmazásokat. Az elektrokémiai (ciklikus voltammetria, kronoamperometria) módszerek mellett ezekkel kombinálva alkalmaztuk a piezoelektromos mikrogravimetriát saját fejlesztésű elektrokémiai kvarckristály-nanomérleget (EQCM) használva. A felületi film összetételének meghatározására FTIR és TXRF kísérleteket végeztünk. A redoxifolyamatok és a rétegek jellemzésére alkalmaztuk az elektrokémiai impedanciaspektroszkópiát (EIS).

A főbb eredményeket, amelyekről 15 közleményben, 10 konferencián számoltunk be, az alábbiakban foglaljuk össze.

Az EIS eredmények elemzésével megállapítottuk, hogy az elektropolimerizációval leválasztott vezető polimerfilmek jelentős részénél a polimer nem foglalja el az összes felületi helyet az alapfém (Au, Pt), hanem, mint egy hajkefe (angolul brush) sörtéi nőnek a polimerláncok a felülettől az oldat felé, esetenként vastagabb kötegeket képezve. Erre utal már az a kísérleti tény, hogy aranyon képződik oxid, míg platinán fejlődik hidrogén. Az igen bonyolult esetre modellt dolgoztunk, ami az angol nyelvű irodalomban „brush model” néven vált ismertté. A kísérleteket az Au, Pt | poli(o-feniléndiamin) rendszerre végeztük el, és bebizonyítottuk, hogy a fenti modell kiválóan alkalmas az eredmények értelmezésére, a releváns kinetikai, kapacitás, vezetés és más adatok megbízhatóan kiszámíthatók [Electrochim.Acta 2004/1, 2006/1].

Vizsgáltuk a biológiai fontosságú fenazin elektrokémiai folyamatait, és megállapítottuk azt, hogy az elektroredukció során egy töltésátviteli komplex képződik. Elektropolimerizációval előállítottunk polifenazint, és tanulmányoztuk ezen új polimer tulajdonságait, elektrokémiai átalakulásait és az ezeket kísérő jelenségeket. Bebizonyítottuk, hogy polifenazin előállítható fenazin anódos elektropolimerizációjával és a végtermékben megőrződik a katalitikus / biokatalitikus tulajdonságú fenazin szerkezet. Az EQCM vizsgálatok segítségével feltártuk a polifenazin redoxiátalakulásainak mechanizmusát, ennek pH függését. Megállapítottuk, hogy a felületi filmben történő ionszorpcióból az ionok hidratációjának mértékére lehet következtetni [Electrochim.Acta 2004/2, J.Solid State Electrochemistry 2004, Electrochim.Acta 2005/1].

A vízben és szerves oldószerekben oldhatatlan α -RuCl₃ mikrokristályokat elméleti érdekességükön túl azért kezdtük vizsgálni, mert a ruténiumvegyületek, oxidációs állapotuktól függően, széles körben alkalmazott katalizátorok. Elektrokémiai módszerekkel az

oxidációs állapot aránylag egyszerűen változtatható, így különböző oxidációs állapotú vegyületek (komplexek, sokmagvú komplexek) tulajdonságai tanulmányozhatók. Az első kísérletsorozatban a RuCl_3 -ot $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl} + X \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCl, NaCl, KCl, RbCl és CsCl}$ oldatokban redukáltuk. Ezt folytatva vizsgáltuk a RuCl_3 mikrokristályok tulajdonságait és redoxiátalakulásait a sókoncentráció és a pH függvényében. A ciklikus voltammogramon kettő, három, négy vagy esetenként öt csúcspár jelentkezik, az egyes csúcsok közötti nagy potenciálkülönbség fázisátalakulásra utal. A csúcsok helyzete és száma nagymértékben függ az elektrolit kationjától, a koncentrációtól és a pH-tól. Az egyidejűleg detektált felületi tömegváltozások pedig azt jelzik, hogy a kezdeti szakaszban anionok lépnek ki a mikrokristályos anyagból, majd a redoxireakciók során kationok és víz behatolásával, illetve kilépésével zajlanak az elektrokémiai folyamatok. Azt lehetett valószínűsíteni, hogy a redoxi átalakulások során különböző összetételű, vegyes vegyértékű komplexek (polikomplexek) illetve interkalációs vegyületek képződnek, amelyek általános alakban a következő képlettel írhatók le: $\text{M}_p^+ \text{H}_r^+ \text{Ru}_s^{\text{III}} \text{Ru}_t^{\text{II}} \text{Cl}_u (\text{H}_2\text{O})_v \times \text{H}_2\text{O}$, ahol $p + r + 3s + 2t = u$ és $u + v = 18$. Az elektrokémiai piezoelektromos vizsgálatok mellett röntgenfluoreszcenciás (TXRF) vizsgálatokat is végeztünk, és a mérések eredményei alapján megállapítottuk a redoxireakciók teljes sémáját a pH és az ionkoncentrációk függvényében [Electrochem. Commun. 2004, J. Solid State Electrochem. 2005]. Az anilin illetve a pirrol molekulák behatolnak a RuCl_3 kristályokban található rétegek közé. A Ru^{III} helyek és az anilin illetve a pirrol között spontán reakció játszódik le, ami – megfelelő körülmények között – polianilint illetve polipirrolt eredményez. Erről az infravörös spektrumok is szolgáltatnak bizonyítékot amellet, hogy a polimerekre jellemző redoxicsúcsok is megjelennek a ciklikus voltammogramokon. A ruténium(III)klorid-polianilin ruténium(III)klorid-polipirrol nanokompozitok képződésének és viselkedésének elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálatát is elvégeztük, és erről 2 közleményben [J. Solid State Electrochem. 2006, Electrochim. Acta 2007] számoltunk be. A tüzelőanyag-cella kutatásaink [J. Appl. Electrochem. 2008] során előzetes kísérleteket végeztünk a RuCl_3 rendszerrel, ami megfelelően beállított redoxi állapotban alkalmas katalizátor lehet mind a tüzelőanyag oxidációja, mind az oxigén redukció szempontjából, illetve szuperkapacitásként is hasznosítható. Együttműködve más kutatócsoportokkal tanulmányoztuk a vascsoport elemeinek hatását a perklorát anion redukciójára [J. Electroanal. Chem. 2005]. E vizsgálatokra az adta az indítást, hogy az úrkutatásban alkalmazott perklorát sók egyre nagyobb mértékben szennyezik a vizeket és a talajt, és ennek felszámolására az elektrokémiai módszerek alkalmasnak bizonyulhatnak.

Tanulmányoztuk a $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \text{ Y}^{3+}$ ionok jelenlétében végzett elektroredukciója során képződő ittrium-hexacianoferrát [$\text{YHCNFe}(\text{II})$] leválását, oldódását és a redoxireakciót kísérő

ioncserefolyamatokat ciklikus voltammetriával és kronoamperometriával kapcsolt piezoelektromos nanogravimetria módszerével. A felületen kialakult réteg összetételét röntgenfluoreszcenciás (TXRF) technikával határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy a gócképződés akkor indul meg, amikor a reagáló anyagokra nézve az elektród közeli oldat telítetté válik. A gócnövekedés sebessége nagyobb, mint a gócképződésé. Az YHCNFe(III) elektrodredukciója során képződő YHCNFe(II) kevésbé oldható és felületi réteg képződik, aminek összetétele $K_{0,46}Y_{1,18}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2 H_2O$. E vegyület visszaoxidációja két lépésben megy végbe. Először a részleges elektrooxidáció során K^+ ionok hagyják el a felületi réteget, majd – ha nem tömény az oldat – a keletkező YHCNFe(III) oldódik. E vegyület oldhatósága $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A vizsgálatok gyakorlati jelentősége abban áll, hogy az Y^{3+} ionok egyszerű eljárással kivonhatók az oldatból, illetve a csapadékból elektrooxidációval visszanyerhetők, ami alkalmazható a nukleáris reakciók során képződő ittrium-izotópok esetében is [Electrochim. Acta 2006/2].

Egy másik munkánk a tetraciánkinodimetán (TCNQ) kristályok vizsgálatát célozta. Bár a szilárd anyagok elektroanalízisének nem alapkövetelménye az, hogy mind az oxidált, mind a redukált forma oldhatatlan legyen, hiszen a „stripping” típusú analízissel is értékes információk nyerhetők, a fizikai kémiai vizsgálatok, például a fázisátalakulások tanulmányozása csak akkor végezhető el, ha a fentemlített feltétel teljesül. Az esetek jelentős részében az egyik forma oldódik az oldószerben, ami érthető, hiszen míg a semleges TCNQ kristályok nem oldódnak vízben csak szerves oldószerekben, a redukciós termékek M^+TCNQ^- , $M_2^+TCNQ^{2-}$ stb. többnyire igen ($M^+ = \text{fémion}$). Különösen áll ez az igen jól oldódó $Li+TCNQ^-$ sóra. Eljárást dolgoztunk ki arra, hogy ezt a nehézséget leküzdjük. A módszer lényege az, hogy a vízáktivitást lecsökkentjük. Ez ebben az esetben úgy történt, hogy tömény LiCl oldatot használtunk, 12 mol dm^{-3} koncentrációjú oldatban a vízáktivitás 0,2 értékre csökken. Megjegyzendő, hogy az oldhatóság az oldhatósági szorzat miatt is csökken, bár a vízáktivitás csökkentése (pl. ϵ -kaprolaktám alkalmazásával) is elegendő. Ez az eljárás új utat nyithat a szilárd vegyületek elektrokémiai átalakulásának vizsgálatában. Ily módon sikerült részletesen tanulmányoznunk a TCNQ kristályok redoxi reakcióhoz kapcsolódó fázisátalakulásokat és ionszorpciók folyamatokat [Electrochim. Acta 2007]. Horvát kutatókkal együttműködve elektroanalitikai módszert dolgoztunk ki természetes, szulfidtartalmú vizekben a fém-szulfidok meghatározására, ami a környezeti szennyezések feltárása tekintetében is jelentős, és példa arra, hogy a szilárd anyagok és vegyületek elektrokémia és elektroanalitikai vizsgálata során felismert jelenségek a gyakorlat e területén is értékes új lehetőséget nyitnak meg [Electroanalysis 2007].

Az eredeti kutatási eredmények mellett – felkérésre – számos összefoglaló tanulmányt (könyvrészletet) is írt a témavezető, amelyekben feltüntette az OTKA támogatását. Az alábbiakban néhány más kapcsolódó munkáról, könyvről, folyóiratcikkről is említést teszünk. Az eredményekről 12 konferenciai előadásban is beszámoltunk; 10 esetben az előadás 1-3 oldalas összefoglalója is megjelent.

A mikrokristályok és mikrocsépek elektrokémiájával kapcsolatos tudnivalókat - zömmel saját munkáink alapján - monográfiában is összefoglaltuk, ahol szintén köszönetet mondtunk e kutatásokat lehetővé tevő OTKA támogatásért (A kémia újabb eredményei 2007).

Publikációk (az OTKA köszönetnyilvánítás feltüntetésével*)

[P1]* G.G. Láng, M. Ujvári, G.Inzelt:

Analysis of the impedance spectra of Pt / poly(o-phenylenediamine) electrodes – hydrogen adsorption and the brush model of the polymer films
J. Electroanal. Chem. 572, 283-297 (2004).

[P2]* G. Inzelt, Z. Puskás:

Adsorption and precipitation during the redox transformations of phenazine
Electrochimica Acta 49, 1969-1980 (2004).

[P3]* G. Inzelt, Z. Puskás:

Electrochemical quartz crystal microbalance study on the redox transformations of ruthenium(III)trichloride microcrystals attached to a gold electrode
Electrochemistry Communications 6, 805-811 (2004).

[P4] R.P. Buck, E. Lindner, W. Kutner and G. Inzelt:

Piezoelectric chemical sensors
Pure Appl. Chem. 76, 1139-1160 (2004).

[P5]* Z. Puskás, G. Inzelt:

Electrochemical microgravimetric study on microcrystalline particles of phenazine attached to gold electrodes
J. Solid State Electrochem.: 8, 828-841 (2004).

- [P6]* Z. Puskás, G. Inzelt:
Formation and redox transformations of polyphenazine
Electrochimica Acta 50, 1481-1490 (2005).
- [P7]* G. Inzelt, Z. Puskás, K. Németh, I. Varga:
Electrochemically induced transformations of ruthenium(III) trichloride microcrystals
in salt solution
J. Solid State Electrochem.: 9: 823-835 (2005).
- [P8]* G. Láng, G. Inzelt, A. Vrabcz, G. Horányi:
Electrochemical aspects of some specific features connected with the behavior of iron
group metals in aqueous perchloric acid/perchlorate media
J. Electroanal. Chem.: 582, 249-257 (2005).
- [P9]* G. Láng, M. Ujvári, T.A. Rokob, G. Inzelt:
The brush model of polymer films – analysis of the impedance spectra of Au,
Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes
Electrochimica Acta 51: 1680-1694 (2006).
- [P10]* G. Inzelt, Z. Puskás:
Electrochemical nanogravimetric study on the ruthenium(III) trichloride-polyaniline
nanocomposite
J. Solid State Electrochem. 10: 125-133 (2006).
- [P11]* A. Róka, I. Varga, G. Inzelt:
Electrodeposition and dissolution of yttrium-hexacyanoferrate layers
Electrochimica Acta 51: 6243-6250 (2006).
- [P12] G. Inzelt:
Charge transport in conducting polymer film electrodes (plenary lecture)
4th Croatian Symposium on Electrochemistry, Primosten, 2006,
Proceedings (eds. M Gojo, Z. Mandic) pp. 2-42, Croatian Society of Chemical
Engineers, Zagreb (ISBN 953-6894-27-0)
- [P13]* G. Inzelt, K. Németh and A. Róka:
Electrochemical quartz crystal microbalance study of redox transformations of TCNQ
microcrystals in concentrated LiCl solutions
Electrochimica Acta 52, 4015-4023 (2007).
- [P17]* G. Inzelt:
Charge transport in conducting polymer film electrodes
Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 21 (1): 1-14 (2007)
- [P18]* I. Ciglenceki, E. Bura-Nakic, G. Inzelt:
Voltammetry as an alternative tool for trace metal detection in peloid marine
sediments
Electroanalysis 19, 1437-1445 (2007).
- [P19]* G. Inzelt, A. Róka:
Preparation and electrochemical nanogravimetric study on the ruthenium(III)
trichloride-polypyrrole nanocomposite
Electrochimica Acta 53, 3932-3941 (2008).
- [P20]* Á. Kriston, G. Inzelt:

Estimation of the characteristic parameters of PEMFCs Proton Exchange Membrane Fuel Cells under operating condition
J. Appl. Electrochem. 38, 415-424 (2008).

Egyéb cikkek

- [1] G. Inzelt:
Patent No. 2,058,761-or the beginning of electrochemical instrumentation
J. Solid State Electrochem., 9, 181-182 (2005).
[2]
- [2] G. Inzelt:
Einstein and the osmotic theory
J. Solid State Electrochem., 10, 1008-1011 (2006).
- [3] G. Inzelt:
Michael Polányi (1891-1976), the electrochemist
Russian J. Electrochemistry: 42, 109-110 (2006).

Előadás kivonatok

- [E1] G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt:
The brush model of the polymer films – analysis of the impedance spectra of Au, Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes
6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa Beach, Florida, 2004.
- [E2] Z. Puskás, G. Inzelt:
Formation and redox transformation of polyphenazine
55th Annual Meeting of ISE, 2004 Thessaloniki, Görögország
Book of Abstract I. p. 388
- [E3] G. Inzelt, Z. Puskás:
Adsorption and precipitation during the redox transformations of phenazine
55th Annual Meeting of ISE, 2004 Thessaloniki, Görögország
Book of Abstract I. p. 258
- [E4] G. Inzelt:
Old problems and new challenges in the education is electrochemistry and electroanalytical chemistry
55th Annual Meeting of ISE, 2004 Thessaloniki, Görögország
Book of Abstract II. p. 1393

[E5] G. Inzelt:

Electrochemical microgravimetric study on microcrystalline particles of phenazine attached to gold electrodes

International Conference on Electrode Processes, Szczyrk, Lengyelország 2004.

Book of Abstract, p. 64

[E6] G. Inzelt, G.G. Láng and M. Ujvári:

The analysis of electrochemical impedance spectra based on a brush model of polymer films

83rd International Bunsen Discussion Meeting, In situ Spectroelectrochemistry, Dresden, Germany 2004.

Book of Abstract, O9-12

[E7] G. Inzelt:

Electrochemically induced transformations of RuCl_3 microcrystals and their effect on the electrocatalytic properties

4th Baltic Conference on Electrochemistry, Greifswald, Németország, 2005.

Book of Abstract, 0-17

[E8] G. Inzelt:

Charge transport in conducting polymer film electrodes (plenary)

4th Croatian Symposium on Electrochemistry, Primosten, 2006,

Book of Abstract, p. 15.

[E9] G. Inzelt:

Electrochemical nanogravimetric studies of solid RuCl_3 and RuCl_3 -polyaniline nanocomposite

57th Annual Meeting of ISE, Edinburgh, United Kingdom, 2006,

Book of Abstract, S2-O-18.

[E10] G. Inzelt, K. Németh, A. Róka:

Electrochemical quartz crystal microbalance study of redox transformations of TCNQ microcrystals in concentrated LiCl solutions (invited lecture)

58th Annual Meeting of ISE, Banff, Canada, 2007.

Abstract: Exploring Frontiers of Electrochemistry (CD)

[E11] G. Inzelt :

Physical-chemical characterization of conducting polymers (correlation between various properties and dynamics: morphological, conducting and ion transport)

Conductive polymer expert discussion meeting (CONPOEX Meeting), Borovets, Bulgaria, 2008. ápr. 17-21 (CD)

[E12] G. Inzelt:

Mechanism of charge transport and interfacial exchange in conducting polymers

Conductive polymer expert discussion meeting (CONPOEX Meeting), Borovets, Bulgaria, 2008. ápr. 17-21(CD)

[E13] G. Inzelt, A. Róka:

Why to use piezoelectric nanogravimetry for the study of electrochemical transformations of immobilized microparticles?

Könyvfejezetek

- [1]* G. Inzelt:
Encyclopedia of Electrochemistry (eds. A.J. Bard, M. Stratmann) Inorganic Electrochemistry Vol. 7 (eds. F.Scholz, Ch. Pickett), Wiley-VCH, 2006.
Ch. 1 Standard potentials pp. 1-18.
Ch. 2. Standard, formal and other characteristic potentials of selected electrode reactions pp. 19-77.
Ch. 7.2..Nitrogen oxides and oxyanions pp. 241-253.
Ch. 18.The nickel group (nickel, palladium, platinum) pp. 497-529.
- [2]* G. Inzelt:
Encyclopedia of Electrochemistry (eds. A.J. Bard, M. Stratmann) Functions and applications of modified electrodes Vol. 10 (eds. I. Rubinstein, J. Rusling, M. Fujihara), Wiley-VCH, 2007.
Ch. 9. Charge transport in polymer modified electrodes pp. 651-683.
- [3]* Inzelt Gy.:
Mikrokristályok és mikrocseppek elektrokémiája
A kémia újabb eredményei 99., szerk. Csákvári B., Akadémiai kiadó, Budapest, 2007., 65 old.

Könyvek

- [1] Inzelt Gy.:
Vegykonyhájában szintén megteszi (A kémiáról és más dolgokról)
Akadémiai kiadó, Budapest, 2006., 348 old.
- [2] G. Inzelt:
Conducting Polymers – A New Era in Electrochemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008. ,294 old.