

**MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI**

**AZ ADSZORPCIÓTÓL ÚJ TÖMBFÁZIS  
KÉPZŐDÉSÉIG: FELÜLETI JELENSÉGEK  
„SZILÁRD ELEKTRÓDOKON”**

Az értekezést készítette:  
Láng Győző  
Ph.D., a kémiai tudomány kandidátusa

**Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Fizikai-Kémiai Tanszék**

**Budapest**

**2003.**

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségükkel, hasznos tanácsaikkal, vagy néhány biztató szóval hozzájárultak ahhoz, hogy az értekezésben összefoglalt munkát elvégezhessem.

Hálásan köszönöm Dr. Horányi Györgynek a sok biztatást, bátorítást, ami döntő módon járult hozzá a dolgozat megszületéséhez. Köszönöm továbbá a sok segítséget, hasznos szakmai tanácsot, amit munkámhoz, illetve eddigi tudományos pályámon nyújtott, valamint a lehetőséget a Vele folytatott magas színvonalú szakmai vitákra.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Inzelt Györgynek, a Kémiai Tanszékcsoport vezetőjének, az MTA Elektrokémiai Munkabizottság elnökének a tudományos pályámon kapott sok segítségért, hasznos szakmai tanácsaiért, valamint a kutatómunkában tanúsított önzetlen együttműködési készségéért.

Köszönöm Dr. Szabó Kálmánnak, Ph.D. és kandidátusi értekezésem témavezetőjének, valamint Dr. Kiss Lászlónak, a Fizikai-Kémiai Tanszék volt tanszékvezetőjének hogy pályám kezdeti szakaszában szakmai fejlődésemet irányították, kutatómunkámhoz lehetőséget biztosítottak, és tudományos pályám alakulását folyamatosan figyelemmel kísérték és segítették.

Köszönöm Dr. Keszei Ernő tanszékvezetőnek, hogy az ELTE Fizikai-Kémiai Tanszékén lehetővé tette dolgozatom elkészítését.

A Dr. Konrad E. Heusler és a Dr. Masahiro Seo laboratóriumában végzett munkám új távlatokat nyitott a szilárd elektródok felületi energiájával kapcsolatos kutatásaimban. Mindkettőjüknek köszönöm a kapott támogatást. A két laboratóriumban dolgozó Kollégák kitűnő szakmai légkört biztosítottak számomra, ami jelentősen hozzájárult munkám eredményességéhez.

Köszönöm az üvegtechnikai és a mechanikai műhely dolgozóinak a kutatómunkámhoz éveken át nyújtott színvonalas technikai támogatást.

## I. Bevezetés, előzmények

A tudományos közlemények és értekezések címében meglehetősen szokatlan az idézőjelek közé tett kifejezés, különösen, ha ez nem is valamilyen más szerzőtől átvett szöveg, hanem valamilyen, látszólag mindenki számára egyértelmű elnevezés. Ilyen esetekben általában arról van szó, hogy a szerző valamilyen ellentmondásra vagy tisztázatlan kérdésre szeretné ezzel is felhívni a figyelmet. A jelen értekezés címében szereplő „szilárd elektród” kifejezés is ugyanilyen okból került idézőjelek közé, hiszen az elektrokémiai szakirodalomban „elektród”-on legalább két különböző dolgot szoktak érteni.

Az elektrokémikusok többsége által elvben elfogadott, a IUPAC által is támogatott, bár tudomásom szerint az ajánlásokban konkrét formában soha le nem írt definíció szerint: „*Elektródnak nevezük az olyan elektrokémiai rendszert, amelyben legalább két fázis érintkezik egymással, és ezek közül az egyik elektronvezető (leggyakrabban fém) vagy félvezető, a másik pedig ionvezető (rendszerint elektrolitoldat)*” [Kiss L.: *Bevezetés az elektrokémiába*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1997. 140. o.].

Egy másik, angol nyelven megjelent könyvből idézett megfogalmazás szerint: „*In electrochemistry an electrode is the entire assembly of an electronic conductor in intimate contact with an ionic conductor.*” [S. Komorsky-Lovric: *Electroanalytical Methods, III.1. fejezet, Working Electrodes*, szerkesztő F. Scholz, Springer-Verlag Berlin, 2002. 245. o.]

Ezzel szemben áll az a gyakorlat, hogy az elektród fogalmát a fenti definíció által leírt rendszer egyik fázisának, nevezetesen az elektronvezető/félvezető fázis megjelölésére használják: „*Almost always, one of the two phases contributing to an interface of interest to us will be an **electrolyte**, which is merely a phase through which charge is carried by the movement of ions. ...The second phase at the boundary might be another electrolyte, or might be an **electrode**, which is a phase through which charge is carried by electronic movement. Electrodes can be metals or semiconductors, and they can be solid or liquid.*” [A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980., 1-2. oldal]. Ugyanezen szerzők a könyv legutóbbi (2001-es) kiadásában így fogalmaznak: „*In electrochemical systems, we are concerned with the processes and factors that affect the transport of charge across the interface between chemical phases, for example, between an electronic conductor (an **electrode**) and an ionic conductor (an **electrolyte**).*” Meglepő azonban, hogy az általuk

javasolt definíció nem akadályozta meg e monográfia szerzőit abban, hogy az 1980-as kiadás ugyanazon oldalán, ahol az elektródra vonatkozó definíciójukat közlik, a standard hidrogénelektrod tulajdonságairól értekezve megjegyezzék, hogy: „*The internationally accepted primary reference is the **standard hydrogen electrode (SHE)**, or **normal hydrogen electrode (NHE)**, which has all components at unit activity: Pt/H<sub>2</sub> (*a* = 1)/H<sup>+</sup> (*a* = 1, aqueous)*”, vagy néhány sorral később a telített kalomelektroddal kapcsolatban: „*By far the most common reference is the **saturated calomel electrode (SCE)**, which is Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl (sat'd in water)*”. Az újabb kiadásban a helyzet mindössze annyiban változott, hogy az elektródok (amelyek a fenti definíció szerint tisztán elektronvezető fázisok lennének) „összetételét” tagláló szövegrész egy oldallal hátrább került.

Ha az említett, világszerte elismert és használt monográfiában, amin egy egész elektrokémikus nemzedék nőtt fel, ilyen nyilvánvaló ellentmondások találhatóak, akkor már nem is olyan meglepő, hogy az elektrokémiai szakirodalomban e kérdésben meglehetősen zűrzavar uralkodik. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a fizikában és egyes műszaki alkalmazásokban használt áramjárta szilárd vezetőt (fémdarabot, szénrudat) is szokás „elektrodnak”, „elektrodának” nevezni. Talán külön is érdemes lenne foglalkozni azal is, hogy mindez milyen félreértések forrása lehet, de e kérdéskör kívül esik a jelen dolgozat keretein.

A jelen értekezés címében alkalmazott idézőjeles kifejezéssel éppen egy ilyen ellentmondásnak kívántam elejét venni, nevezetesen, ha az elektrokémiai definíció szerint az elektród egy többfázisú rendszer, akkor joggal merülhetne fel az a kérdés, hogy mit is kell értenünk azon, hogy „szilárd elektród”? Ezt a kérdést nyilvánvalóan az értekezés elején tisztázni kell. A félreértések elkerülése érdekében lehetne persze mindig úgy fogalmazni, hogy „felületi jelenségek olyan elektródokon, amelyekben az elektronvezető fázis szilárd halmazállapotú”, de ez egyrészt rendkívül körülményes lenne, másrészt felesleges szószaporításhoz vezetne.

A dolgozatban használt terminológia szerint tehát „szilárd elektród” alatt olyan elektrokémiai rendszer (elektrod) értendő, amelynek elektronvezető fázisa szilárd halmazállapotú.

Az elektród definíciójakor felmerülő kérdés azonban csak egy az elektrokémiában használt fogalmakkal és módszerekkel kapcsolatos problémák közül. Az elmúlt évtizedekben főleg az elektronika és a számítástechnika területén végbement rendkívül gyors

fejlődés hatására az elektrokémia bizonyos területein alkalmazott mérés technikában drámai változások következtek be. A mérés technika és a kísérleti módszerek területén bekövetkezett fejlődés utat nyitott az elektrokémiai rendszerek olyan tulajdonságainak vizsgálatához is, amelyek tanulmányozására korábban csak korlátozottan volt mód. A pásztázó alagútmikroszkópia (STM: scanning tunneling microscopy), az elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg (EQCM: electrochemical quartz crystal microbalance), az in situ spektroszkópiai módszerek, a nagy sebességű impedancia mérő rendszerek megjelenése lehetővé tette, hogy a fizikai-kémiai/elektrokémiai történések molekuláris szintű részleteiről is információkat kaphassunk, illetve igen nagy sebességű folyamatokat is vizsgálhassunk. A gyors számítógépek megjelenésével a modern eszközök által szolgáltatott hatalmas mennyiségű adat feldolgozása is megoldhatóvá vált. E fejlődés hozzájárult mind az elektródokon lezajló folyamatok, mind az elektródok állapotában bekövetkező változások mélyebb megértéséhez. Mindezek ellenére, vagy talán mindezek következményeképpen azonban úgy tűnik, hogy hasonlóan a kémia más területeihez az elektrokémiában is egyre jelentősebb szerepet játszik az a közelítésmód, amelyet "eszközcentrikus kutatásnak" nevezhetünk. Mivel az elmúlt évtized elektrokémiai kutatásait a drága nagyberendezéseket igénylő szilárdtestfizikai- és felületvizsgálati módszerek térhódítása jellemzi, ezért bizonyos szempontból érthető, hogy az ilyen lehetőségekkel rendelkező laboratóriumok a komoly anyagi és szellemi erőforrások igénybevételével kialakított vizsgálati módszerek minél szélesebb körű "rentábilis" alkalmazására törekszenek. Sajnos, a magas színvonalú technika alkalmazását sokszor a fizikai kémiai problémák elbogatellizálása kíséri, sőt, olykor a kémiai háttér alapvető törvényszerűségeiről is megfeledkeznek. A mérési eredmények értelmezéséhez szükséges elméleti ismeretek sem mindig tartanak lépést a kísérleti technika fejlődésével. Ilyen problémákkal az utóbbi időben egyre gyakrabban találkozhatunk az egyszerű elektroszorpciótól a tömbfázisok képződéséig terjedő felületi jelenségek témakörében. Az e témakörben vizsgált jelenségek közös jellemzője, hogy a lejátszódó folyamatokat a felületi energia változása kíséri.

A szilárd elektródokon kialakuló új tömbfázisok közül a polimerfilmek tulajdonságai különösen érdekesek, hiszen itt az adszorpciótól a tömbfázis képződéséhez vezető út is nyomon követhető, jóllehet, néha nem teljesen egyértelmű, hogy egy adott kísérlet során tapasztalt viselkedés adszorpcióhoz (szorpcióhoz) vagy pedig a polimer tömbfázishoz rendelhető-e. A polimer filmmel módosított elektródok viselkedésében az ionok

mozgásának is rendkívül fontos szerepe van, ami azt jelenti, hogy az elektródok vizsgálata során a transzporttulajdonságok tanulmányozása is megkerülhetetlen. Ez a körülmény alapvető különbséget jelent ahhoz az esethez képest, amikor a leválasztott „új” fázis fém vagy fémötvözet, mivel az tisztán elektronvezető, és tulajdonképpen csak arról van szó, hogy egy teljesen új tulajdonságokkal rendelkező elektród alakul ki (az eredeti fém gyakorlatilag csak „hozzávezetesként” szolgál).

Dolgozatomban néhány, az elmúlt évtizedben megjelent közleményemet foglaltam össze, amelyek határfelületi jelenségekkel, a szilárd elektródok felületi energiájával, illetve az elektródokon kialakított új fázisokkal kapcsolatos kérdésekkel foglalkoznak.

E közleményeket három nagy csoportba soroltam:

*A. Egyes határfelületi elektrokémiai problémák elméleti és kísérleti megközelítésében tapasztalható ellentmondások kritikai elemzése. [I.1. – I.18.]*

*B. A szilárd elektródok felületi energiájának kísérleti meghatározásával kapcsolatos kérdések. [II.1. – II.8.]*

*C. Új tömbfázisok szilárd elektródokon, és azok tulajdonságai, különös tekintettel a polimerfilm-elektrodok vizsgálatára, modellezésére. [III.1. – III.9.]*

## **II. A kutatómunka során alkalmazott kísérleti módszerek**

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jelentős része ugyan elméleti jellegű kérdésekkel foglalkozik, azonban számos dolgozat témája mérési eredmények tárgyalása, ezért célszerűnek tűnt röviden megemlíteni a munkám során alkalmazott fontosabb kísérleti berendezéseket és módszereket.

A közleményekben összefoglalt kísérleti munkához használt berendezések két csoportra oszthatóak. Az egyik csoportba tartoznak azok a „kommersz” műszerek és eszközök, amelyek kereskedelmi forgalomban megvásárolhatóak, mint a különféle elektrokémiai mérőrendszerek (pl. AUTOLAB PGSTAT 20, Jaissle 1001 TNC, Solartron 1250/1286, Afkel 413/1, stb.), vagy az EQCM-mel végzett kísérleteknél a frekvencia méréséhez használt Philips PM6685, illetve Racal-Dana 1991 típusú frekvencia-számlálók.

A másik csoportba azok a berendezések tartoznak, amelyeket egyedileg kellett megtervezni, megépíteni, illetve amelyeknél komolyabb fejlesztéseket kellett végrehajta-

ni. E kategóriába tartoznak a szilárd elektródok felületi energia változásának méréséhez használt készülékek.

Az egyik ilyen eszköz az ún. „Kösters-interferométer”, a másik a hasáb (pl. szalag vagy lemez) alakú szilárd testek deformációjának a visszavert fénysugár elmozdulásának mérésével történő meghatározásához használható összeállítás („bending beam módszer”). Mind a Kösters interferometria, mind az elektrokémiai „bending beam” módszer alkalmazható a szilárd elektródok felületi energiaváltozásának folyamatos követésére, így a felületi jelenségek mélyebb megértését célzó elektrokémiai kísérletekhez is.

### III.1. Az új tudományos eredmények összefoglalása

#### A. Egyes határfelületi elektrokémiai problémák elméleti és kísérleti megközelítésében tapasztalható ellentmondások kritikai elemzése [I.1. - I.18.]

A.1. Áttekintettük és elemeztük az elektrokémiai szakirodalomban a szilárd elektródok felületi energiájával kapcsolatban kidolgozott termodinamikai elméleteket. Megállapítottuk, hogy az elektromosan polarizálható szilárd/folyadék határfelületekre vonatkozó IUPAC-ajánlásban [R. G. Linford: *The Derivation of Thermodynamical Equations for Solid Surfaces*, Chemical Reviews **78** (1978) 81; S. Trasatti and R. Parsons: *Interphases in Systems of Conducting Phases, Recommendations*, Pure and Applied Chemistry **58** (1986) 451] a felületi energia elektródpotenciál szerinti deriváltja és a felületi töltés közötti kapcsolat leírására javasolt ún. módosított Lippmann-egyenlet hibás feltételezéseken alapul, ráadásul az egyenlet levezetése során matematikai hibákat is elkövettek. Megmutattuk, hogy annak feltételezésével, hogy a helyhez kötött komponens kémiai potenciálja a „határfelületi fázisban” és a szilárd tömbfázisban nem egyenlő, a „klasszikus” Lippmann-egyenlettől egy felületi töltés dimenziójú tagban különböző összefüggést kapunk.

A.2. a) Megmutattuk, hogy az a szakirodalomban megfogalmazott kijelentés, miszerint „soha” nem lehet ideálisan polarizálható az olyan elektród, amelynek impedanciája a

$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q} (i\omega)^{-\alpha_f}$  kifejezéssel írható le ( $Z_{\text{CPE}}$  az ún. állandó fázisú elem impedanciája, a

kifejezésben  $Q$  állandó,  $i$  az imaginárius egység,  $\omega$  a körfrekvencia, és  $\alpha_f < 1$  állandó),

mind elméleti, mind gyakorlati szempontból kritizálható. Elméleti szempontból elsősorban azért, mert az ideálisan polarizálható elektród definíciója a fázishatáron történő töltésátlépés lehetetlenségét mondja ki. Mivel egyensúly esetére fogalmazták meg, a definícióból következően nem jósolható meg, hogy egy esetleges potenciál perturbációra az elektród milyen választ ad, és az sem, hogy az elektród impedanciáját lehet-e „disszipatív” áramköri elemmel (amely impedanciájának valós rész 0-tól különbözik) reprezentálni. Gyakorlati szempontból a kritizált elképzelésből az következne, hogy amennyiben a mérés technikailag hozzáférhető frekvenciatartományban az elektród impedanciája állandó fázisú elemmel adható meg, akkor töltésátlépés történik az érintkező fázisok között. Ez utóbbinak ellentmond, hogy számos olyan folyamatot ismerünk (adszorpció, relaxáció, stb.) amelyhez „disszipatív” impedancia rendelhető, de töltésátlépés nem történik.

b) Modellszámítások alapján megbecsültük az állandó fázisú elemmel leírható impedanciájú elektród által egy szinuszos perturbációs ciklus alatt disszipált energia értékét. Rámutattunk arra, hogy az említett, töltésátlépéssel nem járó folyamatokhoz rendelhető energiaeffektusok is hasonló nagyságrendűek.

A.3. a) Rámutattunk, hogy a szakirodalomban redoxireakciók leírására és modellezésére javasolt egyik általánosan elfogadott elmélet súlyos belső ellentmondásokkal terhelt, ugyanis adszorbeált speciestek között – a folyadékfázisból származó komponens részvétele nélkül – lejátszódó elektroncsere nem tekinthető elektromos áramot generáló töltésátlépési reakciónak.

b) A előzőekből kiindulva megállapítottuk, hogy amennyiben az elektronátlépés nem a két tömbfázis, hanem a határfelület és a szilárd tömbfázis között játszódik le, a folyamat nem kapcsolható össze a cella hozzávezetéseiben mérhető („voltammetriás”) árammal. A kibontakozó vitában egy érdekes felvetésre válaszolva kifejtettük, hogy a hibás koncepció eredete nem hozható kapcsolatba Hittorf nézeteivel.

A.4. Megvizsgáltuk a IUPAC-ajánlásokban [S. Trasatti and R. Parsons: *Interphases in Systems of Conducting Phases, Recommendations, Pure and Applied Chemistry* **58** (1986) 437; *Határfelületi fázisok elektromosan vezető fázisok között*, Magyar Kémiai Folyóirat, **94** (1988) 535] szereplő, az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényesnek tekintett Gibbs-féle adszorpció egyenletet. Kimutattuk, hogy ellentétben az



ajánlásokkal, a Gibbs-egyenlet teljesen általános alakban még a legegyszerűbb esetekben sem adható meg.

A.5. Elemeztük a termodinamikai módszerrel meghatározott relatív felületi többletek és a radioaktív nyomjelzés módszerével mérhető felületi többletkoncentrációk közötti kapcsolat jellegét. Megmutattuk, hogy a két mennyiség egyenlősége milyen feltételek mellett áll fenn, illetve mikor okoz nagy hibát a különbség elhanyagolása.

A.6. Matematikai és termodinamikai érvek segítségével rámutattunk azon módszer hibáira, amelyet a szakirodalomban annak eldöntésére javasoltak [Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski: *Journal of Electroanalytical Chemistry* **366** (1994) 317], hogy a  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  egyenlettel jellemzett egyensúlyi rendszerben a HA vagy az  $A^-$  species adszorpciója kedvezményezett-e. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy egy ilyen kérdésre tisztán termodinamikai megfontolások alapján nem adható válasz, hiszen rögzített  $H^+$  koncentrációnál a  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  egyensúly miatt csak az egyik vagy a másik anyagfajta lehet a rendszer komponense, de mindkettő egyszerre nem. Levezetéseink eredményeit az irodalomból ismert esetre, nevezetesen a  $H_2SO_4$  illetve  $K_2SO_4$  disszociációjakor képződő, aranyon adszorbeálódó  $HSO_4^-$  és  $SO_4^{2-}$  -ionokat tartalmazó rendszerre alkalmaztuk. Kimutattuk, hogy míg az eredeti közleményekben két modellrendszer esetére levezetett, „Jeszin-Markov–együttható”-nak nevezett mennyiség az egyik modellrendszer esetében a valódi Jeszin-Markov–együttható viszonylag jó közelítésének tekinthető, a másik modellrendszerre ugyanez már nem mondható el. Mindezek következményeként az adszorbeált molekula állapotának megállapítására szolgáló további összefüggések hamis adatokat szolgáltatnak.

A.7. Az elektrokémiában általánosan elterjedt vélekedéssel ellentétben arra a megállapításra jutottunk, hogy a perklorátionok számos fém jelenlétében még a fém spontán oldódása során is redukálódnak. Kísérletileg is bebizonyítottuk, hogy jóllehet a redukció sebessége nikkal, réz, cink és alumínium jelenlétében kicsi, de nem elhanyagolható, vas jelenlétében pedig meglehetősen nagy. Bár a perklorát redukciójából származó áram dinamikus vizsgálatoknál a más elektródfolyamatokból származó-, illetve kapacitív áramok mellett általában elhanyagolható, a legtöbb esetben gyakorlatilag észrevehetetlen, mechanizmus vizsgálatok esetén nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a végtermékként

képződő  $\text{Cl}^-$ -ionok adszorpciójuk révén már igen kis koncentrációknál is számottevő mértékben befolyásolhatják a szóban forgó elektródon lejátszódó egyéb folyamatok sebességét. Különösen az elméleti megfontolások alapjául szolgáló nagy pontosságú méréseknél kell ezt a körülményt figyelembe venni.

A.8. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy a modern eszközök alkalmazása során rendkívüli módon ügyelni kell a jelenségek kémiai hátterére is. Példa erre, hogy pásztázó alagút-mikroszkóppal végzett kísérleteik elemzése alapján egyes szerzők az elektrokémiai reakciók egy új típusát vélték felfedezni [Z-X. Xie, D.M. Kolb: *Journal of Electroanalytical Chemistry* **481** (2000) 177]. A vizsgált Cu modellrendszer esetében a pásztázó alagútmikroszkópiás vizsgálatok eredményeinek interpretációja nyilvánvalóan csak téves lehet, ha figyelmen kívül hagyjuk az elemi kémiai evidenciákat. Rámutattunk arra, hogy az oldatban és az elektród felületén jelenlévő oxigén és  $\text{Cu}^+$  ionok szerepét a rendszer tulajdonságainak tárgyalása során nem lehet figyelmen kívül hagyni. Az igen kis  $\text{Cu}^{2+}$  koncentráció ( $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) mellett lejátszódó korróziós folyamat miatt a referencia elektród potenciálja számottevően eltérhet az egyensúlyi potenciáltól, tehát a mért potenciálértékek összehasonlításának jogossága bármilyen egyensúlyi értékkel erősen megkérdőjelezhető.

A.9. Részben az A.8.-hoz kapcsolódóan közvetlen kísérleti bizonyítékok alapján megmutattuk, hogy a  $\text{Cu}^+$ -ionok nagyon fontos szerepet játszanak az oldódási/leválási folyamatokban. Radioaktív  $\text{Cl}^-$ -ionok szorpciójának vizsgálatából, és az azt kísérő felületi tömegváltozásokból egyértelműen erre lehet következtetni. Kombinált voltammetriás, EQCM és radioaktív nyomjelzéses módszerrel meghatároztuk, hogy a különböző koncentrációban  $\text{Cl}^-$ -ionokat tartalmazó Cu/Cu<sup>2+</sup> rendszerben a Cu(I) szpéciesz a vizsgált potenciáltartományokban milyen valószínűsíthető formában fordul elő a határfelületen.

## **B. A szilárd elektródok felületi energiájának kísérleti meghatározásával kapcsolatos kérdések [II.1. – II.8.]**

B.1. a) Új mérési módszert dolgoztunk ki a szilárd elektródok felületi energiaváltozásának közvetett úton történő meghatározására. Egy elektrokémiai kísérletekhez is alkal-

mazható speciális felépítésű Kösters-interferométert építettünk fel. A „hagyományos” összeállításhoz képest számos változtatást kellett eszközölnünk: Egy új, állandó intenzitású fényt kibocsátó stabil lézer beépítésével ki lehetett váltani az eredeti felépítésben elképzelt referenciasugarat, amelynek helyes pozícionálása a gyakorlatban szinte megoldhatatlan feladat. A fotodióda áramának méréséről áttértünk a feszültség mérésére, amivel el lehetett kerülni a jelszagató és a „lock in” erősítő miatt gyakran előforduló detektálási hibákat. A detektor karakterisztikájának meghatározását úgy oldottuk meg, hogy a cella pozícionálásához beépítettünk a rendszerbe egy piezoelektromos egységet, amivel a tükröző felületek helyzetét igen pontosan és folytonosan lehetett változtatni. Mindehhez teljesen új cellakonstrukció kidolgozására volt szükség.

Az interferométer kalibrációját úgy tudtuk végrehajtani, hogy a cellán belüli nyomás programozott változtatásakor bekövetkező deformációt mértük.

b) Az összeállított mérőberendezés segítségével meghatároztuk a felületi energia és a felületi tömeg szimultán megváltozását különféle ionok ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) aranyon történő elektroszorpciója során.

B.2. AT-metszetű kvarckristályra porlasztással felvitt aranyrétegen az elektródpotenciál függvényében különböző koncentrációjú és pH-jú  $\text{K}_2\text{SO}_4$  és  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatokban meghatároztuk a felületi energia  $\text{HSO}_4^-$  és  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciójakor bekövetkező megváltozását. A korong alakú munkaelektrod egyben mikromérlegként is működött (EQCM), így az adszorpció során bekövetkezett frekvencia- illetve tömegváltozást is regisztrálni tudtuk.

Összehasonlítottuk a felületi energia megváltozása alapján kiszámított kapacitás vs. potenciál függvényt a különböző frekvenciákon és potenciálokon végzett impedancia-mérésekből adódó kapacitás jellegű mennyiséggel. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy ez utóbbi nem tekinthető „igazi” kapacitásnak, mivel az elektród impedanciája csak egy állandó fázisú elemmel volt leírható, és az  $\alpha_f$  CPE-kitevő 1-től különbözött, így ezek az adatok nem használhatóak fel termodinamikai számításokhoz.

A mérési eredmények alapján megállapítható volt, hogy az adszorpció által kiváltott felületi feszültség változások relaxációs ideje igen hosszú.

B.3. Különböző összetételű és pH-jú KCl oldatokban Kösters-interferometriás módszerrel meghatároztuk a határfelületi feszültség, illetve a felületi tömeg változását az

elektródpotenciál függvényében. Az eredmények felhasználásával megbecsültük a Jeszin-Markov-együttható értékét.

B.4. Meghatároztuk a platina felületi energiájának  $\text{HSO}_4^-$  és  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpció-jakor bekövetkező megváltozását az elektródpotenciál függvényében. Elektródjaink AT-metszetű kvarckristályra porlasztással felvitt platinából készültek, így az adszorpció során bekövetkezett frekvencia- illetve tömegváltozást is regisztrálni tudtuk. Összehasonlítottuk a felületi energia megváltozása alapján kiszámított kapacitás vs. potenciál függvényt a különböző frekvenciákon és potenciálokon végzett impedancia-mérésekből adódó kapacitás jellegű mennyiséggel.

A felületi tömeg megváltozásából és a cellán átfolyt áramból megbecsültük az adszorbeálódó species effektív moláris tömegét a potenciál függvényében. Eredményeink alapján nyilvánvaló, hogy adszorpció során az EQCM frekvenciaváltozásából meghatározott felületi tömegváltozás értékében a specifikusan adszorbeálódó ionok mellett az oldószer és az ellenionok járuléka is megjelenik.

B.5. Rámutattunk arra, hogy a  $\text{Cl}^-$  és  $\text{HSO}_4^-$ -ionokat tartalmazó oldatokban felületi energia vs. potenciál görbék maximumához tartozó elektródpotenciálok értékeit összehasonlítva a maximumokhoz tartalmazó értékek kloridionok jelenlétében szisztematikusan negatívabbnak bizonyultak, ami a kloridionok erős specifikus adszorpciójára utal.

B.6. Termodinamikai megfontolások alapján levezettük, hogy korlátozottan elegyedő rendszer egyensúlyi fázisaival érintkező adott anyagi minőségű elsőfajú vezető esetében a két egyensúlyi fázissal elkészített elektródok felületi energiája az elektródpotenciállal azonos módon változik. (A kapott összefüggések érvényességét Hg esetében már korábban sikerült igazolni.) Az elméleti eredmények szilárd elektródokon történő kísérleti ellenőrzése céljából meghatároztuk a felületi energia változását az izobutil-alkohol/víz/HCl rendszer egyensúlyi fázisaiba merülő aranyon az elektródpotenciál függvényében. Összehasonlítottuk az elektródok mért impedanciáját, illetve az abból meghatározható paraméterek (pl. kapacitások, pontosabban „kapacitás jellegű mennyiségek”) értékeit is. A mérési adatok azt mutatják, hogy a levezetett összefüggések érvényessége szilárd elektródok esetében is kísérletileg ellenőrizhető.

B.7. A hangyasav perklórsavas közegben, ismert mechanikai tulajdonságokkal rendelkező üveglapra felvitt platinán bekövetkező galvanosztatis oxidációjának „bending beam” módszerrel történő tanulmányozása során a szakirodalomban először sikerült kísérletileg bizonyítanunk a deformáció és az elektródpotenciál szimultán oszcillációját. (A potenciál, a felületi tömeg és a felületi energia egyidejű oszcillációját egy elektrokémiai kvarckristály-mikromérleggel kombinált Kösters-interferométer segítségével is sikerült kimutatnunk.) A mérési adatok alapján kiszámítottuk a felületi feszültség-változás értékét. A potenciáloszcillációéval megegyező amplitúdójú háromszögjelet alkalmazva összehasonlítottuk a deformáció, illetve a felületi feszültség elektródpotenciáltól függő megváltozását a galvanosztatis oszcilláció során mért értékekkel. Megállapítottuk, hogy mindkét mennyiség az elektródpotenciál, és nem a cellán átfolyó áram változását követi.

B.8. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy számos közleményben a „bending beam” kísérletek eredményeinek értékelése során az optikai ablaknál bekövetkező fénytörést nem vették figyelembe. Mivel a vizes oldatok törésmutatója kb. 1,33 és 1,48 közé esik, ezért a fénysugár fénytörés következtében bekövetkező irányváltoztatásának elhanyagolása  $R^{-1}$  vagy  $\Delta R^{-1}$  ( $R^{-1}$  az elektród görbületi sugarának reciproka,  $\Delta R^{-1}$  annak megváltozása) értékében kb. 25-30%-os hibát okozhat. Mivel ez utóbbi mennyiség a felületi feszültség megváltozásával arányos, ezért ugyanez a hiba a felületi feszültség értékekben is megjelenik.

### **C. Új tömbfázisok szilárd elektródokon, és azok tulajdonságai, különös tekintettel a polimerfilm elektródok vizsgálatára, modellezésére [III.1. – III.9.]**

C.1. A Pt/poli(tetraciano-kinodimetán)(PTCNQ)/LiCl(aq) polimerfilm elektródok impedanciájának leírására kidolgozott elméleti modell alapján olyan összefüggéseket vezetünk le, amelyek segítségével a gyakorlatban hozzáférhető frekvenciatartományban az elektród impedanciája kiszámítható, illetve matematikai módszerekkel a valós és a képzetes rész frekvenciafüggése külön-külön is elemezhető. (A polimerfilm elektród impedanciájának valós és képzetes részét a frekvencia függvényében szeparált formában megadó egyenleteket a szakirodalomban helyenként „Inzelt-Láng egyenleteknek” is nevezik.)

A kapott összefüggéseket felhasználva számítógépes szimuláció segítségével összehasonlítottuk a különféle paraméterek esetén kapható Argand-diagramok jellemzőit.

Rámutattunk arra, hogy a Pt/(PTCNQ)/LiCl(aq) elektródokon kísérletileg meghatározott, illetve a levezetett egyenletek alapján számítógéppel szimulált impedancia-spektrumok közötti eltérések egyik oka az lehet, hogy a film nem egyenletes vastagságú.

Megmutattuk, hogy a megfelelő vastagságeloszlás feltételezésével levezetett kifejezések alapján kiszámított (szimulált) impedanciadiagramok jól illeszkednek a mért adatokra.

C.2. Különböző hőmérsékleteken, illetve különböző elektrolitkoncentrációk esetében mértük a Pt/(PTCNQ)/LiCl(aq) elektródok impedanciáját. Megvizsgáltuk az oldatellenállás, a kettősréteg-kapacitás, a töltésdiffúziós együttható, továbbá a csereáram sűrűség értékét a változtatott paraméterek függvényében. Az eredmények azt mutatták, hogy a töltéstranszport a filmben, valamint a hordozó és a polimer redox helyei között lejátszódó elektroncsere sebessége erősen függ a hőmérséklettől és az elektrolit koncentrációjától. A megfigyelt változásokat a polimer láncok mozgásával, illetve az ellenionok és az oldószer molekulák polimerlánchoz történő kötődésének változó erősségével magyaráztuk. Megállapítottuk, hogy a nagy frekvenciákon mérhető gyakorlatilag tisztán ohmikus ellenállás megegyezik az elektrolit ellenállásával.

C.3. Kidolgoztunk egy számítási módszert, amely lehetővé teszi a kísérletileg meghatározott impedancia adatok numerikus Kramers-Kronig transzformációval történő ellenőrzését akkor is, ha az impedancia képzetes része a mérés technikailag hozzáférhető frekvenciatartomány határain és azokon kívül zérustól eltérő értékű. A módszer lényege, hogy a mért impedancia értékeket úgy „számítjuk át”, mintha az eredeti rendszer impedanciáját reprezentáló helyettesítő kapcsolással párhuzamosan még egy tisztán ohmikus ellenállást kapcsolnánk. E fiktív ellenállás megfelelő megválasztása esetén a számítással kapott impedanciafüggvény numerikus Kramers-Kronig-transzformációja már a szokásos módon elvégezhető.

C.4. A polimerfilmben lejátszódó töltéstranszport speciális jellegét is figyelembe vevő új modelleket dolgoztunk ki a polimerfilm elektródok impedanciájának leírására. Az új modellek segítségével értelmezhetővé váltak a kisfrekvenciás impedanciának a korábbi modellekből következő ideálisan kapacitív viselkedéstől való eltérései. Az Au/poli(o-fenilén-diamin)/HClO<sub>4</sub>(aq.) elektród impedanciájának leírására kidolgozott modellben a

szakirodalomban első ízben vettük figyelembe, hogy a töltéstranszportban kétféle ion is részt vehet. A csak numerikus úton megoldható differenciálegyenlet-rendszerre plauzibilis egyszerűsítő feltételek bevezetésével sikerült analitikus megoldást találnunk.

C.5. A megfelelő kinetikai és empirikus modellek alapján levezethető impedancia vs. frekvencia függvényeken alapuló komplex nemlineáris paraméterbecslés segítségével meghatároztuk a különféle Pt/poli(vinil-ferrocén)/NaNO<sub>3</sub>(aq) illetve az Au/poli(o-fenilén-diamin)/HClO<sub>4</sub>(aq.) elektródok impedanciaspektrumaiból kiszámítható fizikai-kémia mennyiségeket (pl. átlépési ellenállás, kis- és nagyfrekvenciás kapacitás, diffúziós paraméterek, stb.). A különféle modellek alapján számított értékeket összehasonlítottuk. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy az illeszkedés jóságának megítéléséhez általában nem elegendő csupán a mért és az illesztett paraméterekkel számított spektrumok egyetlen grafikus reprezentációjának (pl. Argand-diagramok) összehasonlítása, az illesztés statisztikájának elemzése mellett a transzformált spektrumok (pl. Bode-diagramok) vizsgálatára is szükség van. Az illesztett és a mért impedancia eltérésének új, kétdimenziós ábrázolását vezettük be, amely lehetővé teszi az eltérések szisztematikus jellegének felismerését. Az illesztések jóságának ellenőrzésére négy lépésből álló általános eljárást javasoltunk.

C.6. Megvizsgáltuk azt a szakirodalomban felvetett lehetőséget, miszerint a polimerfilm-elektrodok impedanciájának a kisfrekvenciás tartományban megfigyelhető anomáliáit (ún. „CPE-viselkedés”) a hordozó felületi érdessége okozza. A különböző érdességű aranyfelületekre leválasztott Au/poli(o-fenilén-diamin) elektródok impedanciájának elemzésével megmutattuk, hogy a felület érdességének a kisfrekvenciás impedanciára gyakorolt közvetlen hatása elhanyagolható, viszont közepes és nagy frekvenciákon befolyásolhatja az elektródimpedancia jellegét. E jelenség értelmezéséhez a polimerfilm és a hordozó struktúráját is figyelembe vevő modellt dolgoztunk ki, amelynek segítségével az arany hordozón bekövetkező oxigénadszorpcióra is magyarázatot tudunk adni.

C.7. Rámutattunk arra, hogy a szakirodalomban külön esetként kezelt „homogén” és „heterogén” modellek alapján levezethető impedancia függvények matematikai alakja a gyakorlatban előforduló esetek nagy részében megegyezik, tehát pusztán a mért impedancia elemzésével semmilyen következtetés nem vonható le a polimerfilm szerkezetére vonatkozóan.

C.8. Megvizsgáltuk a gyakorlati szempontból rendkívül fontos CdSe lúgos közegből platina, arany, titán, szilícium és szén hordozóra történő leválasztásának lehetőségét. A leválási folyamat mechanizmusát leíró kinetikai modellt dolgoztunk ki, figyelembe véve a kialakuló új fázis speciális strukturális tulajdonságait. A modell alapján levezethető áram vs. idő függvény ismeretlen paramétereit a mérési adatokból nemlineáris paraméterbecslés segítségével határoztuk meg. A függvényillesztésből kapott paraméterek függése az elektródpotenciáltól, a hőmérséklettől és az összetételtől megfelelt a rendszer fizikai és kémiai tulajdonságai alapján várható viselkedésnek.

### III.2. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatóságáról

A dolgozatomban tárgyalt új tudományos eredmények több vonatkozásban hasznosíthatóak:

- a) Az elektrokémia alapvető elméleti kérdéseivel kapcsolatos eredmények hozzájárulhatnak az elektrokémiában használt fogalmak tisztázásához, a hibás alapokra épülő, ellentmondásos elméletek feladásához, illetve rámutatnak a vonatkozó IUPAC-ajánlások újragondolásának időszerűségére.
- b) A perklorátionok stabilitására vonatkozó eredmények szükségessé teszik a perklorásvavat, illetve annak sóit tartalmazó elektrokémiai rendszerekben végzett kísérletek kritikus újraértékelését, illetve hozzájárulhatnak a perklorátionokkal kapcsolatos környezetvédelmi problémák megoldásához.
- c) A kidolgozott új módszerek, illetve a tökéletesített mérőeszközök (pl. elektrokémiai Kösters-interferométer) segítségével a szilárd elektródok felületi feszültségváltozás hatására bekövetkező deformációja jól mérhetővé vált, a mérési adatok lehetővé teszik a szilárd elektródok felületi energiájával kapcsolatos jelenségek mélyebb megértését.
- d) A polimerfilm-elektrodokkal kapcsolatos eredmények hozzájárulnak az ilyen típusú rendszerekben lejátszódó töltéstranszport mechanizmusának megértéséhez, segítenek a már felhalmozott ismereteken alapuló elméleti modellek közötti választásban, illetve felhasználhatóak a polimerfilm-elektrodokat tartalmazó áramforrások és „szuperkondenzátorok” kifejlesztése és tökéletesítése terén folyó kutatásokhoz.



#### IV.1. Az értekezés tárgyát képező közlemények

- I.1. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
Problems related to the specific surface energy of solid electrodes  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **377**, 1-7 (1994).
- I.2. **G. Láng**, K.E. Heusler:  
Can the internal energy function of solid interfaces be of a non-homogeneous nature?  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **472**, 168-173 (1999).
- I.3. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **457**, 257-260 (1998).
- I.4. **G. Láng**, K.E. Heusler:  
Comments on the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481**, 227-229 (2000).
- I.5. **Győző Láng**, and György Horányi:  
Charge transfer processes between adsorbed species? An interesting misconception in the interpretation and modelling of redox reactions at electrodes  
*ACH-Models in Chemistry*, **136**, 41-49 (1999).
- I.6. **Győző G. Láng**, György Horányi:  
About the Formulation of Charge Transfer Processes Occurring with Adsorbed Species  
*Electroanalysis*, **11**, 905-906 (1999).
- I.7. **Győző Láng**, and György Horányi:  
Is it possible to determine the rate constant for electron transfer between electrodes and redox adsorbates by means of voltammetry ?  
*ACH-Models in Chemistry*, **136**, 669-674 (1999).  
Charge transfer processes between adsorbed species? Reply to the comments by P. Radhakrishnamurty  
*ACH-Models in Chemistry*, **137**, 565-566 (2000).
- I.8. **Győző Láng**, Masahiro Seo and György Horányi:  
Problems with the application of the Gibbs adsorption equation in electrochemistry  
*ACH-Models in Chemistry*, **137**, 121-132 (2000).

- I.9. **Láng Győző** és Horányi György:  
Az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényes Gibbs-féle adszorpció egyenlet hibás megfogalmazása a IUPAC-ajánlásokban  
*Magyar Kémiai Folyóirat*, **105**, 264-269 (1999).
- I.10. **G. Láng**, A. Aramata, M. Seo, G. Horányi:  
The link between the relative surface excesses determined by thermodynamic means and the surface excess concentration determined by the radiotracer method  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**, 93-96 (2000).
- I.11. **Győző Láng**, Akiko Aramata and György Horányi:  
Can  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions adsorbed on an electrode be distinguished on the basis of measurement of thermodynamic nature ?  
*ACH-Models in Chemistry*, **137**, 817-844 (2000).
- I.12. **G. Láng**, A. Aramata, G. Horányi:  
Some remarks on a method suggested for the distinction between  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HSO}_4^-$  ions adsorbed on an electrode  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **504**, 225-229 (2001).
- I.13. M. Ujvári, **G. Láng** and G. Horányi:  
Stability of perchlorate ions in acid medium: Interaction with nickel and copper metals  
*Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 1171-1173 (2001).
- I.14. M. Ujvári, **G. Láng** and G. Horányi:  
Stability of perchlorate ions in acid medium: Interaction with zinc and aluminium  
*Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 581-582 (2002).
- I.15. **G. Láng**, M. Ujvári, G. Horányi:  
On the reduction of  $\text{ClO}_4^-$  ions in the course of metal dissolution in  $\text{HClO}_4$  solutions  
*Corrosion Science*, **45**, 1-5 (2003).
- I.16. **G. Láng**, G. Horányi:  
Some Interesting Aspects of the Catalytic and Electrocatalytic Reduction of Perchlorate Ions  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, nyomdában (2003).
- I.17. **G. Láng**, I. Bakos, G. Horányi:  
An alternative explanation of confined copper dissolution by an STM tip  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **493**, 141-143 (2000).

- I.18. **Győző G. Láng**, Mária Ujvári, György Horányi:  
New EQCM, voltammetric and radiotracer evidences proving the role of  $\text{Cu}^+$  ions in the behavior of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  system  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **522**, 179-188 (2002).
- II.1. L. Jaeckel, **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
A new interferometric method to investigate surface energies at solid electrodes  
*Electrochimica Acta*, **39**, 1031-1038 (1994).
- II.2. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
Changes of the specific surface energy of gold due to the chemisorption of sulphate  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **391**, 169-179 (1995).
- II.3. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
Интерпретация удельной поверхностной энергии, измеренной на твердых электродах. Изменения удельной поверхностной энергии золота в хлоридном растворе  
*Электрохимия*, **31**, 826-835 (1995).
- II.4. **G. Láng**, V. Torma and K.E. Heusler:  
Changes of the Specific Surface Energy of Platinum in Aqueous Sulfate Solutions  
*The Electrochemical Double Layer*: p. 302-309, Eds.C. Korzeniewski and B.E. Conway, Physical Electrochemistry, Proceedings Volume 97-17, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1997.
- II.5. K.E. Heusler and **G. Láng**:  
Surface energies of solid electrodes  
*Electrochimica Acta*, **42**, 747-756 (1997).
- II.6. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
Surface energies of an electrode in equilibrated partially miscible electrolytes  
*Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93**(4), 583-589 (1997).
- II.7. **Győző G. Láng**, Kaoru Ueno, Mária Ujvári, and Masahiro Seo:  
Simultaneous Oscillations of Surface Stress and Potential in the Course of Galvanostatic Oxidation of Formic Acid  
*Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 2785-2789 (2000).
- II.8. **Győző G. Láng**, Masahiro Seo:  
On the electrochemical applications of the bending beam method  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **490**, 98-101 (2000).

- III.1. **G. Láng** and G. Inzelt:  
Some problems connected with impedance analysis of polymer film electrodes: effect of the film thickness and the thickness distribution  
*Electrochimica Acta*, **36**, 847-854 (1991).
- III.2. G. Inzelt and **G. Láng**:  
Impedance analysis of poly(tetracyanoquinodimethane) electrodes: effect of electrolyte concentration and temperature  
*Electrochimica Acta*, **36**, 1355-1361 (1991).
- III.3. **G. Láng**, J. Bácskai and G. Inzelt:  
Impedance analysis of polymer film electrodes  
*Electrochimica Acta*, **38**, 773-780 (1993).
- III.4. **G. Láng**, L. Kocsis and G. Inzelt:  
Application of the Kramers-Kronig transformation for the data validation of impedance spectra of electroactive polymer films on electrodes  
*Electrochimica Acta*, **38**, 1047-1049 (1993).
- III.5. G. Inzelt and **G. Láng**:  
Model dependence and reliability of the electrochemical quantities derived from the measured impedance spectra of polymer modified electrodes  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **378**, 39-49 (1994).
- III.6. **G. Láng**, G. Inzelt:  
An advanced model of the impedance of polymer film electrodes  
*Electrochimica Acta*, **44**, 2037-2051 (1999).
- III.7. M. Ujvári, **G. Láng** and G. Inzelt:  
The problem of the low-frequency dispersion in the case of polymer film electrodes — an experimental impedance study on Au-poly(o-phenylenediamine) electrodes  
*Electrochemistry Communications*, **2**, 497-502 (2000).
- III.8. **G. Láng**, M. Ujvári, G. Inzelt:  
Possible origin of the deviation from the expected impedance response of polymer film electrodes  
*Electrochimica Acta*, **46**, 4159-4175 (2001).
- III.9. St. Kutzmutz, **G. Láng**, K.E. Heusler:  
The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes  
*Electrochimica Acta*, **47**, 955-965 (2001).

## IV.2. Az értekezés témájához kapcsolódó további közlemények, előadások és poszterek

- E.1. J. Bácskai, **G. Láng** and G. Inzelt:  
Quartz crystal microbalance response of polymer films with uneven thickness coated on electrodes  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **319**, 55-69 (1991).
- E.2. G. Inzelt, V. Kertész and **G. Láng**:  
Simultaneous Oscillations of the Surface Mass and Potential in the Course of the Galvanostatic Oxidation of 2-Propanol.  
*Journal of Physical Chemistry*, **97**, 6104-6106 (1993).
- E.3. **Láng Gy.**, Bácskai J. és Inzelt Gy.:  
Polimerfilm-elektrodok impedancia analízise  
*Magyar Kémiai Folyóirat*, **99**, 475-485 (1993).
- E.4. Inzelt Gy., Kertész V., **Láng Gy.** és Szabó E.:  
Egyszerű szerves vegyületek galvanosztikus oxidációjakor fellépő potenciáloszcillációkkal kapcsolt feltételezett felületi tömegváltozások kísérleti bizonyítása.  
*Magyar Kémiai Folyóirat*, **99**, 115-122 (1993).
- E.5. **Láng Gy.**, Bácskai J. és Inzelt Gy.:  
Polimerfilm-elektrodok impedancia analízise  
*Magyar Kémiai Folyóirat*, **99**, 475-485 (1993).
- E.6. **Gy. Láng** and L. Péter :  
Polarization resistance of dissolving metals II.  
*ACH-Models in Chemistry*, **131**, 137-153 (1994).
- E.7. **G. Láng**, and K.E. Heusler:  
On the Interpretation of Specific Surface Energies Measured at Solid Electrodes. Changes of the Specific Surface Energy of Gold in Chloride Solution  
*Russian Journal of Electrochemistry*, **31**, 759-767 (1995).
- E.8. K. Martinusz, **G. Láng**, and G. Inzelt:  
Electrochemical Impedance Analysis of Poly(o-phenylenediamine) Electrodes  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **433**, 1-8 (1997).
- E.9. Torma Viktória és **Láng Győző**:  
Az oxigén elektrokémiai redukciójának vizsgálata aranyelektrodon impedanciaspektroszkópiával - Vizsgálatok nátrium-perklorát- és perklor-savoldatokban  
*Magyar Kémiai Folyóirat*, **104**, 265-276 (1998).

- E.10. E. Tóth-Kádár, L. Péter, T. Becsei, J. Tóth, L. Pogány, T. Tarnóczi, P. Kamasa, I. Bakonyi, **G. Láng**, Á. Cziráki, and W. Schwarzacher:  
Preparation and Magnetoresistance Characteristics of Electrodeposited Ni-Cu Alloys and Ni-Cu/Cu Multilayers  
*Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 3311-3318 (2000).
- E.11. K.E. Heusler, A. Grzegorzewski, N. Husfeld, **G. Láng**, L. Jaeckel, I. May und U. Stöckgen:  
Optische Eigenschaften, Masse und mechanische Spannungen dünner Schichten auf Elektroden  
*GDCH-Monographie* Band 2: Electrochemie und Werkstoffe, p. 349-358, hrsg. v. L. Dunsch, B. Klatt und W. Plieth, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main, 1995.
- E.12. Horányi György, **Láng Győző**:  
Zsákutcák, tévutak és csapdák a jelenkori elektrokémia elméletében és kutatásában  
*A kémia újabb eredményei 90, 2001*: p. 1-120, Szerk.: Csákvári Béla. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002.
- E.13. K.E. Heusler, **G. Láng**, N. Husfeld and L. Jaeckel:  
Measurement of Surface Energies of Solids by Koesters Laser Interferometry  
186th Meeting of the Electrochemical Society,  
Miami Beach, Florida Oct. 9-14 (1994)  
code number: 662. (Book of ext. abs.)
- E.14. S. Kutzmutz, **G. Láng** and K.E. Heusler:  
Electrodeposition of Cadmium Selenide  
186th Meeting of the Electrochemical Society,  
Miami Beach, Florida Oct. 9-14 (1994)  
code number: 292. (Book of ext. abs., Vol. 94-2, p.442)
- E.15. **G. Láng** and K.E. Heusler:  
Surface Energies of Solid Electrodes  
Hong Kong International Symposium on Electrochemical Science and Technology  
The University of Hong Kong, Aug. 24-26 (1995)  
code number: IV.
- E.16. I. May, L. Jaeckel, N. Husfeld, **G. Láng** and K.E. Heusler:  
Kinetics and Mechanism of Alloying Gold with Underdeposited Zinc  
46th ISE meeting, Xiamen, China (1995).  
code number: I-2-36 (Book of abst.)

- E.17. **G. Láng**, V. Torma:  
Problems Related To EIS Measurements in Low Conductivity Media -  
Electrochemical Impedance Measurements in Systems of Limited  
Miscibility  
47th ISE meeting, Balatonfüred (1996).  
code number: P7b-8 (Book of abst.)
- E.18. **G. Láng**, K. Martinusz and G. Inzelt:  
Electrochemical Impedance Analysis of the Poly(o-phenylenediamine)  
films  
47th ISE meeting, Balatonfüred (1996).  
code number: L7b-2 (Book of abst.)
- E.19. **G. Láng**:  
Oberflächenenergie in Elektrochemischen Systemen  
Internationales Fachkolloquium  
Technische Universität Clausthal, Clausthal (Germany), Apr. 26 (1996)
- E.20. G. Inzelt, **G. Láng**, V. Kertész and E. Szabó:  
Complex Analysis of the Electrochemistry of Polymer Film Electrodes  
2nd Int. Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films  
Dourdan (France) (1997), T. Session IV.
- E.21. **G. Láng** and K.E. Heusler:  
Changes of the Specific Surface Energy of Platinum in Aqueous Sulphate  
Solutions  
191st Meeting of the Electrochemical Society,  
Montreal, Quebec, Canada May 4-9 (1997)  
code number: 1080. (Book of ext. abs.)
- E.22. **G. Láng** :  
Problems Related to the Specific Surface Energy of Solid  
Electrodes - Tajima Award Lecture  
49th ISE meeting, Kitakyushu, Japan, (1998).  
code number: AL-17-02 (Ext. Abst.)
- E.23. **G. Láng** :  
Problems Related to the Specific Surface Energy of Solid  
Electrodes - Experimental Methods  
Summer School of The Surface Finishing Society of Japan, Hokkaido University,  
Sapporo, Japan, 5th August, 1998.  
(Ext. Abst., p.11-14.)
- E.24. **G. Láng** :  
Problems Related to the Specific Surface Energy of Solid  
Electrodes - Theoretical Aspects  
Sci. Seminar at the Hokkaido University, Sapporo, Japan, 7th July, 1998.

- E.25. A. Aramata, T. Atsumi, **G. Láng**, G. Horányi and T. Habu  
Adsorption Thermodynamics on an Ideally Polarized Electrode in the Presence of Weak Acid: Anion Specific Adsorption on Au(111)  
196st Meeting of the Electrochemical Society,  
Hawaii, US, October 17-22, (1999)  
code number: 2127. (Book of ext. abs.)
- E.26. **Láng Győző**:  
A szilárd elektródok felületi energetikájáról: mérési módszerek  
MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülése, 2000. december 18.
- E.27. **G. Láng** :  
The Specific Surface Energy Of Solid Electrodes - Thermodynamic Theory And Experimental Methods  
51st ISE meeting, Warsaw, Poland, 3-8 september, (2000).  
code number: 703 (Ext. Abst.)
- E.28. **G. Láng** :  
Simultaneous Oscillations Of Surface Stress, Surface Mass And Potential In The Course Of Galvanostatic Oxidation Of Organic Compounds  
51st ISE meeting, Warsaw, Poland, 3-8 september, (2000).  
code number: 142 (Ext. Abst.)
- E.29. **G. Láng**, M. Ujvari and G. Inzelt :  
Characterization of electroactive polymer films by electrochemical impedance spectroscopy. The problem of the origin of cpe behaviour  
NATO Advanced Research Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films WEEPF-2000, Poraj near to Czestochowa, Poland, 9-14 September, (2000).  
Abstract No. 26.
- E.30. **Láng Győző**, Horányi György, Ujvári Mária:  
A perklorát-ionok stabilitásáról elektrokémiai rendszerekben  
MTA Elektrokémiai Munkabizottság, 2002. június 11.
- E.31. M. Ujvári, **G.G. Láng**, T. Kovács, G. Inzelt:  
Oxide formation and the brush model of conducting, polymer films on electrodes  
53st ISE meeting, Düsseldorf, Germany, 16-20 september, (2002).  
(Ext. Abst.)
- E.32. **G.G. Láng** :  
Determination of surface stress changes in electrochemical systems - possibilities and pitfalls  
53st ISE meeting, 3rd International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials, Düsseldorf, Germany, 16-20 september, (2002).  
(Ext. Abst.)