

SZAKDOLGOZAT

Vezető polimer kompozitok előállítása és vizsgálata kombinált elektrokémiai módszerekkel

PRÖHLE ZSÓFIA

Kémia BSc., vegyész szakirány



Témavezető:

DR. INZELT GYÖRGY

egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Fizikai Kémiai Tanszék

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium

Budapest, 2012

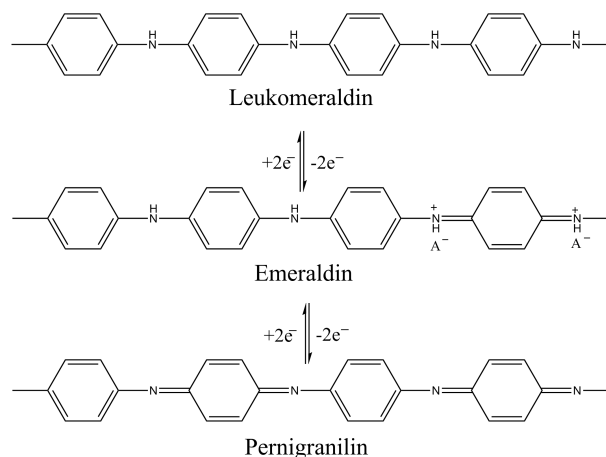
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglaló	3
2.1. A vezető polimerek	3
2.2. A szén nanocsövek	4
2.3. Kompozitok	5
2.4. Szuperkapacitások	6
3. Kísérleti rész	8
3.1. Kísérleti módszerek	8
3.1.1. A ciklikus voltammetria	8
3.1.2. Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg	9
3.1.3. A pásztázó elektronmikroszkóp	10
3.2. Felhasznált anyagok és műszerek	12
4. Eredmények és értelmezésük	14
5. Következtetések	25
Hivatkozások	28

1. Bevezetés

Vezető polimereket már bő 100 éve állítanak elő, és alkalmaznak, tudatos fejlesztésük azonban csak az 1970-es években kezdődött. Ekkoriban ismerték fel, hogy eme szokatlan párosítás, minthogy egy szerves polimer elektromos áramvezető, felhasználható elektromos berendezések fejlesztésére. Vezetésük ugyan sok esetben messze elmarad a régóta használt fémekétől, azonban kisebb sűrűségük és jobb rugalmas tulajdonságaik miatt mégis számos esetben felválthatják azokat.

A polianilin (PANI) az egyik legígéretesebb a vezető polimerek köréből nagy redoxi kapacitása, jó hőállóképessége és olcsó, valamint környezetbarát előállíthatósága miatt [1, 2]. A szén nanocsövek (CNT, Carbon Nanotubes) első előállítása óta számos kutatócsoport vizsgálta a bennük rejlő lehetőséget, és ma már az élet legkülönbözőbb területein felbukkannak. Elektrokémiai alkalmazhatóság szempontjából kiemelendő relatív nagy fajlagos felületük és elektrokémiai ellenállóságuk, ezek alapján kitűnő segédanyagnak jósolhatóak elektrokémiai célú kompozitokhoz.



1.1. ábra. A polianilin különböző oxidációs formái. Az emeraldin forma a vezető polimer az elektronszerkezet lehetséges delokalizációja miatt.

A polianilin-CNT kompozitok elektromos, termikus és mechanikai tulajdonságai a tiszta alkotóelemekre jellemző értékek között mozognak, ám az elektrokémiai tulajdonságoknak jelentős javulása figyelhető meg mind a polianilin, mind a nanocsövekhez képest [3]. Ebből arra következtethetünk, hogy a kompozit nem egyszerű keveréke a két alkotóelemnek, hanem azok kölcsönhatnak egymással. Több elmélet született a kölcsönhatás mibenlétére. Az egyik szerint az anilin polimerizációja során keletkező anilinyökök beülnek a nanocsövek rácshibáiba majd a lerakódásuk ott folytatódik, így végül a polimerréteg

nem különül el teljesen a nanocsövektől, hanem azok összekötődnek. Egy másik elmélet alapján az összetartó erő az elektronakceptor szén nanocső és az elektrondonor anilin töltésátvivő komplexképzésével magyarázható [3].

A kölcsönhatás következménye az előbb említett kompozitok rendkívülien nagy fajlagos kapacitása, azaz ezek az anyagok úgynevezett szuperkapacitások. A szuperkapacitások elektromos energia tárolására kiválóak, így a mindennapos nem hálózati elektromos berendezésekben a zseblámpától az autóig alkalmazhatóak, illetve nagy kapacitásukból adódóan speciálisan olyan helyeken nélkülözhetetlenek, ahol gyors töltődésre van szükség. A PANI-CNT kompozitok elektrokémiai tulajdonságainak, így a kapacitásuk növekedésének mértéke az eddig vizsgált konjugált polimer - CNT kompozitok között egyedülállónak mutatkozik [3].

Jelen munkám célja PANI-CNT, CNT-Nafion, illetve PANI-CNT-Nafion kompozitok előállítása elektrokémiai polimerizációval, és az így keletkező anyag elektrokémiai és szerkezeti jellemzése.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. A vezető polimerek

A szerves polimerek szigetelő anyagokként éltek a köztudatban, mígnem az 1970-es években Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid és Hideki Shirakawa sikeresen előállítottak nagy vezetőképességű fajtákat. Habár már korábban is születtek írások, amelyekben különböző módokon szintetizált polimereket elméleti, illetve kísérleti úton vezetőnek mutattak, mégis igazi érdeklődést Shirakawa poliacetilén szintézise és annak nagy vezetőképességének kimutatása váltott ki. Ekkor több kutatócsoport dolgozott hasonló anyagok előállításán, a vezetés mechanizmusának megértésén, végül Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid és Hideki Shirakawa 2000-ben Nobel-díjat kaptak az „elektromosan vezető polimerek felfedezéséért és fejlesztéséért”.

A vezetés mechanizmusa szerint megkülönböztetünk ionosan vezető, redoxi és konjugált polimereket. Az ionosan vezető polimereknél a polimer ellenionjának mozgásából származik az elektromos vezetés, mint például a polietilén oxidban lévő lítiumionok. A redoxi polimerek esetében a kötött redoxi központok közötti elektronátlépés adja az áramot, míg a konjugált polimerek delokalizált Π elektronrendszere vezet. Vezető polimer alatt szokás csak ez utóbbi csoportot érteni. A konjugált polimerek is vihetőek redoxi reakciókba, ám ennek eredménye az egész polimerre kiterjedő töltésátrendeződés [4], azaz a vezetés jellege teljesen más, mint az elektronátlépéses esetben, és inkább hasonlít a fémekéhez.

Az irodalomban vizsgált vezető polimerek közül jónéhány módosított változata már jobb elektromos vezető, mint a folyékony higany, az AsF_3 -dal kevert poliacetiléné pedig kevesebb, mint egy nagyságrenddel marad el a köztudottan kiváló vezető fém réz vezetőképességétől [5].

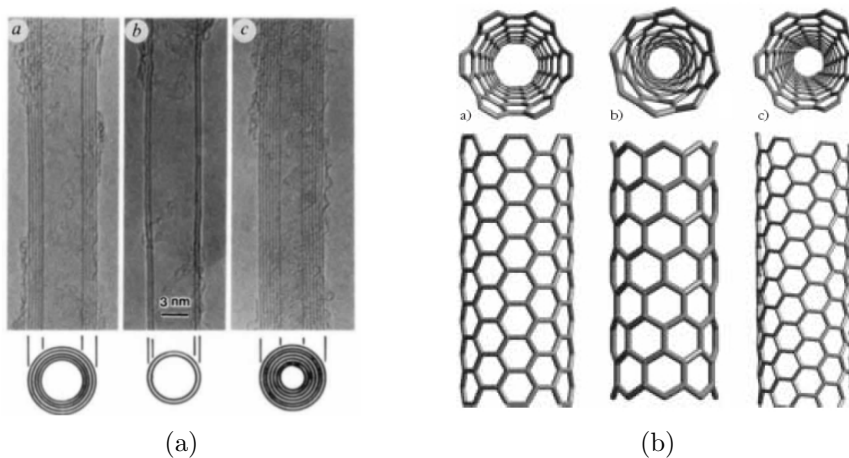
A vezető polimereknek számos felhasználási lehetősége ismert [6]. A poli(3,4-etiléndioxi-tiofén) (PEDOT) például keskeny tiltott sávjai és nagy elektromos vezetőképessége miatt LED-ekben, fotodiódákban, elektrokróm eszközökben használható. Számos polimer lehet tranzisztorok, gázszenzorok alkotóeleme, de például a feltöltés-kisütés folyamatot kísérő duzzadásuk és összehúzódásuk akár emberi izmok mesterséges pótlására is alkalmassá teszi őket.

Az egyik legnépszerűbb vezető polimer a polianilin. A vezetőképessége ugyan 10 S/cm alatt van [5], de kiemelkedő stabilitása és olcsó előállítása miatt mégis háttérbe szorítja társait.

2.2. A szén nanocsövek

Szén nanocsövet először Sumio Iijima kapott 1991-ben [7] a fullerén előállítása során melléktermékként. Elektronmikroszkópos felvételeken koncentrikus csöveket láttak, melyeket a grafit hatszögrácsának feltekeréséből lehetett származtatni.

Mint ahogy Iijima kísérlete mutatta (2.1a ábra), az egymásba ágyazott nanocsőrétegek száma változó, akár tíznél is több lehet, az irodalomban általában két csoportra osztják ezeket: egyfalú (single-walled SW-) és többrétegű (multiwalled MW-) nanocsövekre [8]. A többrétegű nanocsövek elektromos tulajdonságai hasonlóak az egyfalúakéhoz, mivel a többrétegű esetben a rétegek közötti kötések gyengék, ám azok előállítása lényegesen olcsóbb, mint egyrétegű társaiké.



2.1. ábra. **(a)** A nanocsövek elektronmikroszkóppal felvett keresztmetszeti képei: öt (a), kettő (b) és hét (c) réteg egymásba ágyazva ([7] Fig. 1), **(b)** Karosszék cső (a), cikk-cakk cső (b) és királis cső (c) ([9] 3. ábra)

Egy egyfalú nanocső elméletileg megkapható a grafén hatszögrácsának felcsavarásával [9]. A felcsavart henger szerkezetileg többféle lehet, attól függően, hogy a csavarás milyen szögben történt. Eszerint három, lényegében különböző struktúra kapható: a karosszék cső, a cikk-cakk cső és a királis cső (2.1b ábra). Az egyfalú nanocsövek tulajdonságai jósolhatóak a grafén tulajdonságaiból, amennyiben a nanocső átmérője nagy, azaz a görbületi effektusok elhanyagolhatóak (zónahajtogatásos közelítés). A zónahajtogatásos

közelítésből becsülhetőek az egyes módosulatok elektromos tulajdonságai: a karosszék csövek és a másik két csoport néhány kivételes tagja fémes vezetőként viselkednek, míg a többi félvezető vagy szigetelő.

Mint már korábban említettem, a többrétegű nanocsövek előállítása lényegesen olcsóbb, mint az egyfalúaké. Többrétegű nanocsöveket lehet kapni ívkisütéssel, lézerablációval illetve gőzfázisból való kémiai leválasztással (CVD, Chemical Vapor Deposition), azonban ezen eljárások mindegyike különböző rétegszámú nanocsövek keverékét adja. Az egyfalú nanocsövek előállítására jelenleg egyféle, katalizátort igénylő eljárás ismert [8]. Tudni kell azonban, hogy az így előállított anyag nem szennyezésmentes, ugyanis a katalizátortól savas kezeléssel lehet megszabadulni, ami egyrészt újabb szennyezőket visz be, másrészt roncsolja a nanocsövek szerkezetét.

Szén nanocsövek elektrokémiai alkalmazására számos példa található az irodalomban a szuperkapacitásokon kívül is. A szén nanocsövek gyakran vesznek részt katalitikus reakciókban, így felhasználhatóak tüzelőanyag-cellákban katalizátorkomponensként [10], illetve lehet bizonyos molekulák, például az efedrin elektrokémiai szenzora is [11].

2.3. Kompozitok

A vezető polimerek számos ígéretes tulajdonságuk mellett sajnos jellemzően nem stabilak potenciál ciklizálással szemben, ha a pozitív potenciálhatár túl nagy (túloxidáció). A filmek mechanikai szempontból nem ellenállóak, összezsugorodnak és megtöredeznek, ami jelentősen csökkentheti a tartalmazó elektromos eszközök élettartamát, így korlátozza gyakorlati alkalmazhatóságukat [12]. Azonban a polimerekhez különböző módosító anyagokat keverve, az így kapott kompozitoknál a tulajdonságok jelentős javulása tapasztalható.

Az a megfigyelés, hogy a kompozitok nem kezelhetőek egyszerű keverékeként, azaz, hogy az eredő tulajdonságok nem az alkotóelemek tulajdonságainak valamilyen átlaga, hanem azoktól jelentősen eltérhet, az alkotók között kialakuló kölcsönhatásokkal magyarázható. A kölcsönhatások kompozitonként más és más jellegűek, azonban a legtöbb esetben különféle mikroszkopikus elektrosztatikus erők lépnek fel, talán pont azért, mert ennek hiányában a kompozit nem mutat kiemelkedő tulajdonságokat, azaz előállítása nem hasznos.

A kompozitok további vonzó tulajdonsága előállításuk egyszerűsége. Polimer kompozitokat kaphatunk az adalék és a polimer direkt összekeverésével. Ez történhet akár szilárd fázisban, vagy ha a polimernek van jó oldószere, akkor annak oldatával, majd később az

oldószer elpárologtatásával. Egy másik módszer azonban az adalék és a monomer összekeverése, majd kémiai vagy elektrokémiai polimerizációja. Az elektropolimerizáció előnye egyrészt a keletkező anyag mennyiségének pontos kontrollálhatósága (ti. a reakció egyszerűen leállítható, ha a cellán átfolyó töltés alapján már elegendő terméket feltételezünk), másrészt pedig, hogy az elektrokémiai út a kémiaival szemben nem igényel katalizátort, így a polimert tisztábban kaphatjuk meg.

2.4. Szuperkapacitások

Elektronikai értelemben egy hagyományos kondenzátor (kapacitás) két vezető fémlapból és köztük egy dielektrikumból áll. A dielektrikum szigetelő tulajdonsága miatt a kondenzátorra feszültséget (U) kapcsolva abban töltések (Q) halmozódnak fel a következő képlet alapján:

$$Q = CU \quad (2.1)$$

ahol C az úgynevezett kapacitás. A töltésfelhalmozódás révén a kondenzátorban tárolt energia ilyenkor $W = QU = CU^2$, azaz egy nagy kapacitású kondenzátor alkalmas elektromos energia tárolására. Nem meglepő ezek alapján, hogy egy elektrokémiai cellában az elektród–elektrolit határfelület is viselkedhet kapacitásként.

Elektrokémiai rendszerek kétféle értelemben lehetnek kapacitások:

1. *kettősréteg kapacitások*, amik a határfelületen létrejövő töltésszétválás miatt alakulnak ki. Például egy vezető polimer kationjának képződése során az elektroneutralitás elve miatt az elektrolit anionjai felhalmozódnak az elektród felületén.
2. *pszeudokapacitások*, amik a határrétegen kémiai reakció útján jönnek létre. Ugyanis a 2.1 egyenletet differenciálva egy új definíciót kaphatunk a kapacitásra, miszerint $C = \frac{dQ}{dU}$. Az elektrokémiai reakciók pedig pont ilyenek, hogy az adott redoxpotenciál hatására a reakció elindul, ami töltésvándorlással jár. Szigorúan véve ez az eset már inkább ellenállásként értelmezhető, mivel itt mindig megfigyelhető töltésáramlás, mégis az irodalomban a kapacitás szót használják ebben az esetben is.

A kémiai kapacitások tipikusan az előbbi típus keverékéből állnak, egyes potenciálokon inkább pszeudokapacitásként viselkednek, máshol pedig kettősréteggként. Összefoglaló néven ezek a szuperkapacitások.

Manapság a cél olyan kompozitok előállítása, melyeknek nagy a tömegegységre jutó kapacitásuk, azaz a fajlagos kapacitásuk, mivel a gyakorlatban a viszonylag nagy energiát relatív kis tömegben (térfogatban) kell tárolni [13, 14, 15]. A kapacitás növelhető egyrészt a vezető rétegek távolságának csökkentésével, ezt használják ki a hagyományos elemekben, illetve a felület nagyságának növelésével, ami egyszerűen egy porózus anyag, például szén kompozitjának felhasználásával érhető el. Természetesen a kapacitás növelhető a dielektrikum dielektromos állandójának növelésével is, azonban az elektrolit anyagának megválasztásánál legtöbbször nem ez a fő szempont.

A szuperkapacitások mind fajlagos energiájukat, mind fajlagos teljesítményüket tekintve a hagyományos kondenzátorok és az elemek között helyezkednek el, az előbbi 1 Wh/kg, míg az utóbbi $10 - 10^6$ W/kg nagyságrendű (a kondenzátoroké ennél kisebb, az elemeké nagyobb) [13, 14, 15]. A különböző szuperkapacitások kapacitásának nagysága körülbelül 1000 F/g-ig terjed: a porózus szén anyagúaké kisebb, mint 200 F/g, a vezető polimereké ezzel szemben az eddigi kísérletek alapján 600–800 F/g közé esik [13].

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti módszerek

3.1.1. A ciklikus voltammetria

Az úgynevezett voltammetriás módszerek során a munkaelektrodon átfolyó áramot mérjük a potenciál (E) függvényében, ahol maga a potenciál időfüggő ($E(t)$). Ha a potenciál olyan, hogy a kezdeti értékről először lineárisan nő, majd egy maximum után ugyanilyen mértékben csökken, akkor ciklikus voltammetriáról beszélhetünk („háromszög voltammetria”), de tágabb értelemben minden olyan $E(t)$ program ciklikus voltammetriának tekinthető, ahol a potenciál periodikusan visszatér a kiindulási értékre [16]. Ciklusszámon értjük azt, hogy a potenciál hányszor növekedett és csökkent vissza újra. A ciklikus voltammetria az egyik leggyorsabb módja annak, hogy elektrokémiaialag aktív anyagokról kémiai és kinetikai információt kapjunk.

Definiálhatjuk a polarizációsebességet a $v = \frac{dE}{dt}$ deriválttal, ami lineáris $E(t)$ függés esetén egy állandó érték, az első félciklusban pozitív, a másodikban negatív. A következőkben a legegyszerűbb esetre vonatkozóan (a „háromszögpotenciál” esete) foglalom össze a tudnivalókat.

A felvett voltammogram alapján következtetéseket lehet levonni a lejátszódó elektrokémiai folyamat megfordíthatóságára vonatkozóan [17]. Háromféle esetet különböztethetünk meg:

1. a folyamat *reverzibilis*, ekkor a voltammogram két félciklusa szimmetrikus az $I = 0$ tengelyre (középpontosan szimmetrikus a potenciálhatárok felezőpontjára),
2. a folyamat *kémiaialag irreverzibilis*, ekkor csak oxidációs vagy csak redukciós csúcsot kapunk, illetve
3. a folyamat *kváziirverzibilis*, azaz kémiaialag reverzibilis, de elektrokémiaialag nem (például a töltésátlépés gátolt, vagy nem megfelelő a feszültségtartomány), ilyenkor a reverzibilis görbe alakja torzul.

A ciklikus voltammogramból kvantitatív következtetések is levonhatóak, mint például

két időpillanat között a cellán átfolyt össztöltés mennyisége (Q). Általánosan:

$$Q(\tau_1, \tau_2) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I(t) dt = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I(t(E)) dt \quad (3.1)$$

azaz a töltés az ismert háromszög alakú $E(t)$ függvény invertálása után kapott $I(t)$ függvény integrálásával kapható. Az $E(t)$ függvény és inverze:

$$E(t) = \begin{cases} E_0 + vt & \text{ha } 0 < t \leq \tau \\ E_0 + v\tau - v(t - \tau) & \text{ha } \tau < t \end{cases} \quad (3.2)$$

$$t(E) = \begin{cases} \frac{E-E_0}{v} & \text{az első félciklusban} \\ \frac{E-E_0-v\tau}{-v} + \tau & \text{a második félciklusban} \end{cases} \quad (3.3)$$

3.1.2. Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg

Az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN, Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance) működési elve a benne található piezoelektromos kristály rezonanciafrekvenciájának tömegváltozás hatására történő megváltozásán alapszik [17]. A piezoelektromos kristályok tulajdonsága, hogy feszültség hatására deformálódnak illetve deformáció hatására feszültség indukálódik bennük az anyag szerkezetében történő töltésszétválás miatt. Ilyen módon a rezonanciafrekvencia megváltozása elektromosan detektálható, számítógépesen feldolgozható.

A kvarckristállyal szemben támasztott alapvető követelmények, hogy tömegérzékenysége nagy legyen, míg hőmérsékleti együtthatója a laborhőmérséklet körül kicsi. Ennek a két feltételnek leginkább az úgynevezett AT vágású kvarclapkák felelnek meg, amiket a kristály krisztallográfiai x tengelyéhez képest körülbelül 35° -ban vágunk. A kvarckristály-nanomérlegekkel gázfázisban vagy folyadékokban lehet mérni, ugyanis szilárd fázisban a csillapítás túl nagy.

Egy f_0 rezonanciafrekvenciájú, ρ_K sűrűségű, μ_K nyírási rugalmassági modulusú kristály esetén a frekvenciaváltozás (Δf) a tömegváltozás (Δm) függvényében a következő, úgy-

nevezett Sauerbrey-képlettel [18] adható meg:

$$\Delta f = -C_f \frac{\Delta m}{A}, \quad (3.4)$$

ahol A az elektród geometriai felülete, $C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_K \rho_K}}$ pedig az integrális érzékenység, a kristályra jellemző állandó. A 3.4 összefüggés csak akkor érvényes, azaz C_f csak akkor lesz állandó, ha a kristályon fellépő tömegváltozás egyenletes a felületen, ugyanis egy kör alakú lapka a középpontban a legérzékenyebb, ami kifelé haladva egyre csökken, végül a rögzített peremen nem mutat változást. Így a mérendő anyagot egyenletesen kell eloszlatni a felületen. Az AT vágású lapkák alkalmazhatósága abban rejlik, hogy folyadékba helyezve a közeg gyakorlatilag nem befolyásolja a működésüket, így a Sauerbrey-képlet alkalmazható folyadék elektrolitokban végzett mérések során a tömegváltozás számítására. Az integrális érzékenység természetesen változik a mérleget folyadékba merítve, az f_0 rezonanciafrekvencia a $\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_f \eta_f}{\pi \rho_K \mu_K}}$ összefüggés alapján csökken, ahol ρ_f és η_f rendre a folyadék sűrűsége és viszkozitása.

Egy 5 MHz-es kristály esetén az integrális érzékenység az előbb említett tipikus AT lapkára $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hzcm}^2\text{g}^{-1}$, így egy 1 cm^2 -es lapka esetén 1 Hz változás 18 ng cm^{-2} -nek felel meg, azaz a kristály alkalmas nanogramm nagyságrendű tömegváltozások mérésére, ezért nevezik kvarckristály-nanomérlegnek.

A piezoelektromos kristályt fémmel, például arannyal vagy platinával bevonva, az egy elektrokémiai cella munkaelektrodjaként alkalmazható. Ilyenkor egy ciklikus voltammogram felvételével párhuzamosan mérhető az elektródon történő tömegváltozás, ami számos hasznos információt tartalmaz a lejátszódó folyamatokra vonatkozóan. Például a 3.4 és 3.1 képletek alapján kiszámolható a levált, illetve az oldódott anyag egységnyi töltésre eső moláris tömege (M/z) a Faraday-törvény segítségével:

$$\frac{M}{z} = \frac{\Delta m \cdot F}{Q} \quad (3.5)$$

ahol $F = 96485,3 \text{ C/mol}$ a Faraday-állandó.

3.1.3. A pásztázó elektronmikroszkóp

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM, Scanning Electron Microscope) mérések során a vizsgálandó minta elektronokkal való bombázásának hatására keletkező, illetve szóródó elektronokat detektálják, analizálják és így képet alkotnak a mintáról. A detektálható

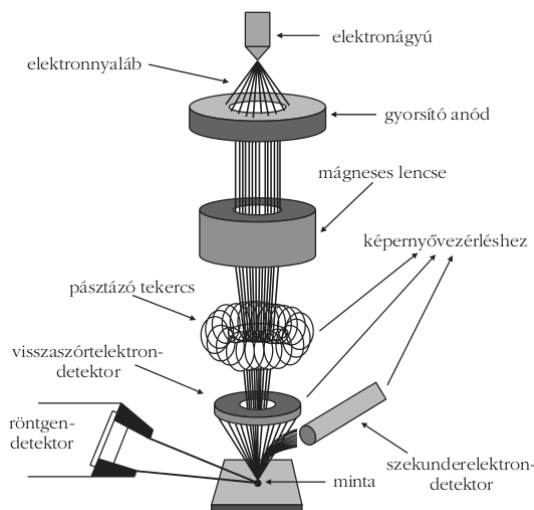
elektronoknak több fajtája ismert, melyek közül az alábbi két fajttával már elég információ kapható a mintáról:

- *szekunder elektronok*: főleg külső elektronhéjról kiütött elektronok, amiket az elektronnyaláb felőli oldalon detektálhatunk. Szekunder elektronokat 1–10 nm-es mélységről észlelhetünk, így innen felületi információkat kaphatunk a mintáról.
- *visszaszórt elektronok*: a nyalábbból származó nagy szögben visszaszórt elektronok. A maximális behatolási mélység 1-2 μm körüli érték, így elsősorban itt is a felületről lehet képet alkotni. Szemben a szekunder elektronok legfeljebb 50 eV-os energiájával, a visszaszórt elektronok átlagos energiája az elektronnyaláb energiájának fele, azaz körülbelül 15 keV. Ezen viszonylag nagy energiájú elektronok mennyisége függ a szóró atomok rendszámától, így a kapott kép úgynevezett Z-kontrasztos lesz, azaz alkalmas minőségi analízisre.

A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése a 3.1 ábrán látható. Az elektronnyaláb és a minta alapvetően vákuumban van, de az egyes részekben a nyomás különbözhet. A forrás vákuumigénye a legnagyobb (10^{-7} Pa), míg a mintatérben elegendő a kisebb vákuum is (10^{-2} – 10^{-3} Pa).

Az ELTE-n található Quanta 3D berendezéssel a mintatérben lévő nyomást változtatni lehet. A *nagyvákuum üzemmód* ($p < 10^{-2}$ Pa) akkor használható, ha a minta elviseli azt, és ha vezető, vagy ha azzá tették a mintaelőkészítés során (különben a töltés felhalmozódik a minta felületén, és lehetetlenné teszi a képképzést). Szigetelő minták vizsgálata is lehetséges az úgynevezett *alacsony vákuum üzemmódban* (10^{-2} Pa $< p < 130$ Pa), illetve a vákuumot nem tűrő mintákat (tipikusan biológiai eredetűek) a *környezeti üzemmódban* (130 Pa $< p < 2700$ Pa) lehet tanulmányozni.

A polimerkompozitok vizsgálhatóak a nagyvákuumú üzemmódban és mivel

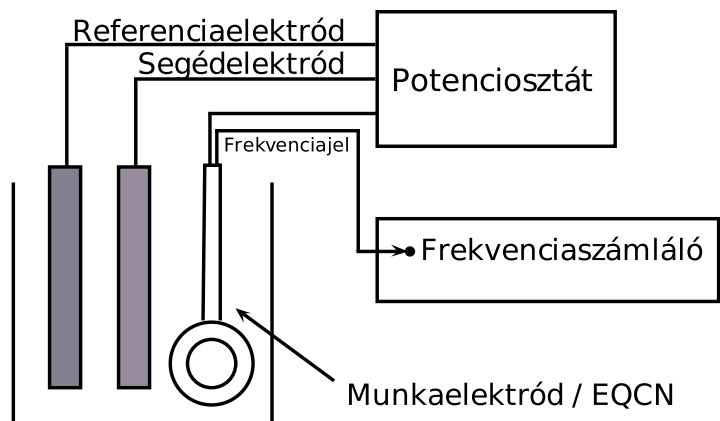


3.1. ábra. Az elektronmikroszkóp felépítése ([19] 3. ábra)

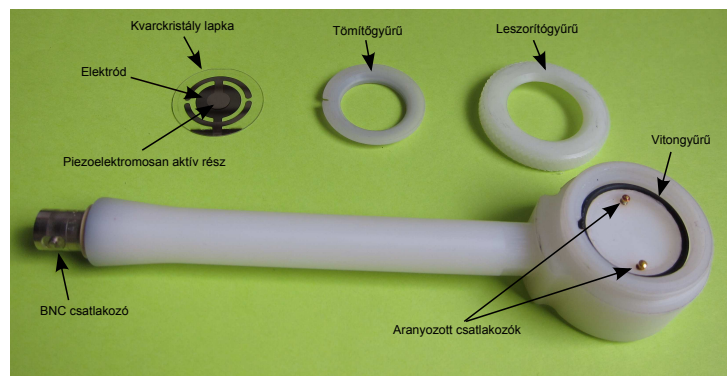
vezetők, így a kereskedelemben kapható kétoldalasan ragasztó vezető szénszalaggal a földelt mintatartóhoz rögzíthetők, további előkészítést nem igényelnek.

3.2. Felhasznált anyagok és műszerek

- Vegyszerek:
 - szén nanocső: Bz tubes[®] MIV-05-182 Bayer Technology Services
 - anilin pro analysis (Merck)
 - Nafion[®] diszperzió (Du Pont)
 - kénsav reagent grade (Sigma-Aldrich) (a tömény 0,5 M-os hígítása), sósav puriss (Riedel de-Häen) (a tömény 1 M-os hígítása)
 - 5.0-s tisztaságú argongáz
- Mérőműszerek:
 - Elektroflex EF453 potenciosztát
 - Philips PM6685 frekvenciamérő
 - QCM 100 SRS a kvarckristály-nanomérleg elektronikája és az AT vágású kvarckristály lapka
 - FEI Quanta 3D SEM készülék
- Elektródok:
 - Munkaelektród: kvarckristálylapka platinázott aranybevonattal. A továbbiakban ezt platinaelektródnak fogom nevezni.
 - Referenciaelektród: NaCl-dal telített kalomelektród (SCE). Az eredmények ismertetése és értékelése során a továbbiakban a potenciálértékeket erre a referenciaelektródra vonatkoztatva adom meg.
 - Segédelektród: nagy felületű platinaelektród



3.2. ábra. A mérési elrendezés vázlatos rajza



3.3. ábra. A kvarckristály-nanomérleg részei



(a) A készülék kívülről ([19] 1. ábra)



(b) Mérés közben a készülék belsejéről IR kamerával készült kép

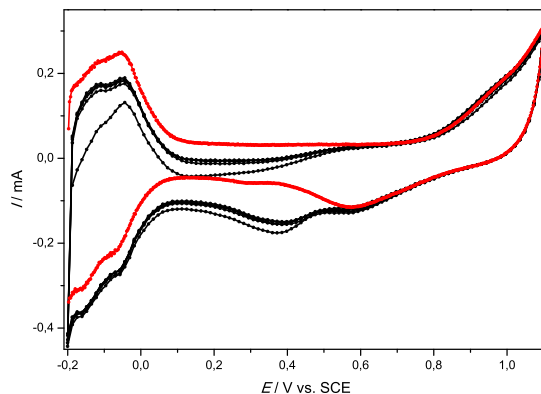
3.4. ábra. Az ELTE TTK FEI Quanta 3D pásztázó elektronmikroszkópja

4. Eredmények és értelmezésük

A kísérletek során négy különböző rendszert tanulmányoztunk:

1. a platinaelektród 0,5 M-os kénsavoldatban
2. az elektródra felvitt szén nanocsövek 0,5 M-os kénsavoldatban
3. az elektródra felvitt szén nanocső–anilin keverék Nafionnal (az első néhány ciklus után polianilin ld. később) 0,5 M-os kénsavoldatban
4. az elektródra felvitt szén nanocső–anilin keverék Nafionnal 1 M-os sósavoldatban

A kompozitok úgy készültek, hogy a nanocsövekre anilint, majd a Nafion propanolos oldatát (az elektródra tapadás céljából) csepegtettünk, és hagytuk állni néhány napot. Ezután a keveréket újra propanollal megnedvesítve a lapkára csepegtettük, majd argonárammal megszáritottuk. A mérhető rezonanciafrekvencia feljegyzése után a lapkát az elektrolitba merítettük. Ekkor a közegváltozás miatt eleve várt frekvenciaváltozáshoz még hozzájárult az, hogy a kompozit valamelyest lejött a lapkáról. Ezt a továbbiakban úgy fogom figyelembe venni, hogy a felvitt tömegnek a bemerített kompozitos és a bemerített üres mérleg frekvenciakülönbségéből kapható értéket veszem.

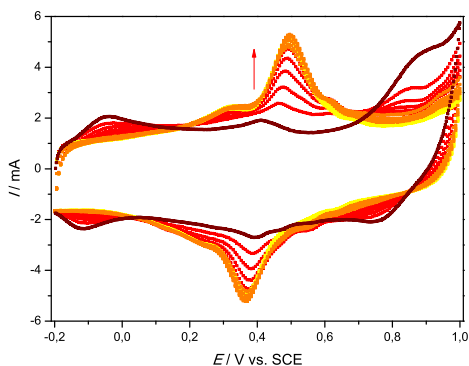


4.1. ábra. Az oxigénmentesítés előtt (fekete), illetve az argonozás után felvett görbék ($v = 50 \text{ mV/s}$) Alapelektrolit: 0,5 M H_2SO_4 , Pt-elektród

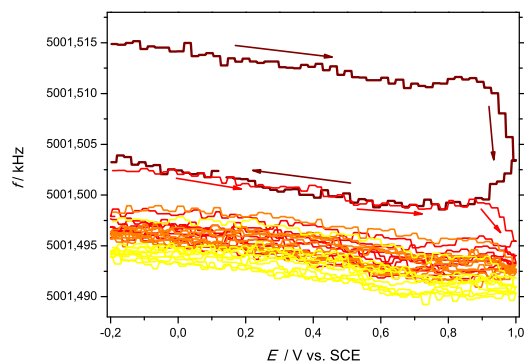
A mérések alatt oxigénmentes körülményeket kell biztosítani, ezért azt előzetesen el kell távolítani. Ezt argonárammal lehet megoldani: a reakcióteret lefedve egy csövön át engedjük be az argont, ami kiszorítja a levegőt az elektrolit fölötti térrészből. Mivel a ciklikus voltammetriánál konvekciómentes körülményeket kell biztosítani, ezért az argoncső

azután, hogy az elektrolitból buborékoltatással kiűztük az oxigént, nem érhet bele abba. Az argonozás jelentősége a 4.1 ábrán látható: oxigén jelenlétében a voltammetriás görbék jelentősen lefelé tolódnak, meghamisítva ezzel a későbbi számításokat.

Az 4.2a és 4.2b ábrákon a CNT - anilin - Nafion kompozitról felvett első 16 ciklus voltammetriás illetve frekvenciagörbéje látható. Az első görbe (bordó) jelentősen eltér a többtől mind a két ábrán: a voltammogramon 0,8 V után nagy áramnövekedés látható, ami az anilin elektrooxidációját jelzi. A következő ciklusban pedig már megjelennek a polianilinre jellemző csúcsok. A ciklikus voltammogram azonban különbözik a polianilinre erősen savas közegben adódó voltammogramtól [20], ami a szén nanocsövek és a rajtuk (bennük) képződő polianilin közötti kölcsönhatásnak tulajdonítható. Emellett a frekvenciagörbén az első ciklusnál irreverzibilis tömegnövekedés látható, mivel a polianilin képződésekor ellenionokként anionok (esetünkben szulfátionok) kapcsolódnak az oxidált polimer pozitívan töltött helyeihez. A további ciklusokban már jelentősen kisebb a tömegváltozás. Mindebből arra lehet következtetni, hogy az anilin elektropolimerizációja már az első ciklus során szinte teljesen végbemegy.



(a) A ciklikus voltammogram

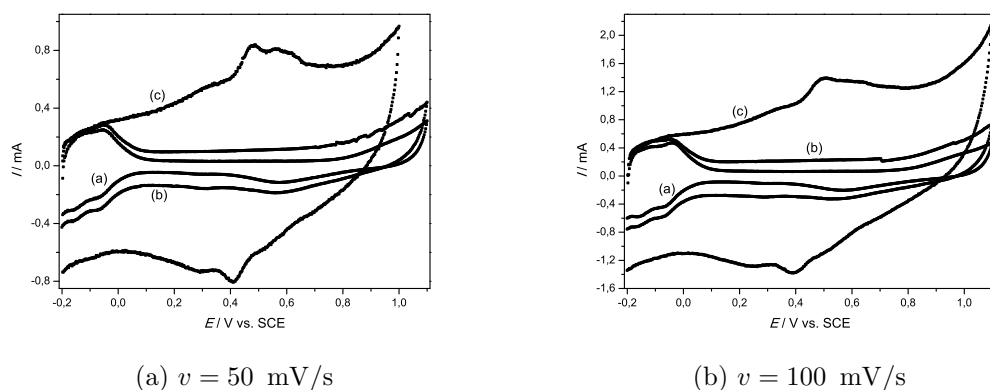


(b) és a voltammogramhoz tartozó frekvenciagörbék

4.2. ábra. Az a CNT-n illetve a CNT belsejében megkötött anilin elektropolimerizációja $v = 50 \text{ mV/s}$ -os sebesség esetén, az első ciklus (bordó), illetve a következő 15 ötösével (rendre piros, narancs és sárga) Elektrolit: $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, Pt-elektród

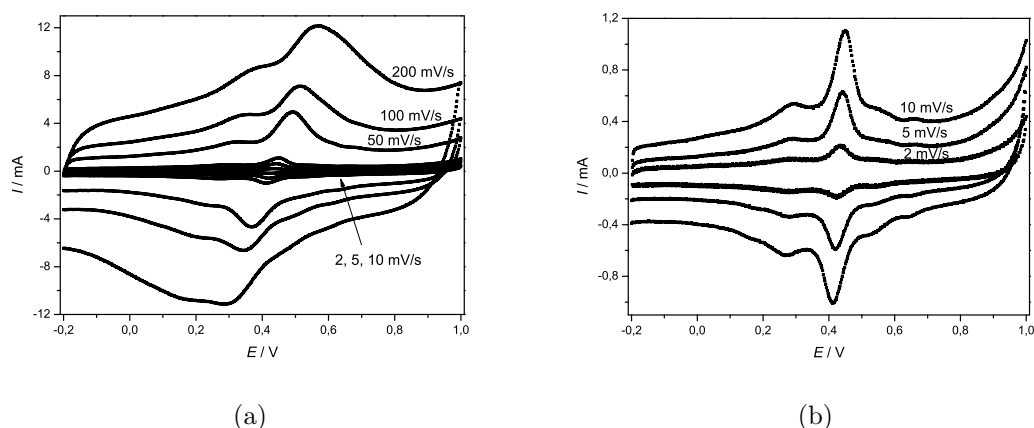
A kapott CNT-PANI-Nafion kompozittal először kvalitatív méréseket végeztünk: összehasonlítottuk az azonos polarizációs sebességeken felvett voltammogramokat a kompozit elektródra való felvitele előtt már megmért részkomponenseket tartalmazó rendszerekével. A 4.3a és 4.3b ábrák a kapacitás növekedését mutatják, ahogy a lapkára felvittük a nanocsöveket, majd az anilint. Ez onnan látható, hogy a kompozit esetében a kapott áramok

jóval nagyobbak, mint a másik két mérésnél, és mivel a polarizációsebesség azonos volt, így az időskála is, azaz nagyobb áram nagyobb töltést jelent. Az egységnyi potenciálváltozásra jutó nagyobb töltés pedig nagyobb kapacitást. Megfigyelhető, hogy a kapacitás már a Pt-CNT rendszer esetében is megnő, ez alátámasztja azt, hogy a szén nanocsövek nagy felülete növeli a kialakuló kettősréteg felületét, ami a kapacitás növekedését eredményezi.



4.3. ábra. A ciklikus voltammogramok (a) Pt, (b) Pt, CNT-k, (c) Pt, CNT és polianilin (Nafionnal) Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 , Pt-elektród

A kvalitatív mérések után a CNT-PANI-Nafion kompozitról kénsavas közegben hat különböző polarizációsebességen készítettünk ciklikus voltammogramokat, miközben mértük a frekvenciát is. A 4.4 ábrán a kapott voltammogramok láthatóak.



4.4. ábra. A polianilin-CNT-Nafion kompozitról készült ciklikus voltammogramok különböző polarizációsebességekkel. A polarizációsebességeket az ábrán feltüntettem.

Ezen mérésekből kiszámolható a fajlagos kapacitás. Az elektródra felvitt anyag tömegét a már fentebb említett módon számolom, az elektród piezoelektromosan aktív felülete $0,33 \text{ cm}^2$. A kapott tömeg így $3,95 \cdot 10^{-6} \text{ g}$. A potenciált idővé alakítva az így kapható $I(t)$ függvényeket az első félciklusokra integráltam, aminek értéke az ez idő alatt a cellán áthaladó töltés nagysága. Az elektród felülete $1,37 \text{ cm}^2$, azonban tömeget csak $0,33 \text{ cm}^2$ -en tudunk mérni, így a fajlagos kapacitás számolásánál a piezoelektromosan aktív részre vonatkoztatott töltést kell megadni, ami az előbbi $\frac{0,33}{1,37}$ -ed része. Egy félciklus $1,2 \text{ V}$ potenciálkülönbséget jelent, így az előbb kapott töltést elosztva $1,2 \text{ V}$ -tal a kapacitás értéke adódik (a piezoelektromos részre). A fajlagos kapacitást ezek után az elektródon lévő anyag tömegével való osztás után kapjuk. A kapott értékek irreálisan nagyok, amit valószínűleg az okoz, hogy az elektródra felvitt anyag tömege nem számolható a Sauerbrey-egyenlettel (ld később a moláris tömegek meghatározásánál).

A kapacitások azonban kiszámolhatóak az előbb részletezett módon. 50 és 100 mV/s -os polarizációsebesség esetén a 4.3 ábrákon található görbékből a Pt, a Pt-CNT és az előbbi mérésből a Pt-CNT-PANI-Nafion kompozitra a kapott (teljes elektródra vonatkoztatott) értékek a 4.5 ábrán találhatóak.

	C / mF		C / mF
Pt	1,89	Pt	2,22
Pt-CNT	3,39	Pt-CNT	3,17
Pt-CNT-PANI-Nafion	41,78	Pt-CNT-PANI-Nafion	23,95

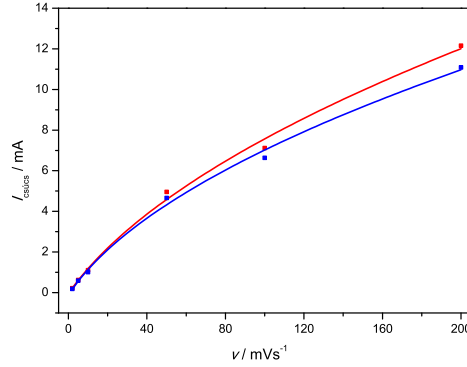
(a) $v = 50 \text{ mV/s}$

(b) $v = 100 \text{ mV/s}$

4.5. ábra. A különböző rendszerek kapacitásának nagysága egy félciklusra

A kapott értékekből azt a következtetést vonjuk le, hogy a kompozit kapacitása körülbelül 10 - 20 -szorosa a platinán mérhető kapacitásának.

A 4.4 ábrákból az is látszik, hogy egyre nagyobb polarizációsebességekkel egyre nagyobb áramokat lehet elérni. A csúcáramokat ábrázolva a sebesség függvényében ideális felületi voltammogramok esetben egyenest kell kapni. Azonban ha a reakció során a diffúzió a sebességmeghatározó, akkor a görbe gyökfüggvény alakú lesz, mint ahogy a diffúziónál ez megszokott. A 4.6 ábrán láthatóak az anódos illetve a katódos mérési pontokra illeszthető gyökfüggvények. Az illesztések regressziós együtthatója (R^2) anódos esetben $0,994$, a katódos esetben pedig $0,995$, így megállapítható, hogy a méréseink diffúziókontrolláltak.



4.6. ábra. Az anódos (piros) és a katódos (kék) csúcsáramok a polarizációsebesség függvényében és az illesztett gyökfüggvények. A katódos csúcsáramok negatívak, ezeknek az abszolútértékét ábrázoltam.

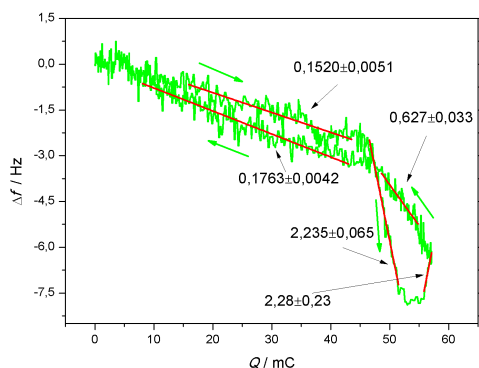
A párhuzamosan felvett ciklikus voltammogramok és a frekvenciamérések alapján készült $\Delta F(Q)$ görbék egyenes szakaszaira illeszthető egyenesek meredeksége egyenesen arányos a beoldódó vagy leváló anyag egy elektronra jutó moláris tömegével. Ez a 3.5 képlet alapján világos, ugyanis:

$$M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = \frac{\Delta f}{\frac{0,33}{1,37} Q} \frac{FA}{C_f} = \frac{\Delta f [\text{Hz}]}{Q [\text{mC}]} \frac{9,64853 \cdot 10^7 \text{ mC/mol} \cdot 0,33 \text{ cm}^2}{5,66 \cdot 10^7 \text{ Hzcm}^2\text{g}^{-1} \cdot \frac{0,33}{1,37}} = \frac{\Delta f [\text{Hz}]}{Q [\text{mC}]} \cdot 2,335$$

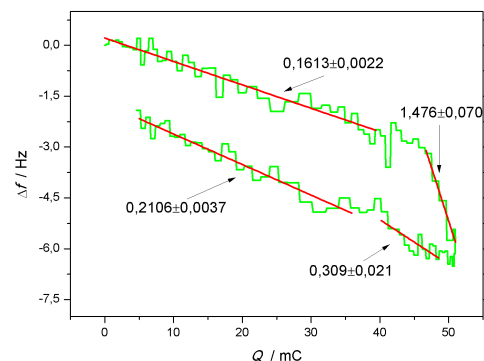
ahol $A = 0,33 \text{ cm}^2$ a lapka piezoelektromosan aktív felülete. Ezek alapján az 50 és 100 mV/s-os polarizációsebességű felvételekre kapható moláris tömegekre adódó értékek a 4.7a és a 4.7b ábrákon láthatóak.

A számolt moláris tömegek messze kisebbek, mint ahogy azt várnánk. A polianilin potenciál ciklizálása során az elektrolitban jelenlevő negatív töltésű ellenionok felületen történő adszorpciója és deszorpciója várható a már korábban említett elektroneutralitás elve miatt. Esetünkben az ellenionok a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok, amelyek moláris tömege 100 g/mol nagyságrendű, ehelyett kaptunk tized g/mol-os eredményeket. Ennek két fő oka van: egyrészt a kompozit nem fedte be az elektród felületét teljesen, így lehetőség volt hidrogéncserére. A hidrogén moláris tömege 1 g/mol körüli, és mivel a számolási eljárás tulajdonképpen a cserélődő ionok átlagos moláris tömegét adja, így a hidrogén ezt jelentősen csökkenti. A másik ok, ami miatt valószínűtlenül kis értékeket kaptunk (hiszen a hidrogéncseréből még nem következik az 1-nél kisebb átlagos moláris tömeg), hogy esetünkben a Sauerbrey-egyenlet nem alkalmazható. Mint már korábban említettem, annak az

állításnak, hogy a tömegváltozás arányos a frekvenciaváltozással, jelentős korlátjai vannak. A kísérletek során nem teljesült a minta felületen történő egyenletes eloszlása, azaz a piezoelektromosan aktív tartományon kívül lehetett az előbbihez képest nagy mennyiségű kompozit, ami olyan töltés mérését okozza, amihez frekvenciaváltozás nem tartozik, azaz a $\Delta f/Q$ hányados irreálisan lecsökken.



(a) $v = 10$ mV/s



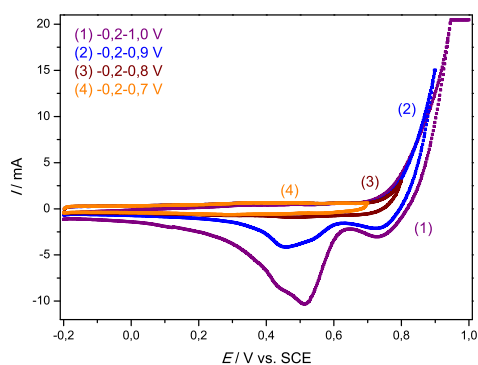
(b) $v = 50$ mV/s

4.7. ábra. A 0,5 M-os kénsavas közegben Pt elektródon mért PANI-CNT-Nafion kompozitok különböző sebességű felvételeiből számolható moláris tömegek g/mol egységben. A hibákat az egyenesillesztések relatív hibája alapján számoltam.

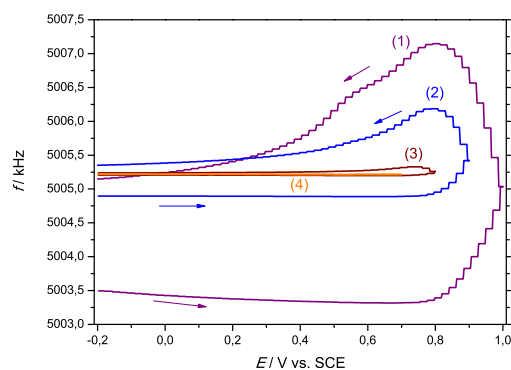
A 4.7 görbékéből ilyen módon csak kvalitatív következtetéseket lehet levonni. Világosan látszik, hogy valamilyen anion először adszorbeálódik, majd deszorbeálódik.

Azt, hogy valóban az ellenion adszorpciós-deszorpciós folyamatát látjuk a frekvenciagörbéken úgy lehet bizonyítani, hogy a kénsav elektrolitot kicseréljük sósavra. Ekkor a szulfátionok helyébe kloridionok lépnek, így az észlelt tömegváltozásnak az anionok moláris tömegének arányában csökkennie kell (ti. $M_{Cl^-} < M_{HSO_4^-}$), azaz a frekvenciának növekedni.

Ebből a célból 1 M-os sósavban is elvégeztük az előbbieken ismertetett méréseket. Korábban a potenciál ciklizálás tartománya $-0,2 - 1$ V-ig terjedt, azonban savas közegben kloridionok jelenlétében 0,7 V fölötti potenciálokon az elektród anyaga, az arany kloro-komplex formájában beoldódik. Az első négy felvett ciklusban a potenciál felső határát 0,1 V-onként csökkentettük 1 V-ról 0,7 V-ra, ahol már jelentős aranybeoldódást nem tapasztaltunk. A kapott görbék a 4.8 ábrákon láthatóak.



(a) A ciklikus voltammogramok



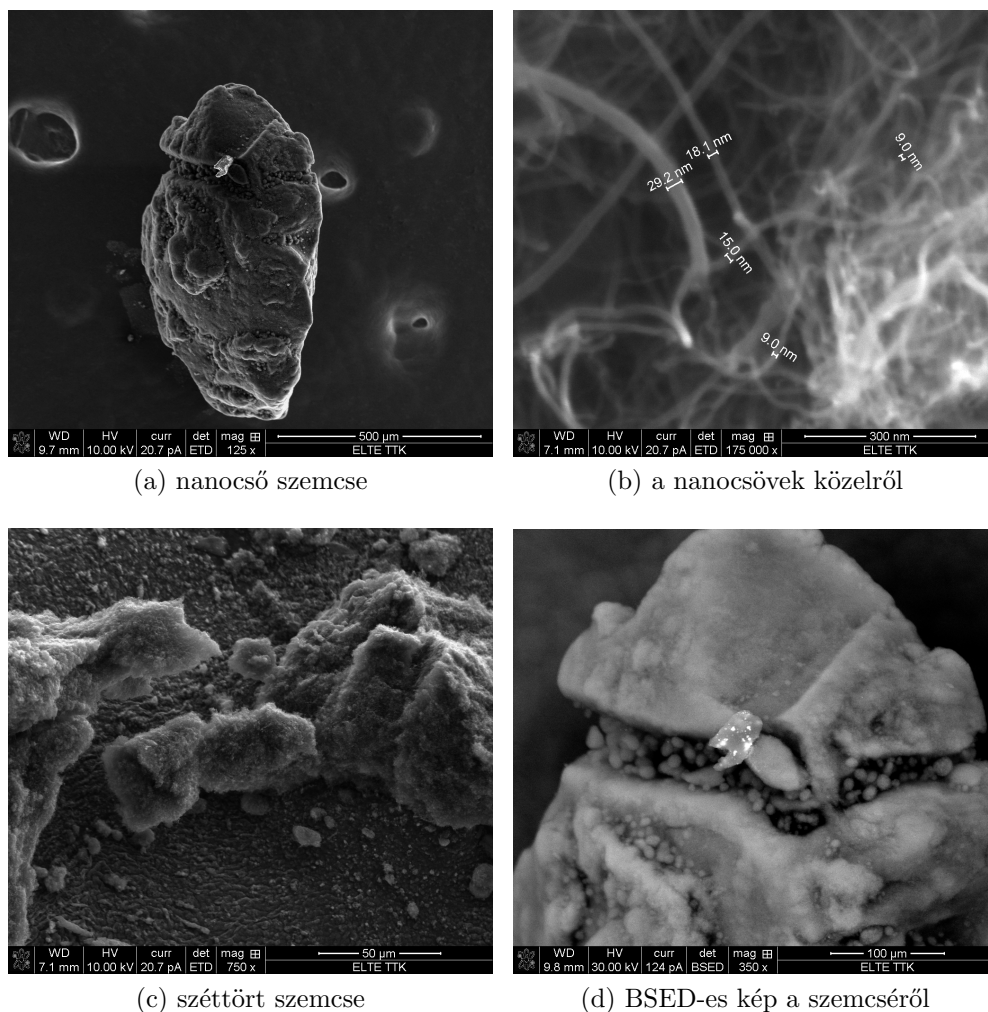
(b) A voltammogramokhoz tartozó frekvenciagörbék

4.8. ábra. Az arany magas potenciálokon bekövetkező beoldódása. Elektrolit: 1 M HCl, Pt-elektrod, $v = 50 \text{ mV/s}$.

A SEM felvételek (ld.később) megmutatták, hogy nem csak az arany beoldódásáról van szó, hanem a ciklusok második felében annak nanoszemcsék formájában történő kiválásáról. Ennek értelmében a sósavas közegben mért további voltammogramok és frekvenciagörbék nem megbízhatóak.

A felhasznált mintákról SEM felvételek készültek. Az ábrák alatt láthatóak a felvétel készítésének paraméterei, rendre a tárgytávolság, az elektronok gyorsítására alkalmazott feszültség, az áram, a használt detektor, a nagyítás és végül egy skála a képhez. A mérés során kétfajta detektort használtunk: az EDT jelzésűt (Everhart–Thornley-detektor, azaz a szekunder elektron detektor) és a BSED jelzésűt (Backscattered Secondary Electron Detector, azaz a visszaszórt elektron detektor).

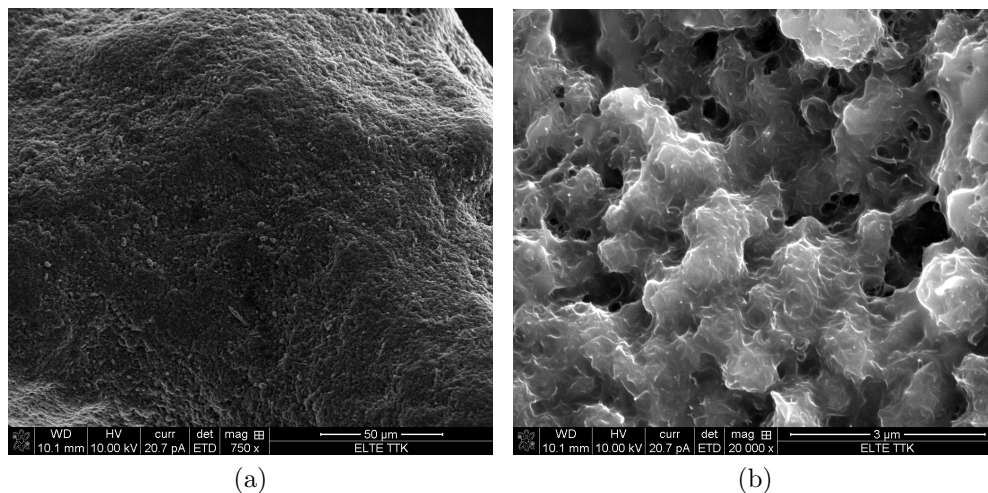
Az eredeti DWCNT mintáról a következő képek készültek.



4.9. ábra. A kereskedelmi DWCNT-ről készült SEM felvételek

Az eredeti DWCNT por szemcsés szerkezetű volt a 4.9a ábrán egy ilyen szemcse látható. A 4.9d ábra ugyanarról a rögről készült BSED detektoros képet mutatja, jól látszik a képen a Z-kontraszt, azaz, hogy a fehér foltok más anyagi minőségűek, mint a minta többi része, így valószínűleg szennyeződések. Az elemanalízis a fehér foltok területén

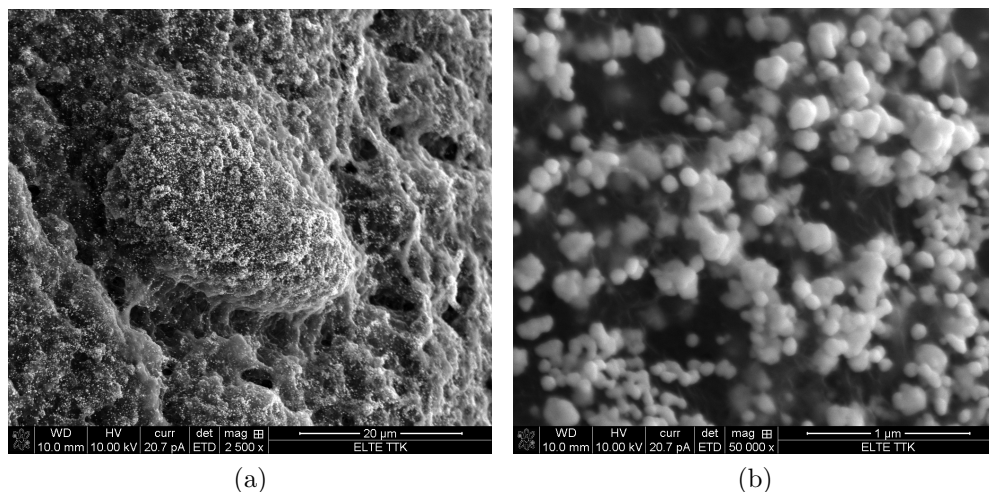
95% szén mellett 2,5 % oxigént és 1% alatti mangánt, kobaltot és rezet jelzett. Jelen BSED detektoros minőségi vizsgálatok során általában detektálható mennyiségben jelen van az alumínium és a magnézium, mivel azonban a mintatartó anyagában várunk ilyen elemeket, ezért ezeket nem tulajdonítjuk a mintáénak. A kobalt-tartalom nem meglepő, hiszen a nanocsövek bevallottan tartalmaznak kobaltot, ez a CNT-k gyártásának egyik katalizátora lehet a szokásos vas helyett. A 4.9c ábra egy széttört nagy rögöt mutat, az alul látható egyenletlenség pedig a kétoldalú ragasztószalag lehet. 175000-szeres nagyításnál már láthatóvá válnak a nanocsövek külön-külön. Az átmérők változatosságából arra lehet következtetni, hogy a nanocsőpor a gyártó állításával ellentétben nem kizárólag duplafalú csövekből áll, hanem különböző rétegszámú nanocsövek keveréke. Ennek az elektrokémiai mérések során valószínűleg nincs nagy jelentősége.



4.10. ábra. A Nafionnal borított CNT szemcsék

A 4.10a és 4.10b ábrákon a anilin-nanocső keverékhez hozzáadott Nafion hatása látható. Az anyag befedi a szemcsék felületét, a ráközelített képen a Nafion nanocsövekre történő pókhálószerű ráülését figyelhetjük meg. A fedés elég jó ahhoz, hogy a nanocsöveket struktúráját ne láthassuk.

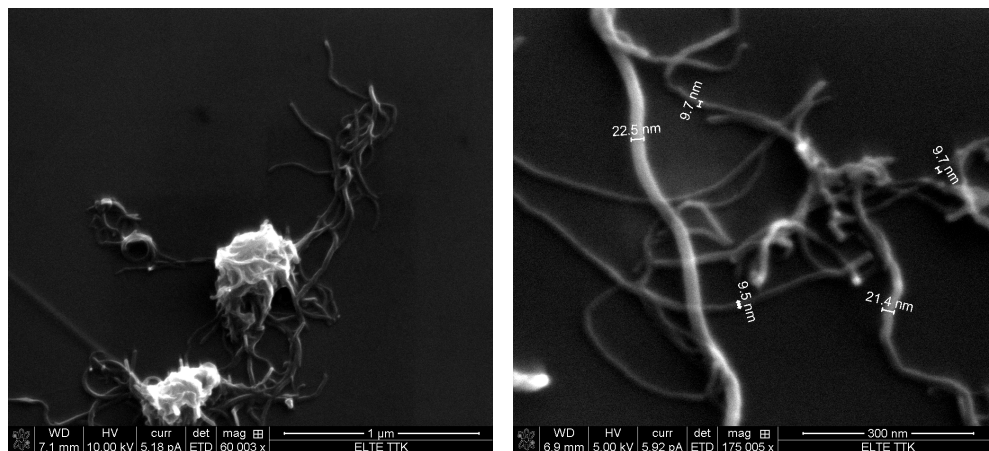
A CNT-PANI-Nafion kompozitot magán a kvarckristálylapkán helyeztük be a SEM készülékbe. Az alábbi meglepő képeket kaptuk.



4.11. ábra. A CNT-PANI-Nafion kompozit a kvarckristálylapka felületén

A minta felületét jól láthatóan fehér gömbök fedik be, melyek átmérője 50–100 nm. A BSED detektor jelentős mennyiségű aranyat mutat, így arra következtethetünk, hogy a fehér gömbök az elektródról beoldódott, majd újra levált arany szemcsék. Az elektród előéletét tekintve ez lehetséges, ugyanis a SEM mérések előtt a sósavas közegben mértünk, ami lehetővé teszi az arany klorokomplexben történő beoldódását.

Az előző felvételek tapasztalata, hogy a nanocsövek aggregátumokat képeznek a mintákban, így az anilin esetleg ilyen formában nem jut be az aggregátumok belsejébe. Habár a SEM készülékkel lehetséges a minták belsejének vizsgálata olyan módon, hogy egy fókuszált ionsugarat (FIB, focused ion beam) irányítunk a felületre, aminek energiája kellően nagy ahhoz, hogy belefúrjon az anyagba, a BSED-es analízis mégis nehézkes lenne a detektálandó anilin alacsony rendszámú alkotóatomjai miatt. Érdekes lenne további méréseket végezni ultrahangos fürdőben szétrázott nanocsőporral, így még elvileg növelhető lenne a kapacitás. 20 illetve 70 perces ultrahangos rázást követően a következő SEM felvételek készültek.



(a) 20 perces rázás (b) 70 perces rázás

4.12. ábra. A nanocsövekről készült felvételek rázás után

Az ábrák természetesen nem reprezentatívak a minta egészére nézve, ugyanis 70 perces rázás után is maradtak nagyobb agglomerátumok a mintában. Az azonban tisztán látszik, hogy rázással a gombolyagok szétszedhetőek, és a nanocsövek különállóan láthatóak, ilyen laza részeket az eredeti mintán nem találtunk.

5. Következtetések

A ciklikus voltammogramok és a frekvenciagörbék alapján láttuk, hogy a szén nanocsövek (CNT-k) felületén (vagy bennük) lévő anilin az első ciklus után szinte teljesen polimerizálódott.

Kimutattuk, hogy a Pt-CNT-polianilin (PANI)-Nafion kompozit kapacitása jelentősen nagyobb a platináénál, illetve a Pt-CNT-nél, így az előállított kompozit valóban szuperkapacitásként viselkedik.

A szén nanocsöveken polimerizált anilin ciklikus voltammogramja jelentősen eltér a PANI-ra kaphatóétól, amiből arra következtetünk, hogy a PANI és a CNT-k kölcsönhatnak egymással.

A polarizációsebesség függvényében a Pt-CNT-PANI-Nafion voltammogramjainak csúcsáramát vizsgálva gyökös függést kaptunk, azaz a reakcióban a diffúzió a sebességmeghatározó.

A kísérleteket kénsavas közeg mellett sósavban is elvégeztük, hogy az anionok felületen történő adszorpciós-deszorpciós folyamatait a tömegváltozással bizonyítani tudjuk. A sósavas közegben nagy potenciálokon az elektródból arany oldódott be, majd a következő félciklusban újra kivált. A SEM mérések megmutatják, hogy a kompozit felületét körülbelül 50–100 nm átmérőjű arany nanoszemcsék borítják be, amik esetleg más mérésekhez, alkalmazásokhoz felhasználhatóak.

A SEM képek alapján egyelőre nem eldönthető, hogy a CNT szemcsék belsejébe be-diffundált-e az anilin, és hogy ott polimerizálódott-e, vagy a felületen megkötődött anilint lehetett elektrokémiai oxidációval polimerizálni. A rendelkezésre álló nanocsőpor metanolban történő ultrahangos rázása a felvételek alapján sikeresen szétszedi az összeállt szemcséket, így érdemes lenne további kompozitokat készíteni a szétrázott nanocsövekből, és a méréseket elvégezni azokkal is.

Kivonat

A szaklaboratóriumi munkám során szén nanocső (CNT) - Nafion, illetve CNT - polianilin (PANI) - Nafion kompozitokat állítottam elő. A kapott anyagokat platinázott aranyelektród felületén rögzítettem. A polianilint CNT szemcsék felületén (belsejében) adszorbeáltatott anilin elektrooxidációjával szintetizáltam. A kompozitokat elektrokémiai piezoelektromos nanogravimetriával (kvarekristály-nanomérleggel) tanulmányoztam, valamint a kompozitról és a komponenseiről pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettünk. A ciklikus voltammogramok alapján megmutattuk, hogy a CNT-PANI kompozit kapacitása jelentősen megnő a platinaelektród illetve a CNT-re mérhető értékekhez képest, azaz az előállított anyag szuperkapacitásként viselkedik. Beláttuk, hogy az anilin csakis a CNT-k felületén (vagy bennük) polimerizálódik, illetve, hogy a lejátszódó elektrokémiai folyamatok diffúziókontrolláltak. A voltammogramokból levontuk azt a következtetést, hogy a kompozitban a PANI és a CNT-k között kölcsönhatások lépnek fel.

A SEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a CNT-k szemcsék formájában találhatóak a mintában. Arra jelenleg még nincsen bizonyítékunk, hogy az anilin be tud-e kerülni a szemcsék belsejébe, és tud-e ott polimerizálódni, azonban a nanocsövek ultrahangos szétrázása után készült felvételek azt mutatják, hogy érdemes további kísérleteket végezni a szétrázott, már nem szemcsés szén nanocsövekből kapható CNT-PANI kompozittal.

A polianilin, mint vezető polimer és a szén nanocső, mint nagy fajlagos felületű vezető, de elektrokémiailag passzív anyag együtt – a már bizonyítottan szuperkapacitív viselkedésen túlmenően – várhatóan számos olyan tulajdonságot fog mutatni, ami különböző területeken alkalmazhatóvá teszi ezeket a kompozitokat.

Abstract

In my BSc dissertation work carbon nanotube (CNT) - Nafion and CNT - polyaniline (PANI) - Nafion composites were synthesized and fixed on the surface of a platinized gold electrode. The polyaniline was obtained by electrochemical oxidative polymerization of aniline on the surface (or inside) of the CNT aggregations. The composites were investigated with electrochemical piezoelectronic nanogravimetry (quartz crystal nanobalance), and images were taken from the samples using scanning electron microscopy (SEM). According to the cyclic voltammograms the composite shows supercapacitive behaviour compared to the capacitance values obtained from the platinum electrode and the CNT-s. Moreover, evidence was found that the electropolymerization of aniline occurs only on the surface (or inside) of the CNT-s, and that the reactions taking place are diffusion controlled. From the cyclic voltammograms it can be concluded that an interaction exists between PANI and the CNT-s in the composite.

The SEM images showed the CNT-s to form grains in the sample. Evidence has not been found yet whether aniline could move into the grains and polymerize there, however, it cannot be excluded, either. According to images from the sample after ultrasonication it is worthy to pursue additional research on preparing and characterising composites gained from these sonicated, therefore more homogeneous CNT samples.

Polyaniline, as a conducting polymer, and carbon nanotubes, as conductors with high specific surface area, but electrochemically passive materials, form a composite, which is proven to show supercapacitive behaviour. Besides, this composite will probably have some additional favourable properties causing it to be adaptable in different areas of science and technology.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Inzelt György témavezetőmnek hogy az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban dolgozhattam. Köszönöm a laboratóriumi munkám és szakdolgozatom készülésének koordinálását, folyamatos tanácsait és türelmét. Szeretném megköszönni Berkes Balázs mérések során nyújtott segítségét, illetve, hogy bármikor fordulhattam hozzá is kérdéseimmel.

Köszönöm Havancsák Károlynak (ELTE TTK Anyagfizikai Tanszék) a lehetőséget, hogy a FIB Quanta 3D pásztázó alagútmikroszkóppal képeket készíthettünk a mintákról, és külön köszönöm az ehhez nyújtott szakmai segítségét.

Végül szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak odaadó szeretetüket, szakmai és nem szakmai támogatásukat a szakdolgozatom készítése során és az ide vezető úton.

Budapest, 2012. május 15.

Hivatkozások

- [1] B. Dong, B-L. He, C-L. Xu, H-L- Li, Material Science and Engeneering B **143** 7-13 (2007).
- [2] L. Fang, S. JunJun, Q. Xue, Chinese Science Bulletin **55/11** 1100-1106 (2010).
- [3] P. Gajendran, R. Saraswathi, Pure Applied Chemistry **80/11** 2377-2395 (2008).
- [4] Inzelt Gy.: A kémia újabb eredményei **75** 64-188, Akadémiai Kiadó, Budapest (1993).
- [5] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in Polymer Science **34** 783-810 (2009).
- [6] G. Inzelt, Journal of Solid State Electrochemistry **15** 1711-1718 (2011).
- [7] S. Iijima, Nature **354** 56-58 (1991).
- [8] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Science **297** 787-792 (2002).
- [9] Kürti J.: Fizikai Szemle **57** 106-109 (2007).
- [10] A. A. Mikhaylova, E. K. Tusseeva, N. A. Mayorova, A. Y. Rychagov, Y. M. Volkovich, A. V. Krestinin, O. A. Khazova, Electrochimica Acta **56** 3656-3665 (2011).
- [11] S. Kharian, N. Teymoori, M. A. Khalilzadeh, Journal of Solid State Electrochemistry **16** 563-568 (2012).
- [12] H. Pan, J. Li, Y. P. Feng, Nanoscale Res. Lett. **5** 654-668 (2010).
- [13] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, Progress in Natural Sciences **18** 777-788 (2008)
- [14] R. Kötz, M. Carlen, Electrochimica Acta **45** 2483-2498 (2000)
- [15] P. Sharma, T. S. Bhatti, Energy Conversation and Management **51** 2901-2912 (2010)
- [16] P. R. Unwin, A. J. Bard, M. Stratmann, Encyclopedia of Electrochemistry, Introduction to Electroanalytical Techniques and Instrumentation, Vol. 3, Wiley, Weinheim (2003).

- [17] Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei 1-2, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt, Budapest (1999).
- [18] G. Sauerbrey, Zeitschrift für Physik **155** 206-222 (1959).
- [19] Havancsák K., Lendvai J.: Fizikai Szemle **61** 339-342 (2011).
- [20] S. K. Dhawan, D. Kurnar, M. K. Ram, S. Chandra, D. C. Trivedi, Sensors and Actuators B **40** 99-103 (1997)