Poli(3,4-etiléndioxitiofén)-filmek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata

Szakdolgozat
Kémia Alapszak

Szekeres Krisztina Júlia

Témavezetők:

Zsélyné Dr. Ujvári Mária
egyetemi adjunktus

Dr. Láng Győző
egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium
Fizikai Kémiai Tanszék
Budapest, 2015

Köszönetnyilvánítás

Nagyon hálás vagyok témavezetőimnek, *Dr. Láng Győzőnek* és *Zsélyné Dr. Ujvári Máriának* a szakdolgozati munkám során nyújtott támogatásért, rám szánt időért, valamint a rengeteg segítségért és tanácsért.

Köszönöm *Dr. Varga Gábornak,* hogy elvégezte a SEM méréseket, és azt, hogy ezen vizsgálatokon jelen lehettem.

Köszönöm *Dr. Gubicza Jenőnek* a röntgendiffrakciós mérések elkészítését.

Köszönettel tartozom *Dr. Vesztergom Somának* a számítástechnika terén nyújtott segítségéért, valamint *Kovács Noémi* hallgatótársamnak, hogy friss tapasztalatait megosztotta velem.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm *családomnak,* hogy támogattak, és megfelelő hátteret biztosítottak munkám elkészítéséhez.

Tartalom

1. Bevezetés 4
2. Szakirodalmi áttekintés 5
2.1. Vezető polimerek 5
2.1.1. A vezető polimerek csoportosítása vezetési mechanizmusuk alapján 5
2.1.2. A vezető polimerek felhasználása 5
2.2. Módosított elektródok, „polimerfilm-elektródok” 6
2.2.1. Polimerizációs módszerek 6
2.2.2. Elektropolimerizáció lehetséges mechanizmusai 7
2.2.3. A polimerfilm-elektródok elektrokémiai előállításának módjai 7
2.2.4. Felületi borítottság 8
2.2.5. A polimerfilm előállításához használt monomerek szerkezetének hatása a polimerek vezetésére 9
2.3. A poli(3,4-etiléndioxitiofén) 9
2.3.1. A PEDOT oxidációja 10
3. Célkitűzés 12
4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek 12
4.1. Ciklikus voltammetria (CV) 12
4.2. Elektrokémiai impedanciaspekroszkópia (EIS) 13
4.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) 13
4.4. Röntgendiffrakció (XRD) 14
5. Kísérleti munka 14
5.1. Kísérleti körülmények 14
5.2. A pH és az anionok hatása a film viselkedésére 17
5.2.1. Ciklikus voltammetria 18
5.2.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia 19
5.3. Szerkezeti változások vizsgálata a film oxidációja során 35

5.3.1. Ciklikus voltammetria 35
5.3.2. Röntgendiffrakció 37
5.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp 38
6. Következtetések 40
Szakdolgozat összefoglaló 42
Summary 43
Irodalomjegyzék 44

1. Bevezetés

2014-ben másodéves kémia alapszakos hallgatóként csatlakoztam az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézetének Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumának kutatócsoportjához. Kezdetben négy különböző kutatási témába volt lehetőségem bekapcsolódni. Ezek közül érdeklődésemet leginkább a PEDOT, azaz a poli(3,4-etiléndioxitiofén)-filmek elektrokémiai tulajdonságainak tanulmányozása keltette fel. A kutatócsoport kutatási témái között szerepel a vezető polimereket tartalmazó kompozit anyagok előállítása, illetve ezek tulajdonságainak vizsgálata, különös tekintettel elektrokémiai stabilitásukra. A kompozitokhoz használt vezető polimerek közül a PEDOT az egyik legígéretesebb jelölt, ezért tulajdonságainak jobb megértése alapvető a kompozitok előállítását célzó munkákhoz. Bár a PEDOT elektrokémiai viselkedésével kapcsolatban rendkívül sok közlemény jelent meg, a szakirodalom tanulmányozása során kiderült, hogy számos kérdés megválaszolatlan maradt. Ezek közül kiemelkedőek a PEDOT elektrokémiai- mechanikai tulajdonságaival, elektrokémiai degradációjával („túloxidációjával") és a folyamatok közben bekövetkező szerkezeti változásokkal kapcsolatos problémák. Meglepő módon a vonatkozó szakirodalomban a PEDOT-filmeket tartalmazó elektródokról nem találhatóak igazán megbízhatónak tekinthető impedancia mérések sem.

Szakdolgozatomban a vezető polimerek és a belőlük készült elektródok irodalmának összefoglalását követően egy arany hordozóra felvitt PEDOT-film oxidáció során végbemenő szerkezeti változásait, valamint különböző pH-jú elektrolitoldatokban megfigyelt elektrokémiai tulajdonságait mutatom be.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Vezető polimerek

Az 1970-es évekig a polimereket a tudomány szigetelő anyagokként tartotta számon. Shirakawa és munkatársai azonban 1977-ben megmutatták [1], hogy a poliacetilén vezetőképessége jódgőzös oxidáció hatására 10^9-szeresére növelhető. Az ezzel kapcsolatos kutatási eredményekért Hideki Shirakawa Alan J. Heegerrel, valamint Alan G. MacDiarmiddal együtt 2000-ben kémiai Nobel-díjat kapott [2]. E felfedezés mellett azonban nagyobb jelenőséggel bír az a megfigyelés, hogy a vezető polimerek vezetése széles tartományban változtatható.

2.1.1. A vezető polimerek csoportosítása vezetési mechanizmusuk alapján [3]

a) A *redoxi-polimerekben* a szigetelő polimervázon belüli redoxicentrumok közötti elektronugrás révén jön létre a vezetés.
b) Az *ioncserélő polimerek* esetén az elektrosztatikusan kötött ionok irányított elmozdulása eredményezhet vezetést, ám az elektronátugrás ebben az esetben is szerepet játszhat.
c) Az *elektronvezető polimerek* konjugált kettős kötés-rendszert tartalmaznak, melynek elektron-delokalizációjának köszönhetően alakul ki vezetés. A vezető polimerek ezen csoportja egyesíti mindhárom típus vezetési sajátságait [4].

2.1.2. A vezető polimerek felhasználása

Vezető polimerekkel kedvező tulajdonságaiknak, leginkább a változtatható vezetőképességüknek köszönhetően az ipar számos területén találkozhatunk. Fémek korrózió elleni védelme érdekében az adott felületet nem vezető állapotban lévő polimerrel vonják be, mely adott esetben passzív tartományban tartja a fémet. Ezen alkalmazás felválthatja az egészségre, környezetre káros festékek (pl. mínium) használatát.
Az elektronika területén pl. a fénykibocsátó diódákban (LED), tranzisztorokban, valamint napelemekben találkozhatunk vezető polimerekkel [5]. Ezen anyagokat különleges tulajdonságaik miatt felhasználhatják a mesterséges izmok [6] előállítására, valamint a katonai lopakodó repülőgépek elektromágneses sugárzást adszorbeáló burkolásának kialakítására is [7].

Elektrokromikus tulajdonságuk révén (színük elektromos potenciál hatására változtatható) [8] egyebek között úgynevezett „okos” ablakok (smart windows) [9] készítésére használhatóak fel. Gyorsan fejlődő kutatási terület a vezető polimerekből készült kompozit anyagok előállítása és vizsgálata az elektrokémiai energiatárolási rendszerek hatékonyságának növelése érdekében. Ismeretes, hogy bár a vezető polimerek elektromos vezetése kielégítő, hosszabb távú energiatárolás szempontjából nem megfelelőek. Ez a tulajdonságuk különféle kompozitképző adalékanyagokkal javítható [10].

2.2. Módosított elektródok, „polimerfilm-elektródok”

A vezető polimer-filmekből készült elektródok az úgynevezett „módosított elektródok” közé sorolhatóak, melyeket egy elektron-vezető (általában fém) felületére valamilyen vegyület (esetünkben vezető polimer) rögzítésével készítenek. A rendszert ionvezető fázissal érintkezésbe hozva olyan elektród jön létre, amelyben az alap fém („szubsztrátum”) csupán áramvezetőként szolgál. A módosított elektródok előállítási lehetőségei függnek mind az elektron-vezető fázis, mind a leválasztandó polimer anyagi minőségétől, hiszen fontos szempont, hogy a hordozó és a polimer között megfelelő erősségű kötések alakuljanak ki. Ily módon megkülönböztetünk fizikai adszorpcióval és kémiai reakcióval történő rétegképzést. A kémiai módosítás során általában csak monoréteg alakítható ki, ezért ez a módszer háttérbe szorult.

2.2.1. Polimerizációs módszerek

Vezető polimerekből álló felületi rétegek kialakítására számos lehetőség ismert. Már előállított redoxi-polimerek esetén az ún. felcseppentéses-beszárításos módszer segítségével alakíthatunk ki filmet oly módon, hogy a polimer oldatot kis mennyiségben felvisszük a hordozóra, majd elpárologtatjuk az oldószert. Az egyenletesebb réteg kialakítása érdekében a hordozót forgathatjuk is. A rétegképzés mechanizmusa az ioncserélő polimerek esetén is hasonló.
Elektrokémiai rendszerek esetében a leginkább elterjedt módszer a polimerréteg elektropolimerizációval történő kialakítása közvetlenül az elektródfém felületére. A monomert tartalmazó oldatból történő elektrokémiai előállítás lehetőségeit a 2.2.3. pontban részletesen is tárgyaljuk. Azonban már itt is érdemes megjegyezni, hogy ebben az esetben a film vastagsága

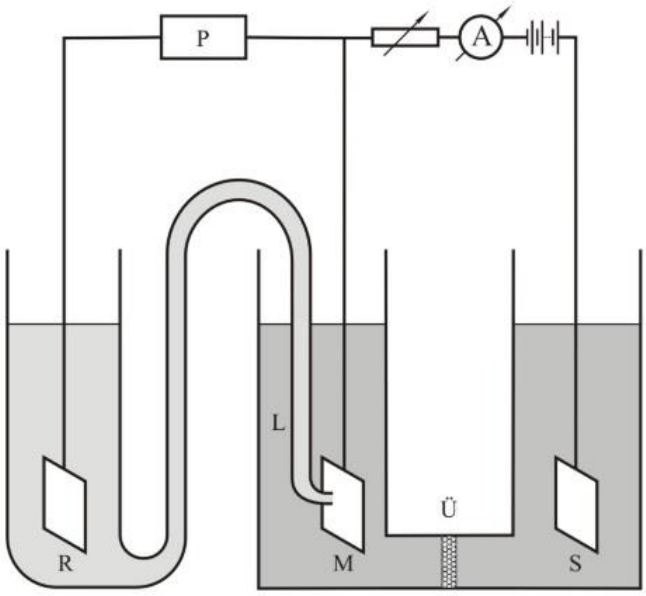
a bevitt töltés mennyiségével aránylag jól szabályozható. A további kísérleti körülmények (pl. a potenciáltartomány, az elektrolit és a munkaelektród anyagi minősége, a monomeroldat koncentrációja, az elektrolitoldat pH-ja, hőmérséklete) helyes megválasztásával megfelelően stabil, homogén, egyenletes vastagságú film állítható elő [3].

2.2.2. Elektropolimerizáció lehetséges mechanizmusai

Az elektropolimerizáció leírására többféle módszert javasoltak. Az ún. láncnövekedéses modell A. F. Diaz nevéhez köthető. Elképzelése szerint [11] az ionos-, vagy gyökös polimerizációhoz hasonlóan az elektropolimerizáció során is a monomerek folyamatos összekapcsolódásával alakul ki a polimer-film a fémes hordozó felületén. Az oligomer megközelítés [12] szerint ezzel szemben nagyobb egységek, oligomerek összekapcsolódásával épülnek fel a polimerek.

2.2.3. A polimerfilm-elektródok elektrokémiai előállításának módjai

Polimerfilm-elektródokat a gyakorlatban háromelektródos cellában állíthatunk elő különböző elektrokémiai módszerek segítségével. Az előállítás során a leendő hordozó fém a cellában a munkaelektród elektronvezető fázisa, az elektrolitoldat az előállítandó polimerhez szükséges monomer oldata. Az inert atmoszféra általában igen fontos.



1. ábra. Háromelektródos cella elvi vázlata [13]

M: munkaelektród, S: segédelektród, R: referencia elektród
L: Luggin-kapilláris, Ü: üvegszűrő, P: nagy belső ellenállású mérőműszer, A: ampermérő

a) *Galvanosztatikus leválasztás* során a cellában a munkaelektród és a segédelektród között folyó áramot állandó értéken tartjuk. A leválasztás során követni szoktuk a munkaelektród és a referenciaelektród közötti potenciálkülönbség időbeni változását.

b) *Potenciosztatikus leválasztás* esetén az elektródpotenciált tartjuk állandó értéken. A leválasztáshoz felhasznált töltés mennyiségét a párhuzamosan regisztrált áram-idő görbék alapján számíthatjuk ki.

c) A *potenciodinamikus leválasztási* módszer (ciklikus voltammetria) a gyakorlatban gyakran alkalmazott technika polimerfilm-elektródok előállítására. A potenciosztatikus leválasztással ellentétben ebben az esetben általában a felülethez jól tapadó, homogén polimer-film állítható elő. A módszer további előnye, hogy a rendszer mind kinetikai, mind termodinamikai tulajdonságairól számos információt szolgáltat, valamint a töltéstranszport mechanizmusának vizsgálatára is lehetőséget ad. A leválasztás során a munkaelektród potenciálját egy alkalmasan megválasztott vezérlő háromszög jelnek megfelelően ciklikusan változtatjuk, miközben mérjük a cellán átfolyó áramot [13, 14]. A periodikus potenciálperturbáció amplitúdóját és frekvenciáját a rendszer tulajdonságainak megfelelően választjuk meg.

2.2.4. Felületi borítottság

Az előállított vezető polimerfilm-elektród tulajdonságait igen nagymértékben befolyásolja a polimer-film felületi morfológiája, valamint a hordozó felületének borítottsága. Utóbbi jellemzőre két eset különböztethető meg. Akkor, ha a polimer teljesen beborítja a fém felületét, az elektród viselkedését kizárólag a polimer tulajdonságai fogják meghatározni. Részleges - pl. pórusos - borítottság esetén a polimer és a hordozó együttes hatása érvényesül. Ezen utóbbi típusú elektródok szerkezetének leírására alkalmas lehet az úgynevezett *brush* (kefe)-modell [15], amely szerint a felületen adszorbeált polimer a hordozóhoz néhány ponton kapcsolódó, kötegekbe rendeződött láncokként írható le. A kötegek között makropórusok, míg a polimerláncok között mikropórusok alakulnak ki.

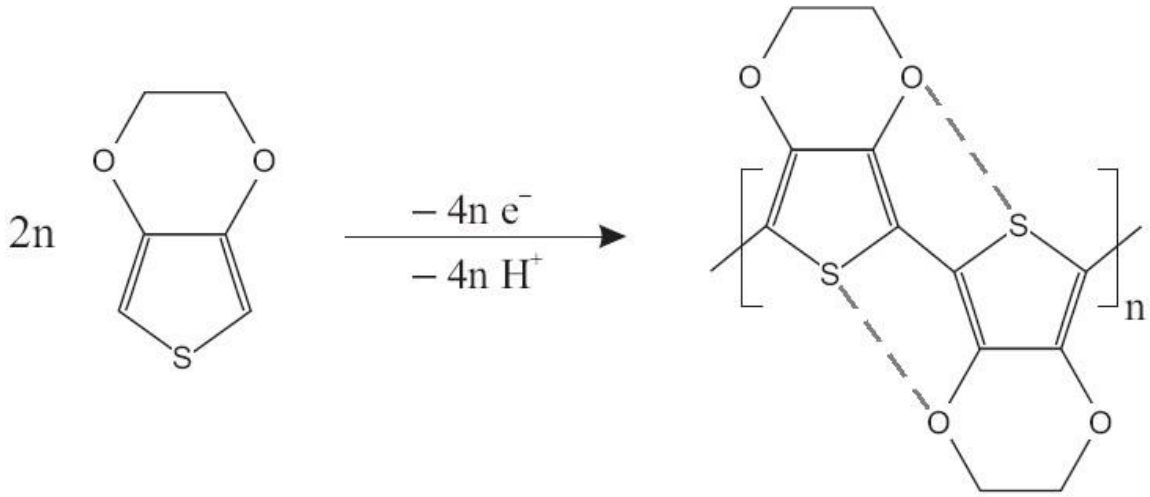
2.2.5. A polimerfilm előállításához használt monomerek szerkezetének hatása a polimerek vezetésére

Vezető polimerfilm előállítására számos szerves és szervetlen vegyület alkalmas. Ezek közé tartozik többek között az anilin, a pirrol, a tiofén, valamint a különféle tiofén-származékok, továbbá ezek szubsztituált formái [10]. A polimerek vezetőképességét befolyásolja a monomerek szubsztituáltsága és a szubsztituens fajtája. Sato és munkatársai a politiofén, a poli(3-etiltiofén) és a poli-(3-metiltiofén) fajlagos vezetését vizsgálták azonos körülmények között [16]. Méréseik alapján a fajlagos vezetés értéke politiofén<poli(3-etiltiofén)<poli(3-metiltiofén) sorrendben nő (szám szerint 190; 270; 510 S cm^{-1} értékeket kaptak). A polimereket IR- spektroszkópiával, valamint ciklikus voltammetriával is vizsgálták, hogy megtalálják az eltérések okát. Végeredményben arra a megállapításra jutottak, hogy a polimerek fajlagos vezetése abban az esetben nagyobb, ha a szubsztituensek sztérikus gátat képezve megakadályozzák az α-β, és a β-β kapcsolódási helyzetet.

2.3. A poli(3,4-etiléndioxitiofén)

A poli(3,4-etiléndioxitiofén), azaz a PEDOT egy igen stabil, vezető polimer. Kedvező tulajdonságának köszönheti gazdag irodalmát, valamint széles körű alkalmazását (napelemek, tüzelőanyag-cellák, szuperkapacitások, implantátum-bevonatok, vékonyfilm tranzisztorok és más elektronikai és elektrokémiai eszközök). A PEDOT-tal foglalkozó tudományos munkák száma tízezres nagyságrendű, azonban ezen közlemények legnagyobb része módosított, kompozit filmeket, illetve alkalmazásukat tárgyalja, a polimer alapvető elektrokémiai tulajdonságairól kevés írás szól. Dolgozatomban főleg ez utóbbi irodalmat dolgoztam fel, és kutatásaim is ehhez a területhez kapcsolódnak.

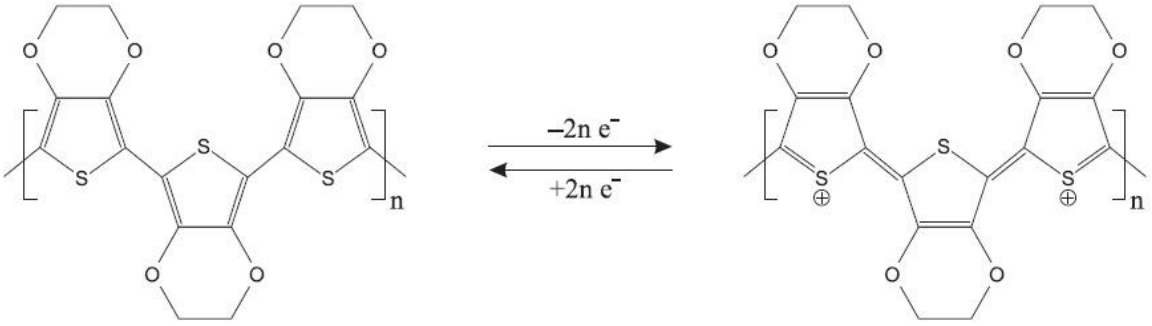
A PEDOT bizonyos jellemzői a monomer (EDOT) szerkezeti tulajdonságaival magyarázhatóak. Az EDOT egy olyan tiofén-származék, amely 3,4 pozícióban etiléndioxi-hidat tartalmaz. Ez azt eredményezi, hogy a polimer molekulában az egyik monomer egység oxigén atomja intramolekuláris kölcsönhatásba léphet a szomszédos monomer egység kén atomjával [17]. Ennek köszönhető, hogy a szegmensek a szén-szén kötések mentén nem képesek egymáshoz képest elfordulni [18].



2. ábra. Az EDOT polimerizációja

2.3.1. A PEDOT oxidációja

A PEDOT korábbi vizsgálatai [19, 20] azt mutatták, hogy bizonyos potenciáltartományon belül reverzíbilis redoxi-átalakulások mennek végbe a filmben, azonban elegendően pozitív potenciálokon ezen változások irreverzíbilisekké válnak. Savas közegben nátrium-kloriddal telített kalomelelektródhoz képest kb. 0,8 V-nál pozitívabb potenciálokon a leválasztott polimer film túloxidálódik, irreverzíbilis szerkezeti átalakulásokat szenved. Az ennél negatívabb, illetve ennél pozitívabb potenciálon kialakuló szerkezet pontos ismerete a polimer alkalmazhatósága szempontjából igen fontos információ. A reakció sémája alapján lényeges szempont lehet a pH és az anionok elektrokémiai viselkedésre gyakorolt hatása is.



3. ábra. A PEDOT reverzíbilis redoxi-átalakulása

Elektrokémiai vizsgálatokban a túloxidáció jelenségére a következők utalnak: (1) a voltammogramok a (redox)kapacitás csökkenésére utalnak. (2) Az impedanciaspektrum tisztán kapacitív jellege eltűnik, és nagy frekvenciákon jellegzetes ív jelenik meg az Argand-diagramokon, vagy pedig az oxidálatlan állapotokon mért „félkör" átmérője nő. (3) A kvarckristály nanomérleggel történő vizsgálatok során frekvencia növekedés, azaz tömegcsökkenés észlelhető. (4) Pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva a filmet az tapasztalható, hogy a túloxidáció előtti struktúrához képest repedések, egyirányú árkok jelennek meg, melyek további oxidáció hatására nagyjából merőlegesen összekapcsolódnak. Ezen árkok alján az elektronvisszaszórásos felvételek alapján a hordozó (arany) látható. Az említett változások legvalószínűbb magyarázata, hogy a túloxidáció mechanikai feszültséget generál a PEDOT filmben [21], mely repedéseket okoz, melyek a belső feszültséget csökkentik. A bomlástermékek elhagyják a polimert. A polimerréteg leválása (delaminációja) következtében a hordozó fém helyenként érintkezik az elektrolitoldattal. A szubsztrát többi részéhez tapadó polimer elektroaktív marad.

3. Célkitűzés

Mint ahogy már a bevezetésben is említettem, a poli(3,4-etiléndioxitiofén) vezető polimert széles körben alkalmazzák, melynek köszönhetően igen sok tudományos munka foglalkozik tulajdonságainak, további gyakorlati alkalmazhatóságainak lehetőségeivel. A PEDOT-filmben oxidáció során végbemenő szerkezeti változások tanulmányozása, az elektrolitoldat pH-jának, valamint az ellenion filmre gyakorolt hatásának vizsgálata olyan kutatási területek, melyek szakirodalmában számos kérdés megválaszolatlan maradt. Dolgozatomban néhány ilyen kérdésre keresem a választ.

4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

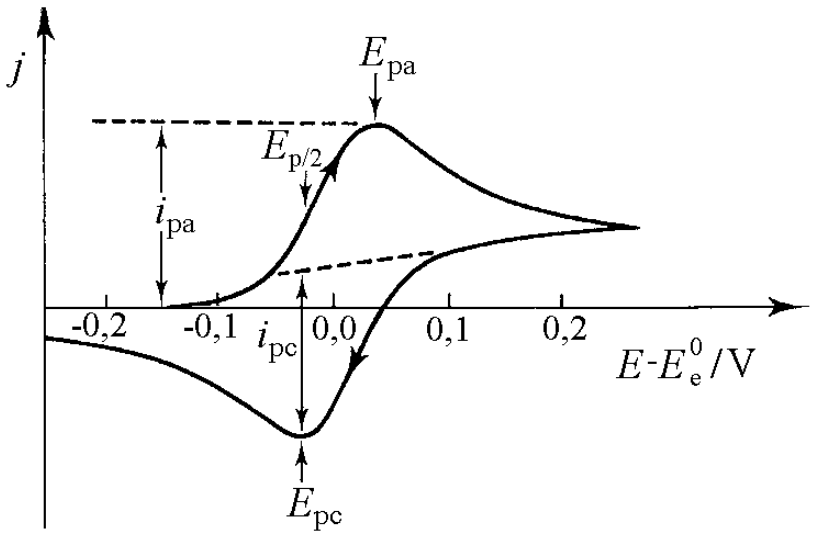
4.1. Ciklikus voltammetria (CV)

A ciklikus voltammetria napjaink legelterjedtebb potenciodinamikus módszere, mely alkalmas az elektrokémiailag aktív anyagok gyors jellemzésére, redoxitulajdonságaik, valamint kinetikai paramétereik meghatározására. A munkaelektród potenciálját háromszögjelnek megfelelően változtatjuk, és a potenciál (vagy az idő) függvényében mérjük az elektrokémiai cellán átfolyó áramot. A ciklikus voltammogram jellemzője a két (vagy több) áramcsúcs, az ezekhez tartozó csúcsáramok (I_{pa}, I_{pc}), valamint csúcspotenciálok (E_{pa}, E_{pc}).

A csúcsáramra vonatkozó összefüggést megfelelő feltételek teljesítése esetén a Randles-Ševčík-egyenlet írja le:

$$I_p = 2{,}78 \cdot 10^5 \, n^{3/2} \, A D_i^{1/2} \, c_i^* \, v^{1/2}, \qquad (1)$$

ahol A (cm^2) az elektród felülete, D_i (cm^2/s) a diffúziós együttható, c_i^* (mol/cm^3) az elektrokémiai reakcióban részt vevő részecske koncentrációja, n az elektrokémiai reakcióban részt vevő elektronok száma és v az elektródpotenciál változtatásának sebessége („polarizációsebesség”, V/s).



4. ábra. Egy reverzíbilis redoxirendszer ciklikus voltammogramja platinán [22]

4.2. Elektrokémiai impedanciaspekroszkópia (EIS)

Az elektrokémiai impedanciaspekroszkópia egy különösen hatékony módszer elektrokémiai rendszerek vizsgálatára, kinetikai-, valamint transzportparamétereinek meghatározására. A mérések során a munka- és a referenciaelektród közé egy megfelelően kis amplitúdójú, az egyenáramú feszültségszintre szuperponált szinuszos feszültségjelet kapcsolunk, és mérjük az ugyancsak szinuszos áram válaszjelet. A rendszer impedanciáját a gerjesztő és a válaszjel összehasonlítása alapján számítjuk ki. A módszer előnye a nagy potenciálperturbációt alkalmazó egyenáramú módszerekkel szemben (pl. ciklikus voltammetria) abban rejlik, hogy a rendszert az egyensúlyi, vagy stacionárius állapotából csak kevéssé mozdítjuk ki. Ennek köszönhetően nem kell számolnunk a filmben jelentős mértékű ion- és oldószertranszporttal, ebből következően pedig nagy ellenállás-változással és morfológiai átalakulással sem. Így ez a módszer igen alkalmas a polimerfilm-elektródok tanulmányozására is [23].

4.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp olyan elektronoptikai eszköz, amely a vizsgált tárgy felszínét egy vékony elektronnyalábbal végigpásztázza, miközben különböző „produktumok” keletkeznek: szekunder elektronok, a nyaláb elektronjai közül visszaszórt elektronok, illetve a mintából kiváltott röntgenfotonok. Az elektronsugár és a vizsgálandó tárgy kölcsönhatásából származó jeleket erre alkalmas detektorok érzékelik. Ezzel lehetővé válik a minta felületi

tulajdonságainak képszerű megjelenítése, esetleg a vizsgált anyag egyéb tulajdonságainak (pl. kémiai összetétel) meghatározása. A szekunder elektronok rendelkeznek a legkisebb energiával (néhány eV), segítségükkel felületi információ nyerhető (maximális felbontóképesség kb. 1 nm). A visszaszórt elektronok energiája akár több 10 keV is lehet. A szekunder elektronok (BSE=Backscattered Electron) a minta mélyebb rétegeire vonatkozó információt hordoznak, emiatt a felbontás kisebb, kb. 2-4 nm. Hozamuk rendszám-függő. A röntgenfotonok energiájának mérésével analizálható a minta összetétele is (EDX = Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) [24].

4.4. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció napjainkban az anyagtudomány egyik legalapvetőbb vizsgálati módszere. A röntgensugárzás szilárd testen történő diffrakciójának leírásánál azt feltételezzük, hogy a röntgenfoton hullámhossza nem változik az elektronon való szóródás során (azaz a szórás rugalmas), a diffrakció egyszeres, azaz a szórt hullám újraszóródását nem kell figyelembe venni, valamint, hogy a szórás koherens. Ezen utóbbi feltételezésből következik, hogy az interferenciaképet a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése határozza meg [25]. A röntgendiffrakciós vizsgálatok a minta nagyobb területéről és mélységéről adnak információt, mint a pásztázó elektronmikroszkópos mérések.

5. Kísérleti munka

5.1. Kísérleti körülmények

A dolgozatomban bemutatott elektrokémiai méréseket szobahőmérsékleten, argon atmoszférában, háromelektródos cellában végeztük, melynek munkaelektródja olyan, különféle elektrolitoldatokba merülő aranylemez volt, melyre előzőleg PEDOT-filmet választottunk le galvanosztatikus körülmények között. Laboratóriumunkban több hasonló tulajdonságú arany lemezzel folynak kísérletek, melyeket számozással különböztetünk meg egymástól. Dolgozatomban az Au„4” és az Au„7” jelzésű lemezekre leválasztott filmeken végzett vizsgálatokat mutatom be. Ezen mintákra a továbbiakban PEDOT„4” és PEDOT„7” néven fogok hivatkozni.

A kísérletek során alkalmazott termosztálható üvegcellát a mérések előtt Caro-féle savban ($n(H_2SO_4) : n(H_2O_2) = 1:1$) áztattuk, vízgőzzel tisztítottuk, majd ioncserélt („Milli-Q") vízzel alaposan átöblítettük.

PEDOT leválasztása: A polimerfilm leválasztása során az elektrolitoldat a monomerre (EDOT) nézve 0,01 mol/dm^3, Na_2SO_4-re nézve 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú volt. Munkaelektródként az előbbi elektrolitoldatba merülő Au lemezt, segédelektródnak platinahuzalból készített gyűrűt, referenciaelektródnak telített kalomelelektródot használtunk. Az elektropolimerizációhoz galvanosztatikus körülményeket alkalmaztunk (AUTOLAB GSTAT 20 potenciosztát): az áramsűrűség 0,2 mA/cm^2 , a leválasztás időtartama 7200 s volt. Korábbi kutatások alapján [26] az említett körülmények között készített film vastagsága kb. 3 nm. Leválasztás után a polimerfilm-elektródot ioncserélt vízben áztattuk az esetlegesen a filmben maradt oligomerek eltávolítása céljából. A kész filmen elektrokémiai és szerkezetvizsgálati méréseket végeztünk.

Voltammetriás mérések: A voltammetriai mérések egy részét AUTOLAB PGSTAT 20, más részét ZAHNER IM6 potenciosztáttal végeztük. Segédelektródként nagy felületű aranylemezt, referenciaelektródként az oldattal Luggin-kapillárison keresztül érintkező, NaCl-dal telített kalomelelektródot (SSCE) alkalmaztunk. A nem oxidált film vizsgálatát savas közegben –0,2 (esetenként –0,1) és 0,8 V vs. SSCE között végeztük. (A továbbiakban megadott potenciálértékek szintén NaCl-dal telített kalomelelektróddal szemben értendők.) A pH-függés vizsgálatakor a potenciálablakot megfelelően módosítottuk és a film azonos állapotához tartozó görbéket hasonlítottuk össze. A túloxidációhoz különböző felső potenciálhatárokat, maximum 1,5 V-ot alkalmaztunk. A voltammogramokat különböző polarizációs sebességgel vettük fel: 10; 20; 50 és 100 mV/s.

Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérések: Az impedancia méréseket szintén a fenti összeállításban a ZAHNER IM6 elektrokémiai munkaállomás segítségével végeztük. A referenciaelektród csatlakozásához egy speciális kialakítású Luggin-kapillárist használtunk, amely lehetővé tette a kapilláris végén kivezetett Pt-huzalnak a potenciosztát referencia bemenetéhez történő csatlakozását egy kb. 0,1 μF kapacitású kondenzátoron keresztül. A spektrumokat 0,1 V-onként vettük fel a nem oxidált állapotnak megfelelő tartományban, ez savas közegben –0,1 és 0,6 V közötti értékeket jelent. A szinuszos perturbáló jel amplitúdója 10 mV volt, a frekvencia 50 kHz és 7,5 mHz között változott.

Pásztázó elektronmikroszkóp: A polimerfilm struktúrájának változását az oxidáció során pásztázó elektronmikroszkóp segítségével követtük nyomon. Az analízishez egy Quanta ™ 3D FEG nagyfelbontású, alacsony vákuumú SEM készüléket használtunk.

Röntgen diffrakció: A PEDOT kristályos vagy amorf szerkezetének tanulmányozása Philips Xpert diffraktométerrel történt CuKα sugárzással, Bragg-Brentano geometriával (hullámhossz: 0,15418 nm).

1. táblázat. PEDOT„7" jelzésű filmen elvégzett vizsgálatok. A minta felülete: 4,0 cm^2. A táblázatban használt jelzések: *A* az amplitúdó, *f* a frekvencia, *E* az elektródpotenciál (DC szint), *t* az idő, *v* az elektródpotenciál változtatásának sebessége.

Elektrolitoldat	Művelet	Jellemzők
EDOT-ra nézve 0,01 mol/dm^3, Na_2SO_4-re nézve 0,1 mol/dm^3 elektrolitoldatban	Filmkészítés	M: Au„7" lemez, R: SCE, S: Pt huzal; *t* = 7200 s;
0,1 M H_2SO_4 (pH=1,10)	CV	*E* = +0,6 – –0,1 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,6 – –0,1 V (–0,1 V-onként); *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV
0,2 M $HClO_4$ (pH=0,91)	CV	*E* = +0,6 – –0,1 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,6 – –0,2 V (–0,1 V-onként); *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV
0,2 M $NaClO_4$ (pH=4,73)	CV	*E* = +0,4 – –0,3 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,4 – –0,3 V (–0,1 V-onként); *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ =1:4 (pH=1,60)	CV	*E* = +0,56 – –0,14 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,56 – –0,14 V (–0,1 V-onként); *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV
0,1 M Na_2SO_4 (pH=5,62)	CV	*E* = +0,4 – –0,3 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,4 V; *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ =1:1 (pH=1,18)	CV	*E* = +0,58 – –0,12 V *v* = 10; 20; 50; 100 mV/s
	EIS	*E* = +0,58 – –0,48 V (–0,1 V-onként); *f* = 50 kHz – 7,5 mHz *A* = 10 mV

További, a fentiekhez hasonló beállítások mellett tervezett CV és EIS mérések: 0,1 M Na_2SO_4-oldatban, 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ =1:1 oldatban. A 0,2 M $NaClO_4$-oldatban 0,1 V potenciálon végzett impedanciás mérés sikertelen volt. Ezen mérés megismétlésére a dolgozat leadási határidejéig már nem került sor.

2. táblázat. PEDOT„4" jelzésű filmen elvégzett vizsgálatok. A minta felülete: 4,0 cm^2. A táblázatban használt jelzések: *E* az elektródpotenciál (DC szint), *t* az idő, *v* az elektródpotenciál változtatásának sebessége.

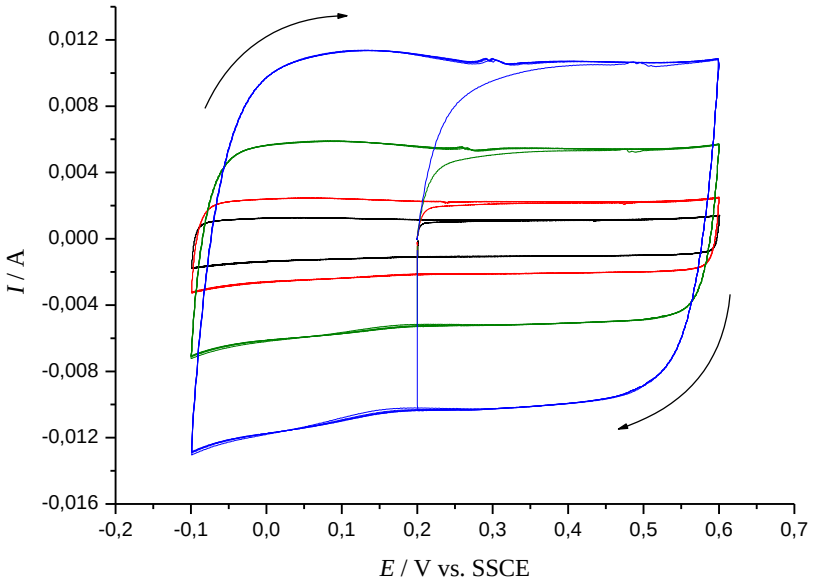
Művelet	**Jellemzők**
Filmkészítés	M: Au„4" lemez EDOT-ra nézve 0,01 mol/dm^3, Na_2SO_4-re nézve 0,1 mol/dm^3 elektrolitoldatban, R: SCE, S: Pt huzal; *t*=7200 s;
XRD	(ld. későbbi **23. ábra.** 1. görbe)
SEM	(ld. későbbi **24. ábra.**)
CV	*E* = –0,3 - +0,8 V vs. SSCE; *v* = 50 mV/s; H_2SO_4 (aq.); 40 db oxidációs ciklus (ld. későbbi **21. ábra.**)
XRD	(ld. későbbi **23. ábra.** 2. görbe)
SEM	(ld. későbbi **25. ábra.**)
CV	„A" oxidációs ciklus (ld. későbbi **22. ábra.**)
XRD	(ld. későbbi **23. ábra.** A görbe)
CV	„B" oxidációs ciklus (ld. későbbi **22. ábra.**)
XRD	(ld. későbbi **23. ábra.** B görbe)
CV	„C" oxidációs ciklus (ld. későbbi **22. ábra.**)
XRD	(ld. későbbi **23. ábra.** C görbe)
SEM	(ld. későbbi **26. ábra.**)

5.2. A pH és az anionok hatása a film viselkedésére

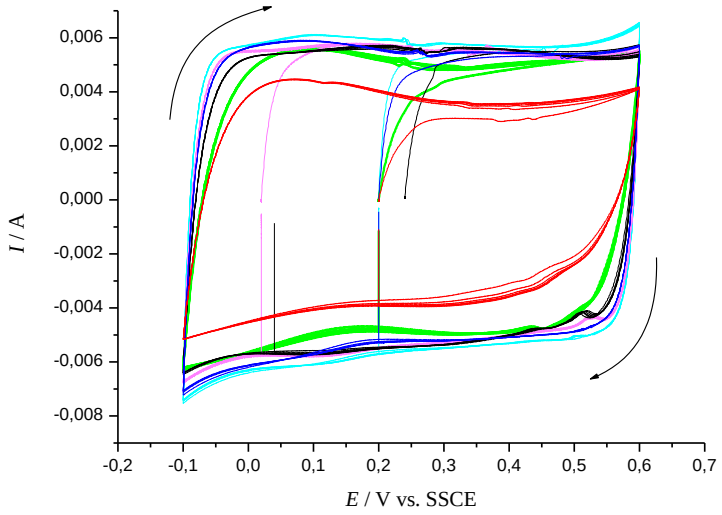
Az Au/PEDOT„7"/elektrolit rendszert különböző pH-jú, valamint különböző aniont tartalmazó elektrolitoldatokban voltammetria és impedanciaspektroszkópia alkalmazásával tanulmányoztuk. Az elektrolitoldatok pH-ját a IUPAC műveleti definícióját [27] követve határoztuk meg hidrogén-elektród alkalmazásával. Standard oldatként nátrium-acetát oldatra és ecetsavoldatra nézve is 0,05 M koncentrációjú oldatot használtunk, melynek pH-ja: pH(S)=4,66.

5.2.1. Ciklikus voltammetria

Az **5. ábrán** a PEDOT„7” jelű filmen különböző pásztázási sebességgel felvett ciklikus voltammogramokat láthatjuk. A görbék kapacitív jellegűek, az áram nagysága a polarizációs sebességgel a várakozásoknak megfelelően növekszik. A **6. ábrán** az azonos sebességgel, de különböző oldatokban regisztrált voltammogramokat hasonlítjuk össze úgy, hogy a potenciálskála a savas oldatban felvett görbéhez tartozik, a többi görbét pedig úgy csúsztattuk el, hogy a potenciáltartomány a film egyazon állapotainak feleljen meg. A görbék alakja a hasonló pH-jú oldatokban hasonló: a görbe bal oldalának felfutása és jobb oldalának lefutása semlegesközeli pH-kon kevésbé meredek, mint erősen savas közegben. Megjegyzendő, hogy a görbék felvételénél az ohmikus ellenállás kis különbözőségéből eredő „torzulást” nem kompenzáltuk.



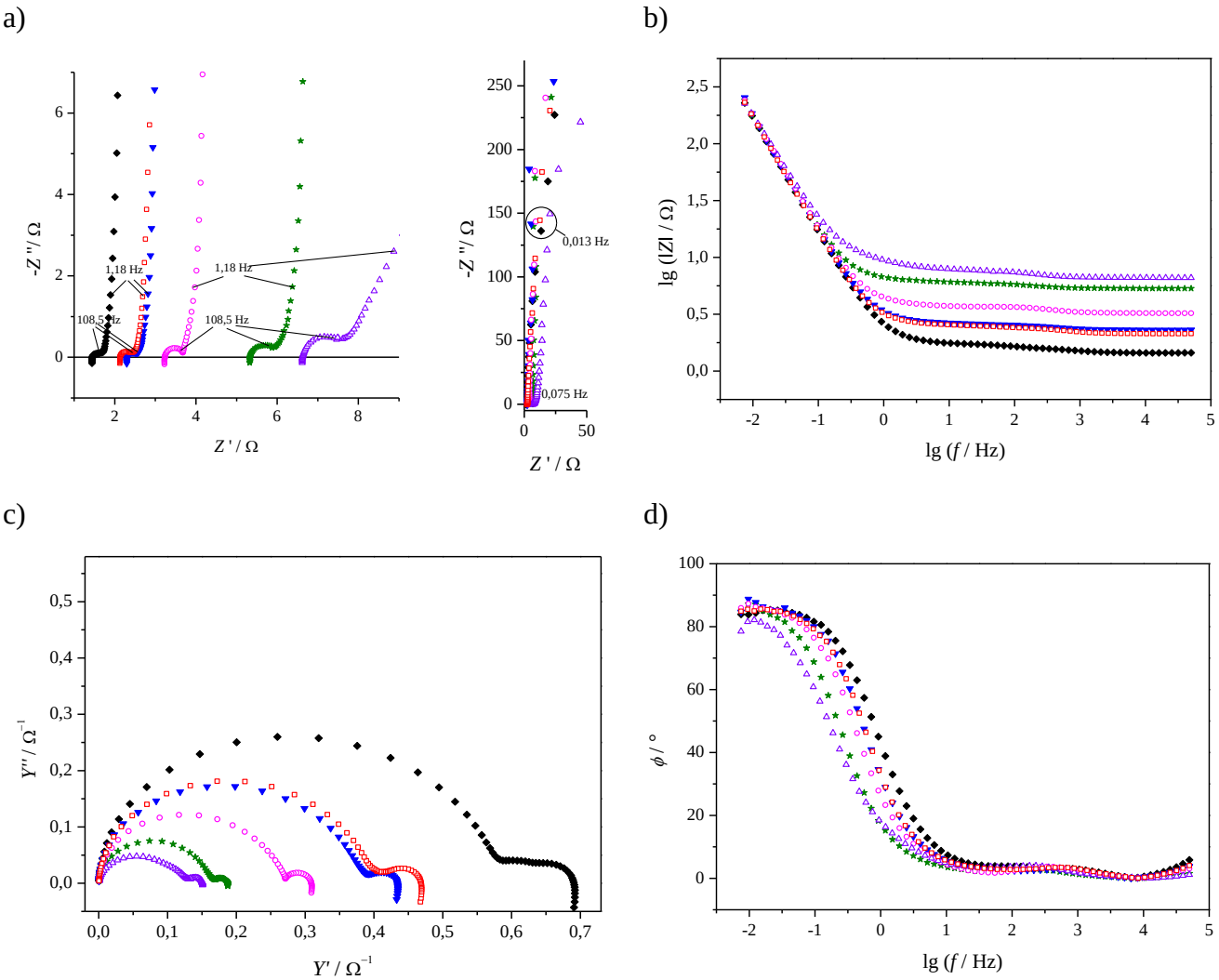
5. ábra. A PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektródon 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú kénsavban 10 (–) ; 20 (–); 50 (–) és 100 (–) mV/s sebességgel felvett ciklikus voltammogramok.



6. ábra. A PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektródon 50 mV/s sebességgel 0,1 M H_2SO_4 (–) ; 0,1 M Na_2SO_4 (–); 0,2 M $HClO_4$ (–); 0,2 M $NaClO_4$ (–); 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:1 (–); 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4 (–) elektrolitoldatokban felvett ciklikus voltammogramok.

5.2.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia

Az Au/PEDOT„7” mintán különböző közegekben felvett impedanciaspektrumok láthatók a **7, 11-18. ábrán**. Nagy frekvenciákon egy töltésátlépésre jellemző, kis átmérőjű félkör-szerű ív található. Az átmérő olyan kicsi, hogy más, kevésbé érzékeny potenciosztáttal végzett méréseken ez gyakran nem is látható („eltűnik a zajban”). Közepes frekvenciákon megjelenik egy rövid „Warburg-szerű” szakasz, majd a kisfrekvenciás rész kapacitív viselkedést mutat. Az ábrákon jól látszik a különböző közegek eltérő vezetése is (a nagyfrekvenciás részen leolvasható ohmikus ellenállás ennek megfelelően változik). Ugyanakkor az is látható, hogy ilyen kis impedanciákon a nagyfrekvenciás impedanciák képzetes része negatív, ami a vezetékek, elektromos elrendezés okozta induktivitás (L) nem elhanyagolható voltára utal, ezért az impedanciaspektrumokat korrigálni kellett. A **7. ábrán** egy példát láthatunk az eredeti, korrigálatlan spektrumokra.



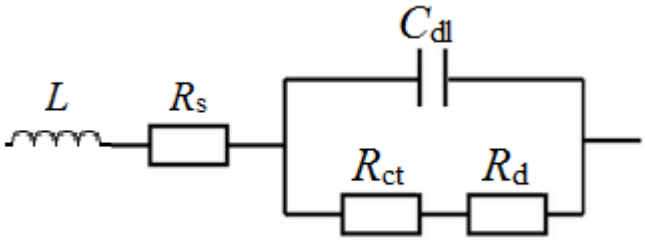
7. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre: 0,2 M $HClO_4$, E=0,6 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,6 V (□); 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:1, E=0,58 V (▼); 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,56 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,4 V (★); 0,1 M Na_2SO_4, E=0,4 V (△); **a)** a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg$|\tilde{Z}|$ a lg$\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok). A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.

Az impedanciaspektrumok értékelésének két módja ismeretes:

1. A mért impedenciákat különféle módon (azaz a spektrumok transzformáltjait) ábrázolva az egyes jellemző szakaszokból grafikus, vagy numerikus úton bizonyos paraméterek meghatározhatóak.

2. Megfelelő elektrokémiai modellek alapján a rendszert jellemző paramétereket komplex nemlineáris illesztéssel megbecsülhetjük.

Dolgozatomban a grafikus értékelést használtam, a kapott értékek a későbbiekben alapul szolgálhatnak a komplex nemlineáris illesztéshez. Az értékelés során tehát a mért impedanciák megfelelő transzformáltjait ábrázolva, a jellemző szakaszokból egyenesillesztéssel (vagy félkör illesztésével) határoztam meg a jellemző paramétereket. Ez, a továbbiakban „grafikus" értékelésként hivatkozott módszer tulajdonképpen numerikus eljárás. A film impedanciájának megfeleltethető, ún. helyettesítő kapcsolást a **8. ábra** mutatja be.



8. ábra. Randles-Ersler-féle helyettesítő áramkör. R_{ct} a töltésátlépési ellenállás, R_d a Warburg-impedancia, C_{dl} a kettősréteg kapacitás, R_s az oldat ellenállása, L az induktivitás.

A **8. ábrán** szereplő „Warburg-impedancián" a vizsgált rendszerek esetében a reflektív peremfeltételek mellett érvényes áramköri elem értendő.

Az ideális impedanciára vonatkozó összefüggés [28]:

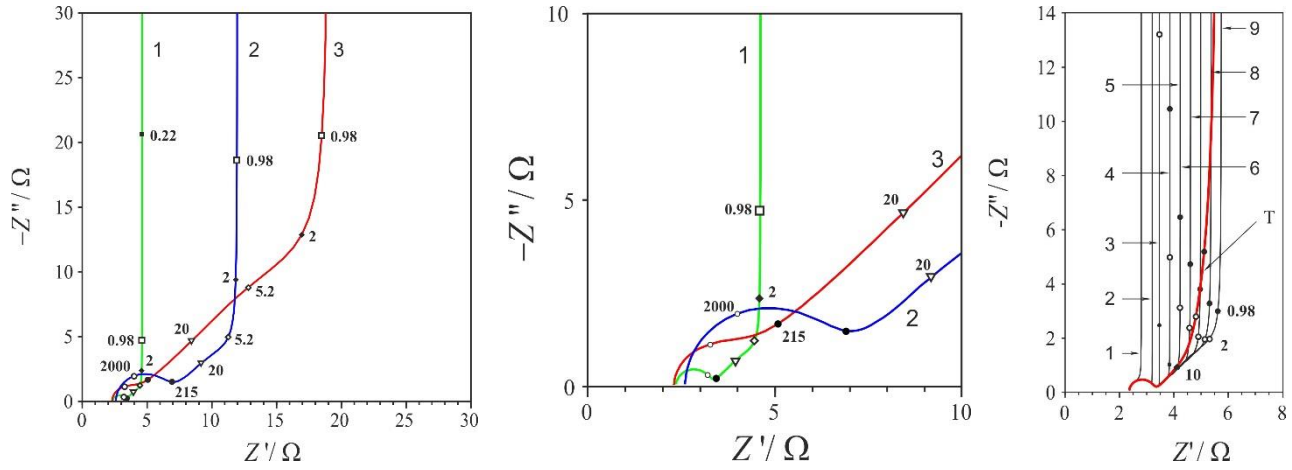
$$Z_f = R_{ct} + (1-i)\sigma\omega^{-1/2}\coth(sL), \tag{2}$$

ahol σ a Warburg-paraméter (függ a diffúziós együtthatótól (D), a hőmérséklettől (T), és a koncentrációtól (c)), L a film vastagsága,

$$s = \left(\frac{i\omega}{D}\right)^{1/2} = \frac{(1+i)\omega^{1/2}}{(2D)^{1/2}} \tag{3}$$

Összehasonlítva a **7.a)** és a **9.a),b) ábrákat** megállapíthatjuk, hogy a méréseink kellően pontosak különböző elektrokémiai paraméterek értékének grafikus módszerrel történő meghatározásához.

a) b) c)



9. ábra Az „ideális” impedanciaspektrumok Argand-digramjai. A potenciál hatása az impedanciaspektrumokra. Az ábrák a [28]-ban feltüntetett paraméterek alapján készültek. **a)** a teljes spektrum különböző potenciálokon; **b)** az a) spektrum nagyfrekvenciás tartománya; **c)** különböző vastagságú filmek impedanciaspektrumai (1-9), T: az impedanciaspektrum egy feltételezett vastagságeloszlás esetén. (A legkisebb számok a frekvenciaértékek Hz-ben.)

A **7.a) ábrán** láthatjuk, hogy a kis impedanciák esetén (azaz nagy frekvenciákon) az induktivitás (L) nem elhanyagolható hibát okoz. L értékét az alábbi megfontolások segítségével becsültük meg:

Feltételezhetjük, hogy elegendően nagy frekvenciákon a diffúziós elem hatása elhanyagolható. Ekkor a fenti kapcsolásban az induktivitással (L) és az oldatellenállással (R_S) sorba kapcsolt RC kör admittanciája:

$$Y_{RC} = \frac{1}{Z_{RC}} = i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct}} = \frac{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}}{R_{ct}} \tag{4}$$

Tehát az impedanciája a

$$Z_{RC} = \frac{R_{ct}}{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}} = \frac{R_{ct} - i\omega {R_{ct}}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 {R_{ct}}^2 {C_{dl}}^2} \tag{5}$$

összefüggéssel adható meg. A teljes kör impedanciájának képzetes része Z_{RC} képzetes részéből és az induktivitásból származik, ezért:

$$Z'' = \omega L - \frac{\omega {R_{ct}}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 {R_{ct}}^2 {C_{dl}}^2} \tag{6}$$

A nevezővel beszorozva azt kapjuk, hogy

$$Z''+Z''\omega^2 {R_{ct}}^2 {C_{dl}}^2 = \omega L + L\omega^3 {R_{ct}}^2 {C_{dl}}^2 - \omega {R_{ct}}^2 C_{dl} \tag{7}$$

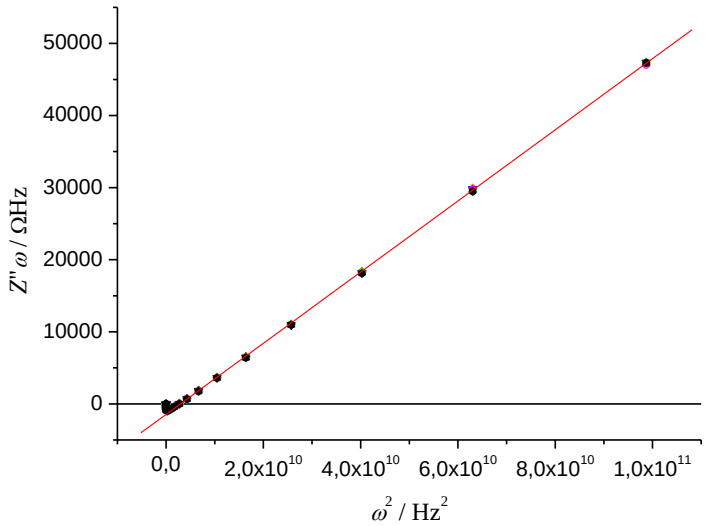
A fenti egyenletet ω^2-tel elosztva az alábbi kifejezéshez jutunk:

$$\frac{Z''}{\omega^2} + Z''R_{ct}{}^2C_{dl}{}^2 = \frac{L}{\omega} + L\omega R_{ct}{}^2C_{dl}{}^2 - \frac{R_{ct}{}^2C_{dl}}{\omega} \tag{8}$$

Elegendően nagy frekvencia esetében $\frac{Z''}{\omega^2}$ jóval kisebb, mint $Z''R^2C^2$, így ezt a tagot elhanyagolva, majd az egyenlet mindkét oldalát ω/R^2C^2-tel beszorozva

$$Z''\omega \approx \left(\frac{L}{R_{ct}{}^2C_{dl}{}^2} - \frac{1}{CC_{dl}}\right) + L\omega^2 \tag{9}$$

A (9) egyenlet alapján láthatjuk, hogy ha ábrázoljuk ($Z''\omega$)-t a körfrekvencia négyzetének függvényében, akkor a nagyfrekvenciás (negatív) részre egyenest illesztve a meredekségből az induktivitás megkapható. Egy ilyen illesztés látható a **9. ábrán**. Az illesztések alapján megállapítottuk, hogy az induktivitás adott közegben különböző potenciálokon gyakorlatilag megegyezik. Ez az eredmény nem meglepő, hisz a méréssorozat során a vezetékek térbeli elrendezését nem változtattuk meg.

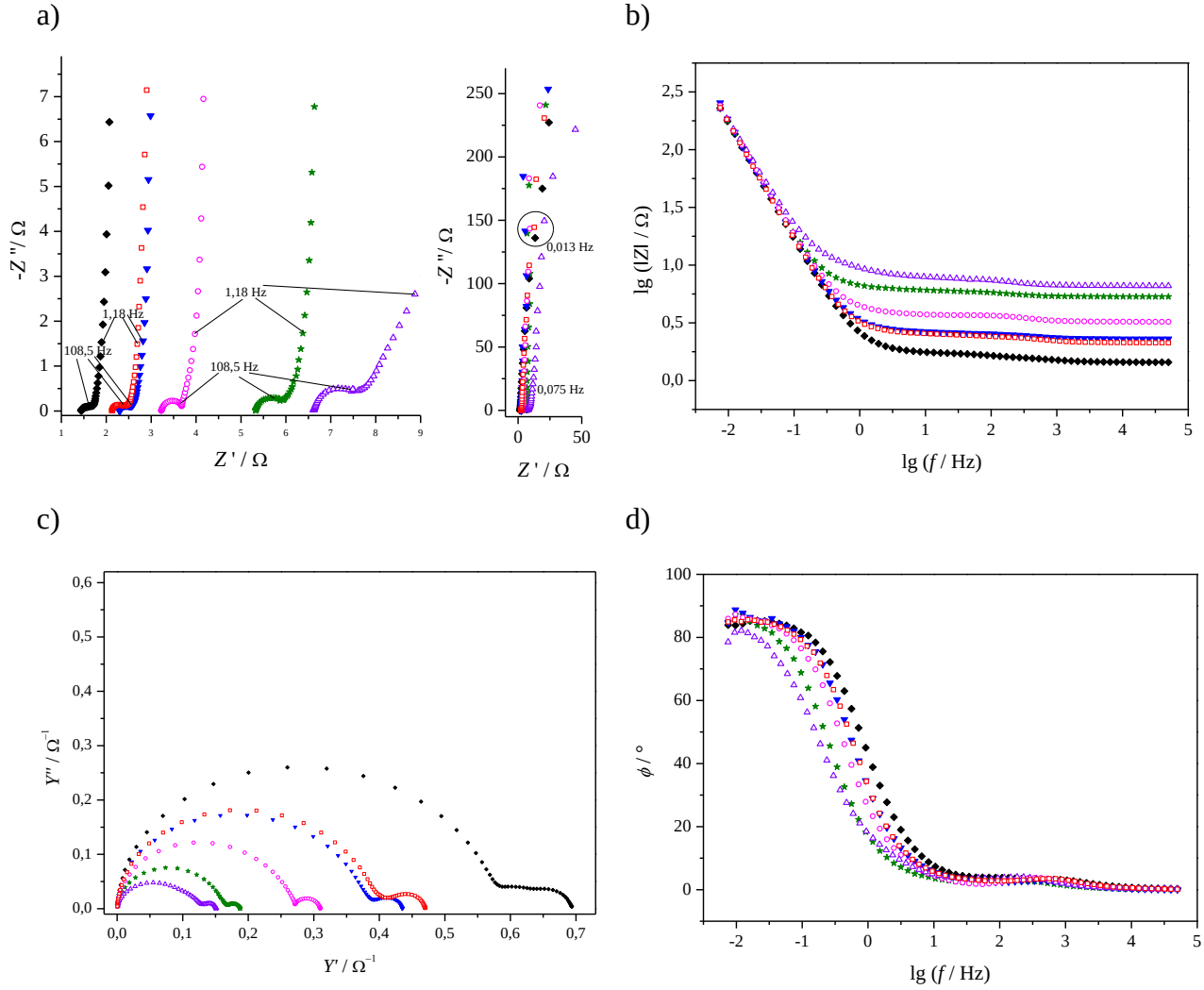


10 .ábra. Az Au/PEDOT„7” polimerfilm-elektród impedancia spektrumában az indukció okozta hiba korrekciójának kiszámítására szolgáló ábra 0,1 M H_2SO_4 oldatban különböző potenciálokon, melyek: E=0,6 V (◆);E=0,5 V (★); E=0,4 V (▼); E=0,3 V (○); E=0,2 V (△); E=0,1 V (□); E=0,0 V (◇); E=-0,1 V (⬢).

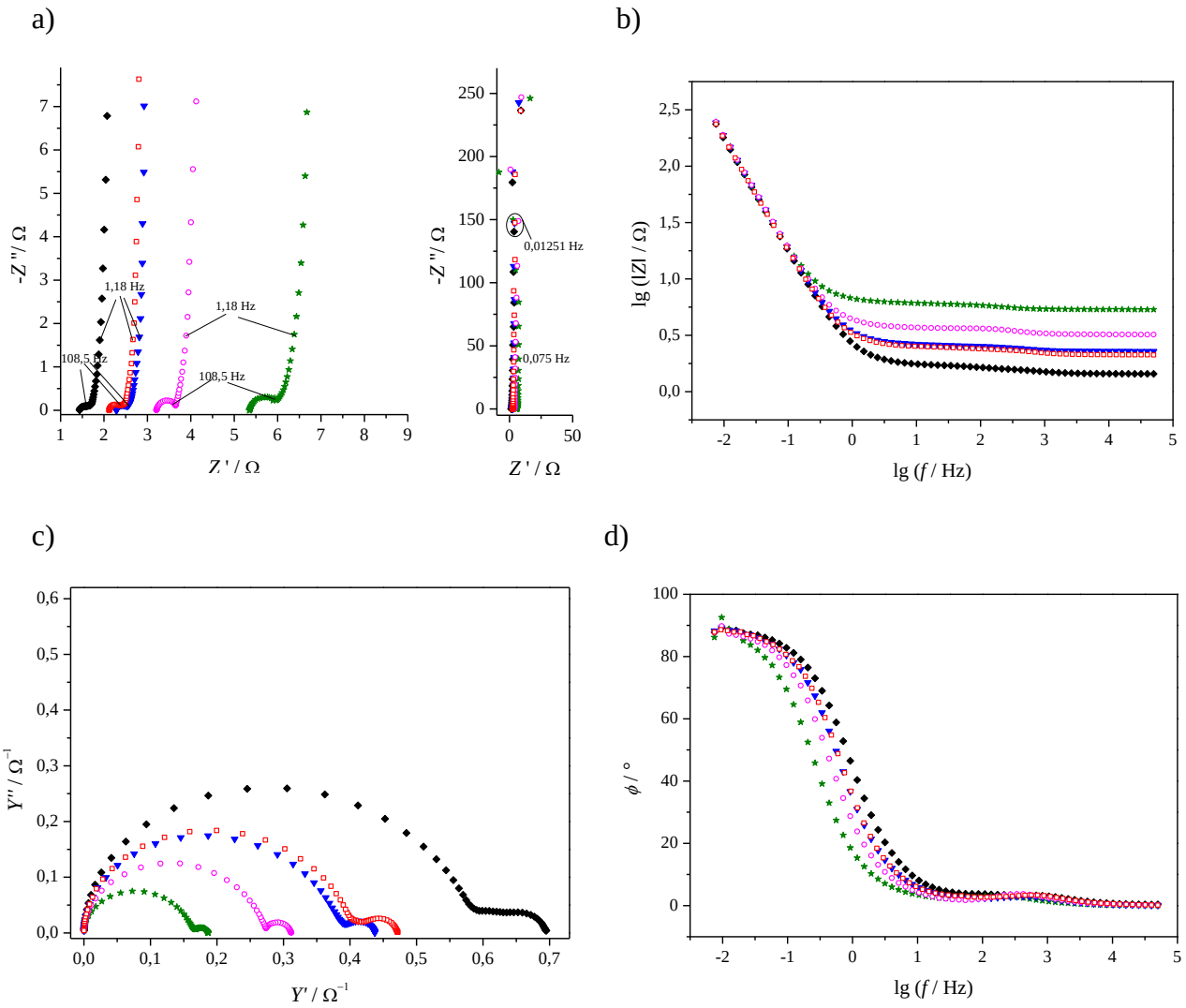
3. táblázat. Az induktivitás értéke a különböző oldatokban:

Elektrolitoldat	***L* / H**
0,1 M H_2SO_4	$4{,}94\cdot10^{-7}$
0,2 M $HClO_4$	$4{,}82\cdot10^{-7}$
0,2 M $NaClO_4$	$4{,}71\cdot10^{-7}$
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ = 1:4	$5{,}70\cdot10^{-7}$
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ = 1:1	$4{,}97\cdot10^{-7}$
0,1 M Na_2SO_4	$4{,}54\cdot10^{-7}$

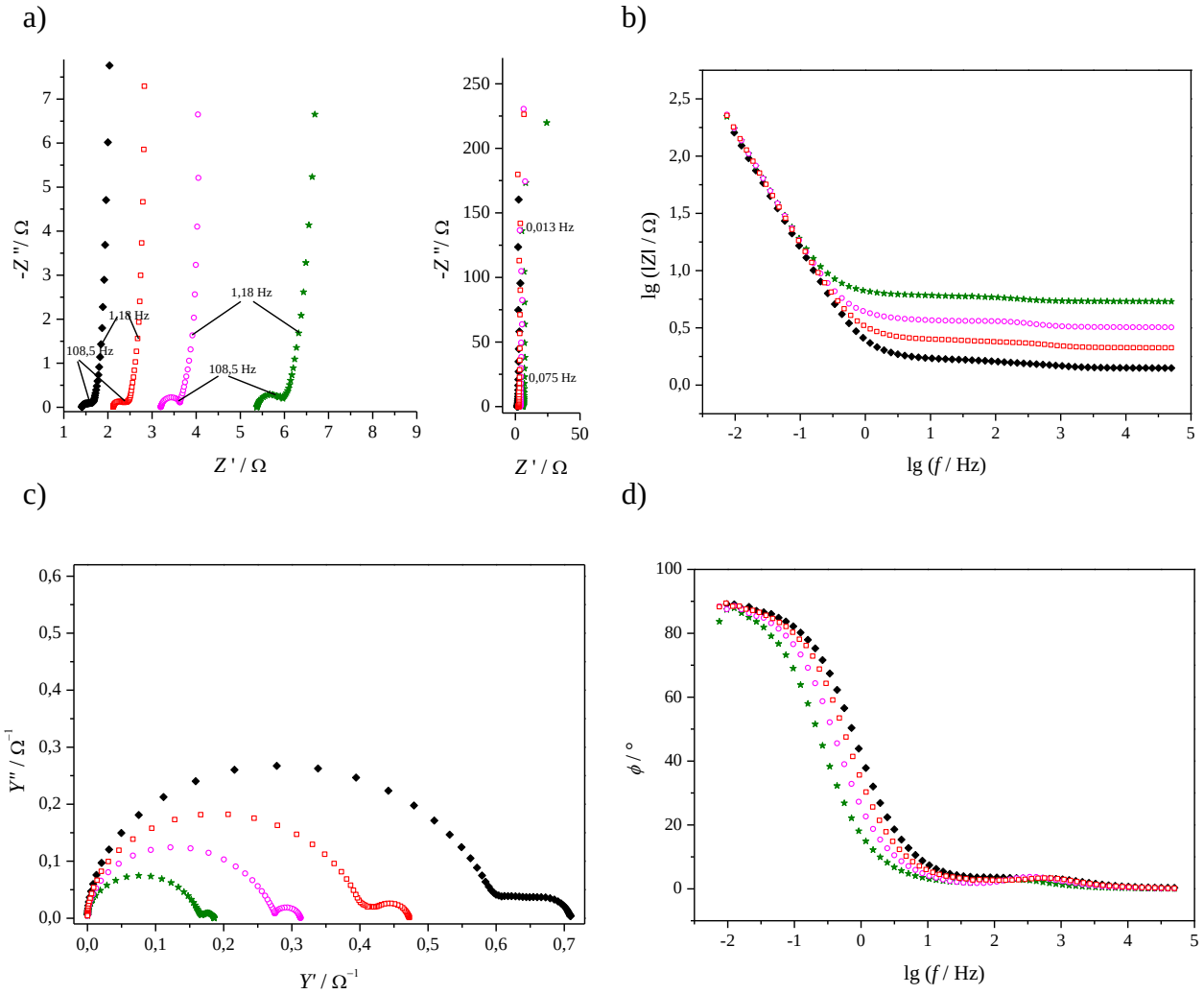
A további értékeléshez ezeket a korrigált görbéket használtuk fel. Ezután levontuk az impedancia valós részéből az ún. kompenzálatlan ohmikus ellenállást, ami tulajdonképpen az oldat és a film ellenállása (R_s). (Ezek az R_s értékek megtalálhatók a **4. táblázat**ban.) Az R_s becslése egyrészt történhet az impedancia valós részének végtelen frekvenciára történő extrapolálásával (pl. az Argand-diagram alapján), vagy a $|Z|$ vs. lg$f$ függvény végtelen nagy frekvenciára történő extrapolálásával. Mi az első utat követtük.



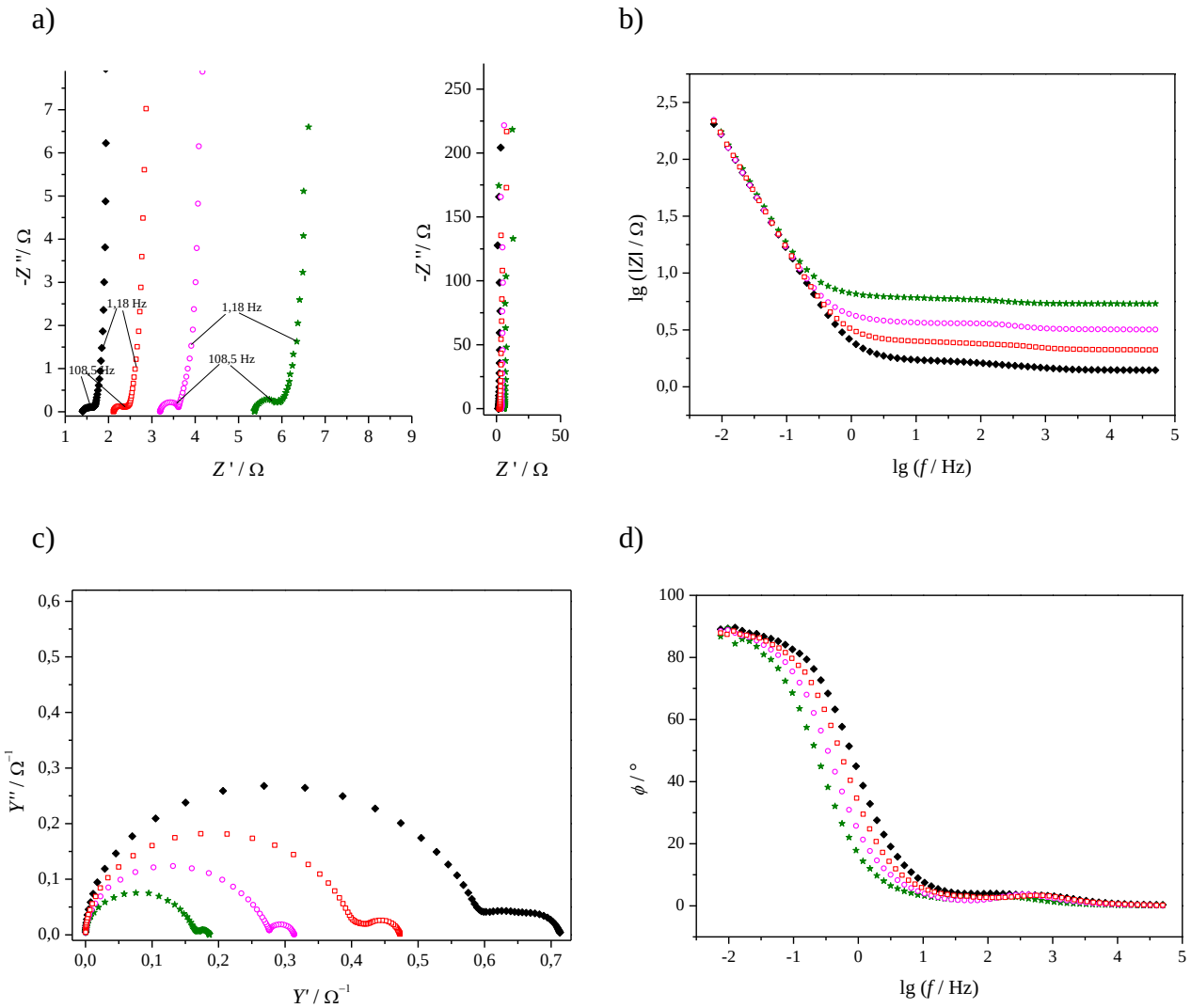
11 .ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,6 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,6 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:1, E=0,58 V (▼);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,56 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,4 V (★);
0,1 M Na_2SO_4, E=0,4 V (△);**a)** a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg$|\tilde{Z}|$ a lg$\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok). A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



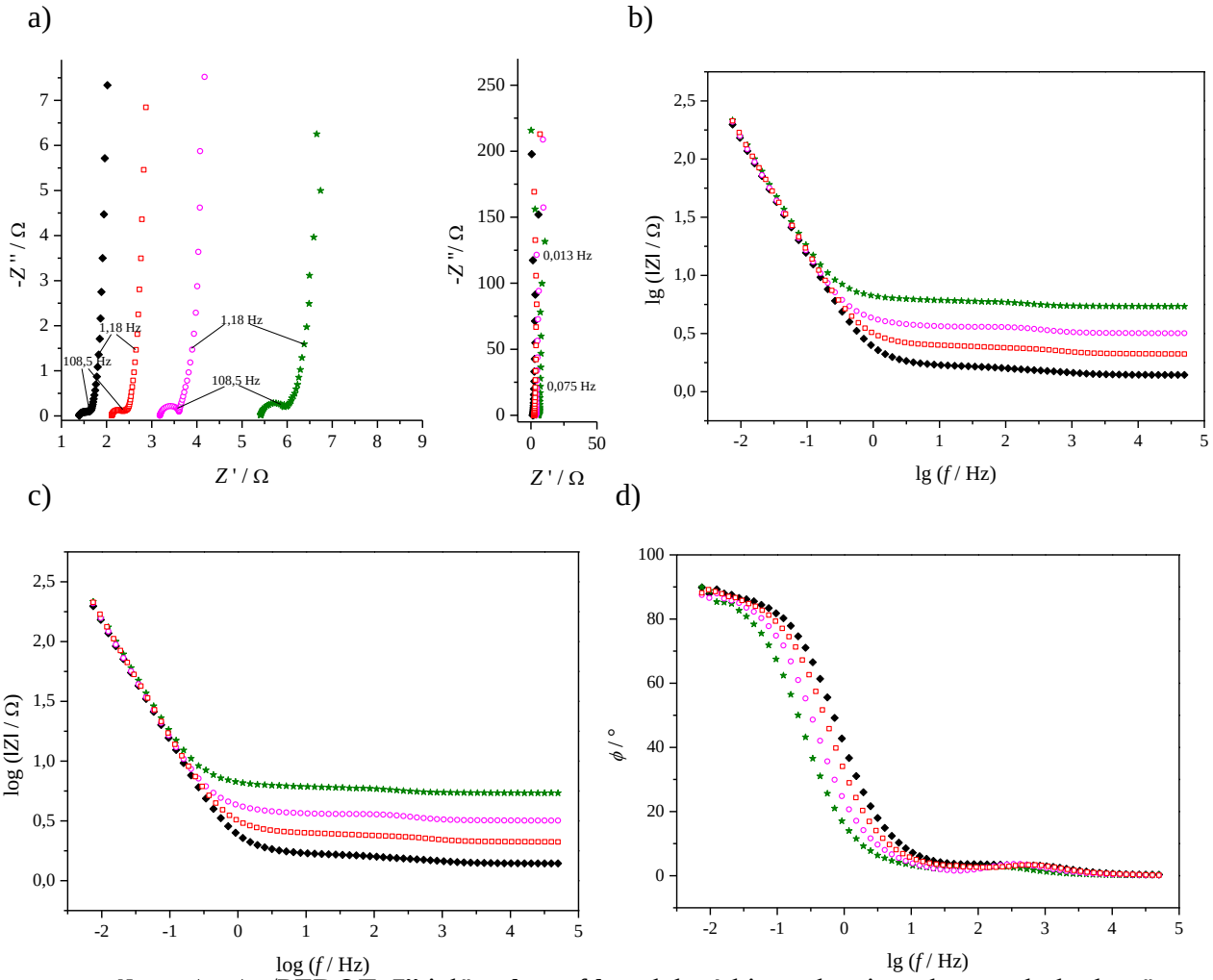
12 .ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,5 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,5 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:1, E=0,48 V (▼);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,46 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,3 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg$|\tilde{Z}|$ a lg$\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



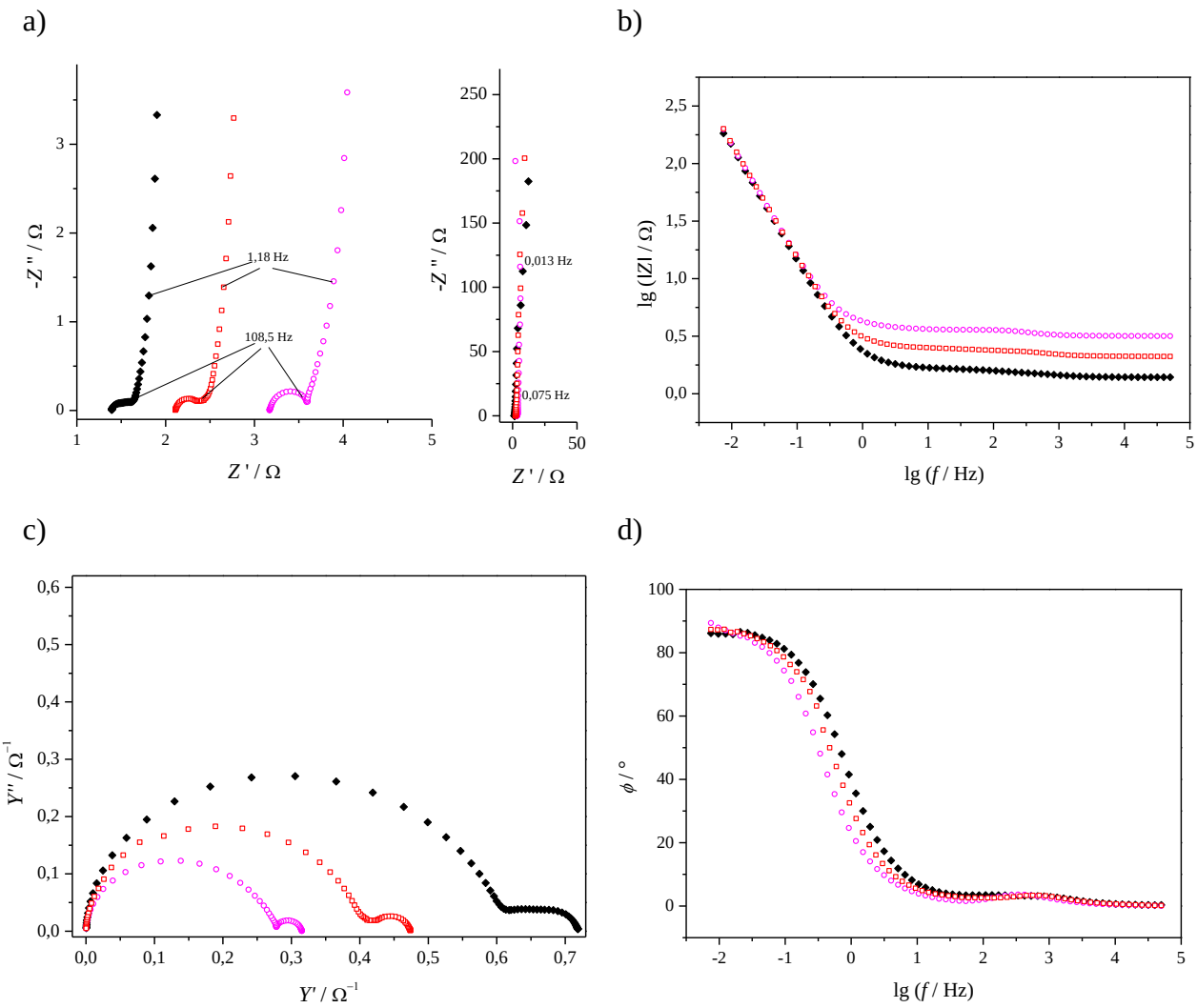
13. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,4 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,4 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,36 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,2 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg|$\tilde{Z}$| a lg$f\tilde{}$ függvényében (|$\tilde{Z}$| az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$f\tilde{}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



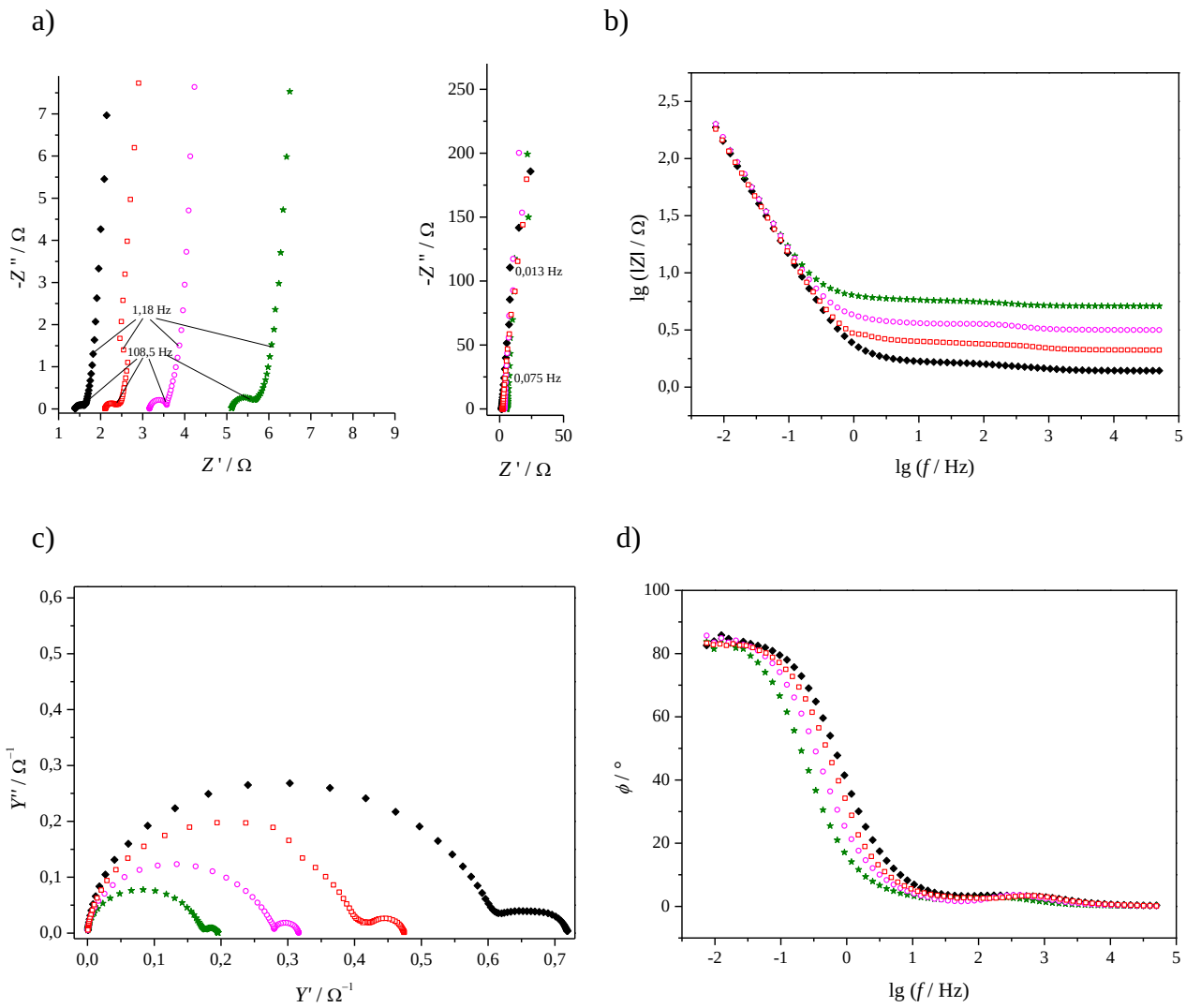
14. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,3 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,3 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,26 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,1 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg$|\tilde{Z}|$ a lg$\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



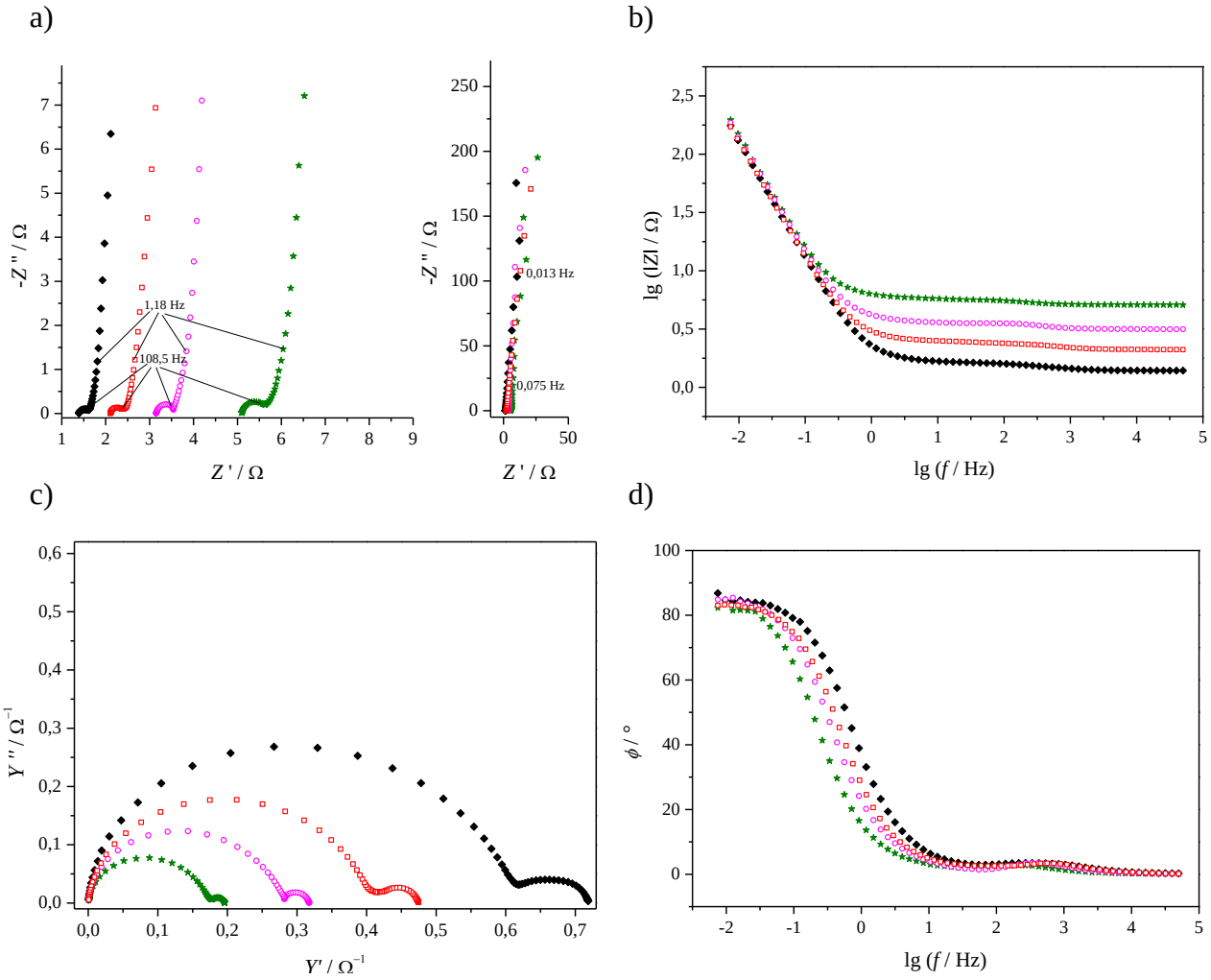
15. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,2 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,2 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,16 V (○); 0,2 M $NaClO_4$, E=0,0 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg|$\tilde{Z}$| a lg$\tilde{f}$ függvényében (|$\tilde{Z}$| az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



16. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,1 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,1 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=0,06 V (○);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** $\lg|\tilde{Z}|$ a $\lg\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a $\lg\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.



17. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E=0,0 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E=0,0 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E=-0,04 V (○);0,2 M $NaClO_4$, E= - 0,2 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** lg$|\tilde{Z}|$ a lg$\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a lg$\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.

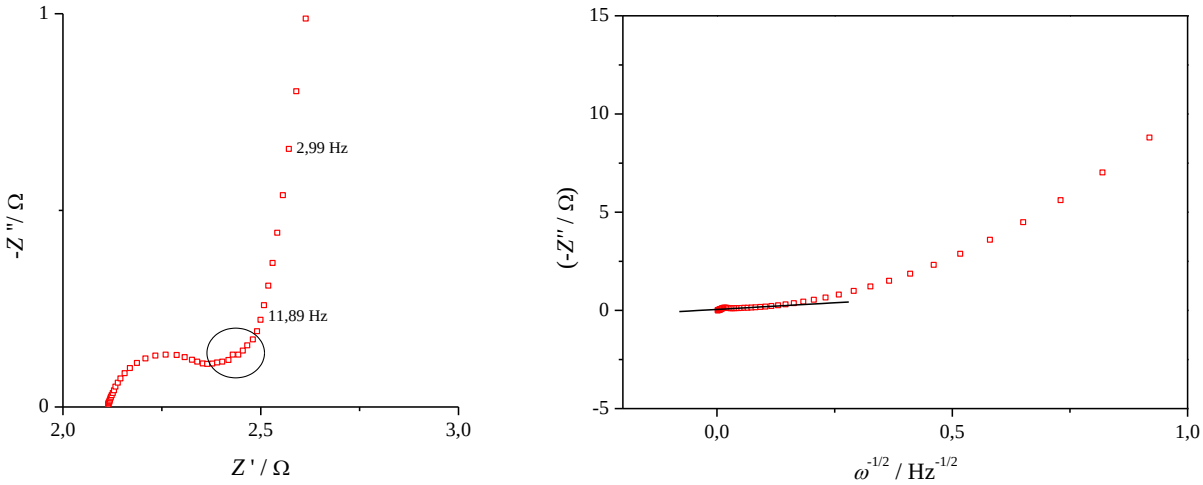


18. ábra. Az Au/PEDOT„7” jelű polimerfilm-elektród impedanciaspektruma különböző elektrolitoldatokban a ciklikus voltammogramok alapján kiválasztott potenciálokon. Az oldatok és az elektródpotenciálok rendre:
0,2 M $HClO_4$, E= -0,1 V (◆); 0,1 M H_2SO_4, E= -0,1 V (□);
0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4, E= -0,14 V (○);0,2 M $NaClO_4$, E= - 0,3 V (★);
a) a nagyfrekvenciás tartomány, valamint a teljes spektrum Argand diagramja (Z ” a mért impedancia képzetes, Z ’ a valós része); **b)** $\lg|\tilde{Z}|$ a $\lg\tilde{f}$ függvényében ($|\tilde{Z}|$ az impedancia abszolút értéke); **c)** az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében; **d)** a fázisszög a $\lg\tilde{f}$ függvényében (ún. Bode diagramok).
A ~ jellel kiegészített szimbólumok az illető mennyiség számértékét jelentik.

A **8.ábrán** látható áramkörbe beépített ún. Warburg-impedancia egy végtelen létraáramkörrel reprezentálható, mely az elektrokémiailag aktív specieszek diffúzióját írja le, és közepes frekvenciákon dominál. Értéke megbecsülhető a

$$-Z'' = R_{ct} + \sigma\omega^{1/2} \qquad (10)$$

egyenlet alapján a $-Z$ ” vs. $\omega^{1/2}$ görbén az anyagtranszport tartományra illesztett egyenes meredekségéből [28].



19. ábra. Az Au/PEDOT„7” polimerfilm-elektród Warburg-paraméterének meghatározásához szükséges ábrák. 0,1 M H_2SO_4 elektrolitoldatban E=0,3 V vs. SSCE potenciálon (□);

A **8.ábrán** bemutatott áramkörben szereplő kettősréteg kapacitás meghatározásához ábrázoltuk az admittancia és a körfrekvencia hányadosának logaritmusát a frekvencia logaritmusának függvényében (**20. ábra**). Ez az ábrázolás a következő megfontolások alapján látszik célszerűnek:

A spektrumok kisfrekvenciás szakasza jól leírható egy kondenzátorral, vagy pontosabban egy ún. állandó fázisú elemmel (CPE), amelynek impedanciája a következő alakban írható fel:

$$Z = \frac{1}{B}(i\omega)^{-\alpha} \tag{11}$$

A (11) egyenletben α empirikus állandó (speciális esetei: α=0 tiszta ohmikus ellenállás, α = 1 kondenzátor, α = –1 tiszta induktivitás esetén, α = 1/2 az ún. Warburg impedancia).

A (11) egyenlet megfelelő admittanciája:

$$Y = B(i\omega)^{\alpha} \tag{12}$$

Trigonometrikus alakban:

$$Y = B\omega^{\alpha}\left(cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right) \tag{13}$$

Ha az admittancia képzetes részét elosztjuk a körfrekvenciával, akkor a következő egyenlethez jutunk:

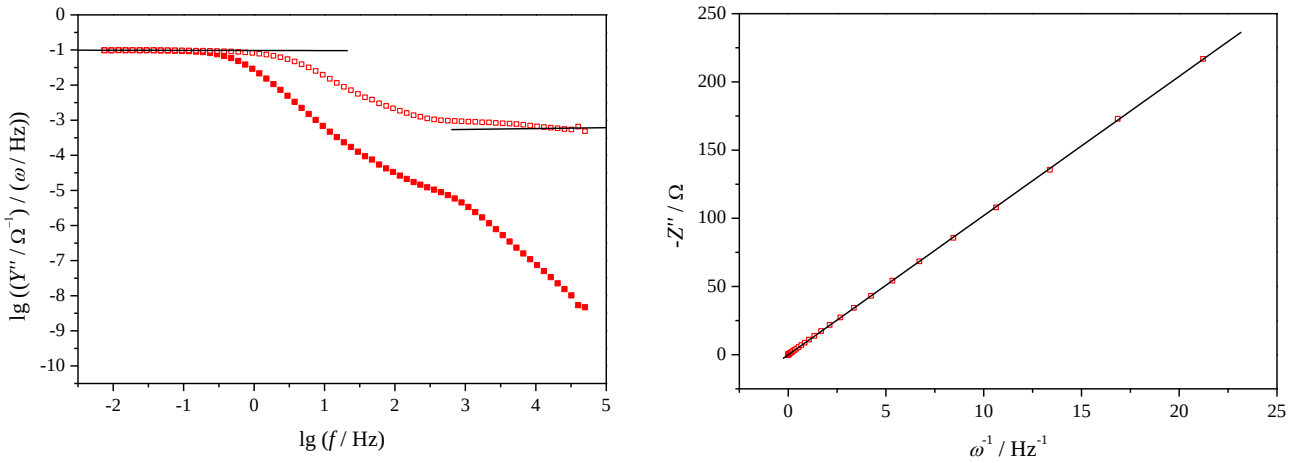
$$\left(\frac{\mathrm{Im}(Y)}{\omega}\right) = B\omega^{\alpha-1}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \tag{14}$$

A (14) egyenlet bal oldalának logaritmusa, felhasználva, hogy $\omega = 2\pi f$, :

$$\lg\left(\frac{\mathrm{Im}(Y)}{\omega}\right) = (\alpha - 1)\lg f + (\alpha - 1)\lg(2\pi) + \lg B + \lg\left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right) \qquad (15)$$

Ha a (15) egyenlet bal oldalát a frekvencia logaritmusának függvényében ábrázoljuk, $\alpha = 1$ (kondenzátor) esetén a lg *f* együtthatója (azaz a görbe meredeksége) nulla. Közelítőleg zérus meredekségű részt az általunk ábrázolt függvényben a kisfrekvenciás részen találhatunk. Ha a kisfrekvenciás részre egyenest illesztünk, megkapjuk $\alpha - 1$ értékét. Ebből, valamint a tengelymetszetből *B* kiszámítható.

a) b)



20. ábra. A kisfrekvenciás töltésátlépési kapacitás meghatározására szolgáló ábrák. 0,1 M H_2SO_4 elektrolitoldatban *E*=0,3 V vs. SSCE potenciálon. **a)** lg((*Y*'' / Ω^{-1}) / ω / Hz)) a lg(*f* /Hz) függvényében. Ellenállással korrigált (□), valamint a korrekció nélküli értékek (■); **b)** az impedancia képzetes része (-*Z* '' / Ω) a körfrekvencia reciprokának (ω^{-1} / Hz^{-1})függvényében.

A **20.a) ábra** korrigált értékeire egyenest illesztve a kapott egyenes tengelymetszete a kisfrekvenciás kapacitás (ld. **4. táblázat** $C_{a)}$ értékek) logaritmusát adja. Az ábra alapján a megfelelő tartományra történő illesztéssel a nagyfrekvenciás kapacitás is hasonlóan meghatározható. Ennek becsült értéke a **20.a) ábrán** bemutatott rendszerre $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ F.

Egy másik lehetőség az impedancia képzetes részének ábrázolása a körfrekvencia reciprokának függvényében (ld **20.b) ábra**). Ebben az esetben a kapacitás (ld. **4. táblázat** $C_{b)}$ értékek) értéke a kis frekvenciás tartományra illesztett egyenes meredekségéből becsülhető.

4. táblázat: A grafikus kiértékelés során becsült értékek. R_{ct} a töltésátlépési ellenállás, σ a Warburg-paraméter, f_1 és f_2 a σ meghatározásához használt frekvenciatartomány, $C_{a)}$ és $C_{b)}$ a kisfrekvenciás kettősréteg kapacitás.

a) 0,1 M H_2SO_4

E / V	R_{ct} / Ω	R_s / Ω	f_1 / Hz	f_2 / Hz	σ	$C_{a)}$ / F	$C_{b)}$ / F
0,6	0,278	1,44	59,6	15,0	1,54	0,0930	0,0925
0,5	0,252	1,44	37,6	18,8	1,48	0,0892	0,0903
0,4	0,263	1,41	37,6	18,8	1,43	0,0930	0,0940
0,3	0,259	1,41	37,6	15,0	1,56	0,0964	0,0981
0,2	0,265	1,40	37,6	18,8	1,43	0,0994	0,100
0,1	0,258	1,40	47,3	18,8	1,99	0,106	0,107
0,0	0,254	1,40	59,6	18,8	1,31	0,0996	0,117
-0,1	0,265	1,40	29,9	15,0	1,38	0,108	0,124

b) 0,2 M $HClO_4$

E / V	R_{ct} / Ω	R_s / Ω	f_1 / Hz	f_2 / Hz	σ	$C_{a)}$ / F	$C_{b)}$ / F
0,6	0,173	1,44	43,4	21,5	1,17	0,100	0,0933
0,5	0,154	1,44	43,4	17,0	1,41	0,0894	0,0904
0,4	0,175	1,41	27,2	17,0	1,67	0,0995	0,103
0,3	0,157	1,41	27,2	13,4	1,88	0,0953	0,102
0,2	0,152	1,40	43,4	17,0	1,13	0,104	0,108
0,1	0,163	1,40	43,4	27,2	0,902	0,109	0,115
0,0	0,180	1,40	43,4	27,2	0,952	0,110	0,115
-0,1	0,172	1,40	43,4	27,2	1,04	0,122	0,122

c) 0,2 M $NaClO_4$

E / V	R_{ct} / Ω	R_s / Ω	f_1 / Hz	f_2 / Hz	σ	$C_{a)}$ / F	$C_{b)}$ / F
0,4	0,565	5,35	27,2	10,5	2,58	0,0923	0,0896
0,3	0,579	5,38	27,2	13,4	2,43	0,0957	0,0860
0,2	0,572	5,40	21,5	10,5	2,45	0,0898	0,0962
0,1	0,533	5,39	21,5	8,30	2,54	0,0924	0,0964
0,0	0,536	5,43	27,2	10,5	2,42	0,0935	0,100
-0,2	0,512	5,14	43,4	21,5	0,443	0,0994	0,108
-0,3	0,515	5,12	27,2	10,5	2,00	0,107	0,109

d) 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$ = 1:4

E / V	R_{ct} / Ω	R_s / Ω	f_1 / Hz	f_2 / Hz	$C_{a)}$ / F	$C_{b)}$ / F
0,56	0,453	3,24	54,7	21,5	0,0890	0,0887
0,46	0,459	3,22	21,5	4,02	0,0858	0,0860
0,36	0,434	3,21	21,5	3,15	0,0896	0,0929
0,26	0,445	3,20	10,5	2,47	0,104	0,0969
0,16	0,427	3,19	17,0	2,47	0,104	0,103
0,06	0,427	3,19	13,4	1,93	0,103	0,108
-0,04	0,417	3,18	21,5	5,13	0,0981	0,107
-0,14	0,421	3,16	21,5	5,13	0,108	0,115

A grafikus kiértékelési eljárás nem ad megbízhatóan pontos eredményeket, emiatt a kapott értékek további paraméterek kiszámítására nem alkalmasak, azonban felhasználhatóak bonyolultabb kiértékelési módszerek, pl. komplex nemlineáris paraméterbecslés értékeiként.

Az oxidált filmen a pH, valamint az anionok hatásának vizsgálata akadályokba ütközik, mivel az előkísérletek arra utalnak, hogy a film szerkezete (ezáltal a mért görbék) az időben is változik. Ezen nehézség kiküszöbölésén, továbbá a film viselkedését jellemző paraméterek pontosabb meghatározásán folyamatosan dolgozunk.

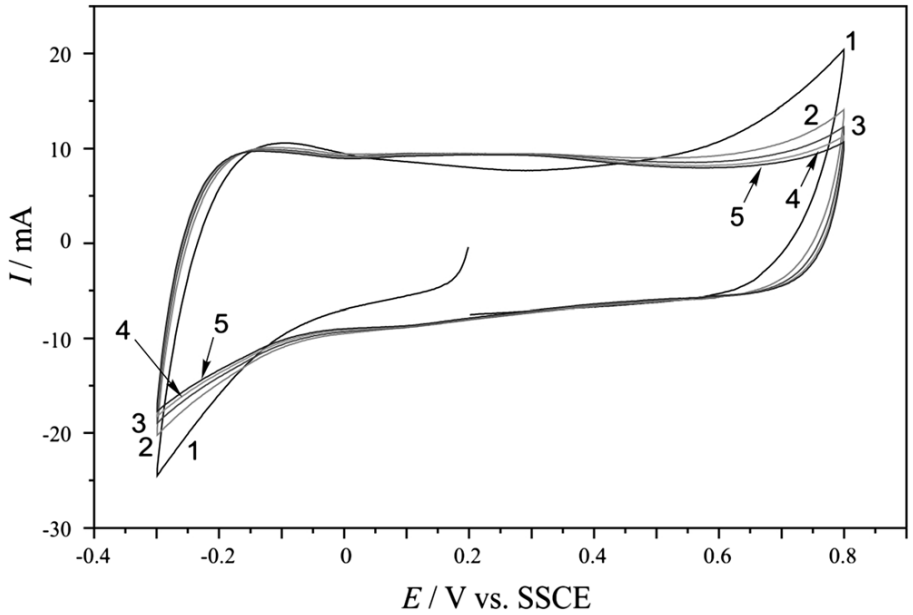
5.3. Szerkezeti változások vizsgálata a film oxidációja során

A korábbi tapasztalatok szerint a 0,8 V vs. SSCE potenciál feletti oxidáció a töltésátlépési ellenállás növekedésével jár [19, 20]. Ez a jelenség összefüggésben lehet a film struktúrájának megváltozásával.

A PEDOT filmek szerkezetének oxidáció során történő változását pásztázó elektronmikroszkóppal és röntgen diffrakcióval követtük nyomon. A frissen készített filmen diffraktogramot vettünk fel és elektronmikroszkópos felvételt készítettünk, majd a –0,3 - 0,8 V vs. SSCE potenciáltartományban ciklikus voltammetriás méréseket végeztünk (40 ciklus felvétele). Ezután megismételtük a SEM és XRD méréseket. Ezt követően majd további, immár kiterjesztett potenciálintervallumban történő ciklizálással oxidáltuk a PEDOT-filmet. Minden oxidációs „program” (**22.a) ábra.** A, B és C) után diffrakciós méréseket végeztünk, valamint az utolsó állapotról SEM felvételeket is készítettünk.

5.3.1. Ciklikus voltammetria

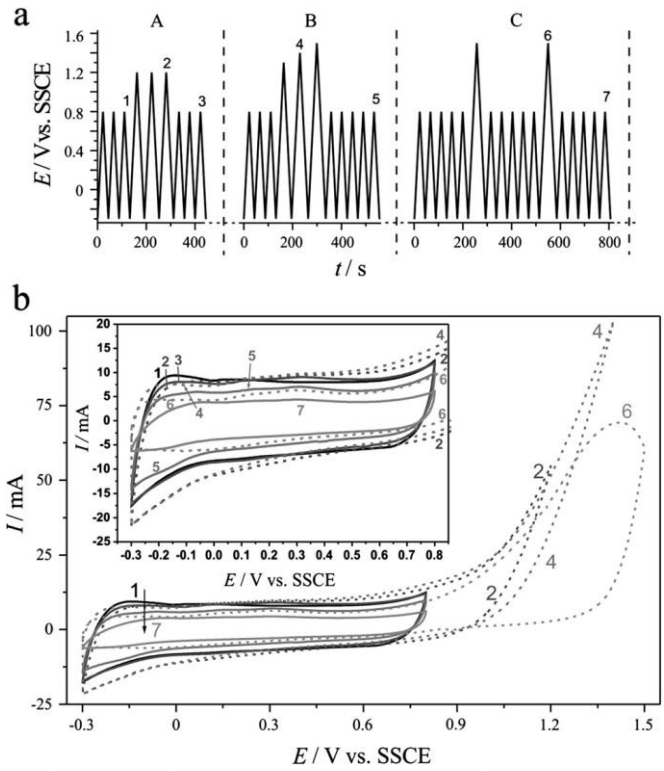
Korábbi elektrokémiai vizsgálataink alapján tudjuk, hogy a –0,3 - 0,8 V vs. SSCE potenciál-tartományban a PEDOT-filmek meglehetősen stabilak, sok egymást követő ciklikus voltammetriás ciklus után is megtartják tulajdonságaikat.



21. ábra. 0,1 M H2SO4 (aq) oldatban felvett ciklikus voltammogramok (pásztázási sebesség v = 50 mV/s). A görbéket egy frissen készül filmen felvett 40 ciklusból álló voltammetriás mérésből választottuk ki. 1: 1. ciklus; 2: 10. ciklus; 3: 20. ciklus; 4: 30. ciklus; 5: 40. ciklus. A film geometriai felülete: 4,0 cm^2.

Az **21. ábrán** bemutatott ciklikus voltammogramok egy 40 ciklusból álló vizsgálatból valóak, melynek felvétele 0,1 M H_2SO_4 (aq) oldatban v = 50 mV/s pásztázási sebességgel, frissen készült filmen történt közvetlenül az első XRD mérést követően (**23. ábra** 1. görbe). Amint az az ábrán is látható, az oxidációs-redukciós folyamat reverzíbilis abban az esetben, amikor az elektródpotenciál nem haladja meg a 0,8 V vs. SSCE értéket. Az első ciklus kivételével elmondható, hogy a kapacitások a megfelelő elektródpotenciálokon a ciklusok számának növelésével szinte változatlanok maradtak.

A **22.b ábrán** jól látható, hogy a PEDOT-film irreverzíbilis oxidációja kb. 0,8 V vs. SSCE potenciálnál pozitívabb elektródpotenciálok esetében figyelhető meg. Ha az elektródpotenciál ennél az értéknél pozitívabb, akkor megváltozik a ciklikus voltammogramok alakja („túloxidációs ciklusok”: **22.b) ábra** 2, 4, 6 görbe), megjelenik egy oxidációs csúcs, melyhez redukciós csúcs nem tartozik, vagyis a folyamat irreverzíbilis. A **22.b) ábra** 1 és 3 jelzésű görbéit összehasonlítva az figyelhető meg, hogy a három túloxidációs ciklus felvétele (–0,3 és 1,2 V vs. SSCE között) előtt és után a „szűk tartományban” (–0,3 - 0,8 V vs SSCE) regisztrált voltammogramok csak kis mértékben térnek el egymástól. Azonban, ha az elektródpotenciál eléri az 1,5 V vs. SSCE értéket, a redox-válasz intenzitása (azaz a film kapacitása) fokozatosan lecsökken (**22.b) ábra** 3, 5, 7 görbe). Mindazonáltal a 7. görbe alapján egyértelmű, hogy a polimer és az arany hordozó közötti töltésátlépési folyamat a „túloxidáció” után is lejátszódik.

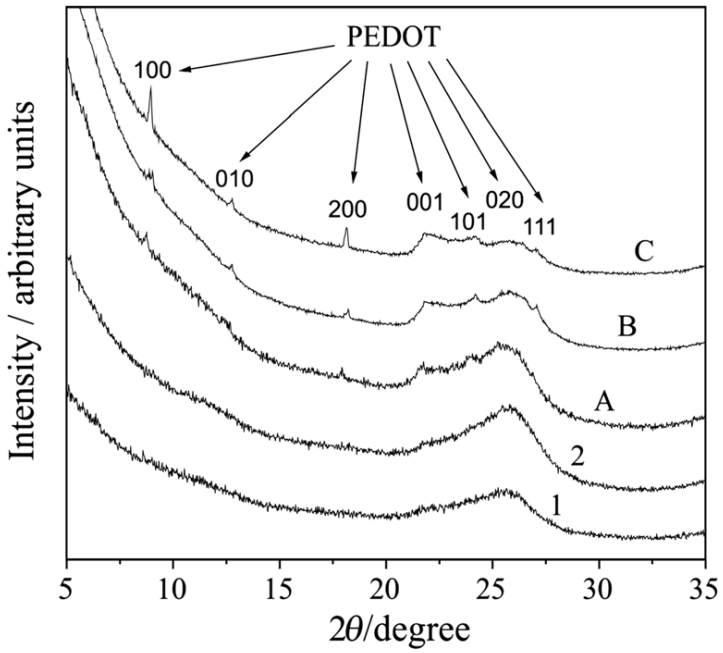


22. ábra. a) Az Au | PEDOT | 0.1 M H2SO4 (aq) rendszeren *v* = 50 mV/s pásztázási sebességgel végrehajtott oxidációs ciklusok vezérlőjelei. A, B, és C olyan intervallumok, amelyek után röntgendiffrakciós méréseket végeztünk. **b)** Az a) 1-7-nek megfelelő ciklikus voltammogramok.

5.3.2. Röntgendiffrakció

A ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal összhangban lévő megállapítás tehető a kezdeti potenciálciklizációs vizsgálatok (40 oxidációs ciklus) előtt és után felvett röntgendiffraktogramok (**23. ábra**) alapján: a felvett görbék nagyon hasonlóak, változás nem tapasztalható. A PEDOT film mindkét esetben amorf állapotban volt (**23. ábra** 1 és 2 görbe). Az A, B illetve C oxidációs ciklusok után végzett diffrakciós mérések eredményeit ugyanezen az ábrán mutatjuk be (oxidációs ciklusnak megfelelő betűkkel jelzett görbék). A túloxidált PEDOT-filmen részleges kristályosodás figyelhető meg, melyet jól elkülönülő röntgendiffrakciós csúcsok jeleznek (A, B, és C görbe). Mindez azt bizonyítja, hogy a kristályosodás első sorban nem a potenciálciklizáció következménye, hanem inkább a túloxidációé. Az irodalomban található korábbi vizsgálatok [29, 30] a kristályos PEDOT-ra ortorombos szerkezetet feltételeznek. A legjobb egyezést az elméleti ortorombos és a kísérleti csúcspozíciók között akkor kaptuk, ha a rácsparaméterek a következők voltak: *a*=0,980; *b*=0,690 és *c*=0,405 nm. A *b* értéke nagyon közel esik a „020-as” reflexióból meghatározott

rácsállandó értékéhez (*b*=0,697 nm), melyet egy korábbi tanulmányban közöltek [29]. E ponton meg kell azonban jegyeznünk, hogy a PEDOT rácsállandója igen érzékeny az ellenion típusára. A **23.ábrán** láthatjuk, hogy a PEDOT diffrakciós csúcsai élesebbé és intenzívebbé válnak elektrokémiai kezelés hatására (A, B és C görbe). E változások alapján megállapítható, hogy a PEDOT-film az oxidációs ciklusok számának növelésével a degradáció mellett fokozatosan kristályossá válik.

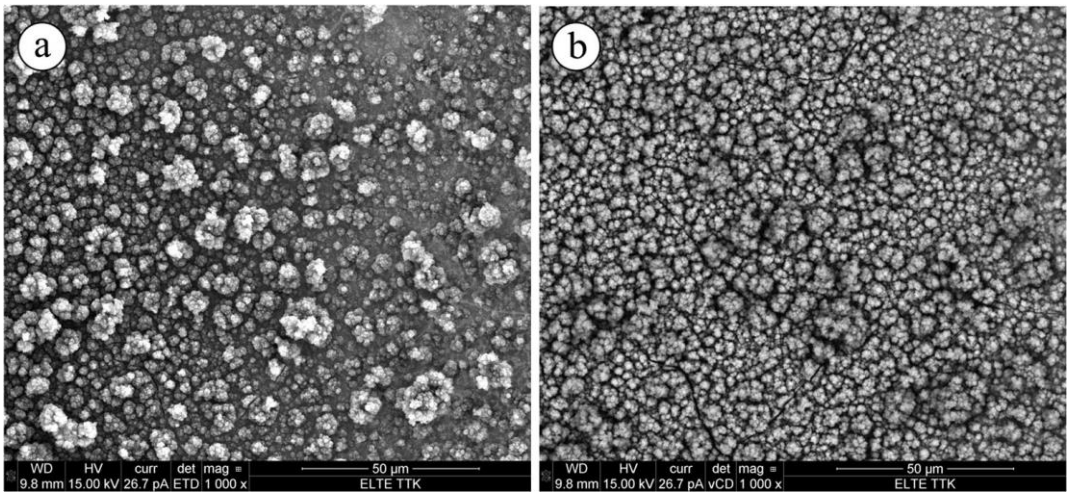


23. ábra. Röntgen diffraktogramok. 1: Frissen készült PEDOT-film; 2: PEDOT-film a 40 oxidációs ciklust (v = 50 mV/s ; -0,3 és 0,8 V vs SSCE potenciáltartományban, ld. **21. ábra**) követően; A, B, C: PEDOT-film a **22. a) ábrán** jelzett A, B, C oxidációs ciklusokat követően.

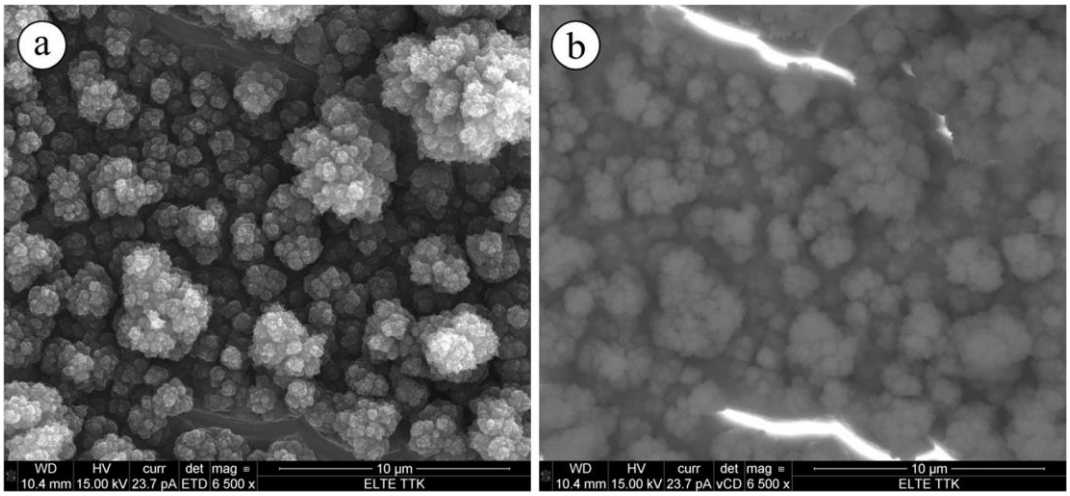
5.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp

A PEDOT-film szerkezetét a különböző oxidációs állapotokban pásztázó elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk. A frissen készült film SEM felvételeit a **24.a) ábra** mutatja. Az **a)** képen jól elkülönülő „karfiol-szerű" részek láthatóak a polimer-réteg tetején. A visszaszórt elektron (BSE) mikro-kamerával ugyanezen a területen rögzített felvétel alapján megállapítható, hogy a gömböcskék alatt összefüggő polimer-réteg található. A **25.a)** és **b) ábra** arany hordozóra felvitt PEDOT-filmről 40 ciklikus voltammogram felvétele (v = 50 mV/s ; -0,3 - 0,8 V vs. SSCE) után készült SEM képeket mutatja. A legszembetűnőbb különbség a **24.a)** és a **25.a) ábra** között, hogy a ciklizált filmen itt-ott repedések/árkok jelentek meg. A visszaszórt SEM képeken a repedések helyén fényes foltok láthatóak. Itt a polimer elvékonyodik, és előtűnik az arany hordozó (**25.b) ábra**). A repedések megjelenése a vastag

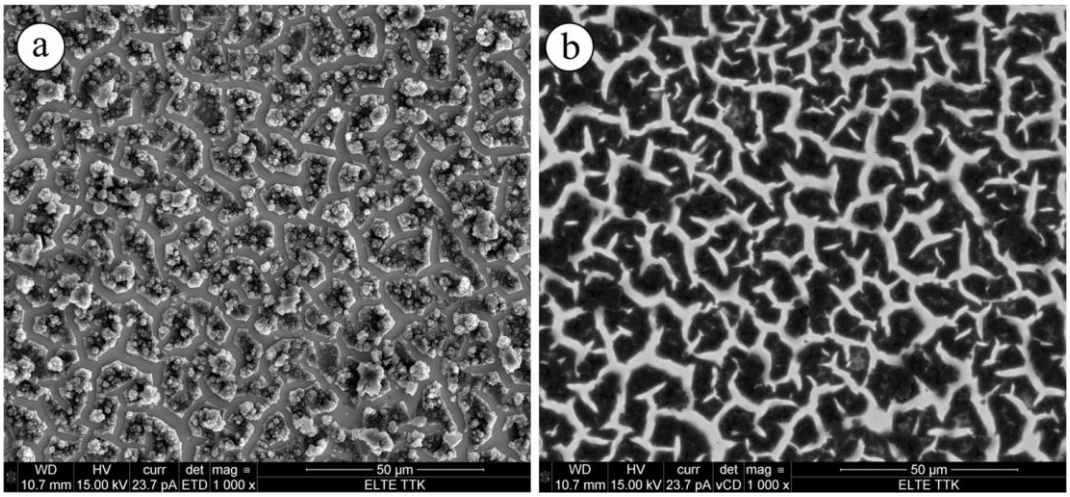
film belső feszültségváltozásaival magyarázható [20]. Az **26.a)** és **b) ábrákon** a **23.a) ábrán** jelzett C oxidációs ciklus utáni SEM és visszaszórt SEM képeket láthatjuk. E képeket a frissen készült film felvételeivel összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a korábban megfigyelt, elkülönült repedések helyett árkok egyfajta hálózata jelent meg. Az **26.a) ábrán** látható hasadékok szélessége kb. 2-3 μm. A visszaszórt SEM felvételek is azt a feltevést igazolják, hogy az árkok összekapcsolódnak, hálózatot alakítanak ki. EDX vizsgálatok megmutatták, hogy az árkok fenekén csak arany van jelen, azaz a hordozó felülete hozzáférhetővé (szabaddá) vált.



24. ábra. A frissen készült PEDOT-filmről készített SEM felvételek. **a)** Másodlagos elektronokkal rögzített SEM kép. **b)** A megfelelő visszaszórt SEM képek az a) képpel megegyező területről. A képek alján található lépték 50 μm-nek felel meg.



25. ábra. Arany hordozóra felvitt, 40 potenciálciklizációs ciklusnak (v = 50 mV / s; -0,3 – 0,8 V vs. SSCE; ld.: **21. ábra**) kitett PEDOT-filmről készült SEM felvételek. **a)** Másodlagos elektronokkal rögzített SEM kép. **b)** A megfelelő visszaszórt SEM képek az a) képpel megegyező területről. A képek alján található lépték 10 μm-nek felel meg.



26. ábra. A túloxidált PEDOT-filmről (**22.a) ábra** C intervallum) készített SEM felvételek. **a)** Másodlagos elektronokkal rögzített SEM kép. **b)** A megfelelő visszaszórt SEM képek az a) képpel megegyező területről. A képek alján található vízszintes fehér vonal 50 µm-nek felel meg.

6. Következtetések

Az 5.2. fejezetben bemutatott vizsgálatok alapján megállapíthatjuk, hogy a PEDOT filmet tartalmazó elektródok impedanciaspektrumai összhangban vannak az elméleti megfontolások alapján várt összefüggésekkel. A mért spektrumokat más polimerfilmek esetében kapott eredményekkel összevetve feltűnő, hogy a töltésátlépési ellenállások értéke igen kicsi. Ez azt a méréstechnikai problémát vonja maga után, hogy nem elegendően nagy pontosságú műszerek alkalmazása esetén az átlépési ellenálláshoz rendelhető jel egyszerűen „eltűnik a zajban", azaz nem azonosítható a diagramokon. Nem véletlen tehát, hogy a szakirodalomban a nagyfrekvenciás tartományról nem található megbízható elemzés. Az általunk használt nagyteljesítményű mérőberendezéssel kapott impedancia-adatok pontossága lehetővé tette egy sor fontos elektrokémiai paraméter értékének grafikus módszerrel történő meghatározását.
Az adatok további feldolgozása, a rendszer viselkedésének modellezése folyamatban van. Azt eddig is tudtuk, hogy a PEDOT a vezető polimerek közül talán a legjobb vezető, de a kísérleti eredmények alapján is kijelenthetjük, hogy az elektronvezető fázis (hordozó) / polimer fázis határfelület elektrokémiai viselkedése nagyon hasonló a más filmek esetében megfigyelthez, de a töltésátlépés „gyorsabban" játszódik le benne.

Az 5.3. fejezetben tárgyalt kísérleti eredmények tanulsága szerint az eredetileg kompakt, és a hordozóhoz erősen tapadó PEDOT-film a túloxidáció során strukturális változásokon megy keresztül. A film porozitása a degradációs folyamat során fokozatosan növekszik. A

röntgendiffrakciós eredmények azt mutatták, hogy a degradáció mellett a PEDOT-film kezdetben amorf szerkezete a túloxidációs ciklusok számának és potenciálhatárának növelésével fokozatosan kristályossá válik. Ezen megfigyelések a későbbiekben speciális, új alkalmazások alapjául szolgálhatnak.

Szakdolgozat összefoglaló

Poli(3,4-etiléndioxitiofén)-filmek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata

Szekeres Krisztina Júlia, kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Dr. Láng Győző** egyetemi tanár
ELTE TTK Kémiai Intézet
Zsélyné Dr. Ujvári Mária egyetemi adjunktus
ELTE TTK Kémiai Intézet

Szakdolgozati munkám során az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban a poli(3,4-etiléndioxitiofén), azaz a PEDOT vezető polimer tulajdonságainak vizsgálatába kapcsolódtam be. A PEDOT széles körben alkalmazott polimer, ennek köszönhető, hogy a vele foglalkozó tudományos közlemények száma tízezres nagyságrendű. A PEDOT filmeket jellemző néhány alapvető elektrokémiai tulajdonság meghatározásának eddig kevés figyelmet szenteltek. Dolgozatommal e hiányt igyekszem részben pótolni.

Munkám során az elektrolitoldat pH-jának, valamint az ellenionoknak a filmre gyakorolt hatását, továbbá a PEDOT-filmben oxidáció során végbemenő szerkezeti változásokat vizsgáltam. A méréseket 4 cm^2 felületű arany hordozóra galvanosztatikusan leválasztott, viszonylag vastag (kb. 3 nm) polimerfilmeken végeztem.

a) A minták viselkedését különböző elektrolitoldatokban (0,2 M $HClO_4$; 0,1 M H_2SO_4; 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:1; 0,2 M $HClO_4$: 0,2 M $NaClO_4$=1:4; 0,2 M $NaClO_4$; 0,1 M Na_2SO_4) ciklikus voltammetria és elektrokémiai impedancia spektroszkópia módszerével vizsgáltam. A ciklikus voltammogramok kapacitív jelleget mutattak, az áram nagysága a polarizációs sebességgel növekedett. Az impedanciaspektrumokban nagy frekvenciákon a töltésátlépési folyamatra jellemző, kis átmérőjű félkörívet, közepes frekvenciákon egy rövid, ún. „Warburg-szakaszt" figyeltem meg. A kisfrekvenciás rész alapvetően kapacitív viselkedést mutatott. A különböző közegekben felvett spektrumokat összehasonlítva jól megfigyelhető volt, hogy a használt elektrolitoldatok fajlagos vezetése eltérő.

b) A PEDOT-film 0,8 V vs. SSCE potenciál pozitívabb elektródpotenciál értékeken irreverzíbilisen oxidálódik (túloxidáció). Kísérleteim során tanulmányoztam az oxidációnak a film szerkezetére gyakorolt hatását. Ciklikus voltammetriás görbék felvétele után a polimer szerkezetének változását pásztázó elektronmikroszkóppal és röntgendiffrakcióval vizsgáltuk. Megfigyeléseink alapján az eredetileg kompakt, és a hordozóhoz erősen tapadó PEDOT-film a túloxidáció során jelentős szerkezeti átalakuláson megy keresztül. Kevesebb ciklussal, illetve kevésbé pozitív potenciálhatárig oxidálva a filmet jellegzetes árkok alakulnak ki; több cikluson keresztül, illetve pozitívabb potenciálhatárig történő oxidáció során az árkok összefüggő hálózattá fejlődnek. A film porozitása a degradációs folyamat során fokozatosan nő. A röntgendiffrakciós eredmények azt mutatták, hogy a degradáció mellett a PEDOT-film kezdetben amorf szerkezete a túloxidációs ciklusok számának, és potenciál határának növelésével „kristályosabbá" válik. A szerkezeti változások során kialakuló új tulajdonságok új típusú alkalmazásokat tesznek lehetővé.

Summary

Electrochemical investigations of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films

Szekeres Krisztina Júlia, BSc student in Chemistry

Place of diploma work: Physical Chemistry Department, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Place of defence: Physical Chemistry Department

Supervisors: **Dr. Győző Láng**, professor
Physical Chemistry Department, Eötvös Loránd University
Dr. Mária Ujvári, assistant professor
Physical Chemistry Department, Eötvös Loránd University

During my diploma work I joined ongoing electrochemical and structural investigations of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), i.e., PEDOT, at the Laboratory of Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry. Due to the wide usage of PEDOT, the number of scientific publications dealing with this conducting polymer is about tens of thousands. However there is only a little attention paid to the basic electrochemical characterization of PEDOT films. My dissertation attempts to make up for this shortfall. In my thesis I studied the effect of pH and counter-ions on the films, and the structural changes of PEDOT due to oxidation. The measurements were performed on a relatively thick (about 3 nm) polymer film deposited galvanostatically on a gold substrate having 4 cm^2 surface area.

a) The behaviour of the samples was studied in different electrolytes (0.2 M $HClO_4$; 0.1 M H_2SO_4; 0.2 M $HClO_4$: 0.2 M $NaClO_4$=1:1; 0.2 M $HClO_4$: 0.2 M $NaClO_4$=1:4; 0.2 M $NaClO_4$; 0.1 M Na_2SO_4) by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The voltammograms showed a capacitive behaviour, the current increased with the polarization speed. At the high frequency regions of the impedance spectra, a small diameter semicircle was observable, while the medium frequency range was dominated by a so-called "Warburg-section". The low frequency part indicated capacitive behaviour. By comparing the spectra recorded in different electrolytes, the different conductivity of the solutions was clearly observable.

b) According to the literature, the irreversible oxidation of PEDOT starts at or above 0.8 V vs. SSCE. In my work I have studied the structure of the film during oxidation. Following cyclic voltammetric scans, X-ray diffraction and electron microscopy were utilized for monitoring the morphological changes caused by overoxidation. According to the experimental results, the originally compact and strongly adherent PEDOT films undergo severe structural changes during overoxidation. The degradation of PEDOT films can result in random-like, but quite well-ordered arrays of islands and trench-like structures. Besides degradation, the crystallinity of the PEDOT film was also gradually improved by the application of overoxidation cycles in an increasing number. These changes may result in the generation of sites with novel catalytic and binding properties that may be advantageous for specific applications.

Irodalomjegyzék

[1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J Chem Soc Chem Comm*, vol. 579, (1977).

[2] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, "The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers", *Stock. Sweden R. Swedish Acad. Sci.*, pp. 1–16. (2000).

[3] Inzelt György, "Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei", II. kötet, 153-166. o., *Nemzeti Tankönyvkiadó*, Budapest (1999).

[4] Janáky C., "Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai", Doktori (PhD) értekezés: *SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék*, Szeged (2010).

[5] G. Inzelt, "Conducting Polymers (A new era in electrochemistry)", pp. 245–276, *Heidelberg*, Berlin (2008).

[6] T. F. Otero, J. G. Martinez, and J. Arias-Pardilla, "Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces", *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 112–128, (2012).

[7] D. D. L. Chung, "Materials for Electromagnetic Interference Shielding", *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 9, pp. 350–354 (2000).

[8] G. Sonmez, "Polymeric electrochromics", *Chem. Commun*., pp. 5251–5259, (2005).

[9] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Rönnow, M. Strømme Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars, "Recent advances in electrochromics for smart windows applications", *Sol. Energy*, vol. 63, no. 4, pp. 199–216, (1998).

[10] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes", *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, (2011).

[11] A. . Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, and W. Y. Lee, "Electrochemistry of conducting polypyrrole films", *J. Electroanal. Chem.*, no. 129, pp. 115–132, (1981).

[12] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, and B. Geschke, "On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers", *J. Phys. Chem.*, vol. B, no. 11, pp. 989–997, (2007).

[13] Kiss László, Láng Győző, "Elektrokémia", *Semmelweis Kiadó*, Budapest (2011).

[14] Bazsó Fanni, "A poli(3,4-etiléndioxitiofén) elektrokémiai degradációjának vizsgálata", BSc Szakdolgozat: *ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék*, Budapest (2011).

[15] G. G. Láng, G. Inzelt, "An advanced model of the impedance of polymer film electrodes", *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2037–2051, (1999).

[16] M. A. Sato, S. Tanaka, and K. K. Ama, “Electrochemical Preparation of Conducting Poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene”, *Synth. Met.*, vol. 14, pp. 279–288, (1986).

[17] J. Roncali, P. Blanchard, and P. Frère, “3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems”, *J. Mater. Chem.*, no. 15, pp. 1589–1610, (2005).

[18] J. Poater, J. Casanova, M. Solá, and C. Alemán, “Examining the planarity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): consideration of self-rigidification, electronic, and geometric effects”, *J J. Phys. Chem.*, vol. A, no. 114, pp. 1023–1028, (2010).

[19] G. G. Láng, M. Ujvári, F. Bazsó, S. Vesztergom, and F. Ujhelyi, “In situ monitoring of the electrochemical degradation of polymer films on metals using the bending beam method and impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta*, vol. 73, pp. 59–69, (2012).

[20] M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Ujhelyi, and G. G. Láng, “Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method”, *J. Solid State Electrochem.*, no. 15, pp. 2341–2349, (2011).

[21] G. G. Láng and C. Barbero, “Laser techniques for the study of electrode process”, in Monographs in electrochemistry, S. F, Ed.: *Springer*, Berlin (2012).

[22] Inzelt György, “Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei”, I. kötet, 93–100.o., *Nemzeti Tankönyvkiadó*, Budapest (1999).

[23] Ujvári Mária, “Néhány nyitott kérdés a polimerfilm-elektródok impedanciájával kapcsolatban”, Doktori (PhD) értekezés: *ELTE TTK Fizikai Kémia Tanszék*, Budapest (2000).

[24] Szalmás Zsófia, “Fogászati implantátumok elektrokémiai vizsgálata”, Szakdolgozat: Semmelweis Egyetem, Gyógyszerésztudományi Kar, Budapest (2015).

[25] Gubicza J., Zsoldos L., “Röntgendiffrakció”, *Fizikai mérések (összevont laboratóriumi tananyag II.)*, Szerk.: Havancsák K, 104–130.o. (2013).

[26] W. Poppendieck, K.-P. Hoffmann, “Coating of neural microelectrodes with intrinsically conducting polymers as a means to improve their electrochemical properties”, *4th Eur. Conf. Int. Fed. Med. Biol. Eng. IFMBE Proc.*, vol. 22, no. IFMBE Proceedings, pp. 2409–2412, (2009).

[27] A. K. Convington, R. G. Bates, and R. A. Durst, “International union of pure and applied chemistry. Definition of ph scales , standard reference values , measurement of ph and related terminology”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 3, pp. 531–542, (1985).

[28] G. Inzelt and G.G.Láng, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Polymer Characterization”, in *Electropolymerization*, Eds.: S. Consiner and A. Karyakin, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).

[29] T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, "PEDOT nanocrystal in highly conductive PEDOT:PSS polymer films", *Macromolecules*, no. 45, pp. 3859–3865, (2012).

[30] J. Wu, "Morphology of Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)(PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes," PhD Dissertation: *The University of Michigan*, (2011).