Poli(3,4-etiléndioxitiofén)-t és mangán-dioxidot tartalmazó kompozit polimerfilm-elektródok előállítása és vizsgálata elektrokémiai módszerekkel

Szakdolgozat
Kémia alapszak

Jánk Nóra Anna

Témavezetők:

Zsélyné Dr. Ujvári Mária
egyetemi adjunktus

Dr. Láng Győző
egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Kémiai Intézet

Fizikai Kémiai Tanszék

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium

Budapest, 2016

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, *Dr. Láng Győzőnek*, *Zsélyné Dr. Ujvári Máriának* a rám fordított időt, a sok segítséget és a hasznos tanácsokat, amivel elláttak. Köszönettel tartozom *Zalka Dórának* a mérésekben nyújtott segítségéért, illetve *Szekeres Krisztának* a közreműködésért és a rendszeres vidám motivációért. Köszönöm *Kovács Noémi* hasznos szakmai tanácsait. Végül pedig köszönöm a *családomnak*, hogy támogattak és biztosították a feltételeket céljaim megvalósításához.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés - 4 -
2. Irodalmi áttekintés - 6 -
2.1. Szuperkapacitás - 6 -
2.2. Vezető polimerek - 7 -
2.2.1. Vezető polimerek csoportosítása a monomeregység mátrixa szerint - 8 -
2.2.2. Vezető polimerek csoportosítása a módosítás típusa szerint - 8 -
2.2.3. Vezető polimerek felhasználása - 9 -
2.3. Poli(3,4-etiléndioxitiofén) / PEDT / PEDOT - 10 -
2.4. Módosított elektródok [15] - 12 -
2.5. Kompozitok, polimer kompozitok - 14 -
2.5.1. Polimer kompozitok - 14 -
3. Célkitűzés - 18 -
4. Vizsgálati módszerek - 19 -
4.1. Ciklikus voltammetria (Cyclic Voltammetry - CV) - 19 -
4.2. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia - 20 -
5. Kísérleti munka - 21 -
5.1. Körülmények - 21 -
5.1.1. A PEDOT film leválasztási körülményei - 21 -
5.2. Elektrokémiai mérések - 22 -
5.2.1. Ciklikus voltammetriás mérések körülményei - 22 -
5.2.1. Impedanciaspektroszkópiás mérések körülményei - 23 -
5.1.2. A kompozit készítésének körülményei - 23 -
5.3. PEDOT és Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton végzett elektrokémiai mérések összehasonlítása - 27 -
5.3.1. Ciklikus voltammetria - 27 -
5.3.2. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia - 28 -
5.4. Tárolási vizsgálatok - 29 -
5.4.1. 48 órás, ioncserélt vízben történő tárolás - 30 -
5.4.2. 120 órás, ioncserélt vízben történő áztatás - 32 -
5.4.3. 48 órás, 0,1 mol/dm^3 -es nátrium-szulfátban történő tárolás: - 34 -
5.4.4. 120 órás 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-szulfát oldatban történő tárolás - 36 -
5.5. Néhány megjegyzés a mért impedanciaspektrumok értékeléséhez - 38 -
6. Következtetések - 42 -
Szakdolgozati összefoglaló - 43 -

Summary ..... - 44 -
Irodalomjegyzék: ..... - 45 -

"A tudomány izgalmas kaland.

Ajtókat nyitogatunk, keressük az igazságot,

s egyszerre ott van előttünk, mint mesebeli kincs,

a maga kézzelfogható, tündöklő valóságában."

(Kosztolányi Dezső)

1. Bevezetés

Az elektrokémia már gimnazista koromban felkeltette az érdeklődésemet. Mind kémia, mind fizika fakultációs tanórákon volt szerencsém alaposabban megismerkedni a témával, ekkor döntöttem úgy, hogy továbbtanulás után elektrokémiai szakterületen szeretnék elhelyezkedni. Az egyetem első évében megismerkedtem a fizikai kémia szépségeivel, majd másodéves hallgatóként elvégeztem a hallgatói laboratóriumi gyakorlaton az elektrokémiai méréseket. Később csatlakoztam a Kémia Intézeten belül működő Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium kutatócsoportjához. A csoport egyik fő kutatási területe a vezető polimerek vizsgálata. Számos ilyen polimert ismerünk, ám ezek közül a PEDOT-tal, azaz poli (3,4-etiléndioxitiofén)-nel foglalkoztam kiemelten. Néhány éve a nem adalékolt PEDOT-ról szóló irodalom igen hiányos volt abból a szempontból, hogy igen kevés cikk tárgyalta részletesen a tiszta polimer elektrokémiai viselkedését, illetve a polimer degradációját elektrokémiai környezetben. Azóta csoportunkkal nagyszámú elektrokémiai kísérletet végeztünk, megvizsgáltuk a film tulajdonságainak változását oxidáció után, továbbá viselkedésének pH-tól való függését is tanulmányoztuk. Miután általános ismereteket szereztünk a polimer tulajdonságairól, kutatásainkat kiterjesztettük a kompozit polimerfilm-elektródok vizsgálatára. A kompozit polimerfilmek irodalma igen terjedelmes, viszont a polimerfilmek stabilitásával kapcsolatban kevés megbízható eredménnyel szolgál. Kutatási témám a mangán-oxid tartalmú kompozit polimerfilmek elektrokémiai vizsgálata, kutatásom célja annak felderítése, hogy az az előállított kompozitok a szuperkapacitásként történő alkalmazhatóság feltételeinek megfelelnek-e. Elsődleges kihívásnak tekintem a kompozit előállítási módjának megfelelő megválasztását, valamint megbízható eredményeket szolgáltató elektrokémiai mérések végrehajtását.

Jelen dolgozatomban a kompozitok, azon belül is a polimer kompozitok tulajdonságait tárgyalom, szót ejtek a vezető polimerek általános jellemzéséről, majd részletesen bemutatom az általam készített PEDOT / mangán-oxid kompozittal kapcsolatos eredményeimet.

2. Irodalmi áttekintés

A 21. század egyik vezető problémája a megfelelő energiaellátás biztosítása. Az 1850-es évektől kezdve nagymértékben növekszik a felhasznált fosszilis tüzelőanyagok mennyisége. Ezzel párhuzamosan nő a levegő és a környezet szennyezése. Napjainkban egyre nagyobb szerepet kapnak a megújuló, természetes energiaforrások, amihez szorosan kapcsolódik a biztonságos energiatárolás iránti igény. Ez utóbbi megoldása sürgető probléma, számos kutatás irányul olyan eszköz, vagy rendszer létrehozására, mely a lehető legnagyobb tárolási kapacitással rendelkezik [1].

2.1. Szuperkapacitás

Az elektromos töltés tárolására az egyik lehetséges megoldást a szuperkapacitások, más néven ultrakapacitások alkalmazása jelenti [2]. A General Electric mérnökei 1957-ben nagy porozitású szén elektródokon végezett mérések alapján arra a következtetésre jutottak, hogy szénpórusokban nagy mennyiségű energia tárolható [3]. 10 évvel később, 1966-ban a Standard Oil of Ohio vállalatnál üzemanyagcellákat terveztek és közben is hasonló eredményeket kaptak. Az általuk készített elrendezésben vékony porózus szigetelők és aktív szénrétegek váltogatják egymást. Ezt az elrendezést napjainkig használják.

Szuperkapacitásokat elterjedten alkalmaznak elektromos és hibrid járművekben általában rövid idejű energiatárolásra, start-stop rendszerek üzemeltetésére, de ismertek az indítómotorokban, kórházi műszerekben, légi járművekben történő alkalmazások is. Előnyös tulajdonságuk, hogy töltésük gyors, és kevesebb energiát igényel, mint más akkumlátoroké, így költséghatékony alternatívaként használhatóak [4].

A szuperkapacitás jellemzője, hogy nagy energia- és teljesítménysűrűséggel rendelkezik. A szuperkapacitásban tárolt energia lehet „kapacitív” vagy „pszeudokapacitív” jellegű. A kapacitás az elektród és az elektrolit oldat fázishatárán létrejövő töltésszeparációval kapcsolatos, míg a pszeudokapacitás az elektród anyagában végbemenő redox reakciók eredménye [5]. Az elektrokémiai kondenzátorok ezért akár ezerszeres töltéssűrűséget is képesek tárolni más kondenzátorokhoz képest.

Elektromos (elektrokémiai) kettősréteg akkor alakul ki, ha elektronvezető és ionvezető fázisok érintkeznek, amelyek között töltésátrendeződéssel különleges tulajdonságú határfelületi réteg alakul ki [6]. Elektródok esetében a végbemenő kémiai folyamatok sebessége és

mechanizmusa is függ a potenciál eloszlásától a határrétegben, tehát az elektromos kettősréteg szerkezete befolyásolja az adott folyamatokat.

A töltésátrendeződésnek több módja lehetséges:

a.) Fázishatáron keresztül végbemenő töltésátmenet elektronok vagy ionok által
b.) Anionok – kationok eltérő adszorpciója
c.) Dipólusmolekulák irányított adszorpciója
d.) Határréteg erőtere által előidézett deformáció és polarizáció

Az elektródfém töltése vonzza az oldatban található ellentétes töltésű ionokat és taszítja az azonosakat, ennek következtében a határfelület közelében az anionok és a kationok koncentrációja különbözni fog a tömbfázisbeli értékektől.

Az elektrokémiai kettősréteget ideálisan és nem ideálisan polarizálható elektródok esetében is értelmezhetjük. Ideálisan polarizálhatónak tekintjük azt az elektródot, amelyben töltésátlépés az elektronvezető és az ionvezető fázis között nem lehetséges, és külső feszültség hatására csak a kettős réteg feltöltődése megy végbe. Ideálisan nem polarizálható elektród esetében a töltött részecskék cserélődése nem gátolt. Azok az elektródok közelíthetik meg ezt a viselkedést, amelyekben a termodinamikailag lehetséges töltésátlépési folyamatok lassan mennek végbe. A kettősrétegekben a potenciálesés a külső feszültségforrás lekapcsolása után is megmaradhat, így ezt az elektródfajtát veszteségmentes kondenzátornak tekinthetjük. A depolarizáció jelensége, mely például a szennyező fémionokkal vagy az oxigén redukciójával hozható kapcsolatba, ronthat az elektród minőségén.

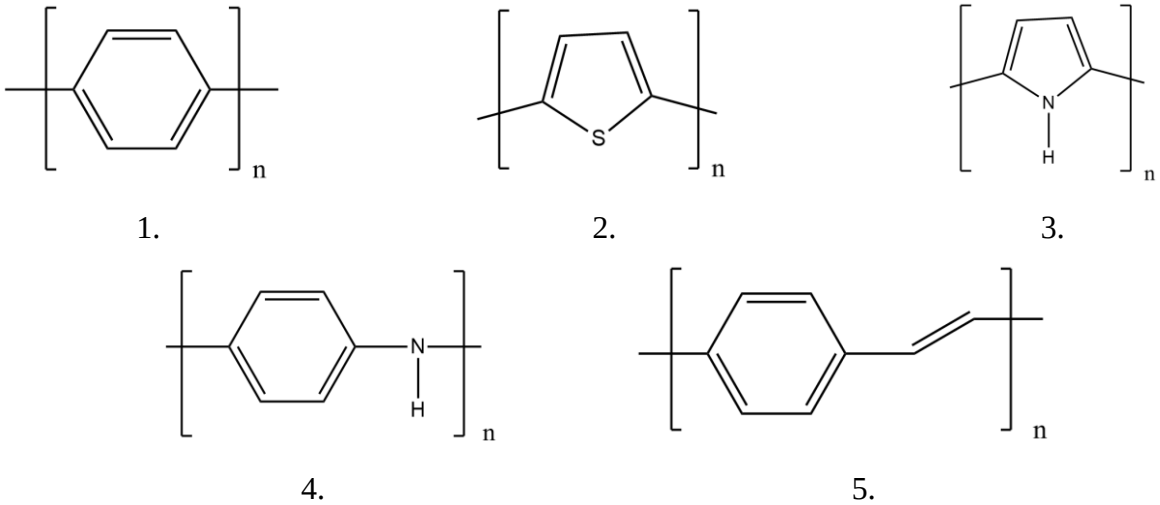
2.2. Vezető polimerek

Miután az 1950-es évektől rohamosan fejlődni kezdett a mikroelektronika-ipar, olyan alternatív megoldásokat kezdtek keresni, melyek részben kiváltják a fémes vezetőket. 1977-ben Shirakawa és kutatócsoportja egy vezető polimerről szóló közleményt publikáltak [7], melyben arról írtak, hogy ha transz poliacetilént $(CH)_x$ - mely félvezető tulajdonságú - halogéngőzben (klór, bróm, jód gőzei) választanak le ezüst hordozóra, akkor a film vezetése jelentősen megnő. Röntgendiffrakciós mérések bizonyították, hogy szobahőmérsékleten stabil, kristályos szerkezetű polimer film alakul ki, mely gubancos szálakat tartalmaz, a halogénionok elhelyezkedése pedig meglehetősen véletlenszerű. A szerzők hangsúlyozták, hogy a szerves polimerek elektromos tulajdonságai adalékolással (dópolás) tovább módosíthatóak, ez pedig további lehetőséget ad a széleskörű alkalmazásra. 2000-ben Alan J. Heeger, Alan D.

MacDiarmid és Hideki Shirakawa átvehették a kémiai Nobel-díjat munkájukért, melyet publikációjukban maguk is „meglepő felfedezés”-ként említettek [8].
Tekintettel arra, hogy interdiszciplináris témáról van szó, érdemes mind fizikai, mind kémiai oldalról alaposabban vizsgálni a vezető polimerek tárgykörét.

2.2.1. Vezető polimerek csoportosítása a monomeregység mátrixa szerint

A polimerek IUPAC definíció szerint olyan nagy molekulatömegű anyagok, amelyek kovalens kötéssel összekapcsolt, ismétlődő szerkezeti egységekből, azaz monomeregységekből épülnek fel. Nagy szerkezeti stabilitásuk és ellenálló képességük kovalens jellegük mellett az intermolekuláris kölcsönhatásokra vezethető vissza. A vezető polimereket alkotó monomeregységek aromás vegyületek, továbbá heterociklusok is lehetnek. Legelterjedtebb vezető polimerek: poli(p-fenilén), röviden: PPP; politiofén, röviden: PTh; polipirrol, röviden: PPy; polianilin, röviden: PANi; poli(p-fenilén-vinilén), röviden PPV; és származékaik (1. ábra)



1. ábra. Vezető polimerek monomeregységei: 1. polifenilén, 2. politiofén, 3. polipirrol, 4. polianilin, 5. polifenilénvinilén

2.2.2. Vezető polimerek csoportosítása a módosítás típusa szerint

Az **adalékolt polimerekben** elektronvezető részecskéket kevernek a polimerhez. Gyakran alkalmazott anyag a *korom* (15 térfogatszázaléknál nagyobb mennyiségben), *ezüstpor*, *acélszál* (1 térfogatszázalékban), *szénszál* (6-10 térfogatszázalékban). Ideális mátrix a polietilén, polipropilén, illetve nagyobb hőmérsékleten a poliszulfonok.
Az **anyagukban vezető polimerek** konjugált kettőskötés-rendszert tartalmaznak. Ezt a vázszerkezetet módosítják kémiailag, „egydimenziós fémet” nyerve. Előállításuk Ziegler-Natta

katalizátor és pár százaléknyi adalék ($Cl_2 < Br_2 < I_2$) segítségével történik. A poliacetilén is az anyagában vezető polimerek családjába tartozik. Hátrányuk az, hogy érzékenyek a levegő oxigénjére, a magas hőmérsékletre és a vizes közegre. Újabb fejlesztésként aromás, heterociklusos vegyületeket alkalmaznak, ezek jobb vezetők, és általában stabilabbak is.

2.2.3. Vezető polimerek felhasználása

Vezető polimereket ma számos helyen használnak. Különleges tulajdonságaikat kihasználva az iparban kifejlesztésre kerültek az elektroszmog ellen alkalmazott antisztatikus és elektromágnesesen árnyékoló burkolatok, csomagolóanyagok, bevonatok. Aktuátorként való alkalmazásuk során a vezető polimerekből álló rendszerek feszültség hatására nagy elmozdulásra képesek. Ezt a tulajdonságot a mérnöki világ is előszeretettel alkalmazza arra, hogy például „műizmokat" állítson elő, melyek pl. a robottechnológiában széleskörűen alkalmazhatóak.

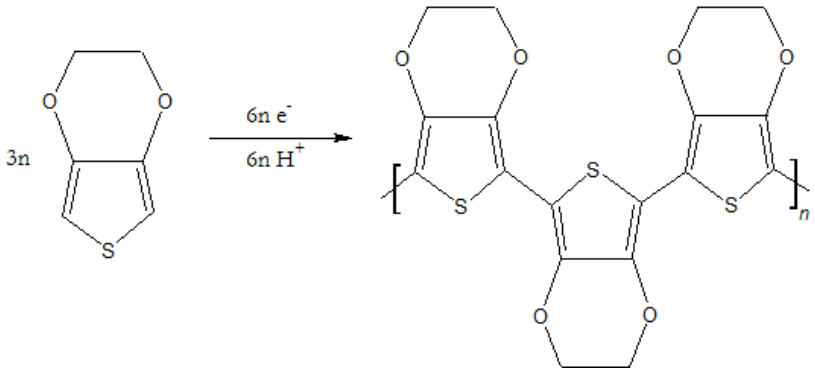
Az orvostudományban a vezető polimerek kiemelkedő szerepet kapnak az elmúlt években. Elsősorban a polianilin, polipirrol, a politiofének és a fenazinok vizsgálatára helyeződik a hangsúly, melyekből pl. DNS szenzorokat állítottak elő. Ezen szenzorok segítségével nyomon követhetőek a hibridizációs lépések, várhatóan befolyásolható lesz az immobilizáció és szignál transzdukció. Ez a fejlesztés nagy áttörést jelenthet a jövőben az egyes vírusok vizsgálatában, továbbá az emberi gének mutációjának követésében [9].

Az anyagtudományi alkalmazások területén említésre méltóak a speciális elektrokémiai szenzorok: amperometriás érzékelőkbe építettek polimer alapú hibridanyagokat, melyekben együttesen alkalmaztak fém nanorészecskéket, fém-oxid és nem oxid félvezetőket, továbbá szén alapú nanoanyagokat, mint nanocsövek, grafének, grafén-oxidok; illetve speciális dópolásra alkalmas ionokat. Szintén érdekes innováció ezeknek az anyagoknak a foto-amperometriás érzékelőként való használata, illetve a túloxidált polimerek felhasználása a hibrid anyagokban [10].

A vezető polimerek általánosan alkalmazhatóak napenergiát hasznosító berendezésekben fénydiódákban is lapos, nagyméretű kijelzőkhöz; szerves vékonyfilm tranzisztorokban, memóriákban, ionszelektív elektródokban, üzemanyagcellákban, elektromos autókban - ám itt hátrányt jelent, hogy hosszabb távon nem képest energiát tárolni a vezető polimer, e probléma megoldására a polimer kompozitok alkalmazása jelenthet megoldást.
Smart window rendszerekben az elektrokromikus tulajdonságot használják ki, miszerint potenciálváltoztatással az ablak anyagi tulajdonságának változása (színváltozás) érhető el [11].

2.3. Poli(3,4-etiléndioxitiofén) / PEDT / PEDOT

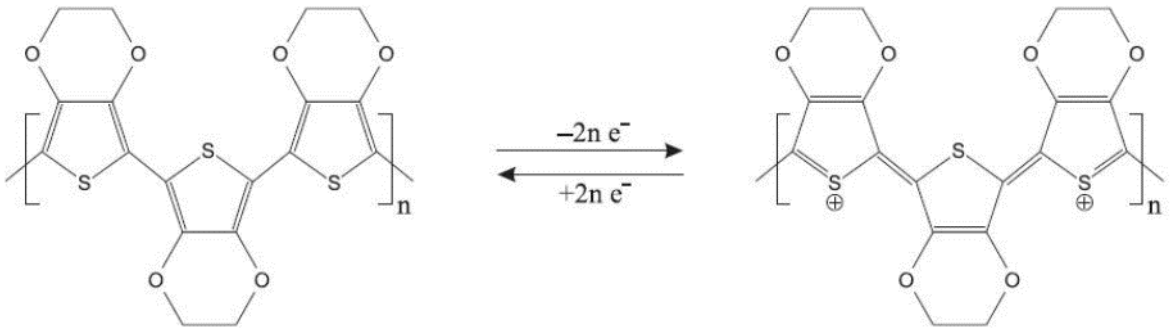
A vezető polimerek közül gyakorlati célokra a legelterjedtebben a poli(3,4-etiléndioxitiofén)-t alkalmazzák. A szakirodalomban PEDT vagy PEDOT néven szokták emlegetni és dolgozatomban én is ez utóbbi rövid nevét fogom használni. Sokrétű felhasználhatóságának fő oka a kémiai és elektrokémiai stabilitása, de mechanikai tulajdonságai is jobbak, mint a legtöbb vezető polimeré. Jellemzően a következő területeken találkozhatunk vele: energia konverzió/tárolás, optoelektronika, bevonatok, érzékelőkben való alkalmazás és vékony/rugalmas eszközökben (vékonyréteg-tranzisztorok) a szerkezet erősítése. Szerkezetét tekintve a polimer alapváza konjugált kettőskötés-rendszert tartalmaz, a C-C kettős kötések váltakozva követik egymást. Ebből az következik, hogy a molekulán belül a π- pályák átfednek. A monomer a tiofének családjába tartozik, tehát az alapgyűrűben kén atom is található, ez rendkívül fontos szerepet játszik a polimerizációban és a kialakult polimer tulajdonságában. Ahogy a nevében is olvasható, a polimer a 3,4 helyzetben etiléndioxi-híddal rendelkezik, ennek következtében a polimerben az egymás mellett sorakozó monomerek oxigén atomjai intermolekuláris kapcsolatot létesítenek a szomszédos monomerek kén atomjaival [12]. Ezen tulajdonság azért is jelentős, mert a monomerek a szénatomok kötései mentén nem lesznek képesek rotációra.



2. ábra. Az EDOT polimerizációja

Számos anionnal adalékolható a polimer, ilyen pl. a polisztirol-szulfonát, melyből PEDOT-PSS-t állíthatunk elő, melyben a szulfonil csoport hordozza a negatív töltést, a PEDOT pedig a pozitív töltést, így a két molekularész együtt alkot makromolekuláris sót.

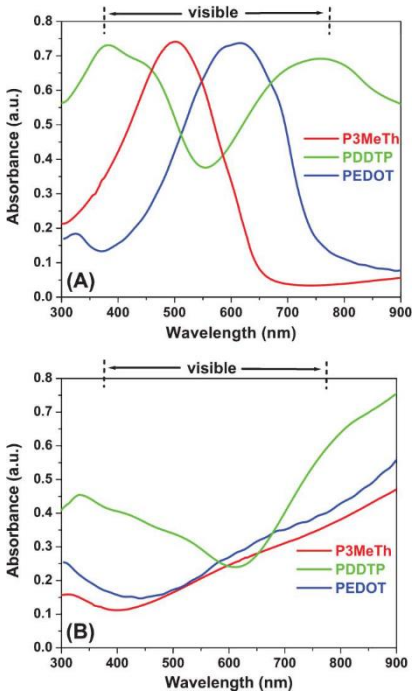
A PEDOT redoxi tulajdonságait érdemes kiemelten vizsgálni. Bizonyos potenciáltartományban a polimerfilmben visszafordítható redoxi-átalakulások zajlanak, ám pozitívabb potenciálokon, már megfordíthatatlan átalakulások történnek [13].



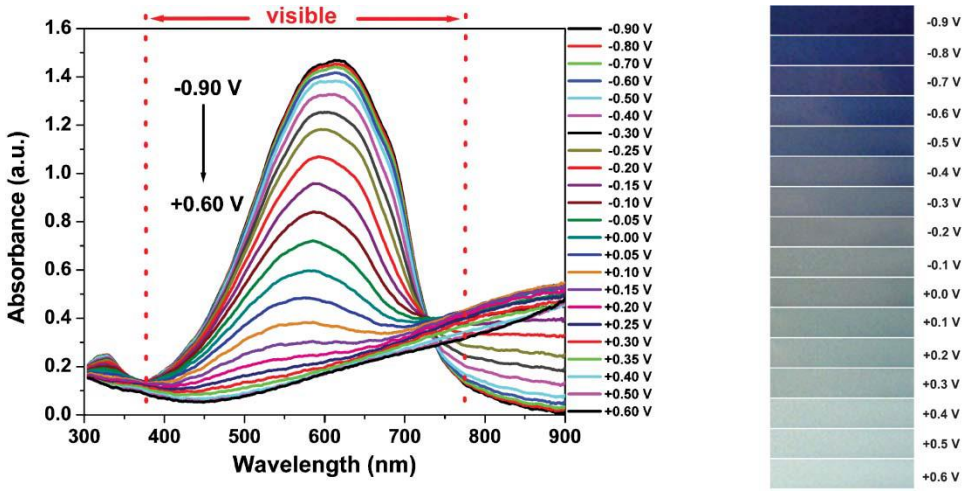
3. ábra. PEDOT redoxi átalakulásai.

A „stabilitási” potenciáltartomány természetesen függ a közegtől és az alkalmazott referencia elektródtól. Például ha az alkalmazott referencia elektródunk nátrium-kloriddal telített kalomel elektród, akkor a semleges közegű (Na_2SO_4-oldat) oldatban felvett ciklikus voltammogramokon már 0,6 V közelében megjelenik egy oxidációs csúcs, míg savas közegben ez a csúcs 0,8 V körül jelentkezik. A túloxidáció jelenségét kiemelten figyelembe kell venni a fém-oxidokat tartalmazó kompozitok vizsgálatánál is, ugyanis ha helytelenül választjuk meg potenciáltartományt, azzal lehetővé tesszük a fém kiszabadulását a filmből, illetve a film túloxidációja is bekövetkezhet.

Több polimerfilm színe a potenciállal változik, így kijelzőkben szívesen alkalmazzák őket. Néhány ún. elektrokróm polimer jellegzetes spektruma látható a 4. és 5. ábrán.
A redoxi tulajdonságokkal kapcsolatban fontos megemlíteni a PEDOT különböző redoxi állapotaira jellemző színváltozásait [14].



4. ábra. Poli(3-metiltiofén; 2-3di(tién3-il)-5,7-di(tién-2-il)tieno[3,4-b]pirazin és poli(3,4-etiléndioxitiofén) abszorbancia görbéi normál és oxidált állapotban. Kiemelten csak a PEDOT fényelnyelésével foglalkozom, melynek normál állapotban a maximuma 615 nm-es hullámhosszra esik, ez a látható fény tartományában található. Ezen a hullámhosszon a polimerfilm kék színben reflektál. Az oxidált forma égszínkék színt eredményez és közel hasonló spektrum jelenik meg a látható fény hullámhosszán.



5. ábra. A PEDOT különböző potenciálon levő állapotainak elnyelési görbéi (balra) és a színvariánsok különböző potenciálokon (jobbra)

Az ábrákról leolvasható, hogy az abszorpciós intenzitás a potenciál változásával összefüggésben van. Ennek eredményeként a polimer több, mint 20-féle tónusú kék színben jelenhet meg. -0,9 V-on a teljesen neutrális állapotában a film mély kék színű, míg +0,1 V-on, a teljesen oxidált állapotában égkék színben jelenik meg.

2.4. Módosított elektródok [15]

Az elektród olyan heterogén elektrokémiai rendszer, amelyben legalább két fázis érintkezik, s ezek közül az egyik elektron - vagy félvezető (például *fém*), egy másik pedig

ionvezető (például *elektrolit*) oldat. Megkülönböztetünk egyszerű és keverék elektródokat. Az egyszerű elektródon egyszerre csak egyféle elektródreakció játszódik le. A keverék elektródon több elektródreakció is végbemegy egyidejűleg. Az egyszerű elektródokat felépítésük szerint szokták csoportosítani, ennek megfelelően lehetnek az elsőfajú-, másodfajú-, harmadfajú- és redoxielektródok.

A módosított elektród fogalmának megjelenése az 1970-es évekre tehető. Módosított elektródnak tekintjük azt a rendszert, amelyben egy vezető (*fém*) felületére kémiailag vagy fizikai adszorpció útján választunk le olyan anyagot, mely az elektród tulajdonságát jelentősen megváltoztatja. A legígéretesebb módosított elektródok a polimerfilm- elektródok, melyekben vezető polimert választanak le elektropolimerizációval egy fém hordozóra. Ebben az esetben a fém hordozó kizárólag áramvezetési célt szolgál. Egy másik előállítási módszer szerint előre előállított polimert tartalmazó oldatot visznek fel a hordozóra, és az oldószer elpárologtatása után visszamarad a polimer a fém felületén. A PEDOT leválasztására számos módszert találhatunk az irodalomban. Az elektrokémiai leválasztás jellemző szerves oldószeres közege az acetonitril vagy a propilén-karbonát [16] [17], azonban az említett oldószerek a környezetre veszélyt jelentenek és használatuk nem gazdaságos. Alternatívát jelenthetnek a vizes közegű leválasztások.

Ennek feltétele, hogy az elektrolit tartalmazza a monomer vizes oldatát és egy szervetlen sót vagy savat. A leválasztás különféle hordozókra, például arany, üvegszén, platina, stb. lemezre történik. Az áramsűrűség állandó, jellemzően 0,2 mA/cm^2 körüli érték. A vastagság a leválasztási idő hosszától függ. A leválasztott PEDOT struktúrája általában globuláris, karfiolszerű [18]. Elektrolitként gyakran alkalmaznak lítium-perklorátot vagy nátrium-szulfátot.

Az elektropolimerizáció gazdaságosság és hatékonyság szempontjából is fontos módszer. További előnye, hogy befolyásolható lesz a film vastagsága a polimerizációs idő (azaz a bevitt töltés) függvényében. A potenciálciklizálással történő leválasztás esetén az ismétlődő ciklusok során válik le a polimerfilm, így réteges szerkezet alakul ki. Ismeretes még a potenciosztatikus és galvanosztatikus leválasztási módszer is. Galvanosztatikus eljárás során az cellán átfolyó áram nagysága állandó. A potenciosztatikus eljárások alkalmazásakor a munkaelektródon átfolyó áramot mérjük miközben az elektród potenciálját állandó értéken tartjuk. Ugyanakkor fontos kiemelni, hogy a leválasztási körülmények, pl.: a leválasztó oldat összetétele, a leválasztó cella és a segédelektród geometriája, a potenciáltartomány és az áramsűrűség jelentős befolyással lehet az előállított film minőségére.

A [19] közleményben a PEDOT vizes közegű leválasztását potenciosztatikus módszerrel valósították meg:
A hordozó platina korong (d = 2mm). Az elektrolit 0,1 mol/dm^3-es lítium-perklorátra nézve és 0,01 mol/dm^3-es EDOT-ra nézve. A potenciálértékeket 0,8 és 1,5 V között variálták, a referencia elektród kálium-kloriddal telített kalomel elektród volt. 1,1 V-on a PEDOT túloxidációja és az EDOT oxidációja következett be.
A potenciodinamikus előállítási módszerrel például [20]-ban találkozhatunk:
A leválasztáshoz a hordozó indium-ón-oxid (ITO) lemez volt. Az elektrolit 0,1 mol/dm^3-es volt kálium-nitrátra és 0,01 mol/dm^3-es EDOT-ra nézve. Az negatívabb potenciálhatár 0,4 V (vs. SCE), a töltéssűrűség 0,17 C/cm^2. A film szerkezete a pozitívabb potenciálhatár változtatásával befolyásolható.

2.5. Kompozitok, polimer kompozitok

A kompozitok olyan összetett anyagok, amelyek két vagy több különböző szerkezetű és makro, mikro- vagy legalább nanoméretekben elkülönülő anyagkomponensekből épülnek fel. A szerkezetnek köszönhetően az alkotó anyagok hasznos tulajdonságai kifejezettebbé válnak, míg a hátrányos tulajdonságai háttérbe szorulnak. Gyakran emlegetik a kompozitokat műszaki célú szerkezeti anyagokként, mivel elsődleges alkalmazásuk az ipari gépekhez és alkatrészekhez köthető, így kiemelt szerepet kap például a szilárdság biztosítása. Ennek érdekében az előállításkor úgynevezett megerősítő anyagokkal dolgoznak.

A kompozitnak alapvető része az úgynevezett alap*mátrix*, mely befogadja a további alkotókat.. Az alkotók és a mátrix között adhéziós kölcsönhatások hatnak. A kompozit felépítése szerint lehet többfázisú, melyben az egyes alkotók jól látható fázishatárral különülnek el egymástól, illetve összetett, amelyben több szerkezeti anyag is kapcsolódik a mátrixhoz.

A kompozit anyagoknak előnyös tulajdonságaik lehetnek, például porózus szerkezetűek, speciális mágneses és vezetési tulajdonságok, jó hőszigetelés, korrózióállóság, nagy rugalmasság, stb.

2.5.1. Polimer kompozitok

Ahogyan a bevezetésben is említettem, a szuperkapacitások (elektrokémiai kondenzátorok, Electrochemical Capacitor (EC)) kiemelt szerepet kaptak az energiatárolásban, hibrid rendszerekkel és elektromos autókkal kapcsolatos alkalmazásokban. A gyakorlati

felhasználás szempontjából olyan környezetbarát rendszerek jöhetnek szóba, amelyek olcsón előállíthatóak. E kívánalmaknak jól megfelelnek a vezető polimer mátrixban vagy szén elektródon eloszlatott átmenetifém-oxidokat tartalmazó kompozitok. A polimer mátrix alapját képezheti például politiofén vagy polianilin, míg a diszpergált átmenetifém-oxidok jellemzően a ruténium-dioxid (RuO_2), irídium-dioxid (IrO_2), kobalt (II,III)-oxid (Co_3O_4), mangán-dioxid (MnO_2), ón-dioxid (SnO_2), vas(III)-oxid (Fe_3O_4), vanádium(V)-oxid (V_2O_5) [21] [22]. A felsorolt anyagok közül a RuO_2 rendelkezik a legnagyobb fajlagos kapacitással, melynek értéke 720 $F \cdot g^{-1}$, azonban az összes közül ez a legdrágább, így alkalmazása inkább elméleti jelentőségű. A fenti szempontok alapján az egyik legideálisabb fém-oxid a mangán-dioxid: nagy fajlagos kapacitással rendelkezik (220 $F \cdot g^{-1}$), olcsón hozzáférhető és a környezetre sem jelent kifejezett veszélyt. Az elektrokémiai teljesítményének javítása érdekében nagyon fontos a megfelelő mátrix alkalmazása. Ez lehet nemesfém, vagy vezető polimer. Mivel a nemesfémek meglehetősen drágák, ezért a vezető polimer alapú kompozitok terjedtek el széleskörűen. E kompozitoknak több előnyös tulajdonsága is van: mechanikai tulajdonságaik jók, a vezetésük megfelelő, aránylag stabilak és kapacitásuk is nagy [23]. Közismert, hogy a vezető polimerek rendelkeznek az elektrokémiai kettősréteg kapacitáson kívül pszeudokapacitással is, köszönhetően a reverzíbilis redox folyamatok nagy sebességének, amelyet a π- konjugált szerkezet tesz lehetővé.

Az előállítás módja lehet elektrokémiai leválasztás, vagy oldatfázisban történő reakció.

Sen és munkatársai [23] 19,12 mmol bisz(2-etilhexil) szulfoszukcinátot oszlattak el 70 ml n-hexánban. 10 mmol $FeCl_3$ és 1 ml desztillált víz elegyét adták hozzá, 5 percig mágneses kevertetőn keverték. Desztillált 3,52 mmol EDOT monomert adtak a reakciókeverékhez, majd 100 mg mangán-dioxidot adagoltak lassan az oldathoz, melyet 3 órás óvatos mágneses kevertetés követett. Szűrés, metanolos és vizes mosás után vákuum szárították 80 ºC-on 12 órán keresztül. Hozzávetőleg 20%-os mangán-dioxidos telítettséget értek el.

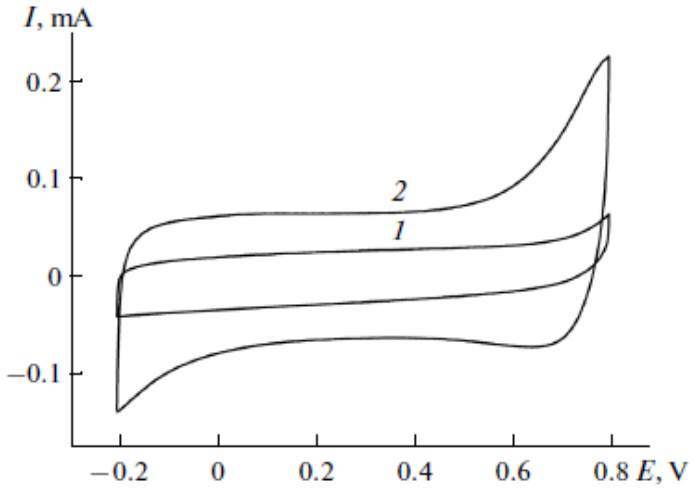
Rios és munkatársai [21] a PEDOT leválasztását titán hordozón végezték potenciosztatikus módszerrel, 1,4 V-on (vs. Ag) 0,1 M-os EDOT-ot és 0,1 M $LiClO_4$-ot tartalmazó oldatból, acetonitriles közegben. A MnO_2 leválasztása ciklikus voltammetriával történt 0,0 és 1,5 V között (vs. SCE), 200 mV/s polarizációs sebességgel, 0,4 M-os $MnSO_4$-oldatból. Az elkészült kompozitot desztillált vízzel mosták és 40 ºC-on szárították.

Cross és munkatársai [24] platina lemez munkaelektródot merítettek $MnSO_4$ – H_2SO_4 elektrolitba. A mangán-dioxid leválasztását kronoamperometriás módszerrel végezték 1,6 V-os potenciálon 5 mV/s polarizációs sebességgel.

Tang és munkatársai [25] nikkel szivacson állítottak elő kompozitot. A MnO_2 leválasztása 1,0 V-on (vs. SCE) történt, 0,5 M $Mn(CH_3COO)_2$ vizes oldatából. A PEDOT leválasztása állandó 1,0 V (vs. SCE) potenciálon történt, vizes közegben, 80 mM EDOT, 100mM lítium-perklorát és 140 mM nátrium-dodecil-szulfát oldatából. A leválasztás után desztillált vízzel mosták az elektródot és 2 órán keresztül 80 ºC-on vákuum szárították.

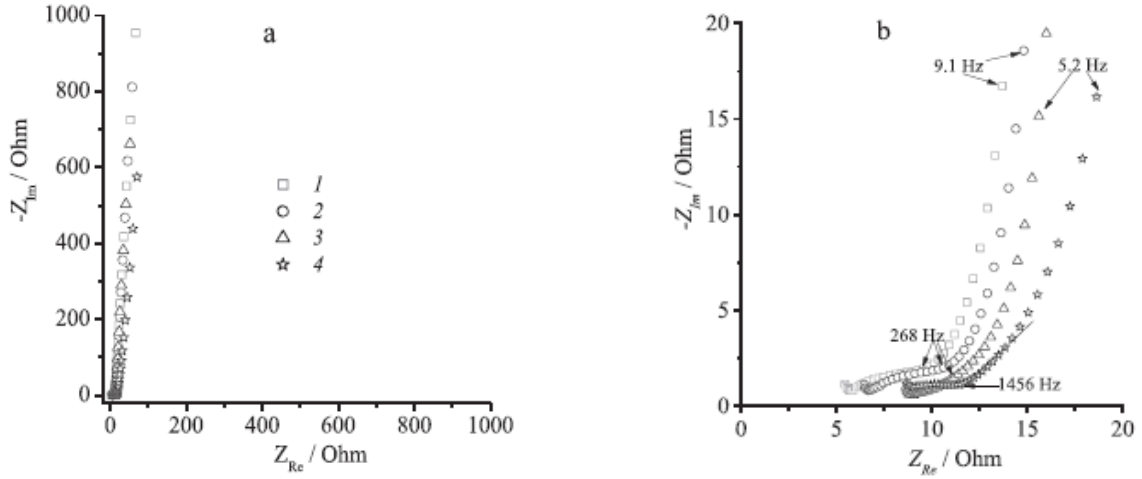
Az ELTE TTK Kémiai Intézetében V. Kondratievvel és munkatársaival együttműködésben végzünk vizsgálatokat a [PEDOT / MnO_2]$_n$ kompozitok témakörében. Az általuk leírt módszer volt az alapja az általam alkalmazottnak is [26]. Kétlépéses reakcióban állítják elő a kompozitot: első lépésben 0,05 M EDOT monomert és 0,5 M $LiClO_4$ –t tartalmazó acetonitriles elektrolitból választották le a PEDOT filmet, galvanosztatikus módszerrel, glassy carbon hordozóra, Ag/AgI referencia elektród alkalmazásával. Az áramsűrűség $j = 10^{-3}$ A/cm^2 volt. A leválasztás során a potenciál 1,10 és 0,90 V tartományban változott. A PEDOT filmet -0,3 V potenciálon redukálták, majd 1 M-os $KMnO_4$-oldatba mártották.

Az elkészült kompozit képződése során a film kapacitása ugrásszerűen növekszik. A ciklikus voltammogramokat (CV) 1 M-os lítium-perklorát oldatban (pH ~ 6,5), -0,2 – 0,8 V potenciáltartományon felvéve a CV alakja a PEDOT esetében tisztán kapacitív, és nem látható rajta kifejezett csúcs az anódos és katódos tartományban. Azonban a PEDOT redukciója, majd 0,05 mol/dm^3-es $KMnO_4$-oldatba való mártás (300 s) után a kész kompoziton felvett voltammogramokon tapasztalhatjuk az anódos és katódos áramcsúcs megjelenését.



6. ábra. A PEDOT (1) filmen és a mangán-dioxidba 300 s-ig mártott PEDOT filmen (2) felvett ciklikus voltammogramok összehasonlítása. A polarizációs sebesség 50 mV/s.

A PEDOT – MnO_2 kompozitban végbemenő töltési-kisütési folyamatok vizsgálatára alkalmas módszer lehet az impedancia spektroszkópia. A 100 KHz - 100 mHz frekvenciatartományban az Argand diagramon látható a vízszintes tengelyen (Z_{Re} – valós rész) a kompozit kapacitív jellege, hiszen a diagramja párhuzamos a képzetes (Z_{im}) tengellyel [27]. A nagyított Argand diagramon- mely a 100 kHz és az 5 Hz frekvenciák közötti tartományt foglalja magában – nem láthatóak kifejezett félkörök vagy Warburg-szakaszok, annak ellenére, hogy ez lenne az a tartomány, amely a kinetikai viselkedésről adhat információt. Ezeken a szakaszokon torzult félkörök találhatóak, melyek töltésátlépési folyamatokra utalhatnak. Ha nagyobb koncentrációban juttattjuk a mangán-dioxidot a filmbe, a spektrum kezdeti szakaszán megjelenik egy Warburg-típusú impedanciára jellemző 45º-os meredekségű szakasz [27].



7. ábra. Impedacia spektrumok 1 M $LiClO_4$ oldatban, 0,5 V-on, PEDOT (1)-filmen illetve PEDOT – MnO_2 (2-4) kompozitokon. Argand diagram (a) és nagyított Argand diagram (b) mutatja a különböző MnO_2 – leválasztási időket: 100 (2), 200 (3), 400 (4) s. A méréseket szobahőmérsékleten (T = 20 ± 2 ºC) végezték.

3. Célkitűzés

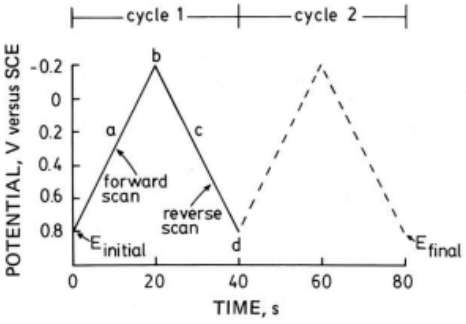
Miután áttanulmányoztam a PEDOT – MnO_2 kompozitokról szóló irodalmat, kihívásnak tekintettem egy hatékony módszer kifejlesztését a kompozit vizes közegből, elektrokémiai leválasztással történő előállítására. Ehhez szükséges volt a megfelelő oldat megválasztása, továbbá a mérési paraméterek alapos és körültekintő meghatározása.

Az előállítás sikeres kivitelezése után felmerült a kérdés, hogy vajon milyen módon lehet az elkészült kompozitot tárolni akár tartósan is úgy, hogy ne következzen be a film degradációja. Az alábbi tárolási körülményeket tanulmányoztam részletesen: nagytisztaságú ioncserélt („Millipore”) vízben történő 48 és 120 órás áztatás, 0,1 M-os Na_2SO_4-oldatban történő 48 és 120 órás áztatás.

4. Vizsgálati módszerek

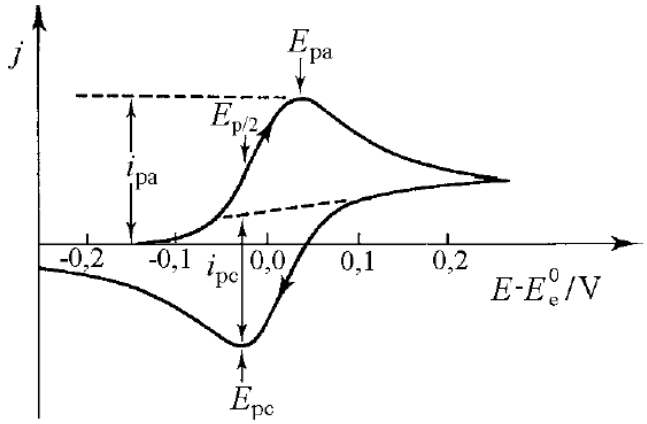
4.1. Ciklikus voltammetria (Cyclic Voltammetry - CV)

A ciklikus voltammetria talán a legfejlettebb módszer az elektród tulajdonságainak vizsgálatára. A sokoldalúságának és az automatizált alkalmazások megjelenésének köszönhetően már előszeretettel alkalmazzák nem csak az elektrokémiában, hanem a szervetlen kémiában, a szerves- és biokémiában is. A mérések alapján meghatározható az elektródreakció egyensúlyi potenciálja, sztöchiometriája és reverzibilitása is. Az 8. ábra szerint háromszögjel szerint változtatjuk a munkaelektród potenciálját:



8. ábra. Potenciál változtatása az idő függvényében, ciklikus voltammetriás méréseknél

Ha a végpotenciálhoz érünk, visszafordítjuk a polarizáció irányát és a kezdeti potenciál felé halad a polarizáció. A két szélső potenciálértéket „switching potencials”-nak is nevezik. A változtatás során detektáljuk a cellán átfolyó áramot, vagy az idő vagy a potenciál függvényében.



9. ábra. Platina elektródon, reverzíbilis redox rendszeren fölvett ciklikus voltammogram[28].

Az ábrán jól kivehető a voltammogramokra jellemző két –vagy több áramcsúcs: az anódos, illetve katódos áramcsúcsok. Az áramcsúcsokhoz hozzárendelhetjük a csúcspotenciálokat (E_{pc} és E_{pa}), valamint a csúcsáramokat (I_{pc} és I_{pa}).

4.2. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (Electrochemical Impedance Spectrocopy - EIS)

Az impedanciaspektroszkópiát elterjedten alkalmazzák elektrokémiailag aktív elemek tulajdonságainak meghatározására és minősítésére. Az eljárás során a munka és a referencia elektród közé kis amplitúdójú, egyenáramú feszültségszintre szuperponált szinuszos feszültségjelet kapcsolunk, válaszjelként szinuszos áramjelet kapunk, melyet detektálunk [28]. A két jel összehasonlításából kaphatjuk meg az impedanciát. A mérés során a rendszerünkben nem mennek végbe visszafordíthatatlan változások, és az egyensúlyi állapot is csak kis mértékben változik, ebben rejlik a módszer előnye.

Polimerfilm-elektródok esetében a Faraday-impedanciát gyakran az

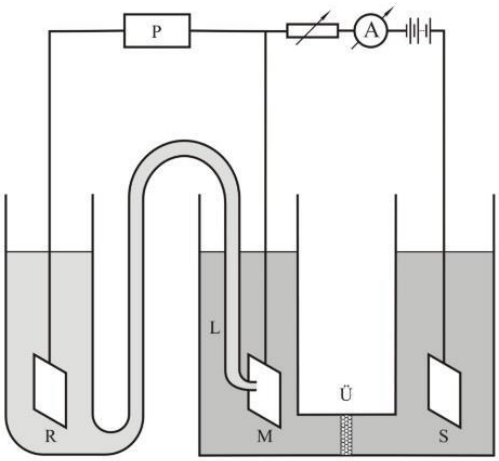
$$Z_D = R_{\mathrm{ct}} + (1 - \mathrm{i})\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\coth(\alpha d) \qquad (1)$$

egyenlet írja le, ahol i a képzetes egység, ω a körfrekvencia, $\alpha = (\frac{\mathrm{i}\omega}{D})^{1/2}$, d a filmvastagság, σ a Warburg-együttható és R_{ct} a töltésátlépési ellenállás. A Warburg-együttható a diffúzióval hozható kapcsolatba.

5. Kísérleti munka

5.1. Körülmények

A leírt méréseket és a PEDOT leválasztását háromelektródos cellában végeztem.



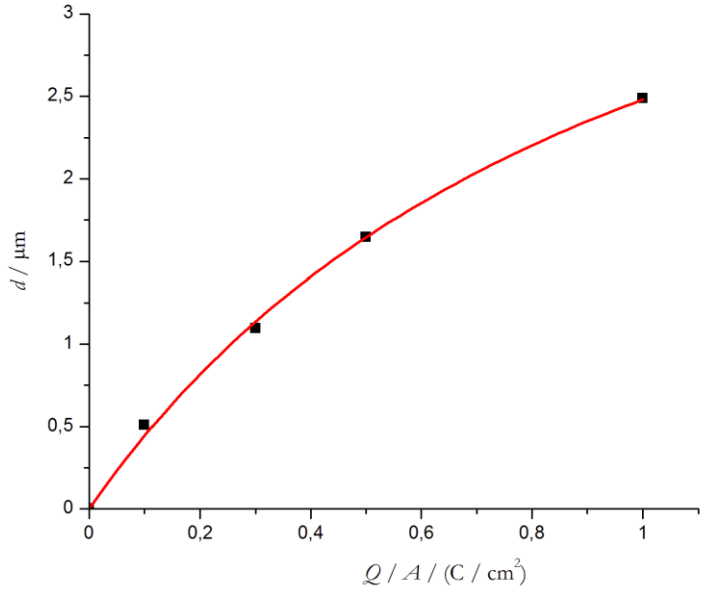
10. ábra. A háromelektródos cella felépítésének vázlatos rajza [6]. Jelölések: R – referencia elektród, M – munkaelektród, S – segédelektród, L – Luggin-kapilláris, Ü – üvegszűrő, P – mérőműszer nagy belső ellenállással, A – amperméró

A leválasztást és az elektrokémiai méréseket két különböző cellában hajtottam végre. A rendszerek tisztaságára kiemelt figyelmet fordítottam, a mérések között peroxo-monokénsavban (Caro-féle sav) áztattam a cellát, majd „Millipore" vízzel mostam ki. Munkaelektródként 1 cm^2 felületű arany lemezeket használtam, melyek az „N2", és „N3"elnevezést viselik. A PEDOT leválasztása előtt az arany lemezek felületét 1 mikrométeres gyémánt szemcséket tartalmazó szuszpenzió segítségével selyem korongon políroztam.

5.1.1. A PEDOT film leválasztási körülményei

A leválasztást egy erre alkalmas termosztálható üvegcellában végeztem, galvanosztatikus körülmények között, ZAHNER IM6 illetve ZENNIUM potenciosztáttal, argon atmoszférában. Az elektrolit tartalmazott 0,01 mol/dm^3 koncentrációban EDOT monomert, illetve 0,1 mol/dm^3 koncentrációban Na_2SO_4-ot. A munkaelektródok a fent említett N3 és N4 elektródok voltak. Referencia elektródként kálium-kloriddal telített kalomel-elektródot (Saturated Calomel Electrode – SCE) alkalmaztam. Segédelektródom platina huzal volt. A munkaelektród felülete 1 cm^2, az áramsűrűség j = 0,2 mA/cm^2 volt, így az áram nagysága 0,2 mA. A leválasztás időtartama 1000 s volt.

Leválasztáskor megfigyelhető volt az arany lemezen a polimer fokozatos leválása, eleinte opálosodást tapasztaltam, majd egyre sötétebbé kezdett válni a lemez, a végül teljes borítottság elérésekor gyakorlatilag fekete színűvé vált. A munkaelektród kiemelése után láthatóvá vált a polimer sötétkék színe is. Az elkészült PEDOT film vastagságát nagyjából körülbelül 0,78 nm-re becsültem a 11. ábra alapján [29].



11. ábra. A PEDOT film vastagsága a bevitt töltés függvényében. Az ábrán *Q* a töltés, *A* a felület és *d* a filmvastagság.

Leválasztás után „Millipore” ioncserélt vízzel öblítettem le az filmet, hogy a leválasztáskor esetlegesen visszamaradt oligomereket eltávolítsam, majd kémcsőben tároltam semleges („Millipore”) közegben.

5.2. Elektrokémiai mérések

5.2.1. Ciklikus voltammetriás mérések körülményei

Minden mérést az erre alkalmas termosztálható mérőcellában végeztem, ZAHNER IM6 potenciosztát segítségével, argon atmoszférában. Munkaelektródjaim a fenti lemezekre leválasztott PEDOT filmek, illetve az elkészült Au / PEDOT / MnO_2 kompozitok voltak. Referenciaelektródként nátrium-kloriddal telített kalomel elektródot (Sodium Saturated Calomel Electrode - SSCE) használtam, amely Luggin-kapilláris segítségével érintkezett az

elektrolit oldattal. Segédelektródom arany huzal volt. A méréseket semleges közegben, 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú Na_2SO_4-oldatban végeztem, argon atmoszférában, 0,1-0,6 V-os potenciáltartományon (kalomel elektróddal szemben). A tartomány megfelelő megválasztására előzetesen kísérleteket végeztem, melyekben azt tapasztaltam, hogy 0,6 V-nál pozitívabb potenciálértékeken a kompozitban fokozatosan csökken a mangán (IV) mennyisége. 0,1 V-nál negatívabb potenciálértékeken pedig az MnO_2 kompozit redukciója következhet be. Az áram méréshatárát mindig az adott ciklizálási sebességhez állítottuk be, úgy, mint a detektálás sebességét is. A polarizációs sebesség: 100, 50, 20, 10 mV/s volt.

5.2.1. Impedanciaspektroszkópiás mérések körülményei

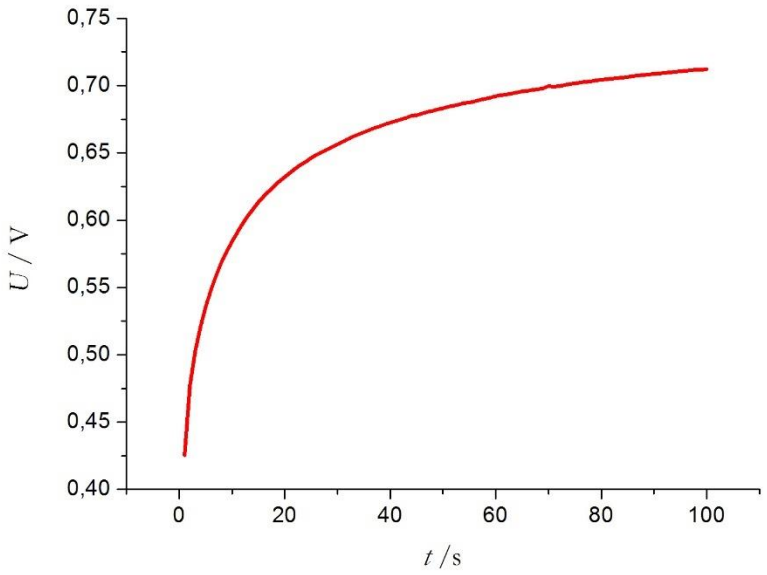
A méréseket a fent is említett mérőcellában végeztem ZAHNER IM6 potenciosztát segítségével, azonos körülmények között, argon atmoszférában. Az elektrolitoldat 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú vizes Na_2SO_4-oldat volt. A használt referencia elektród sajátossága, hogy egy platina huzal futott végig a Luggin-kapillárison, melyet egy kb 0,1 μF kapacitású kondenzátor közbeiktatásával össze tudtam kötni a referencia elektródként használt nátrium-kloridos telített kalomel-elektród hozzávezetésével. Erre a kondenzátorra az ún. „fázistolás” kiküszöbölése céljából volt szükség. A spektrumok felvétele 0,6 és 0,1 V között történt, -0,2 V-os lépésekkel. A frekvenciatartományt 50 kHz és 7,5 mHz közé állítottam be. A szinuszos perturbáló jel amplitúdóját 5 mV-nak választottam. A spektrumok felvétele 100 s-os késleltetési idő eltelte után kezdődött, a potenciosztát addig az adott feszültségen tartotta a munkaelektródot.

5.1.2. A kompozit készítésének körülményei

A kompozit előállítását is a fent említett cellában végeztem, ZAHNER IM6 potenciosztáttal, azonos körülmények között. A cellán kívül összeállítottam egy másik rendszert, melyben kapillárison keresztül érintkezett egy 0,005 M koncentrációjú Na_2SO_4-oldat és egy 0,005 M $KMnO_4$-oldat egy 0,1 M-os Na_2SO_4-oldatot tartalmazó referenciatérrel. A nátrium-szulfátos referenciatérbe kálium-kloriddal telített kalomel-elektródot helyeztem.
A mérőcellában 0,1 mol/dm^3-es Na_2SO_4-oldatban -0,3 V-on 300 s-ig végeztem a PEDOT redukcióját, miközben regisztráltam az áram-idő görbét. A referenciaelektród nátrium-kloridos telített kalomel elektród volt. A redukció után 2 elektródossá alakítottam a rendszert, ezt beállítottam a potenciosztáton is: a munkaelektród az arany lemezre leválasztott PEDOT volt, a referenciaelektród pedig a kálium-kloridos telített kalomel-elektród, segédelektródot a

kompozit készítéséhez nem használtam. A film 300 s-os redukciója után 100 s-ig áztattam a PEDOT filmet a kálium-permanganátos oldatban, miközben regisztráltam az elektródpotenciál-idő görbét. A PEDOT filmben a következő reakció játszódik le:

$$3\ PEDOT^0 + MnO_4^- + 3\ A^- \longrightarrow (PEDOT^+A^-)_3 \cdot MnO_2$$



12. ábra. PEDOT / MnO_2 kompozit leválasztási görbéje.

A kompozit leválasztása után lemostam a kész filmet nagytisztaságú („Millipore”) vízzel, hogy a reakciót leállítsam. Az elkészült filmeket szintén „Millipore” vízben tároltam, 24 óra után CV és impedancia méréseket hajtottam rajtuk végre, majd utána elvégeztem a fent említett tárolási kísérleteket.

Az egyes lemezeken elvégzett mérések körülményeit táblázatosan foglaltam össze (1-2. táblázat). A jelölések jelentései a következőek: *j* az áramsűrűség, *t* az idő, *E* a potenciál, *v* a polarizációs sebesség, *f* a frekvencia, *A* az amplitúdó.

Mérés / művelet	Elektrolit / közeg	Körülmények
PEDOT leválasztása	0,01 M EDOT 0,1 M Na_2SO_4	Filmkészítő cella Ref.: SCE Segéd: platina huzal j = 0,2 mA / cm^2 t = 1000 s
CV felvétele PEDOT filmen	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS PEDOT filmen		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Kompozit készítése	0,1 M Na_2SO_4 0,01 M $KMnO_4$	t = 300 s, redukció -0,3 V-on t = 100 s-ig mártani
CV felvétele kompoziton	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS kompoziton		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Tárolás	Millipore ioncserélt vízben	48, 120 óráig
CV felvétele kompoziton (48 és 120 óra után)	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS kompoziton (48 és 120 óra után)		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Au / PEDOT / MnO_2 kompozit leégetése, lemez polírozása		

1. táblázat. „N2” elnevezésű filmen végrehajtott mérések, elektrolitok és körülmények.

Mérés / művelet	Elektrolit / közeg	Körülmények
PEDOT leválasztása	0,01 M EDOT 0,1 M Na_2SO_4	Filmkészítő cella Ref.: SCE Segéd: platina huzal j = 0,2 mA / cm^2 t = 1000 s
CV felvétele PEDOT filmen	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS PEDOT filmen		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Kompozit készítése	0,1 M Na_2SO_4 0,01 M $KMnO_4$	t = 300 s, redukció -0,3 V-on t = 100 s-ig mártani
CV felvétele kompoziton (48 és 120 óra után)	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS kompoziton (48 és 120 óra után)		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Tárolás	0,1 M Na_2SO_4 - oldatban	48, 120 óráig
CV felvétele kompoziton (48 és 120 óra után)	0,1 M Na_2SO_4	Mérőcella E = 0,1 – 0,6 V v = 10, 20, 50, 100 mV / s
EIS kompoziton (48 és 120 óra után)		f = 50 kHz – 7,5 mHz E = 0,6 – 0,2 V (-0,2 V lépték), 0,1 V A = 5 mV
Au / PEDOT / MnO_2 kompozit leégetése, lemez polírozása		

2. táblázat. „N3” elnevezésű filmen végrehajtott mérések, elektrolitok és körülmények.

5.3. PEDOT és Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton végzett elektrokémiai mérések összehasonlítása

5.3.1. Ciklikus voltammetria

A 13. ábrán az „N3” jelű lemezre készített PEDOT illetve Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton felvett ciklikus voltammogramok láthatóak.

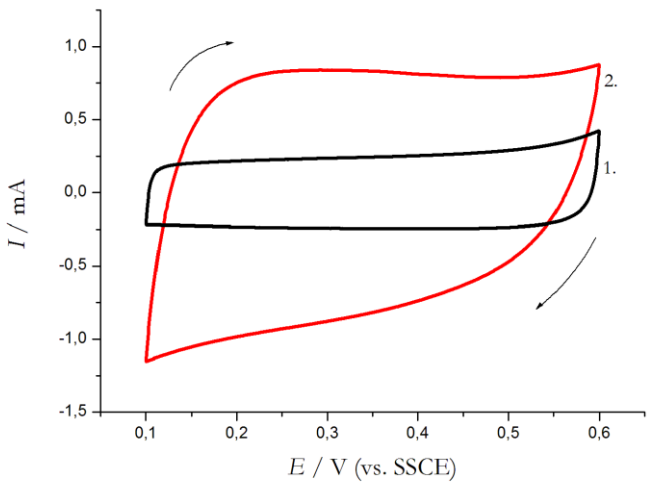
A kapott görbék kapacitív jelleget tükröznek és kvázi-négyszöges alakúak. A görbe bal oldala meredekebb felfutású, mint a jobb oldalának lefutása, ennek oka semlegesközeli pH lehet. Ahogyan látható, a PEDOT filmen felvett CV-n a katódos áramcsúcs kifejezettebb, mint az anódos. A kompoziton felvett CV-n az áram nagysága jól láthatóan a háromszorosára növekedett, ezzel tükrözve a kapacitív jelleg erősödését, amely egyaránt jön a PEDOT és a MnO_2 redox kapacitásából. A két kapacitív jelleget leíró egyenletek a következőek:

$$PEDOT^0 - e^- \longleftrightarrow +A^- (PEDOT^+)\ A^-$$

$$(MnO_2)_{(felszín)} + C^+ + e^- \longleftrightarrow (MnOOC)_{felszín}\text{, ahol C a kation jele}$$

Ha a mangán Pourbaix diagramját megvizsgáljuk, megállapíthatjuk, hogy a PEDOT/MnO_2 kompozit oxidációjából származó MnO_2 0,1-1,0 potenciáltartományon, semlegesközeli pH-n mangán (III)-má, azaz Mn_2O_3-dá alakul. Ezen a potenciáltartományon tekinthető a kompozit a legstabilabbnak, továbbá feltételezzük, hogy az áram nagyságát a Mn(III)-Mn(IV) átalakulás alakítja .

Forgó korongelektródos (RRDE) vizsgálatokkal igazoltuk, hogy 0,0 V potenciál környékén detektálni lehet a mangánion távozását.

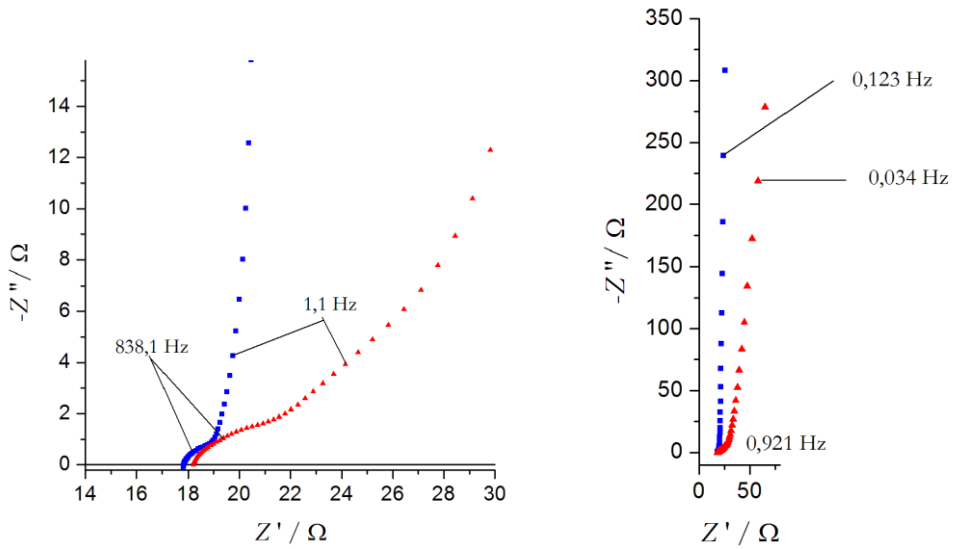


13. ábra. „N3” jelű filmen felvett ciklikus voltammogramok. A közeg 0,1 mol/dm^3 nátrium-szulfát oldat volt. A pásztázási sebesség 50 mV / s. Az ábrán 1. jelöli a PEDOT filmen és 2. jelöli az Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton felvett görbét.

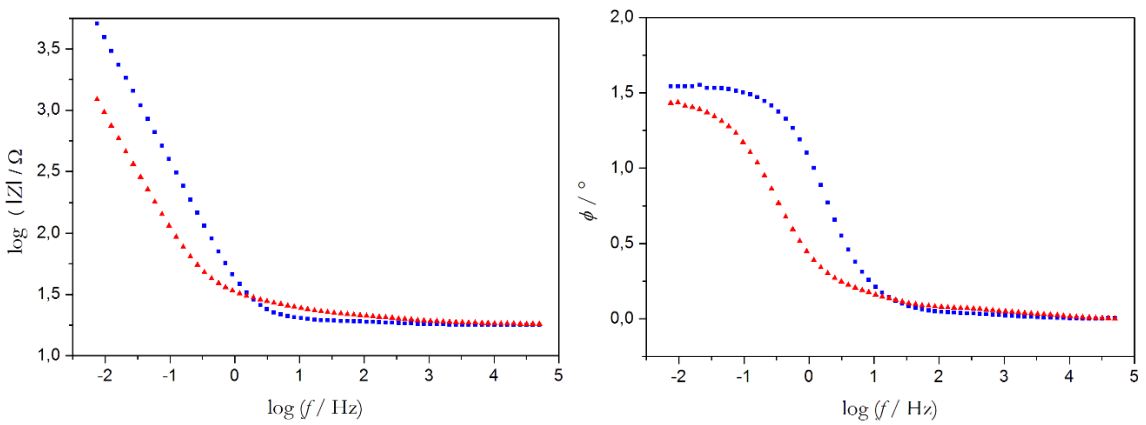
5.3.2. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia

A spektrumokat az „N3” jelű lemezen vettük fel. A nagyfrekvenciás részen látható egy töltésátlépésből eredő félkör a PEDOT film estében, azonban ez a félkör nyomottabb, kevésbé kifejezett a kompozit film esetében. Szembetűnő különbség látható a közepes frekvenciájú részen, ahol a PEDOT görbéjén rövid Warburg-szakasz jelenik meg. Ez a szakasz jelentősen hosszabb a kompozit esetében, ezt szerkezeti okokra vezethető vissza, és sokkal jobban látható azoknál a kompozitoknál, ahol a mangán-dioxid leválasztást hosszabb ideig végzik. Általánosan megállapítható, hogy a kompozit esetében az elektrolitoldat ellenállása továbbá a töltésátlépési ellenállás minimálisan befolyásolja a spektrum alakját. A kis- és közepes frekvenciás részen válik szembetűnővé a különbség a sima PEDOT és az Au / PEDOT / MnO_2 kompozit esetében, ahol a kompozit görbéje elválik a PEDOT görbéjétől, és vízszintesen nyújtottabb lesz. Ez a kapacitív jellem erősödését mutatja.

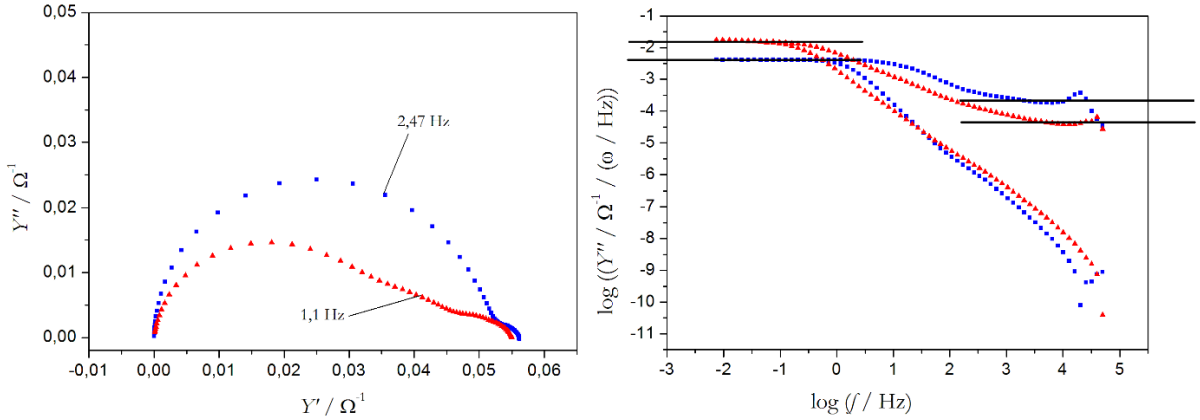
a.)



b.) *c.)*



d.) *e.)*

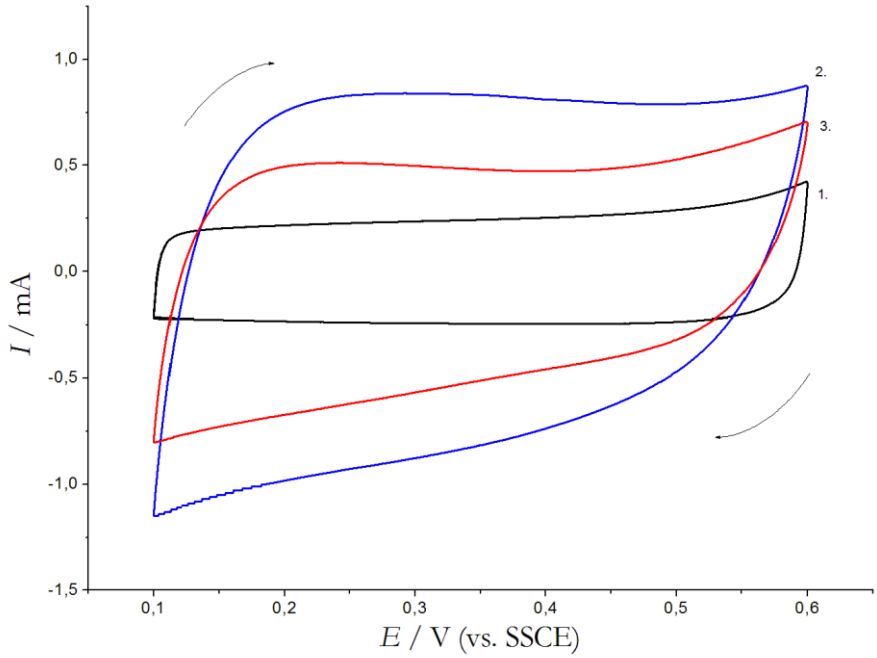


14. ábra. Az „N3” jelű PEDOT filmen (■) és Au / PEDOT / MnO_2 (▲) kompoziton felvett impedancia spektrumok összehasonlítása. A spektrumokat 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú Na_2SO_4 oldatban vettük fel, 0,2 V potenciálon. *a.)* Argand diagram a teljes spektrumról, illetve a nagyfrekvenciás szakaszról, *b.)* lg|*Z*| a lg*f* függvényében, ahol |*Z*| az impedancia abszolút értéke, *f* a frekvencia; *c.)* a fázisszög lg*f* függvényében (Bode-diagramok), *d.)* az admittancia képzetes része (*Y* ”) az admittancia valós részének (*Y* ’) függvényében, *e.)* az admittancia képzetes részének (*Y*’’) és a körfrekvencia (*ω*) hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében

5.4. Tárolási vizsgálatok

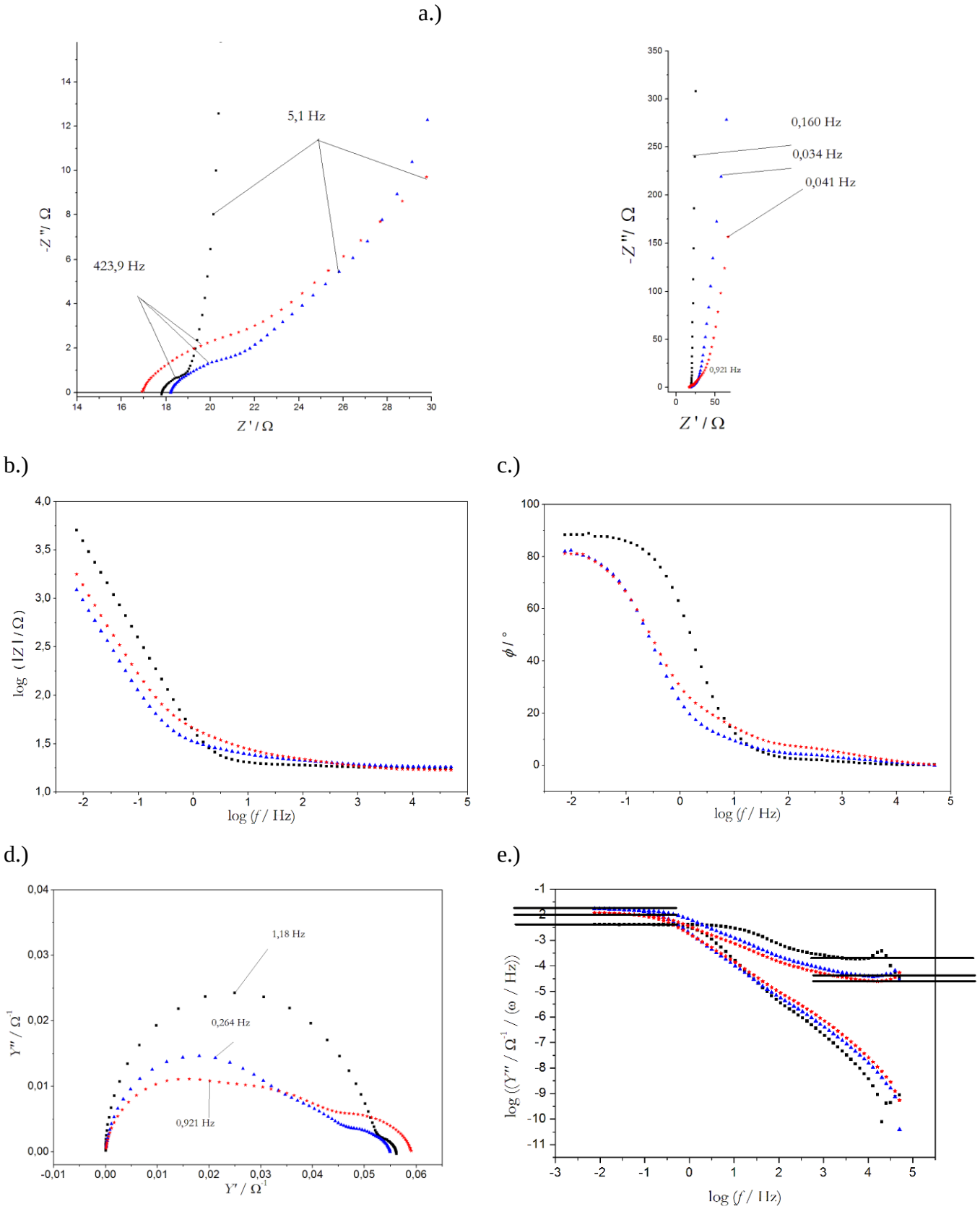
A dolgozat egyik célkitűzése volt a megfelelő tárolási közeg megválasztása. Ehhez a két általam vizsgált közeg Millipore ioncserélt víz, illetve 0,1 mol/dm^3 Na_2SO_4 -oldat volt. A spektrumok alapján megállapítható, hogy a film degradációja ioncserélt vízben számottevőbb, mint a nátrium-szulfát oldatban, ahol csak minimális változást figyelhetünk meg. Másik fontos vizsgálati szempontunk, hogy mennyi ideig tartható el a kompozit anélkül, hogy tulajdonságai jelentősen változnának. A mérési eredményekből látszik, hogy 48 órás tárolás után a kompozit film tulajdonságai nem térnek el jelentős mértékben a frissen készült kompozittól - a nátrium-szulfátban tárolt kompozit őrzi tulajdonságait, az ioncserélt vízben tárolt kompoziton megfigyelhető a degradáció – azonban 5 napos (120 órás) tárolás után közegtől függetlenül szembetűnő volt a filmek degradációja. A kapott eredmények arra utalnak, hogy a kompozit film nem tartható el hosszabb ideig vizes közegben, A szakirodalomban ezzel a problémával eddig nem foglalkoztak.

5.4.1. 48 órás, ioncserélt vízben történő tárolás



15. ábra. 48 órás Millipore ioncserélt vízben való áztatás után felvett ciklikus voltammogramok az „N3” jelű filmen. A közeg 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldat volt. A pásztázási sebesség 50 mV/s. Az ábrán 1. jelöli a PEDOT filmen felvett ciklikus voltammogramot, 2. jelöli a kompoziton felvett ciklikus voltammogramot és 3. jelöli a 48 órás tárolás után felvett ciklikus voltammogramot.

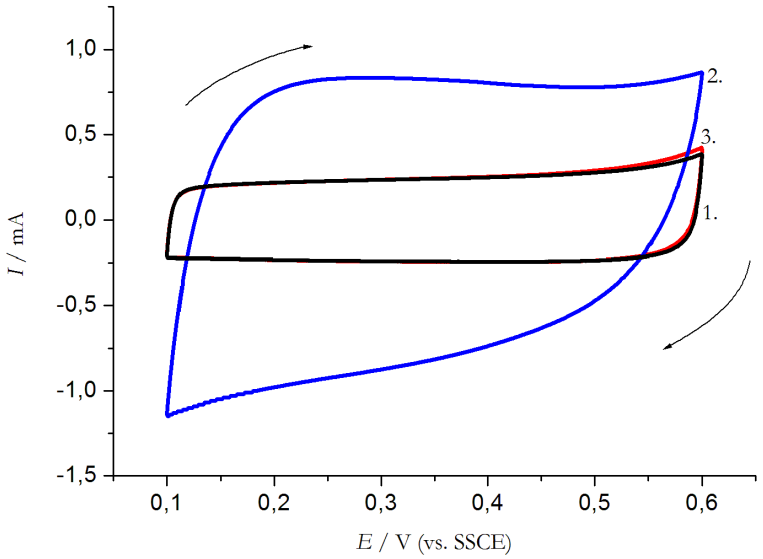
A 15. ábrán jól látható, hogy a desztillált vizes közegű tárolás során végbemegy a kompozit degradációja. A kompozit kapacitív jellege csökken, a mért áram nagysága kisebb lesz, ugyanakkor a görbe alakja gyakorlatilag változatlan, tehát a kapacitív jellem csökkenésén kívül nem feltételezhetünk egyéb változásokat. Feltételezzük továbbá, hogy az elkészült kompozitból mangánionok távoznak.



16. ábra. 48 órás Millipore vízben való tárolás után „N3” PEDOT filmen (■), Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (▲) készítés után felvett-, illetve Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (★) felvett elektrokémiai impedancia spektroszkópia

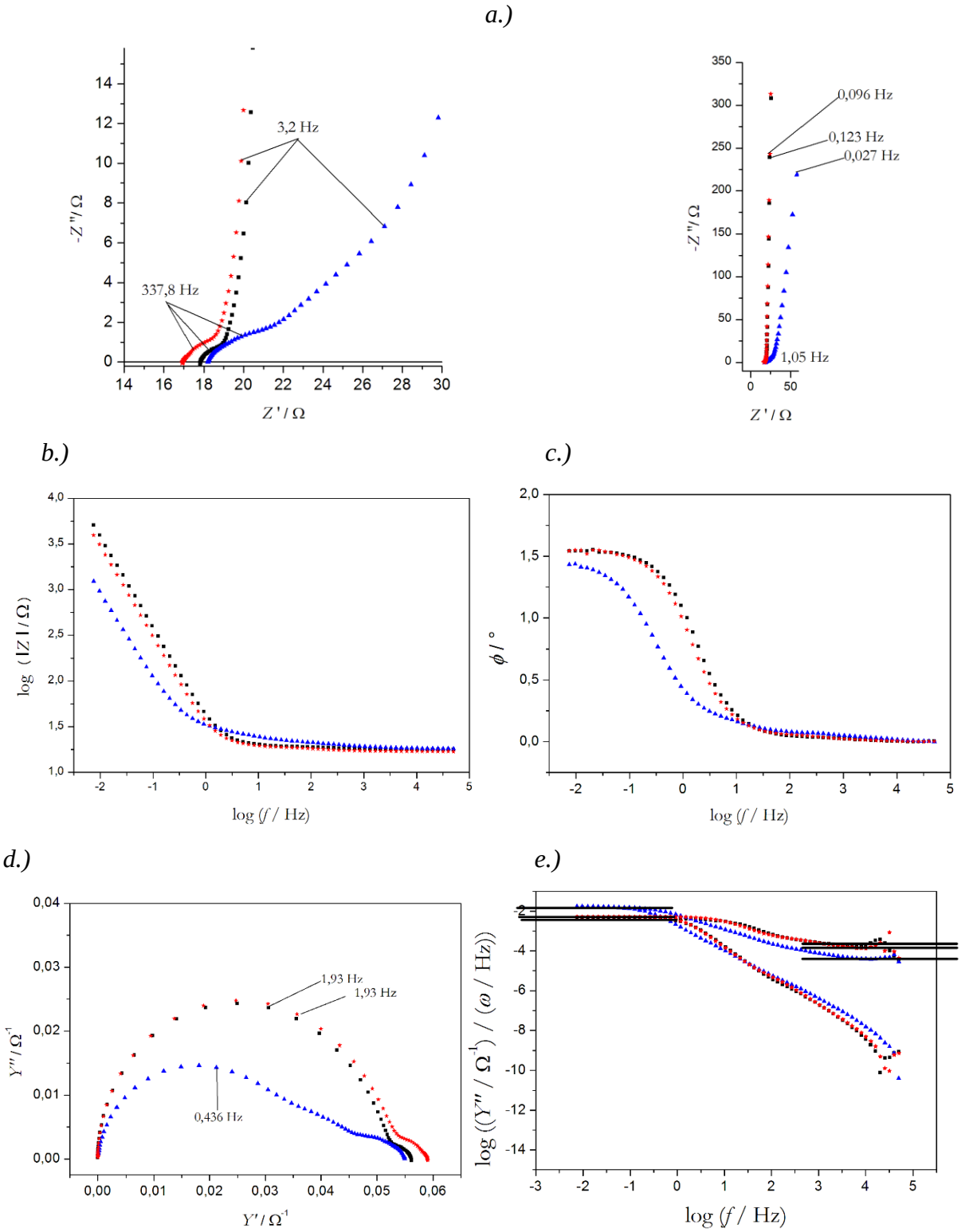
spektrumai. A közeg 0,1 mol/dm^3-es Na_2SO_4-oldat volt. A spektrumokat 0,2 V potenciálon vettük fel. *a.)* Argand diagram a teljes spektrumról, illetve a nagyfrekvenciás szakaszról, *b.)* lg|*Z*| a lg*f* függvényében, ahol |*Z*| az impedancia abszolút értéke, *f* a frekvencia; *c.)* a fázisszög lg*f* függvényében (Bode-diagramok), *d.)* az admittancia képzetes része (*Y* ”) az admittancia valós részének (*Y* ’) függvényében, *e.)* az admittancia képzetes részének (*Y*’’) és a körfrekvencia (ω) hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében

5.4.2. 120 órás, ioncserélt vízben történő áztatás



17. ábra. 120 órás Millipore ioncserélt vízben való áztatás után felvett ciklikus voltammogramok az „N2” jelű filmen. A közeg 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldat volt. A pásztázási sebesség 50 mV/s. Az ábrán 1. jelöli a PEDOT filmen felvett ciklikus voltammogramot, 2. jelöli a kompoziton felvett ciklikus voltammogramot és 3. jelöli a 120 órás tárolás után felvett ciklikus voltammogramot.

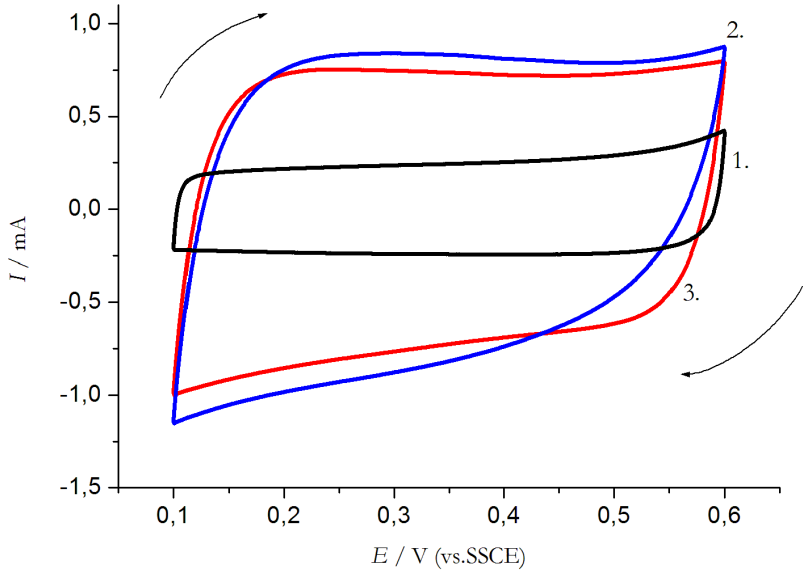
A 17. ábrán látható, hogy a 120 órás tárolás után a kompoziton detektálható áram nagysága tulajdonképpen azonos a kezdeti PEDOT filmen mérhető áram nagyságával, amiből arra következtethetünk, hogy a kompozit degradációja során mangán-dioxid távozott.



18. ábra. 120 órás Millipore vízben való tárolás után „N2” PEDOT filmen (■), Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (▲) készítés után felvett-, illetve Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (★) felvett elektrokémiai impedancia spektroszkópia spektrumai. A közeg 0,1 mol/dm^3-es Na_2SO_4-oldat volt. A spektrumokat 0,2 V potenciálon vettük fel. *a.)* Argand diagram a teljes spektrumról, illetve a nagyfrekvenciás szakaszról, *b.)* lg|*Z*| a lg*f* függvényében, ahol |*Z*| az impedancia abszolút értéke, *f* a frekvencia *c.)* a fázisszög lg*f* függvényében (Bode-diagramok), *d.)* az admittancia képzetes része (*Y* ”) az admittancia valós részének (*Y* ’)

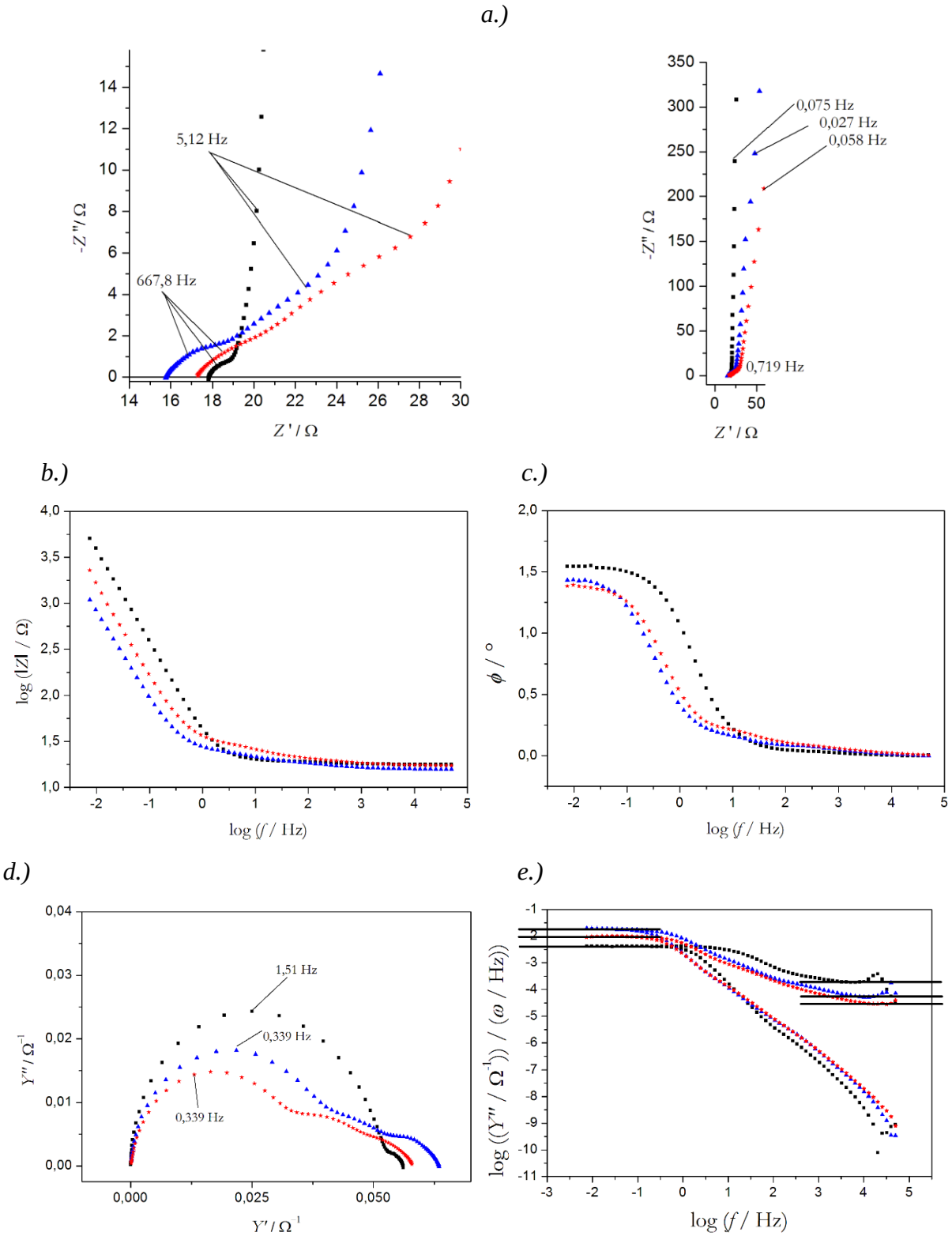
függvényében, *e.)* az admittancia képzetes részének (*Y*'') és a körfrekvencia (ω) hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében

5.4.3. 48 órás, 0,1 mol/dm^3 -es nátrium-szulfátban történő tárolás:



19. ábra. 48 órás 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldatban való áztatás után felvett ciklikus voltammogramok az „N3" jelű filmen. A közeg 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldat volt. A pásztázási sebesség 50 mV/s. Az ábrán 1. jelöli a PEDOT filmen felvett ciklikus voltammogramot, 2. jelöli a kompoziton felvett ciklikus voltammogramot és 3. jelöli a 48 órás tárolás után felvett ciklikus voltammogramot.

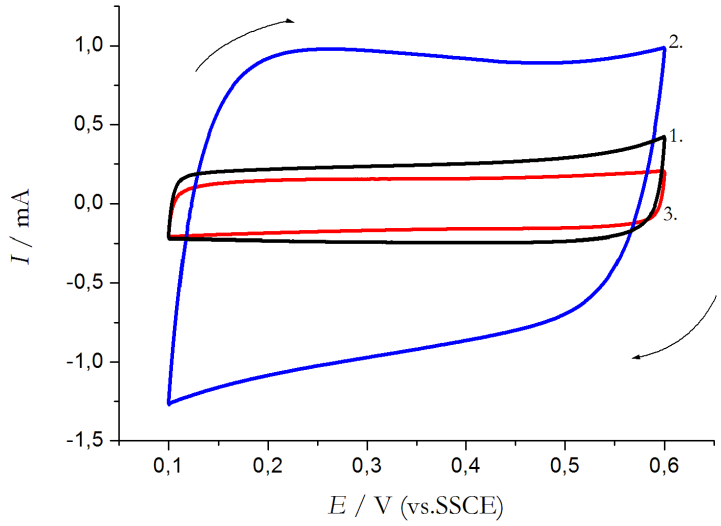
A 19. ábrán jól látható, hogy a kompozit film kapacitása csekély mértékben csökkent, tehát a film részben degradálódott. Fontos azonban fontos kiemelni, hogy a degradáció mértéke kisebb, mint a „Millipore" vízben való tárolás esetén, tehát a közeg befolyásolja a kompozit tulajdonságait a tárolás során.



20. ábra. 48 órás 0,1 mol/dm^3 nátrium-szulfát oldatban való tárolás után „N3” PEDOT filmen (■), Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (▲) készítés után felvett-, illetve Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (★) felvett elektrokémiai impedancia spektroszkópia spektrumai. A közeg 0,1 mol/dm^3-es Na_2SO_4-oldat volt. A spektrumokat 0,2 V potenciálon vettük fel. *a.)* Argand diagram a teljes spektrumról, illetve a nagyfrekvenciás szakaszról, *b.)* lg|*Z*| a lg*f* függvényében, ahol |*Z*| az impedancia abszolút értéke, *f* a frekvencia; *c.)* a fázisszög lg*f*

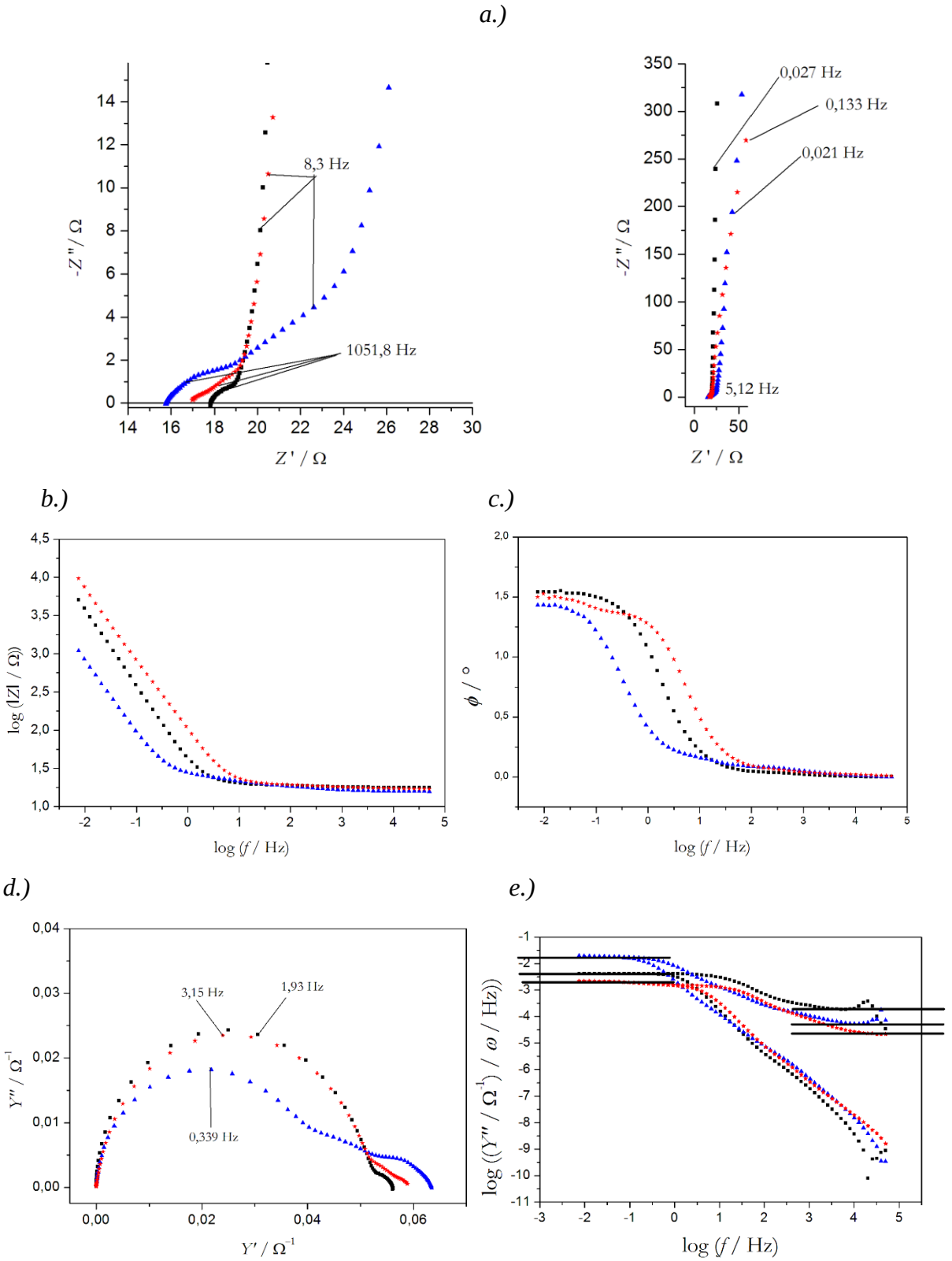
függvényében (Bode-diagramok), *d.)* az admittancia képzetes része (*Y* ”) az admittancia valós részének (*Y* ’) függvényében, *e.)* az admittancia képzetes részének (*Y*’’) és a körfrekvencia (*ω*) hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében

5.4.4. 120 órás 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-szulfát oldatban történő tárolás



21. ábra. 120 órás 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldatban való áztatás után felvett ciklikus voltammogramok az „N3” jelű filmen. A közeg 0,1 mol/dm^3-es nátrium-szulfát oldat volt. A pásztázási sebesség 50 mV/s. Az ábrán 1. jelöli a PEDOT filmen felvett ciklikus voltammogramot, 2. jelöli a kompoziton felvett ciklikus voltammogramot és 3. jelöli a 120 órás tárolás után felvett ciklikus voltammogramot.

A 21. ábrán megfigyelhető, hogy a kompozit film degradációja mellett a PEDOT kapacitása is csökkent. Ez utóbbi jelenség további tanulmányozást igényel. Mindazonáltal megállapítható, hogy a MnO_2-t tartalmazó kompozit 120 óra alatt valamennyi általunk vizsgált közegben degradálódott. Ez a jelenség az ily módon előállított filmek gyakorlati felhasználhatóságát erősen korlátozza.

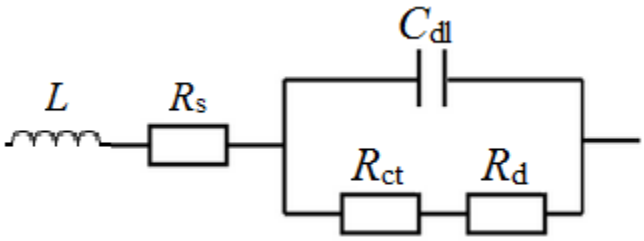


22. ábra. 120 órás 0,1 mol/dm^3 nátrium-szulfát oldatban való tárolás után „N3” PEDOT filmen (■), Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (▲) készítés után felvett-, illetve Au / PEDOT / MnO_2 kompoziton (★) felvett elektrokémiai impedancia spektroszkópia spektrumai. A közeg 0,1 mol/dm^3-es Na_2SO_4-oldat volt. A spektrumokat 0,2 V potenciálon vettük fel. *a.)* Argand diagram a teljes spektrumról, illetve a nagyfrekvenciás szakaszról, *b.)* lg|*Z*| a lg*f* függvényében,

ahol $|Z|$ az impedancia abszolút értéke, f a frekvencia; *c.)* a fázisszög lg$f$ függvényében (Bode-diagramok), *d.)* az admittancia képzetes része (Y ”) az admittancia valós részének (Y ’) függvényében, *e.)* az admittancia képzetes részének (Y’’) és a körfrekvencia (ω) hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében

5.5. Néhány megjegyzés a mért impedanciaspektrumok értékeléséhez

A PEDOT és a kompozit film impedanciáját szemléltessük egy helyettesítő kapcsolással (áramköri analóg):



23. ábra. Randles-Ersler-féle helyettesítő áramkör rajza. Az ábrán C_{dl} jelöli a kettősréteg kapacitást, R_d jelöli a Warburg-impedanciát, R_{ct} jelöli a töltésátlépési ellenállást, R_s jelöli az oldat ellenállását és L jelöli az induktivitást.

Az ún. „kisfrekvenciás” kapacitás meghatározásához ábrázoljuk a mért admittancia és a körfrekvencia hányadosának logaritmusát a frekvencia logaritmusának függvényében. Ennek elméleti háttere, hogy a kisfrekvenciás szakasz a tapasztalatok szerint, jól leírható egy ún. állandó fázisszögű elemmel (CPE), melynek impedanciája a körfrekvencia függvényében a

$$Z = \frac{1}{B}\,(i\omega)^{-\alpha} \tag{2}$$

egyenlettel írható le. Az egyenletben α egy empirikus állandót jelöl.

Ha az admittanciát kifejezzük az

$$Y = B(i\omega)^{\alpha} \tag{3}$$

összefüggést kapjuk.

Trigonometrikus alakban felírva a fönti egyenleteket:

$$Y = B\omega^{\alpha}\left(\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right) \tag{4}$$

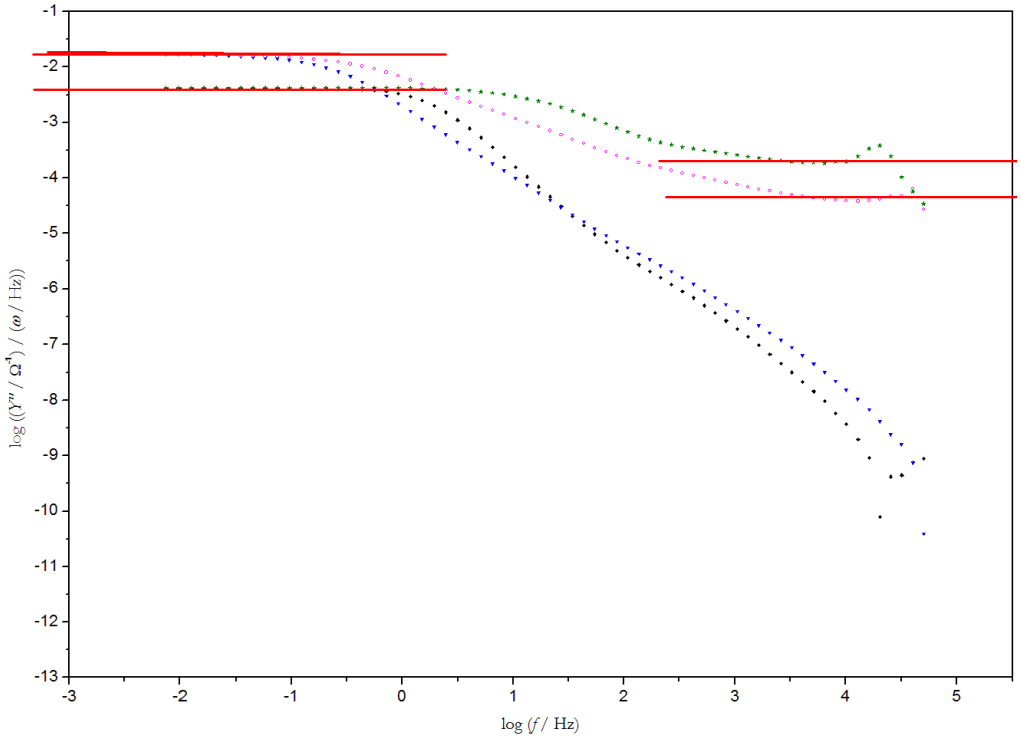
Osszuk el az admittancia képzetes részét a körfrekvenciával:

$$\left(\frac{\mathrm{Im}(Y)}{\omega}\right) = B\omega^{\alpha-1}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \tag{5}$$

Logaritmáljuk az egyenlet bal oldalát, kihasználva, hogy $\omega = 2\pi f$

$$\lg\left(\frac{\mathrm{Im}(Y)}{\omega}\right) = (\alpha - 1)\lg\tilde{\omega} + \alpha\lg(2\pi) + \lg B + \lg\left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right) \tag{6}$$

A fönti egyenlet bal oldalát a frekvencia logaritmusának függvényében ábrázoljuk. Ha $\alpha = 1$, a lg ω együtthatója zérus (tehát a görbe meredeksége nullának adódik), ha a kisfrekvenciás részre egyenest illesztünk, megkapjuk $\alpha - 1$ értékét, amely az illesztett egyenes meredeksége. A kapott érték, és a tengelymetszet felhasználásával B is kiszámítható. [28]. (Megjegyezendő, hogy α = 1 esetén lg $\left[\sin\frac{\alpha\pi}{2}\right]$=0.) A „nagyfrekvenciás kapacitás" meghatározása analóg módon történhet. Jelen munkámban a kiértékelést a fent leírt módszer szerint végeztem. Szemléltetésként a 24. ábrán látható egy ilyen ábrázolás.



24. ábra. Admittancia és a körfrekvencia hányadosának logaritmusa a frekvencia logaritmusának függvényében. Az illesztést megkönnyíti, ha elvégezzük az oldatellennással való korrekciót. Az ábrán f a frekvencia, Y'' / Ω^{-1} az admittancia képzetes része, ω a körfrekvencia.

A leolvasott és számított kapacitás értékeket a 3. táblázatban foglaltam össze

a.) 48 órás, „Millipore” ioncserélt vízben történő tárolás

PEDOT film kapacitása

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-3,698	$3,177*10^{-4}$	-2,401	0,0040

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás előtt

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-4,217	$6,067*10^{-5}$	-1,695	0,0201

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás után

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-4,344	$4,528*10^{-5}$	-1,712	0,0194

b.) 120 órás, „Millipore” ioncserélt vízben történő tárolás

PEDOT film kapacitása

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	1,05	-3,745	$1,798*10^{-4}$	-2,385	0,0041

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás előtt

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	1,05	-4,399	$3,990*10^{-5}$	-1,781	0,0166

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás után

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	1,05	-3,694	$2,118*10^{-4}$	-2,233	0,0058

c.) 48 órás, 0,1 mol/dm^3 nátrium-szulfát-oldatban történő tárolás

PEDOT film kapacitása

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,719	-3,681	$2{,}084*10^{-4}$	-2,387	0,0041

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás előtt

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,719	-4,257	$5{,}533*10^{-5}$	-1,703	0,0198

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás után

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,719	-4,472	$3{,}372*10^{-5}$	-2,000	0,0100

d.) 120 órás, 0,1 mol/dm^3 nátrium-szulfát-oldatban történő tárolás

PEDOT film kapacitása

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-3,718	$1{,}914*10^{-4}$	-2,388	0,0041

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás előtt

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-4,258	$5{,}521*10^{-5}$	-1,703	0,0198

Au / PEDOT / MnO_2 kompozit kapacitása kiázás után

E / V	f / Hz	log (C_{dl} / F) (nagyfrekvenciás)	C_{dl} / F	log (C_{dl} / F) (kisfrekvenciás)	C_{dl} / F
0,2	0,921	-4,617	$2{,}415*10^{-5}$	-2,638	0,0023

6. Következtetések

Az 5. fejezetben leírt mérések alapján megállapíthatjuk, hogy az általunk kidolgozott módszerrel előállított Au / PEDOT / MnO_2 kompozitok tulajdonságai megegyeznek az irodalomban leírtakkal. Az előállított kompozitok (kisfrekvenciás) kapacitása ugrásszerűen egy nagyságrendet növekszik a PEDOT-film kapacitásához képest. A ciklikus voltammogramok tökéletesen mutatják a kapacitív jelleg növekedését azzal, hogy a kompoziton felvett spektrumokon az áram nagysága a kapacitáshoz hasonlóan egy nagyságrenddel is növekedhet. Az impedancia mérések eredményei jól láthatóan mutatják a PEDOT és a PEDOT-kompozit közötti különbségeket. A spektrumokon látható, hogy mind a PEDOT, mind a kompozit film esetében a töltésátlépési ellenállások értéke nagyon kicsi, ami egy előnyös tulajdonság a többi vezető polimerrel szemben. Szemléletes továbbá a kompozit filmek spektrumán megjelenő „Warburg-szakasz", mely a diffúziós folyamatok jelentőségére utal. A tárolási közegek vizsgálata számos további kérdést vet fel, pl. nem lehetünk teljesen biztosak abban, hogy közegfüggést mértünk, hiszen 120 óra elteltével valamennyi kompozit film degradálódott. Megállapíthatjuk tehát, hogy 48 órán keresztül még eltartható közel semleges közegben a kompozit anélkül, hogy a degradáció végbemenne. A 48 órás tárolást célszerű 0,1 mol / dm^3-es nátrium-szulfát oldatban végezni, mert a kapott spektrumok alapján itt kisebb mértékű a kompozit kapacitásának változása. Ugyanakkor 120 óra (5 nap) elteltével jelentős degradációt tapasztaltunk a közegtől függetlenül. A nátrium-szulfátban mért ciklikus voltammogramon a PEDOT mátrix kismértékű degradációja is látszik. Ennek értelmezése további vizsgálatokat igényel.

Fontos eredmény, hogy a szakirodalomban leírt módon előállított kompozit filmek stabilitása nem felel meg a gyakorlati alkalmazhatóság követelményeinek, ezért az előállítás körülményeit módosítani kell.

A közeljövőben tervezzük szendvics szerkezetű kompozitok előállítását, ugyanis azt feltételezzük, hogy az Au / PEDOT / MnO_2 / PEDOT réteges szerkezetnek köszönhetően a MnO_2 nehezebben szabadul ki a kompozitból. Szintén a tervezett kísérletek között szerepel a szárított állapotban történő tárolás hatásainak megfigyelése is.

Szakdolgozati összefoglaló
Poli(3,4-etiléndioxitiofén)-t és mangán-dioxidot tartalmazó kompozit polimerfilm-elektródok előállítása és vizsgálata elektrokémiai módszerekkel

Jánk Nóra Anna, kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémia Tanszék

Témavezetők: **Zsélyné Dr. Ujvári Mária** egyetemi adjunktus
ELTE Fizikai Kémia Tanszék
Dr. Láng Győző egyetemi tanár
ELTE Fizikai Kémia Tanszék

Szakdolgozati munkámban az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban végzett méréseimet mutatom be, amely során a kompozit polimerfilmek vizsgálatával foglalkoztam kiemelten. A kompozitok - különösen a polimer kompozitok - napjainkban jelentős szerepet töltenek be, köszönhetően a tiszta polimeréhez képest megnövekedett kapacitásuknak. Dolgozatomban törekedtem egy könnyen reprodukálható eljárás kidolgozására, amellyel kompozitot állíthatunk elő, továbbá vizsgáltam a tárolási módok hatásának kérdését is.

Munkám során az egyik legígéretesebb vezető polimerből, a PEDOT-ból készítettem kompozitot. A PEDOT filmet arany hordozóra 0,01 M EDOT monomert és 0,1 M Na_2SO_4 – oldatot tartalmazó elektrolitból galvanosztatikusan választottam le 0,2 mA/cm^2-es áramsűrűséggel, 1000 s ideig. Az elkészült film elektrokémiai viselkedését ciklikus voltammetriával és elektrokémiai impedancia-spektroszkópiával tanulmányoztam 0,1 M-os Na_2SO_4 – oldatban, a 0,1 – 0,6 V potenciáltarományban (SSCE referencia elektródhoz képest).

A kompozit készítésekor először 300 s időtartamig -0,3 V pontenciálon redukáltam a filmet, majd 100 s-ig a kálium-permanganátra nézve 0,005 M-os oldatba mártottam. A reakciót „Millipore" vízbe való mártással állítottam le. A fent említett elektrokémiai vizsgálatokat a kompoziton is elvégeztem a készítés utáni napon, addig a filmet „Millipore" vízben tároltam. A felvett spektrumokon egyértelműen látszik, hogy a kapacitás a tiszta filmhez képest egy nagyságrendnyit nőtt. Az impedancia spektrumokon szembetűnően hosszú Warburg-szakaszt fedezhetünk fel, amely a diffúziós folyamatok meghatározó jelenlétének eredménye. A tárolási mód hatásának vizsgálatára két közeget választottam:

a.) Millipore ioncserélt vízben áztattam a kompozit filmet 48 illetve 120 órán keresztül. A közeg hatásának vizsgálatát szintén CV és EIS módszerével végeztem. 48 óra után a kompozit film degradációját tapasztaltuk, de a változás kevésbé volt meghatározó. Azonban 120 órás kiázás után a kompozit gyakorlatilag tökéletesen degradálódott, a voltammogrammokon és impedancia spektrumokon láthatjuk, hogy a kezdeti PEDOT filmmel közel egyező kapacitást nyertünk 120 óra eltelte után.

b.) 0,1 M Na_2SO_4 – oldatban áztattam a kompozit filmet 48 illetve 120 órán keresztül. A felvett voltammogramokon és impedancia spektrumokon látható, hogy már a 48 órás tárolás során is kisebb mértékű a degradáció, mint a Millipore vízben való áztatáskor, a kapacitások értékei minimálisan változtak. A 120 órás tárolás eredménye nem tökéletesen reprezentatív, mert a spektrumok alapján arra következtethetünk, hogy a PEDOT oxidációja is végbement. Így a kompozit kapacitásának értéke az eredeti PEDOT filménél is kisebb. Feltételezhetjük, hogy hasonló eredményt kaphatunk, mint a 120 órás Millipore-vízben való tárolás esetén.

Következtetések: A tárolási közegnek csak kis mértékben van meghatározó szerepe. A 48 órás tárolás során célszerű 0,1 M-os Na_2SO_4 – oldatban áztatni a kompozit filmet. A 120 órás tárolás után kapott mérési eredmények alapján a mindkét közegben tapasztalt drasztikus kapacitáscsökkenés miatt gyanítható, hogy valójában a kompozit áztatásának időfüggését látjuk. A tartós tároláshoz szükséges egy alkalmas módszer kifejlesztése.

Summary
Electrodeposition and investigation of composite polymer layer electrodes containing Manganese Oxide in Poly(3,4- ethylendioxythiophene)

Jánk Nóra Anna, 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. Mária Zsélyné Ujvári,** assistant professor
Physical Chemistry Department, Eötvös Loránd University
Dr. Győző Láng, professor
Physical Chemistry Department, Eötvös Loránd University

I carried out my diploma work at the Laboratory of Electrochemistry and Elecrtoanalytical Chemistry of the Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest. My work was focused on investigating composite polymer layer electrodes, especially the Poly(3,4- ethylendioxythiophene), i.e. PEDOT-modified electrodes. Nowadays, the importance of composites - especially polymer composites - is very high, thanks to their increased capacitance versus the specific capacitance of the original polymer layer. In my work, I made an effort to develop an alternative method for the electrodeposition of the composite and I also investigated the storage of the composite in different media.

The electodeposition of the PEDOT was produced on a 1 cm^2 surface gold substrate from an electrolyte containing 0,01 M EDOT and 0,1 M Na_2SO_4, under galvanostatic conditions, with a current density of 0,2 mA/cm^2. The deposition time was 1000 s. The electrochemical properties of PEDOT was investigated with cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in a media containing 0,1 M Na_2SO_4. The potential was between 0,1-0,6 V for the CV and 0,2 V for the EIS (vs. SSCE reference electrode).

The first step of the preparation of the composite was the reduction of the PEDOT on -0,3 V potential for 300 s. For loading the manganese, we dipped the PEDOT into a solution containing 0,005 M $KMnO_4$ for 100 s. At the end of the loading time, we washed the composite with 2x distilled „Millipore" water and we stored it in„Millipore" water media. The spectra show a significant increase of the capacitance. The impedance spectra has a „Warburg-type" section indicating transport processes. Two media have been chosen to inspect the effect to the change of electrochemical behaviour:

a.) Au/PEDOT/MnO_2 composite was stored in Millipore water for 48 and 120 hours. After 48 hours, cyclic voltammograms did not show a significant change in the capacitance. In contrast, after 120 hours of storage in Millipore water, a significant degradation was perceptible. The capacitance of the composite decreased, to almost the same value as the PEDOT.

b.) Au/PEDOT/MnO_2 composite was stored in 0,1 M Na_2SO_4 solution for 48 and 120 hours. After 48 hours, cyclic voltammograms showed the degradation, but it was less than in the Millipore media. After 120 hours of storage a massive decrease of the capacitance was observed. The capacitance of the degraded film was lower than the capacitance of the original PEDOT layer.

To conclude, we claim that the media does not affect the degradation of the composite. If a 48 hours of storage is needed, the 0,1 M Na_2SO_4 media is recommended. For the 120 hours of storage, it is not evident if we have the right media for storage. We need further to find an appropiate solution for the long-time storage.

Irodalomjegyzék:

[1] C. Liu, F. Li, L. P. Ma, és H. M. Cheng, „Advanced Materials for Energy Storage”, *Adv. Mater.* 22 (2010) 28–62

[2] B.E. Conway, V. Birss, és J. Wojtowicz, „The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors”, *J. Power Sources,* 66 (1997) 1–14

[3] J. Ho, T. R. Jow, és S. Boggs, „Historical introduction to capacitor technology”, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 26 (2010) 20–25

[4] R. Kötz és M. Carlen, „Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta,* 45 (2000) 2483–2498

[5] V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, I.V. Barsukov, és T.I. Motronyuk, „On the faradaic and non-faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents”, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4083–4094

[6] Kiss László és Láng Győző, *Elektrokémia*. ELTE Eötvös Kiadó, 2008.

[7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, és A. J. Heeger, „Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)x”, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.,* 579 (1977) 578–580

[8] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, és H. Shirakawa, „The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers”, *R. Swed. Acad. Sci.* (2000) 1–16

[9] H. C..Budnikov, G. A. Evtugyn, és A. V. Porfireva, „Electrochemical DNA sensors based on electropolymerized materials”, *Talanta* 102 (2012) 137–155

[10] Cs. Janáky és Cs. Visy, „Conducting polymer-based hybrid assemblies for electrochemical sensing: a materials science perspective”, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 3489–3511

[11] C. G. Granqvist *és mtsai.*, „Recent advances in electrochromics for smart windows applications” 63 (1998) 199–216

[12] J. Roncali, P. Blanchard, és P. Frère, „4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems”, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1589–1610

[13] M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Ujhelyi, és G. G. Láng, „Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method”, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 2341–2349

[14] G. Sonmez, „Polymeric electrochromics”, *Chem. Commun.* 42 (2005) 251–5259

[15] Inzelt György, *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei II.* Nemzeti tankönyvkiadó Rt., 1999.

[16] R. Kiefer, G.A. Bowmaker, P.A. Kilmartin, és J. Travas-Sejdic, „Effect of polymerization potential on the actuation of free standing poly-3,4-ethylenedioxythiophene films in a propylene carbonate electrolyte”, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 681–688

[17] S. Patra, K. Barai, és N. Munichandraiah, „Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes”, *Synth. Met.* 158 (2008) 430–435

[18] M. Ujvari, J. Gubicza, V. Kondratiev, K.J. Szekeres, és G.G. Lang, „Morphological changes in electrochemically deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films during overoxidation”, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1247–1252

[19] X. Du és Z. Wang, „Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films”, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1713–1717

[20] C. Zhou, Z. Liu, X. Du, és S.P. Ringer, „Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure”, *Synth. Met.* 160 (2010) 1636–1641

[21] E. C. Rios, A. A. Correa, F. H. Cristovan, L. A. Pocrifka, és A. V. Rosario, „Poly(3,4-ethylenedioxithiophene) / MnO2 composite electrodes for electrochemical capacitors”, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1978–1983
[22] B. Babakhani és D. G. Ivey, „Improved capacitive behavior of electrochemically synthesized Mn oxide/PEDOT electrodes utilized as electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4014–4024
[23] P. Sen, A. De, A. D. Chowdhury, S.K. Bandyopadhyay, N. Agnihotri, és M. Mukherjee, „Conducting polymer based manganese dioxide nanocompositeas supercapacitor”, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 265– 273
[24] A. Cross, A. Morel, A. Cormie, T. Hollenkamp, és S. Donne, „Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition”, *J. Power Sources* 196 (2011) 7847– 7853
[25] P. Tang, Y. Zhao, és C. Xu, „Step-by-step assembled poly(3,4 ethylenedioxythiophene)/manganese dioxide composite electrodes: Tuning the structure for high electrochemical performance”, *Electrochimica Acta* 89 (2013) 300– 309
[26] A. O. Nizhegorodova és V. V. Kondratiev, „Synthesis and Electrochemical Properties of Composite Materials Based on Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene with Manganese Dioxide Inclusions”, *Russ. J. Electrochem.* 50 (2014) 1157–1163
[27] E.G. Tolstopjatova, S.N. Eliseeva, A.O. Nizhegorodova, és V.V. Kondratiev, „Electrochemical Properties of Composite Electrodes, Prepared by Spontaneous Deposition of Manganese Oxide into Poly-3,4-ethylendioxythiophene”, *Electrochimica Acta* 173 (2015) 40–49
[28] Szekeres Krisztina Júlia, „Poli(3,4-etiléndioxitiofén)-filmek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata”. Kémia Alapszakos Szakdolgozat, 2015.
[29] W. Poppendieck és 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.* 22 (2009) 2409–2412