

**SZILÁRD FÁZISÚ FULLERÉNEK  
ELEKTROKÉMIAJA  
ÉS BIOELEKTROKÉMIAI ALKALMAZÁSA**

**Doktori (Ph.D) értekezés**

**CSISZÁR MARIKA**

**Témavezető:  
Dr. Szűcs Árpád**

**Szegedi Tudományegyetem  
Fizikai Kémiai Tanszék**

**Szeged, 2004**

## TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS .....	1
2.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	2
2.1.	FULLERÉNEK .....	2
2.2.	FULLERÉNEK ELEKTROKÉMIAJA .....	3
2.2.1.	Fullerének elektrokémiaja oldatokban .....	3
2.2.2.	Fullerén filmek elektrokémiaja .....	4
2.2.2.1.	Kísérletek nemvizes oldatokban .....	6
2.2.2.2.	Kísérletek vizes oldatokban .....	8
2.2.2.3.	C <sub>60</sub> filmek fotoelektrokémiai sajátosságai .....	9
2.3.	CITOKRÓM C .....	10
2.3.1.	CitokróM c elektrokémiai vizsgálata .....	10
2.3.2.	CitokróM c vizsgálatában alkalmazott elektródok .....	12
3.	CÉLKITŰZÉSEK .....	16
4.	FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK .....	18
4.1.	Elektród előkészítés .....	18
4.2.	Fullerén film készítése .....	18
4.3.	A mérésekhez használt anyagok .....	19
4.4.	Mikroszkópos felvételek .....	20
4.5.	AFM (erőmérő atommikroszkópia) .....	20
4.6.	Ciklikus voltammetria .....	20
4.7.	Potenciálugrásos módszer .....	21
4.8.	Kronocoulombmetria .....	21
4.9.	Fotoelektrokémia .....	21
4.10.	Fullerének oldat- és filmabszorpciós spektrumai .....	23
4.11.	CitokróM c vizsgálata .....	23
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK .....	24
5.1.	C <sub>60</sub> ÉS C <sub>70</sub> FILMEK KÉSZÍTÉSE .....	24
5.2.	FULLERÉN FILMEK MORFOLÓGIÁJA .....	28
5.2.1.	Mikroszkópos vizsgálatok .....	28
5.2.2.	Porozitásvizsgálatok .....	31
5.3.	SEMLEGES C <sub>60</sub> ÉS C <sub>70</sub> FILMEK TULAJDONSÁGAI .....	37
5.3.1.	C <sub>60</sub> oldat- és filmabszorpciós spektrumok .....	37

---

5.3.2.	C <sub>70</sub> oldatabsorpciós és film fotoáram spektrumok .....	38
5.4.	PARCIÁLIS REDUKCIÓ .....	43
5.4.1.	Fullerén filmek kompaktságának befolyásolása .....	44
5.4.2.	Fullerén filmmel borított üvegszén forgó korongelektrodon végrehajtott mérések .....	46
5.5.	C <sub>60</sub> ÉS C <sub>70</sub> FILMEK VIZES KÖZEGŰ REDUKCIÓJA .....	51
5.5.1.	Aranyelektrodra leválasztott fullerén filmek redukciója .....	51
5.5.2.	Üvegszénelektrodra leválasztott fullerén filmek redukciója .....	57
5.5.3.	A redukációs folyamatok feltételezett mechanizmusa .....	61
5.6.	REDUKÁLT C <sub>60</sub> ÉS C <sub>70</sub> FILMEK TULAJDONSÁGAI .....	63
5.6.1.	Redukált filmek elektrokémiai és fotoelektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata .....	63
5.6.2.	Redukált filmek oxidálhatósága .....	64
5.6.3.	Redukált filmek stabilitása .....	65
5.6.4.	Redukált filmek porozitásvizsgálata .....	66
5.6.5.	Redukált filmek abszorpciós spektrumai .....	66
5.7.	MANGÁNION BEÉPÍTÉS C <sub>60</sub> FILMEKBE .....	68
5.7.1.	Kálium és mangán tartalmú vegyes C <sub>60</sub> filmek .....	69
5.7.2.	Nátrium és mangán tartalmú vegyes C <sub>60</sub> filmek .....	72
5.7.3.	A mangánion tartalmú filmek kialakulásának feltételezett mechanizmusa .....	73
5.8.	CITOKRÓM C ELEKTROKÉMIÁJA KÜLÖNBÖZŐ OXIDÁCIÓS ÁLLAPOTÚ FILMEKEN .....	77
5.8.1.	Arany- és üvegszénelektrodok .....	77
5.8.2.	Semleges filmek .....	78
5.8.3.	Parciálisan redukált filmek .....	79
5.8.4.	Redukált filmek .....	80
5.8.5.	Oxidált filmek .....	82
5.8.6.	A citokróm c reakcióinak feltételezett mechanizmusa .....	82
6.	ÖSSZEFOGLALÁS .....	83
7.	SUMMARY .....	86
8.	HIVATKOZÁSOK .....	89

## I. BEVEZETÉS

A szén új allotróp módosulatait, a fulleréneket 1985-ben fedezték fel. Tulajdonságaik megismeréséhez az elektrokémiai mérések a kezdetektől hozzájárultak, mert felfedezték, hogy egyes oldószerekben oldódnak, s reverzibilisen redukálhatók. Az elektrokémiai vizsgálatok skálája kibővült, amikor kiderült, hogy a fullerének szilárd fázisban, vezető felületekre leválasztott filmek formájában is aktívak elektrokémiailag. Redukció során az oldatban lévő kationok a filmekbe kerülnek, miközben a filmek vezetése megváltozik a félvezetők „szennyezéséhez” hasonlóan.

A kezdeti mérések nemvizes közegben és inert atmoszférában történtek, mert a redukációs folyamat egyes köztitermékei víz és levegő jelenlétében gyorsan elreagáltak. Később azonban azt találták, hogy a fullerén filmek vizes oldatokban is redukálhatók. A vizes közegben való méréseknek számos előnye van. Mind a semleges, mind a redukált fullerének oldhatatlanok vízben, a film az elektródfelületen maradhat. A víz stabilitási tartománya a pH ill. az elektródanyag választásával szabályozható. Nagyon sok fémsó vízben oldható, így a redukált fullerén filmekbe beépülő ionok is szélesebb skálán változtathatók, új tulajdonságú fullerén filmek alakíthatók ki, kiterjesztve ezzel a szénelapú elektródok családját (grafit, üvegszén) számos új taggal. Az így kialakított fullerénelektrodok valamiféle átmenetet képeznek a hagyományos elektródok és a felületmódosított elektródok között, s elektrokatalitikus hatásuk is lehet bizonyos folyamatokban.

Doktori munkám során a fullerén filmek vizes közegű tanulmányozásával, és a kialakított fullerénelektrodok felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával foglalkoztam.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A doktori munkám során végzett kísérletek irodalmi hátterét két csoportba osztva tárgyalom. Az első az elektródok kialakításához használt fullerének ismertetése, a második pedig a bioelektrokémiai mérésekhez választott citokróom c-vel kapcsolatos előzmények bemutatása.

### 2.1. FULLERÉNEK

A fullerének felfedezése asztrofizikai indíttatású volt. Fizikusok egy csoportja a csillagközi por- és gázfelhők vegyi összetételét vizsgálta. A világűrbeli érkező sugárzások spektrumait analizálva a kutatók arra lettek figyelmesek, hogy egyes jelek szén klaszterekhez rendelhetők [1, 2]. Tényleges felfedezésük azonban Curl, Kroto és Smalley nevéhez fűződik 1985-ben [3]. Grafitot hevítettek lézerbesugárzással, és a keletkezett termékek tömegspektrometriás analízisével nagy, páros szénatomszámú molekulákat, a legnagyobb mennyiségben  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ -et mutattak ki. (Munkájukért 1996-ban Nobel-díjat kaptak.)

A fulleréneknek nevezett, szén ötszögekből és hatszögekből kialakuló térbelileg zárt, belül üreges molekulák  $C_{20+2m}$  összegképlettel írhatók le, ahol  $m$  a molekulában található szén hatszögek számát jelenti (Euler-tétele). Tehát minden fullerénben 12 darab ötszög és eltérő számú hatszög van. Ha  $m = 0$ , akkor a dodekaédert kapjuk, ez lenne a legegyszerűbb fullerén szerkezete, de ez nem stabil. A 34-es szénatomszámtól kezdődően lehet két-két szénatom hozzáadásával felépíteni a fullerén homológ sort. A tapasztalatok szerint ezek közül kiemelkedő stabilitású a  $C_{60}$  és  $C_{70}$  fullerén. NMR vizsgálatok kimutatták, hogy a fullerénekben  $sp^2$ -hibridállapotú C atomok vannak. Ahhoz, hogy a háromdimenziós fullerénszerkezet kialakuljon, az  $sp^2$ -es C atomoknak a síkból ki kell lépni, a síktrigonális szerkezet megcsavarodik, szögfeszültség lép fel. Ez a destabilizáló tényező meghatározza a reaktivitásukat. A stabilitás szempontjából fontos még, hogy a szén ötszögek ne érintkezzenek. A legstabilabb fullerénben, a  $C_{60}$ -ban 12 ötszög és 20 hatszög található. A fullerén homológ sor első olyan tagja, amelyben nincs érintkező ötszög. Szerkezetéhez az ikozaéder csonkolásával is eljuthatunk, s focilabdára (ún. buckyball) emlékeztet. Delokalizált elektronfelhő a hattagú gyűrűkben található, míg az öttagú gyűrűkben nincs kettős kötés [4]. A fullerének között a konjugáció a  $C_{60}$  esetében a

legnagyobb, ennek ellenére kétféle kötéstávolság található a molekulában: 145 pm (az ötszögek és hatszögek érintkezésénél), és 140 pm (két hatszög érintkezésénél). A  $C_{60}$  NMR spektrumában egyetlen jel detektálható, tehát minden C-atom egyenértékű [5]. A  $C_{60}$  lapcentrált köbös rácsban kristályosodik, s két  $C_{60}$  molekula középpontja közötti távolság 1,05 nm. A  $C_{70}$ -ben 12 ötszög és 25 hatszög található, s a molekula  $D_{5h}$  szimmetriájú. 5 különböző környezetű szénatomja és 8 típusú C-C kötése van. A molekula kevésbé szimmetrikus, mint a  $C_{60}$ , kicsit nyújtottabb, a rögbilabdára emlékeztető alakkal [5]. Szintén lapcentrált köbös rácsban kristályosodik.

A fullerének kezdetben csak nyomnyi mennyiségben keletkeztek a kísérletek során. Nagyobb mennyiségű előállításuk egy új eljárásban valósult meg, amikor hélium atmoszférában 3500 °C körüli hőmérsékleten grafitelektródok közötti ívkisülést végeztek [6]. A keletkezett termék fullerének keveréke volt, amelyek szétválasztására oszlopkromatográfias módszert alkalmaztak [5]. Ma már számos egyéb előállítási eljárás is ismert [7], pl. benzolt (vagy más nagy széntartalmú szerves vegyületet) argonnal hígított oxigén lánggal magas hőmérsékleten égetnek [8]. Az előállítási módszereket tovább fejlesztve ma már viszonylag nagy mennyiségben rendelkezésre állnak különböző fullerének, ami lehetővé tette a kutatások sokoldalú fejlődését is. Egyre több eredmény született stabilitásukkal, oldhatóságukkal, reakcióikkal kapcsolatban.

A fullerének apoláris sajátosságuk révén vízben nem oldódnak, néhány szerves oldószerbe azonban igen [9]. A oldatok színe változatos (rózsaszín, bíborvörös, bíborvörösés-barna, barnás-sárga, barnás-zöld és barna) a fulleréntől és az oldószertől függően. A színeknek ez a sokfélesége azt mutatja, hogy az adott anyagnak az oldószerral való kölcsönhatása nagyon változatos lehet.

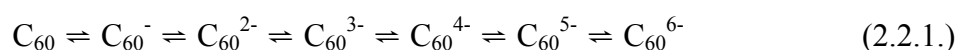
## 2.2. FULLERÉNEK ELEKTROKÉMIÁJA

### 2.2.1. Fullerének elektrokémiája oldatokban

Kezdetben, az elektrokémia területén, a fullerének olyan alapvető fizikai-kémiai jellemzőit tanulmányozták, mint a különböző elektronátviteli folyamatok standard redoxipotenciál értékei, s megerősítették ezen molekulák elméleti alapon jósolt sajátosságait [10, 11]. A fullerének apoláris oldószerekben (pl. benzol, toluol, dimetil-amin, cseppfolyós ammónia) viszonylag jól oldódnak, elektrokémiai vizsgálataiknál tehát ezek, ill.

poláris+apoláris oldószerkelegyek (pl. toluol+acetonitril, toluol+dimetil-formamid) jöhetnek szóba [12, 13]. Az oldószerkelegyek használata azért kedvezőbb, mert a semleges fullerének apoláris-, míg a fullerén anionok (fulleridek) poláris oldószerkelegben oldódnak jobban.

Kezdetben 2 ill. 3 reverzibilis redukciót detektáltak diklór-metánban és benzonitrilben [14, 15], később sikerült az 4. és 5. elektronátmenetet is kimutatni [16, 17]. Szélesebb potenciáltartományban vizsgálható oldószerkelegben vagy oldószerkelegkelegben  $C_{60}$ -nál és  $C_{70}$ -nél is beszámoltak a 6. redukciós lépésről [12, 13, 18, 19]. Tehát a  $C_{60}$  redukciója során egyelektronos reverzibilis elektronátlépések sorozatán keresztül a  $C_{60}^{6-}$  állapotig juthatunk el ( $C_{70}$ -nél hasonlóan).



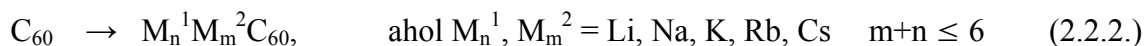
Ez összhangban áll az elméleti számításokkal, miszerint a  $C_{60}$ -ban a legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya (LUMO) háromszorosan degenerált [20]. A fullerének elektrokémiai oxidációja azonban irreverzibilis, s a termékek sem ismertek pontosan. A hat elektronos redukció csak alacsony hőmérsékleten volt detektálható, egyes oldószerkelegnél akár  $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$  is szükséges ehhez [13]. A mérések során biztosítani kellett az oxigén- és vízmentes közeget, ugyanis tömegspektrometriás mérések azt igazolták, hogy a monoanionok ( $C_{60}^{-}$ ,  $C_{70}^{-}$ ) reagálnak a vízzel, a dianionok pedig az oxigénnel, különböző összetételű epoxidok képződése közben. A víz és az oxigén együttes jelenléte során fragmentálódás is végbemehet, pl.  $C_{60}$  estében  $C_{50}$  és  $C_{10}$  egységek alakulnak ki, s a  $C_{50}$  hasonló voltammetriás sajátságokat mutatott, mint a  $C_{60}$  és a  $C_{70}$  [21]. A vizes oldatok nyújtotta előnyök kihasználása érdekében történtek próbálkozások arra vonatkozóan is, hogy a fulleréneket vízzoldhatóvá tegyék, pl. ciklodextrinekebe ágyazva [22], s ebben a módosított közegben reagáltassák elektrokémiaiilag. Ekkor azonban a fullerének irreverzibilisen reagáltak [23].

### 2.2.2. Fullerén filmek elektrokémiája

Az elektrokémia területén már régóta ismert jelenség, hogy a vezető felületek módosításával teljesen új tulajdonságú elektródokat állíthatunk elő. A felületre fizi- vagy kemiszorpcióval rögzített anyagok oly mértékben módosíthatják a kiindulási elektródot,

hogy annak már csak elektronközvetítő szerepe lesz az elektrokémiai folyamatban. A módosított elektród tulajdonságait döntően a módosító anyag jellemzői szabják meg.

Az oldatfázisban tapasztalt viselkedésétől jelentősen különböznek a fullerének szilárd fázisú reakciói. A tapasztalatok szerint ezek nemcsak a fulleréntől, hanem a fullerén film szerkezetétől is függenek. A fullerén filmek vezető felületre való leválasztására számos eljárást kidolgoztak [24]. Kísérletekkel is igazolták, hogy a szilárd  $C_{60}$  molekulákat csak gyenge van der Waals kölcsönhatás tartja össze [25, 26], s ebből adódott a szublimálással való leválasztásnak a lehetősége. Az első fullerén filmek kialakítása vákuumszublimálással történt [27]. Ezt a folyamatot magas hőmérsékleten és ultra-nagy vákuumban hajtották végre. Ha a rendszerben valamilyen alkálifém is jelen volt, az beépült a fullerén rétegbe a film redukciója közben. Az előállítás során az alkálifém mennyiségének változtatásával különböző összetételű filmek voltak kialakíthatók. Az alkálifém tartalom függvényében a keletkezett filmek vezetőképessége maximum görbével írható le [28]. A termékek között az  $M_3C_{60}$  összegképletű sók vezető tulajdonságúak, s megtartják a  $C_{60}$  eredeti kristályszerkezetét. Az  $M_6C_{60}$  összetételű sók tércentrált köbös, az  $M_4C_{60}$  tércentrált tetraédes kristályszerkezetűek, s mind a két anyag szigetelő tulajdonságot mutatott [29]. A  $C_{60}$ -at alkálifémgőzökkel elpárologtatva az alábbi egyenlettel összefoglalható reakciót kapjuk:



vákuum, vagy inert atmoszféra, 250 °C

Az  $M_3C_{60}$  összegképletű sók K és Rb esetében 18 K ill. 28 K hőmérséklet alatt szupravezetőkkel válnak [30, 31]. Újabb sikerült olyan Cs-ot tartalmazó fullerideket is előállítani, amelyek már 40 K-nél is mutatják ezt a tulajdonságot [32].

Az elektrokémiai vizsgálatokban gyakrabban alkalmazták a fullerén filmek oldatbepárlásos leválasztását toluolos, benzolos és diklór-metános oldatokból [33, 34, 35, 36] (ezek az oldószerek oldják a legjobban a fulleréneket [9]). A módszer viszonylag egyszerű, azonban STM (pásztázó alagút mikroszkópos) és SEM (pásztázó elektron mikroszkópos) vizsgálatok is azt igazolták, hogy ezek a filmek nem homogének még mikrométeres skálán sem [36]. Más jellegű filmeket is vizsgáltak, pl. polimer-fullerén kompozitokat. Ebben az esetben valamely polimerizációra alkalmas vegyületet (pl. pirrol [37]) fullerének jelenlétében polimerizáltak, vagy a már meglévő polimer láncra utólag kapcsolták rá a fulleréneket [24]. Langmuir-Blodgett technikával szintén készíthetők



fullerén filmek vezető felületeken. A Langmuir-Blodgett eljárás során a vízfelületen elhelyezkedő amfipatikus molekulák monomolekulás rétegére oldalmólyomást alkalmazva, a réteghez érintett vezető felületre átréselhető a film. A fullerének hidrofób sajátságuk miatt vízben nem oldódnak, filmleválasztás szempontjából ily módon valamely hidrophil résszel is rendelkező fullerén származék ( $C_{60}O$ ,  $C_{61}H_2$ ,  $C_{60}Br_8$ , terc-butil- $C_{60}$ ) lehet alkalmas [38, 39, 40]. A Langmuir-Blodgett filmek stabilitását ill. minőségét jelentősen meg lehetett növelni oly módon, hogy a filmleválasztást  $C_{60}$ /arachinsav elegyből végezték [41]. Ezeknél feltehetően az arachinsav hidrofób oldallánca biztosítja a kedvezőbb feltételeket a fullerén molekulák számára. A felületek hidrofobicitása megnövelhető pl. arany esetében alkil-tiolokkal vagy jóddal, s az ilyen módosított felületekre egyenletesebb filmeket lehet leválasztani [36]. Hasonló elven alapul az önrendeződő monomolekulás fullerén rétegek leválasztása is. Alkil-tiol oldalláncot tartalmazó fullerén származék arany felületen monomolekulás réteget ad [42], ill. cisztaminnal módosított arany felületen önrendeződő monomolekulás fullerén réteg választható le [43]. A fullerének és a fulleridek oldhatóságbeli különbségét használták ki az elektrokémiai leválasztásnál. Elektrolízissel először fulleridet (negatív töltésű fullerénionok) állítottak elő (pl. acetonitrilben, csepfolyós ammóniában), majd ezt követően a oxidációval semleges fullerént alakítottak ki, amely rosszabb oldhatósága miatt a vezető felületre vált ki [44]. Az elektrokémiai leválasztással nyert filmek sokkal egyenletesebbek és homogénebbek voltak, mint az oldatbepárlásos eljárás esetén.

#### 2.2.2.1. Kísérletek nemvizes oldatokban

A legtöbb elektrokémiai vizsgálat acetonitriles oldatban történt, mert ebben az oldószerben a semleges  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  alig oldódik, ugyanakkor az alkalmazható potenciáltartomány (az acetonitril stabilitási tartománya) nagyon széles. A mérések azt igazolták, hogy az elektród anyagának és az oldatban lévő anionnak nincs jelentős hatása, a filmek viselkedését legnagyobb mértékben az oldatban jelenlévő kation minősége határozza meg. A voltammetriás görbék lefutása, a redukált filmek szerkezete és stabilitása, a redukció mechanizmus változhat az oldatban lévő kation változtatásával. A sajátságok alapján a kationok két nagy csoportba sorolhatók [45]:

##### 1.) Nagyméretű kationok

Ebbe a csoportba tartoznak a tetraalkil-ammónium (tetra-butil-ammónium, tetrahexil-ammónium, tetraoktil-ammónium) ionok, ill. hasonló tulajdonságokat mutat a  $Li^+$  ion is. A

legtöbb mérést tetrabutyl-ammónium ionnal végezték, ugyanis a legstabilabb elektrokémiai viselkedést ezzel az ionnal kapták [35, 36]. A voltammogramokon két felületi reakciónak megfelelő katódos és anódos csúcs jelenik meg. A redukció során egyelektronos elektronátlépéseken keresztül a kétszeresen negatív fullerid alakul ki. A folyamat kémiaailag reverzibilis, az anódos és a katódos csúcsok között azonban nagy a potenciálkülönbség, ami a film jelentős átrendeződésére utal a redukció során. A harmadik, negyedik ill. ötödik redukciós lépés során filmek leoldódnak a felületről [36, 44]. Tetrahexil-ammónium és tetraoktil-ammónium ionok esetében a filmredukció a kísérleti körülményektől függően reverzibilis vagy irreverzibilis is lehet [36, 46]. Ezekben az esetekben is a filmek stabilnak bizonyultak a második redukcióig, a felületről való leoldódásuk elhanyagolható, s úgy tűnik, hogy a kation méretének növekedésével a redukált film oldhatóság csökkent [46].

## 2.) Kisméretű kationok

Ide tartoznak az alkálifém-, alkáliföldfém kationok valamint hasonló tulajdonságokat mutató tetraetil-ammónium ion is. A katódos és anódos csúcsok ebben az esetben közelebb vannak egymáshoz, ami arra utal, hogy a kisméretű ionok mozgása a fullerén filmekben a rétegek kisebb mértékű átrendeződése mellett is megtörténhet. Azonban a redukciós-oxidációs ciklusok során ezen ionok jelenlétében a filmek gyorsan elveszítik aktivitásukat [36, 46, 47].

A fent elmondottak alapján láthatjuk, hogy az oldatban lévő kation döntően meghatározza a redukált film tulajdonságait. A filmbe beépülő kationok miatt feltételezték, hogy a film vezetése a folyamat során megváltozik, analóg módon ahhoz, ahogy a félvezetőké szennyezésük (dopping) során [36]. Ezeket a filmeket, mint lehetséges elektrokatalizátorokat is tanulmányozták, és néhány elektrokémiai reakciót is vizsgáltak velük [36, 46]. Sajnos az ilyen filmek elektrokatalitikus tulajdonsága önmagában nem vizsgálható, mivel nagyon porózusak, így az elektrolitoldat a film alatt található elektronvezetővel is érintkezhet. Ezeket a redukált filmek csak nemvizes oldatokban és inert atmoszférában használták, ugyanis egyes filmek tanulmányozása azt mutatta, hogy vezetőségük gyorsan csökkent, ha a filmet víz és oxigén tartalmú atmoszféra hatásának tették ki [28].

### 2.2.2.2. Kísérletek vizes oldatokban

A nemvizes közegű méréseknél nagy gondot fordítottak az oldószerek vízmentesítésére. A kísérleti körülményeket úgy próbálták szabályozni, hogy a víz még nyomokban se legyen jelen. Ez elsősorban az oldatelektrokémiai vizsgálatok tapasztalataiból adódott, ahol úgy tűnt, hogy az oldott  $C_{60}^-$  nagyon érzékeny vízzel szemben, és hogy az oldott  $C_{60}^{2-}$  gyorsan elreagál az oxigénnel [48]. A víz azonban számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik a szerves oldószerekkel szemben. Sem a semleges, sem a redukált fullerének nem oldódnak vízben, ily módon a filmek a vezető felületén maradhatnak, és mint felületmódosítók további kísérletekben felhasználhatók. Az első próbálkozás vizes KOH oldatban történt, ahol a  $Ag+C_{60}$  kompozit irreverzibilis redukcióját tapasztalták  $C_{60}H_{56}$  keletkezése közben [49]. Később oldatbepárlásos technikával leválasztott vékony  $C_{60}$  filmeket (0,2–0,5  $\mu m$ ) vizsgáltak alkálifém- és alkáliföldfém ionokat tartalmazó vizes oldatokban [32, 50, 51]. Ezekben az oldatokban a  $C_{60}$  filmek redukálhatók voltak arany- és üvegszénelektrodokon is. A tapasztalatok szerint a filmek redukciója ilyen körülmények között irreverzibilis, pH-tól független volt, de a kation minőségétől függően más-más mechanizmus szerint játszódott le.

$Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ -os redukciónál két csúcsot detektáltak, amelyek  $Na^+$  esetében jól elkülönültek, míg  $Li^+$ -nál,  $Ba^{2+}$ -nál részlegesen átlapolódtak. Feltételezték, hogy az első redukciós lépésben  $M_3C_{60}$  képződik ( $M = Li^+$ ,  $Na^+$ ), amely diszproporcionálódással átalakul  $M_6C_{60}$  és  $MC_{60}$ -ná, s a második redukcióban az  $MC_{60}$  alakul tovább. A redukció során kationcsere sajátságú film alakul ki, a kisméretű ionok mozgékonyak a fullerid mátrixban. Ez a kationcsere tulajdonság a redukció után is megmarad. A redukált filmek elektrokémiaailag oxidálhatók kis méretű anionokat (pl.  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ) tartalmazó oldatokban.  $Li^+$  és  $Na^+$  esetében az oxidációs és redukciós töltésarány 1,3-1,7 között van, azaz az oxidáció során nem a semleges  $C_{60}$  képződik vissza. Az oxidáció a pH-tól független s irreverzibilis, az oxidált filmet nem lehet újra redukálni.

$K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ -os redukciónál egy redukciós csúcs jelenik meg, s  $M_3C_{60}$  ( $M = K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) só kialakulását igazolták. Ezek a redukált filmek vezetővé válnak, s mint új elektródanyagot tesztelhetjük más elektrokémiai reakcióban. A kísérleti eredmények azt igazolták, hogy a vezető redukált filmekben pl. aszkorbinsav oxidációja vagy a  $Fe(III)EDTA \rightleftharpoons Fe(II)EDTA$  átalakulás végbemegy. A  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  ionok jelenlétében

redukált filmek elektrokémiaiilag nem oxidálhatók. A levegő oxigénjével viszont lassan elreagálnak ezek a filmek is, a levegőn való állás során aktivitásuk csökken.

A redukciós csúcspotenciál az ionok hidratációs szabadentalpiájával (vagy az ionsugár reciprokával) arányosan csökkent a  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+}$  sorrendben. Feltételezték, hogy a negatív töltésű fullerid mátrixba dehidratált ionok lépnek be, s minél nehezebben veszítik el a hidrátburkukat, annál negatívabb potenciálnál indulhat csak a redukció. A redukció során a rétegek átrendeződnek, a kisebb méretű ionok ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) esetében a film nyitottabb, míg a nagyobb méretű ionok ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ) belépésekor a film zártabbá válik. A zártabb filmek esetében a levegő oxigénje is nehezebben jut be a réteg belsejébe, lassabban megy végbe a film degradációja (legstabilabbak a  $K^+$  és  $Rb^+$ -os redukált filmek voltak).

A redukció során kialakuló kationcsere révén vegyes kation tartalmú filmek is kialakíthatók [52]. A filmbe beépülő ionok aránya az oldat összetételének változtatásával szabályozható.  $K^+ + Na^+$ ,  $K^+ + Li^+$ ,  $K^+ + Ba^{2+}$ -os vegyes sókat alakítottak ki, s feltételezték, hogy a kialakuláshoz szükség van tranziens részecskék jelenlétére is. A redukció indító lépése a  $KC_{60}$ ,  $K_2C_{60}$  kialakulása, s ezt követően ioncserével épülhet be a másik ion. A  $K^+$  ion mellé beépülő ion határozza meg a redukciós folyamat további szakaszát.

### 2.2.2.3. $C_{60}$ filmek fotoelektrokémiai sajátosságai

Elméleti számításokkal [28, 29] és kísérletekkel [53, 54, 55, 56] is igazolták, hogy a szilárd  $C_{60}$  félvezető. Sávszerkezete a molekulapályákkal meghatározott, szilárd állapotban a  $C_{60}$  molekulákat csak gyenge másodlagos, van der Waals kölcsönhatás tartja össze. Pl. n-hexán oldatban felvett abszorpciós spektrum [57] nagyon hasonló a szilárd  $C_{60}$  film abszorpciós spektrumához [58, 59]. A  $C_{60}$  filmek fotoáram spektrumát KI-ot tartalmazó acetonitriles oldatban vizsgálva [60] megállapították, hogy a szilárd film abszorpciós és fotoáram spektruma is hasonló. Fotoáram 720-740 nm-nél kisebb hullámhosszknál detektálható, amely 1,7 eV-os tiltott energiasávot jelent.

A  $C_{60}$  filmek elektrokémiai vizsgálatait kiterjesztve vizes oldatokra, adódott az a kérdés, hogy vajon ezek a filmek milyen fotoelektrokémia tulajdonságokat mutatnak [61]. A semleges  $C_{60}$  film vizes oldatban belső (intrinsic) félvezető, azaz sötétben szigetelőként viselkedik, fénnel megvilágítva viszont fotooxidáció ill. fotoredukció mérhető rajta. A simasáv (flatband) potenciálja (az a potenciálérték, ahol a vezetési- és a vegyértéksáv

teljesen sima, nincs töltéshordozó felhalmozódás) +100 mV standard hidrogénelektóddal szemben. A „flatband” potenciálnál pozitívabb értékeknél a Fermi-szint eltolódása, a sávok elhajlása következik be úgy, hogy a fény által generált lyukak érhetik el a C<sub>60</sub> film|oldat határfelületet, ahol a megfelelő oldatbeli reaktáns oxidációja mehet végbe. Ez a sötétben mért áramértékhez képest áramnövekedésben nyilvánul meg. A „flatband” potenciál alatt a sávok elhajlása ellentétes, a fény által generált elektron-lyuk pár közül az elektron éri el a film|oldat határfelületet, fotoredukciót vált ki. A sötétáramhoz viszonyítva áramcsökkenést mérhetünk.

A semleges C<sub>60</sub> film tiltott sáv szélesség energiája 1,77 eV, amely nagyon közel esik más rendszerekben kapott eredményekhez [60]. Vizes oldatokban Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> ionok jelenlétében redukált C<sub>60</sub> filmek n-típusú félvezetőkké alakulnak, ezeken mérhető fothatás, fotooxidáció. A semleges C<sub>60</sub>-hoz viszonyítva eltérő lefutású fotoáram-potenciál és kvantumhasznosítási görbéket kapunk, a tiltott sáv szélesség energiája 1,82 eV-nak adódott. Vizes közegben K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>-os redukált C<sub>60</sub> filmekről korábbi mérések azt igazolták, hogy vezető sajátságúak [50]. Ezt erősítették meg a fotoelektrokémia mérések is, ugyanis ezeken a filmekken fothatás nem detektálható. A Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>-os redukált C<sub>60</sub> filmek elektrokémiai oxidációja után szintén nincs fothatás, ekkor a filmek szigetelővé válnak.

## 2.3. CITOKRÓM C

A tápláléklebontás folyamata (terminális oxidáció) a sejt mitokondriumaiban játszódik le [62]. Ez egy összetett folyamat, amelynek során egyrészt hidrogéntranszfer, másrészt elektrontranszfer történik különböző membránkomponensek között. A citokróm c (cit. c) az élő szervezetben elektronátvivő szerepet tölt be. Redoxi viselkedése a hemben kötött  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  átalakuláson alapszik. A cit. c viszonylag kis fehérje, 104 aminosavrésszből épül fel és hem prosztetikus csoportot tartalmaz, ami kovalensen két ciszteinil oldallánchoz kötődik. A polipeptidláncban nyújtott  $\beta$ -szerkezet alakul ki,  $\alpha$ -hélix részek nem jönnek létre.

### 2.3.1. Citokróm c elektrokémiai vizsgálata

A cit. c biológiai funkciója az elektronátvitel. Ennek megfelelően, más vas-komplexekhez hasonlóan várható, hogy elektrokémiailag aktív lehet, a hem csoport

elektront cserélhet egy megfelelő elektródanyaggal is. Az egyszerű vas-komplexekhez képest azonban lényeges különbséget jelent a cit. c fehérje része. A legfontosabb kérdés az, hogy lehet-e olyan kísérleti feltételeket biztosítani, amelyek során a fehérjében lévő hem csoport reverzibilis elektrokémiai redukciója-oxidációja megvalósítható.

A kísérleti körülmények megválasztásánál többféle paraméter együttes hatását kell figyelembe venni. A fehérjék érzékenyek az oldatösszetételre, hőmérséklet változásra, nagyon könnyen kicsapódhatnak, és ami talán a legfontosabb, nagyon kis konformációváltozás esetén is elveszíthetik a reakciókészségüket [63]. A cit. c élő szervezetben betöltött szerepének ill. a működéséhez szükséges reakciófeltételeknek az ismerete fontos kiindulási szempont az elektrokémiai kísérletek megtervezésénél.

Az eddigi elektrokémiai tanulmányokat ily módon négy nagy csoportra oszthatjuk. Az elsőbe sorolhatók azok a kutatások, amelyek az oldatösszetétel hatását vizsgálták, úgymint pH hatás, ionerősség, hőmérséklet, az ionerősség ill. a pH beállításához használt sók minősége, a cit. c koncentrációja, tisztasága stb. A mérésekhez legtöbb esetben ló szívizomból izolált cit. c-t használják. A kereskedelemben kapható cit. c liofilizált formában kerül forgalomba. Ebben szennyező komponensek is előfordulnak, és a cit. c molekulák összekapcsolódása révén oligomerek is jelen vannak [64]. Nagyon sok mérésnél a cit. c előzetes tisztítását is elvégezték, ioncserélő kromatográfiás eljárást alkalmazva. A mérések ugyanis azt igazolták, hogy különbség mutatkozik a kereskedelmi és a tisztított cit. c minták között. A nem tisztított minták esetében rosszabb jel alakul ki, a jel stabilitása is kedvezőtlenebbül alakul [65].

A második csoportba tartozik az elektrokémiai mérésekhez használt munkaelektrod hatásának tanulmányozása. Semleges oldatban az oxidált cit. c 9 pozitív töltéssel rendelkezik. Ez a pozitív töltés a hem csoport környezetében lévő lizin oldalláncokon oszlik el. Ebből következik, hogy az elektrokémiai vizsgálatokban alkalmazott elektródfelületek hidrofilitása döntő kérdés a reakció szempontjából. Az elektróddal kapcsolatban más egyéb tulajdonságok is, pl. az elektród anyagának minősége, kristályszerkezete, a felület tisztasága, előkezelése kihatással vannak az elektrokémiai viselkedésre.

A harmadik csoport a felületmódosítók szerepét foglalja össze, a cit. c reakcióját befolyásoló egyéb tényezőket a negyedik csoportba lehet összegyűjteni.

### 2.3.2. Citokróm c vizsgálatában alkalmazott elektródok

#### *Fémelektródok*

Kezdetben az elektrokémiában gyakran használt elektródok kerültek kipróbálásra, platina [66], ezüst [67], arany [68, 69], higany [70], nikkel [71]. A heterogén elektrokémiai folyamatban az elektród|cit. c oldat határfelületen az elektronátmenet csak nagyon kis sebességgel ment végbe. Azt feltételezték, hogy ennek oka a fehérje adszorpciója során történő szerkezetváltozás ill. denaturáció [67, 69, 70]. Kromatográfiásan tisztított cit. c mintákkal azonban sikerült stabil, kvázi-reverzibilis voltammetriás jeleket mérni [72, 73], habár a rendszer nagyon érzékeny volt a kísérleti körülményekre és a fémfelület előkezelésére [72]. Az oldat összetételének ill. a kísérleti körülményeknek a hatását vizsgálva aranyelektródokon újabb érdekes eredmények születtek [74, 75]. Ismeretes, hogy a cit. c oligomerizációra hajlamos fehérje. Amennyiben a kísérleti körülmények a monomer forma kialakulásának kedveznek (ionerősség, pH, hőmérséklet, mechanikai hatás, koncentráció optimális megválasztásával) a felületen monomerekből álló monomolekulás réteg alakul ki. Az oldatban jelenlévő cit. c molekulák reverzibilis reakciója ezen a rétegen keresztül játszódik le az oldatbeli natív állapotú cit. c redoxipotenciáljának megfelelő potenciálon. Koaguláltatószerek (pl. EDTA) kis mennyiségű hozzáadásával a cit. c oligomerizációját idézhetjük elő, amelynek hatására az elektrokémiai folyamat irreverzibilissé válik. Feltételezés szerint ebben az esetben az oligomer adszorpciója következik be a felületen, amely jelentősen megnehezíti (akár teljesen meggátolja) az oldatban jelenlévő monomer állapotú molekulák reakcióját. A kísérleti körülmények nagyon kis változtatása jelentősen befolyásolja a jel minőségét, az irreverzibilitástól a reverzibilisig módosulhat.

#### *Szénelektródok*

Szénelektródokon, hasonlóan a fémfelületekhez, mérhető a cit. c elektrokémiai reakciója [76]. AFM mérések azt igazolták, hogy foszfát pufferoldatban a grafit felülete foszfát ionokkal borított, és ezen keresztül kapcsolódik a monomolekulás borítottságú cit. c réteg, amely reverzibilisen reagál [77]. Sok esetben a szénelektródok kevésbé érzékenyek a kísérleti körülmények változtatására, mint a fémek [74, 75]. Pl. a bázislap mentén hasított pirolitikus grafit hidrofób felülete kevés oxigéntartalmú funkciós csoporttal inaktív, míg él mentén hasított, funkciós csoportokban gazdag pirolitikus grafit aktív a cit. c reakcióiban. A reverzibilitás és a stabilitás a felületen lévő aktív csoportok számától függött [78].

*Fém-oxidok*

Félvezető fém-oxidok, ha elég erősen „szennyezettek” valamely adalékanyaggal, kiváló elektródanyagok lehetnek. A vizsgálatok szerint, pl. ónnal „szennyezett” indium-oxidon stabil cit. c reakció detektálható [79]. A fém-oxidok felületén negatív töltésfelhalmozódás jön létre, amely lehetővé teszi a kölcsönhatást a cit. c dipólusmolekulával ( $1,08 \times 10^{-27}$  Cm a dipólusmomentuma a cit. c-nek). Elektrosztatikus kölcsönhatás ill. hidrogénkötés kialakulására van lehetőség a fém-oxid és a cit. c között. A cit. c hem csoportjának megfelelő orientációja lehetővé teszi a gyorsabb elektronátmenetet. Ezt támasztják alá a fluorral „szennyezett” ón-oxiddal, az ónnal „szennyezett” indium-oxiddal végzett kísérletek [65, 72]. Az említett elektródokon jelentős különbségek adódtak tisztított és a kereskedelemben kapható cit. c minták között. A nem tisztított minták esetében a rendszer sokkal érzékenyebb az oldat állapotának változtatására (pH, ionerősség). Kis ionerősségnél a felület és a cit. c között erős az elektrosztatikus kölcsönhatás, és a nem tisztított minták esetében a szennyező komponensek adszorpciója révén gátolttá válik az oldatbeli cit. c reakció. Közepes ionerősségnél kisebb az elektrosztatikus kölcsönhatás, a fehérje denaturációja nem következik be, kedvező reakciókörülmények alakulnak ki. Nagy ionerősség az elektrosztatikus kölcsönhatás árnyékolását okozza, az elektrokémiai jel ismét irreverzibilissé válik [65]. A felület előkezelése, a hidratáltsági fok megváltoztatása hatással vannak az oldatbeli cit. c reakciójára. A felület protonáltsági fokának növelésével (pH csökkentés), akár tasztító kölcsönhatás is kialakulhat a felület és a cit. c között, vagy a dipólusmolekulaként viselkedő cit. c negatív, nem elektroaktív része fog a felülettel kölcsönhatásba kerülni [72].

*Felületmódosítók*

Jelentős előrelépést jelentett a cit. c elektrokémiájában (sőt a fehérjék elektrokémiai vizsgálataiban) az a felismerés, hogy bizonyos felületmódosító anyagok (ún. promoterek) jelentősen javítják az elektrokémiai reverzibilitást, stabilitást. Az első ilyen promoter a 4,4'-bipiridil volt arany felületen. A felületmódosító alkalmazásával reverzibilis cit. c reakció volt detektálható [80]. Ennek alapján számos felületmódosítót próbáltak ki a cit. c reakcióban. Egyúttal szükségessé vált a módosítók szerepének a felderítése is. A 4,4'-bipiridillel módosított arany felületen végbemenő cit. c reakció mechanizmusának értelmezésében megoszlanak a vélemények. Egyes kutatók azt igazolták, hogy az arany felületen közel monomolekulás borítottságú 4,4'-bipiridil réteg alakul ki [81, 82], míg mások cit. c koadsorpciót feltételeztek [83]. A 4,4'-bipiridil réteg és a cit. c kölcsönhatása



révén a módosító felületére irreverzibilisen adszorbeált monomolekulás cit. c réteg válik ki, megőrizve eredeti, aktív szerkezetét. Ezen a szorbeált cit. c rétegen keresztül reagálhat az oldatbeli cit. c a natív cit. c-nek megfelelő potenciálon [82]. Mások viszont ezt úgy értelmezték, hogy a 4,4'-bipiridil meggátolja a cit. c denaturációját a felületen és csak nagyon gyenge kölcsönhatás alakul ki, amely elegendő az elektronátmenet gyors végbemeneteléséhez [81, 83]. Más piridil származékkal is végeztek méréseket, amelyekben kénatom található [81]. Ezek a kénatomon keresztül kapcsolódtak az arany felülethez, minden esetben monomolekulás réteget kialakítva és megkönnyítve a cit. c reakciót. Általánosan elmondható, hogy a piridil származékok kén- vagy nitrogénatomjuk révén adszorbeálódhatnak az arany felületére, és a maradék nitrogénatomon lévő nemkötő elektronpár alakíthat ki hidrogénkötés a cit. c fehérje oldalláncával. A cit. c töltéssel rendelkező oldalláncai pH = 6–9 közötti tartományban protondonorként működnek. Mivel a legtöbb elektrokémiai mérés pH = 6–8 tartományban történt a hidrogénkötés lehetősége adott.

A legtöbb felületmódosító szerves vegyület, azonban a szerves anyagok közül is kipróbáltak néhányat. A halogenidionok sorában a jodidion bizonyult a leghatékonyabb felületmódosítónak [84]. A felületre adszorbeált jodidion mennyiségével arányosan változott a cit. c jel stabilitása. A többi halogenidion csak gyengén kötődik arany felülethez, ezért deszorpciójuk is könnyedén lejátszódhat.

A felületmódosítók másik családját az úgynevezett „szilárd fázisú promoterek” képviselik. Ezekkel a vegyületekkel az oldódó felületmódosítók hibáit próbálják kiküszöbölni (pl. nemkívánatos mellékreakciók, a fehérjéhez való oldatbeli kötődés). Az újabb kutatások azt mutatták, hogy mikropórusos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membránnal módosított üvegszén elektródok kedvezőbb rendszert jelentenek, mint a csupasz üvegszén [85]. Az  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrán kis mértékben pozitív töltésű, a kapcsolat ebben az esetben a cit. c hem csoportjának távolabbi környezetében lévő két foszfátalt fehérjerésszel alakulhat ki. Ezáltal a módosító falára adszorbeálódó cit. c kedvező orientációba kerül, amely megkönnyíti az elektronátmenetet. A membrán pórusmérete meghatározó a reakció szempontjából. Aranyelektrod felületére cellulóz-triacetát rétegbe beágyazott mikroperoxidáz hatását vizsgálták a cit. c reakcióban [86]. A mikroperoxidáz hemtartalmú undekapeptid, amely a cit. c hidrolízisének terméke. A mikroperoxidáz és a cit. c inaktívnak bizonyultak csupasz arany felületen, viszont a cellulóz rétegben a mikroperoxidáz elősegíti a cit. c reakcióját. Ez a rendszer nagymértékben utánozta az élő szervezetben kialakuló mitokondrium membrán szerkezetét. Sejtszinten a cit. c komplexet képez a cit. c oxidázzal, amely egy

réztartalmú fehérje. A sejtmembrán nyújtotta kedvező reakciókörülmények modellezéséhez lipid rétegbe [87], vezető polimerbe [88], hidrogél membránba [89] ágyazták a cit. c molekulát és ebben a környezetben vizsgálták a reakciót.

Ritkaföldfém-oxidokkal módosított aranyelektrodokon (CeO, EuO, NdO, ErO, YbO, DyO) egyelektronos elektronátlépéses, kvázi-reverzibilis cit. c reakció alakulhat ki [90]. A folyamat reverzibilitásának mértéke függ a felületen adszorbeált részecskemérettől. A nanométer tartományba eső fém-oxid részecskékből kialakuló réteg nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, ha csökkentjük a részecskék méretét. Ez az oxigén atomok nagyobb felületi sűrűségét eredményezi, ily módon több kölcsönhatás alakulhat ki a felület és a cit. c között, növelve az elektrokémiai jel stabilitását.

A kapott eredményből két lényeges megállapítást tehetünk:

- 1.) A felületmódosítók szerepet játszanak a cit. c hem csoportjának orientálásában, melynek révén a hem csoport közelebb kerül az elektród felületéhez. Az elektronátmenet gyorsabban játszódhat le.
- 2.) A felületmódosítók másik jelentős szerepe a cit. c konformáció változással járó adszorpciójának megakadályozásában nyilvánul meg.

### 3. CÉLKITŰZÉSEK

A fullerének felfedezése óta leggyakrabban a  $C_{60}$  fullerént vizsgálták. A legtöbb eredmény az elektrokémia területén is erre a fullerénre vonatkozik. Az elektrokémiai méréseket nemvizes közegben, szerves oldószerekben/oldószerkelegyekben végezték, nagy hangsúlyt fektetve az elektrolitoldatok vízmentesítésére. Az irodalmi áttekintés alapján meglepő eredménynek számítottak a  $C_{60}$  filmek vizes oldatokban történő mérések. Ezen eredmények alapján és a vizes oldatok nyújtotta előnyök figyelembevételével méréseinket vizes közegre terveztük.

A fullerének a szénatomszámtól függően eltérő viselkedést mutatnak a fizikai és kémiai tulajdonságaikban. Elektrokémiai vonatkozásban kevés adatot találtunk a szilárd fázisú  $C_{70}$  fullerénekre. A  $C_{60}$  filmek vizes közegű mérési eredményeinek ismeretében a vizsgálatainkat kiterjesztettük a  $C_{70}$ -re is. Munkánk során feltételként szerepelt, hogy csak reprodukálható és jól definiálható szerkezetű  $C_{70}$  filmek vizes közegű elektrokémiai és fotoelektrokémiai sajátosságait vizsgáljuk.

Kísérleti munkám elején célul tűztük ki a  $C_{60}$  filmek kialakításánál használt módszer alkalmazását egyenletes, kompakt  $C_{70}$  filmek kialakítására különböző elektródfelületeken. Vizsgálni akartuk a rétegek morfológiájának, porozitásának és elektrokémiai aktivitásának változását a kialakítási mód függvényében. Fel akartuk deríteni, hogyan befolyásolhatók ezek a tulajdonságok az elektród anyagával, a felület előkezelésével, a filmleválasztáshoz alkalmazott oldószerral, ill. a leválasztott film utólagos átalakításával. Olyan módszert kerestünk, amellyel a porozitás vizsgálható és meg tudjuk becsülni a szabad felületarányt.

A  $C_{60}$  filmek szerkezetének és a félvezető paramétereinek közelebbi megismeréséhez fontosnak találtuk a szilárd filmek fényabszorpciós spektrumainak vizsgálatát.

A  $C_{60}$  filmek alkálifém- és alkáliföldfém-ionokat tartalmazó vizes oldatokban redukálhatók voltak. A redukciós mechanizmus értelmezéséhez további vizsgálatokra volt szükség, főleg a tömbi redukciót megelőző tartományban észlelt jelenségek közelebbi megismeréséhez.

Célul tűztük ki alkálifém- és alkáliföldfém-ionok mellett átmenetifém-ionok beépítését fullerén filmekbe. Mint ismeretes a Mn számos oxidációs állapotban létezik, amelyek közül néhány katalitikus tulajdonsággal is rendelkezik kémiai reakciókban. Érdekel bennünket, hogy vajon  $Mn^{2+}$  beépíthető-e a  $C_{60}$  filmekbe, milyen tulajdonságokat mutatnak ezek a filmek és van-e valamilyen elektrokatalitikus tulajdonságuk.

A kialakított elektródokon vizsgálni akartuk elektrokatalitikus hatásukat a cit. c esetben. Célunk az volt, hogy az elektród előállítás optimális feltételeit megtalálva a cit. c reverzibilis elektrokémiai reakcióját valósíthassuk meg fullerén módosított elektródokon.

## 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

### 4.1. Elektród előkészítés

A méréseink során 3 mm átmérőjű, Teflonba ágyazott arany és üvegszén (Metrohm) korongelektródokat használtunk. A Teflon-rúd átmérője 10 mm volt. A munkaelektród felületének tisztítását a következő műveletekkel végeztük:

I.) Általános esetben:

- 1.) Alumínium-oxidos (Buehler) polírozás
- 2.) Cink-oxidos (Merck) polírozás
- 3.) A felületre tapadt csiszolóanyag eltávolítása vízben ultrahangos rázással
- 4.) Tolulos (Biogal) mosás
- 5.) Diklór-metános (Sigma, HPLC tisztaságú) mosás
- 6.) A felület előmelegítése kb. 45 °C-ra

II.) Citokróm c mérések esetében:

Mivel a citokróm c nagyon érzékeny a felület állapotára, ezért a felület előkészítése hosszabb időt vett igénybe. A tisztítás során két fontos tényezőt kellett figyelembe venni. Az egyik a filmkészítés szempontjából optimális feltételeket, a másik pedig az előző mérésben a felületre esetlegesen adszorbeálódott citokróm c eltávolítását jelentette. A lépések:

- 1.) 0,05 µm-es szemcseméretű alumínium-oxidos polírozás
- 2.) Cink-oxidos polírozás
- 3.) 0,2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oldatban való áztatás
- 4.) Desztillált vizes vízsugaras mosás
- 5.) Etanolos (Reanal) ultrahangos rázás
- 6.) Tolulos mosás
- 7.) Diklór-metános mosás
- 8.) A felület előmelegítése kb. 45 °C-ra

## 4.2. Fullerén film készítése

A fullerén filmeket oldatbepárlásos módszerrel választottuk le az elektród felületére. Az oldatkészítésnél a C<sub>60</sub>-at (MER Corporation, USA, 99,99 % tisztaságú) és a C<sub>70</sub>-et (MER Corporation, USA, > 98 % tisztaságú) diklór-metánban vagy toluolban oldottuk fel. A legtöbb méréshez 150 µM C<sub>60</sub> és 50 µM C<sub>70</sub> diklór-metános oldatát használtuk. A filmkészítéshez az előmelegített elektródfelületre 10–50 µl-es oldatrészletet vittünk fel és az elektród állandó forgatása mellett a fullerének rétegenként váltak ki az oldatból.

## 4.3. A mérésekhez használt anyagok

A mérésekhez használt vizes oldatokat minden esetben Millipore, Milli-Q vízzel készítettük. A vizsgálatok során felhasznált anyagok a következők:

### 1.) A fullerén filmek porozitásvizsgálata

- 10 mM FeEDTA (Reanal)
- 10 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Reanal) + 2 M KCl
- 25 mM foszfát puffer (2 : 3 arányú KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> és Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Reanal))

### 2.) A fullerén filmek redukciója

- 1 M NaOH, KOH, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl (Reanal)
- 0,5 M LiOH, BaCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl (Reanal)
- 0–0,3 M MnCl<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub> (Reanal)

### 3.) A fullerén filmek fotoáram mérései

- 10 mM L(+) aszkorbinsav (Baker)
- 10 mM FeEDTA

### 4.) A redukált filmek oxidációja

- 0,1–0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck)

### 5.) Potenciálugrás

- Telített kinhidron (kb. 20 mM benzokinon : kinhidron 1:1 arányú elegye) oldat

különböző koncentrációjú KCl, NaCl, LiCl vagy BaCl<sub>2</sub> sókkal. Az oldatok pH-ját HCl (Reanal) oldat adagolásával állítottuk be.

#### 6.) Citokróm c reakció vizsgálata

A vizsgálatokban ló szívizomból preparált citokróm c-t használtunk (Sigma, C 7752, VI típus). A mérések frissen készített 1 mg/ml (80 µM) koncentrációjú citokróm c foszfát pufferesoldatában történtek. A foszfát puffer (2 : 3 arányú KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> és Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Reanal)) koncentrációja 5–50 mM között változott, pH = 7.

#### 4.4. Mikroszkópos felvételek

A mikroszkópos felvételeket Nikon típusú optikai mikroszkóppal végeztük 500-szoros nagyításban.

#### 4.5. AFM (erőmérő atommikroszkópia)

A fullerén filmek morfológiájának felderítése TopoMetrix Explorer<sup>TM</sup> típusú készülékkel történt alacsony frekvenciájú üzemmódban. A készülékhez tartozott egy pásztázó szonda, egy volfrámtű (kb. 10 nm görbületi sugarú). A mérési módszer a tű és a minta atomjai között fellépő erőhatás mérésén alapszik. A felvételek 10 µm és 2 µm-es tartományban készültek 20 µm s<sup>-1</sup> letapogatási sebességgel. Az adatok rögzítése és a képalkotás számítógépen történt.

#### 4.6. Ciklikus voltammetria

A mérésekhez háromelektrodos, egyterű üvegcellát használtunk, Pt ellenelektróddal (kb. 3 cm<sup>2</sup>), NaCl-dal vagy KCl-dal telített kalomel referenciaelektróddal és arany vagy üvegszén munkaelektróddal. A referenciaelektrodot Luggin-kapillárison keresztül kapcsoltuk a cellába az ohmikus potenciálesés minimalizálása végett. Az elektródpotenciált a referencia elektróddal szemben mértük, de az eredményeink bemutatása során minden értéket a standard hidrogén elektródhoz viszonyítva adom meg. A mérések kivitelezéséhez számítógép vezérlésű potenciosztátot (Elektroflex 450) használtunk. Az üvegszén forgó korongelektrodon történő méréseknél az elektród forgatása 240 fordulat/perc (4 Hz) sebességgel történt.

#### 4.7. Potenciálugrásos módszer

Álló üvegszén elektródon telített kinhidron + 1 M KCl (vagy NaCl, LiCl, BaCl<sub>2</sub>) oldatban léptettük a potenciált -100 és +800 mV között. Az áramérték detektálása 10 ms-mal a potenciálugrás után történt és az áram – idő függvényt rögzítettük.

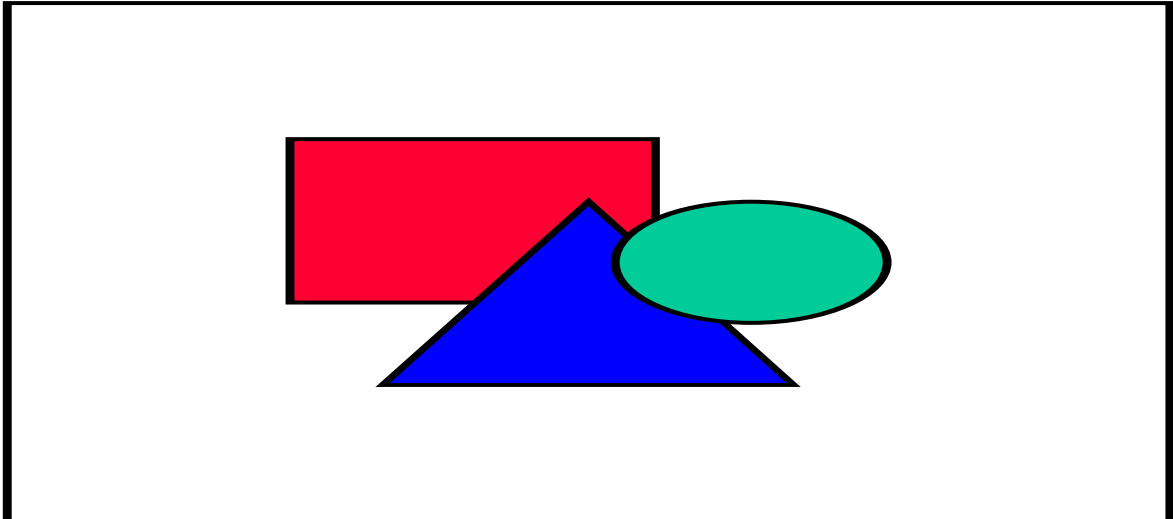
#### 4.8. Kronocoulombmetria

10 mM-os kálium-[hexaciano-ferrát(III)] (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) oldatba bemerülő álló munkaelektrodot +650 mV-on polarizáltuk, majd egy potenciálugrást hajtottunk végre -50 mV-ra (a [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> redukciójának diffúziólimitált tartományába). Digitális oszcilloszkóppal (EMG 5500) detektáltuk az I – t függvényt, és ezt integrálva kaptuk meg a redukcióhoz szükséges töltést.

#### 4.9. Fotoelektrokémia

A fotoelektrokémiai méréseknél az egyterű cella egy sík üveglappal volt ellátva. A fullerén filmmel borított munkaelektrodot különböző potenciálértéken tartva 50 W-os halogénlámpa (Tungsram) fókuszált fehér fényével világítottuk meg az üveglapon keresztül. A fény fókuszálását lencsékkel oldottuk meg. Az 5 s-os megvilágítást követően az elektród felület 10 s-ig sötétben volt, ily módon a fotoáram potenciálfüggését regisztrálhattuk (egyenáramú üzemmódban) megfelelő elektron donor vagy akceptor részecskéket tartalmazó vizes oldatokban. A fotoáram hullámhossz függésének mérésénél a fehér fény útjába egy 22 Hz-es frekvenciájú fényszaggató valamint egy monokromátor (Bausch & Lomb) volt beiktatva (lásd 4.9.1 ábra).





**4.9.1. ábra:** A fotoáram méréshez használt berendezés  
 1 – fényforrás, 2 – fényszaggató, 3 – lencsék, 4 – monokromátor, 5 – cella az elektródokkal  
 (M – munka, R – referencia, C – ellenelektrod), 6 – fázisérzékeny váltóáramú erősítő

Ily módon jobban erősíthető és jobban szűrhető váltakozó áramú mérés volt lehetséges. A fotoáram detektálása egy fázisérzékeny váltóáramú erősítővel (PAR 129A) történt.

Adott hullámhosszon a fotoáram ( $I_{\text{foto},\lambda}$ ) és az egységnyi időre eső fényenergia (fényintenzitás,  $\Phi_\lambda$ ) alapján számítható volt a kvantumhasznosítási tényező  $\eta_\lambda$ .

$$N = \Phi_\lambda / (h \cdot \nu) = (\Phi_\lambda \cdot \lambda) / (h \cdot c) \quad (4.9.1.)$$

$N$  – az egységnyi időre eső fotonok száma

$h$  – Planck-állandó,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$\nu$  – a fény frekvenciája

$\lambda$  – a fény hullámhossza

$c$  – fénysebesség,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

$$N_e = (I_{\text{foto},\lambda} \cdot N_A) / F = I_{\text{foto},\lambda} / e \quad (4.9.2.)$$

$N_e$  – a megvilágítás során egységnyi idő alatt keletkező elektronok (vagy lyukak) száma

$N_A$  – Avogadro-állandó,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$F$  – Faraday-állandó,  $F = 96485 \text{ C/mol}$

$e$  – elemi töltés,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$$\eta_{\lambda} = N_e / N \quad (4.9.3.)$$

Az  $\eta_{\lambda}$  kifejezésbe a 4.9.1. és 4.9.2. egyenleteket behelyettesítve, kapjuk az alábbi összefüggést:

$$\eta_{\lambda} = (I_{\text{foto},\lambda} / \Phi_{\lambda}) \cdot [(h \cdot c) / (e \cdot \lambda)] \quad (4.9.4.)$$

#### 4.10. Fullerének oldat- és filmabszorpciós spektrumai

Az abszorpciós spektrumok mérése Jenway 6100 típusú spektrofotométerrel történt. A filmabszorpciós spektrumok elkészítéséhez a vezető felületére leválasztott fullerén filmeket mikroszkópüveg fedőlemezre vittük át. Ehhez a művelethez egyik oldalán ragasztós, áttetsző fóliát használtunk, amelyet a ragasztós részével a filmjeinkre nyomva a filmet lerántottuk a felületről. A film, mint egy összefüggő réteg került át a fóliára, amit utána ráragasztottuk az üveglapra. Viszonyítási alapként az üveglap és a ragasztós fólia szerepelt, ennek abszorbancia értékével korrigáltuk a film esetében mért értékeket.

#### 4.11. Citokróm c vizsgálata

A C<sub>60</sub> filmek parciális, ill. teljes redukciója 1 M KOH vagy 1 M NaOH oldatban történt. Ezt követően az elektródot leöblítettük, és adott koncentrációjú foszfát pufferoldatba helyeztük át. Az elektród és a pufferoldat közötti egyensúlyi helyzet kialakításához folyamatosan változtattuk a potenciált +550 és -50 mV potenciáltartományban 20 percig. Ezek a mérések N<sub>2</sub> atmoszférában történtek. A folyamat végeztével az elektródot kiemeltük a pufferoldatból és áthelyeztük a citokróm c oldatba. Az elektród 2 percig nyitottáramköri potenciálon állt, és a citokróm c detektálása ezután történt. A citokróm c oldat teljes oxigénmentesítése nem volt kivitelezhető, ugyanis gázátáramoltatás alatt a fehérje oldat habosodása következett be. Ezért a potenciáltartomány alsó határán kismértékű oxigénredukciót is detektáltunk, azonban ez a számunkra fontos tartományt nem befolyásolta.

## 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 5.1. C<sub>60</sub> ÉS C<sub>70</sub> FILMEK KÉSZÍTÉSE

A fullerének elektrokémiai vizsgálata során jelentős előrelépést jelentett az a felismerés, hogy vezető felületekre leválasztott filmek elektrokémiailag aktívak. Az irodalmi adatok alapján a legtöbb esetben oldatbepárlásos eljárást alkalmaztak filmkészítésre fullerének toluolos, benzolos, ill. diklór-metános oldataiból. Felületvizsgáló módszerekkel igazolni lehet, hogy ezek nagyon porózus és heterogén rétegeknek tekinthetők. Egyéb filmleválasztási módszereket is kidolgoztak, pl. a Langmuir-Blodgett módszerrel fullerén-származékok ill. C<sub>60</sub>/arachinsav vegyes filmek alakíthatók ki. A semleges fullerének és a fulleridek oldhatóságbeli különbségét használták fel az elektrolízissel leválasztott filmeknél. Poláros szerves oldószerekben (pl. acetonitril, diklór-benzol) elektrolízissel fullerideket állítottak elő, majd az elektrooxidációval keletkező semleges fullerének a vezető felületekre váltak ki. Az elektrokémiai módszerrel leválasztott filmek sokkal egyenletesebbek és homogénebbek, előállításuk azonban bonyolult, időigényes. Hasonló mondható el egyéb technikákra is, mint pl. a vákuumpárologtatásra, amelyet elsősorban fizikai tulajdonságok (vezetés, szupravezetés) meghatározására alkalmaztak.

Első célunk az volt, hogy egyszerű eljárással minél homogénebb, egyenletesebb filmet állítsunk elő. Ezen szempontok alapján az oldatbepárlásos módszer tűnt a legalkalmasabbnak. A C<sub>60</sub>-at és a C<sub>70</sub>-et lehetőleg alacsony forráspontú oldószerben kellett feloldani, majd az oldószer elpárologtatásával vezető felületekre (arany, üvegszén) réteget leválasztani. Első feladat a megfelelő oldószer kiválasztása volt. Az oldószernek az alábbi követelményeket kellett kielégíteni: megfelelő fullerén oldhatóság, alacsony forráspont (ill. gyors párolgás), minél kevésbé mérgező tulajdonság. Az irodalomban, az oldatbepárlásos módszerrel leggyakrabban toluolos ill. benzolos oldatból történt filmleválasztás. Ezek jól oldják a fulleréneket, azonban viszonylag magas a forráspontjuk (lásd 5.1.1. táblázat).

Oldószer	C <sub>60</sub> (µg / ml)	C <sub>70</sub> (µg / ml)	Oldószer F <sub>p</sub> (°C)
benzol	1440	1300	80,1
toluol	2150	1406	110,6
szén-diszulfid	5160	9875	46,3
diklór-metán	254	80	40,1
szén-tetraklorid	447	121	76,5

5.1.1. táblázat: A C<sub>60</sub> és C<sub>70</sub> oldhatósági adatai néhány oldószerben [9]

Az oldószer alacsony forráspontja alapján a diklór-metán és a szén-diszulfid a legmegfelelőbb. A szén-diszulfid egyesíti az oldószerrel szemben támasztott két követelményt, a jó oldhatóságot és az alacsony forráspontot, azonban mérgező hatása ill. kellemetlen szaga miatt nem tudtuk alkalmazni a kísérleteinkben. Rákkeltő hatása miatt a benzolt is igyekeztünk elkerülni.

A fent említett szempontok alapján kísérleteinkben a toluolt és a diklór-metánt próbáltuk ki. Diklór-metánban a C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> oldhatósága egy nagyságrenddel kisebb, mint toluolban, és a C<sub>70</sub> rosszabbul oldódik, mint a C<sub>60</sub>. Mindkét oldószer esetében az irodalomban megadott telítési koncentráció alatti mennyiségek oldódása is nehezen ment végbe. Az oldódást ultrahangos rázással próbáltuk gyorsítani, ily módon is több napot vett igénybe, amíg az oldódási egyensúly beállt. Az irodalmi adatok alapján a C<sub>60</sub> diklór-metános telített oldatának koncentrációja 360 µmol/dm<sup>3</sup>, a C<sub>70</sub>-nél 95 µmol/dm<sup>3</sup>. Spektroszkópiai méréseink szerint az általunk használt HPLC tisztaságú diklór-metánban csak kb. 250 µmol/dm<sup>3</sup> C<sub>60</sub> és kb. 75 µmol/dm<sup>3</sup> C<sub>70</sub> oldható fel (Ennek alapján a méréseinkben általában 150 µmol/dm<sup>3</sup> C<sub>60</sub> és 50 µmol/dm<sup>3</sup> C<sub>70</sub> oldatot használtunk). Állás közben az oldatok abszorbanciája növekedett, növekvő koncentrációra utalva. Fontos megjegyezni azonban, hogy néhány nap után szabad szemmel is jól látható lebegő részecskék válnak ki mindkét fullerén oldatából. Ezek valószínűleg a C<sub>60</sub>-ból és C<sub>70</sub>-ből fény és oxigén hatására képződő bomlástermékek [21] A bomlás folyamata jelentősen lassítható, ha az oldatokat sötétben, fénytől elzártan tároljuk.

A filmkészítés lépéseit a következő pontokba lehet összefoglalni:

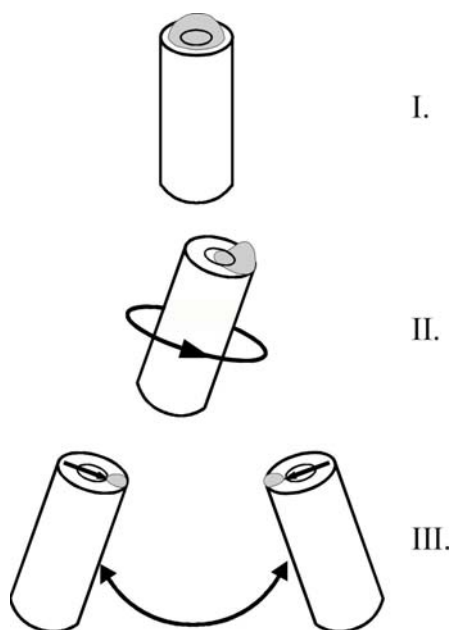
1.) A vezető felületek (Au és üvegszén) előkészítése

Az elektródok tükörsima felületének kialakítása ZnO-os polírozással történt. A felületen megtapadt ZnO-ot ultrahangos rázással távolítottuk el. Ezt követően a felületet toluollal és diklór-metánnal mostuk és kb. 45 °C-ra előmelegítettük.

2.) Fullerén film kialakítása

A vezető felületre 10–50 µl-es oldatrészletet vittünk fel, majd az oldat bepárlása következett.

Kompakt és egyenletes réteg kialakításához ezt a műveletet gyorsan kellett végrehajtani. Rövid idő alatt sok kristálygóc kialakítása volt szükséges, valamint biztosítani ezek egyenletes növekedését. Ennek érdekében célszerű volt minél töményebb oldattal dolgozni, a kristálykiválást és kristálynövekedést az elektród állandó és egyenletes forgatásával elősegíteni (lásd 5.1.1. ábra, I. és II. lépés).



**5.1.1. ábra:** Sematikus ábra a filmkészítési módszerről

Egyik oldószer sem nedvesíti a Teflont, a felületi feszültség miatt a csepp egyben maradt és a vezető felületen igyekezett elhelyezkedni. Az oldószer párolgása révén az oldat túltelítetté vált, a vezető felület|csepp|levegő hármass határfelület mentén történt a fullerén kiválása az oldatból. Nagyon vékony, szabad szemmel alig észrevehető réteg alakult ki, amelyre a folyamat ismétlésével újabb réteg vált ki. Mivel az egymást követő filmrétegek leválása során az oldat telített volt, a már levált réteg átkristályosodása nem következett be. Amikor a csepp már elég kicsi lett, csak a vezető felületen terült szét, a forgatást abbahagytuk és megvártuk, amíg az oldószer teljesen elpárolog.

A filmek megfelelően erősen tapadtak a vezető felülethez, rázással vagy mosással nem lehetett őket eltávolítani.

Próbáltunk vastagabb filmeket kialakítani a fent felvázolt módon úgy, hogy újabb oldatrészletet vittünk fel a felületre. Ez a módszer a már ott lévő réteg átkristályosodását eredményezte. Hasonló módon a cseppenkénti párologtatással előállított filmekben már 80–120-szoros mikroszkópos nagyításban is kristályok kiválását figyelhettük meg, míg a vezető felület egyes részei boríthatatlanok maradtak.

A toluolos oldatból történt filmleválasztás mind a két vezető felület esetében rosszabb minőségű filmeket eredményezett. Mivel a toluolnak magasabb a forráspontja az oldószer párolgása lassabban ment végbe, ezért sokkal kevesebb kristálygóc alakult ki. A további kristálynövekedés ezeken következett be, kevés, nagyméretű kristályt eredményezve. Ugyan toluolból sokkal nagyobb anyagmennyiséget tartalmazó filmek voltak kialakíthatók, ezek elektrokémiailag csaknem teljesen inaktívnak bizonyultak. Ezért a kísérleteinkben általában diklór-metános filmekkel dolgoztunk.

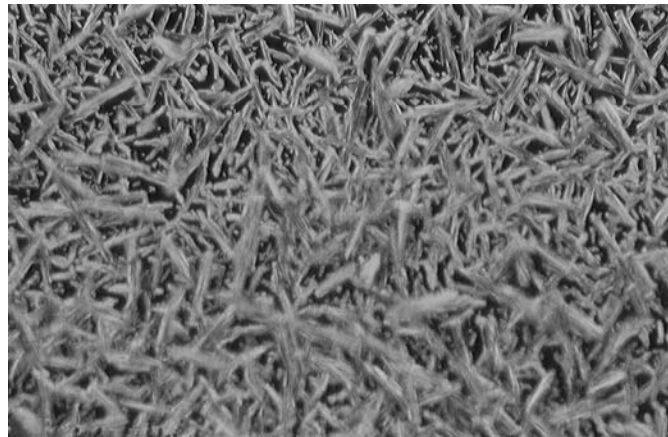
## 5.2. FULLERÉN FILMEK MORFOLÓGIÁJA

Az irodalomban a fullerén filmek szerkezetének felderítésére, számos felületvizsgáló módszert ismertettek. Sok esetben a vizsgálat célja a felületre adszorbeált fullerén film és a felület között kialakuló kötése erősség, a leválás mechanizmusa, a levált rétegben a molekulák illeszkedésének felderítése volt. Az elektrokémiai mérések során bebizonyosodott, hogy fullerén filmek szerkezetében kialakuló eltérések kihatással vannak az elektrokémiai reakciókra is [36, 44, 45, 46, 47].

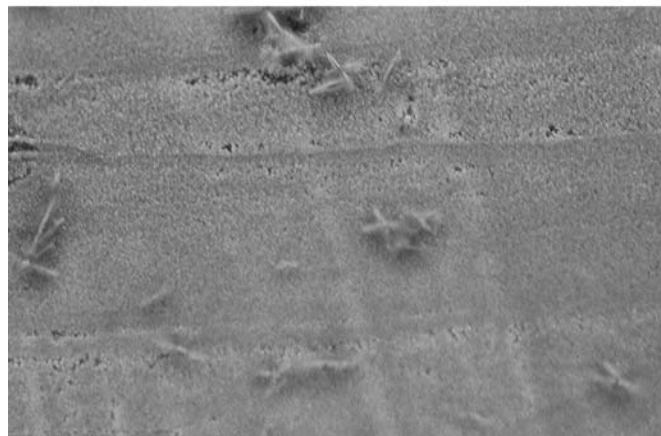
### 5.2.1. Mikroszkópos vizsgálatok

Fontosnak tartottuk az általunk alkalmazott filmleválasztási módszerrel készített filmek szerkezetének pontosabb jellemzését. A leválasztott filmek homogenitásának és kompaktságának vizsgálata szabad szemmel nem bizonyult elegendőnek, bár a filmek láthatók voltak. Ahogy a fullerén filmek rákerültek a vezető felületekre, azok elveszítették csillogásukat, s reflektált fényben az üvegszénre leválasztott filmek szürkés-kékek, Au felület esetében sárgás-barna színűek voltak.

A  $C_{60}$ -as filmekről 500-szoros nagyítású fénymikroszkópos felvételek készültek. A diklór-metános oldatokból leválasztott filmek sokkal egyenletesebben borítják a felületet, mint a toluolos oldatból készült filmek (lásd az 5.2.1. ábrán).



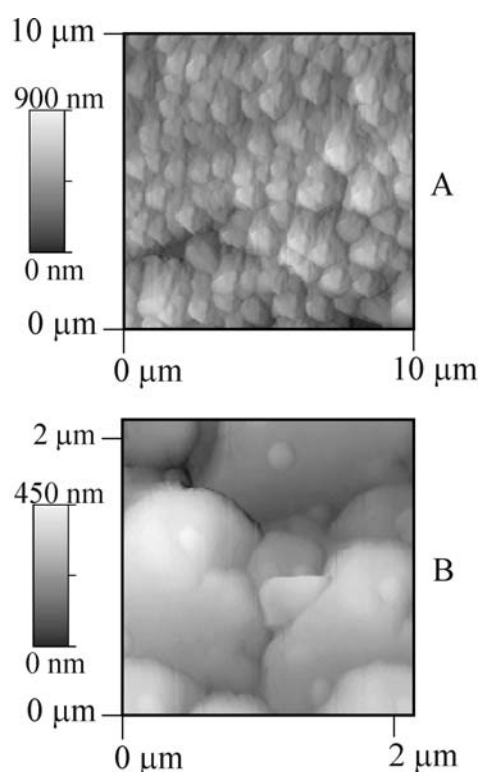
100  $\mu\text{m}$



**5.2.1. ábra:** Mikroszkópos felvételek üvegszénelektrodra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$   $\text{C}_{60}$  filmekről.  
Felső kép: toluolos oldatból  
Alsó kép: diklór-metános oldatból



Toluolban jobb a  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  oldhatósága, azonban a magasabb forráspont miatt a kristályosodás lassan megy végbe. A toluolos oldatból leválasztott film ugyan még makroszkópiusan egyenletesnek tűnt, azonban mikroszkópiusan látható, hogy lokálisan nagy méretű kristályok alakulnak ki (a  $C_{60}$ -as filmeknél  $1\ \mu\text{m}$  vastag és  $2\text{--}5\ \mu\text{m}$  hosszú tűkristályokat fedezhetünk fel), a vezető felület egyes részei pedig borítatlanok maradnak. A diklór-metános oldatból leválasztott filmeknél kristályok csak időnként, a felület kis részén figyelhetők meg, a film sokkal egyenletesebb. A nagyobb felbontású AFM-es mérések azt igazolták, hogy a diklór-metános oldatból leválasztott  $C_{60}$  filmekben mikrométeres skálán sem jelennek meg különálló kristályos részecskék (lásd 5.2.2. ábra).

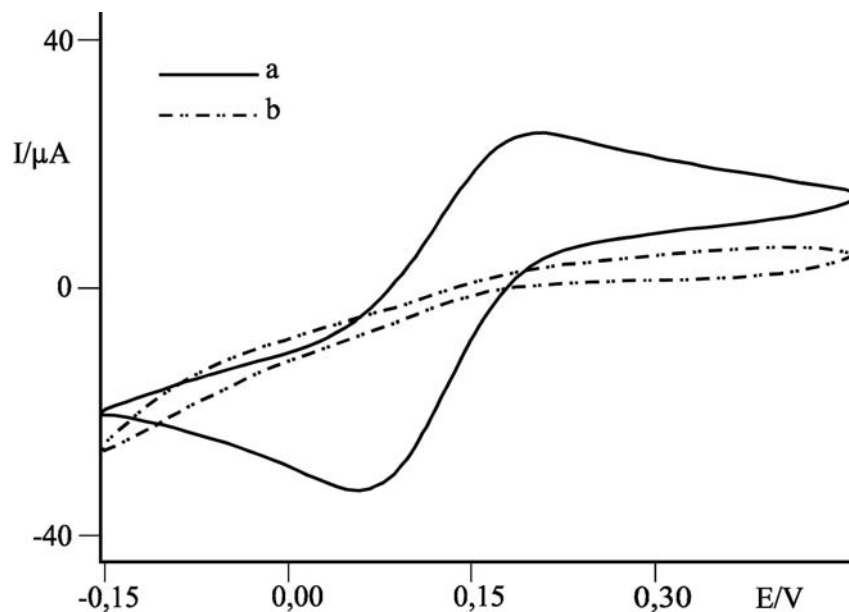


**5.2.2. ábra:**

AFM felvételek üvegszénelektrodra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}\ \text{mol/cm}^2$   $C_{60}$  filmekről. A szürkeségi skálák a felülettől való távolságot jelentik.

### 5.2.2. Porozitásvizsgálatok

A fullerén filmek megfelelő leválasztás esetén elég jól „árnyékolják” az alattuk lévő vezető felületet. Ezt elektrokémiai méréssel is igazolhattuk. FeEDTA tartalmú vizes oldatban az Au-on és az üvegszéken lejátszódó  $\text{Fe(III)EDTA} \rightleftharpoons \text{Fe(II)EDTA}$  redoxifolyamat kvázi-reverzibilis (lásd 5.2.3. a ábra).



**5.2.3. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbe 10 mM FeEDTA oldatban.  
A potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s. Minden esetben a 3. ciklus van feltüntetve.  
a: aranyelektrodon  
b:  $1,7 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>70</sub> filmmel borított aranyelektrodon

Amint a C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> réteg rákerül a felületre ez a folyamat gátolttá válik. A C<sub>60</sub> és a C<sub>70</sub> látszólag szigetelőként zárják le a felületet, meggátolva/akadályozva a molekulák vagy ionok bejutását a vezető felületig, ahol azok reagálhatnak.

Kis oldatrészletekből készült film esetében minden újabb részlet a felületen már ott lévő réteg átkristályosítását eredményezte. Hasonló szerkezetű filmek alakultak ki abban az esetben is, ha az elektród forgatását mellőztük vagy ha a filmleválasztáshoz hígabb oldatot használtunk. A módszerrel szándékosan „rossz” filmeket lehetett produkálni. Ezeken a filmekken a FeEDTA tesztreakció mértéke csak kis mértékben módosul a csupasz vezető felületen lejátszódó folyamathoz képest. A több oldatrészletben felvitt módszerrel a felületre leválasztott fullerén mennyiségét próbáltuk növelni, de sajnos ez a film kompaktságának rovására ment, ezért általában nem alkalmaztuk a kísérleteinkben.

A fent elmondottak alapján látható, hogy a vezető felületre felvitt fullerén mennyisége nem növelhető minden határon túl. Az elektród állandó forgatása mellett különböző oldatmennyiségek egyszeri felvitelével keletkező filmek tulajdonságait vizsgáltuk. 10–50  $\mu\text{l}$ -es részletek lettek kipróbálva. Irodalmi adatokból ismert, hogy a  $\text{C}_{60}$  molekula kb. gömb alakú, 0,56 nm sugarú, így egy  $\text{C}_{60}$  molekula helyigénye 1  $\text{nm}^2$  [36]. A  $\text{C}_{70}$  ovális alakú, axiális tengelyhossza 0,9 nm, radiális tengelyhossza 0,58 nm, egy  $\text{C}_{70}$  molekula helyigénye 1,6  $\text{nm}^2$  [36]. Tételezzük fel, hogy a film teljesen kompakt és a molekulák között lapcentrált köbös illeszkedés alakul ki. Az elektródok geometriai felületének (Au és üvegszén esetén is az elektród átmérője 3 mm), az oldatkoncentrációnak és a filmkészítéshez használt oldattérfogatnak ismeretében a  $\text{C}_{60}$  diklór-metános oldatból  $2,1 \times 10^{-8}$ – $10,6 \times 10^{-8}$   $\text{mol}/\text{cm}^2$   $\text{C}_{60}$  választható le. A monomolekulás borítottság  $\text{C}_{60}$ -ra  $1,66 \times 10^{-10}$   $\text{mol}/\text{cm}^2$ , ily módon adódik, hogy a  $\text{C}_{60}$  filmek vastagsága 130–640 nm. Hasonló módon elvégezve a számításokat a  $\text{C}_{70}$  esetében  $7,1 \times 10^{-9}$ – $3,5 \times 10^{-8}$   $\text{mol}/\text{cm}^2$   $\text{C}_{70}$  vált ki a felületre, a filmvastagság 70–340 nm. Az AFM mérések nagyságrendileg hasonló filmvastagságot mutattak (lásd 5.2.2. ábra).

A legmegfelelőbb oldatmennyiség a filmek kialakításához 40  $\mu\text{l}$  diklór-metános oldat egyszeri felvitele volt. Ezek a filmek zárták le legjobban a vezető felületet. Ettől nagyobb oldatrészletek alkalmazásakor a vezető felületet körbeágyazó Teflonon is tapasztaltunk fullerén kiválást, ettől kisebb részletek pedig sokkal porózusabb réteget képeztek.

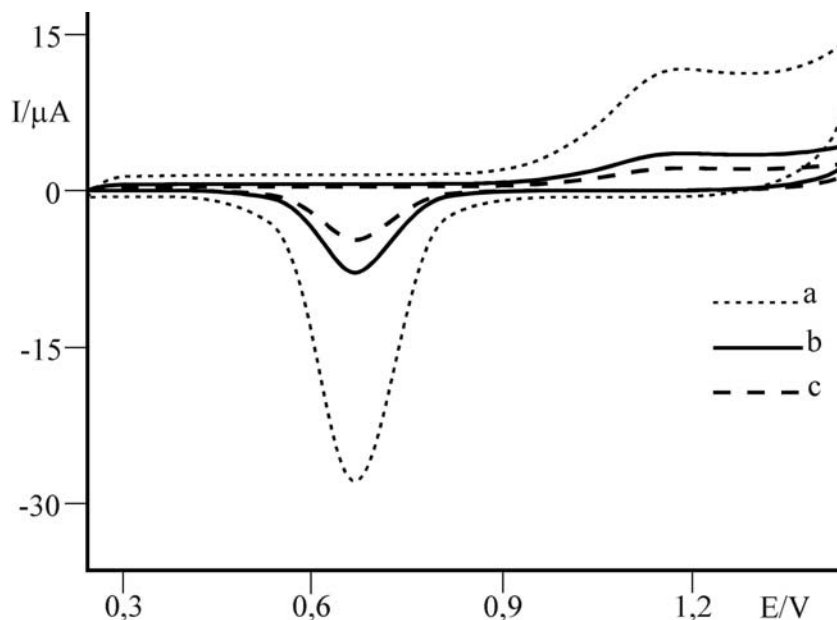
A fullerén filmek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatánál nem volt módunkban elkészíteni minden egyes film mikroszkópos vagy AFM felvételét, azonban filmkészítési módszerünkkel jól reprodukálható rétegeket tudtunk előállítani, ily módon feltételezzük, hogy a vizsgálatok során felhasznált filmek hasonló szerkezetűek voltak.

Au elektródon mérhető az Au-oxid képződés, s oxid redukció a film jelenlétében is. A semleges  $\text{C}_{60}$ -ról készült AFM-es 5.2.2.-es ábrán láthatjuk, hogy az általunk alkalmazott módszerrel készített filmek szerkezetében, bármennyire is homogének és kompaktak makroszkópiusan, maradnak pórusok, csatornák. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a szorosan illeszkedő világos színű gömbök mellett sötét rések találhatók. A kis molekulák (pl. víz, oxigén) számára a film még valószínűleg átjárható, míg a nagyobb méretű molekulákra ez már nem érvényes (pl. FeEDTA).

A filmek porozitásának becslésére két módszert alkalmaztunk.

1.)

Au-ra leválasztott filmek esetében az Au-oxid képződés, ill. az oxid redukció. Az alkalmazott potenciáltartományban (0–1,4 V) a C<sub>60</sub> nem reagál. A film jelenlétében ezek a reakciók módosulnak a csupasz Au felületen végbemenő folyamatokhoz viszonyítva (lásd 5.2.4. ábra).



**5.2.4. ábra:** Arany-oxid képződés és oxid redukció 25 mM, pH = 7-es foszfát pufferben. Potenciálváltoztatás sebessége: 100 mV/s.

a: csupasz arany felületen

b:  $4,2 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított aranyelektrodon

c:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított aranyelektrodon

Feltételeztük, hogy a film jelenlétében lejátszódó folyamatok mértéke arányos a pórusok által szabadon hagyott Au felület nagyságával. Különböző anyagmennyiségű filmek esetén vizsgálva az oxid képződést és az oxid redukciót feltételezhetjük, hogy a reakció mértéke változik a szabad felülettel. Az oxidáció során detektált csúcs alatti terület a szabad Au atomok számával arányos töltésmennyiség, a redukciós csúcs alatti terület a képződött Au-oxid redukciójához szükséges töltésmennyiség. A különböző anyagmennyiségű (vastagságú) filmekben és a film nélküli Au elektródon mért oxidációs töltésmennyiségeket hasonlítottuk össze.

Vékonyabb filmek esetében ( $4 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) a szabad felület arány 30–35 %-ra, míg vastagabb filmek esetében ( $8 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) 20–25 %-ra becsülhető. Az eredmények pontossága kb. 5 %-os hibával adható meg, különböző sorozatban készített fullerén filmek esetén.

## 2.)

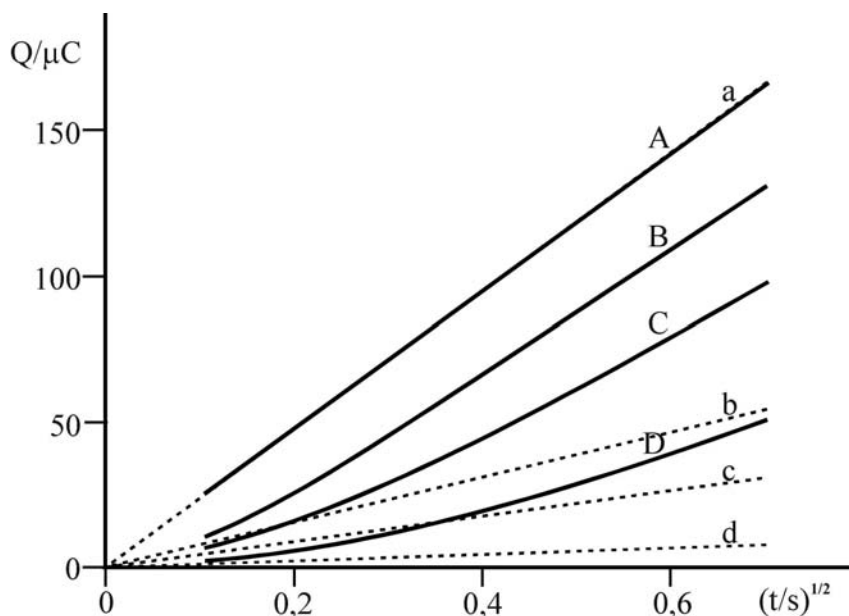
A másik becslés kronocoulombmetriás eljárás alapján történt. Ezzel a módszerrel az üvegszénelektrodra leválasztott filmek porozitás vizsgálata is elvégezhető. A kronocoulombmetriás módszer esetében a nyugvó és homogén oldatban elektroaktív részecske is van [91]. Az oldatba bemerülő sík és álló munkaelektrodát olyan adott potenciálon polarizáljuk, ahol a felületen csak az oxidált forma található. A  $t = 0$  időpontban potenciálugrást hajtunk végre, amely elegendően negatív, hogy az oxidált részecske redukciójának diffúziólimitált tartományába kerüljön a rendszer. Az idő függvényében detektáljuk a redukciós töltést.

Mi 10 mM-os kálium-[hexaciano-ferrát(III)] ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) oldatot használtunk. Az elektrodokat +650 mV-on polarizáltuk, ami a  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  oxidációjának diffúziólimitált tartománya, azaz a kiindulási állapot tiszta  $K_3[Fe(CN)_6]$  volt. A potenciált -50 mV-ra (a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  redukciójának diffúziólimitált tartományába) változtatva, mértük a redukciós töltést az idő függvényében. A Cottrell-összefüggés alapján a töltés és az idő közötti kapcsolat sík és álló elektrodra az alábbi egyenlettel adható meg [91]:

$$Q = (2nFAD_0^{1/2}c_0t^{1/2}) / \pi^{1/2} \quad (5.2.1.)$$

ahol  $Q$  – a redukciós töltés abszolút értéke;  $n$  – az elektronszám változás a reakcióban,  $n = 1$ ;  $F$  – Faraday állandó,  $F = 96485$  C/mol;  $D_0$  – az oxidált alak, azaz a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  diffúziós állandója,  $D_0 = 1,183 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s;  $c_0$  – a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  oldatbeli koncentrációja,  $c_0 = 1 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>;  $t$  – az elektrolízis ideje,  $A$  – az elektród felülete ( $A = 0,0707$  cm<sup>2</sup>),  $\pi = 3,1416$ .

Méréseink szerint a vezető felületre a potenciálugrás után 5–10 ms-tól kezdve érvényes a lineáris összefüggés a  $Q - t^{1/2}$  függvényre. Ennél rövidebb időknél eltérés adódik, amely a kettősréteg áttöltéséhez, ill. a felületre adszorbeált oxidált állapotú részecske redukációjához kapcsolódik. Az oldat ionerősségének növelésével a kapacitív töltőáram lecsengési ideje csökkenthető, ezért 2 M koncentrációjú KCl vezető sót is használtunk az oldatban. Az 5.2.1. egyenlet értelmében  $D_0$ ,  $c_0$  ismeretében, a  $Q - t^{1/2}$  függvény meredekségéből az elektród felületére kaphatunk adatot. A vezető felület esetében mért lineáris összefüggés (lásd 5.2.5. A-a ábra) meredeksége megfelelt az elektródunk 0,0707 cm<sup>2</sup>-es geometriai felületének.



**5.2.5. ábra:** Kronocoulombmetriás görbék aranyelektrodon  
 10 mM  $K_3[Fe(CN)_5]$  + 2 M KCl oldatban.  
 A kiindulási potenciál: 650 mV, a potenciál ugrás -50 mV-ra történt.  
 A: aranyelektrodon  
 B:  $4,2 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> film aranyelektrodon  
 C:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> film aranyelektrodon  
 D:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> film aranyelektrodon, 1 M NaOH oldatban redukált  
 a-d: az A - D illesztett görbékhez t = 0 időpontban húzott érintők

Az elektródra különböző anyagmennyiségű fullerén felvitele után a mérést megismételve láthatjuk, hogy a  $Q - t^{1/2}$  összefüggés nem egyenes (lásd 5.2.5. B, C ábrák). A  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  redukciója csak a pórusokban játszódhat le, a részecskék számára elérhető szabad felület a fullerén mennyiségétől és a réteg minőségétől függ. A reakció elején a diffúziós rétegek a különálló pórusokban alakulnak ki, a diffúzió előrehaladtával a rétegek növekedésével, vastagodásával azok átlapolódnak, és végül a teljes geometriai felületre jellemző lineáris diffúziót kapjuk. Az 5.2.5. ábrán is láthatjuk, hogy nagyobb időknél a görbék meredekségei közelítik a vezető felületre kapott egyenes meredekségét. A pórusok által szabadon hagyott felületnek a meghatározására ily módon a t = 0 értéknél a görbéhez húzott érintő meredeksége szükséges. Mivel a fentiekben említett okok miatt túl rövid időpontokban a redukciós töltés meghatározása bizonytalan, ezért a kísérleti görbék matematikai illesztését végeztük el, s extrapoláltunk a mért adatokból. Megállapításunk szerint ötödrendű polinomok nagyon jó közelítéssel írták le a görbéinket. Az ettől magasabb rendű illesztés az eredmények jelentéktelen változását eredményeztek. A fullerén filmmel borított görbékhez a t = 0 időpontban húzott érintők meredekségeinek, és a csupasz vezető felületre kapott egyenes meredekségének összehasonlításával,

százalékosan megadhatjuk a szabad felület arányát.

Ezzel a módszerrel az Au-ra kapott eredmények hasonlóak, mint az 1. pontban bemutatott Au-oxid képződés - oxid redukció alapján. Vékonyabb filmek esetében ( $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ) a szabad felület arány 30–35 %-nak, míg vastagabb filmek esetében ( $8,5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ) 20–25 %-nak adódik. Az üvegszénre leválasztott filmek méréseink szerint néhány %-kal nyitottabbak, mint az Au-ra leválasztott filmek. Ez a  $C_{60}$  különböző tapadásának tulajdonítható a két felületen.

Ezek a mérések a pórusok méreteiről, ill. a pórusméret eloszlásról nem adnak információt. A fullerén filmek pórusaiban lejátszódó elektrokémiai folyamatok alapján feltételezzük, hogy a nagy molekulák számára a film nem átjárható, míg a kis molekulák a pórusokon keresztül bejuthatnak a vezető felületig és ott reagálhatnak.

### 5.3. SEMLEGES C<sub>60</sub> ÉS C<sub>70</sub> FILMEK TULAJDONSÁGAI

#### 5.3.1. C<sub>60</sub> oldat- és filmabszorpciós spektrumok

A szilárd filmek abszorpciós spektrumainak meghatározására megfelelőbbnek tűntek a C<sub>60</sub>-as filmek, mivel vastagabbak (és kompaktabbak) voltak, mint a C<sub>70</sub>-es filmek. Egy olyan módszert kellett kialakítani, amely során a filmet valamilyen áttetsző szilárd anyagra visszük rá, és ezt helyezük a fény útjába. Ilyen célra az üveg alkalmas lehet, viszont arra nem tudunk egyenletes réteget leválasztani. Ezért az Au-ra vagy az üvegszénre leválasztott filmeket vittük át mikroszkópos fedőlemezre. 360–900 nm-es tartományban mértük a film abszorbanciáját. A mért abszorbancia értékeket a filmvastagság is befolyásolta, s abban eltérések adódhatnak. Ezért az abszorbancia értékek helyett egy normalizált abszorbancia értéket ábrázoltunk a hullámhossz függvényében. Ezzel a különböző filmek spektrumai összehasonlíthatóvá váltak. A normalizálás az 5.3.1. összefüggéssel adható meg:

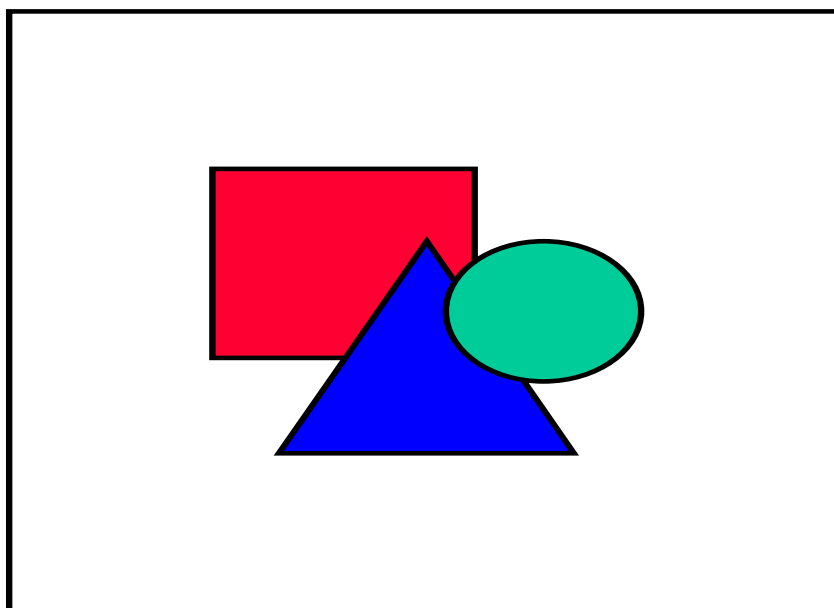
$$A = (A_{\lambda} - A_{\min}) / (A_{\max} - A_{\min}) \quad (5.3.1.)$$

$A_{\lambda}$  – az adott hullámhosszon mért abszorbancia

$A_{\max}$ ,  $A_{\min}$  – az adott film spektrumában mért legnagyobb és legkisebb abszorbancia érték

A mérési eredményeket az 5.3.1.-es ábrán láthatjuk. Az ábrán összehasonlításként a C<sub>60</sub> diklór-metán oldatabsorpciós spektrumot is feltüntettem. A két spektrum hasonló lefutású, éles csúcsok egyik görbén sem láthatók. A görbéken egy kis váll figyelhető meg kb. 600–650 nm-es és egy nagyobb 450–550 nm-es tartományban. A görbék hasonlósága arra utal, hogy a szilárd filmekben a C<sub>60</sub> molekulák között csak gyenge kölcsönhatás alakul ki.





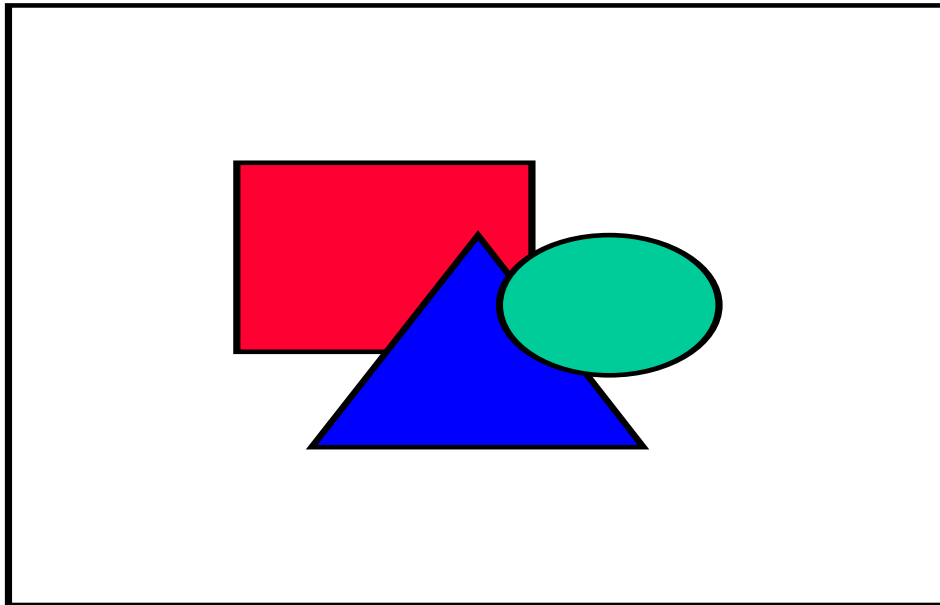
**5.3.1. ábra:** A  $C_{60}$  oldat és  $C_{60}$  filmabszorpciós spektruma.  
 a: normalizált abszorbancia mikroszkópos fedőlemezre leválasztott  
 $8,5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$   $C_{60}$  filmen  
 b: normalizált abszorbancia  $50 \mu\text{M}$   $C_{60}$  diklór-metános oldatban

### 5.3.2. $C_{70}$ oldatabsorpciós és film fotoáram spektrumok

Az elméleti számítások és a kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a  $C_{60}$  fullerén film belső (intrinsic) félvezetőként viselkedik, azaz sötétben szigetelő, fénnel megvilágítva fotooxidáció és fotoredukció is mérhető rajta megfelelő reakciópartner esetén [61]. A  $C_{60}$  és  $C_{70}$  közötti szerkezetbeli hasonlóság és különbség eredményezhet hasonló és eltérő sajátságokat ebben a tekintetben is. A  $C_{60}$ -ról szerzett ismeretek alapján illetve a  $C_{60}$  filmek vizsgálatánál alkalmazott módszerekkel a  $C_{70}$  filmek is kipróbálásra kerültek.

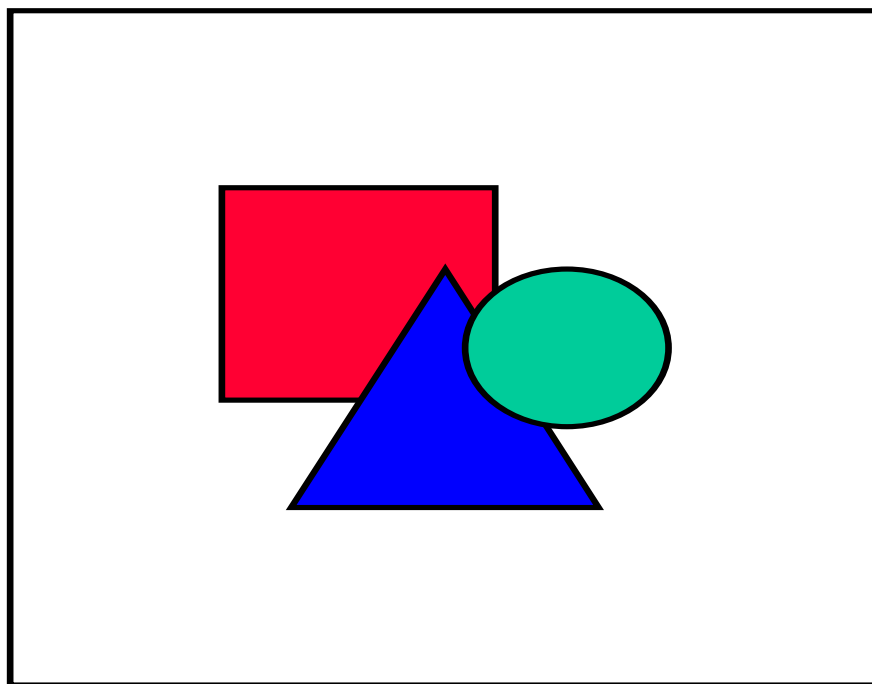
Az előző fejezetben már láthattuk, hogy  $\text{Fe(III)EDTA}$  vizes oldatában a  $\text{Fe(III)EDTA} \rightleftharpoons \text{Fe(II)EDTA}$  átalakulás a  $C_{60}$  és  $C_{70}$  fullerén filmekben viaszszorul, ill. hasonlóan az aszkorbinsav oxidációja is. A fullerén filmek sötétben szigetelőként zárják le a felületet (lásd 5.2.3. b ábra). Ha a film jól zár, a nagyméretű molekulák nem juthatnak be a vezető felületig, így a  $\text{Fe(III)EDTA} \rightleftharpoons \text{Fe(II)EDTA}$  átalakulás megjelenése kapcsolatba hozható a film vezetésszel való változásával. A fotoáram mérésekhez összeállított cellában  $C_{70}$  fullerén filmmel borított elektródot fókuszált fehér fénnel világítottuk meg aszkorbinsav és  $\text{Fe(III)EDTA}$  oldatban. Aszkorbinsav tartalmú oldatokban a film megvilágításának hatására a sötétben mért áramértékhez képest áramnövekedést (pozitív fotoáramot) tapasztaltunk egy bizonyos potenciálérték fölött (lásd 5.3.2. a ábra).  $\text{Fe(III)EDTA}$  oldatban áramcsökkenés (negatív fotoáram) regisztrálható ugyanezen potenciálérték alatt (lásd

5.3.2. b ábra).



**5.3.2. ábra:** A fotoáram az elektródpotenciál függvényében aranyelektrodra leválasztott  $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$   $C_{70}$  filmen.  
a: 10 mM aszkorbinsav oldatban  
b: 10 mM FeEDTA oldatban

Aszkorbinsavas oldatban fotooxidáció játszódik le, Fe(III)EDTA oldatban fotoredukció, a két folyamat közötti átmenet kb. 320 mV-nál következik be. Ez a potenciál tekinthető a  $C_{70}$  ún. "simasáv" (flatband) potenciáljának, azaz annak a potenciálértéknek, ahol a vezetési- és a vegyértéksáv teljesen sima, nincs töltéshordozó felhalmozódás (lásd az 5.3.3. sematikus ábrán).



**5.3.3. ábra:** A fotoáram kialakulásának sematikus ábrája  $C_{60}$  és  $C_{70}$  filmekben.

- A: sávszerkezet a fullerén filmben  
 $E_F$ : Fermi szint,  $E_{veg}$ : vegyértéksáv,  $E_{vez}$ : vezetési sáv,  $E_T$ : tiltott sáv szélesség energiája
- B: a flatband potenciál fölött végbemenő folyamat, ha az oldatban oxidálható részecske van ( $Red_1$ )
- C: a flatband potenciál alatt végbemenő folyamat, ha az oldatban redukálható részecske van ( $Ox_2$ )

A „flatband” potenciálnál pozitívabb elektródpotenciálon a Fermi-szint (átlagos elektronenergia) eltolódásával a sávok olyan elhajlása következik be, hogy a fény által generált lyukak érhetik el a  $C_{60}$  film|oldat határfelületet, ahol a megfelelő oldatbeli reaktáns (elektron donor) oxidációja mehet végbe. Ez a sötétben mért áramértékhez képest áramnövekedésben nyilvánul meg. A „flatband” potenciálnál alacsonyabb elektródpotenciálon a sávok elhajlása ellentétes, a fény által generált elektron-lyukpár közül az elektron éri el a film|oldat határfelületet, az oldatban jelenlévő elektron akceptor redukcióját kiváltva. Ez a fotoredukció a sötétáramhoz képest egy áramcsökkenésben nyilvánul meg.

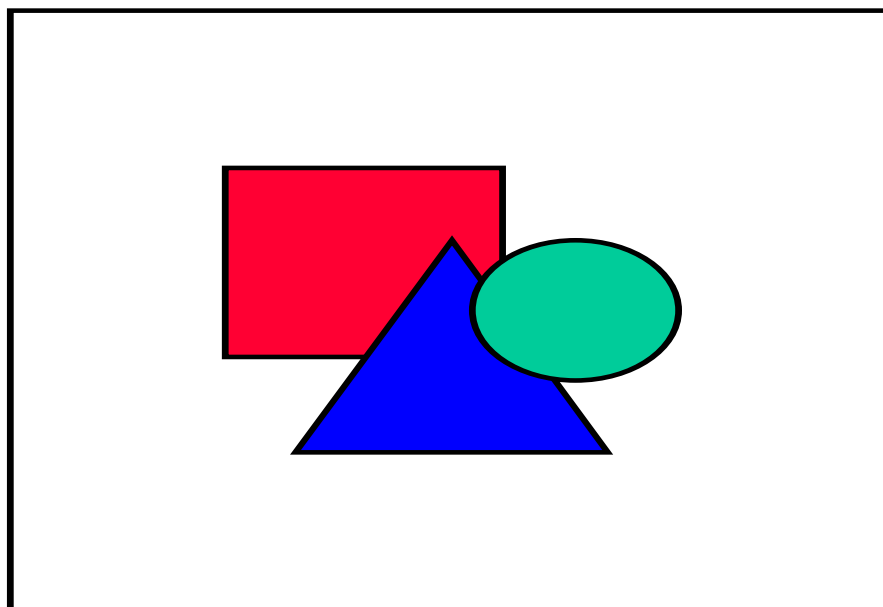
A felületre adszorbeált rétegben kialakuló kölcsönhatás felderítésére a spektrofotometriás mérés és a fotoáram hullámhosszfüggésének eredményeit hasonlítottuk össze. A  $C_{70}$  diklór-metános oldatának abszorpciós spektrumát vettük fel 400-800 nm-es tartományban. A normalizált abszorbancia értékeket (lásd 5.3.1. egyenlet) ábrázolva a hullámhossz függvényében (lásd 5.3.4. a ábra) megállapítható, hogy egy kis abszorpciós csúcs található 470 nm-nél. A vezető felületen lévő szilárd  $C_{70}$  filmeknél az abszorbanciát nem tudtuk közvetlenül mérni, ugyanis a filmek túl vékonyak  $C_{70}$  esetén, az abszorbancia

túl kicsi volt a pontos spektrum fevételéhez. Ehelyett a megfigyelt fényérzékenység alapján a fotoáram hullámhosszfüggését lehet összevetni az oldatbeli fényelnyeléssel. A mérés a fotoelektrokémiai mérésekhez összeállított cellában történt, 400–800 nm-es tartományban aszkorbinsav oldatban. A relatív kvantumhasznosítási tényezőt,  $\eta_{\text{rel}}$  ábrázoltuk a hullámhossz függvényében (lásd 5.3.4. b ábra). Az  $\eta_{\text{rel}}$  egy normalizált érték, amely az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_{\lambda} / \eta_{\text{max}}, \quad (5.3.2.)$$

$\eta_{\lambda}$  – az adott hullámhosszon mért kvantumhasznosítási tényező (lásd 4.9.4. egyenlet)

$\eta_{\text{max}}$  – az adott hullámhossz tartományban mért legnagyobb kvantumhasznosítási tényező.



**5.3.4. ábra:** A  $C_{70}$  oldatabsorpciós és  $C_{70}$  film fotoáram spektruma.  
 a: normalizált abszorbanca 10  $\mu\text{M}$   $C_{70}$  diklór-metános oldatban  
 b:  $\eta_{\text{rel}}$  üvegszénre leválasztott  $1,7 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>  $C_{70}$  filmen,  
 10 mM aszkorbinsav oldatban, 450 mV-os elektródpotenciálón

A nagyobb hullámhossz tartományban az oldatabsorpciós spektrum jellege nagyon hasonlít a fotoáramspektrumra, ami arra utal, hogy a kristályos  $C_{70}$  energiasávjai hasonlóak az oldatban lévő különálló molekulák energiaszintjeihez. A szilárd fázisban lévő  $C_{70}$  molekulák között csak nagyon gyenge másodlagos (van der Waals) kölcsönhatás alakul ki. A kisebb hullámhossz tartományban mutatkozik jelentősebb eltérés a kétféle spektrum jellegében. Az oldatabsorpciós spektrum maximummal rendelkezik, a fotoáramspektrum

pedig monoton változást mutat. Ez arra utalhat, hogy a nagyobb energiával gerjesztett elektronoknak nagyobb az élettartama (rekombinációja a lyukakkal lassabb), így nagyobb lett a kvantumhasznosítási tényező. A fotoáram spektrumból leolvasható a tiltott sáv szélesség energiája is, azaz ahhoz a hullámhosszértékhez tartozó energia, ahol már gerjesztés nem lehetséges, a fotoáram nullává válik.  $C_{70}$  esetében ez 1,70 eV körüli érték.

A  $C_{70}$  filmekben végzett fotoáram mérések azt igazolták, hogy a vegyértéksávból a vezetési sávba történő elektrongerjesztéshez már a látható fény energiája is elegendő. Összehasonlítva eredményeinket a  $C_{60}$ -ra kapott adatokkal, megállapítható, hogy mind a két fullerén belső félvezető, a „flatband” potenciál kb. 270 mV-tal nagyobb a  $C_{70}$ -nél mint a  $C_{60}$ -nál,  $C_{70}$ -re: 320 mV,  $C_{60}$ -ra: 50 mV. A fotoáram nem tűnik el a „flatband” potenciálnál. Ez azt jelenti, hogy nem „tökéletesen” kristályos, szabályos a félvezető. Tele van hibahellyel, ami közbülső energiaszinteket, „szennyezést” jelent. Utal a feltételezett porózus szerkezetre.

A  $C_{70}$  méréseit összevetve a  $C_{60}$ -ra ismert irodalmi adatokkal [61], megállapíthatjuk, hogy a tiltott sáv szélesség energiája nagyon hasonló mindkét fullerén esetében,  $C_{70}$ -re: 1,70 eV,  $C_{60}$ -ra: 1,77 eV.

A két fullerén oldatabsorpciós és a filmek fotoáram spektrumai között nincs jelentős különbség. A filmabszorpciós (lásd 5.3.1. a ábra) és a fotoáram (lásd 5.3.4. ábra) spektrum hasonlósága arra utal, hogy dominánsan a fényabszorpció a meghatározó faktor a fotohasznosításban. Kristályosabb filmekben sokkal kisebb fényhasznosítás volt mérhető pl.  $C_{60}$ -nál, ami megint a porozitásra utalhat. Az előző fejezetben láthattuk, hogy a mi filmjeinkben vannak pórusok, ezért a reaktáns „bemehet” a filmbe, nemcsak a felületen reagálhat, így sokkal hatásosabban kaphatja el az elektront, lyukat, mielőtt az még rekombinálódhatna.

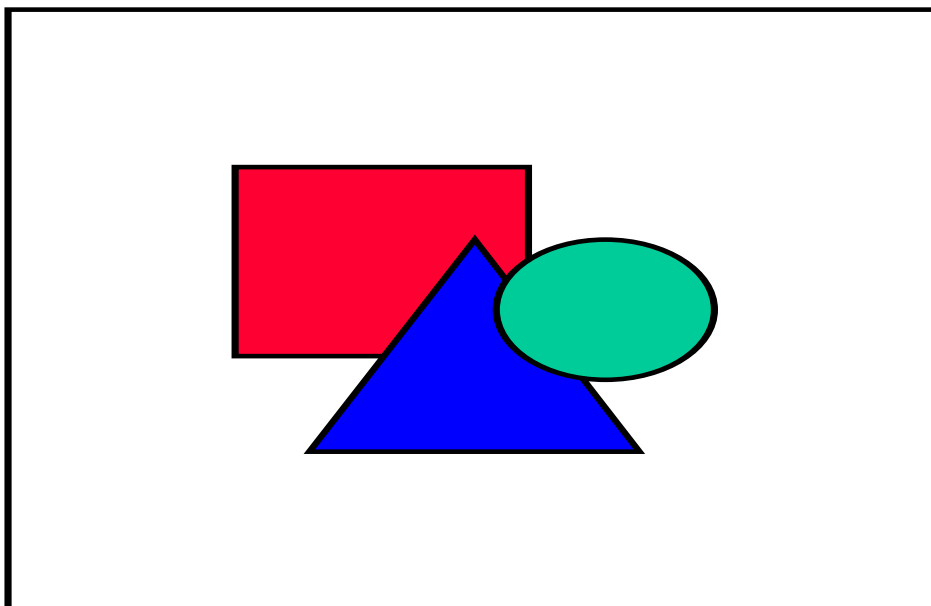
## 5.4. PARCIÁLIS REDUKCIÓ

A fullerén filmek elektrokémiai vizsgálata során számos modellt állítottak fel a fullerén rétegek redukciós lépéseinek értelmezésére és kísérleti eredményekkel próbálták ezeket alátámasztani. A feltételezések minden esetben a redukció során egy vezető sajátság kialakulásán alapszanak. A nemvizes közegű mérésekben feltételezték, hogy az egyelektron átlépéses redukció kezdeti fázisában kialakul egy parciálisan redukált réteg,  $C_{60}^{x-}$  ahol  $x < 1$ , amely elegendő mértékben vezet, hogy lehetővé tegye az elektronok átvezetését a teljes rétegen keresztül. Ez a feltételezés azt jelenti, hogy a szilárd  $C_{60}$  film képes felvenni a vezetési sávjába delokalizált elektronokat. Ezek természetesen vezetnek, amíg a teljes sáv nem betöltött. A nemvizes és vizes közegű fullerén redukciókban adódó eltérések hívták fel a figyelmünket, hogy a fullerén film egészét érintő, ún. tömbi redukció előtti szakaszban végbemenő folyamatok jelentős mértékben meghatározhatják a későbbi folyamatokat. Kísérleteink célja a vizes közegű redukciós mechanizmus közelebbi megismerése volt.

A filmek morfológiájának, ill. porozitásának vizsgálatokor láthattuk, hogy a filmekben kisebb-nagyobb pórusok vannak. A pórusok lehetővé teszik az elektroaktív részecskének a vezető felületig (Au, üvegszén) való bejutást, főleg azoknál a filmeknél, amelyek „rossznak” számítottak az általunk használt filmkészítési módszer alapján. Ebbe a kategóriába tartoztak a túl nagy oldattérfogatból vagy toluolos oldatból leválasztott filmek, ill. azok a filmek, amelyek készítésénél az elektród forgatását mellőztük. Ily módon a film jelenlétében detektált elektrokémiai folyamatokat a vezető felületen végbemenő reakciók is befolyásolhatták. A filmkészítés ugyan rutinfeladatnak számított, de még hosszú gyakorlati tapasztalat után sem mondhattuk, hogy a filmjeink azonosak. Ezért olyan módszert kerestünk, amellyel a fullerén filmek kompaktságát befolyásolni tudjuk. Ennek alapja az az irodalmi adat volt, hogy a  $C_{60}$  a hidrokinnal stabil molekuláris  $\pi$ -donor-akceptor komplexet képez [92]. Feltételeztük, hogy a komplex kialakulhat szilárd film estén is, majd a hidrokint eltávolítva a szilárd film átrendeződése történhet. Ennek megfelelően vizsgáltuk filmjeink viselkedését hidrokinon tartalmú oldatokban.

### 5.4.1. Fullerén filmek kompaktságának befolyásolása

Kinhidron telített oldatában álló üvegszénelektrodon gyors potenciálugrásokat végeztünk a kinon redukciós és a hidrokinon oxidációs folyamatai között. A két állapot közötti folyamatos potenciálugrások különböző frekvenciákon történtek. Az áramértéket 10 ms-mal a potenciálugrás után detektáltuk. A potenciálugrások mérési eredményeit láthatjuk az 5.4.1. ábrán.



**5.4.1. ábra:** Potenciálugrás  $-0,1$  és  $+0,8$  V között álló üvegszénelektrodon, 10 Hz frekvenciával, 1 M KCl + telített kinhidron oldatban. Az áramértékek detektálása 10 ms-mal a potenciálugrás után történt.  
 a: üvegszénelektrodon  
 b:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított üvegszénelektrodon

A potenciálugrás  $-100$  és  $+800$  mV között történt, ahol  $-100$  mV jelenti a kinon redukciójának, míg a  $+800$  mV a hidrokinon oxidációjának diffúziólimitált tartományát. A diffúziólimitált tartományban az áram és a szabad felület között, ahol az elektrokémiai folyamat lejátszódhat, egyenes arányosság áll fenn. A C<sub>60</sub>-nal borított üvegszéken elég jelentős áramcsökkenés alakul ki az idő folyamán, szemben a csupasz üvegszéken végbemenő változással. 10–50 Hz közötti tartományban változtatva a frekvenciát az áramcsökkenés mértéke közel azonos. A frekvenciát 10 Hz alá csökkentve a változás nagyon lassan megy végbe. Az eredmények azt bizonyítják, hogy gyors változásra (a benzokinon és a hidrokinon állapotok között) van szükség, amely révén a filmmel borított elektrodon a háttéráram nagyon kis értékre állítható be.

Csak KCl jelenlétében, vagy ha a kinhidron helyett más elektroaktív részecskét pl. FeEDTA-t vagy kálium-[hexaciano-ferrát(III)]-ot tartalmazott az oldat, a potenciálugrások módszerrel nem alakult ki semmiféle változás. Tehát nem akármilyen redoxi reakció tudja megváltoztatni a felület borítottságát. Ha az elektródot hosszabb ideig tartjuk a hidrokinon oxidációs vagy a benzokinon redukciós folyamat diffúziólimitált tartományában, áramcsökkenés szintén nem detektálható. Ez kizárja azt a feltevést, hogy az áramcsökkenés egyszerűen a benzokinon vagy hidrokinon irreverzibilis adszorpciójának következménye.

Feltételeztük, hogy a potenciálugrások kísérlet során a film átrendeződése következik be. Az irodalomban említett  $\pi$ -donor-akceptor kötésű komplex könnyedén kialakulhat a hidrokinon ill. a  $C_{60}$  megfelelő arányú oldatából kikristályosítással [92]. A hidrokinonok által képezett „szuper-köbös” üreg mérete lehetővé teszi a  $C_{60}$  molekula beékelődését, és szoros illeszkedésű komplex alakul ki. A komplex sztöchiometriai összetétele  $(C_6H_6O_2)_3C_{60}$ , ahol a hidrokinonok a  $\pi$ -elektron donorok és a  $C_{60}$  az elektron akceptor.

A mi kísérleteink során is valamiféle hasonló komplex keletkezhet, amely révén a film átrendeződik, kompaktabbá válik, a pórusok egy része betömődik, a vezető felületen mérhető áram ezzel párhuzamosan pedig csökken. Ezt értelmezhetjük úgy, hogy a potenciálugrások eljárás során a redukciós- és az oxidációs folyamatok diffúziólimitált tartományaiban a fullerén filmekben periodikusan hidrokinon és benzokinon feldúsulás, valamint elszegényedés következik be. A ciklus első részében a hidrokinon feldúsulás során erős kölcsönhatás alakul ki a  $C_{60}$  és a hidrokinon molekulák között, a  $C_{60}$  molekulák elmozdulhatnak a mikrokristályokban, ugyanis a  $C_{60}$  molekulák között csak gyenge másodlagos kötőerő uralkodik. A ciklus másik részében a hidrokinon oxidálódik benzokinonná, amely a  $C_{60}$ -nal csak nagyon gyenge komplex kialakítására képes, így módon a  $C_{60}$  molekulák egymáshoz való kötődése a domináns. A gyors potenciálugrások eredményezik a filmek jelentős átrendeződését.

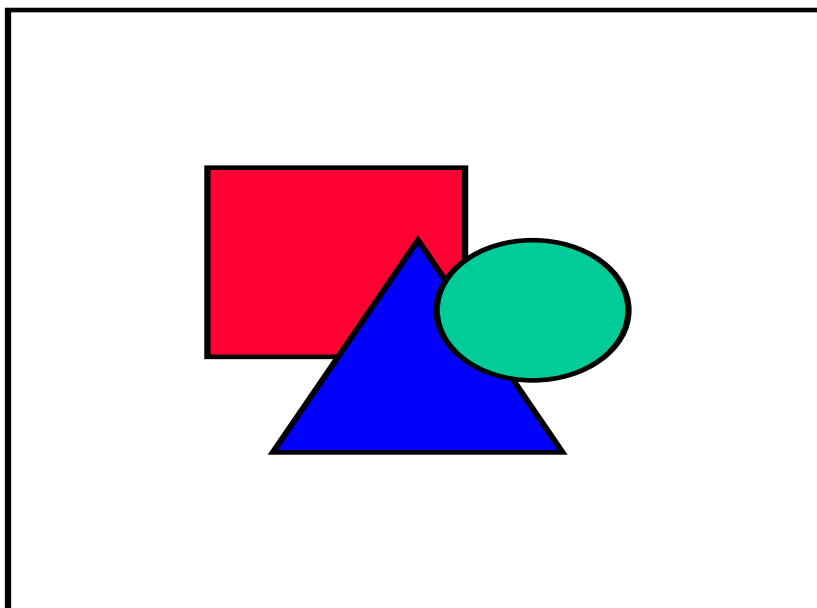
Ezzel a speciális előkezelési technikával megoldottuk, hogy a fullerén filmek porozitása változtatható, szabályozható legyen. A kompaktság növelésével lehetővé vált, hogy a vizsgálatokban szinte kizárjuk a vezető felületeken végbemenő folyamatokat, a kapott változások csak a filmekhez rendelhetők hozzá. Ezt a technikát  $C_{70}$ -es fullerén filmekre alkalmazva, hasonló eredményeket kapunk.



### 5.4.2. Fullerén filmmel borított üvegszén forgó korongelektrodon végrehajtott mérések

A vizsgálatainkban modellvegyületként használt anyagok standard redoxipotenciál értékei (FeEDTA: +150 mV, hexaciano-ferrát: +350 mV, ferrocén: +400 mV) közel esnek a C<sub>60</sub> és a C<sub>70</sub> „flatband” potenciáljainak értékeihez (C<sub>60</sub>: +50 mV, a C<sub>70</sub>: +320 mV). Fullerén filmekben vizsgálva ezeket az anyagokat láthatjuk, hogy a filmek jelentős vezetésségi változása sötétben nem következik be, hiszen ebben a tartományban a fullerének szigetelőként zárják le a felületet. Azonban a vizsgálati potenciáltartományt kiterjesztve, egészen távol a fullerén filmek „flatband” potenciáljaitól, érdekes jelenséget figyelhetünk meg.

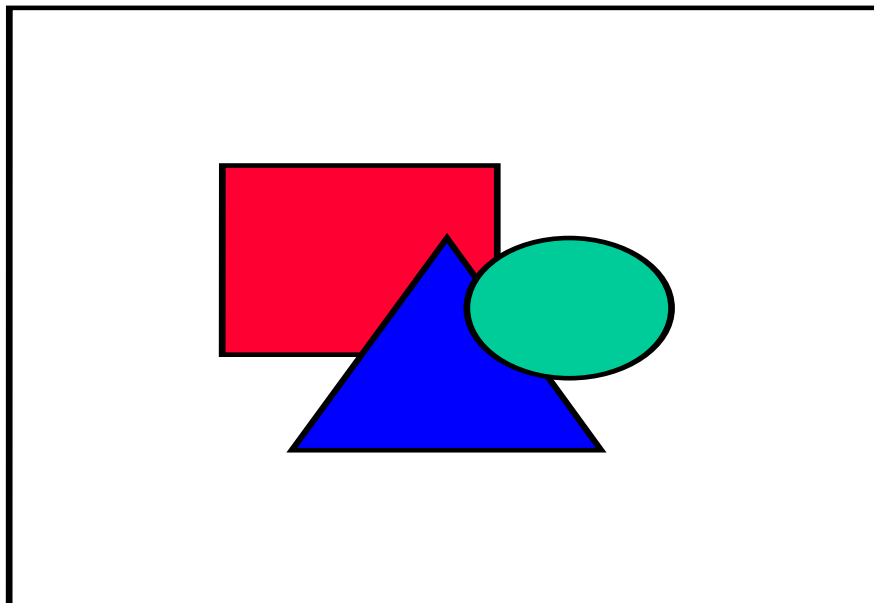
Amennyiben forgó korongelektrodot használunk a méréseinkhez, a diffúziólimitált áram a potenciáltól független és a szabad felülettel egyenes arányos. (lásd 5.4.2. ábra).



**5.4.2. ábra:** Voltammogram forgó korongelektrodon 1 M KCl + telített kinhidron oldatban. A forgatás sebessége: 240 fordulat/perc, a potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s  
 a: üvegszénelektrodon  
 b:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított üvegszénelektrodon  
 c:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított üvegszénelektrodon, amely potenciálugrásos módszerrel lett előkezelve

Az előző részben említett módon előkezelt filmekben további kísérleteket végrehajtva forgó korongelektrodon feltételezhetjük, hogy a vizsgált folyamatok változásai csak a fullerén film reakciójához kapcsolódnak. Telített kinhidron + 1 M-os KCl oldatban +0,5 V és

-1,0 V közötti tartományban a lejátszódó mérhető folyamat csak a benzokinon redukciója. Üvegszén forgó korongelektrodon az 5.4.3.-as ábrán bemutatott változást tapasztaljuk.



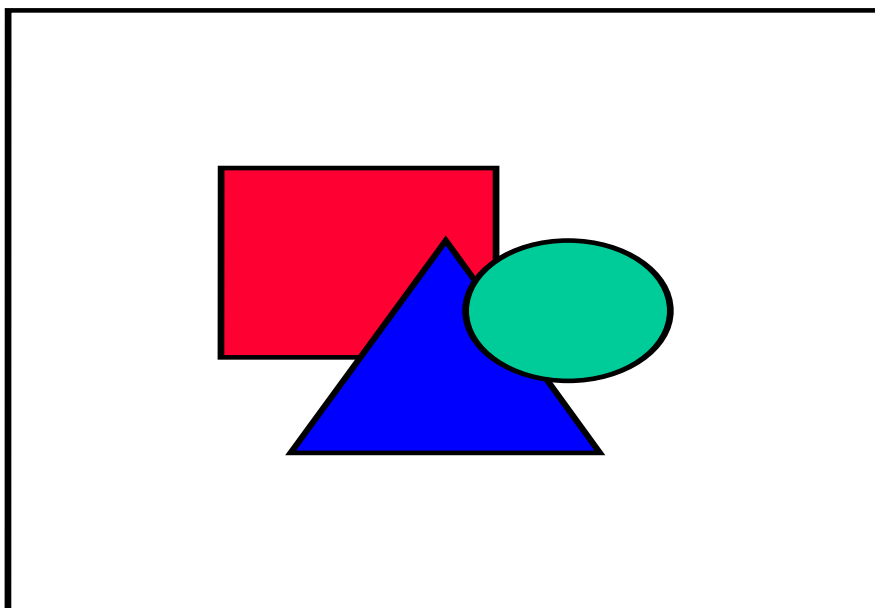
**5.4.3. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbék üvegszén forgó korongelektrodon 1 M KCl + telített kinhidron oldatban. A forgatás sebessége: 240 fordulat/perc, a potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s. A nyilak a potenciálváltoztatás irányát jelentik.

a: üvegszén elektrodon

b: átrendezett  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított üvegszén elektrodon

Forgó korongelektrodon, amely állandó diffúziósréteg vastagságot biztosít, az áram nem függ az alkalmazott potenciáltól. Egy keskeny aktiválási szakasz (kb. +150 és -50 mV) után az áram diffúziólimitált. Az áram-potenciál görbe teljesen egybeesik az oda és vissza irányú ciklusok futtatásakor (lásd az 5.4.3. a és b ábrán). C<sub>60</sub> filmmel borított forgó korongelektrodon a diffúziólimitált tartomány kezdeti szakaszában (kb. +150 mV-tól) a detektált áram abszolút értékben kisebb, viszont -200 mV-tól kezdődően egy nagy áramlépcső figyelhető meg. A kialakuló áram határértéke a csupasz üvegszénen kialakuló értékkel megegyező. Úgy tűnik, mintha az egész felület elektrokémiaailag aktív lenne a benzokinon redukciójára. A potenciálciklus megfordításakor egy vissza irányú áramlépcső alakul ki -750 mV-tól kezdődően, -400 mV-nál az áram az eredeti diffúziólimitált értéket éri el. Az újra kialakuló kis háttéráram utal arra, hogy a film továbbra is hasonló szerkezettel jelen van, tehát csak nagyon kis szabad felület van a hordozóként szereplő vezető felületen, ahol az elektrokémiai folyamat végbemehet. A film jelentősen nem változtatta meg eredeti szerkezetét a voltammetria során, azonban egy adott potenciálérték

alatt a film átvezet. Ha az előbb említett kísérlet után folyamatos ciklusokat futtatunk, akkor az 5.4.4. ábrán láthatjuk, hogy az áramlépcső egyre negatívabb irányba tolódik el.



**5.4.4. ábra:** Folyamatos ciklikus voltammetriás görbék üvegszén forgókorong elektródon 1 M KCl + telített kinhidron oldatban. A forgatás sebessége: 240 fordulat/perc, a potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s.

Ez a változás irreverzibilis. Az első ciklus futtatásakor kialakuló áramlépcső a legnagyobb potenciálértéknél következik be, amit újabb ciklusok futtatásakor már nem tudunk detektálni, csak egy új filmen végrehajtott kísérletben. Az anódos potenciáltartományt kiterjesztve, az oxidációs folyamat diffúziólimitált tartományában hasonló jelenséget nem tapasztaltunk a fullerén filmmel borított elektródon.

Az oldat összetételének a fenti folyamatra gyakorolt hatását az alábbi paraméterek változtatásával néztük meg:

- az oldat pH-ja
- az elektrokémiai folyamatban aktív részecske minősége
- az oldatban jelenlévő kation fajtája
- az oldat koncentrációja.

A kinhidron oldat pH-ja elég tág határok között változtatható pH = 1 és pH = 6 között HCl hozzáadásával. A csupasz üvegszén elektródon a benzokinon redukciójának potenciálja pozitív irányba tolódik az oldat pH-jának csökkentésekor. A fullerén filmmel módosított

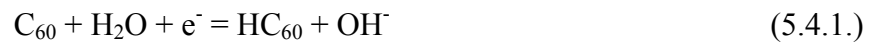
elektródon az első áramlépcső, függetlenül a pH-tól, mindig azonos potenciálértéknél következik be. A lépcsők tolódása, a folyamatos ciklusok során, változott a pH függvényében. Alacsonyabb pH értéknél nagyobb volt a második, ill. további ciklusok csúszásának mértéke, mint magasabb pH-nál.

Ha kinhidron helyett Fe(III)EDTA volt az oldatban, a pH 3 és 8 között változtatható. Ezzel további pH hatást nézhettünk (a 6–8-as pH tartományt is), de ugyanakkor egy másik elektroaktív részecske szerepét is. A Fe(III)EDTA redukciója lassabban játszódott le, a voltammogram aktiválási szakasza széles volt. Az első ciklus helyzetére a pH-nak ebben az esetben sem volt hatása, tehát a folyamat pH-tól független. A folyamatos ciklusok futtatásakor azonban az áramlépcső negatív irányba való tolódása nagyobb mértékű. A lassabban lejátszódó folyamatnál az áramlépcső eltolódás gyorsabban következik be.

Az oldatban jelenlévő kation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) úgyszintén nem befolyásolta az első ciklus alakulását, viszont a potenciálciklus megfordításakor kialakuló jel, ill. a folyamatos ciklusok eltérőnek adódtak a különböző kationok jelenlétében. Azonos koncentrációjú  $\text{Na}^+$  vagy  $\text{K}^+$  tartalmú telített kinhidronos oldatban a vissza irányú ciklusban az áramlépcső  $\text{Na}^+$  jelenlétében negatívabb potenciálértéken alakult ki.

A kation koncentrációjának hatását is vizsgáltuk pl. 2 M KCl telített kinhidronos oldatát 50 mM KCl telített kinhidronos oldatára cserélve, az első áramlépcső 100 mV-tal negatívabb irányba tolódik és a folyamatos ciklusok során az áramlépcső negatív irányba való csúszása megmarad.

Az előbb említett kísérleti eredmények értelmezésekor feltételeztük, hogy fullerén filmek vezetésbeli változása az üvegszénelektrodból a filmbe injektált elektronoktól származik. Néhány fullerén molekula (vagy molekula réteg) redukálódhat, illetve az elektronok a filmen keresztül eljuthatnak a film|oldat határfelületig is. A néhány molekulányi redukált réteg már elegendő ahhoz, hogy a film kationcsere sajátsága kialakuljon. Az ioncsere során az egyensúlyi folyamatok beállásakor kialakul az ún. Donnan-potenciál. Ha egy töltéssel rendelkező rögzített mátrix (membrán) elektrolit oldattal érintkezik, egyensúlyi helyzetben létrejön egy ioneloszlás a mátrix és az oldat között. A két térrész között potenciálkülönbség alakul ki, amelyet Donnan-potenciálnak nevezünk [93]. A Donnan potenciál az alkalmazott elektródpotenciál része, így kialakulására hatással van az oldatbeli ion minősége és koncentrációja (aktivitása), ezáltal az ugyanazon folyamathoz szükséges elektródpotenciál csúszása is kialakulhat. A film felületéig eljutó elektronok felhalmozódhatnak a film|oldat határfelületen, ahol néhány molekulányi réteg redukálódhat, és ez már reagálhat a vízzel is az alábbi reakció szerint:



Ez a reakció megakadályozza a további elektronok filmoldat határfelületig való eljutását. Egy olyan szendvics szerkezet alakulhat ki, amelyben a belső (elektród felületén) és a külső (oldattal érintkező) filmrészek negatívan töltöttek, míg a középső rész semleges marad. Ezen folyamat során nem történik meg a film tömbi redukciója, de kialakulhat egy részlegesen redukált felületi réteg. Ez a réteg elektrokatalizátorként működik redukációs folyamatokban. A látszólagos vezetés növekedés ennek lehet a következménye.

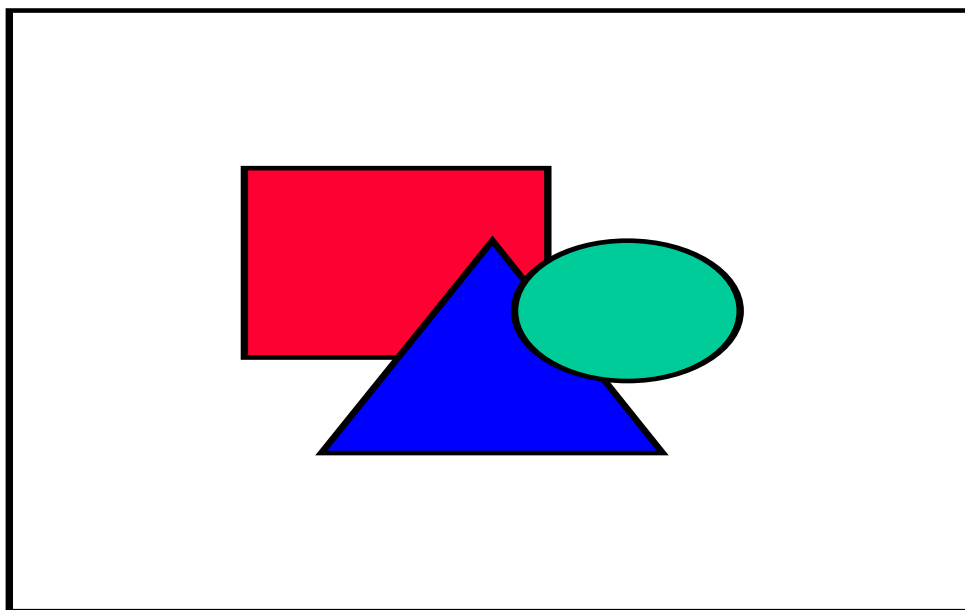
## 5.5. C<sub>60</sub> ÉS C<sub>70</sub> FILMEK VIZES KÖZEGŰ REDUKCIÓJA

A C<sub>60</sub> filmekről kiderült, hogy vizes oldatokban is redukálhatók, ezek a folyamatok jól elkülöníthetők a víz vagy az oxigén reakciói mellett [50, 51]. A víz több szempontból is előnyös a fullerén reakcióknak a méréseihez. A semleges fullerének nem oldódnak vízben, és ez érvényes a redukált termékekre is. A víz elektrokémiai stabilitási tartományát a pH változtatásával szabályozni tudjuk, ill. olyan elektród választással, amelyen a hidrogénfejlődés nagyon lassú, (pl. üvegszén) szintén módosíthatjuk.

A kutatási munkám legelején a C<sub>60</sub> filmek vizes közegű redukcióját ismertem meg alkálifém- és alkáliföldfém-ionokat tartalmazó oldatokban. Kezdetben reprodukáltam ezeket a méréseket, s a későbbiekben számos mérés alapját a C<sub>60</sub>-as filmek jelentették. Ily módon a C<sub>60</sub> filmek vizes közegű redukciója alkálifém és alkáliföldfém-ionokat tartalmazó oldatokban nem jelent új kísérleti eredményt, azonban a további kutatások szoros részét képezték. A dolgozatban bemutatott kísérletek jobb megértése érdekében célszerűnek tűnt ezeket is ismertetni ebben a fejezetben. Új eredményként a C<sub>70</sub> elektrokémiai reakcióit mutatom be a C<sub>60</sub> viselkedésével összevetve.

### 5.5.1. Aranyelektródra leválasztott fullerén filmek redukciója

Az Au-ra leválasztott fullerén filmek homogénebbek és kompaktabbak voltak, mint az üvegszénen lévő filmek. A mérések szempontjából ez előnyt jelentett, azonban az Au használata bizonyos korlátokba is ütközött. A hidrogénfejlődés elkerülése miatt csak magas pH-jú vizes oldatokban lehetett a méréseket elvégezni (pH = 11–14). A ciklikus voltammetria potenciáltartománya -0,25 és -1,30 V között változott, ennél negatívabb értéknél már Au-on beindult a hidrogénfejlődés. Ezen belül azt a tartományt nagyítottuk ki, ahol elektrokémiai folyamat detektálható, vagyis a -1,0–(-1,30) V-os intervallumot. C<sub>60</sub>-ból készített filmeket 1 M-os KOH-ban (lásd 5.5.1. a ábra) és 1 M-os NaOH-ban redukálva a redukációs görbék eltérő lefutásúak (lásd 5.5.1. b ábra).



**5.5.1. ábra:** Aranyelektrodra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> mennyiségű C<sub>60</sub> film redukciós görbéi. A potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.  
a: 1 M KOH oldatban  
b: 1 M NaOH oldatban

A K<sup>+</sup>-ot tartalmazó oldatban végbemenő redukciónál egy keskeny csúcsot láthatunk egy elnyújtott „farok” résszel, a Na<sup>+</sup>-os oldatokban a redukció negatívabb potenciálértéknél indul be, és két különálló csúcsot követ a „farok” rész. A Na<sup>+</sup>-ot tartalmazó oldatban lejátszódó redukciónál az első redukciós csúcs félértékszélessége 20–26 mV közötti érték, a K<sup>+</sup>-osnál mindössze kb. 15 mV, de mindkettő megfelel kb. 3 elektron/C<sub>60</sub> redukciónak. Ezek az értékek kisebbek, mint a szobahőmérsékleten jellemző 30 mV érték a reverzibilis, háromelektronos elektronátlépéses folyamatokra. Felületre adszorbeált, elektrokémiaailag aktív részecske esetén ideálisan Nernst-i folyamattal leírható rendszereknél a katódos félértékszélességek az 5.5.1. összefüggéssel adhatók meg [91]:

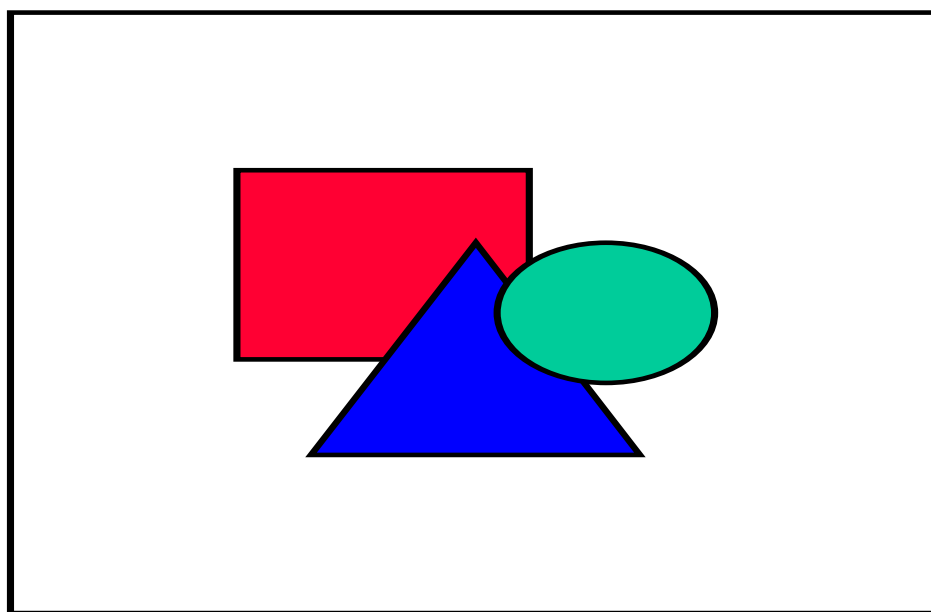
$$\Delta E_{p,1/2} = 3,53 \cdot RT / nF \quad (5.5.1.)$$

25 °C-on  $\Delta E_{p,1/2} = 90,6 / n$  mV, ahol n – a töltésszám változás

A félértékszélesség adatokból nehéz következtetéseket levonni, hiszen egyik redukciónál sem szimmetrikusak a csúcsok. Minkét esetben egy hirtelen áramesökkenéssel indul a folyamat. Ez arra utalhat, hogy a redukció beindul egy pozitívabb potenciál értéken, a keletkező termékek nem vagy csak nagyon rosszul vezetnek, és visszatartják, késleltetik a

teljes redukció végbemenetelét. Csökkentve az elektródpotenciált, vezető tulajdonságú részecske jelenik meg, a folyamat felgyorsulva terjed tovább. A film teljes redukciója „villámgyorsan” végbemegy, erre utalhat a nagy meredekséggel induló és nagyon keskeny redukciós görbe. A fent említett ionokon kívül a  $C_{60}$  filmek  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  ionok jelenlétében is redukálhatók [51].

KOH és NaOH oldatokban a  $C_{70}$  filmek is redukálhatók, ám mindkét oldatban csak egy csúcs jelenik meg, amelyet egy elnyúló „farok” rész követ (lásd 5.5.2. ábra). A  $C_{70}$ -es redukciós görbék sokkal szélesebbek és elnyújtottabbak, mint a  $C_{60}$ -as görbék. Ez arra utal, hogy a  $C_{70}$ -es filmek esetében a redukciós folyamatok sokkal lassabban játszódnak le.

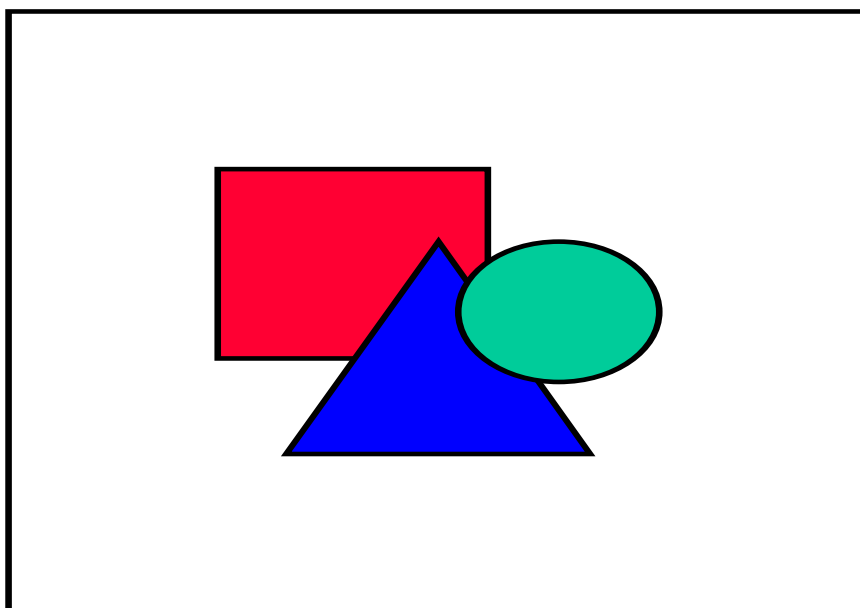


**5.5.2. ábra:** Aranyelektrodra leválasztott  $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  mennyiségű  $C_{70}$  film redukciós görbéi. A potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.  
a: 1 M KOH oldatban  
b: 1 M NaOH oldatban

Mindkét fullerén esetében  $-0,25$ – $(-1,30)$  V tartományban a ciklus megfordításakor a redukciós csúchoz nem rendelhető oxidációs csúcs. Egy újabb ciklus futtatásakor csak a háttéráramnak megfelelő értékeket detektálhatjuk, a potenciálciklus végén kismértékű hidrogénfejlődést tapasztalhatunk. A redukció irreverzibilis. A redukciós görbék minden esetben aszimmetrikusak, amelyek úgyszintén irreverzibilis folyamatra utalnak. A redukciós csúcspotenciál helye és a redukciós görbe lefutása az oldatban lévő kation mennyiségétől és minőségétől is függ.

$C_{60}$  esetén változtatva a kationaktivitást a redukciós csúcspotenciál toródik, kisebb ionaktivitáshoz negatívabb potenciálérték tartozik (lásd 5.5.3. ábra).



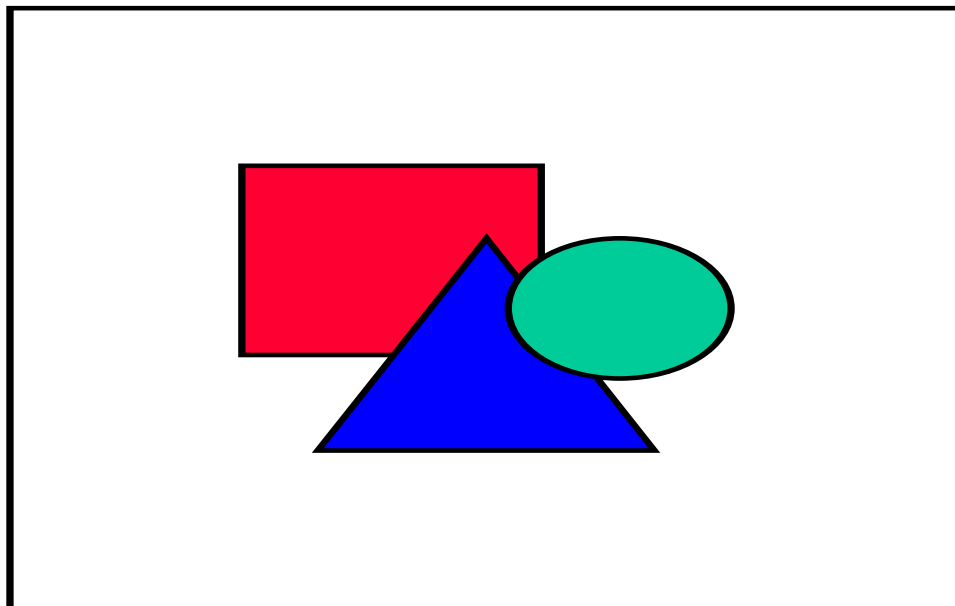


**5.5.3. ábra:** Aranyelektrodra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> mennyiségű C<sub>60</sub> film redukációs görbéi különböző koncentrációjú KOH oldatban. A potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.

- a: 1 M KOH oldatban
- b: 0,1 M KOH oldatban
- c: 0,01 M KOH oldatban

A KOH koncentrációváltoztatással együttjáró pH csökkentésnek pont ellenkező hatása lenne (minden pH-egységnyi-csökkenés az elektródpotenciált 59 mV-tal megnövelné), ha a hidrogénion szerepelne a sebességmeghatározó folyamatban, tehát a redukációs folyamat kezdeti szakaszában nem a H<sup>+</sup> vesz részt a folyamatban. A redukációs görbék alakja is eltérőnek adódik, a kisebb kationkoncentrációhoz szélesebb és kisebb csúcs tartozik.

C<sub>70</sub> esetén hasonló koncentrációfüggést tapasztaltunk. Az 5.5.4.-es ábrán a Na<sup>+</sup> aktivitás hatását mutatom be a redukációs csúcspotenciál változásra, 0,01–10 M-os tartományban.



**5.5.4. ábra:** A redukciós csúcspotenciál változása az oldatbeli kation aktivitás függvényében. A redukció azonos körülmények között előállított aranyelektrodra leválasztott  $C_{70}$  filmekken ( $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ) lett végrehajtva különböző koncentrációjú NaOH oldatokban. Az ábrán feltüntetett vonalak a mérések standard szórását mutatják.

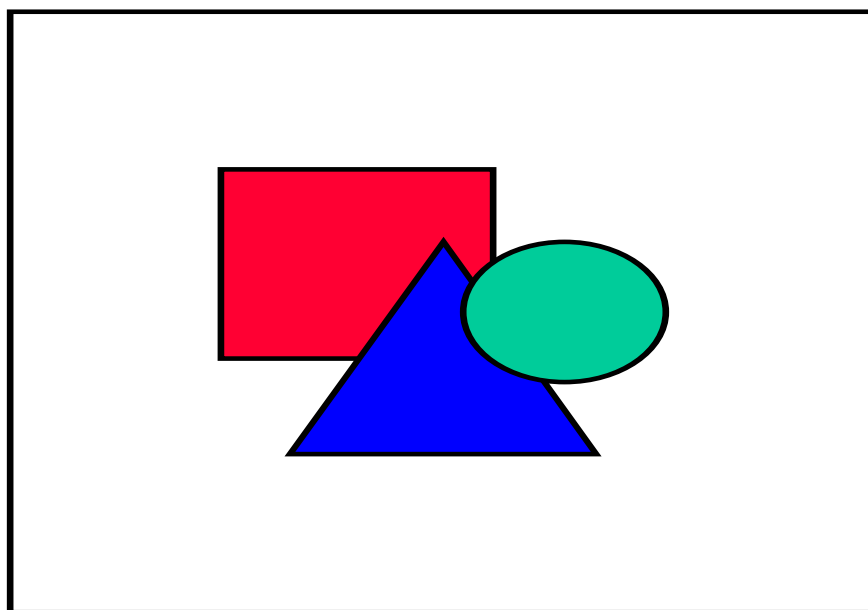
A kapott egyenes meredeksége kb. 60 mV (/ dekad), ami arra utal, hogy kationcsere sajátosságú film alakul ki a redukció során, ill. a tömbi redukció előtt, mint azt már említettük. A fullerén molekulák képezik a negatív mátrixot, ahova a töltéskompensáció miatt hidrátburkaiktól megszabadult, ill. hidratált alkálifémionok lépnek be. A film|oldat határfelületen kialakuló Donnan potenciál módosítja az alkalmazott potenciálértéket. A Donnan potenciálnak az elektródpotenciálhoz való hozzájárulása egyensúlyi folyamat, mely a tömbi redukciókor megszűnik, az elektródpotenciált már nem befolyásolja.

Csökkentve a hidroxid koncentrációt, de megfelelő mennyiségű fém-kloridot hozzáadva az oldathoz, úgy, hogy a kationaktivitás kb. változatlan maradjon, a redukciós csúcspotenciál nem változtatja meg a helyét. Azaz a redukció pH-tól független 11–14-es pH tartományban.

A potenciálváltoztatás sebességének 2, 5, 10, 20 mV irányba való változtatásával negatív irányba tolódik a redukció. Növelve a potenciálváltoztatás sebességét, a redukciós csúcspotenciál értéke növekszik. A potenciálváltoztatás sebességének változása és a csúcspotenciál között lineáris összefüggés áll fenn, ami felületi redukciós folyamatra utal [91].

A redukciós töltés változott a felületre felvitt  $C_{70}$  mennyiségével. Au elektródon különböző anyagmennyiségű  $C_{70}$ -es filmek redukációjához szükséges töltést a redukciós áram integrálásával határoztuk meg. Egészen vékony filmekből kiindulva, majd növelve a

felületre felvitt  $C_{70}$  mennyiségét, egyre vastagabb rétegeket lehetett kialakítani. Vastag film elkészítéséhez egyszeri nagy mennyiségű  $C_{70}$  oldatrészletből kiindulva (50  $\mu$ l telített oldat) a redukciós töltés az elvárt értéknek csak a töredéke volt. Ebben az esetben valószínűsíthető, hogy a  $C_{70}$  egy része a Teflon felületére is kivált, a redukció számára ez már nem volt elérhető. A töltésmennyiség változása a felületre felvitt anyagmennyiség függvényében telítési görbével jellemezhető (lásd 5.5.5. ábra).



**5.5.5. ábra:** A redukciós töltés az üvegszénelektrodra felvitt  $C_{70}$  mennyiségének függvényében. A redukció 1 M KOH oldatban történt. Az ábrán feltüntetett vonalak a mérések standard szórását mutatják.  
 a: a redukciós csúcs alatti töltésmennyiség  
 b: a „farok” rész alatti töltésmennyiség

Az egy  $C_{70}$  molekulára eső töltésszám változás becslésére a nulla mennyiségű  $C_{70}$ -hez extrapolált görbéhez húzott érintő meredekségét vettük. Ez  $K^+$ -os és  $Na^+$ -os redukció esetében is háromnak adódik. A „farok” részben, a másodlagos redukcióhoz szükséges töltésmennyiség tágabb határok között változik. A „farok” részre ugyanígy elvégezve a számításokat,  $Na^+$ -os redukció esetében egy és kettő közé esik,  $K^+$ -os mérésekre kettőnek adódik. Ebben a részben valószínűleg a film további átalakulása zajlik le, amelynek mértéke függ a potenciáltartomány alsó határától, a potenciálváltoztatás sebességétől és a filmvastagságtól is. Feltételezzük, hogy ez a másodlagos redukció a redukált film és a víz között kialakuló kémiai folyamatnak az eredménye. Ez a folyamat dominánsabb a nyitottabb filmek esetében, a vízmolekulák könnyebben jutnak be a filmbe, a vastagabb és

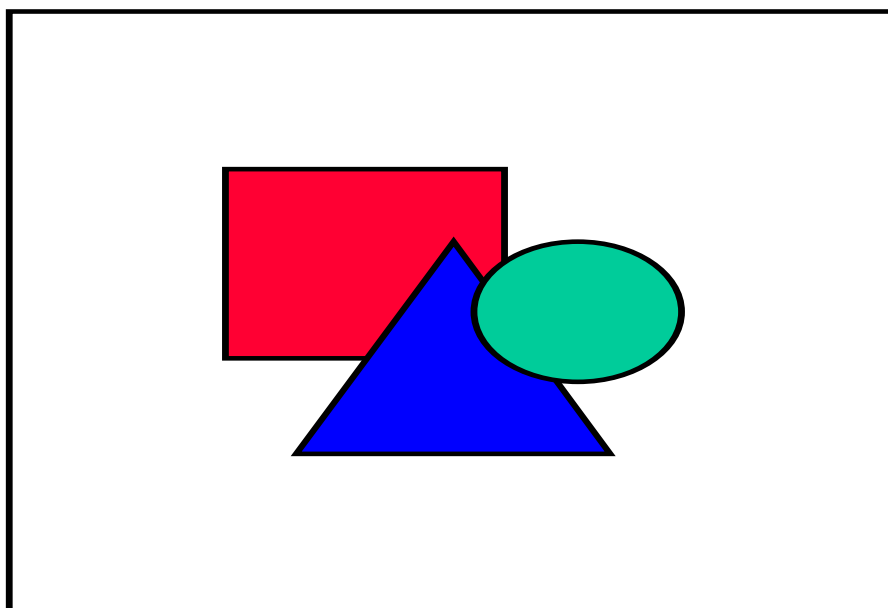
homogénebb filmek ilyen szempontból kevésbé „aktívak” ebben a reakcióban.

### 5.5.2. Üvegszénelektrodra leválasztott fullerén filmek redukciója

A filmek morfológiájának tárgyalásakor láthattuk, hogy az üvegszénre leválasztott filmek valószínűleg nyitottabbak, de az üvegszén negatívabb potenciáltartományban való alkalmazása újabb mérési lehetőségeket kínál. A hidrogénfejlődés üvegszénelektrodon sokkal lassúbb, mint Au-elektrodon, ezért a potenciáltartomány negatív irányban kiterjeszhető, és ez előnyt jelent az Au-nyal szemben.

#### *Forgó korongelektrodra kapott eredmények*

A parciális redukciónál említett, forgó korongelektrodon végrehajtott kísérletekben a potenciáltartományt negatív irányban kiterjesztve, eltérő lefutású görbéket kapunk az oldatban jelenlévő kation minőségétől függően.  $C_{60}$  filmek esetén 1 M KCl + 0,1 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  oldatban, -1,5 V-ig futatva a ciklikus voltammetriás görbét (lásd 5.5.6. ábra) láthatjuk, hogy a  $C_{60}$  tömbfázisbeli redukciója ráépül a  $Fe(CN)_6^{3-}$  redukciójának diffúziólimitált tartományára. A ciklus megfordításakor sokkal nagyobb aktív felületre utal, mint a semleges  $C_{60}$  filmmel borított üvegszénelektrodon kapott jel. Összehasonlítva a csupasz üvegszénrel, ez még mindig kisebb, mint ha a teljes felület aktív lenne.

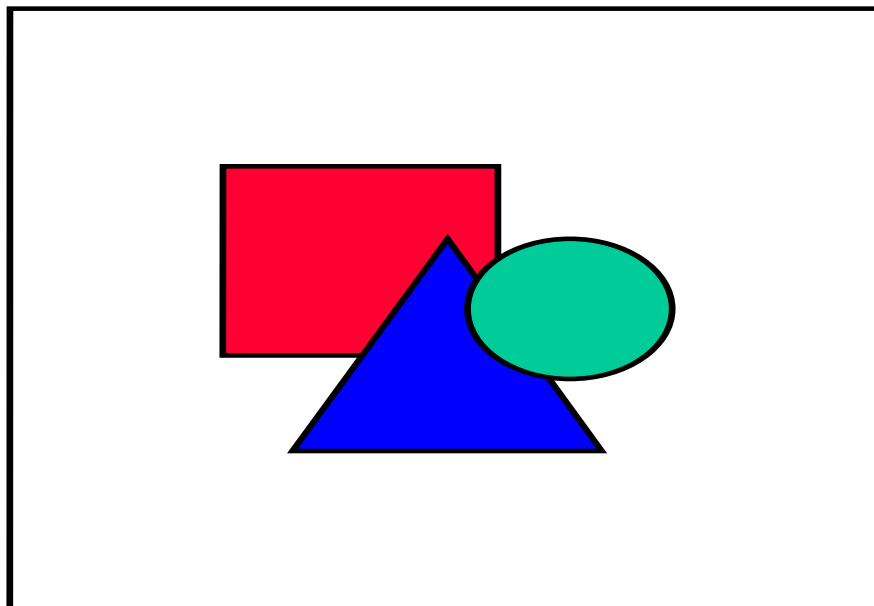


**5.5.6. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbe 1 M KCl + 0,1 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  oldatban, forgó korongelektrodon. A forgatás sebessége: 240 fordulat/perc, a potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.

a: üvegszénelektrodon

b:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>  $C_{60}$  filmmel borított üvegszénelektrodon

Megismételve a kísérletet 1 M-os NaCl telített kinhidronos oldatában a következő lefutású görbéket kapjuk (lásd 5.5.7. ábra).



**5.5.7. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbe 1 M NaCl + telített kinhidron oldatban, forgó korongelektrodon. A forgatás sebessége: 240 fordulat/perc, a potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.  
a: üvegszénelektrodon  
b:  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmmel borított üvegszénelektrodon

A redukció után, a diffúziólimitált tartományban mért áramértékek jóval kisebbek, mint a semleges filmmel borított üvegszénelektrodon. Az összehasonlításként alapult vett film ebben az esetben szándékosan a „rossz” film kategóriájába sorolható be, vagyis nagy porozitású volt. A semleges filmen, a pórusok által szabadon hagyott üvegszén felületen a benzokinon redukciója jelentős mértékben végbemegy. A redukció után ez a folyamat majdnem teljesen visszaszorul. Az itt említett változás független a méréshez használt film porozitásától.

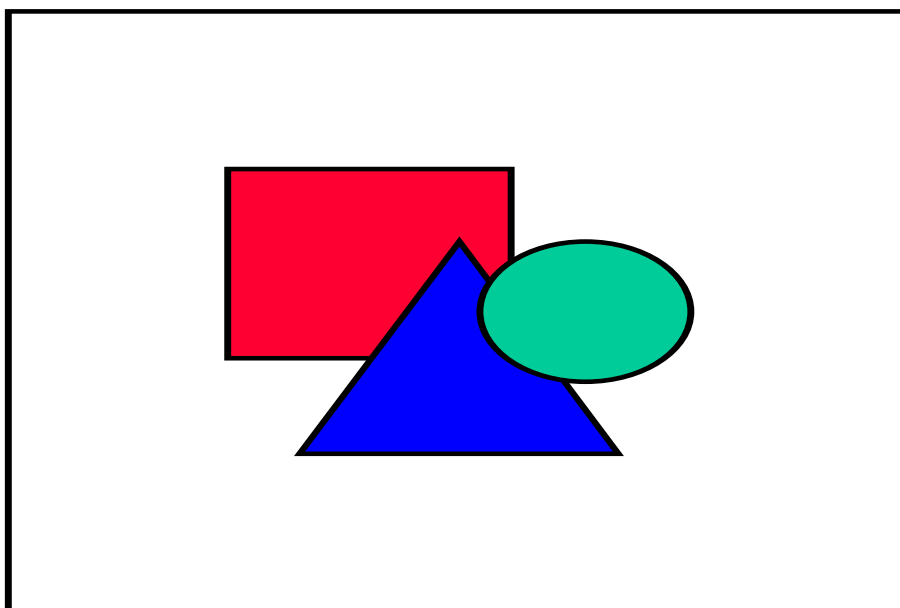
Láthatjuk, hogy a K<sup>+</sup>-os és Na<sup>+</sup>-os redukciós görbék különböző lefutásúak, a redukált filmek eltérő tulajdonságra utalnak. A K<sup>+</sup>-ot tartalmazó oldatban redukált film vezetővé válik a redukció után, míg a Na<sup>+</sup>-ot tartalmazó oldatban a redukált film szigetelőként zárja le az üvegszén felületet a további elektrokémiai folyamatok elől.

#### *Álló elektródra kapott eredmények*

Álló üvegszénelektrodon vizes közegben a C<sub>60</sub> esetében Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, ionok jelenlétében redukálható volt. A redukciós csúcspotenciál a kationok

hidratációs szabadentalpiájával arányosan csökkent a  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ba}^{2+}$  sorrendben változott hasonlóan, mint az aranyelektrodon. Különbséggként elmondható, hogy üvegszéken  $\text{Ba}^{2+}$  jelenlétében is redukálható volt a  $\text{C}_{60}$  film [51].

A  $\text{C}_{70}$ -es filmek esetében a  $\text{K}^+$ - és  $\text{Na}^+$ -on kívül más ionok jelenlétében is vizsgáltuk a redukciót.  $\text{K}^+$  és  $\text{Na}^+$ -ot tartalmazó oldatokban a redukció jellege hasonló, mint az Au-on végzett méréseknél, azonban néhány eltérés jelentkezik. A redukciós csúcsok 20–30 mV-tal negatívabb irányba tolódnak, és valamennyivel szélesebbek (lásd 5.5.8. ábra).  $\text{Li}^+$  jelenlétében is mérhető a film redukciója (5.5.8. c ábra), a  $\text{Na}^+$ -os redukciótól még negatívabb potenciálértéknél.



**5.5.8. ábra:** Üvegszénelektrodra leválasztott  $1,7 \times 10^{-8}/\text{cm}^2$   $\text{C}_{70}$  film redukciós görbéi különböző oldatokban. A potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.  
a: 1 M KOH oldatban  
b: 1 M NaOH oldatban  
c: 1 M LiOH oldatban

A redukciós csúcspotenciál változik a kationok hidratációs szabadentalpiájával (vagy az ionsugár reciprokával), a  $\text{K}^+$ -tól a  $\text{Li}^+$  felé csökken (lásd 5.5.1. táblázat)

oldat	$E_{\text{red}}$ [mV]	$\Delta G_{\text{hid.}}$ [kJ / mol]	$r_{\text{kation}}$ [pm]
<b>KOH</b>	-1420	-337	138
<b>NaOH</b>	-1450	-411	102
<b>LiOH</b>	-1630	-511	76

5.5.1. táblázat: A redukciós csúcspotenciál, a kation hidratációs szabadentalpia [94] és a ionsugár [95] közötti összefüggés.

A redukciós csúcspotot üvegszénelektroden is követi a „farok” rész, amely a potenciálciklus végéig elhúzódik. A potenciálciklus alsó határa ebben az esetben 200 mV-tal negatívabb az Au-elektrodhoz viszonyítva. Más ionok jelenlétében is próbáltuk redukálni a  $\text{C}_{70}$  filmeket, ammónium, tetrametil-ammónium, tetrabutil-ammónium, bárium ionok kerültek kipróbálásra. Tetrabutil-ammónium esetében mérhető még redukció, az alkálifémionokhoz viszonyítva pozitívabb potenciálértéknél, ám a töltés csak néhány %-a a film teljes redukciójához szükséges mennyiséghez képest. Valószínűleg a film kis hányada

redukálódik csak, a töltéskompenzáció miatt a filmbe belépő kation túl nagy mérete gátló tényező lehet.

Az oldat pH-ja tágabb tartományban változtatható üvegszénre leválasztott filmek redukciójának tanulmányozásakor. Semleges közegben (NaCl, KCl, LiCl oldatok alkalmazásával) a redukciós csúcs helye és a redukció jellege nem változik a lúgos oldatokban kapott eredményekhez viszonyítva. A redukció irreverzibilis, pH-tól független üvegszénen végzett méréseknél is.

### 5.5.3. A redukciós folyamatok feltételezett mechanizmusa

A redukciós görbék hasonló lefutásúak, egy redukciós csúcs alakul ki az esetek többségében. Kivételt képez a  $C_{60}$   $Na^+$ -os redukciója, amikor is két különálló redukciós csúcs detektálható. A  $C_{60}$   $K^+$ -os és a  $C_{70}$   $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ -os redukciója során  $C_{60}^{3-}$ ,  $C_{70}^{3-}$  állapotig jutunk el és feltételezhetjük, hogy konszekutív egyelektronos elektronátlépéses folyamatok sorozatán keresztül (lásd 5.5.2. és 5.5.3. egyenletek).



Az első két lépés még a tömbi redukció előtt beindulhat,  $C_{60}^-$ ,  $C_{60}^{2-}$ ,  $C_{70}^-$ ,  $C_{70}^{2-}$  átmeneti részecskék alakulhatnak ki. Ezek a részecskék lehetnek jelen a parciális redukció állapotában. A semleges  $C_{60}$  és  $C_{70}$  filmek belső félvezetőként viselkednek, azaz sem elektronokból sem lyukakból nincs elegendő, hogy kialakuljon a vezetés. A parciális redukció során kialakuló vezetés valószínűleg a vezető felületről a fullerén filmekbe injektált elektronoktól származik. Ebben az állapotban az elektronok a fullerén filmek vezetési sávjaira kerülnek, de nem teljesen lokalizáltak. A fullerének „flatband” potenciálja alatt a sávok elhajlása lehetővé teszi a filmbe injektált elektronoknak, hogy elérjék az oldat határfelületet és megfelelő oldatbeli elektronakceptor jelenlétében el is reagálhatnak azzal (parciális redukció állapota). Ha nincs elektronakceptor, a film külső felületén elektron felhalmozódás alakulhat ki, amely gátat szab a további injektált elektronoknak az oldat határfelület elérésében. A vezető felülettel közvetlenül érintkező néhány redukált fullerén réteg már elegendő a film kationcsere sajátosságának kialakulásához, ezáltal a Donnan potenciál létrejöttéhez. A Donnan potenciál viszont része az



elektrodpotenciálnak. A Donnan potenciált befolyásoló tényezők (az oldatban lévő kation fajtája és mennyisége) a redukciós görbék helyzetét befolyásolják. A parciálisan redukált részecskék tömbi kialakulása, felhalmozódása nem lehetséges, voltammetriásan nem is mérhető az a töltésmennyiség, ami a kialakulásukat jellemezné. Egyfajta módon elektrokatalizátorként tudnak viselkedni redukciós folyamatokban, de különállóan az adott körülmények között nem állíthatók elő. Valamely mellékreakció megakadályozza tömbi kialakulásukat.

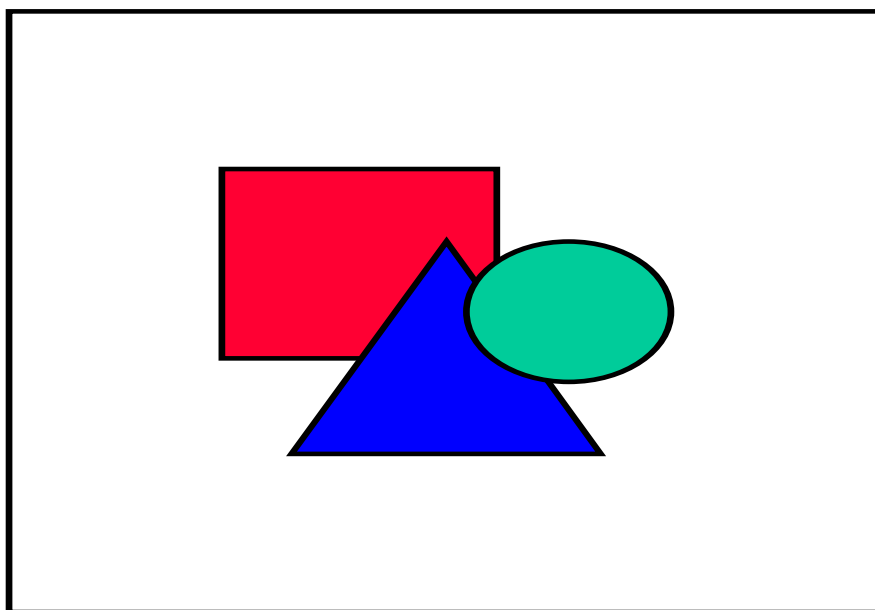
A harmadik lépésben  $C_{60}^{3-}$ ,  $C_{70}^{3-}$  állapotig jutunk el, ez már tömb állapotban is vezető sajátságú, ekkor alakul ki a vezetési sáv félbetöltése tiltott sáv kialakulása nélkül. A film teljes redukciója is végbemehet, azaz mérhető redukciót csak akkor tudunk detektálni, amikor már a három negatív állapot is kialakult.

A  $C_{60} Na^+$ -os redukciója során az  $Na_6C_{60}$  összetételű só kialakulását feltételezik [52]. A feltételezett redukciós mechanizmus lépéseit a későbbiekben részletesebben is ismertetni fogom, ugyanis ezt a kísérleti eredményt használtuk fel az általunk kialakított mangánt tartalmazó  $C_{60}$  filmek értékelésénél.

## 5.6. REDUKÁLT C<sub>60</sub> ÉS C<sub>70</sub> FILMEK TULAJDONSÁGAI

### 5.6.1. Redukált filmek elektrokémiai és fotoelektrokémiai tulajdonságának vizsgálata

A redukció után a fullerén filmek megváltozott elektrokémiai viselkedést mutattak. Pl. FeEDTA reakciójában a redukált C<sub>70</sub> és a K<sup>+</sup>-os oldatban redukált C<sub>60</sub> filmek jobb elektródanyagnak bizonyultak, mint a csupasz vezető felületek (lásd 5.6.1. ábra).



**5.6.1. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbe, 10 mM FeEDTA oldatban. A potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s. Minden esetben a 3. ciklus van feltüntetve.  
 a: aranyelektrodon,  
 b:  $1,7 \times 10^{-8}/\text{cm}^2$  C<sub>70</sub> filmmel borított aranyelektrodon  
 c: 1 M NaOH-ban redukált  $1,7 \times 10^{-8}/\text{cm}^2$  C<sub>70</sub> filmmel borított aranyelektrodon

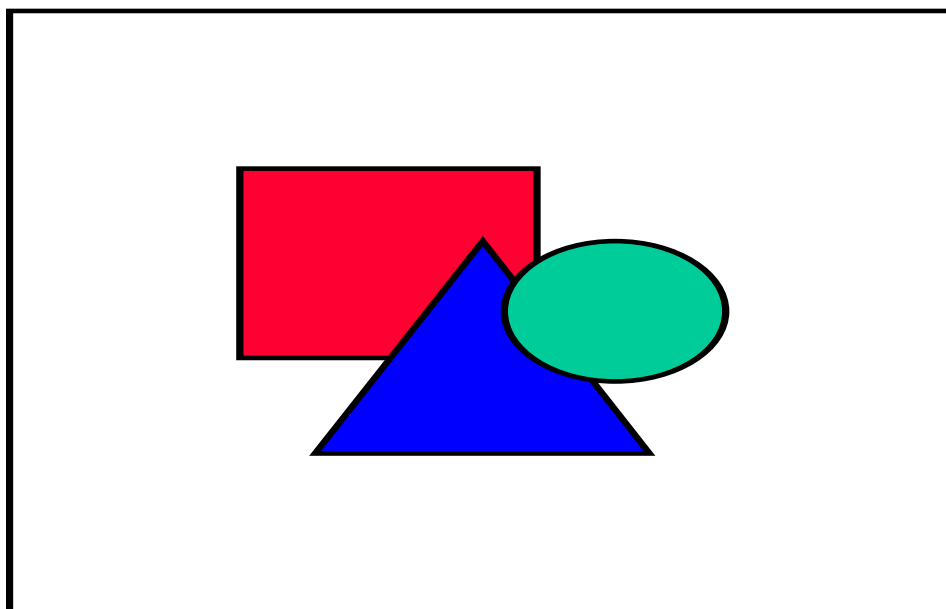
Hasonló különbség állapítható meg, pl. aszkorbinsav oldatban is. Ebben az esetben az aszkorbinsav irreverzibilis oxidációja csaknem hiányzik a semleges filmmel borított felületeken, míg igen nagy sebességgel játszódik le redukált filmek esetén. Ugyanakkor C<sub>60</sub> Na<sup>+</sup>-os redukciója kisebb aktivitású redukált filmeket eredményezett.

A semleges filmek fotoelektrokémiai tulajdonságainak tanulmányozásánál ismertetett módon a redukált filmekben is végeztünk méréseket. C<sub>70</sub> K<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, Li<sup>+</sup>-os oldatokban redukált filmekben fothatás nem detektálható, azaz megszűnt a félvezető sajátság. Korábbi mérések azt igazolták, hogy a redukált K<sup>+</sup>-os C<sub>60</sub> filmek is fotoelektrokémiailag inaktívak, ám a redukált Na<sup>+</sup>-os C<sub>60</sub> filmek n-típusú félvezetők,

amelyek fotoelektrokémiaiailag aktívak [61]. A  $Mn^{2+}$ -os  $C_{60}$  filmek bemutatásakor erre még visszatérek.

### 5.6.2. Redukált filmek oxidálhatósága

A fullerén filmek reakcióját vizsgálva az oxigén- és a hidrogénfejlődés tartományában, a redukciós csúcsnak nincs oxidációs párja. Azonban, ha az elektródot kiemeljük a lúgos oldatból és savas oldatba helyezzük át (ezáltal lehetőség nyílik a pozitívabb potenciáltartományban való méréshez), amely kis méretű anionokat tartalmaz pl.  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ , a  $Na^+$ -os  $C_{60}$ -as filmek esetében jelentős oxidációt detektálhatunk 0,6–1,7 V-os potenciáltartományban (lásd 5.6.2. a ábra).



**5.6.2. ábra:** Üvegszélelektrodon lévő redukált  $8,5 \times 10^{-8}/cm^2$   $C_{60}$  filmek elektrokémiai oxidációja 0,1 M  $H_2SO_4$  oldatban. A potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s.

a: a redukció 1 M NaOH oldatban történt

b: a redukció 1 M KOH oldatban történt

Az oxidáció egy kis vállal indul 0,6 V-nál, ezt követően egy nagy elnyújtott csúcs alakul ki, amely valószínűleg két csúcs átfedéséből áll. Ha a redukált filmet az elektrokémiai mérés előtt levegőn állni hagyjuk, az első része az oxidációs görbének hiányozni fog. Azaz az oxidációs folyamat legalább két részre bontható, az első lépés akár kémiai oxidációként is lejátszódhat, pl. a film pórusain keresztül bejuthat az oxigén és reagál a redukált filmmel. Ehhez a folyamathoz nincs szükség az oldatbeli anionokra. A második lépésben, pozitívabb potenciálértéknél indul be a tisztán elektrokémiai oxidáció. Ez csak abban az

esetben játszódik le, ha az oldatban kisméretű anionok vannak jelen, amelyek a film pórusain keresztül bejuthatnak, és az oxidáció okozta töltéstöbbletet kompenzálni képesek.

Az oxidációs töltésmennyiség kb. kétszerese a redukciós töltésmennyiségnek, tehát az oxidáció során „túloxidáljuk” a filmet. Az oxidált filmek nagyon törekenyek, és időnként le is moshatók a felületről, megszűnik a tapadás az alattuk lévő vezető felülethez. Ily módon az oxidált filmeket nagyon nehezen lehetett más kísérletekben felhasználni. Az oxidált filmekben újabb redukciót nem lehet végrehajtani, az oxidáció teljesen irreverzibilisnek mondható. A redukált  $K^+$ -os  $C_{60}$ , a  $K^+$ -,  $Na^+$ -,  $Li^+$ -os  $C_{70}$  filmek csak nagyon kis mértékben (szinte semennyire sem) oxidálhatók (lásd 5.6.2. b ábra). Ez részben megint a vezető állapot kialakulására utal, hiszen egy vezető esetén nem lehet töltésfelhalmozás.

Az oldat pH-ját tág határok között változtatva ( $pH = 0,5-9$ ) megállapítható, hogy az oxidáció csúcs helyzete változatlan, tehát a folyamat pH-tól független. Ez arra utal, hogy az oxidáció során sem vesz részt a sebesség meghatározó folyamatban  $H^+$  vagy  $OH^-$  ion. Az oxidációs csúcsához tartozó áramérték lineárisan változik a potenciálváltoztatás sebességével, tehát itt is felületi folyamatról van szó.

Nagyméretű anionokat (pl.  $EDTA^{4-}$ ) tartalmazó oldatban az oxidációs folyamat gátoltta válik. Feltételezték, hogy ebben az esetben a pozitív töltésű „túloxidált” fullerén mátrixba a negatív töltésű ionok belépése nem valósulhat meg [50]. Tehát az anionméret korlátozó tényezőként szerepel.

### 5.6.3. Redukált filmek stabilitása

A redukált filmeket száraz állapotban levegőn hagytuk állni meghatározott ideig, vagy a kémiai oxidáció mértékét hidrogén-peroxidos kezeléssel próbáltuk gyorsítani. Ezt követően  $Fe(III)EDTA \rightleftharpoons Fe(II)EDTA$  reakció átalakulásának mértékét néztük meg. Levegőn való állás során a filmek aktivitása csökken. A változás széles időskálán belül adható meg, egyes redukált filmek azonban több napon keresztül is stabilnak mondhatók. A vezető felület, amelyre a filmet leválasztottuk, szintén eredményezhet eltérő tulajdonságot. Au felületen a  $K^+$ -os  $C_{70}$  minta esetében kb. 20 perc,  $K^+$ -os  $C_{60}$  filmen 3 nap után csökken le a  $Fe(III)EDTA \rightleftharpoons Fe(II)EDTA$  átalakulás mértéke a felére. Üvegszénelektrodon lévő redukált  $C_{70}$  filmek stabilabbnak bizonyultak, mint aranyon. KOH-ban redukált üvegszénen lévő  $C_{70}$  film 20 perces  $H_2O_2$ -os kezelés után sem mutatott

jelentős különbséget a FeEDTA tesztreakcióban. Üvegszéken lévő  $\text{Li}^+$ -os  $\text{C}_{70}$  film aktivitása 5 nap után csökkent le a felére.

A  $\text{C}_{60}$ -as filmek ezzel szemben pont ellentétes tulajdonságot mutattak üvegszéken, sokkal gyorsabb az aktivitásbeli változás.  $\text{K}^+$ -os oldatban redukált Au felületre leválasztott  $\text{C}_{60}$  film több napon keresztül is stabil volt, ellentétben a hasonló módon előállított üvegszéken felületre leválasztott  $\text{C}_{60}$  filmmel. Azonos mértékű aktivitás csökkenés ebben az esetben már 10 perc levegőn való állás során kialakult. Valószínűleg ez az eredeti morfológiai különbség és a redukció során eltérő átrendeződés következménye. Az üvegszéken kialakított filmek nyitottabbak, és így módon a film jobban átjárható idegen anyagokra.

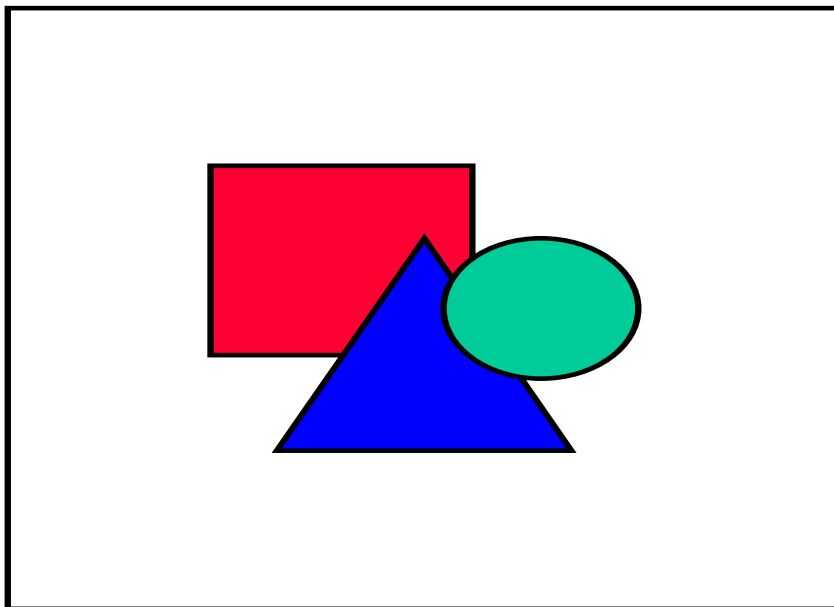
#### 5.6.4. Redukált filmek porozitásvizsgálata

A redukció során a fullerén filmek szerkezetében történik változás. A parciális redukció esetében csak néhány molekulányi rétegben alakul ki változás, ez főleg a vezető felület|film és a film|oldat határfelület mentén lévő részeket érintheti. A teljes redukcióval fulleridet alakítunk ki, amelynél a negatív fullerén mátrixban helyezkednek el a kationok. A töltéskompensáció elve alapján,  $\text{C}_{60}$  és  $\text{C}_{70}$  esetében is egy fullerén molekulához legalább három kationnak kell belépni. A porozitás vizsgálataink arra utalnak (ld. 5.2.5 ábra), hogy a  $\text{Na}^+$ -os oldatban redukált  $\text{C}_{60}$ -as filmek a redukció során (szigetelővé és) kompaktabbá válnak, jelentősen lecsökken a szabad pórushányad. A  $\text{K}^+$ -os oldatban redukált  $\text{C}_{60}$ -as filmeknél a kronocoulombmetriás mérések azt mutatják, hogy az elektrokémiaailag aktív felület aránya megnőtt a redukció után, hasonló értékeket kaptunk, mint a csupasz felületre. A  $\text{K}^+$ -os filmeknél felmerül az a kérdés, hogy vajon a redukció során a film nyitottabbá válik-e vagy egyszerűen ez annak a ténynek tudható be, hogy a feltételezett  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  összetételű só vezető sajátosságú. Elképzeléseink alapján valószínűleg ez utóbbiról lehet szó. Ezt igazolná a megszünt félvezető tulajdonság, valamint az oxidálhatóság hiánya is. További kísérletek szükségesek a meggyőzőbb igazolásra.

#### 5.6.5. Redukált filmek abszorpciós spektrumai

A redukció során a  $\text{C}_{60}$  film színe is változik az oldatbeli kation minőségétől függően. A semleges  $\text{C}_{60}$  Au elektródon sárgás-barna színű, amely enyhén vörös ill. vöröses-barna színűvé alakul a redukció során. A  $\text{Na}^+$ -os fulleridek esetében a színváltozás erőteljesebb.

A filmek a redukció során nem mennek tönkre, továbbra is összefüggő réteget képeznek a felületen. A semleges filmek tulajdonságainak vizsgálatánál ismertetett módon a redukált  $C_{60}$  filmeket is el lehetett távolítani a felületről. A redukált  $K^+$ -os és  $Na^+$ -os  $C_{60}$  filmek abszorpciós spektrumait 360–900 nm-es tartományban mértük meg (lásd 5.6.3. ábra).



**5.6.3. ábra:**  $C_{60}$  filmabszorpciós spektrumok.  
a: semleges  $C_{60}$   
b:  $K^+$  tartalmú oldatban redukált  $C_{60}$   
c:  $Na^+$  tartalmú oldatban redukált  $C_{60}$

A  $K^+$ -os  $C_{60}$  só abszorpciós spektruma hasonló lefutású, mint a semleges  $C_{60}$  spektruma, a  $Na^+$ -os  $C_{60}$  só esetében jelentősebb az eltérés. Feltételezzük, hogy a  $K^+$ -os redukció során a  $C_{60}^{3-}$  kialakulása az alapvető molekulapályákat (és a gyenge kölcsönhatás miatt a szilárd anyag energiasávjait) nem változtatja meg drasztikusan. A gerjesztésre hasonló pályák állnak rendelkezésre, mint a semleges fullerén esetén. A  $Na^+$ -os redukciónál a  $C_{60}^{6-}$  kialakulása viszont teljesen betölti a rendelkezésre álló alacsonyabb energiájú pályákat (sávokat), így már más gerjesztett pályák lehetségesek. Mindez a coulombmetria és a fotoelektrokémia mellett egy jelzés, hogy más anyagfajta alakul ki a  $K^+$ -os és  $Na^+$ -os redukció során.

## 5.7. MANGÁNION BEÉPÍTÉS C<sub>60</sub> FILMEKBE

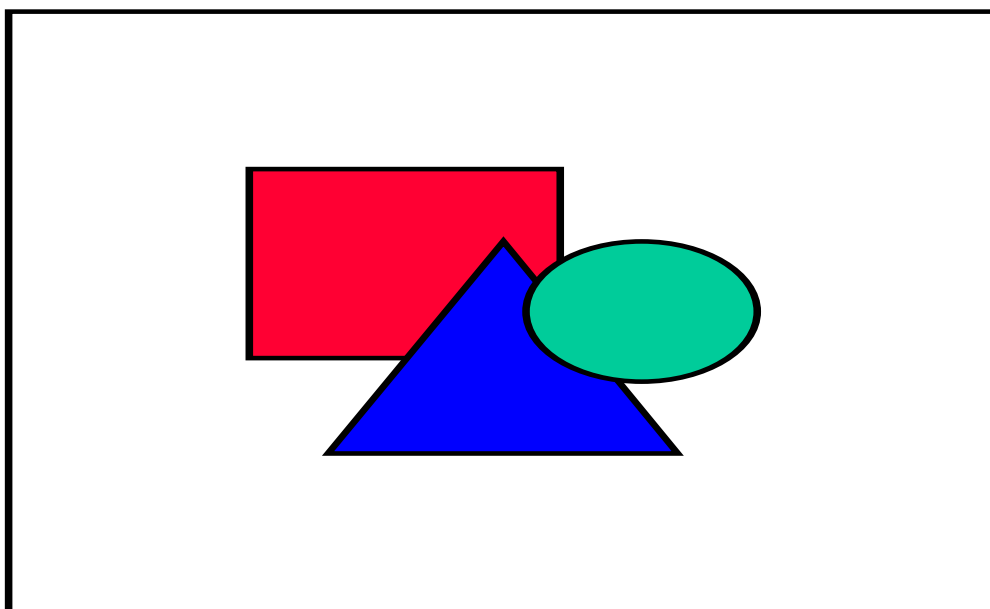
Korábbi mérések azt igazolták, hogy vegyes kationtartalmú C<sub>60</sub> sók is kialakíthatók. Li<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> tartalmú C<sub>60</sub> só képződik abban az esetben, ha a redukciót olyan oldatban hajtjuk végre, amely mindkét kationt tartalmazza. A K<sup>+</sup>-os redukált filmek vezető, a Li<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, Ba<sup>2+</sup>-os filmek félvezető sajátságúak. Ha a K<sup>+</sup> mellett Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> vagy Ba<sup>2+</sup> ion van jelen az oldatban a redukációs görbék jellege megváltozik, a redukált filmek mind vezető, mind félvezető sajátságot is mutattak. Ezek a mérések Au felületre leválasztott C<sub>60</sub> filmekkel lettek elvégezve. Érdeemes megjegyezni, hogy pl. a csak Ba<sup>2+</sup> tartalmazó oldatban nem redukálható ki a film, az Au-on beindul a hidrogénfejlődés, mielőtt még a film redukciója bekövetkezne. Ba<sup>2+</sup> és K<sup>+</sup>-ot együttesen tartalmazó oldatban lejátszódik a reakció. A redukciót mindig a K<sup>+</sup> (abszolút értékben kisebb hidratációs szabadentalpiájú ion) indítja, majd a redukció során kialakuló kationcsere sajátságú átmeneti részecskék (C<sub>60</sub><sup>-</sup>, C<sub>60</sub><sup>2-</sup>) lehetővé teszik a negatívabb hidratációs szabadentalpiával rendelkező másik kation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) belépését a filmbe, amely a reakció további lefolyására lesz hatással. Az oldatbeli kationösszetétellel szabályozható a filmbe beépülő kationarány [52].

Az oldat pH-ja tágabb tartományban változtatható üvegszénre leválasztott filmek redukációjának tanulmányozásakor. C<sub>60</sub>-as filmek redukációját semleges- (NaCl, KCl oldatokban) és savas közegben is (NaCl, KCl oldatokban, melyek pH-ját HCl oldattal állítottuk be) elvégeztük (pH = 3–14). A redukációs csúcspotenciál helye és a redukció jellege nem változik a lúgos oldatokban kapott eredményekhez viszonyítva. Ez a viselkedés egy nagyon jelentős tény, ily módon olyan fémionok is kipróbálásra kerülhetnek, amelyek hidroxidjainak szobahőmérsékleten kicsi az oldhatósága, de más sói között van jól oldódó is. Kísérleteinkhez a Mn átmenetifémet választottuk. Célunk az volt, hogy mangániont próbáljunk beépíteni a C<sub>60</sub> filmekbe. Mint ismeretes a mangánion különböző oxidációs állapotában létezhet, és a fullerén filmbe esetleg beépült mangánion katalitikus szerepe is előtérbe kerülhet. A vegyes kationtartalmú filmek kialakításának módszere alapján nagyon lényeges kérdés volt, hogy a mangánion redukciója ne történjen meg a fullerén redukció előtt.

### 5.7.1. Kálium és mangán tartalmú vegyes C<sub>60</sub> filmek

Számos fémion magas pH-án hidroxidja vagy oxidja formájában kicsapódik, csak alacsony pH-án készíthető belőlük oldat. pH = 11 alatt a fullerének redukciója csak üvegszénelektrodon tanulmányozható a hidrogénfejlődés visszaszorítása miatt. A Mn(OH)<sub>2</sub> oldhatósági szorzata szobahőmérsékleten  $4 \times 10^{-14}$ , ezért valamely jobban oldódó sóját kerestünk. MnCl<sub>2</sub>-ből készíthető 0,3 M-os, pH = 5 oldat. Ismerve azt a tény, hogy a C<sub>60</sub> redukciója pH-tól független (pH = 3–14 tartományban) méréseinkhez MnCl<sub>2</sub> oldatot használtunk Mn(OH)<sub>2</sub> helyett.

A MnCl<sub>2</sub>-os oldatban üvegszénre leválasztott C<sub>60</sub>-as film redukciója nem játszódik le, ehelyett egy hiszterézis görbét kapunk, amely mangánkiválásra utal (lásd 5.7.1. ábra).

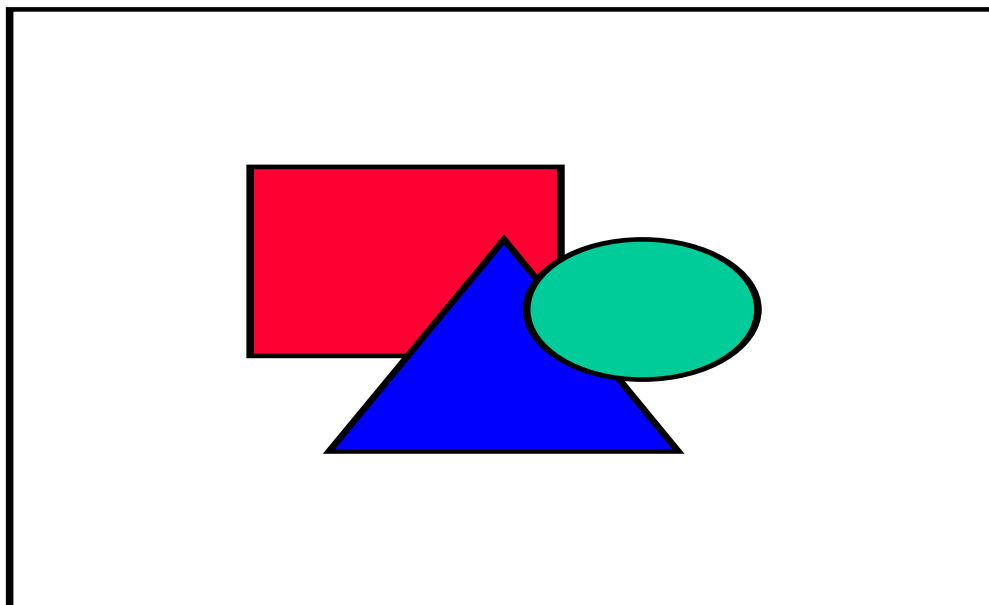


**5.7.1. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbék üvegszénelektrodra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> filmekken. A potenciálváltoztatás sebessége: 5 mV/s.  
a: 0,3 M KCl oldatban  
b: 0,3 M MnCl<sub>2</sub> oldatban

A filmek porozitása lehetővé teszi a Mn<sup>2+</sup> ion bejutását az üvegszén felületig, ahol a Mn<sup>2+</sup> redukciója játszódhat le (kb. –1,35 V-nál). A vegyes kationtartalmú sók kialakításának analóg eseteként merült fel az a lehetőség, hogy a Mn<sup>2+</sup> ion mellett egy abszolút értékben kisebb hidratációs szabadentalpiájú iont is tartalmazó oldatban próbáljuk elvégezni a redukciót.

Egy KCl-t és MnCl<sub>2</sub>-t együttesen tartalmazó oldatban felvett ciklikus voltammogramot láthatunk az 5.7.2. ábrán.





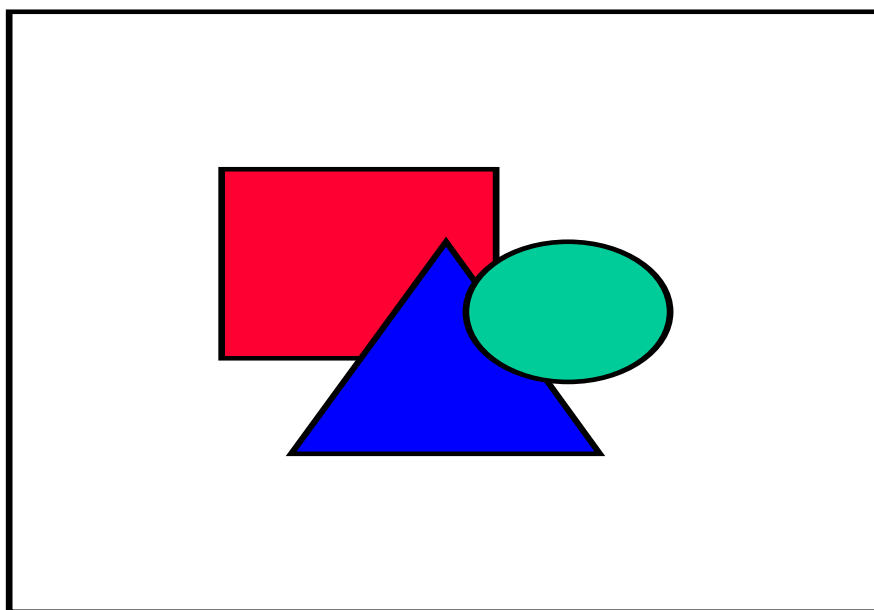
**5.7.2. ábra:** Üvegszénelektrodra leválasztott  $C_{60}$  film redukciós görbéje. A potenciálváltoztatás sebessége: 2 mV/s.  
 a: 0,3 M KCl oldatban  
 b: 0,3 M KCl + 0,1 M  $MnCl_2$  oldatban

A csak  $K^+$  iont tartalmazó oldatban felvett voltammogram jelentősen megváltozik a  $Mn^{2+}$  iont is tartalmazó rendszerben. A redukciós görbe két csúcsra bomlik fel, és nagyon „zajosnak” tűnik. Ez a fluktuáció nem a mérőberendezésből származó zaj, már nagyon kis mangántartalomnál is kialakul. A jobb áttekinthetőség miatt a későbbi ábrákon a redukciós görbék burkológörbéjét tüntetjük csak fel.

Az első csúcs alatti területből adódik a 3 elektron /  $C_{60}$ , a második csúcs alapján a redukció további egy-két elektron felvételével folytatódik. Az utóbbi kísérletenként nagyon változónak mondható. A teljes redukcióhoz szükséges elektronszám változás 4–5 közé esik, amely nagyobb, mint a tiszta  $K^+$  iont tartalmazó oldatban redukált  $C_{60}$  film esetében.

Növelve a mangántartalmat (0,1–0,3 M tartományban) az oldatban változatlan  $K^+$  tartalom mellett, az első csúcs csökken, míg a második nő, a redukcióhoz szükséges össz töltésmennyiség azonban nem változik. 0,2 M mangántartalomnál csak a második csúcs jelenik meg kb. -1,28 V-nál. Túl nagy mangántartalomnál a rendszer úgy viselkedik, mint a tiszta mangános, a fullerén redukciója helyett mangánkiválást tapasztalunk. (A mangánkiválást nem zárhatjuk ki kisebb mangántartalomnál sem).

Fotoelektrokémiai mérések, ill. a redukált film oxidációja is azt igazolták, hogy a  $K^+$  mellett a  $Mn^{2+}$  is beépül. A tiszta  $K^+$ -os redukált  $C_{60}$  filmeknél fotonemesség nem detektálható, a vegyes filmeknél megjelenik (lásd 5.7.3. c ábra).



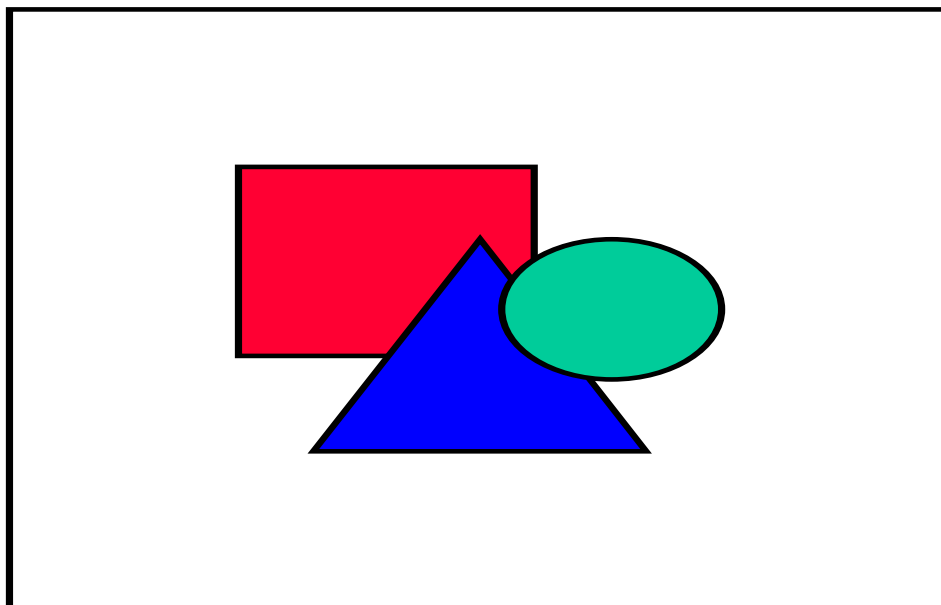
**5.7.3 ábra:** Fotoáram az elektródpotenciál függvényében  $C_{60}$  filmekben.

a: 0,3 M NaCl oldatban redukált film

b: 0,3 M NaCl + 0,1 M  $MnCl_2$  oldatban redukált film

c: 0,3 M KCl + 0,1 M  $MnCl_2$  oldatban redukált film

Hasonló sajátság alakul ki az oxidáció során is. A vegyes filmekben jelentős mértékű elektrokémiai oxidáció mérhető, ellentétben a tiszta  $K^+$ -os redukált  $C_{60}$  filmekkel (lásd 5.7.4. b ábra). A  $K^+$  iont tartalmazó oldatban redukált  $C_{60}$  filmek vezető sajátságúak, a  $K^+$  +  $Mn^{2+}$ -os filmeknél a vezető sajátság mellett n-típusú félvezető karakter is megjelenik. Különbség mutatkozik a redukált film színében is, a semleges film üvegszénelektrodon szürke színű, a  $K^+$ -os film sárgás-szürke, míg a vegyes filmek barnás-vörösek.



**5.7.4. ábra:** Redukált  $C_{60}$  filmek elektrokémiai oxidációja 0,2 M  $H_2SO_4$  oldatban. A potenciálváltoztatás sebessége: 10 mV/s.  
 a: a redukció 0,3 M KCl oldatban történt  
 b: a redukció 0,3 M KCl + 0,1 M  $MnCl_2$  oldatban történt  
 c: a redukció 0,3 M NaCl + 0,1 M  $MnCl_2$  oldatban történt

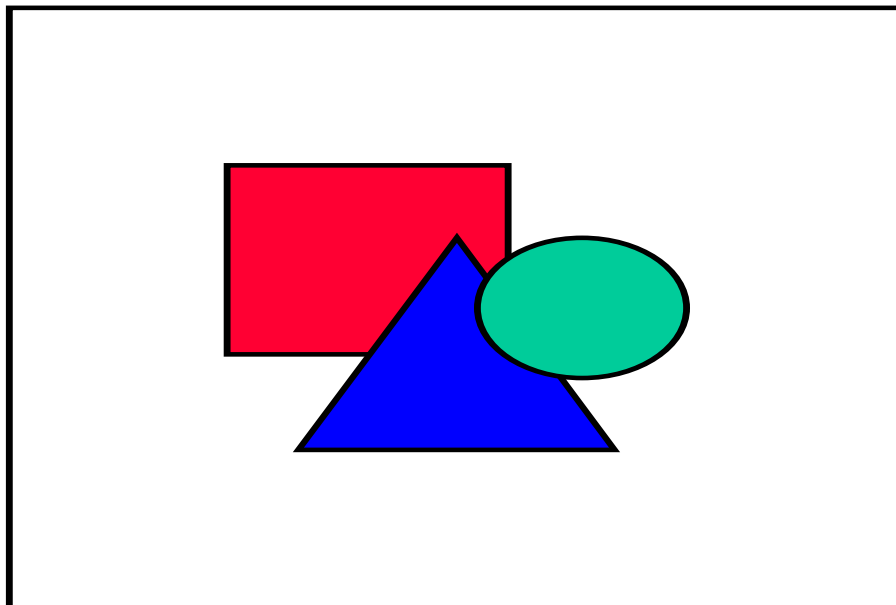
### 5.7.2. Nátrium és mangán tartalmú vegyes $C_{60}$ filmek

Olyan redukált  $C_{60}$  filmek is előállíthatók, amelyek  $Na^+$ -ot és  $Mn^{2+}$ -t tartalmaznak. A NaCl +  $MnCl_2$  tartalmú oldatban felvett voltammogramon két redukciós csúcs detektálható (lásd 5.7.5. b ábra). A mért görbe, hasonlóan, mint a  $K^+$  +  $Mn^{2+}$ -os redukciónál, „zajos” volt, az ábrán csak a burkológörbe van feltüntetve. A NaCl +  $MnCl_2$  tartalmú oldatban felvett voltammogramot összehasonlítva a NaCl oldatban kapott görbével (lásd 5.7.5. a ábra) láthatjuk, hogy ez utóbbinál is két csúcs van. Ezek jóval szélesebbek és kb. 100 mV-tal pozitívabb potenciálértékeknél detektálhatók, a redukció során nincs „fluktuáció”.

A  $Na^+$  +  $Mn^{2+}$  redukciónál a töltésszám változás 5–6 körüli értéknek adódott  $C_{60}$  molekulánként. Korábbi mérések azt igazolták, hogy az  $Na_6C_{60}$  összetételű sók oxidálhatók, az oxidációs töltés kb. kétszerese a redukciós töltésnek [52]. A  $Na^+$  +  $Mn^{2+}$  tartalmú oldatban redukált filmek hasonló módon oxidálhatók, mint a csak  $Na^+$ -os filmek (lásd 5.7.4. c ábra). Az oxidálhatóság alapján nem tudjuk egyértelműen bizonyítani a  $Mn^{2+}$  beépülést a filmbe.

A fotoelektrokémiai mérések viszont azt igazolták, hogy jóval kisebb fotoáram alakul ki a vegyes  $Na^+$  +  $Mn^{2+}$   $C_{60}$  fulleridek esetében (lásd 5.7.3 a és b ábra). A redukció

során tapasztalt színváltozás is különböző, a  $\text{Na}^+$ -os filmek barnás-vörösek, míg a  $\text{Na}^+ + \text{Mn}^{2+}$ -os filmek vöröses árnyalatúak.



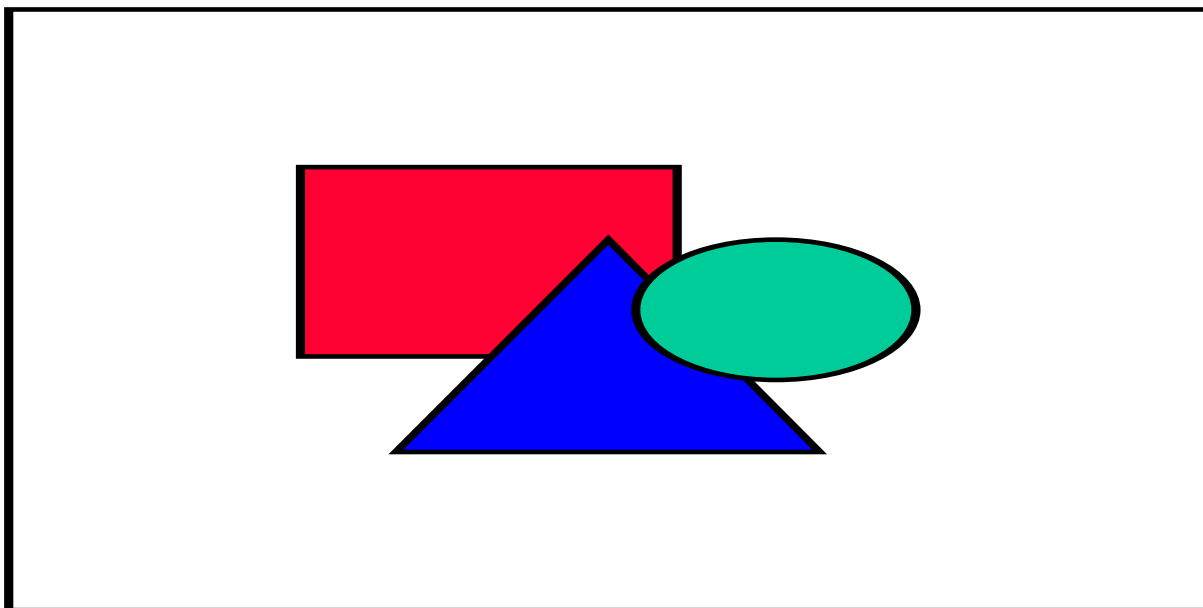
**5.7.5 ábra:** Üvegszénelektrodra leválasztott  $\text{C}_{60}$  film redukciós görbéje. A potenciálváltoztatás sebessége: 2 mV/s.  
a: 0,3 M NaCl oldatban  
b: 0,3 M NaCl + 0,1 M  $\text{MnCl}_2$  oldatban

### 5.7.3. A mangánion tartalmú filmek kialakulásának feltételezett mechanizmusa

A  $\text{Mn}^{2+}$  hidratációs szabadentalpiája abszolút értékben jóval nagyobb, mint a  $\text{K}^+$  vagy  $\text{Na}^+$  ioné ( $\Delta G_{\text{hidratációs, Mn}} = -1832$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{hidratációs, K}} = -337$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{hidratációs, Na}} = -411$  kJ/mol), a vizsgált potenciáltartományban (-0,25–(-1,55) V) a mangánkiválás megelőzi a fullerén redukciót, tiszta  $\text{Mn}^{2+}$  tartalmú  $\text{C}_{60}$  só nem alakítható ki.

Hasonlóan, mint a  $\text{Li}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} + \text{K}^+$   $\text{C}_{60}$  vegyes sók kialakításánál, feltételezzük, hogy a  $\text{Mn}^{2+}$ -t és  $\text{Na}^+$ -t vagy  $\text{K}^+$ -t is tartalmazó oldatokban a redukciós folyamatot mindig a kisebb hidratációs szabadentalpiájú kation indítja el. Mint ismeretes a csak  $\text{K}^+$  tartalmazó oldatban a redukciós lépések során  $\text{C}_{60}^-$ ,  $\text{C}_{60}^{2-}$  félvezető köztitermékeken keresztül jutunk el a vezető sajátságú  $\text{C}_{60}^{3-}$  termékig. A köztitermékek kationcsere tulajdonsága révén az oldatban jelenlévő másik kation filmbe való beépülése is megvalósulhat [52].

A  $\text{K}^+$  és  $\text{Mn}^{2+}$ -t tartalmazó oldatban keletkező termékek aránya az oldat összetételének függvényében változik. Az 5.7.6. ábrán a feltételezett reakciólépéseket egy egyszerűsített folyamatábrán tüntettem fel.



**5.7.6. ábra:** A  $K^+ + Mn^{2+}$  oldatban végbemenő redukciós lépések feltételezett mechanizmusa.  
 $E_K$ ,  $E_{Mn,I}$ ,  $E_{Mn,II}$  – redukciós csúcspotenciálok

Kis  $Mn^{2+}$  tartalomnál a  $KC_{60} \rightarrow Mn(C_{60})_2$  és a  $K_2C_{60} \rightarrow Mn(C_{60})$  ioncsere folyamatok csak jelentéktelen mértékben játszódnak le, a redukció az  $E_K$ -val jelölt  $K^+$ -os potenciálon megy végbe  $K_3C_{60}$  keletkezése közben. Növelve a  $Mn^{2+}$  tartalmat, a  $K_2C_{60} \rightarrow Mn(C_{60})$  folyamat egyre dominánsabbá válik és az  $E_{Mn,I}$ -el jelölt potenciálértéken (lásd 5.7.2. b ábra: első csúcs, amely a  $K^+$ -os csúcstól negatívabb értéknél található) vezető tulajdonságú  $Mn_3(C_{60})_2$  alakul ki. Nagy  $Mn^{2+}$  tartalomnál egyre több  $Mn^{2+}$  kerülhet be a filmbe az ioncsere révén a  $KC_{60} \rightarrow Mn(C_{60})_2$  folyamat alapján és a film teljes redukciója az  $E_{Mn,II}$ -vel jelölt potenciálon megy végbe (lásd 5.7.2. b ábra második csúcs).

A redukált vegyes  $K^+$  és  $Mn^{2+}$  tartalmú filmek elektrokémiaailag oxidálhatók és fotonhatás is mérhető rajtuk. Korábbi mérések azt feltételezték, hogy ezeket a tulajdonságokat félvezető sajátságú filmek mutatják (pl. a  $C_{60}$  Li, Na, Ba sói), amelyek  $C_{60}^{6-}$  részecskét tartalmaznak [52]. Ezek alapján feltételezzük, hogy a  $Mn_3(C_{60})_2$  nem eléggé stabil és diszproporcionálódással továbbalakul  $Mn(C_{60})_2$  és  $Mn_3C_{60}$  részecskékké. Az így keletkezett  $Mn(C_{60})_2$  az  $E_{Mn,II}$  potenciálon újra reagálhat  $Mn_3(C_{60})_2$  keletkezése közben, ezért a diszproporcionálódás teljesen lejátszódhat. Túl nagy  $Mn^{2+}$  tartalomnál, noha a  $K^+$  is jelen van, a redukció egyre negatívabb potenciálértéknél indul be, ami már fém Mn kiválást is eredményezhet. A keletkezett végtermékek a  $K_3C_{60}$  és a  $Mn_3C_{60}$ . A beépülő  $K^+$  és  $Mn^{2+}$  arány csak az ioncsere kinetikájával függ össze, teljesen független attól, hogy a

tömbi redukció mely potenciálértéknél következik be.

Az egyszerűsített ábrán nincsenek feltüntetve a vegyes összetételű  $K^+$ -ot és  $Mn^{2+}$ -t tartalmazó sók pl.  $KMnC_{60}$ . Lehet, hogy erre nincs is szükség, hiszen a film egy szilárd kristályos anyag, a sztöchiometriai számok a különböző ionok arányát jelentik a képletben. A  $Mn^{2+}$  esetében az elektrosztatikus kölcsönhatáson kívül kovalens kölcsönhatást és komplexképződést is feltételezhetünk. Ezt támasztja alá az, hogy nagyon kis  $Mn^{2+}$  tartalomnál is módosul a redukciós görbe.

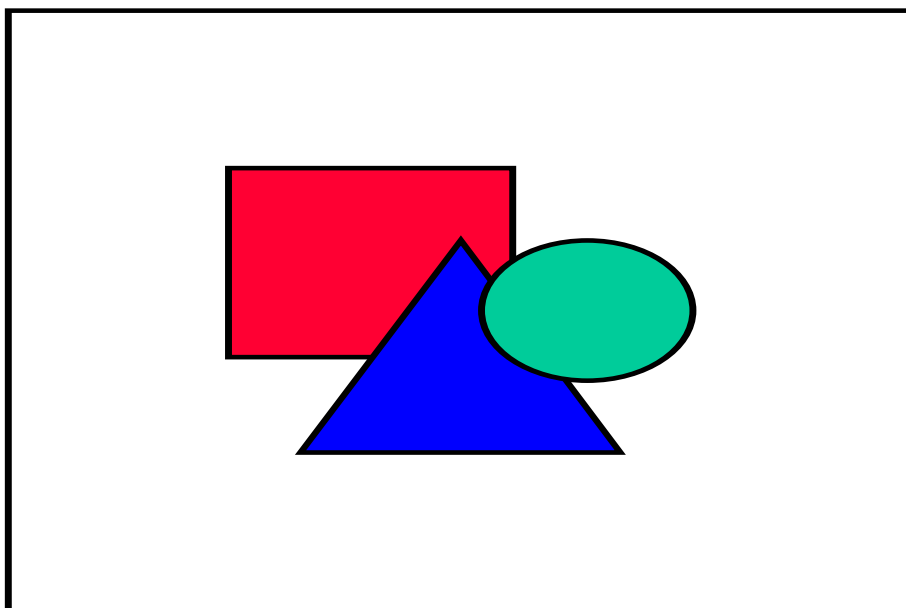
A  $C_{60} Na^+$ -os redukciója során az  $Na_6C_{60}$  összetételű só kialakulását feltételezték. A redukált film ioncsere tulajdonságát a  $C_{60}^{6-}$  keletkezésével értelmezték, ami a réteg félvezető tulajdonságát eredményezte [52]. A redukció teljes végbemeneteléhez azonban szükség van jobb vezetési tulajdonságokkal rendelkező részecskére, amely akár átmeneti jelleggel jelenik meg. A  $Na^+$ -os redukciós görbe első csúcsában ( $E_{Na,I}$ ) az egy  $C_{60}$  molekulára eső elektronszám változás 3-nak adódott ezért feltételezték, hogy a kialakuló részecske  $C_{60}^{3-}$ . Ez, hasonlóan a többi  $M_3C_{60}$  állapotú fulleridekhez, vezető tulajdonságú filmet alakít ki. Csak az első csúcsig redukált filmek tulajdonságainak vizsgálata alapján azt valószínűsítették, hogy már ebben az állapotban beindul egy diszproporcionálódási folyamat a  $C_{60}^{3-}$ -tól alacsonyabb és magasabb oxidációs állapotú termékek képződése közben [52]. A diszproporcionálódás egyik terméke egyúttal a végső fullerid, a  $C_{60}^{6-}$ , a másik  $C_{60}^-$  állapotú szintén félvezető sajátosságú köztitermék. A  $C_{60}^-$  további redukciója alacsonyabb potenciálon mehet végbe, ez történik a második redukciós csúcs alatt ( $E_{Na,II}$ ). Ebben a folyamatban először  $C_{60}^{2-}$  majd  $C_{60}^{3-}$  állapotú részecskék alakulnak ki. A  $C_{60}^{3-}$  állapot elérése után a film már újra vezet és az első csúcsnál elmondott lépéseken keresztül a film teljes redukciója végbemegy és eljutunk a  $C_{60}^{6-}$  fullerid végtermékhez.

A  $Na^+ + Mn^{2+}$ -os redukált  $C_{60}$  filmek tulajdonságai alapján feltételezzük, hogy a végtermék szintén  $C_{60}^{6-}$  állapotú fullerid lesz. Az 5.7.7. ábrán a  $Na^+ + Mn^{2+}$ -os redukciós lépések egyszerűsített folyamatábráját láthatjuk. Az indító lépésben az  $Na_2C_{60} \rightarrow Mn(C_{60})$  kationcsere folyamat mehet végbe, ennek befejeztével a film teljes redukciója beindulhat az  $E_{Mn,I}$ -el megadott potenciálértéken. A keletkező  $Mn_3(C_{60})_2$  vezető sajátosságú átmeneti terméként jelenik meg, amely diszproporcionálódik  $Mn(C_{60})_2$  és  $Mn_3C_{60}$ -ra. Az  $E_{Mn,II}$ -vel jelölt potenciálon az  $Mn(C_{60})_2$  továbbalakulhat  $Mn_3(C_{60})_2$ -vé és ezen a potenciálon be is fejeződik a folyamat  $C_{60}^{6-}$  keletkezése közben.

A  $Na^+$ -os redukált filmeknél mért nagy fotoáram ennek ellenére lecsökken, ha a redukciót  $Na^+$  és  $Mn^{2+}$  ionok együttes jelenlétében hajtjuk végre (lásd 5.7.3. b ábra). Ennek oka valószínűleg a filmbe beépült  $Mn^{2+}$  tartalommal indokolható. A beépült  $Mn^{2+}$  oxidációja (a

Mn átmenetifém tulajdonsága révén) bekövetkezhet a film oxidációval együtt. Ezt közvetlenül nem tudjuk detektálni, ám a fény által generált lyukak nagyon jó oxidálószer, az oldatban lévő redukálószer (pl. Fe(II)EDTA, aszkorbinsav) helyett a filmben lévő  $Mn^{2+}$  oxidációját válthatják ki.

A  $K^+ + Mn^{2+}$ ,  $Na^+ + Mn^{2+}$  redukcióknál egy határpotenciál értéket elérve különböző reakcióutak valósulhatnak meg és ez okozhatja az áram-potenciál görbék „zajoságát”. A zajos görbék által határolt töltés konstans volt, még abban az esetben is ha az oldat pH-ját vagy a potenciálváltoztatás sebességét megváltoztattuk. Feltételezéseink szerint a „zajos” viselkedés inkább az üvegszénre leválasztott fullerén filmek inhomogenitásából adódik. A reakció beindulhat egy nagyobb kristályon, majd egy alacsonyabb potenciálon egy másik kristályon mennek végbe a folyamatok. Más reakcióknál is az üvegszénre leválasztott fullerén filmek voltametriás görbéi torzultak, amely inkább mikroelektrodos viselkedésre utalt.



**5.7.7. ábra:** A  $Na^+ + Mn^{2+}$  oldatban végbemenő redukciós lépések feltételezett mechanizmusa.

$E_{Na,I}$ ,  $E_{Na,II}$ ,  $E_{Mn,I}$ ,  $E_{Mn,II}$  – redukciós csúcspotenciálok

## 5.8. CITOKRÓM C ELKTROKÉMIAJA KÜLÖNBÖZŐ OXIDÁCIÓS ÁLLAPOTÚ FULLERÉN FILMEKEN

A bioelektrokémiában leggyakrabban vizsgált redoxi fehérje a citokróM c. Elektrokémiai reakciókban való viselkedése az irreverzibilistól a kvázi-reverzibilisig változhat, amit nagymértékben az elektród felülete határoz meg. Számos kísérletben alkalmaztak csupasz grafit és üvegszén elektródokat vagy ezek felületmódosított formáit.

Az eddigi fullerénekkal kapcsolatos elektrokémiai eredmények alapján mondhatjuk, hogy a szénelektrodok családja a grafit- és üvegszénlektrodok mellett egy újabb taggal bővült, ezek a fullerénelektrodok. Ebből kifolyólag adódik a kérdés, vajon hogyan viselkedhetnek ezek a cit. c reakciójában. A fullerén film tömbi redukciója előtt egy parciálisan redukált állapot alakul ki, amelynél a film nagymértékben a biológiai membránok szerkezetére hasonlít (a film felülete poláris, míg a belső rész apoláris, semleges). Az említett tulajdonságnál fogva a fullerén filmeket, mint új elektródanyagot alkalmasnak véltük szilárd fázisú felületmódosítóként biomolekulák elektrokémiai vizsgálatára. Méréseinkben aranyra és üvegszénre leválasztott C<sub>60</sub> filmek kerültek kipróbálásra a cit. c reakció vizsgálatában. Először ismertetem a méréseink kiindulási alapjaként vett Au- és üvegszénlektrodokon végbemenő folyamatokat, majd a C<sub>60</sub> fullerén filmmel módosított elektródok cit. c reakcióban tapasztalt tulajdonságait.

### 5.8.1. Arany- és üvegszénlektrodok

A cit. c elektrokémiai vizsgálatai csupasz Au és üvegszén felületen azt igazolták, hogy egyrészt a felület, másrészt az oldat állapotának meghatározó szerepe van a kialakuló voltammetriás jel minőségére és stabilitására [74]. Foszfát puffer oldatban az elektrokémiai jel az irreverzibilistól a reverzibilisig változott az oldat összetételének függvényében. Optimálisan megválasztott oldatösszetételnél, amely több paraméterre is kiterjed, pufferkoncentráció (25 mM foszfát puffer) oldat pH (pH = 7), cit. c koncentráció (3 mg/ml), oldat hőmérséklet (20–25 °C), a cit. c kvázi-reverzibilis reakcióját is detektálhatjuk.

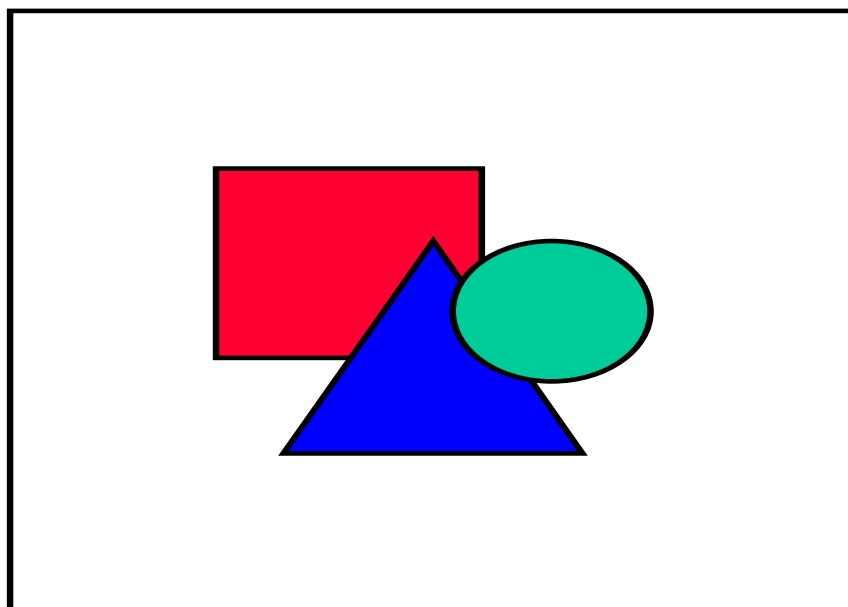
A jel minőségére hatással van az oldat elkészítésétől számított idő, az oldatra gyakorolt mechanikai hatás is. Rögtön az oldat elkészítése után nem alakult ki stabilis jel, még ha az egyéb tényezők kedvező reakciófeltételeket is jelentettek. Az oldatot erőteljesen összerázva azt tapasztalták, hogy a már reverzibilis jel is jelentősen romlik.



Ezek a mérések a kereskedelemben kapható ló szívizomból preparált cit. c oldatában történtek, a cit. c minták előzetes tisztítása nélkül. Ismeretes, hogy a cit. c oligomerizációra hajlamos fehérje, így a liofilizálás során kialakuló cit. c oligomerek jelen vannak az oldatban is. Az oligomerek irreverzibilisen adszorbeálódhatnak a felületre, amelyek meggátolják a monomer forma reakcióját. Oligomerképződés a vezető felületen is végbemehet abban az esetben, ha a kísérleti körülmények (oldatösszetétel, felület állapot) a fehérjemolekulák között erős kölcsönhatás kialakulásának kedveznek. Mivel az oligomer redoxipotenciálja pozitívabb a voltammetriás görbe torzul, szigmoidális jellegűvé válik, és időben az áramcsúcs csökken, akár teljesen el is tűnhet. Egyes esetekben csak irreverzibilis oxidációt tudtak detektálni. A mechanikai hatás, pl. rázás is valószínűleg az oligomerizációnak kedvez. Azok a tényezők, amelyek a monomer forma kialakulását segítik elő, kedvezően befolyásolják a cit. c reakcióját [75].

### 5.8.2. Semleges filmek

A cit. c vizsgálatának potenciáltartományában (-0,05 V és +0,55 V között) vizes közegben a C<sub>60</sub> filmekben a cit. c reakció mellett nem játszódik le egyéb elektrokémiai folyamat. A fullerén filmek porozitás vizsgálatakor már utaltunk rá, hogy a filmekben kisebb-nagyobb pórusok vannak. A pórusokon keresztül a vezető felülethez bejutó cit. c molekulák reagálhatnak a film alatt lévő Au-on vagy üvegszénen. Az 5.8.1.-es ábrán bemutatott semleges filmen lejátszódó cit. c reakció hasonló, mint a csupasz vezető felületen végbemenő folyamat.



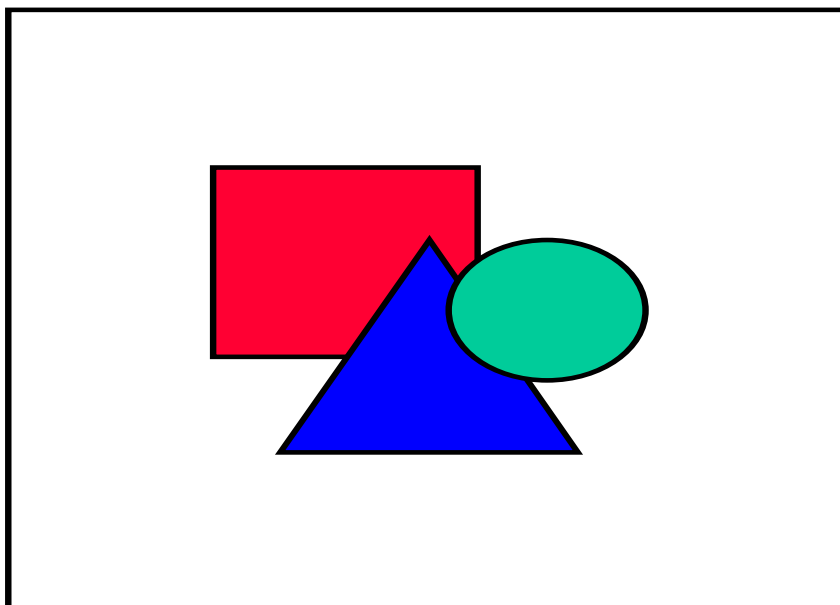
**5.8.1. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbék aranyelektródra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  C<sub>60</sub> filmen, 80  $\mu\text{M}$  cit. c, 25 mM foszfát puffer (pH = 7) oldatban. Potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s.  
a: első ciklus  
b: harmadik ciklus

A kialakuló elektrokémiai jel tranziens, kezdetben a voltammogramon jól elkülönülő redukciós-oxidációs csúcsokat kapunk, amelyek a ciklusok folyamatos futásakor torzulnak, szigmoidális áram-feszültség görbévé módosulnak. Feltételezzük, hogy ez a pórusokban irreverzibilisen adszorbeált cit. c molekulák miatt alakul ki. Frissen elkészített cit. c oldatokban nagymértékű a csökkenés, a jel teljes elhalása is bekövetkezik. 50 mM-nál nagyobb, ill. 5 mM-nál kisebb koncentrációjú pufferoldatokban a jel instabilitása fokozottabb, hasonlóan mint a csupasz vezető felületek esetében. Vékonyabb (20  $\mu$ l-es oldatrészletből készült), semleges filmekben nagyobb a jel intenzitása, ez összhangban van a porozitás vizsgálatok eredményeivel, miszerint a vékonyabb filmek nyitottabbak.

### 5.8.3. Parciálisan redukált filmek

A parciális redukciót 1 M-os KOH-ban, 1 M-os NaOH-ban vagy 25 mM-os foszfát pufferben (pH = 7) végeztük. Különböző potenciálértékek és különböző időtartamok lettek kipróbálva. A potenciálérték -0,25–(-1,0) V-os tartományon belül, a polarizációs időtartam 10 s-tól 300 s-ig változott. Az így előkezelt filmekben követtük a cit. c reakcióját. -0,55 V-on polarizált filmek már kezdenek átrendeződni, és ezeken a filmekben módosul a cit. c reakciója. A semleges réteghez viszonyítva a jel stabilitás növekszik.

-1,0 V-on 30 s-ig polarizált C<sub>60</sub> filmen kapott cit. c jelet láthatjuk az 5.8.2. ábrán, frissen elkészített cit. c 25 mM-os foszfát puffer (pH = 7) oldatban.



**5.8.2. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbék aranyelektródra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> parciálisan redukált filmen, 80 μM cit. c 25 mM foszfát puffer (pH = 7) oldatban. Potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s.  
a: első ciklus  
b: ötödik ciklus

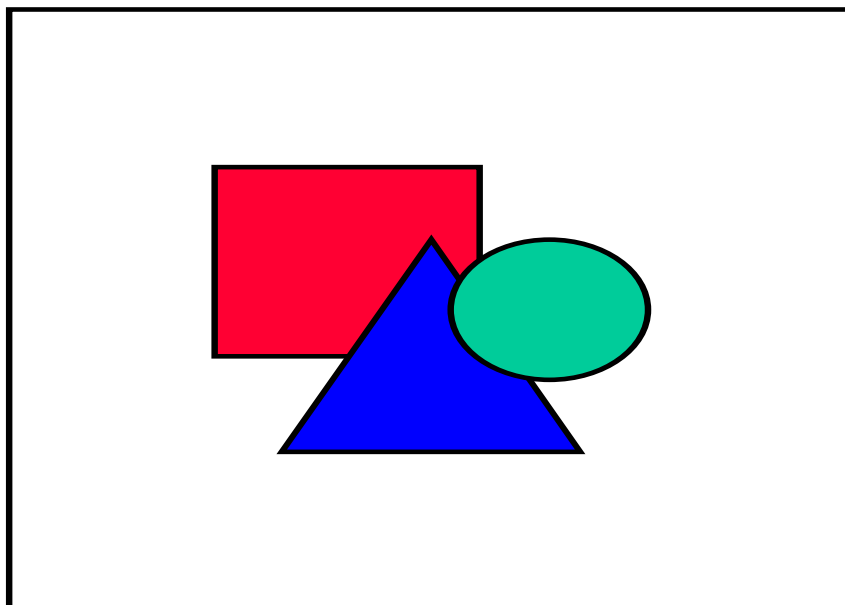
Időben stabilabb jel alakul ki, amely sokkal kevésbé érzékeny az oldatösszetétel, ill. a külső tényezők hatására, mint a csupasz vezető felületek esetében. A puffer koncentráció 5–100 mM-os tartományban nem befolyásolja az így kialakuló jel minőségét. A cit. c oldat intenzív rázásával sem tudtunk hatást gyakorolni a reakcióra, csupasz vezető felületeknél erre nagyon érzékeny volt a rendszer.

Legjobb jeleket a –1,0 V-on, 30 s-ig polarizált filmekben kaptunk. Az oldatösszetétel (KOH, NaOH, foszfát-puffer), amelyben a parciális redukción végeztük, nem volt hatással a cit. c reakcióra.

#### 5.8.4. Redukált filmek

1 M-os KOH vagy NaOH oldatban a potenciáltartományt negatív irányba kiterjesztve a C<sub>60</sub> film redukción játszódik le. A KOH-ban redukált film vezetővé válik, míg a NaOH-ban redukált film n-típusú félvezető.

A feltételezett K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> összetételű filmekben a cit. c reakció során tranziens jel alakul ki, hasonlóan, mint a csupasz vezető felületeken vagy a semleges réteg jelenlétében (lásd 5.8.3. b ábra).



**5.8.3. ábra:** Ciklikus voltammetriás görbék aranyelektródra leválasztott  $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> C<sub>60</sub> redukált filmekben, 80 μM cit. c, 25 mM foszfát puffer (pH = 7) oldatban. Potenciálváltoztatás sebessége: 20 mV/s. Az első ciklusok vannak feltüntetve.  
a: 1 M NaOH oldatban redukált film  
b: 1 M KOH oldatban redukált film

Az  $\text{Na}_6\text{C}_{60}$  teljesen inaktívnak bizonyult a cit. c reakciójában, egyáltalán nem detektálható rajta semmiféle jel. A vizsgálatok során a cit. c oldatban való méréskor, az elektród 2 perces nyitott áramköri potenciálon tartását követően indítottuk a ciklikus voltammetriás mérést. Az  $\text{Na}_6\text{C}_{60}$ -as filmekken akkor sem volt mérhető jel, ha a 2 percet nem vártuk ki, tehát a detektálást az elektród fehérje oldatba való behelyezése után rögtön elindítottuk. A  $\text{Na}^+$ -os redukciót úgy is elvégezhetjük, hogy az első redukciós csúcs után leállítjuk a folyamatot. Ezeken a megszakított redukcióval készült filmekken sem tudtunk cit. c reakciót regisztrálni.

A porozitás vizsgálatok során láthattuk, hogy a  $\text{Na}^+$ -os filmek esetében a pórusokban lévő szabad felület aránya jelentősen lecsökken. Ez arra utal, hogy a redukció során a film nagyfokú átrendeződése következik be, a pórusok átjárhatósága gátoltta válik a cit. c molekulák számára, a cit. c molekulák nem juthatnak el a vezető felületig. A film felületén sem játszódhat le reakció, hiszen az nem vezet.

A  $\text{K}^+$ -os filmeknél a szabad felületarány látszólag megnövekszik a redukció után. Itt már nehéz eldönteni, hogy az átrendeződés során nyitottabbá válik-e a film vagy ez az eltérés abból adódik, hogy a  $\text{K}^+$ -os filmek vezető sajátságúak. A film biztos, hogy ebben az esetben is átrendeződik, azonban ez a struktúra a cit. c reakcióhoz kedvezőtlenebb közeget jelent, mint a parciálisan redukált film.

### 5.8.5. Oxidált filmek

A félvezető sajátságú redukált filmek oxidálhatóak. Az oxidált filmek további vizsgálatokban való felhasználása nehézségekbe ütközik, hiszen azok csak nagyon lazán kötődtek a vezető felülethez, könnyedén leváltak, akár mosással is el lehetett távolítani a felületről. A mérésekhez viszonylag jól tapadó, koherens filmeket választottunk. A cit. c reakció szempontjából a  $\text{Na}^+$  iont tartalmazó oldatban redukált, majd savas oldatban oxidált filmek lettek kipróbálva. Ezeken a filmekken sem tudtunk cit. c jelet detektálni, hasonlóan, mint az  $\text{Na}_6\text{C}_{60}$  filmeknél.

### 5.8.6. A citokróm c reakcióinak feltételezett mechanizmusa

Az cit. c vizsgálata során kapott eredmények azt bizonyítják, hogy a parciálisan redukált filmek jó reakcióközeget jelentenek a fehérje molekula reakciójában. A parciálisan redukált filmeknél még nem következik be a réteg jelentős átrendeződése, a

fullerén film nagyon kis része redukálódik csak, legfeljebb néhány molekulányi réteg. Feltételezzük, hogy a parciális redukció során a biológiai membránokra emlékeztető szerkezet alakul ki, a vezető felület és az oldat felőli részek negatívan töltöttek. Ezek jelentik a poláris részt, míg a réteg belső része apoláris, semleges. Ez a mátrix eredményezhet egy elektrosztatikus kölcsönhatást a negatívan töltött film és a pozitív töltésű cit. c molekulák között, a fehérje aktív szerkezetének megváltoztatása nélkül. A másik oldalról a póruscsatornáknak is döntő szerepük lehet. Ha az oldatban valamilyen tényező hatására a cit. c oligomer formái alakulnak ki, ill. ha ez a felületre adszorbeálódik, gátoltá válik a monomer cit. c reakció. A filmek ily módon molekulaszűrőként viselkednek, a túl nagy méretű oligomerek nem juthatnak be a vezető felületig, ugyanakkor a monomerek preferált bejutását segítik elő. Az oligomerek adszorpciós gátló hatása kevésbé érvényesülhet.

A teljesen redukált vezető vagy félvezető rétegek jelentősen megváltoztatják eredeti szerkezetüket, a kiindulási porozitás jelentősen lecsökken, ami a molekuláris szűrő sajátság elvesztését jelenti.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteinkben szilárd fázisú  $C_{60}$  és  $C_{70}$  fullerének elektrokémiai tulajdonságait vizsgáltuk vizes közegekben. A  $C_{70}$ -re kapott eredményeket összevetettük a  $C_{60}$  viselkedésével. A  $C_{60}$ -nál a meglévő ismeretek és új kísérleti eredmények alapján a redukciós mechanizmus mélyebb értelmezését végeztük el.

A  $C_{60}$ -ra kidolgozott filmleválasztási eljárást alkalmaztuk  $C_{70}$ -re. Ezzel a módszerrel sikerült a  $C_{70}$ -ből is jól tapadó, egyenletes és koherens filmet leválasztani arany és üvegszén felületekre. A leválasztott filmek  $C_{60}$ -nál 130–640 nm,  $C_{70}$ -nél 70–340 nm vastagságúra becsülhetők. A legjobb  $C_{70}$  filmeket 40  $\mu$ l oldattérfogatú 30–50  $\mu$ M diklór-metános oldatból tudtunk leválasztani.

Tanulmányoztuk a  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  filmek morfológiáját. A mikroszkópos és AFM mérések azt igazolták, hogy a toluolos oldatból leválasztott filmekben lokálisan nagy méretű kristályok alakulnak ki, a vezető felület egyes részei pedig borítatlanok maradnak. A diklór-metános oldatból leválasztott filmek egyenletesen borítják a felületet, kristályok csak a felület kis részén figyelhetők meg.

Két független módszerrel végeztük el a  $C_{60}$  filmek porozitásvizsgálatát. Vékonyabb filmek esetében ( $4 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) a szabad felületarány 30–35 %-nak, míg vastagabb filmek esetében ( $8,5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) 20–25 %-nak adódott. Az üvegszénre leválasztott filmek méréseink szerint néhány %-kal nyitottabbak, mint az Au-ra leválasztott filmek. Ez a  $C_{60}$  különböző tapadásának tulajdonítható a két felületen.

Sikerült olyan eljárást kidolgozni, amellyel a  $C_{60}$  filmek abszorpciós spektrumai vizsgálhatók. Összevetve a  $C_{60}$  oldat- és filmabszorpciós spektrumait, megállapítottuk, hogy hasonló lefutású görbéket kapunk, a szilárd fázisban a  $C_{60}$  sávszerkezete gyakorlatilag a  $C_{60}$  molekulapályáinak felel meg.

A  $C_{70}$  fotoelektrokémiai mérései azt igazolták, hogy a  $C_{70}$  a  $C_{60}$ -hoz hasonlóan belső félvezetőként viselkedik. A vegyértéksávból a vezetési sávba történő elektrongerjesztéshez már a látható fény energiája is elegendő. „Flatband” potenciálja 320 mV, ez 270 mV-al pozitívabb mint  $C_{60}$ -nál. A tiltott sáv szélesség 1,70 eV, ez nagyon közel esik a  $C_{60}$ -nál meghatározott 1,77 eV-hoz.

A  $C_{60}$ -hoz hasonlóan a  $C_{70}$  filmek is redukálhatók alkálifémiont tartalmazó oldatokban. Üvegszénelektródra leválasztott  $C_{70}$  filmek  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ , míg aranyelektrodon  $K^+$ ,  $Na^+$  tartalmú oldatokban redukálhatók. A redukciós csúcspotenciál a kationok

hidratációs szabadentalpiájával változott. A redukció során kationcserélő sajátságú film alakul ki, melybe a töltéskompenzáció miatt hidrátburkaiktól megszabadult, ill. hidratált alkálifémionok lépnek be. A redukció irreverzibilis, pH-tól független 3–14-es pH tartományban. A  $C_{70}$  redukált filmek nem oxidálhatók, szemben néhány redukált  $C_{60}$  filmmel. Hasonló módon a redukált  $C_{70}$  filmek elveszítik kationcserélő sajátságukat és vezetővé válnak. A redukció egyelektronos elektronátlépések sorozatán a  $C_{70}^{3-}$  állapotig megy. Feltételezéseink alapján a filmek vezető sajátsága a  $C_{70}^{3-}$  állapothoz rendelhető, míg az átmeneti  $C_{70}^-$  és  $C_{70}^{2-}$  félvezető tulajdonságú.

Speciális előkezelési technikával megoldottuk, hogy a fullerén filmek porozitása szabályozható legyen. Így az is lehetővé vált, hogy a kompaktság növelésével a vizsgálatokban kizárjuk a vezető felületeken végbemenő folyamatokat, a kapott eredmények csak a filmekhez rendelhetők hozzá. Ilyen filmekben kimutattuk, hogy a filmek tömbi (az egész filmet érintő) redukciója előtt a fullerén „parciális” redukciója történik, valami  $C_{60}^{x-}$  (ahol  $x < 1$ ) állapot alakul ki, ami már vezet. A filmbe injektált elektronok eljuthatnak a film|oldat határfelületig, ahol néhány molekulányi réteg redukálódhat, és ez már reagálhat a vízzel is az alábbi reakció szerint:



Ez a reakció megakadályozza a további elektronok film|oldat határfelületig való eljutását. Egy szendvics szerkezet alakulhat ki, amelyben a belső (elektród felületén) és a külső (oldattal érintkező) filmrészek negatívan töltöttek, míg a középső rész semleges marad. Ezen folyamat során nem történik meg a film tömbi redukciója, de kialakulhat egy olyan részlegesen redukált felületi réteg, amely elektrokatalizátorként működik redukációs folyamatokban. A látszólagos vezetési növekedés ennek lehet a következménye.

A vegyes kationtartalmú  $C_{60}$  filmek analógiája alapján sikerült  $Mn^{2+}$  is beépíteni a redukált  $C_{60}$  filmekbe.  $K^+ + Mn^{2+}$ ,  $Na^+ + Mn^{2+}$  tartalmú  $C_{60}$  sók képződnek, ha az oldat az alkálifémionok mellett  $Mn^{2+}$ -t is tartalmazott. A filmbe beépülő kation arány az oldat összetételével szabályozható. A  $Mn^{2+}$  beépülésének feltételezett mechanizmusának értelmezéséhez felhasználtuk a vegyes kationtartalmú  $C_{60}$  filmek eredményeit. A redukációs folyamatot mindig a kisebb hidratációs szabadentalpiájú kation indítja el. A köztitermékek kationcsere tulajdonsága révén az oldatban jelenlévő másik kation filmbe való beépülése is megvalósulhat. A  $K^+ + Mn^{2+}$  oldatban a keletkező redukált film vezető/félvezető sajátságot is mutatott. Feltételezéseink alapján a vezető sajátság a filmbe beépülő  $K^+$ -nak

tulajdonítható, míg a félvezető tulajdonság a  $\text{Mn}^{2+}$ -nak. A  $\text{Na}^+ + \text{Mn}^{2+}$  oldatban a fullerid valószínűleg  $\text{C}_{60}^{6-}$ , amely egy diszproporcionálódási folyamatnak a végterméke. Ezek a filmek n-típusú félvezető karaktert mutattak. Ez volt az első olyan kísérleti eredmény, amely alapján átmenetifémet is tartalmazó szilárd fázisú fullerén alakítható ki. Ezeknek a filmeknek a gyakorlati felhasználhatóságát még nem ismerjük. A Mn számos oxidációs állapotban létezhet, ily módon lehetőség nyílik a filmbe beépült Mn elektrokatalitikus sajátságának esetleges kihasználására. Ebben az esetben a Mn-nak kémiailag kell reagálni legalább a film felületén, de egyúttal elektrokémiailag is, ezáltal oxidációs állapotának az elektródpotenciállal való szabályozhatóságát befolyásolhatjuk. Ennek meghatározásához további kísérletek szükségesek.

A szilárd fázisú fullerének elektrokémiai vizsgálatai azt igazolták, hogy a szénelektrodok családját a grafit és az üvegszén mellett kibővíthetjük a fullerénelektrodokkal. Az utóbbi családba beletartoznak a semleges, a parciálisan és teljesen redukált fullerén filmek is. A redukált filmek levegőn állva is viszonylag stabilnak tekinthetők, ily módon más elektrokémiai mérésekhez felhasználhatók.

Mi a cit. c elektrokémiai viselkedését vizsgáltuk különböző fullerénelektrodokon. Semleges  $\text{C}_{60}$  fullerén filmek esetén detektálható a cit. c reakciója, azonban idővel a reakció elhal. Feltételezzük, hogy ez a film pórusaiban irreverzibilisen adszorbeált, így felületblokkoló cit. c molekulák miatt történik. A parciálisan redukált filmekben stabil jel alakul ki, amely sokkal kevésbé érzékeny az oldatösszetétel ill. a külső tényezők hatására, mint pl. egy csupasz aranyelektrod. A redukált  $\text{K}^+$ -os  $\text{C}_{60}$  filmekben tranziens jel alakul ki, a redukált  $\text{Na}^+$ -os filmek pedig teljesen inaktívnak bizonyultak a cit. c reakcióban (hasonlóan a  $\text{Na}^+$ -os redukált majd oxidált filmek is). A parciálisan redukált filmek nagyon jó reakciókönyezetet jelentenek a fehérje molekulának. Feltételeztük, hogy a parciálisan redukált filmek biológiai membránokra emlékeztető szerkezete az oka ennek. Kialakulhat egy kedvező elektrosztatikus kölcsönhatás a filmfelület és a cit. c molekulák között, a filmekben levő pórusok pedig molekulaszűrőként viselkedhetnek, csak az elektrokémiailag aktív cit. c monomerek bejutását engedik a vezető felületig. Ez a két hatás csak a parciálisan redukált filmeknél lép fel egyszerre.



## 7. SUMMARY

In our experiments, electrochemical properties of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerene films were studied in aqueous media. Results obtained for  $C_{70}$  were compared with the behaviour of  $C_{60}$ . According to the new results for  $C_{60}$ , a reduction mechanism was suggested.

The method of forming  $C_{60}$  films by solution casting was extended to  $C_{70}$ . With this method, uniform and coherent  $C_{70}$  fullerene films could be produced on gold and glassy carbon surfaces. The film thickness varied between 130–640  $\mu\text{m}$  for  $C_{60}$  and 70–340  $\mu\text{m}$  for  $C_{70}$ . The best  $C_{70}$  films could be produced from 40  $\mu\text{l}$  dichloromethane solutions.

The morphology of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  films was studied, as well. Microscopic and AFM measurements showed that crystalline films could be produced from toluene solution, and large part of the underlying conductive surface remained uncovered. However, the films prepared from dichloromethane solution were much more uniform, only few crystals could be seen, and the surfaces were more evenly covered.

The porosity of  $C_{60}$  films was determined by two independent techniques. The open surface area for thinner films ( $4 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ) was 30–35 %, and 20–25 % for thicker film ( $8.5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ). The films on glassy carbon electrodes were a bit more open than on gold, that may reflect to the different adhesion properties of  $C_{60}$ .

A procedure was developed for measuring the absorption spectrum of solid  $C_{60}$ . It was found, that the solution and film absorption spectra of  $C_{60}$  were very similar, i.e., the bands in solid  $C_{60}$  film correspond to the molecular orbital of  $C_{60}$ .

Solid  $C_{70}$ , just like  $C_{60}$ , was an intrinsic semiconductor. The energy of visible light was enough to excite electrons from the valence band. The flatband potential of  $C_{70}$  was 320 mV, which was 270 mV more positive than that of  $C_{60}$ . The band gap of  $C_{70}$  was 1.70 eV, which was very close to the value of  $C_{60}$  (1.77 eV).

$C_{70}$  films could be reduced in aqueous solutions containing alkali metal ions similarly to  $C_{60}$  films. Reduction of  $C_{70}$  films on glassy carbon electrodes could be carried out in solutions containing  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{Li}^+$ . Films on gold surfaces could be reduced with  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ . The reduction peak potentials varied with the hydration free energy of the cations. The films became cation exchanger during the reduction, indicating the formation of a negatively charged lattice with mobile hydrated or dehydrated alkali cations. The reduction was pH independent in the range of 3–14. Reduced  $C_{70}$  films could not be re-oxidised in contrast to some  $C_{60}$  films.  $C_{70}$  films lost its cation exchanger property upon

reduction, and they became conductors. The reduction produced  $C_{70}^{3-}$  via three one-electron steps. We suggested that  $C_{70}^{3-}$  was conductor, and the intermediate  $C_{70}^-$  and  $C_{70}^{2-}$  species were semiconductors.

The porosity of the fullerene films could be controlled with a special pretreatment. As the compactness was increased, the processes taking place on the conductor surface could be excluded. On pretreated films, using rotating glassy carbon electrodes, it was found that before the bulk reduction of the film, a partially reduced state  $C_{60}^{x-}$  (where  $x < 1$ ) was formed, which behaved as a conductor. Electrons injected in the film could reach the film|solution interface and few molecular layers were reduced. Reaction with water might occur according to the following equation:



This reaction formed a barrier to the injected electrons to reach the solution phase further on. A sandwich-like structure was supposed, where the inner (next to the electrode surface) and outer (next to the solution) sides were negatively charged and the rest of the film remained neutral. Overall reduction of the film did not occur, but a partially reduced surface layer could be formed, which behaved as an electrocatalyst in some reduction reaction. The suggested change in conductivity might be the consequence of those processes.

Manganese-doped fullerene films were produced by electrochemical reduction in aqueous solution on the analogy of mixed cation doped  $C_{60}$  films.  $C_{60}$  salts of  $K^+ + Mn^{2+}$  or  $Na^+ + Mn^{2+}$  were formed in solutions containing manganese ions beside alkali metal ions. The manganese ion content of the film was controlled by the composition of the solution. The suggested mechanism of the manganese ion uptake was based on the mixed doping of fullerenes. Potassium or sodium ion initiated the reduction, and manganese ion could enter the film by the cation exchanger properties of transient species formed during the reduction process. Fullerene films reduced in  $K^+ + Mn^{2+}$  containing solution showed both conductive and semiconductive properties. Conductive properties were supposed to be due to the uptake of  $K^+$  and the semiconductive features to  $Mn^{2+}$ . The fulleride, produced with solutions containing  $Na^+ + Mn^{2+}$ , was probably  $C_{60}^6$ . It was an n-type semiconductor. Mixed doping with manganese ions made it possible to form such a solid state fullerene film that contained a transient metal. It is not clear yet how it can be used in the future. Manganese can exist in various oxidation states, i.e., the built-in manganese may act as an

electrocatalyst. This requires that manganese ions should react chemically, at least on the surface of the film, and electrochemically, as well, while its oxidation state could be controlled by the electrode potential.

Our electrochemical investigation of solid-state fullerenes showed that the family of carbon-based electrodes (graphite, glassy carbon) could be extended with new members, with the fullerene film electrodes. They could be in neutral, partially, and totally-reduced forms. The reduced films were stable enough in air and could be used for certain electrochemical reactions.

The electrochemical behaviour of cytochrome c was also examined on various fullerene electrodes. Electrochemical reactions of cytochrome c could be detected on neutral fullerene films, but the response diminished with time. The irreversible adsorption of cytochrome c in the pores of the film could be the reason of that. On partially reduced films stable electrochemical response could be measured, and it was not so sensitive to the ambient conditions as on bare gold electrodes. Only a transient response could be detected on C<sub>60</sub> films reduced in K<sup>+</sup> containing solutions. Na<sup>+</sup> reduced films (or Na<sup>+</sup> reduced and then oxidised) were completely inactive in the cytochrome c reaction. The response of cytochrome c was quite independent of the underlying substrate (gold or glassy carbon), indicating that the fullerene film acted as a promoter. Partially reduced films established a good reaction environment. They were supposed to look like a biological membrane. A favourable electrostatic interaction could act between the surface of the films and cytochrome c molecules, and the pores inside the films behaved as a molecular sieve allowing only the electrochemically active cytochrome c monomers to reach the conductive surface. These two effects appeared simultaneously only on partial reduced films.

## 8. HIVATKOZÁSOK

- 1 H.W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 435.
- 2 H.W. Kroto, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1 (1981) 309.
- 3 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O' Brien, R.F. Curl, R.E Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162.
- 4 R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* 363 (1993) 685.
- 5 R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc.*, 20 (1990) 1423.
- 6 W. Kratschmer, K Fostiropoulos, D.R. Huffman *Chem. Phys. Lett.*, 170 (1990) 167.
- 7 L.S.K. Pang, A.M. Vassallo, M.A. Wilson, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 37 (1992) 564.
- 8 J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makarowsky, A.L. Lafleur, Z.E. Johnson, *Nature* 352 (1991) 139.  
N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, C.K. Mathews, *Proc.- Electroch. Soc.*, 94 (24) (1994) 156.
- 10 R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brain, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8634.
- 11 P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubbin, F. Diedrich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1050.
- 12 Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3978.
- 13 Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 781.
- 14 R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 127.
- 15 R.D. Johnson, G. Meijer, D.S.J. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1992) 7137.
- 16 D. Ddubois, K. Kadish, S. Flanagan, R.E. Haufler, L.P.E. Chibante, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1050.
- 17 D. Ddubois, K. Kadish, S.M. Flanagan, R.E. Haufler, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7773.
- 18 E. Zhou, C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 781.
- 19 K. Meerholz, P. Tschuncky, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, 347 (1993) 425.
- 20 A.D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, 122 (1985) 421.
- 21 W.A. Kalsbeck, H. H. Thorp *J. Electroanal. Chem.*, 314 (1991) 363.
- 22 T. Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 604.
- 23 W. Kutner, P. Boulas, K.M. Kadish, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 243.
- 24 C.A. Mirkin, W.B. Caldwell, *Tetrahedron*, 52 (1996) 5113.
- 25 J. Aberfah, D.R. Olander, M. Balooch, W.J. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 1313.
- 26 A. Tokmakoff, D.R. Haynes, S.M. George, *Chem. Phys. Lett.*, 186 (1991) 450.
- 27 R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Gabbagh, F.A. Thiel, *Nature* 350 (1991) 320.
- 28 A.F. Hebard, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 23 (1993) 159.
- 29 R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 127.

- 30 A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature* 350 (1991) 600.
- 31 K. Holczer, O. Klein, S.M. Huang, R.B. Kaner, K.J. Fu, R.L. Whetten, F. Diedrich, *Science* 252 (1991) 1154.
- 32 T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M Fleming, B.R. Zegarski, *Solid State Commun.*, 93 (1995) 810.
- 33 O.I. Gurentsova, A.A. Dityat'ev, S.A. Polyakov, YA. Rebane, *Mol. Mat.* 4 (1992), 187.
- 34 F. Zhou, S.L. Yau, C. Jehoulet, D.A. Laude, Z. Guan, A.J. Bard, *J. Phys., Chem.*, 96 (1992) 4160.
- 35 R.G. Compton, R.A. Spackman, R.G. Wellington, *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992), 337.
- 36 C. Jehoulet, Y.S. Obeng, Y.T. Kim, F. Zhou, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4237.
- 37 A. Deronzier, J.C. Moutet, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 5019.
- 38 N.C. Maliszewskyj, P.A. Heiney, D.R. Jones, R.M. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith, III *Langmuir*, 9 (1993) 1439.
- 39 Y.F. Xiao, A.Q. Wang, Y. Liu, X.M. Liu, Z.Q. Yao, *Thin Solid Films*, 251 (1994) 4.
- 40 G. Williams, A. Shoi, A. Hirsch, M.R. Bryce, M.C. Petty, *Thin Solid film*, 230 (1993) 73.
- 41 Y.S. Obeng, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6279.
- 42 W. Brett, K.Chen, C.A. Mirkin, S.J. Babinec, *Langmuir* 9 (1993) 1945.
- 43 X. Shi, W.B. Caldwell, K. Chen, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 11598.
- 44 W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 4163.
- 45 J. Chlistunoff, D. Cliffler, A.J. Bard, *Thin Solid Films*, 257 (1995) 166.
- 46 R.G. Compton, R.A. Spackman, D.J. Riley, R.G. Wellington, J.C. Eklund, A.C. Fisher, *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 235.
- 47 T. Tatsuma, S. Kikuyama, N. Oyama, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12067.
- 48 W.A. Kalsbeck, H.H. Torp, *J. Electroanal. Chem.*, 314 (1991) 363.
- 49 R.O. Loutfy, D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, M Sundaresham (Eds.), *Fullerene C<sub>60</sub> History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology*, Elsevier, Amsterdam, (1993) 307.
- 50 A. Szucs, A. Loix, J. B.Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 397 (1995) 191.
- 51 A. Szucs, A. Loix, J. B.Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 402 (1996) 137.
- 52 A. Szucs, M. Tolgyesi, E. Szucs, J. B.Nagy, M. Novak, *J. Electroanal. Chem.*, 429 (1997) 27.
- 53 S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Letter*, 139 (1987) 238.
- 54 R.E. Haufler, L.S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, C. Jin, J.J. Conceicao, Y. Chai, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Letter*, 179 (1991) 449.
- 55 P.V. Kamat, *J. Am. Chem.*, 113 (1991) 9705.
- 56 S. Muthu, P. Maruthamuthu, P.R. Vasudeva Rao, *Fullerene Sci. Technol.*, 1 (1993) 481.
- 57 J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, 177 (1991) 394.
- 58 T. Abe, W. Takashima, K. Kaneto, *Fullerene Sci. Technol.* 2 (1994) 129.
- 59 N. Yoshiyama, H. Yamamoto, M. Tanaka, *Appl. Superconductivity*, 1 (1993) 879.
- 60 B. Miller, J.M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R.C. Haddon, A.J. Muller, W. Wilson, D.W. Murphy, A.F. Hebard., *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6291.

- 61 A. Szucs, M. Tolgyesi, M. Novak, J. B.Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* 419 (1996) 39.
- 62 Elődi Pál: *Biokémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1989
- 63 K.L. Hanrahan, S.M. MacDonald, S.G. Roscoe, *Electrochimica Acta*, 41, (1996) 2469.
- 64 D.E. Reed, F.M. Hawkrige, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2334.
- 65 T. Daido, T. Akaike *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 91.
- 66 N.S. Lewis, M.S. Wringhton, *Science*, 211 (1981) 944.
- 67 T.M. Cotton, S.G. Schultz, R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem.*, 103 (1980) 7690.
- 68 M.J. Eddowes, H.A.O Hill, K. Uosaki, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 7 (1980) 527.
- 69 C. Hinnen, R. Parsons, K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, 147 (1983) 329.
- 70 J. Halajian, P. Bianco, P.A. Serre, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 6 (1979) 555.
- 71 B. A. Kuznetsov, N.M Mestechkina, M.V. Izotov, M. Karuzina, A.V. Karyakin, A.I. Archakov, *Biochemistry*, 44 (1979) 1234.
- 72 E.F. Bowden, F.M. Hawkrige, H.N. Blount, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 355.
- 73 S.C. Sun, D.E. Reed, J.K. Cullison, L.H. Rickard, F.M. Hawkrige, *Mikrochim. Acta*, 3 (1988) 97.
- 74 A. Szucs, M. Novak, *J. Electroanal. Chem.*, 383 (1995) 75.
- 75 A. Szucs, M. Novak, *J. Electroanal. Chem.*, 384 (1995) 47.
- 76 C.G. Rodrigues, F. Farchisne, A.G. Wedd, A.M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 251.
- 77 S. Boussaad, N.J. Tao, R. Arechabaleta, *Chem. Phys. Lett.*, 280 (1997) 397.
- 78 F.A. Armstrong, A.M. Bond, H.A.O. Hill, I.S.M. Psalti, C.G. Zoski, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6485.
- 79 P. Yeh, T. Kuwana, *Chem. Lett.*, (1977) 1145.
- 80 M.J Eddowes, H.A.O. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* (1977) 771.
- 81 T. Sagara, I. Satake, H. Murakami, H. Akutsu, K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, 301 (1991) 285.
- 82 A. Szucs. G.D. Hitchens, J.O.M Bockris, *Electrochimica Acta*, 37. (1992) 403.
- 83 T. Sagara, H. Murakami, S. Igarahsi, H. Sato, H. Akutsu, K. Niki, *Langmuir*, 7 (1991) 3190.
- 84 X. Qu, J. Chou, T. Lu, S. Dong, C. Zhou, T.M. Cotton, *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1995) 81.
- 85 O. Ikeda, M. Ohtani, T. Yamaguchi, A. Komura, *Electrochimica Acta*, 43. (1998) 833.
- 86 R. Santucci, A. Faraoni, L. Campanella, G. Tranchida, M. Brunori, *Biochem. J.*, 273 (1991) 783.
- 87 T. Yokota, K. Itoh, A. Fujishima, *J Electroanal. Chem.*, 216 (1987) 289.
- 88 P.N. Bartlett, J. Farington, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 471
- 89 T. Chen. Y. Guo, S. Dong, *Bioelectrochem. Bioenergetics* 37 (1995) 125.
- 90 X. Qu, X. Dong, Z. Cheng, T. Lu, S. Dong, *J. Molec. Catalysis A: Chem.* 106 (1996) 1.
- 91 A.J Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, Wiley, New York, 1980
- 92 O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* 74 (1991) 1339.
- 93 K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967
- 94 J. Burgess, *Metal ion in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, 1978
- 95 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co. Cleveland, CH, 1965