

Ittrium-hexacianoferrát és  
ruténium-triklorid - polipirrol nanokompozit  
felületi rétegek kialakítása és vizsgálata  
elektrokémiai piezoelektromos nanogravimetriával

Doktori értekezés tézisei

Dr. Róka András

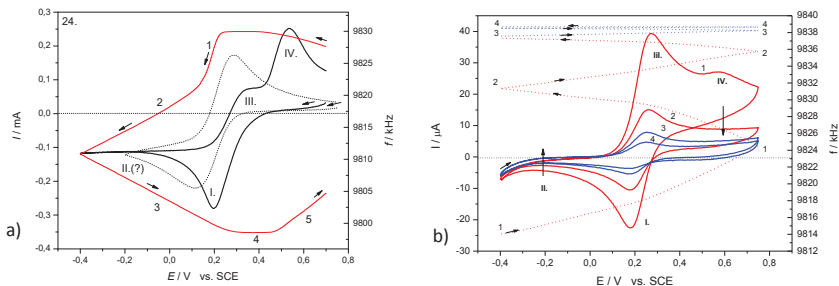
Témavezető:  
**Prof. Dr. Inzelt György**  
egyetemi tanár,  
a kémia tudomány doktora



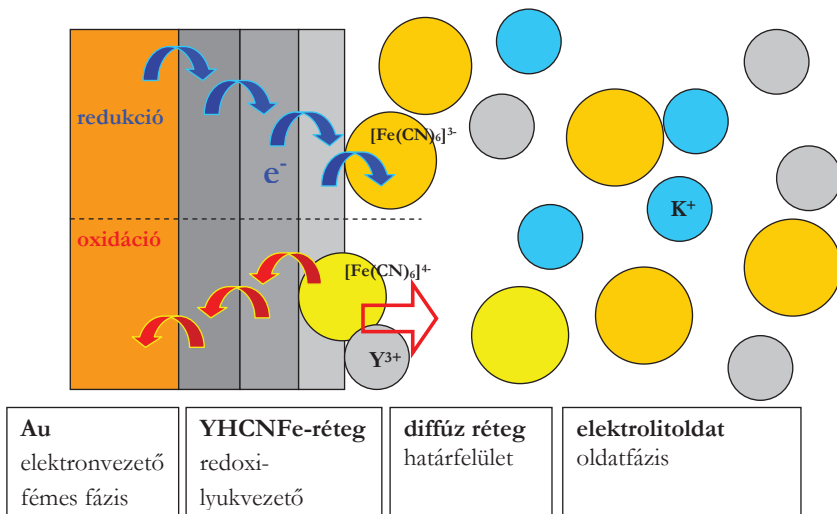
Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Kémia Doktori Iskola

Vezető: **Prof. Dr. Inzelt György** egyetemi tanár  
Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémia program  
Programvezető: **Prof. Dr. Záray Gyula** egyetemi tanár

Budapest  
2010



- a) YHCNFe-réteg leválasztását ábrázoló ciklikus voltammogram (fekete görbe) és a vele egy idejű EQCN függvény (piros görbe). Au – kalomel /  $0,0675 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$  és  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  rendszer,  $10 \text{ mV s}^{-1}$  polarizációs sebességgel.
- b) Az arany felületre leválasztott YHCNFe-réteg leoldódása  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -oldatban,  $10 \text{ mV s}^{-1}$  polarizációs sebességgel, 2-2 egymást követő ciklusban. Folytonos vonallal a ciklikus voltametriás görbék (1-2 ciklus piros, 3-4 ciklus kék), pontozott vonallal a frekvencia függvények (1-2 ciklus piros, 3-4 ciklus kék).



Az YHCNFe-réteg képződésének és oldódásának modellezése.

## Bevezetés

Doktori munkám során többféle felülethez kötődő vagy köthető elektrokémiailag aktív anyagot állítottam elő, melyek redoxi átalakulását, valamint az azt kísérő ioncserre folyamatokat különböző módszerekkel vizsgáltam. Dolgozatomban az ittrium-hexacianoferrát (YHCNFe), illetve a ruténium-triklorid ( $\text{RuCl}_3$ ) és a ruténium-triklorid - polipirrol nanokompozit  $((\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y)$  rendszerek előállítására és jellemzésére vonatkozó eredményeket foglalom össze.

## Előzmények

Az ELTE Kémiai Intézetének Elektrokémiai és Elektroanalitikai Kutatólaboratóriumában Inzelt György professzor úr vezetésével több évtizede folyik az a kutatás, amely elektrokémiailag aktív felületi rétegek kialakítására, jellemzőik megismerésére és hasznosításukra irányul. Az ilyen típusú, általában redoxi-félvezető tulajdonsággal rendelkező anyagok közül a Berlín-kékkel rokon metal-hexacianoferrátok, valamint a réteges és üreges szerkezetű nanokompozitok az elektrokémiai kísérletek intenzíven vizsgált anyagai.

A metal-hexacianoferrátokban a hexacianoferrát-anionok is ligandumokká válnak, mely következtében egy datív kötés hálózat által összetartott komplex-polimer jön létre. Ezek a többmagvú komplexek könnyen leválaszthatók, olykor spontán is leválnak az elektródfém felületére, és széles potenciáltartományban mutatnak redoxi aktivitást, elsősorban a  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -ionok átalakulásnak köszönhetően. A komplexionok nagy stabilitásából következik, hogy a központi ion töltésváltozását az elektroneutralitás biztosítása érdekében az elektrólit-oldat ionjainak, elsősorban kationjainak transzportja kíséri.

A réteges szerkezetű, lamelláris nanokompozitok a grafit kristályszerkezetéhez hasonló, rétegrácsos szervesetlen vegyületekből, és a rétegek közé ékelődő vezetőpolimer-rétegből állnak. A külön-külön is érdekes tulajdonsággal rendelkező komponensek molekuláris szintű kölcsönhatása újszerű tulajdonságok megjelenéséhez vezet. A pirrol  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ -dal végzett interkalációs polimerizációjáról nemrég számoltak be. A  $\text{RuCl}_3$  nagy elektronaffinitása miatt erélyes oxidálószer, rétegrácsos szerkezetének köszönhetően ugyanakkor interkalációra is alkalmas hordozó anyag. A két tulajdonság együttes kihasználását jelenti a pirrol  $\text{RuCl}_3$ -által indukált topotaktikus polimerizációja, ami az alkotók tulajdonságát továbbra is hordozó, redoxi-félvezető nanokompozit képződéséhez vezet.

## Célkitűzések

A korábbi erőfeszítések folytatásaként az ittrium-hexaciano-ferrát (YHCNFe) és a  $(PP)_x(RuCl_3)_y$  nanokompozit redoxi tulajdonságainak részletesebb megismerése, továbbá a nanokompozit esetében a vezetés elektrokémiai hangolása a különböző oxidációs állapotokhoz tartozó iontranszport folyamatok feltárásával.

## Alkalmazott elektrokémiai módszerek

Mindkét réteg vizsgálata esetében az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg (EQCN) technikával kombinált ciklikus voltammetriát, illetve az időfelbontásos kísérletek során a kronoamperometriás módszert alkalmaztuk.

Az YHCNFe-réteg esetében a leválasztást, és a leválasztott réteg tulajdonságait különböző koncentrációjú és különböző koncentrációarányú oldatokban platina és arany felületen vizsgáltuk. A nanokompozit mikrokristályokat, valamint a ruténium-triklorid és polipirrol komponenseket paraffin-impregnált grafit és arany felszínhez kötöttük.

Az YHCNFe-réteg megfelelő koncentrációjú elektrolit-oldatok esetén a  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$  redukciója során a felületen képződött, míg a  $(PP)_x(RuCl_3)_y$  nanokompozitot kémiai módszerrel, pirrol és  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> reakciójával állítottuk elő.

Mérőműszerünk egy Elektroflex 453 (Szeged, Hungary) gyártmányú potenciosztátból, az intézetben korábban kifejlesztett EQCN mérőfejből és egy Philips gyártmányú frekvenciaszámlálóból (Universal Frequency Counter TR 5288) állt, melyek az adatok (on line) rögzítése érdekében egy IBM típusú személyi számítógéphez csatlakoztak. Az adatok kiértékelését, és az ábrák elkészítését szintén ezen a számítógépen végeztük. Az EQCN mérőrendszer kalibrációja ezüst leválasztásával történt. A 10 MHz-es kristályok integrációs érzékenysége  $C_f = 2,05 \pm 0,2 \times 10^8 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , míg a 6 MHz-es kristályoké  $C_f = 8,5 \pm 0,2 \times 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$ .

## Kiegészítő analitikai vizsgálatok

A kémiai úton előállított YHCNFe(II)-csapadékok elemanalízisére a nagy érzékenységgű, totálreflexiós röntgen-fluoreszcencia spektroszkópiás eljárást alkalmaztuk. Az elemanalízis egy Atomika Instruments EXTRA IIA, Germany típusú TXRF spektrométerrel történt, ami Mo röntgensővel, és egy QX 2000 (Oxford Instruments, England) gyártmányú, lítiummal szennyezett szilícium-félvezető detektorral volt ellátva. A vizsgálatok során 1000 másodperces integrációs időt alkalmaztunk. A spektrumok kiértékelése a kálium 3,31 eV-os, a vas 6,40 eV-os

és az ittrium 14,93 eV-os  $K_{\alpha}$  vonalára történt. Az alkalmazott érzékenységi faktorok értéke  $\varphi(K) = 11,25$ ,  $\varphi(Fe) = 1,25$  illetve  $\varphi(Y) = 0,266$ .

A  $(PP)_x(RuCl_3)_y$  nanokompozit kristályok PP tartamának kimutatására egy Bruker IFS-55 típusú Fourier transzformációs készüléket használtunk, deuterált triglicilszulfát piroelektromos érzékelővel. A mintákat a  $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban infravörös transzmissziós spektroszkópiával vizsgáltuk.

## Eredmények

### *Az YHCNFe-réteg vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása*

1. Kimutattuk, hogy a  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$   $Y^{3+}$ -ionok jelenlétében végzett elektrokémiai redukciója során, a katódként alkalmazott aranyelemez felszínén, rosszul oldódó YHCNFe(II) réteg keletkezik, ha a reaktánsok (a  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ , és az  $Y(NO_3)_3$ ) koncentrációja elég nagy. Az oldhatósági szorzattal kifejezve:  $c(K_3[Fe^{III}(CN)_6]) \times c(Y(NO_3)_3) > 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .
2. A ciklikus voltammetriával, illetve kronoamperometriával kombinált piezo-elektromos nanogravimetriás (EQCN) vizsgálatok eredményei feltárták az elektrokémiai leválasztás gócképződésének és gócnövekedésének kinetikáját. A gócképződés sebessége kisebb, mint a gócnövekedésé. Mindkét sebesség függ a reagáló komponensek koncentrációjától és moláris arányától.
3. A TXRF analízis szerint, az 1 : 1 moláris arányú kémiai leválasztás eredményeképpen kapott YHCNFe(II) csapadékban a K, Y és Fe atomi aránya 0,46 : 1,18 : 1. Összehasonlítva ezt az értéket az EQCN kísérletekből származó látszólagos moláris tömeggel az YHCNFe(II) réteg összetételére a következő összegképlet adható:  $K_{0,46}Y_{1,18}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2 H_2O$ . A vegyület oldhatósága  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .
4. A reaktánsok nagy koncentrációja esetén az YHCNFe(III) spontán leválása is megtörténik. Az  $Y[Fe^{III}(CN)_6]$  összetételű vegyület oldhatósága  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .
5. A leválasztott YHCNFe(II) réteg nagyobb pozitív potenciálokon oxidálódik és leoldódik.
6. Az YHCNFe(II) réteg elektrokémiai leválasztásának, illetve leoldásának gyakorlati jelentősége is van. Egyszerű módszerként kínálkozik az atomreaktorokban, a maghasadást követően keletkező ittriumizotópok összegyűjtésére és regenerálására.

## *A RuCl<sub>3</sub> és a (PP)<sub>x</sub>(RuCl<sub>3</sub>)<sub>y</sub> nanokompozit vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása*

7. A szilárd halmazállapotú, oldhatatlan  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> mikrokristályok arany felszínhez történő rögzítése lehetővé teszi redoxi átalakulásuk vizes közegű vizsgálatát. A ciklikus voltammetriás és az egyidejű EQCN mérések eredményei azt bizonyították, hogy a 0,8 - -0,15 V-os potenciáltartományban az  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> redukciója több lépésben játszódik le, melyek együtt járnak a kationok beépülésével és a vízmolekulák egyidejű deszorpciójával, illetve a reoxidáció során ezen részecskék ellentétes irányú transzportjával. Az elektrokémiai átalakítás különböző összetételű komplexek képződését idézi elő. Az eredmény a kloridionok datívkötés-hálózata által összetartott, vegyes vegyértékállapotú Ru<sup>III/II</sup>-centrumokat, egyértékű fémionokat vagy/és hidrogénionokat, valamint vízmolekulákat tartalmazó interkalációs komplex, melyben az alkotók aránya a potenciáltól és az oldat összetételétől függ. A redukció során a fémionok (M<sup>+</sup>) behatolnak a rétegbe. A kis méretű, erősen hidratált ionok a hidrátburkukkal együtt épülnek be, míg a nagy méretű ionok beilleszkedése a vízmolekulák deszorpcióját okozza. A kloridionok cseréje nagy koncentrációk esetén szintén várható. A redoxi átalakulás a mikrokristályok szerkezeti átalakulásához, fázisátalakulásához vezet.
8. Az elektrokémiai nanogravimetriás mérések eredményei kimutatták, hogy a pirrol molekulák beépültek az  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> üreges-rétegrácsos kristályszerkezetébe. A Ru<sup>3+</sup>-ionok, centrumok oxidálják a pirrol molekulákat. A redoxireakció az  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> üreges szerkezetébe illeszkedő polipirrol vékonyréteg képződése mellett egyúttal az  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> szerkezeti átalakulásához vezet. A polipirrol képződését az IR spektroszkópiai vizsgálat is bizonyította.
9. A (PP)<sub>x</sub>(RuCl<sub>3</sub>)<sub>y</sub> nanokompozit elektrokémiai viselkedése a polipirrol (PP) és a Ru<sup>3+</sup>  $\rightleftharpoons$  Ru<sup>2+</sup> redoxi átalakulásának válaszát világosan mutatja. Az elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálatok eredménye az ionok és a vízmolekulák szorpciójával / deszorpciójával értelmezhető. A nanokompozit „self-doped” félvezető réteggént viselkedik, melyben a RuCl<sub>3</sub><sup>x-</sup>-centrumok töltik be az oxidált állapotú redoxi-vezetőpolimer (PP<sup>x+</sup>) ellenionjának szerepét. A PP teljesen redukált állapotában a RuCl<sub>3</sub><sup>x-</sup>-centrumok negatív töltésfeleslegének kompenzálására kationok szorpciója, illetve az oxidációs fázisban ezek deszorpciója is lejátszódik. Pozitív potenciálon a kloridionok kismértékű transzportja is kimutatható.

10. Figyelemre méltó, hogy a nanokompozit tulajdonságai elektrokémiai úton hangolhatók, ami lehetőséget kínál speciális katalizátorok és töltéstároló superkapacitások készítésére.

### **Következtetések**

Az YHCNFe-réteg képződése során a leválás átmenet a még sok „kristályhibát” tartalmazó diffúz kettősrétegből az adszorpción, gócképződésen és gócnövekedésen keresztül a rendezett kristályszerkezetbe. Azt, hogy az adszorpció mikor csap át elektrokrisztallizációvá, a koncentrációarányok és a potenciál értéke együttesen határozza meg. A  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  és a  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ionok azonban az amúgy is gyenge komplexképző itriumionokkal szemben nem egyformán jó ligandumok. A nagyobb töltésű központi iont tartalmazó komplexion nitrogénatomja rosszabb elektronpár-donor. Ezért az  $\text{Y}^{3+}$ - és az  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ionok között inkább kovalens kölcsönhatás alakul ki, ami a rosszul oldódó polinukleáris komplex képződéséhez vezet. A redukciós fázisban ezért válik le nagy sebességgel az YHCNFe(II)-réteg. Az  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ion kisebb komplexképző hajlama miatt az  $\text{Y}^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  viszont inkább ionos jellegű só, két nagyságrenddel nagyobb oldhatósággal. A reoxidáció során ezért következik be a réteg gyors leoldódása.

A  $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$  nanokompozit képződése során a pirrol polipirrol formájában épül be az  $\alpha\text{-RuCl}_3$  réteges-üreges szerkezetébe, ami egyúttal az  $\alpha\text{-RuCl}_3$  szerkezeti átalakulásához is vezet. A nanokompozitban a  $\text{RuCl}_3^{x-}$ -centrumok töltik be az oxidált állapotú redoxi-vezetőpolimer ( $\text{PP}^{x+}$ ) ellenionjának szerepét. Azokban a potenciáltartományokban, ahol mindkét komponens redukált illetve oxidált állapotba kerül, a többlettöltés kompenzálása érdekében ionok is interkalálódnak, illetve megkötődnek. A redukciós szakaszban kationok épülnek be. Az oxidációs szakaszban viszont a kationok távozása mellett anionok (kloridionok) adszorpciója is kimutatható. Mindkét effektus – gyakorlati szempontból is érdekes - töltésfelhalmozódáshoz vezet.

## Summary

In the course of my doctoral studies I have prepared and characterised different electrochemically active materials by different methods. Electrodeposition and ion exchange processes have been studied with the help of piezoelectric nanogravimetry by using electrochemical quartz crystal nanobalance (EQCN). The composition of materials were analyzed by total reflection fluorescence (TXRF) and infrared (IR) spectroscopies, respectively. In my doctoral dissertation I summarize results which refer to preparation and characterization of yttrium-hexacyanoferrate, ruthenium(III) trichloride and ruthenium(III) trichloride – polypyrrole nanocomposite systems.

### *Summary of results of study on YHCNFe-layers*

1. It has been shown that during the electroreduction of  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  in the presence of  $\text{Y}^{3+}$  sparingly soluble YHCNFe(II) layers are formed on the gold surface used as a cathode if the concentrations of the  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  and  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  is high enough, i.e.,  $c(\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]) \times c(\text{Y}(\text{NO}_3)_3) > 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .
2. The results of both cyclic voltammetric and chronoamperometric piezoelectric nanogravimetry at an EQCN reveal a nucleation and growth kinetics. The rate of formation of nuclei is smaller than that of the layer growth. Both rates depend on the concentration and the molar ratio of the reacting species.
3. According to the TXRF analysis the atomic ratios of K, Y and Fe is equal to 0.46 : 1.18 : 1. A comparison of this values with the apparent molar masses obtained by EQCN experiments the following formula can be given for the composition of YHCNFe(II) precipitate:  $\text{K}_{0.46}\text{Y}_{1.18}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ . The solubility of this compound is  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .
4. At high concentrations of the reactants a spontaneous deposition of YHCNFe(III) occurs. Its composition is  $\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , and its solubility is  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .
5. The deposited YHCNFe(II) layer is unstable at higher positive potentials due to its oxidation, and the fast dissolution of YHCNFe(III).
6. There are also practical aspects of the electrodeposition and electrodisolution of YHCNFe. It seems to be a rather straightforward way to collect and regenerate yttrium isotopes which are formed in the course of nuclear fission in nuclear power plants.



### *Summary of results of study on $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanocomposites*

7. Solid  $RuCl_3$  microcrystals can be immobilized on gold surface, and their redox transformations can be investigated in the presence of aqueous solutions. The combined voltammetric and piezoelectric nanogravimetric techniques revealed that in the potential range from 0.8 V to  $-0.15$  V several redox processes occur, which are accompanied with the incorporation of cations and the simultaneous desorption of water molecules during reduction and the opposite transport of these species during reoxidation. The electrochemical reactions involve the formation of complexes and solid-state phase transitions. The results can be elucidated by the formation of complexes or intercalation compounds which contain mixed valence  $Ru^{III/II}$  – centers,  $Cl^-$  ions, univalent metal ions ( $M^+$ ) or  $H^+$  ions and water molecules, the ratio of which depends on the potential and the solution composition. During reduction  $M^+$  ions enter the layer. The highly hydrated small ions transport their hydrate sphere, while the insertion of large size ions causes a desorption of water molecules. The exchange of chloride ions is also likely at high electrolyte concentrations. The redox transformations are accompanied with structural changes of the microcrystals.
8. The results of the electrochemical nanogravimetry indicates that pyrrole molecules can be intercalated in the lamellar structure of  $\alpha$ - $RuCl_3$ .  $Ru^{3+}$  ions oxidise pyrrole molecules which reaction results in the formation of polypyrrole monolayers within the gallery space of  $RuCl_3$ . The formation of polypyrrole has been proven by infrared spectra.
9. The electrochemical responses of  $(PP)_x(RuCl_3)_y$  nanocomposites clearly show the redox responses of both the redox reactions of PP and  $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{2+}$  transitions. The results of electrochemical nanogravimetric studies can be explained by the sorption / desorption of ionic species and water molecules. The nanocomposite behaves as a self-doped conducting polymeric system where  $RuCl_3^{x-}$  sites act as counterions, however, sorption / desorption of cations is inevitable when PP becomes fully reduced in order to compensate the negative charge of  $(RuCl_3)_y^{z-}$ . At positive potentials in a smaller extent anion transport also takes place.
10. The properties of the nanocomposites can be tuned electrochemically, which gives an opportunity to prepare catalysts and supercapacitors that can be used for special purposes.

## **Publikációs jegyzék**

### ***A tézisek alapjául szolgáló közlemények***

1. A. Róka, I. Varga, G. Inzelt:

Electrodeposition and dissolution of yttrium-hexacyanoferrate layers  
Electrochimica Acta 51, 6243-6250 (2006).

2. G. Inzelt, A. Róka:

Preparation and electrochemical nanogravimetric study on the ruthenium(III) trichloride-polypyrrole nanocomposite  
Electrochimica Acta 53, 3932-3941 (2008).

3. G. Inzelt, A. Róka:

Electrochemical nanogravimetric studies of ruthenium(III)trichloride microcrystals  
Israel Journal of Chemistry 48, 185-197 (2008).

4. G. Inzelt, A. Róka:

The Advantages of Using an Electrochemical Quartz Nanobalance to Study the Electrochemical Conversion of Solid Microparticles  
Chem. Biochem. Eng. Q. 23 (1) 31-41 (2009).

### ***A témához nem kapcsolódó dolgozatok***

5. G. Inzelt, K. Németh and A. Róka:

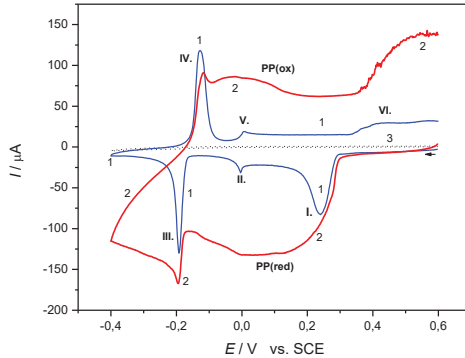
Electrochemical quartz crystal microbalance study of redox transformations of TCNQ microcrystals in concentrated LiCl solutions  
Electrochimica Acta 52, 4015-4023 (2007).

6. E. Bura-Nakic, A. Róka, I. Ciglenecki, G. Inzelt:

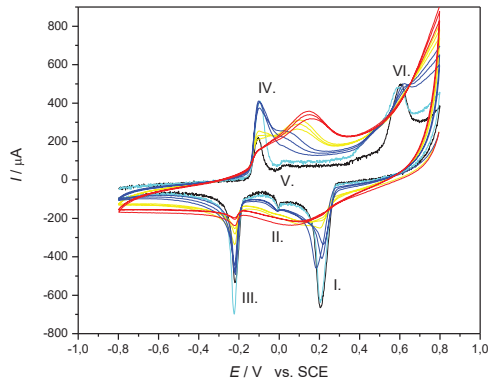
Electrochemical nanogravimetric studies of sulfur/sulfide redox processes on gold surface  
J. Solid State Electrochemistry 13, 1935-1944 (2009).

7. E. Bura-Nakic, A. Róka, I. Ciglenecki, G. Inzelt:

Electrochemical quartz crystal microbalance study of FeS particles attached to Au surface  
Electroanalysis 21 (15), 1699-1708 (2009).



$\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> (1, kék) és (PP)<sub>x</sub>(RuCl<sub>3</sub>)<sub>y</sub> nanokompozit (2, piros görbe) ciklikus voltammogramjának összehasonlítása grafiton, 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl-oldatban, kalomel elektróddal szemben, 20 mV s<sup>-1</sup> polarizációs sebességgel, az elektrolyt oldatban előzőleg felvett alapvonal (3, pontozott fekete görbe) feltüntetésével.



Grafithez kötődő  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>-rétegen képződő polipirrol-réteg voltammogramja, egymást követő 10 ciklussal. A kiindulási állapot  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>-PIGE / kalomel / 50 cm<sup>3</sup> 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl / 50 mV s<sup>-1</sup> rendszer (fekete görbe), amihez 100  $\mu$ l pirrolt kevertünk. A végállapot az  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>-réteg az azt borító polipirrol-réteggel (piros görbe). Az egymást követő ciklusokat érzékelhető színes görbék sorrendje: fekete, világoskék, kék, sárga, piros.