

GWAŁTOWNE REAKCJE REDOKSOWE - OKIĘLZNANE

TAMING THE DRAMATIC REDOX REACTIONS

Wojciech Grochala

*Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa
e-mail: w.grochala@cent.uw.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Reakcje redoksowe
2. Związki o mieszanych i pośrednich stopniach utlenienia pierwiastków i ich znaczenie
3. Jak wstrzykiwać ładunek w sposób kontrolowany?
4. Układy pokrewne
5. Perspektywy rozwoju
6. Obiecujące wyniki eksperymentalne

Piśmiennictwo cytowane



Profesor Wojciech Grochala (ur. 1972) powiązał całą swoją karierę naukową z Uniwersytetem Warszawskim (mgr 1995, dr 1998, hab. 2005, prof. nadzw. UW 2011, prof. tyt. 2014, prof. zwyczaj. UW 2016). Od 2004 r. kieruje Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych. Odbył studia podoktorskie w USA (Uniw. Cornell, pod opieką noblisty prof. Roalda Hoffmanna) oraz w Wielkiej Brytanii (Uniw. Birmingham, pod opieką prof. Petera P. Edwardsa). Odbył kilkakrotnie staże naukowe w Geophysical Lab, Carnegie Institution of Washington; profesor wizytujący na Uniwersytecie Cornella (2004). Prof. Grochala jest współautorem 180 publikacji w czasopismach indeksowanych oraz rozdziałów w książkach a także 3 międzynarodowych patentów. Wypromował dwunastu doktorów i wygłosił ponad dziewięćdziesiąt wykładów w instytucjach naukowych w kraju i na świecie; współautor ponad dwustu dziesięciu wystąpień konferencyjnych. Naukowo zajmuje się chemią materiałową, nieorganiczną, fizyczną i teoretyczną (głównie ciała stałego) a od kilku lat także organiczną. Eksploruje m.in. nowe materiały do magazynowania wodoru, nietypowe związki srebra dwuwartościowego, materiały magnetyczne oraz związki gazów szlachetnych, szczególnie najlżejszych. Od kilku lat wykłada dla humanistów w Kolegium Artes Liberales na UW, co jest dla niego źródłem szczególnej satysfakcji.



<https://orcid.org/0000-0001-7317-5547>

ABSTRACT

This popular-scientific account is focused on electron-transfer (redox) reactions, and on systems exhibiting mixed- or intermediate valence, in particular on chemically doped systems. Selected applications of such systems were presented together with the associated scientific and technological breakthroughs of the XX and XXI century. The novel theoretical concept of continuous doping (charge injection) was described based on spatial separation of oxidizers and reductor in the nanoscale. These novel systems were described in comparison with related electrochemical batteries, capacitors and n/p junctions.

Keywords: redox reactions, chemically doped systems

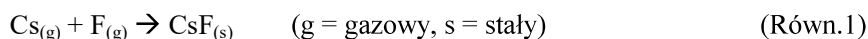
Słowa kluczowe: reakcje redoksowe, układy domieszkowane chemicznie

WPROWADZENIE

Niniejszy popularnonaukowy artykuł koncentruje się na reakcjach przeniesienia ładunku oraz na związkach chemicznych wykazujących mieszaną lub pośrednią wartościowość, w szczególności na układach domieszkowanych. Przedstawiono wybrane zastosowania tych ostatnich oraz przełomy w nauce i technologii jakie dzięki nim nastąpiły w wieku XX i XXI. Opisano także nową koncepcję domieszkowania ciągłego (wstrzykiwania ładunku) wynikającą z przestrzennej separacji utleniacza i reduktora w nanoskali, oraz powiązanie takich układów z ogniwami elektrochemicznymi, kondensatorami i złączami n/p.

1. REAKCJE REDOKSOWE

Wszystkie rodzaje reakcji spotykane w podręcznikach chemii można zaklasyfikować do dwóch głównych typów: reakcji **kwasowo-zasadowych** oraz reakcji **redoksowych**. Te ostatnie zwane są inaczej reakcjami z przeniesieniem ładunku, gdyż reagenty wymieniają między sobą elektrony [1]. Charakterystycznymi cechami reakcji redoksowych jest ich gwałtowność i kompletność. Przez **gwałtowność** rozumiemy, iż wiele reakcji redoksowych wiąże się ze znaczną emisją energii w postaci ciepła, światła czy dźwięku. Przykładem jest wybuch mieszanki wodór/tlen, czemu towarzyszą wszystkie te efekty – reakcja taka jest przeprowadzana na pierwszym roku nauki chemii w szkole podstawowej. Z kolei przez **kompletność** reakcji rozumiemy, że przy właściwym dla danej reakcji stosunku reagentów, wszystkie atomy lub cząsteczki reagentów podlegają reakcji. Np. dla reakcji metalicznego cezu i niemetalicznego fluoru, w postaci atomowej, prowadzącym do krystalicznego fluorku cezu (CsF), tzn.:



równowaga reakcji w warunkach normalnych jest niezwykle silnie przesunięta na stronę produktów. W tym konkretnym przykładzie, stała równowagi reakcji chemicznej wynosi $7,5 \times 10^{110}$ [2]. Oznacza to, że nawet gdyby cały obserwowalny wszechświat, który zawiera (jak się obecnie szacuje górną granicę) ok. 10^{82} atomów, był złożony wyłącznie z równej ilości atomów cezu i fluoru, po reakcji i tak nie pozostałby ani jeden atom cezu i fluoru – reakcja byłaby w sensie dosłownym i matematycznym kompletna. Co więcej, taki sam wynik uzyskalibyśmy dla liczby Avogadro cezowo-fluorowych wszechświatów!

Gwałtowność i kompletność są jednymi z powodów, dla których przebiegiem reakcji redoksowych dość **trudno się manipuluje**. Chemicy potrafią jednak wpływać na przebieg niektórych z reakcji redoksowych sterując ich warunkami; np. zmieniają silnie kwasowość / zasadowość środowiska, ciśnienie zewnętrzne lub temperaturę lub wykorzystują zewnętrzne źródło energii w procesach elektrolizy. Pozwoliło to np. pierwotnym hutnikom nauczyć się wytopu miedzi (łatwo) a potem żelaza (trudniej), alchemikom na otrzymywanie rtęci, a współczesnym chemikom otrzymywania tak reaktywnych pierwiastków jak właśnie przytoczone cez [3] czy fluor [4], a także chemicznego „rozpuszczania” złota [5] wbrew jego naturalnej tendencji do występowania w stanie pierwiastkowym w naturze. Jednak niemal wszystkie reakcje redoksowe posiadają tę samą cechę tzn. liczba przenoszonych między reagentami elektronów jest liczbą naturalną, zwyczajowo 1, 2 lub 3. Innymi słowy reakcje przeniesienia ładunku najczęściej **nie są cząstkowe**. Możemy w jeszcze inny sposób powiedzieć, że pierwiastki chemiczne zazwyczaj nie przyjmują cząstkowych formalnych stopni utlenienia. Stąd wynika łatwość zapisywania równań reakcji redoksowych i nauczania studentów (elektrony można zliczyć na palcach).

2. ZWIĄZKI O MIESZANYCH I POŚREDNICH STOPNIACH UTLENIEŃ I ICH ZNACZENIE

Oczywiście, od wielu reguł są wyjątki i chemicy znają szereg substancji, w których występują cząstkowe stopnie utlenienia pierwiastków chemicznych. Przykładem jest tu np. minerał magnetyt, czyli tlenek żelaza (II)/(III), Fe_3O_4 , najstarszy znany człowiekowi naturalny magnes. Jego wzór możemy jednak zapisać jako $\text{FeO} \cdot x \text{Fe}_2\text{O}_3$ co oznacza, że *de facto* występuje w nim równa ilość kationów Fe^{2+} i Fe^{3+} . Wzór Fe_3O_4 ukrywa w sobie zatem dobrze znane **całkowite** stopnie utlenienia żelaza. Takie substancje jak Fe_3O_4 chemicy nazywają związkami **o mieszanej wartościowości** [6]. Jest ich wiele, należą do nich często związki o silnym zabarwieniu, np. błękit pruski, zieleń werońska, czerń tytanowa, czy minia ołowiowa.

Sytuacja, w której stopień utlenienia **nie jest liczbą całkowitą**, czyli występuje tzw. **pośrednia wartościowość** jest dużo rzadziej spotykana [6], ale też dużo ciekawsza. Bardzo rzadko występuje ona wśród związków zachowujących prawo stosunków wielokrotnych; przykładem jest podfluorek srebra (Ag_2F). W związku tym nie sposób odróżnić atomów srebra na (0) od tych na (+1) stopniu utlenienia; faktyczny stopień utlenienia jest uśredniony (+1/2) a związek wykazuje właściwości metaliczne. Dużo częściej pośrednią wartościowość można spotkać wśród związków niestechiometrycznych. Przykładami takich substancji są niestechiometryczny tlenek tytanu(II) ($\text{TiO}_{1-\delta}$), domieszkowany wodorem trójtlenek

wolframu(VI) ($H_{\delta}WO_3$), domieszkowany jodem poliacetylen ($(C_2H_2)(I_3)_{\delta}$), domieszkowany borem tlenek lantanowo-miedziowy(II) ($La_{2-\delta}Ba_{\delta}CuO_4$), domieszkowany wapniem tlenek lantanowo-manganowy(III) ($La_{1-\delta}Ca_{\delta}MnO_3$), domieszkowany litem dwutlenek kobaltu(IV) ($Li_{\delta}CoO_2$), domieszkowany itrem fluorek wapnia(II) ($Ca_{1-\delta}Y_{\delta}F_{2+\delta}$), czy niestechiometryczny dekawoderek lantanu(III) ($LaH_{10+\delta}$). Nawet domieszkowany krzem, np. SiP_{δ} , oraz domieszkowany diament, np. CB_{δ} , można formalnie uważać za rodzaj substancji, w której stopień utlenienia krzemu/węgla jest cząstkowy. Wszystkie one mają wspólną cechę – δ jest liczbą niecałkowitą, $0 < \delta < 1$, która na dodatek może się zmieniać. Związki takie nazywamy najczęściej niestechiometrycznymi lub domieszkowanymi; ich istnienie przeczy tzw. **prawu stosunków wielokrotnych** oraz **prawu stałości składu** – a są to jedne z najstarszych praw chemii wyprowadzone na przełomie XVIII i XIX w. (Proust, Dalton i in.). Traktowanie tych układów jako wyjątków od reguły nie zmienia jednak faktu, że to **jedne z najważniejszych związków chemicznych** zsyntezowanych w XX i XXI w. Stwierdzeniu temu trudno zaprzeczyć, gdyż:

- (1) SiP_{δ} i SiB_{δ} oraz ich analogi, tzn. n- i p-domieszkowany krzem, dzięki fabrykowaniu złączy n/p i powstaniu tranzystora [7], spowodowały rewolucję cywilizacyjną, która trwa do dzisiaj – żyjemy wszak w erze komputerów krzemowych i fotowoltaiki;
- (2) $(C_2H_2)(I_3)_{\delta}$ [8] należy do grupy tzw. organicznych polimerów przewodzących, które przyniosły całe mnóstwo zastosowań w technologiach optoelektronicznych i in.;
- (3) $La_{2-\delta}Ba_{\delta}CuO_4$ [9] był pierwszym z tzw. nadprzewodników miedziowych, które do dziś stanowią jedyną rodzinę substancji chemicznych, które nadprzewodzą w temperaturze powyżej temperatury wrzenia ciekłego azotu w warunkach normalnego ciśnienia;
- (4) $La_{1-\delta}Ca_{\delta}MnO_3$ [10] stanowi przykład materiału wykazującego tzw. gigantyczną magnetooporność; synteza takich materiałów zmieniła całkowicie wcześniejsze podejście naukowców do tego ważnego technologicznie zagadnienia;
- (5) domieszkowany diament, CB_{δ} [11], stanowi absolutnie unikatowy materiał elektrodowy łączący niespotykaną odporność chemiczną z olbrzymią tolerancją na wysokie anodowe i katodowe potencjały; umożliwia on prowadzenie rozmaitych procesów elektrochemicznych, które są po prostu niemożliwe do przeprowadzenia z użyciem innych elektrod;
- (6) $LaH_{10+\delta}$ [12] stanowi, pod ekstremalnie wysokim ciśnieniem, jedyny znany nadprzewodnik mogący pracować w temperaturze powyżej $0^{\circ}C$; jego odkrycie stanowiło znaczną sensację w świecie naukowym pierwszej ćwierci XXI w.;

- (7) $H_{\delta}WO_3$ stanowi jeden z tzw. brązów wolframowych; badania podobnych substancji zaangażowały całe rzesze poważnych naukowców przez kilka dekad XX w.;
- (8) Li_8CoO_2 [13] posiada wyjątkową zdolność do gromadzenia litu w szerokim zakresie stężeń i przewodzenia jonów litu przez zdefektowaną sieć krystaliczną;
- (9) $Ca_{1-\delta}Y_{\delta}F_{2+\delta}$ [14] jest świetnym przewodnikiem jonowym jonów fluorkowych a jego niestechiometryczność jest kluczowa dla jego właściwości; takie stałe przewodniki jonów znajdują zastosowanie jako membrany w ogniwach paliwowych, czy do otrzymywania ultra-czystych metali;
- (10) $TiO_{1-\delta}$ jest materiałem prawdziwie fascynującym; nawet dla $\delta=0$ jego wzór należałoby zapisywać jako $Ti_{1-x}O_{1-x}$ gdzie $x \approx 0,15$ co odpowiada wakancjom (defektom) sieci krystalicznej, przez co gęstość krystalitów znacząco odbiega od wartości oczekiwanej dla próbki pozbawionej defektów; co więcej, ten niestechiometryczny układ może zmieniać swój skład w imponująco szerokim zakresie, w którym $\delta \approx \pm 0,3$.

Warto zauważyć, że wyżej wymienione substancje charakteryzują się najczęściej bardzo **silną zależnością** ważnych parametrów fizykochemicznych (np. elektryczne przewodnictwo właściwe) od wartości stopnia domieszkowania δ ; to właśnie czyni je tak ważnymi w sensie zastosowań. Nic dziwnego, że za pionierskie prace nad takimi i podobnymi materiałami, urządzeniami na ich bazie oraz procesami przeniesienia elektronu przyznano kilka Nagród Nobla (Tabela 1).

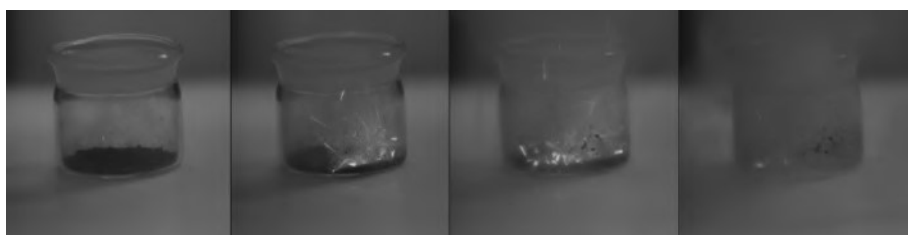
Tabela 1. Lista Nagród Nobla z dziedzin fizyki i chemii za badania nad materiałami domieszkowanymi, urządzeniami na ich bazie, oraz procesami przeniesienia elektronu w reakcjach redokсовых
 Table 1. List of Nobel Prizes in Physics and Chemistry for research on doped materials, devices based on them, and electron transfer processes in redox reactions

Rok	Laureat/Laureaci	Dyscyplina	Za co przyznana?
1956	J. Bardeen, W. H. Brattain, W. Shockley	fizyka	za badania nad półprzewodnikami i wynalezienie tranzystora
1987	J. G. Bednorz, K. A. Müller	fizyka	za postęp w odkryciu nadprzewodnictwa materiałów ceramicznych
2007	A. Fert, P. Grünberg	fizyka	za odkrycie gigantycznego magnetooporu
2009	W. S. Boyle, G. E. Smith	fizyka	za opracowanie półprzewodnikowego obwodu obrazującego – sensora CCD
2014	I. Akasaki, H. Amano, S. Nakamura	fizyka	za wynalezienie efektywnej niebieskiej diody elektroluminescencyjnej
1983	H. Taube	chemia	za prace nad mechanizmem reakcji związanych z przeniesieniem elektronu
1992	R. Marcus	chemia	za wkład do teorii reakcji przeniesienia elektronu w układach chemicznych
2000	A. Heeger, A. MacDiarmid, H. Shirakawa	chemia	za odkrycie i badania nad polimerami przewodzącymi prąd elektryczny
2019	J. B. Goodenough, M. S. Whittingham, A. Yoshino	chemia	za rozwój akumulatorów litowo-jonowych

3. JAK WSTRZYKIWAĆ ŁADUNEK W SPOSÓB KONTROLOWANY?

Mimo ich fascynujących właściwości, związki domieszkowane, jak wspomniano, stanowią mniejszość wśród wielu milionów znanych (najczęściej stechiometrycznych i będących izolatorami elektryczności) substancji chemicznych. Dotychczas nie znana była żadna ogólna i prosta metoda, dzięki której można by otrzymywać układy domieszkowane.

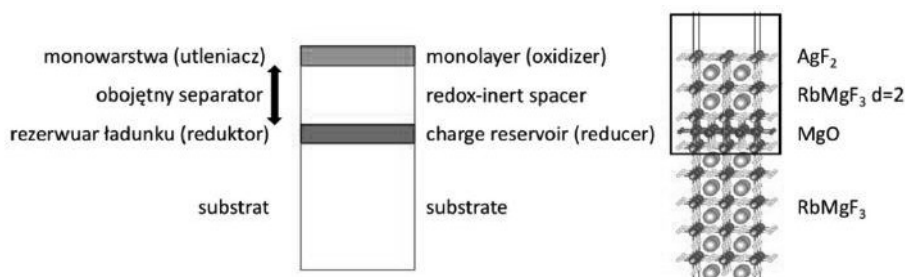
W opublikowanej niedawno pracy [15], dwóch polskich chemików z Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego, dr Adam Grzelak oraz niżej podpisany, wraz z włoskim fizykiem argentyńskiego pochodzenia z Uniwersytetu La Sapienza w Rzymie oraz CNR, dr José Lorenzana, wykazali na gruncie obliczeń teoretycznych, w jaki sposób można skutecznie przeprowadzać **kontrolowane domieszkowanie** związków chemicznych i to **przy zachowaniu stechiometryczności** chemicznej układu. Do zademonstrowania tzw. *proof of concept* (ang. dowód koncepcji) badacze wybrali dwufluorek srebra (AgF_2), który jest niezwykle reaktywnym chemicznie utleniaczem i środkiem fluorującym, używanym m.in. w projekcie Manhattan do wytwarzania lotnego sześćfluorku uranu (UF_6). Ten ważny związek srebra zawiera nietypowe srebro dwuwartościowe [16] i jest ważnym analogiem [16,17,18] niedomieszkowanych warstwowych tlenków miedzi takich jak La_2CuO_4 [9]. Wszelkie wcześniejsze i trwające dwie dekady próby chemicznego domieszkowania tego związku spełzły na niczym [19]. W większości przypadków reakcja nie zachodziła w ogóle lub zachodziła bardzo gwałtownie (Rys. 1) prowadząc do fluorku srebra(I) (AgF), przy czym następowała separacja faz (AgF_2 i AgF); nie tworzył się nowy związek o mieszanej ani tym bardziej (pożądanym) związku o pośredniej wartościowości.



Rysunek 1. Przykład gwałtownej reakcji chemicznej z udziałem silnego utleniacza AgF_2 (na dnie naczynia) oraz z pozoru inertnego chemicznie czterochlorku krzemu (SiCl_4) wkraplanego kropla po kropli; od lewej do prawej progres reakcji. Rysunek przedrukowany z [19] za zgodą autorów

Figure 1. An example of a violent redox reaction involving strong oxidizer AgF_2 (at the bottom of the vessel) and a seemingly inert SiCl_4 introduced drop by drop from the top; progres of reaction from the left to the right. Figure reproduced from [19] with permission from the authors

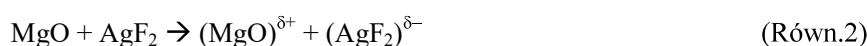
W jaki sposób badacze rozwiązali problem? Otóż zaproponowali oni by wykorzystać nanotechnologię a w szczególności epitaksjalne narastanie monowarstw. Badacze zasugerowali by warstwę utleniacza, AgF_2 , umieścić **w niewielkim (rzędu pojedynczych angstromów) oddaleniu** od warstwy reduktora a obie warstwy przedzielić **separator** obojętnym z punktu widzenia reakcji redoksowych (Rys.2). Całość osadzona jest na także inertnym podłożu zaś układ może być dodatkowo zmodyfikowany poprzez osadzenie na warstwie utleniacza dodatkowej warstwy zabezpieczającej. Jako separatora i równocześnie podłoża badacze użyli fluorku rubidowo-magnezowego (RbMgF_3), który w świetle ich wcześniejszych badań wydawał się najlepiej spełniać warunek epitaksji, tj. zapewniał najmniejsze naprężenia mechaniczne między substancją osadzaną a podłożem [20]. Równocześnie, RbMgF_3 jest bardzo niepodatny tak na utlenienie jak i na redukcję. Stanowi zatem idealny tj. obojętny w sensie redoksowym separator. Jako reduktor badacze zastosowali początkowo tlenek magnezu (MgO). Mogłoby się wydawać, że nie jest to silny reduktor, jednak z wcześniejszych badań zespołu prof. Grochali [21,22] wynikało, że AgF_2 z łatwością utlenia tlenki (do nadtlenków lub nawet gazowego tlenu) więc wybór taki wydawał się zasadny. Dodatkowo stała sieciowa krystalicznego MgO także spełnia warunek epitaksji. Sedno pomysłu stanowi **separacja przestrzenna reagentów**, która może być **kontrolowana** poprzez powiększanie odstępów między warstwami utleniacza i reduktora w skali nano z użyciem konkretnej liczby monowarstw separatora.



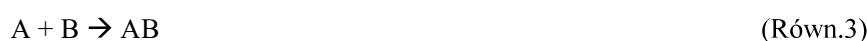
Rysunek 2. Lewa strona: ogólna konstrukcja układu do kontrolowanego wstrzykiwania ładunku do warstwy utleniacza (AgF_2 , kolor niebieski) z warstwy rezerwuaru ładunku (MgO , kolor czerwony), poprzez obojętny separator o kontrolowanej grubości; całość osadzona jest na inertnym podłożu. Prawa strona: zoptymalizowana struktura krystaliczna w przypadku użycia RbMgF_3 jako separatora i podłoża. Rysunek przedrukowany z [15] za zgodą autorów

Figure 2. Left: general scheme of the setup for controlled charge injection to the layer of oxidizer (AgF_2 , blue) from the reservoir layer (MgO , red), via an inert separator of controlled thickness. Everything is placed on an inert substrate. Right: the optimized crystal structure for RbMgF_3 used simultaneously as a separator and a substrate. Figure reproduced from [15] with permission from the authors

Kwantowomechaniczne modelowanie opisanego wyżej układu pozwoliło pokazać, że istotnie zachowuje się on w zgodzie z intuicyjnymi oczekiwaniami badaczy. Tzn., gdy odległość między reagentami maleje, rośnie stopień przeniesienia ładunku między nimi. Co prawda różnica potencjałów chemicznych obu warstw jest w każdym przypadku taka sama, lecz sam fakt przeniesienia (rozseparowania) ładunku odbywa się wbrew sile kulombowskiej, co prowadzi do cząstkowego (a nie całkowitego) transferu ładunku. Ponadto, zarówno utleniacz jak i reduktor nie występują w formie izolowanych cząsteczek, lecz warstw tj. ciał stałych o zredukowanej wymiarowości, co dodatkowo wspomaga transfer **niecałkowitej liczby elektronów** na jednostkę stechiometryczną. Tym samym, mamy do czynienia z nietypową reakcją chemiczną, którą można opisać równaniem:



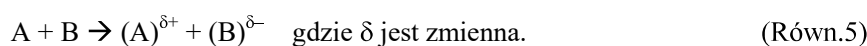
gdzie δ przyjmuje wartość między 0,306 e (przy stykaniu się reagentów tzn. bez separatora) a 0,095 e (przy oddzieleniu ich pięcioma monowarstwami separatora) [15]. Jak pokazuje prosty model, stopniem przeniesienia ładunku można dodatkowo sterować wprowadzając np. drugą warstwę reduktora (stykającą się z pierwszą lub nie), zmieniając separator na inny, o innej stałej dielektrycznej, lub zmieniając reduktor na słabszy lub silniejszy. W ten sposób w teorii można uzyskać warstwę $(\text{AgF}_2)^{\delta-}$ o pożądanym stopniu domieszkowania δ zmiennym w zakresie właściwie od 0 do 1. To proste podejście może być łatwo uogólnione na wiele innych stechiometrii co stanowi jego siłę, zaś warunek epitaksji jest oczywiście pewnym ograniczeniem, lecz w praktyce i on może zostać nagięty. Tak więc do zbioru klasycznych reakcji chemicznych typu:



oraz

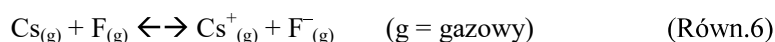


możemy teraz dodać także:



4. UKŁADY POKREWNE

Sterowanie cząstkowym przeniesieniem ładunku w reakcjach redoksowych za pomocą przestrzennej separacji reagentów jest podejściem nowym, lecz można wskazać pewne jego analogi. Po pierwsze, od dawna wiadomo, iż reakcje typu (Równ.4), np.:

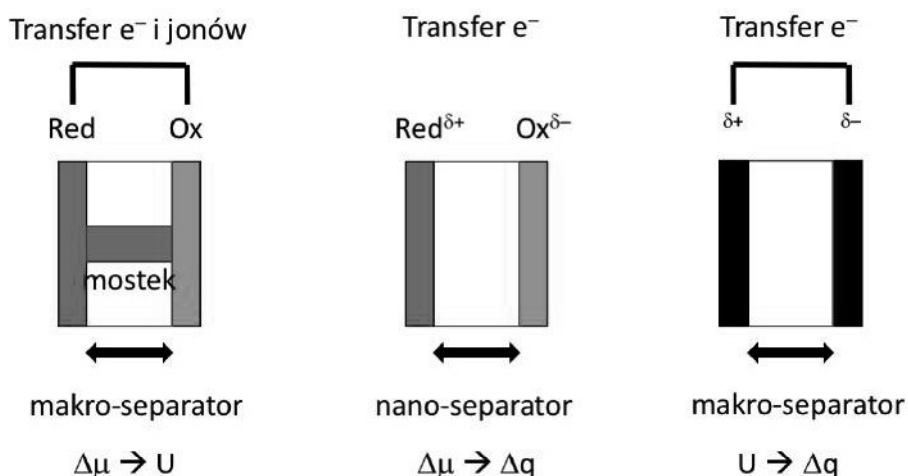


wykazują silną zależność przebiegu od odległości między oddziałującymi atomami. Dla znacznej odległości między atomami Cs i F (rzędu 30 Å i więcej) mogą one przemieścić się obok siebie nie zmieniając praktycznie trajektorii. Dzieje się tak gdyż dla dużych odległości międzyjądrowych to nie jony a obojętne atomy stanowią stan podstawowy układu (energia jonizacji atomu cezu, jakkolwiek mała, 375,7 kJ mol⁻¹, jest i tak większa niż energia powinowactwa elektronowego atomu fluoru, 328,0 kJ mol⁻¹). Jednak, jeśli odległość między atomami spadnie poniżej pewnej wartości krytycznej, następuje dramatyczny efekt przeskoku elektronu, tzw. *harpooning effect* (ang. efekt harpunowy) co prowadzi do powstania jonów Cs⁺ i F⁻ oraz następczej zmiany ich trajektorii, a finalnie do powstania związanej cząsteczki CsF. Na tym jednak analogia z układem opisanym w [15] się kończy, gdyż przeskoczenie elektronu w reakcjach harpunowych albo jest całkowite, albo go nie ma.

Drugi układ wykazujący pewne analogie z tym opisanym w [15] stanowią tzw. organiczne sole, zawierające podjednostki donorowe i akceptorowe, czasami w formie alternujących a czasami odseparowanych stosów (ang. *alternating/segregated stacks*). Niektóre z tych soli np. addukt chloranilu (akceptor elektronu) i tetratiafulwalenu (donor elektronu) wykazują indukowane zmianą temperatury lub ciśnienia przejście fazowe nazywane przejściem Neutral to Ionic Transition (NIT) (ang. od obojętnego do jonowego) [23,24]. Podobieństwo polega na tym, że zarówno w formie obojętnej jak i jonowej transfer ładunku między donorem a akceptorem jest cząstkowy i można nim sterować np. za pomocą ciśnienia (które wpływa na odległość między jednostkami budulcowymi). I te związki jednak nie są w pełni analogiczne z warstwowymi układami opisanymi w [15], gdyż między donorem i akceptorem elektronu nie występuje separator o kontrolowanej grubości, zaś przejście NIT układy te zawdzięczają głównie kooperatywnym efektom wielodziałowym związanym z obecnością dużej liczby cząsteczek donora i akceptora w bezpośredniej bliskości.

Warstwowe układy opisane w pracy [15] można przyrównać także do hybrydy ogniwa elektrochemicznego (baterii) i kondensatora (Rys. 3). Z jednej strony

występują tu podjednostki reagentów o znacznej różnicy potencjału chemicznego, podobnie jak w ogniwie elektrochemicznym. Z drugiej strony, nie ma mostka elektrochemicznego a ładunek może przepływać tylko w jedną stronę, bez kompensacji ładunku (neutralizacji reagentów) – ta ostatnia możliwa jest w ogniwie dzięki przepływowi jonów a przestrzenie anodowa i katodowa nie ładują się elektrycznie. W konsekwencji, obie warstwy ładują się podobnie do okładek kondensatora. Jednak w kondensatorze to zewnętrzne napięcie pozwala na separację ładunków i nie muszą tu być obecne utleniacz i reduktor, czyli związki o znacznej różnicy potencjału chemicznego. Przepływ ładunku w układzie do jego iniekcji nie jest całkowity (reakcja redoksowa nie jest kompletna) gdyż odseparowanie całkowitego ładunku nie jest opłacalne energetycznie.



Rysunek 3. Lewa strona: ogniwo elektrochemiczne, środek: układ do kontrolowanego wstrzykiwania ładunku, prawa strona: kondensator. Porównano zasadnicze podobieństwa i różnice. Strzałka \rightarrow oznacza związek między przyczyną i skutkiem. μ – potencjał chemiczny, U – napięcie elektryczne, q – ładunek. Szare pole – mostek elektrolityczny

Figure 3. Left: electrochemical cell, middle: set for controlled charge injection, right: capacitor. Major similarities and differences have been emphasised. Arrow \rightarrow denotes relationship between the cause and the effect. μ – chemical potential, U – electric voltage, q – charge. Gray field stands for salt bridge

Układ opisany w pracy [15] można także przyrównać do klasycznego złącza n/p stanowiącego podstawę konstrukcji diod i ogniw słonecznych. Jednak i tu zaznaczają się wyraźnie różnice. Złącze n/p zawiera co prawda dwie warstwy o różnym potencjale chemicznym, pomiędzy którymi spontanicznie przepływa pewien ładunek. Jednak jest ono zbudowane z elementów wstępnie już

zdomieszkowanych i o stosunkowo dobrym przewodnictwie elektrycznym, a ponadto między obiema warstwami nie ma separatora.

5. PERSPEKTYWY ROZWOJU

Jak się wydaje, propozycja kontroli reakcji redoksowych opisana w [15] jest unikatowa. Może ona pozwolić na wyeliminowanie konieczności użycia silnego pola elektrycznego do tzw. wstrzykiwania ładunku w nanostrukturach tworzących tranzystor polowy typu FET (ang. *Field Effect Transistor*) [25,26,27] czy do wyeliminowania użycia elektrod w procesach elektrochemicznego domieszkowania cienkich warstw [28,29], a także konieczności zastosowania cieczy jonowych w tym samym celu [30]. Czas pokaże, czy układy opisane w [15] uda się istotnie sfabrykować. Potencjalne korzyści z nano-urządzeń tego typu są olbrzymie. Jeden z ważnych przykładów zastosowań to metalizacja wcześniej nie metalizowanych związków chemicznych o znacznej wartości przerwy wzbronionej, np. rzeczony MgO czy wodorku litu (LiH, także dyskutowanego w pracy [15]), innych wodorków, diamentu, chlorku sodu (NaCl), itp. Badania takie doprowadzić mogą do zaobserwowania nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej w nieobecności znacznego ciśnienia zewnętrznego (a zatem inaczej niż dla $\text{LaH}_{10+\delta}$ mogącego funkcjonować wyłącznie w całkiem niepraktycznych warunkach ciśnienia zewnętrznego przekraczającego 1 mln atm [12]). Wszystkie następstwa technologiczne i cywilizacyjne takiego odkrycia są trudne do opisania. Inne możliwe zastosowania obejmują pozyskiwanie energii słonecznej, emisję światła oraz katalizę heterogeniczną. Ciekawym tematem badań byłyby także zjawiska tunelowania ładunku (oraz nadprądu) przez inertny separator.

Należy w tym miejscu nadmienić, że proponowane w [15] struktury epitaksjalne mogłyby być otrzymywane za pomocą identycznych metod jak te powszechnie stosowane dziś do produkcji złączy n/p czyli np. chemicznego osadzania z fazy gazowej (metoda CVD, ang. *chemical vapour deposition*) a nawet w pewnych przypadkach metodami elektrochemicznymi (w taki sposób produkowane są tzw. stopy podpowierzchniowe, ang. *sub-surface alloys* [31]). Dalsza miniaturyzacja do skali nanometrów złączy stanowiących sedno współczesnych procesorów jest przecież i tak oczekiwana.

6. OBIECUJĄCE WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Tymczasem, badacze natknęli się na publikację eksperymentalną [32] w której pokazano, że układ dużo łatwiejszy do domieszkowania niż AgF_2 , grafen, może być domieszkowany **dziurowo** poprzez **zmianę stężenia cząsteczkowego tlenu** (O_2)

w warstwie oddalonej od grafenu i przylegającej do elektrody irydowej (Ir). W przypadku [32] separator stanowi krzemionka (SiO_2). Efekt zwiększenia stężenia tlenu odpowiadałby w modelu [15] zwiększeniu warstw liczby MgO (w [15] domieszkowanie jest co prawda **elektronowe**, lecz istota zagadnienia pozostaje oczywiście taka sama). Ponadto, eksperymetatorzy [32] zaobserwowali małe zmiany w powierzchniowej gęstości ładunku w grafenie (rzędu $1,6 \times 10^{12}$ dziur cm^{-2} , co odpowiada zmianie poziomu domieszkowania o ok. $\delta=0,0004$ e na jeden atom węgla) w przypadku **podwojenia grubości** separatora krzemionkowego z ok. 8,6 do ok. 16,6 Å przy stałym stężeniu tlenu. Choć są to efekty dużo mniejsze niż te przewidziane w pracy [15], a układ badany w [32] wyposażony jest dodatkowo w metaliczny iryd, co dodatkowo go komplikuje, można spodziewać się, że silne efekty przewidziane w [15] dla prostszego układu uda się w przyszłości wykazać eksperymentalnie. Praca [32] dostarcza jednak dowodu na to, że warunek epitaksji nie musi być spełniony, co pozwala uogólnić rozważania z pracy [15] na jeszcze większą niż pierwotnie przypuszczano liczbę układów.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Niemal zapomniana teoria Usanovicha pięknie uogólnia reakcje kwasowo-zasadowe i reakcje redoksove: M. I. Usanovich, Gen. Chem. (Zh. Obshch. Khim.), 1939, **9**, 182.
- [2] Obliczono na bazie danych termodynamicznych zawartych w bazie danych Chemistry WebBook na www.nist.gov.
- [3] Metaliczny cesz po raz pierwszy otrzymał w 1882 roku szwedzki chemik Carl Theodor Setterberg poprzez elektrolizę suchego, stopionego cyjanku ceszu (CsCN).
- [4] Pierwiastkowy fluor został otrzymany w 1886 roku przez Henriego Moissana przez elektrolizę fluorowodoru zawierającego dodatek wodorofluorek potasu (KHF_2).
- [5] Złoto jest roztwarzane w zasadowych roztworach cyjanków (w obecności utleniaczy, np. tlenu) tworząc kompleksy cyjanozłocianowe ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$).
- [6] Układy takie podlegały różnym klasyfikacjom, z których klasyfikacja Robina i Daya jest najszerzej uznaną: M. B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1967, **10**, 247.
- [7] Pierwszy działający tranzystor ostrzowy został skonstruowany 16 grudnia 1947 r. w laboratoriach Bella przez Johna Bardeena oraz Waltera Housera Brattaina.
- [8] A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Synth. Met. 1988, **1**, 101.
- [9] J.G. Bednorz, K.A. Müller, 1986, **64**, 189.
- [10] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B, 1989, **39**, 4828; M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, 2472.
- [11] W.B. Wilson, Phys. Rev. 1962, **127**, 1549.
- [12] A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F.F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Eremets, Nature, 2019, **569**, 528; M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, Phys. Rev. Lett., 2019, **122**, 2.
- [13] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David, S. Hull, Mater. Res. Bull., 1992, 27, 327.
- [14] V.F. Pisarenko, V.V. Popov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 1967, **31**, 2052.

- [15] A. Grzelak, J. Lorenzana, W. Grochala, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2021, **60**, TBA. doi.org/10.1002/anie.202103886
- [16] W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 2742.
- [17] D. Kurzydłowski, W. Grochala, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2017, **56**, 10114.
- [18] J. Gawraczyński, D. Kurzydłowski, R. Ewings, S. Bandaru, W. Gadomski, Z. Mazej, G. Ruani, I. Bergenti, T. Jaroń, A. Ozarowski, S. Hill, P.J. Leszczyński, K. Tokár, M. Derzsi, P. Barone, K. Wohlfeld, J. Lorenzana, W. Grochala, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2019, **116**, 1495.
- [19] P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2608.
- [20] A. Grzelak, H. Su, X. Yang, D. Kurzydłowski, J. Lorenzana, W. Grochala, *Phys. Rev. Mater.*, 2020, **4**, 084405.
- [21] W. Grochala, *J. Fluor. Chem.*, 2008, **129**, 82.
- [22] P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2608.
- [23] J.B. Torrance, J.E. Vazquez, J.J. Mayerle, V.Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **46**, 253.
- [24] L.Z. Stolarczyk, L. Piela, *Chem. Phys.*, 1984, **85**, 451.
- [25] A. Gozar, G. Logvenov, L.F. Kourkoutis, A.T. Bollinger, L.A. Giannuzzi, D.A. Muller, I. Bozovic, *Nature*, 2008, **455**, 782.
- [26] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, J.-F. Jia, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 285.
- [27] A.T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, I. Bozovic, *Nature*, 2011, **472**, 458.
- [28] J.C. Scott, *J. Vac. Sci. Techn., A*, 2003, **21**, 521.
- [29] J. Walter, H.L. Wang, B. Luo, C.D. Frisbie, C. Leighton, *ACS Nano*, 2016, **10**, 7799.
- [30] C. Leighton, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 13.
- [31] J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 810.
- [32] R. Larciprete, P. Lacovig, F. Orlando, M. Dalmiglio, L. Omiciuolo, A. Baraldi, S. Lizzit, *Nanoscale*, 2015, **7**, 12650.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 kwietnia 2021 r.