

Szakdolgozat

**Vezető polimerek vizsgálata elektrokémiai
kvarckristály-nanomérleggel
A poli-(6-aminoindol) szintézise és jellemzése**

Szabó Franciska Anna
Kémia Bsc., Vegyész szakirány



Témavezető:

Dr. Inzelt György
egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Fizikai Kémiai Tanszék

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium

Budapest, 2013

Tartalomjegyzék:

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg.....	4
2.2. Ciklikus voltammetria.....	6
2.3. Kronoamperometria.....	8
2.4. Vezető polimerek.....	8
3. Kísérletek bemutatása.....	13
3.1. Vizsgált polimer leírása.....	13
3.2. Felhasznált anyagok és műszerek.....	13
4. Eredmények értelmezése.....	15
4.1 Tiszta Au elektród vizsgálata 0,5 M-os kénsavban.....	15
4.2. A polimer leválasztása aranyelektrodra.....	17
4.2.1. Ciklikus voltametrián.....	18
4.2.2. Potenciosztatikusan.....	19
4.2.3. Számítások.....	20
4.3. A film viselkedése különböző oldatokban.....	21
4.3.1. 1 M-os kénsav-oldatban.....	21
4.3.2. Kálium-dihidrogén-foszfát oldatban.....	23
4.4. Au-elektrod vizsgálata a film eltávolítása után.....	25
5. Összefoglalás.....	27
6. Hivatkozások.....	30

1. Bevezetés

A XX. század történelmi eseményeinek ellenére a tudomány mérete exponenciálisan nőtt és nő a mai napig. Az elektrokémiában mérföldköveknek tekintünk olyan tudósok tevékenységét, mint Cottrell, Born, Debye, Hückel, Erdey-Grúz, és Nernst, akik a mai napig érvényben lévő elméleti alapokat fektettek le. A technikai fejlődés sokat segített a kutatások során, ugyanis aki ma kutatásra adja a fejét, el se tudja képzelni mennyi munkát fordítottak 20-30 évvel ezelőtt elődei egy mérési sorozat kiértékelésére.

Az elektrokémia eszköztárának fejlődésének egyik remeke az *elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg*. Ez a készülék képes nanogramnyi tömegváltozások érzékelésére elektrolízis közben. Hatékonyságát tekintve messze meghaladja elődeit a gyógyszerészek által használt mérleget és az analitikai mérleget. Pontossága nagyságrendekkel jobb az előbb említett műszerekénél. Az elektródként való alkalmazása segít felületi történések, szerkezeti változások tanulmányozásában.

Új anyagok elektrokémiai előállítására vezetett el minket a *vezető polimerek* feltalálásához, ami az egyik fontos eredménye az elmúlt pár évtizednek. Sikerének alapja, hogy egyszerűen, gyorsan és olcsó anyagokból előállíthatók. Ezen anyagok alkalmazása sokrétű, ami a tulajdonságaikból adódik. Képesek elnyelni az elektromágneses sugárzást, még a mikrohullámú sugárzást is, ezért ha fémtárgyak ilyen bevonattal rendelkeznek, akkor radarral való felismerésük szinte lehetetlenné válik.

Egzotikus terület és némileg nem is túlzottan elektrokémia a mesterséges izmok előállítására. A redoxiátalakulások nagy térfogatváltozással járhatnak, ami azt jelenti, hogy az elektromos munka átalakul mechanikai munkává.

Napjaink fő törekvése, hogy az elektroanalitikai eszközök minél kisebbek és hatékonyabbak legyenek, ebben is sokat segítenek elektrooptikai, töltéstároló és változtatható ellenállású tulajdonságaikkal a vezető polimerek.

Dolgozatom célja bemutatni egy, eddig még nem vizsgált polimer a poli-(6-aminoindol) leválasztási tulajdonságait és viselkedését.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg

Az elektrokémiai technika fejlődése során törekedtek arra, hogy minél precízebb műszereket fejlesszenek ki elektródok felületének és a rajta végbemenő reakciók vizsgálatára. Így jutottak el az elektrokémiai kvarckristály-nanomérlegig is (angol rövidítése: EQCN) [1]. Aki járatos a műszereket területén otthon könnyű szerrel összeállíthatja ezt a berendezést egy frekvenciaszámláló, egy oszcillátor, lehetőleg rádiófrekvenciás, és végül egy kvarckristály segítségével.

A műszer központi része a Curie testvérek által felfedezett piezoelektromos kvarckristály lapka, melynek a két oldalára vékony fémfilm lett felpárologatva. A piezoelektromosság azt jelenti, hogy ha potenciált kapcsolunk rá, tehát elektromos térben van, akkor deformáció



1.ábra Kristálylap és az elektródok

tapasztható. A jelenség fordítva is igaznak bizonyult, a kristályt deformálva két vége között feszültséget mérhetünk. Ha nemes fémmel (pl. Au, Ag) vonjuk be a kvarckristályt, akkor akár egy háromcellás elektrokémiai cella munkaelektrodjaként is alkalmazható. Általában a ciklikus voltametriás méréseknél jelent ez előnyt, mert a tömegváltozás sok más adattal együtt detektálható, így adva információt a lejátszódó reakciókról. Faraday-törvényének segítségével kapcsolatot tudunk teremteni a töltés és a moláris tömeg között:

$$\frac{M}{z} = \frac{\Delta m \cdot F}{Q} \quad (1)$$

ahol:

- M a moláris tömeg

- z a töltésszám
- Δm a tömegváltozás
- F a Faraday-állandó 96485,3 C / mol
- Q a töltés.

A lapkának két kedvező tulajdonságának kell megmutatkoznia. Az egyik, hogy nagy tömegérzékenységű, és hogy hőmérsékleti együtthatója a mérések hőmérsékletén (ami általában a labor hőmérséklete) kicsi legyen. Ezeknek a tulajdonságoknak az úgynevezett AT-vágású kvarclapka felel meg, ami azt jelenti, hogy a kvarckristályt úgy szeletelték, hogy a vágás 35° -os szöget zár be a kristallográfiai x tengellyel.

A kristályon található fémbevonat befolyásolja a kapacitást, ugyanis ezek úgy vannak kialakítva, hogy az egyik oldalon kisebb a fémfelület mint a másikon. Ez adja a műszer tömegérzékenységét. Tehát ha mérünk vele a váltakozó potenciál hatására a lapka rezgésbe jön, ezt tekintjük a saját alaprezgésének [1]:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2L_K} \quad (2)$$

ahol:

- f_0 saját frekvencia
- v_{tr} transzverzális hangsebesség
- L_k kvarclapka vastagsága

Egy leválási folyamatot vizsgálva a felületre levált anyag megváltoztatja a kristály eddig tapasztalt rezgését, tömegét. A változást leíró egyenletet tekintjük a módszer alapegyenletének, amit Sauerbrey-féle egyenletnek nevezünk [1], [7]:

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\mu_k \rho_k}} \frac{\Delta m}{A} = -C_f \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

ahol:

- Δf a frekvenciaváltozás
- μ_k nyírási rugalmassági modulusz
- ρ_k a kristály sűrűsége
- Δm a tömegváltozás
- A a felület

- C_f az úgynevezett integrális érzékenység.

A berendezés szerves része ebből kifolyólag a frekvenciaszámláló, mert ezzel tudjuk mérni a frekvenciát, és a fenti függvényből akár numerikusan, akár számítógép segítségével kiszámíthatjuk a felületen történt tömegváltozás. Ennek a tömegváltozásnak a felületet lehetőség szerint egyenletesen kell megterhelnie, hogy az integrális érzékenységet állandónak tekinthessük.

Sajátfrekvencia tekintetében az 5 MHz alapfrekvenciával rendelkezőt használjuk, mert ennél az integrális érzékenység $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$, ami azt jelenti, hogy 1 Hz változás 18 ng / cm² tömegváltozásnak tudható be. A fentiekből következik, hogy ez a módszer a felületre levált összes anyag tömegváltozását mutatja.

A kvarckristály-nanomérleget gázfázisú mérésekhez használták a kezdetekben, de később rájöttek a folyadékokban is alkalmazható, mert a folyadék csillapító hatása a rezgésekre minimális. Napjainkban fő alkalmazási területe a vezető polimerek vizsgálata, melyet a dolgozatomban részletesen ki fogok fejteni.

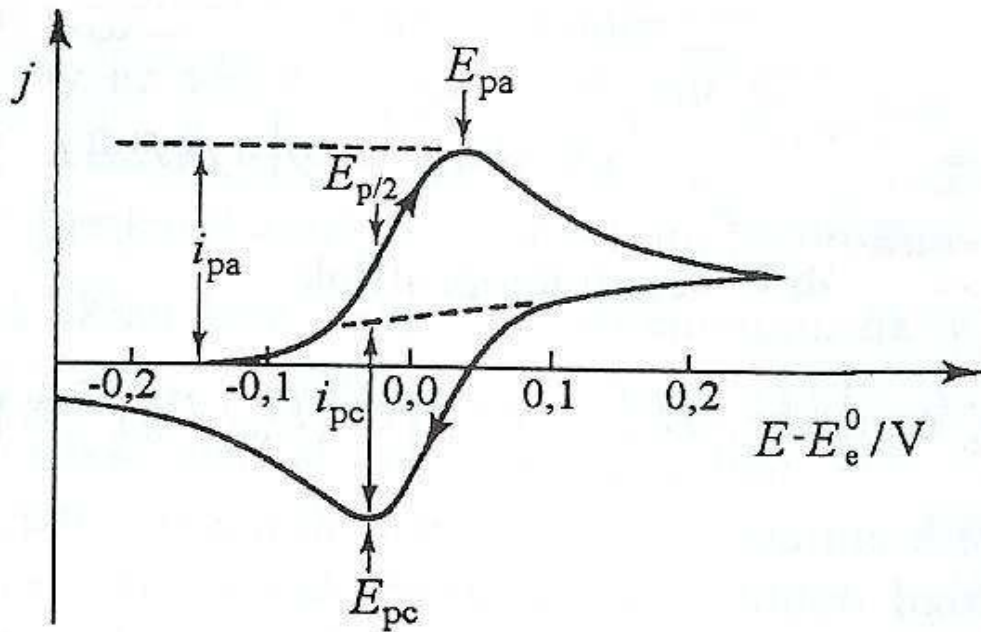
2.2. A ciklikus voltammetria

A voltammetria olyan elektrokémiai mérési technika, ahol egy oldatban végzett elektrolízis követése közben potenciál-áramerősség értékpárokat határozunk meg állandó polarizációsebesség mellett.

A ciklikus voltammetria annyiban másabb, hogy itt mérés előtt beállítunk egy a rendszer tulajdonságainak megfelelő potenciáltartományt, és mikor a végpotenciált elértük a mérés alatt, akkor egy egyszerű polaritásváltással visszaindulunk a kezdeti potenciál felé. Az úgynevezett elektrokémiai aktív anyagok, amelyek rendelkeznek oxidálható vagy redukálható csoporttal, képesek potenciálváltozást észlelve elektronátlépési reakció jeleit mutatni. Ezt szokás a kémiai nyelvben redoxireakcióknak is nevezni, mely a következő egyszerűsített egyenletet foglalja magába:

$$O + ne^- \leftrightarrow R^{n-}$$

A mérés eredményeként kapott grafikont ciklikus voltammogramnak nevezzük (2. ábra), melyen jól látható az öt jellemző mennyiség a katódos és az anódos csúcsáramok (I_{pc} és I_{pa}) és a hozzájuk tartozó csúcspotenciálok (E_{pc} és E_{pa}). Hasznosnak bizonyul ezek mellett a $I_{p/2}$ és az $E_{p/2}$ definiálása is.



2. ábra A ciklikus voltammogram a jellemző mennyiségek feltüntetésével

Az említett csúcsáramra már 50 évvel ezelőtt Randles és Sevcik megalkotta a róluk elnevezett egyenletet [1]:

$$I_{csúcs} = 2,87 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \quad (4)$$

ahol:

- n az elektrokémiai reakcióban résztvevő elektronok száma
- A az elektród felülete
- D a diffúziós együttható
- c az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecskék koncentrációja
- v a polarizációsebesség.

A voltammogramok a mérési adatokon kívül megmutatnak más információt is, abban az esetben ha a felületi adszorpcióról szeretnénk többet megtudni:

➤ A lejátszódó folyamat reverzibilis:

Ebben az esetben egy szimmetrikus görbét tapasztalunk, és a polarizációsebesség egyenesen arányos a csúcsárammal, ahogy ezt az alábbi képlet is igazolja [1]:

$$I_{csúcs} = \frac{n^2 \cdot F^2}{4RT} \cdot A \cdot \Gamma \cdot v \quad (5)$$

ahol n a reakcióban résztvevő elektronok száma, F a Faraday-állandó, R az egyetemes gázállandó, T a mérés hőmérséklete, A a felület, Γ a felületi borítottság, v a polarizációsebesség.

- A lejátszódó folyamat irreverzibilis:

Itt nem látjuk mindkét csúcsot csak azt, amelyik lejátszódott folyamatot jellemzi, tehát vagy redukciós vagy oxidációs csúcs jelenik meg.

- A lejátszódó folyamat kváziirreverzibilis:

Reverzibilis görbét látunk, de nem szimmetrikusat [1].

2.3. Kronoamperometria

Itt nagy amplitudójú potenciálimpulzust használva detektálják az áramfüggvényt, vagy a töltés-idő válaszfüggvényt. A rokonmódszerével, a kronocoulombmetriával együtt diffúziós együttható meghatározására alkalmas reagáló molekulák vagy entitások esetén.

Ha figyelembe vesszük a reverzibilitás feltételeit, például redukciót vizsgálva, hogy $E \ll E^{\circ}$ vagyis $c_o(0, t) \rightarrow 0$ és $D_o = D_R$, akkor az úgynevezett Cottrell-egyenletet kapjuk:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot c_o \cdot [1 + (D_o / D_R)^{1/2} \cdot c_o(0, t) / c_R(0, t)]^{-1} \cdot (\pi t)^{-1/2} \quad (6)$$

A mérések során az $I - t^{-1/2}$ függvény képe egy nullába futó egyenes, melynek meredekségéből a koncentráció kiszámítható, majd ebből Fick II. törvénye alapján D is meghatározható.

Említettem, hogy hasonlít a ciklikus voltammetriára, de azzal ellentétben a lejátszódó reakciókról az adatokat csak lassan tudjuk kinyerni. Épp talán ez a lassabb módszer ad viszont megbízható D és k értékeket egy precíz számítás végén [1].

2.4. Vezető polimerek

A vezető polimerek több mint 30 éves múlttal rendelkeznek. Igazából ezeket az anyagokat már sokkal régebben előállították: 1862-ben Henry Letheby, a következőt írta le a polianilin elektrokémiai szintéziséről és redoxi-átalakításáról: „Az anódon gyorsan egy kékeszöld színezék képződik. Ez az anyag redukálószer hatására elszíntelenedik, oxidálószerrel kezelve kék színét visszanyeri.” Őt követte 1968-ban Dall' Olio és munkatársai, akik fekete, filmszerű polipirrolt hoztak létre, ami nagy ESR aktivitást mutatott. Ez idő tájt már a világon több tudós kezdett ezzel foglalkozni. Így tett 1967-ben Shirakawa is, aki a Tokiói Műszaki Egyetemen tanított. Fogadott egy vendéghallgatót, akivel sok kísérletet hajtottak végre. Az egyik balul sikerült kísérlet végén, minek lényege poliacetilén előállítása volt, azt tapasztalták, hogy a végtermékük egy fémfényű hártya.

Megvizsgálva a filmet tapasztalták, hogy vezet az elektromos áramot. Áttörést az 1977-es év hozott, amikor Heeger, MacDiarmid és Shirakawa halogénnel adagolt poliacetilént állítottak elő, amely 520 S/cm fémes vezetést mutatott. A hetvenes évektől kezdve folyamatos érdeklődés övezi ezt a tudományterületet, ezért is kapták meg végül 2000-ben a kémiai Nobel-díjat „az elektromosan vezető polimerek felfedezésért és kutatásáért” [3].



Alan J. Heeger



Alan G. MacDiarmid



Hideki Shirakawa

A vezető polimerek szerves és szervesetlen makromolekulák, melyek egy vagy több, szabályosan ismétlődő szerkezeti egységből épülnek fel és vezetik az elektromos áramot. A vezetési tulajdonságuk alapján három csoportját különböztetjük meg:

◆ Ionok által vezetők polimerek:

A vezetést a semleges polimervázon belüli ionelmozdulás biztosítja.

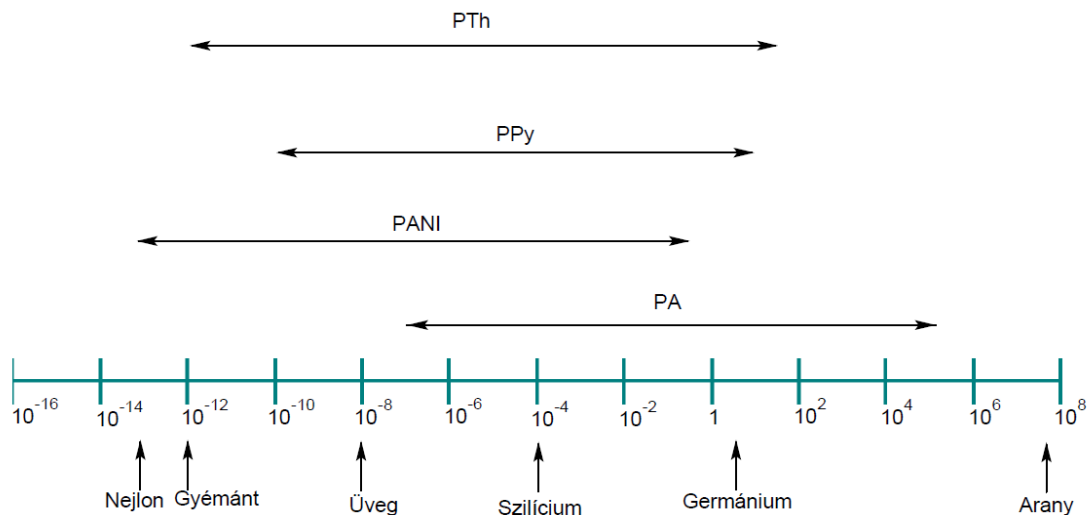
◆ Redoxi polimerek:

Ebben a csoportban redoxi centrumok közötti „elektronugrálással” valósul meg a vezetés.

◆ Elektronvezető polimerek (konjugált polimerek):

A legfontosabb csoportnak tekinthető, mert ezek azok a polimerek, amelyek saját szerkezetük által vezetők, és valamely elektronhiány vagy elektrontöbblet lánc menti vándorlása lévén valósul meg a vezetés.

A polimerek azonban képesek kis potenciálváltozás hatására vezető állapotból szigetelő állapotba átfordulni.



3. ábra Fajlagos vezetés szemléltetése

Az előállításuk többféleképpen is lehetséges. A módszer megválasztása az alábbi szempontok alapján történik:

- az előállítani kívánt polimer mennyisége, tisztasága, szerkezete és
- a megcélzott felhasználási területet.

Az előállítási folyamatot polimerizációnak nevezzük. Ez lehet kémiai vagy elektrokémiai. A kémiai polimerizáció két fajtáját különböztetjük meg. Az első és leggyakoribb az iniciált láncpolimerizáció, melyhez valamilyen oxidálószeret használnak. Az első lépése a gyökkation képződése, majd ezután ez reagál a további monomerrel és így tovább. A másik fajtája a kapcsolási reakciók, mely klasszikusnak mondható a szerves kémia területén. Előnye, hogy a láncban szabályos kapcsolódás figyelhető meg, és regioszelektív. Az elektrokémiai előállításnak van feltétele, mégpedig az, hogy az elektród aktív helyei és a monomerek redoxcsoportjai között kölcsönhatás alakuljon ki. A kölcsönhatás tartóssága függ attól, hogy a polimer hány helyen kapcsolódik a szubsztráthoz, és ebből a kapcsolódásból származó energijárulékoknak összegétől. Szakkönyvek az elektrokémiai előállításnál megkülönböztetnek anódos és katódos módszert. Nagy előnynek tartják, hogy az így leválasztott filmek spektrofotometriásan is vizsgálhatók, és az áthaladó töltésmennyiség szabályozásával egyenletes rétegvastagság érhető el. Az elektropolimerizációnak két fajtája van:

➤ sztatikus módszer:

Ez lehet galvanosztatisztikus (áramerősség állandó) és potenciosztatikus (potenciál állandó). Előnye, hogy elkerülhető a túloxidálás és pontosan szabályozható.

➤ dinamikus módszer:

Ilyen például a potenciodynamikus ciklikus voltammetria is. Ekkor a filmet adott

koncentrációjú monomeroldatból, megadott potenciálciklusok segítségével választjuk le az általunk kiválasztott hordozó felületére. Így egy lépésben állítjuk elő a kívánt anyagot és alakítjuk ki az eszközt [4].

A polimerek *vezetésének* megértésére több *elméleti modell* született:

1) Polaron-bipolaron modell:

A polimerekben egy közös elektronszerkezet van, melynek a legalacsonyabb betöltött energiasávja a vezetési sáv, és a legmagasabb a vegyértéksáv. Az elektromos tulajdonságokat e két sáv elektronkülönbsége szabja meg.

Ha a vegyértéksávról eltávolítunk egy elektront kapunk egy gyökkationt, amit a lánccdeformációval polaronnak nevezünk, és aminek magasabb energiaszintje van mint a polimer vegyértéksávjának, de még mindig nem jutottunk el a vezetési sávba. Egy újabb elektron elvételével kapjuk a dikationokat vagyis a bipolaronokat. Ez az állapot energetikailag stabilabb, mert csökken az ionizációs energia. A vezetés a polaronok vagy bipolaronok vándorolásával valósul meg, átrendezve a kötéseket, majd a láncok között elektronátugrással biztosítva azt. Ahhoz, hogy ez így meg is valósuljon egyszerűsítő feltételek szükségesek, mint pl. a végtelen lánchossz, lineáris polimer stb., tehát ideális szerkezetűnek kell lennie a polimernek.

2) VRH modell:

A vizsgált rendszer rendelkezhet lokalizált töltésekkel. Ebben az esetben a vezetés elektronátugrással valósul meg. Emellett persze ionvezetés is történik, ugyanis a polimerláncok körül ellenionok találhatóak, így tapasztaljuk kifelé a polimerek semlegességét.

További tapasztalt effektusok: protonálódás, hidrolízis, duzzadás.

3) Monomerek szerkezetének hatása:

A polimereket alkotó monomer egységek módosításának egyik alapvető módszere a szubsztituálás. A szubsztituens minősége és pozíciója változtatja a polimer vezetését pozitív vagy negatív irányba. Kísérleti bizonyítékot erre Tanaka és munkatársai mutattak fel. Megállapításuk: „A polimer fajlagos vezetése nő abban az esetben, ha a monomereket olyan helyzetben szubsztituálják, hogy a szubsztituens szterikus gátat képezve megakadályozza az α,β , és β,β kapcsolódási helyzetet.” [1] [5]

Az elektromosan vezető polimerek *alkalmazása* nagyon sokrétű a tulajdonságaik miatt. Az alkalmazás alapját a gyors és kémiaiilag reverzibilis megváltoztathatóságuk képezi. Például a változtatható ellenállásuk és könnyű leválaszthatóságuk résekben, üregekben, lehetővé teszi mikrorendszerekben való alkalmazásukat. Ezentúl a különféle felhasználásuk az alábbi táblázatban látható:

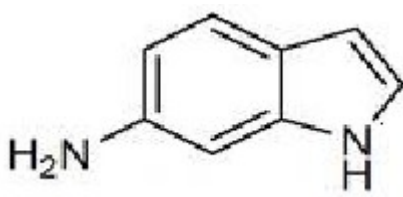
1. táblázat: Alkalmazások összefoglalása [4]

<i>Tulajdonság</i>	<i>Alkalmazás</i>	<i>Polimer</i>
<i>Töltésállapot</i>	szorpció / deszorpció (pl. hatóanyagleadás)	Ppy, PEDOT
<i>Elektromos vezetés / szigetelés</i>	szenzor	PANI, Ppy, PTh
	mesterséges orr	PPy
	térhatású tranzisztor	PHT
	fényemittáló dióda	PPPV, PEDOT:PSS
	vezető bevonat	PPPV
<i>Optikai tulajdonság</i>	elektrooptikai kijelző	PANI, PTh
	intelligens ablak	PEDOT-PSS
	napelem	PTh
	elektromágneses árnyékoló	Ppy, PANI
<i>Térfogat</i>	mesterséges izom	PPy
<i>Töltéstároló kapacitás</i>	akkumulátor	Ppy, PANI
<i>Katalitikus viselkedés</i>	elektrokatalízis	PANI, Pth, PPy
	kémiai katalízis	PANI
<i>Porozitás</i>	membránszeparáció	PANI, PPy
<i>Tapadás</i>	korrózióvédelem	PANI, Ppy, PTh

3. Kísérletek bemutatása

3.1. Vizsgált polimer leírása

A dolgozatomban a 6-amino-indol monomerekből felépülő vezető polimert vizsgálom. A monomer alapja indol, amely egy nitrogéntartalmú heterociklusos vegyület, benzolgyűrűvel kondenzált pirrolgyűrűt tartalmaz. Ez egy szilárd, színtelen (esetleg fehér), kellemetlen szagú anyag, amely hígítva kellemes illatú, ezért illóolajokban is megtalálható. Aromás jellegéből adódóan jellemző reakciója az aromás elektrofil szubsztitúció. Ezzel a reakcióval kaphatjuk meg az általam vizsgált 6-amino-indolt.



Moláris tömege: 133,18 g / mol.

Maga a monomeroldat egy színtelen, 1M-os kénsavoldatban elkészített oldat. Előzetes tapasztalatok alapján lehetséges, hogy fényérzékeny vegyülettel van dolgunk, ugyanis a 4-es helyzetben szubsztituált indol fényérzékeny.

3.2. Felhasznált anyagok és műszerek

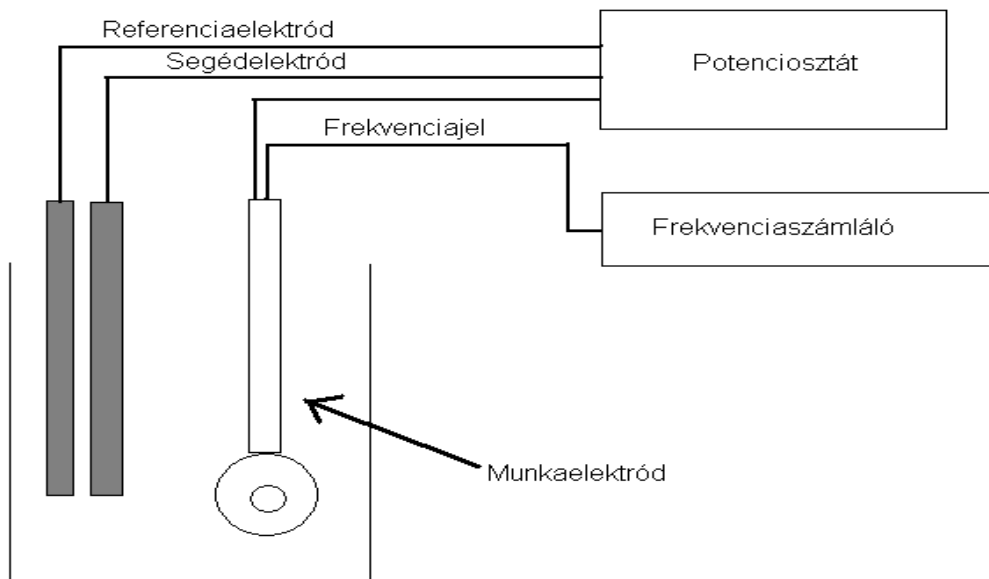
Műszerek:

- Elektroflex EF 453 potenciosztát
- Philips PM 6685 frekvenciamérő
- QCM 100 SRS kvarckristály-nanomérleg elektronikája és az AT-vágású kvarckristály lapka
- FEI Quanta 3D SEM készülék

Anyagok:

- 0,5 M-os kénsav-oldat
- 0,5 M-os kálium-dihidrogén-foszfát oldat
- Monomeroldat: $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 6-aminoindol 1 M H₂SO₄ oldatban
- Argon

Mérési elrendezés:



4. ábra A mérési elrendezés

Elektrodok:

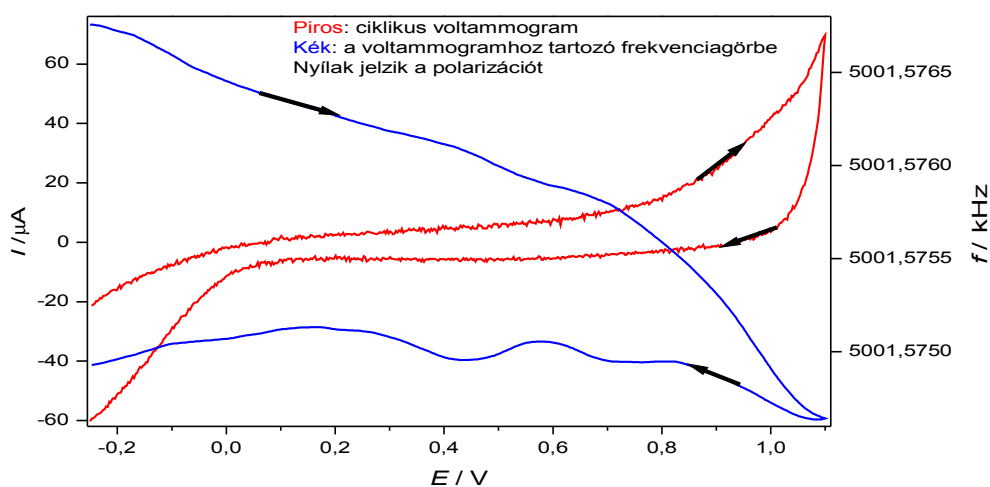
- Munkaelektrod: a kvarckristály lapka arany bevonattal
- Referenciaelektrod: NaCl-dal telített kalomelektrod, SCE (Az ábrákon a potenciál erre az összehasonlító elektródra vonatkozik)
- Segédelektrod: nagy felületű platina

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Tiszta Au elektród vizsgálata 0,5 M-os kénsavban

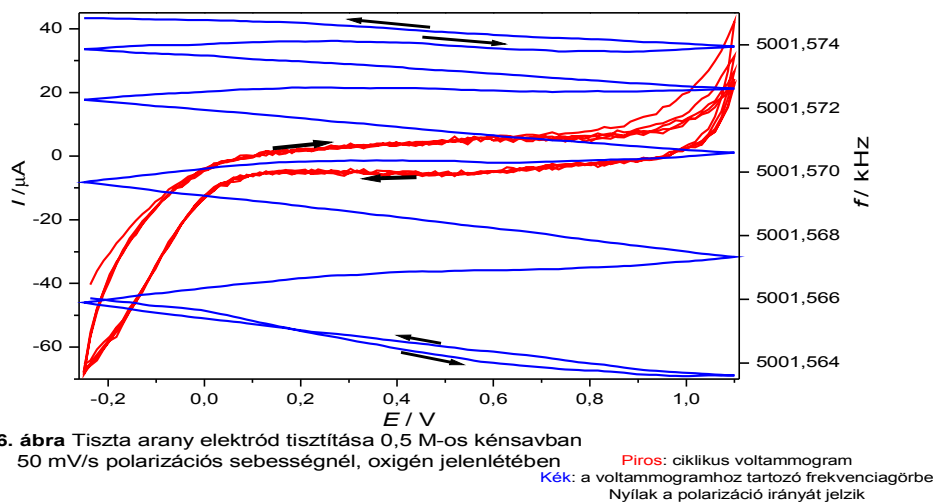
Minden kísérletet a 4. ábra elrendezésében végeztük. Először is felvettük az alapfém ciklikus voltammogramját, hogy ellenőrizzük a tisztaságát. Ezt mi 0,5 M-os kénsavoldatban vizsgáltuk.

Az aranyelektrodon a kettősréteg-tartomány több száz mV. A frekvenciaváltozás ebben az intervallumban igen kicsi (15. ábra). Nagyobb frekvenciacsökkenést csak az oxidképződésnél észlelünk, ami körülbelül 1 V-nál kezdődik. Az oxigén jelenléte és redukciója az általában vizsgált potenciáltartományban, savas közegben nem jár jelentős frekvenciaváltozással.



5. ábra Tiszta arany elektród 0,5 M-os kénsavban 50 mV/s polarizációsebességnél, oxigén jelenlétében

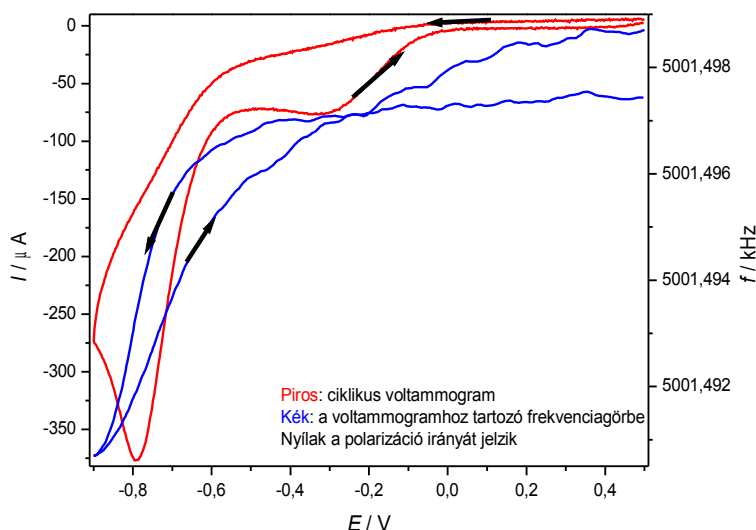
Az elektród felületét sorozatos oxidációs-redukációs ciklusokkal lehet tisztítani, a szennyeződés eltávolítása a frekvencianövekedésben nyilvánul meg (6. ábra).



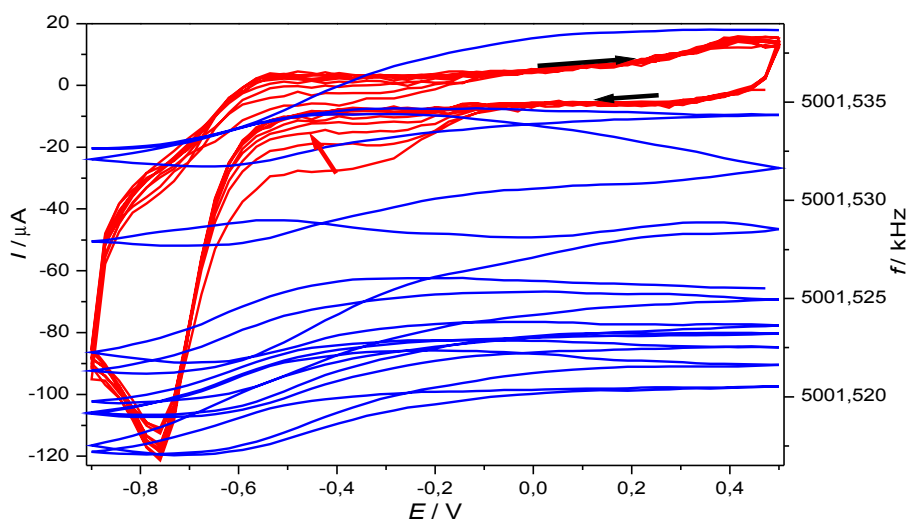
6. ábra Tiszta arany elektród tisztítása 0,5 M-os kénsavban 50 mV/s polarizációs sebességnél, oxigén jelenlétében

Az arany alapvonalát, amit a mérési sorozatok során többször érdemes felvenni, hogy lássuk nem megy tönkre az alapfém réteg sem a mérések során, nem oldódik le és nem oxidálódik. Az alapfémeket megvizsgáltuk különböző pH-jú oldatokban. Következő ábrákon bemutatom, hogy viselkedik az arany Na_2SO_4 -oldatban.

A 7. ábrán látszik, hogy a hidrogénfejlődés csak nagy negatív potenciálokon kezdődik, ezt megelőzi az oxigén két lépésben történő redukciója semleges oldatban. A méréseket a későbbiekben argon gáz átbuborékoltatása mellett végeztem. A 8. ábrán jól látszik, hogy az argon képes az oldatból kiűzni az oldott oxigént, az oxigénredukciós csúcs fokozatosan csökken.



7. ábra Tiszta arany 0,5 M-os Na_2SO_4 oldatban 5 mV/s polarizációsebességnél, oxigén jelenlétében

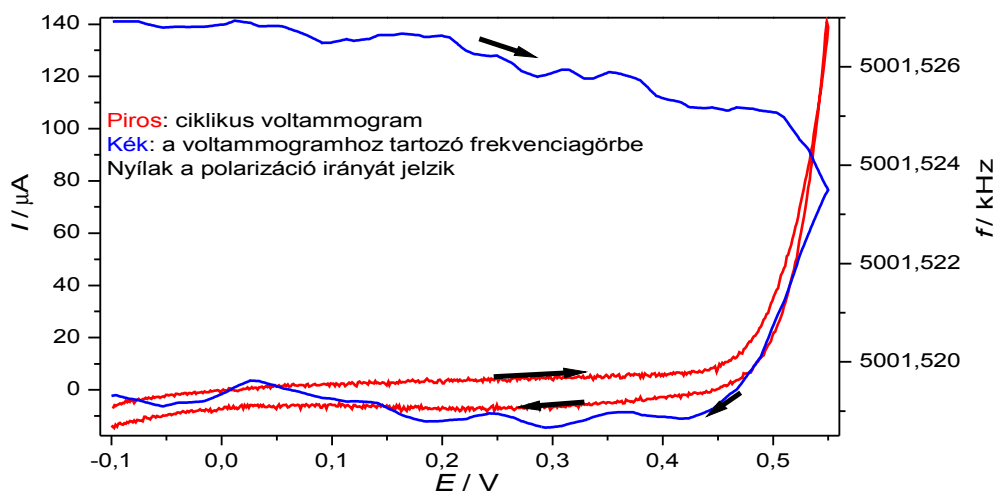


8. ábra Tiszta Au elektród 0,5 M-os Na_2SO_4 oldatban 100 mV/s polarizációsebességnél, Ar átbuborékoltatásával

4.2. A polimer leválasztása aranyelektrodra

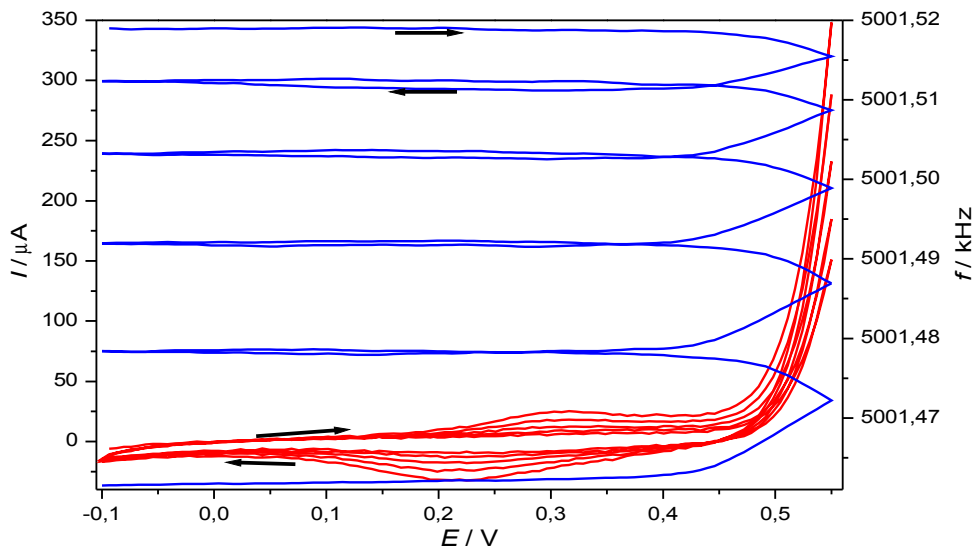
4.2.1. Ciklikus voltammetriásan:

A leválasztás monomeroldatból történt, amit ugyanúgy argonnal oxigénmentesítettünk, mint az előző esetben a kénsavat. Fontos, hogy ilyenkor az argont az oldat fölé vezetjük, mert a keletkező buborékok rezgetik a molekulákat, amik viszont befolyásolják az általunk mérni kívánt jelet.

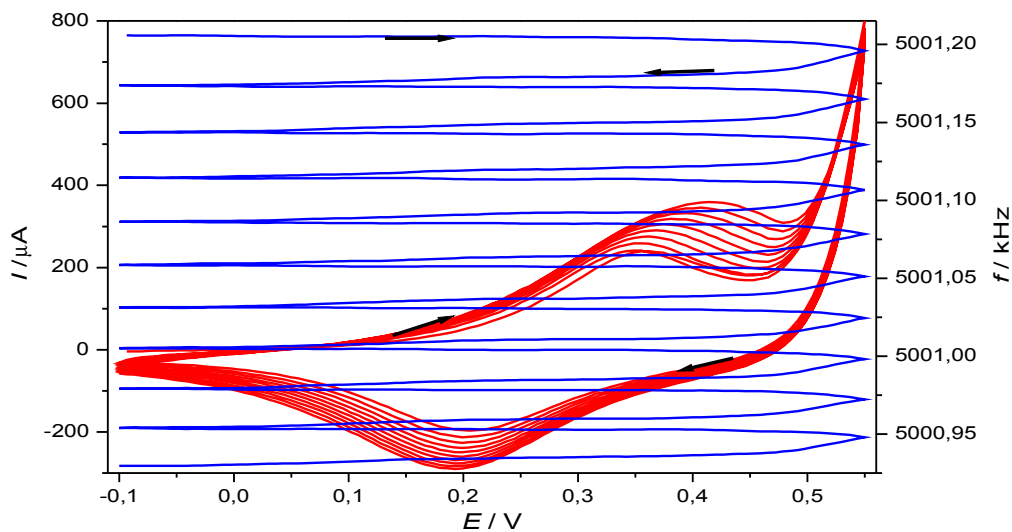


9. ábra Au-ra történő leválasztás a monomeroldatból
($1,5 \cdot 10^{-2}$ M-os 6-aminoindol 1 M kénsav)
50 mV/s polarizációsebességnél, Ar jelenlétében

A 9. ábrán egy ciklus látható, amivel első monoréteget választottuk le. 0,42 V-ig a frekvenciaváltozás minimális, ez a felületnél kialakult elektromos kettősréteggel van összefüggésben. Ennél a potenciálnál kezdődik meg az áram növekedése vagyis a 6-aminoindol oxidációja. Ezzel egyidejűleg a frekvencia csökkenése figyelhető meg, ami viszont a felületi tömeg növekedését jelzi. Ez addig folytatódik, amíg az áram pozitív. A 10. és 11. ábrák szemléltetik a film vastagodását, amit a frekvenciacsökkenésen kívül a film által adott csúcspárok növekedése mutat. Amikor a film elég vastag színátmenet látható a felületen. A film színváltzást mutat sárgából zöldbe látható ha a potenciál a negatív irányból a pozitívba tart.



10. ábra Au elektródra történő leválasztás monomeroldatból 50 mV/s polarizációsebességnél, Ar jelenlétében
 Ciklikus voltammogram
 A voltammogramhoz tartozó frekvenciagörbe
 Nyílak a polarizáció irányát jelzik



11. ábra Au elektródra való leválasztás monomeroldatból 50 mV/s polarizációsebességnél, Ar jelenlétében
 Ciklikus voltammogram
 A voltammogramhoz tartozó frekvenciagörbe
 Nyílak a polarizáció irányát jelzik

A polimerizáció autokatalitikusnak bizonyult, ami abban mutatkozik meg, hogy egyre kevésbé pozitív potenciálokon oxidálódik a réteg kialakulásával, növekedésével. A multiciklusoknál jól látszik az áram növekedése és az egyre nagyobb mértékű leválás egymást követő ciklusok során. A poli-(6-aminoindol)-ra jellemző a reverzibilis redoxi viselkedés egyre irreverzibilisebbé válik, az

anódos csúcset eltolódik a pozitívabb potenciál irányába, és végül összeolvad a monomer oxidációjához tartozó árammal. A nagyobb pozitív potenciáloknál azonban nemcsak a monomer oxidációja játszódik le, de a polimer további oxidációja is, ami a film túloxidációjához vezet. Az oxidálódott réteg vöröses-kékké válik, és a tömegnövekedés mértéke is csökken.

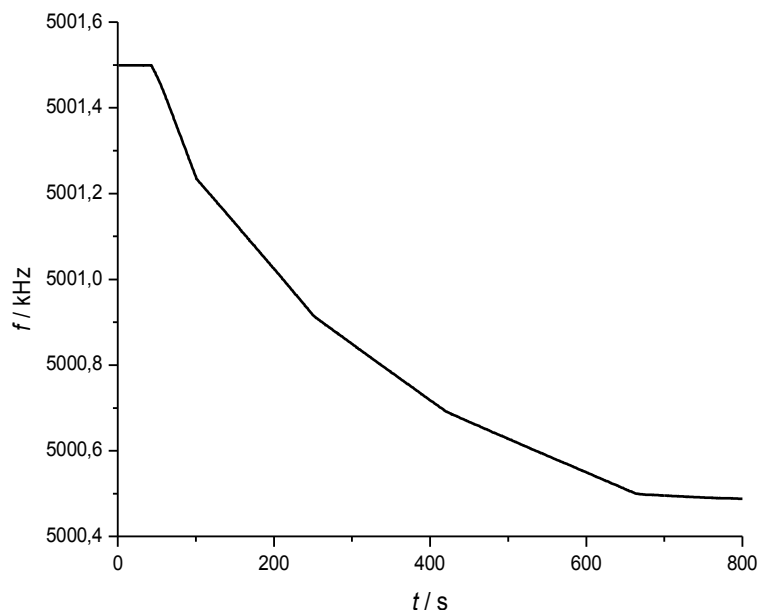
4.2.2. Potenciosztatikusan:

Ebben az esetben a potenciált állandó értéken tartjuk.

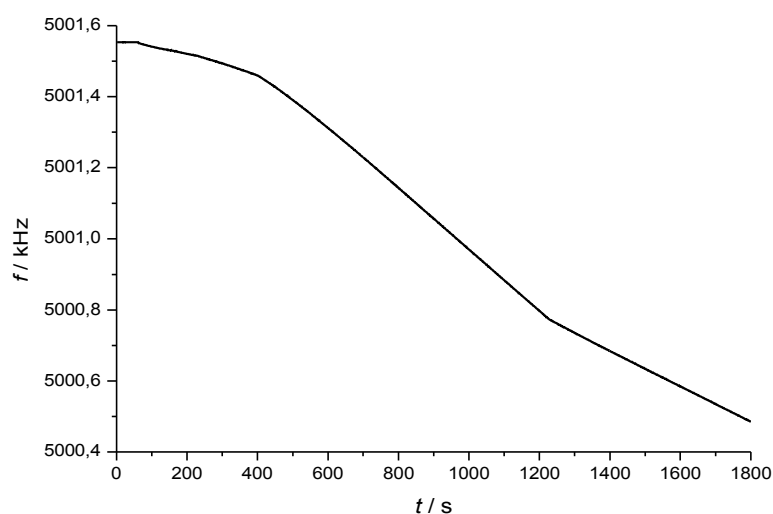
A mérés során többször megváltoztattam a potenciált (2., 3. táblázatban feltüntetett módon), ezért látható a 12., 13. ábrán több töréspont.

2. táblázat

t / s	E / V
0	0,5
40	0,49
100	0,5
250	0,49
420	0,48
800	0,52



12. ábra Potenciosztatikus leválasztás $1,5 \cdot 10^{-2}$ M-os monomeroldatból



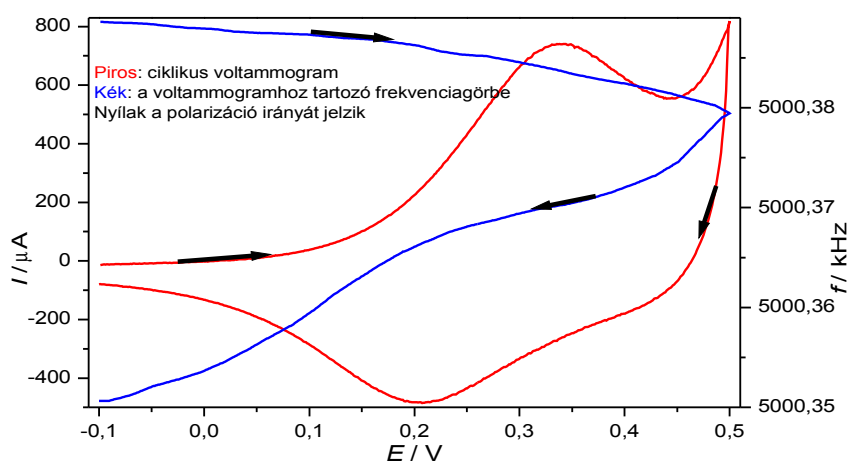
3. táblázat

t / s	E / V
0	0,45
60	0,46
170	0,47
230	0,48
1230	0,47

13. ábra Potenciosztatikus leválasztás 0,2 M-os monomeroldatból

Az adott szakaszok meredekségéből következtetni lehetne a levált anyag mennyiségére. Minél meredekebb egy adott szakasz annál gyorsabban és annál több anyag válik le. A 12. és 13. ábrából és az alább látható ciklikus voltammogramból (14. ábra) megállapítható, hogy a film ideálisan 0,47 V potenciálon választható le, úgy hogy ne oxidálódjon túl. A készült filmet ezután megvizsgáltam ciklikus voltammetriásan is.

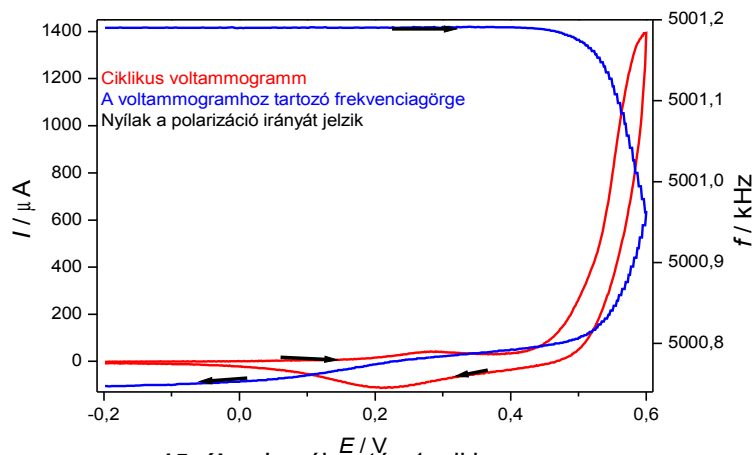
A 13. ábrán bemutatott multiciklusos leválasztás után a polimer filmre még ugyanabban az oldatban az alábbi voltammetriás és EQCN választ kaptuk (14. ábra).



14. ábra Film viselkedése voltammetriás körülmények között leválasztáshoz használt oldatban 50 mV/s polarizációsebességnél, Ar jelenlétében

A mérés során jól megfigyelhető volt az elektródon egy finom színváltozás. Az oxidációkor a film zöld színű lett, majd negatív áramban ismét visszatért az eredeti sárga színéhez.

4.2.3. Ciklikus voltammetriás leválasztás számolással való kiértékelése:



15. ábra Leválasztás 1. ciklusa 10 mV/s polarizációsebességnél

Kiértékelést a görbe alatti terület kiintegrálásával végeztem.

A számításoknál használt képlet:

$$M = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \Delta f}{C_f \cdot Q} \quad (7)$$

ahol:

$$n = 2;$$

$$C_f = 56,6 \cdot 10^6 \text{ Hzcm}^2 \text{ g}^{-1};$$

$$A = 1,37 \text{ cm}^2 \quad A_{\text{piezo}} = 0,4 \text{ cm}^2$$

Leolvasott adatok: $\Delta f = 399,7 \text{ Hz}$; $Q = 13,546 \text{ mC} = 0,013546 \text{ C}$

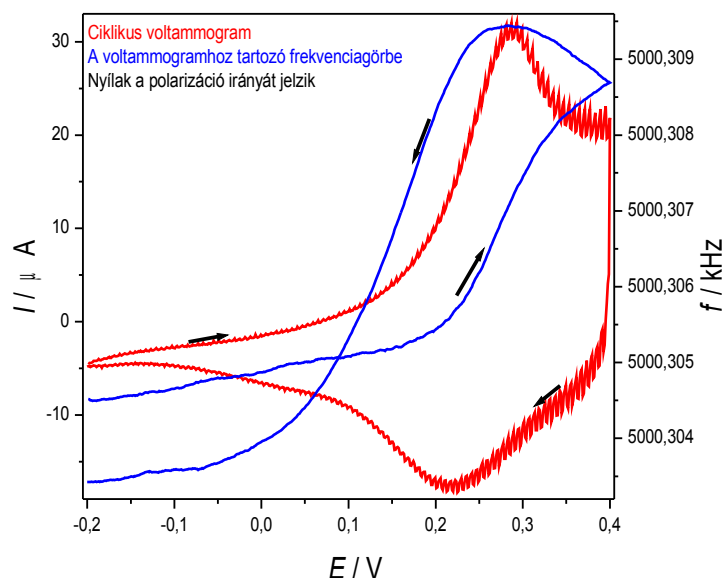
Számolt adatok: $M = 100,6 \rightarrow \underline{\Delta m = 137,82 \text{ g}}$

A töltés egy része nem a polimerizációra fordítódott, hanem oligomerizációra, ami olyan termékeket eredményez, amik nem maradnak meg a felületen. Ugyanis a 6-aminoindol molekulatömege $133,18 \text{ g/mol}$, de feltételezhető, hogy aminok is maradnak a felületi rétegben.

4.3. A film viselkedése különböző oldatokban:

4.3.1. 1 M-os kénsav-oldatban kapott eredmények és értékelésük:

Továbbiakban bemutatom, hogy viselkedik a leválasztott film **1 M-os kénsav**-oldatban különböző polarizációs sebességeknél (16-18. ábra). Az első esetben a polarizációs sebesség 2 mV/s volt. Itt a következő grafikont kaptam:



16. ábra A film vizsgálata 2 mV/s polarizációs sebességnél

Két szakaszt különböztetünk meg:

1. Leolvasott adatok: $\Delta f = 3,2 \text{ Hz}$ $Q = 2,025 \text{ mC} = 0,002025 \text{ C}$

Számolt adatok a fenti képlet alapján: $M = 5,389$ $\underline{\Delta m = 7,4 \text{ g}}$

Kiintegrált szakasz: $0,22 \text{ V} - 0,39 \text{ V}$

2. Leolvasott adatok: $\Delta f = 4,4 \text{ Hz}$

$Q = 1,059 \text{ mC} = 0,001059 \text{ C}$

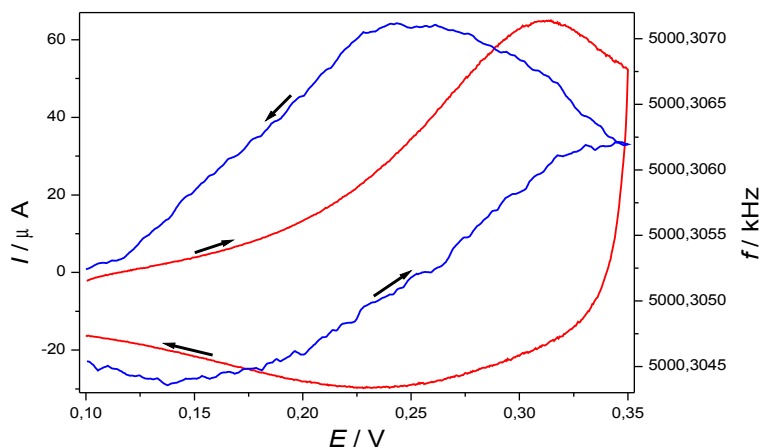
Számolt adatok: $M = 14,168$

$\underline{\Delta m = 19,4 \text{ g}}$

Kiintegrált szakasz: $0,23 \text{ V} - 0,06 \text{ V}$

A kicsi polarizációs sebesség miatt a számolt adatok itt a legpontosabbak, mert közel egyensúlyi helyzetben van a rendszer, emiatt nincs nagy ellenállás és a diffúzió hatása is minimális. Ez látszik a nagyon kicsi frekvenciaváltozásból. A mérés nagy hibával terhelt. A számításokból arra következtethetünk, hogy nemcsak deprotonálódás illetve protonálódás kíséri az elektronátlépést, hanem víz is megy be a filmbe, ami lassú folyamat.

Következő polarizációs sebesség 5 mV/s volt.



17. ábra A film viselkedése 5 mV/s polarizációs sebességnél 1 M-os kénsavban Ciklikus voltammogramm
A voltammogramhoz tartozó frekvenciagörbe
 Nyílak a polarizáció irányát jelzik

Itt is két szakasz adatait számoltam:

1. Leolvasott adatok: $\Delta f = 1,2 \text{ Hz}$ $Q = 0,994 \text{ mC} = 0,000994 \text{ C}$

Számolt adatok: $M = 4,12$ $\Delta m = 5,6 \text{ g}$

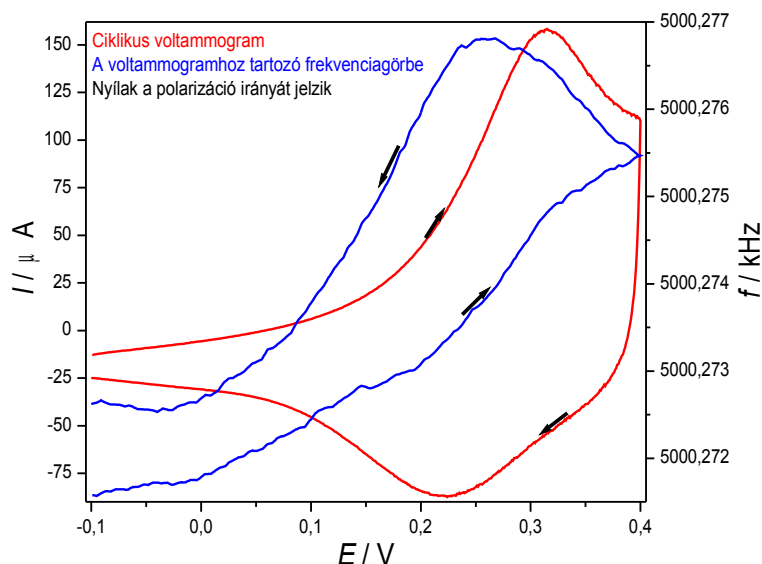
Kiintegrált szakasz: 0,265 V – 0,349 V

2. Leolvasott adatok: $\Delta f = 1,7 \text{ Hz}$ $Q = 0,605 \text{ mC} = 0,000605 \text{ C}$

Számolt adatok: $M = 9,58$ $\Delta m = 13,13 \text{ g}$

Kiintegrált szakasz: 0,23 V – 0,12 V

A harmadik vizsgált polarizációs sebesség 10 mV/s volt.



18. ábra A film viselkedése 10 mV/s polarizációs sebességnél 1 M-os kénsavban, Ar jelenlétében

1. szakaszban:

Leolvasott adatok:

$\Delta f = 1,5 \text{ Hz}$

$Q = 2,043 \text{ mC} = 0,00204 \text{ C}$

Számolt adatok:

$M = 2,51$

$\Delta m = 3,435 \text{ g}$

2. szakaszban:

Leolvasott adatok:

$\Delta f = 3,6 \text{ Hz}$

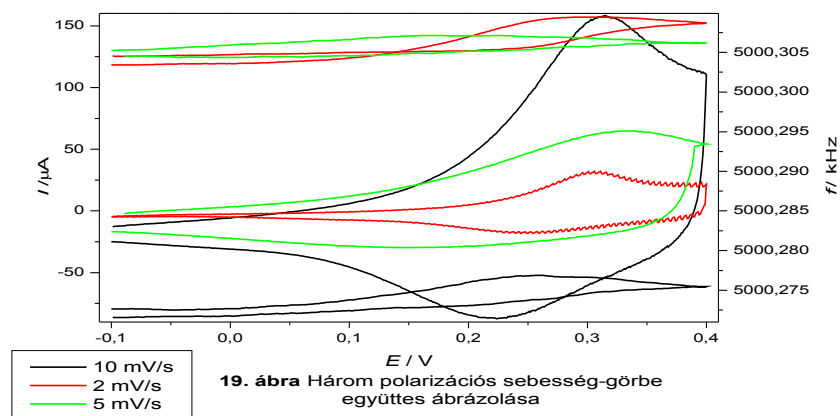
$Q = 0,00102 \text{ C}$

Számolt adatok : $M = 12,035$

$\Delta m = 16,49 \text{ g}$

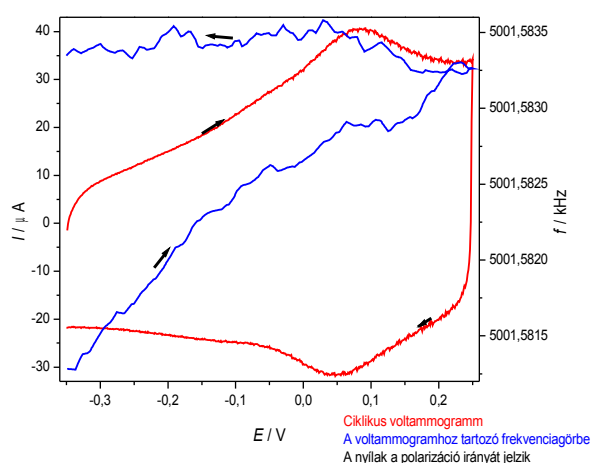
Az ábrából és a számolt adatokból arra következtethetünk, hogy a filmben protonálódási és deprotonálódási reakció megy végbe, az anion szorpció-deszorpció elhanyagolható.

A 16-18. ábrákon bemutatott eredményeket összesítve a 19. ábrán tüntetem fel. A ciklikus voltammetriás viselkedés a polarizációsebesség függvényében a felületi voltametria alapvető jellegzetességét mutatja.

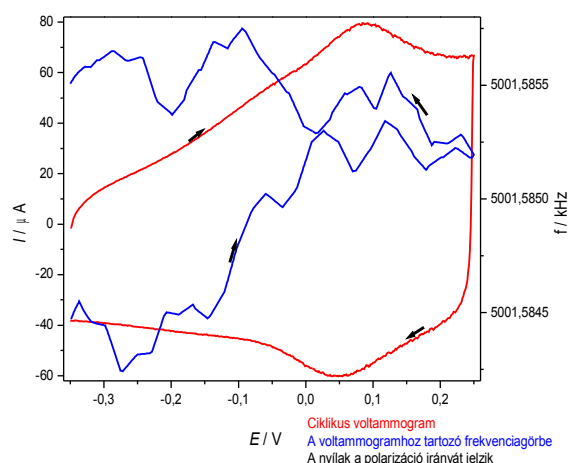


4.3.2. A polimer válaszfüggvényei nagyobb pH-értékeknél:

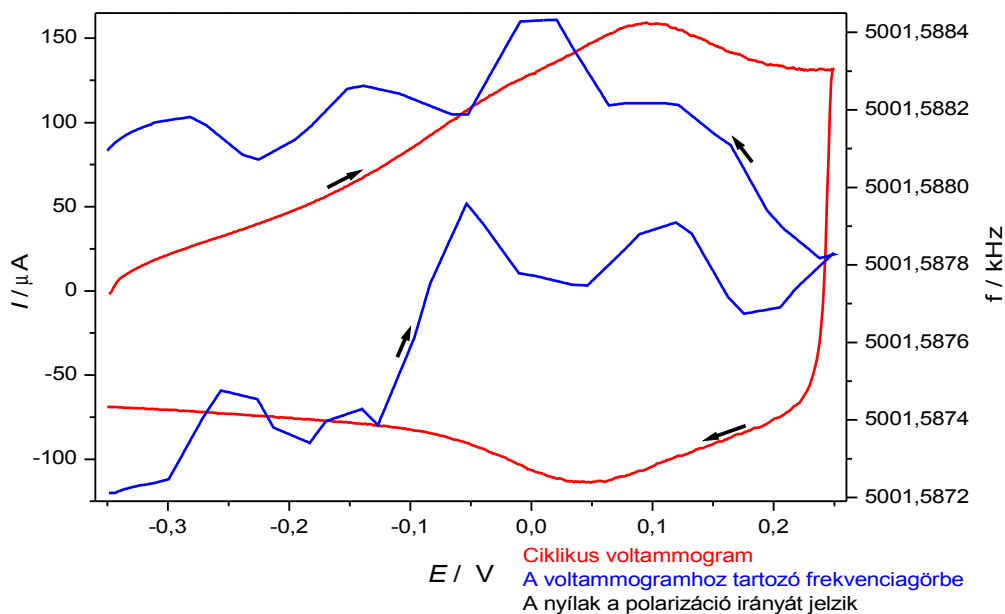
A következőkben bemutatom a poli-6-aminoindol film viselkedését **0,5 M-os kálium-dihidrogén-foszfát** oldatban (20-23. ábra). Ennek az oldatnak körülbelül a pH-ja 4,1-es, tehát kevésbé savas mint az előbbieken használt kénsavoldat. Először megnéztem a film választ ugyanazon potenciálhatárok között, de más polarizációs sebességek esetén.



20. ábra Film viselkedése KH_2PO_4 -oldatban
25 mV/ s polarizációs sebességnél, Ar jelenlétében

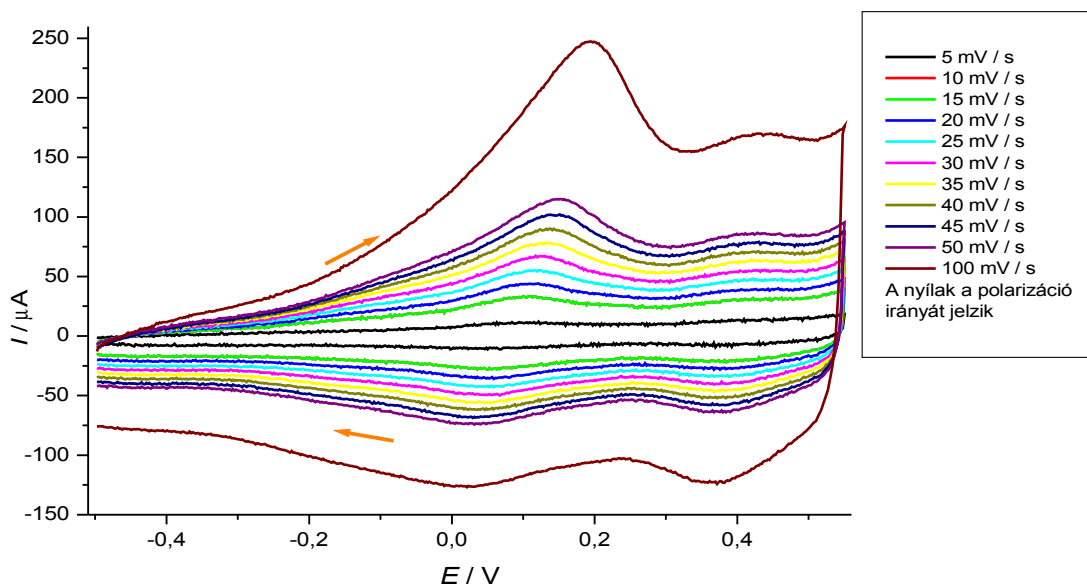


21. ábra Film viselkedése KH_2PO_4 -oldatban
50 mV/ s polarizációs sebességnél, Ar jelenlétében



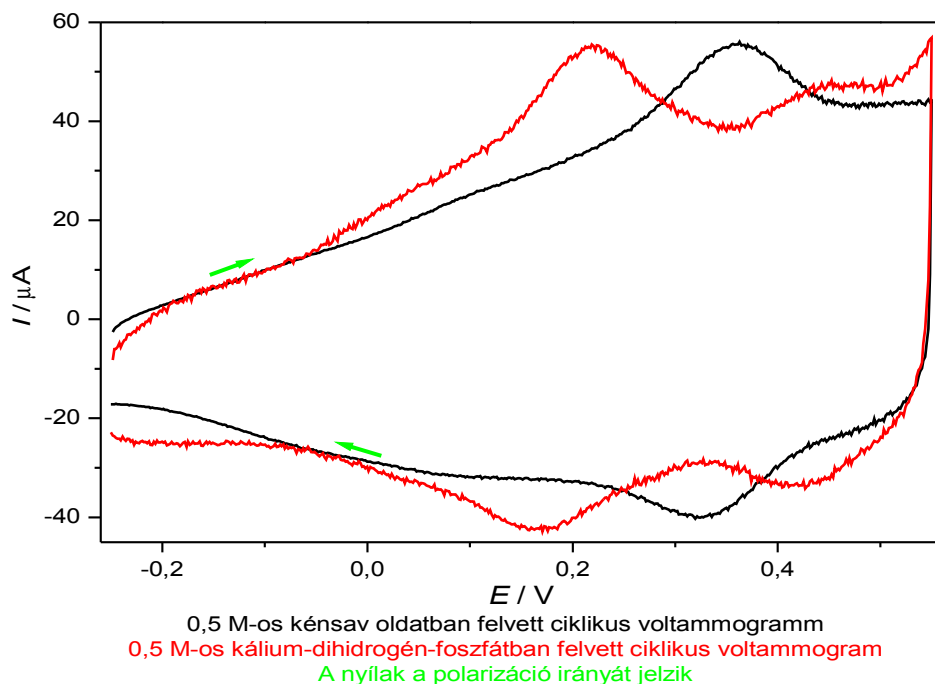
22. ábra A film viselkedése KH_2PO_4 -oldatban, $100 \text{ mV} / \text{s}$ polarizációs sebességnél

Jól megfigyelhető, hogy a frekvenciaváltozás ismét alig 1 Hz , így a kettősrétegben történik nagyon minimális változás. Emellett látszik egy csúcspár is, ami a polarizációs sebesség növelésével egyre nagyobbak mutatkozik. Nagyobb polarizációsebességeknél a voltametriás csúcsok eltolódása figyelhető meg, ami a diffúziós gátlás növekedő szerepével kapcsolatos.



23. ábra A polarizációs sebesség vizsgálata KH_2PO_4 -oldatban

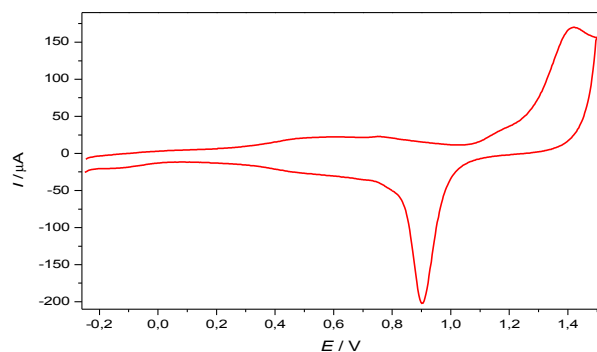
A 24. ábrán a pH hatását szemléltetem. A pH-függés azt mutatja, hogy a polimer redoxi oxidációjakor valóban H^+ -ionok hagyják el a filmet, illetve a fordított folyamat játszódik le redukciókor. A reakció viszont nem írható le egyszerű $1 e^-, 1 H^+$ sémával, mert a csúcspotenciálok eltolódása körülbelül 35 mV/pH .



24. ábra Film vizsgálata 25 mV/s -os polarizációsebességgel $0,5 \text{ M}$ -os kénsavban (fekete) és $0,5 \text{ M}$ -os kálium-dihidrogén-foszfát (piros) oldatban

A 24. ábrán jól látszik, hogy van egy csúcseltolódás a pufferben felvett görbéhez képest, ami arra világít rá, hogy a film mutat pH-függést.

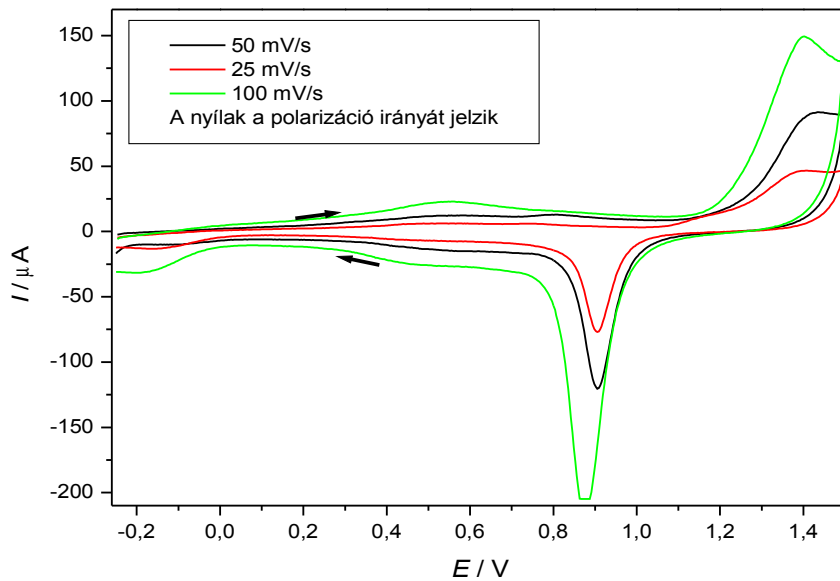
4.4. Az aranyelektrod vizsgálata a film eltávolítása után:



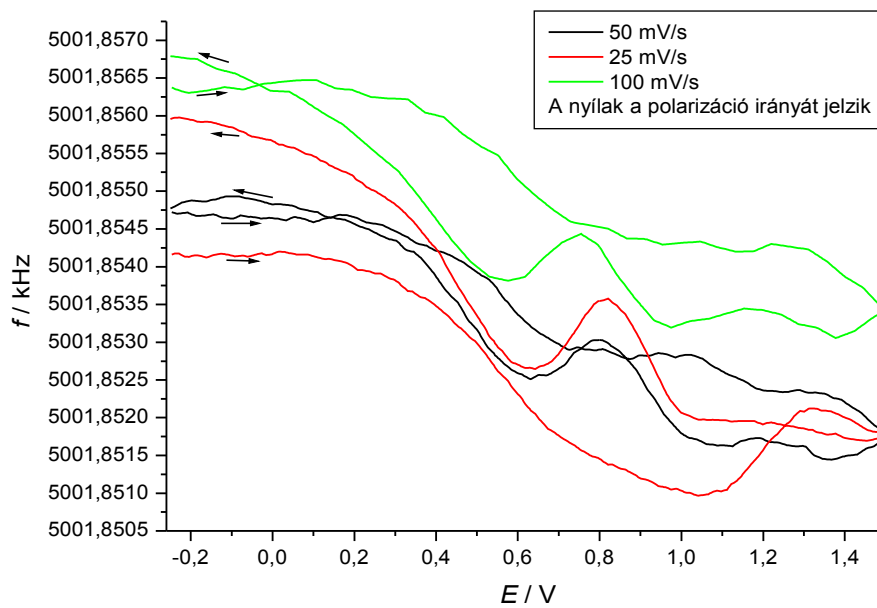
27. ábra Au oxidációs-redukciós csúcspár, 100 mV/s -nál $0,5\text{M}$ -os kénsav-oldatban

A méréseim végén ismét megvizsgáltam az alappémet, az aranyat. Jól megfigyelhető az $1,4 \text{ V}$ -nál az aranyoxid képződéséhez tartozó oxidációs csúcs, illetve katódos polarizációkor $0,9 \text{ V}$ -nál az aranyoxid redukciójának redukciós csúcsa (25. ábra).

Végül megnéztem három polarizációsebességen a tiszta Au-t.



28. ábra Tiszta Au 0,5 M-os kénsav-oldatban adott ciklikus voltammogramjai



29. ábra Tiszta Au 0,5 M-os kénsav-oldatban adott frekvenciagörbéi

Mivel az aranyelektrod a tiszta fémre jellemző viselkedést mutatott a polimert sikerült tökéletesen eltávolítani a felületről.

5. Összefoglalás

A dolgozatom elméleti részében ismertettem a vezető polimerek előállításának lehetséges módjait, különös figyelemmel azokra amiket magam is alkalmaztam, a vezetés általános modelljeit, csoportosításuk lehetséges módjait, végül megemlítettem egyre bővülő felhasználási lehetőségeket.

A gyakorlati oldalt tekintve bemutattam a kísérleti berendezést, az elektrokémiai kvarckristály nanoméreteket, és a felhasznált anyagokat a felsorolás szintjén. Munkám során az alábbi lépésekben haladtam: tiszta aranyelektrod vizsgálata → polimerfilm leválasztása → a polimerfilm vizsgálata → az aranyelektrod ellenőrzése.

A poli-(6-aminoindol) film leválasztását két módszerrel ciklikus voltametriával és kronoamperometriával (potenciosztatikusan) végeztem a 6-aminoindol oxidatív elektropolimerizációját savas közegben. Leválasztás során az alábbi következtetésre jutottam: a polimerizáció autokatalitikus, melyet multiciklusok felvétele során jól mutat, az egyre növekvő áram és a fokozatosan nagyobb mértékű tömegleválás látható. A film viselkedését is vizsgáltam, melynek során azt tapasztaltam, hogy oxidáció hatására az eredetileg sárga film zöld, erélyes túloxidálás esetén vörös és kék színű lett.

Vizsgálataimat savas közegben végeztem el, melyből az egyik egy erősen savas kénsavoldat, a másik egy enyhén savas foszfátpuffer volt. A kiértékelés során a következő következtetésekre jutottam:

A filmben az elektronátmeneteket protonálódási és deprotonálódási reakciók kísérik. Erre utal a redoxiátalakulások során észlelt tömegváltozás és a pH-függés is.

A poli-(6-aminoindol) könnyen előállítható, azonban gondot kell fordítani a kísérleti körülményekre abból a célból, hogy a film túloxidációját elkerüljük.

Zusammenfassung

Im theoretischen Teil meiner Arbeit legte ich die Möglichkeiten der Herstellung von leitfähigen Polymeren klar, mit besonderer Aufmerksamkeit darauf, was ich selbst anwendete: die allgemeinen Modelle der Führung, die Möglichkeiten ihrer Gruppierung. Zum Schluß erwähnte ich ihre Verwendungsmöglichkeiten, die sich immer vermehren werden.

Erforscht die praktische Seite stellte ich die Experimentallanlage dar, sowie elektrochemische Quarz Nano-Maßstab und die Aufzählung der Verwendeten Materialien. In meiner Arbeit ginge ich in den folgenden Schritten: Prüfung der klaren Goldelektrode → der Abtrennung eines Polymer-Films → die Überprüfung des Polymer-Films → Kontrolle der Goldelektrode.

Die Abtrennung eines Films von Poly-6-Aminoindole führte ich mit zwei Methoden durch, mit der zyklischen Voltametrie und der Cronoamperometrie. Ich verwendete den 6-Aminoindole mit seiner elektrochemischen oxidativen Polymerisation in einem sauren Mittel. Ich gelinge in Isolation zu der folgenden Schlussfolgerung: die Polymerisation ist autokatalytisch, die der immer wachsende Strom in der Rekrutierung und die sichtbar schrittweise erhöhenden Masseabschuppung multi-ziklus gut zeigen. Ich untersuchte das Verhalten des Films, und ich fand, dass die Wirkung der Oxidation des Films ursprünglich gelb für grün, rot und blau wurde.

Die Tests führte ich in einem sauren Mittel durch: eine von denen eine stark saure Schwefelsäure-Lösung war, die andere ein leicht saure Phosphat-Pufferlösung. Bei der Auswertung kam ich zu der folgenden Schlußfolgerung:

Im Film wurden die Elektronenübergänge durch Protonierung- und Deprotonierung Reaktionen begleitet. Dies deutet den Redoxprozeß anlässlich beobachtete Masseabblätterung und pH-Abhängigkeit an.

Poly-6-aminoindole kann leicht erhalten werden, aber man muß auf die experimentall Umstände große Sorge verwenden, um die Überoxidation des Films zu vermeiden.

Abstract

In the theoretical part of my thesis I would like to review the production methods of conductive polymers especially of the ones I used myself, the general models of conductivity, the possibilities of grouping the aforementioned polymers and their fields of use.

In the practical part I would like to introduce the experimental applications, the electrochemical quartz crystal nanobalance and the used substances. In my work I followed a strict order, that constituted of: study of the gold electrode -> deposition of the polymer film -> analysis of the polymer film -> verification of the electrode.

The deposition of the poly-(6-aminoindole) film was made possible with the usage of voltammetry and potentiostatic chronoamperometry during the oxidative electropolymerization of the 6-aminoindole in an acidic environment. After the deposition I was able to find out, that the polymerization is autocatalytic which was demonstrated well by the rising current and increasing amount of mass on the surface.

During the study of the film itself it became clear, that the normally yellow film turned into green after mild oxidation and later switched to blue and red after the overoxidation at high positive potentials.

I conducted my studies in an acidic environment which constituted of a strongly acidic sulphuric acid solution and a tad less acidic phosphate buffer solution. I came to the following conclusions during the evaluation:

The electron transfer steps in the film are followed by protonating and deprotonating reactions. This is suggested by the mass and pH changes during the redox reactions.

The poly-(6-aminoindole) itself is easily synthesized but one must pay attention to the experimental conditions in order to avoid the problems coming from overoxidation.

6. Hivatkozások

[1] Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei 1-2, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt, Budapest (1999).

[2] Inzelt Gy.: A kémia újabb eredményei 75 64-188, Akadémiai Kiadó, Budapest (1993)

[3] Inzelt György: Kalandozások a kémia múltjában és jelenében (Kémiai esszék), Vince Kiadó (2003)

[4] Janáky Csaba Doktori értekezés (2010)

[5] Bazsó Fanni Laura Tudományos Diákköri Dolgozat (2011)

[6] Székely Anna Tudományos Diákköri Dolgozat (2010)

[7] G. Sauerbrey, Zeitschrift für Physik 155 206-222 (1959)

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Inzelt Györgynek a rengeteg türelmet és segítséget, amit munkám során kaptam. Köszönöm, hogy betekintést nyerhettem bővebben az elektrokémiai kutatások rejtelseibe.

Berkes Balázsnak köszönöm a mérések során nyújtott segítséget.