

Bazsó Fanni Laura:

Vegyész MSc. I. évfolyam

**A poli(3,4-etiléndioxitifén) elektrokémiai
degradációjának vizsgálata**

Témavezetők:

Dr. Láng Győző egyetemi tanár
Dr. Ujvári Mária egyetemi tanársegéd

Fizikai Kémiai Tanszék



E ö t v ö s L o r á n d
Tudományegyetem
Természettudományi Kar
2011

„Abhoz, hogy meglássam, hinnen kell benne, hogy létezik.”
Ralp Hodgson

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	5
1. Bevezetés.....	7
2. A kutatómunka céljai	9
3. A téma szempontjából fontos szakirodalom áttekintése.....	10
3.1 Történeti előzmények és modern alkalmazások	10
3.2 A vezető polimerek csoportosítása	11
3.3 Általános elektropolimerizációs modellek	12
3.3.1 Az elektropolimerizáció láncnövekedéses modellje	12
3.3.2 Az elektropolimerizáció mechanizmusának oligomer megközelítése.....	13
3.4 A vezetés elméleti modelljei.....	14
3.4.1 A polimerek vezetésének polaron-bipolaron modellje	14
3.4.2 A polimerek vezetésének VRH modellje	16
3.4.3 A monomer szerkezetének hatása a polimer elektromos vezetésére.....	16
3.5 A vezető polimerek előállításának lehetőségei, különös tekintettel az elektrokémiai előállítási módszerekre	17
3.5.1 A ciklikus voltammetria, mint a vezető polimerek leválasztásának eszköze.....	17
3.5.2 A vezető polimerek előállításának galvanosztatikus vagy potenciosztatikus módszerei.....	18
3.5.3 Az ún. „brush-modell”	18
3.6 A kísérleti munka során használt mérési módszerek elméleti alapjai.....	20
3.6.1 A bending beam mérések alapjai	20
3.6.2 Az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg	21
3.6.3 Ciklikus voltammetria	22
3.6.4 Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai vizsgálatok	23
3.7 A poli(3,4-etiléndioxitiofén).....	24
3.7.1 A PEDOT morfológiáját befolyásoló tényezők	25
4. Kísérleti rész.....	29
4.1 „Polimerfilm elektródok” előállítása.....	29
4.2 Az elektrolitoldatok készítése.....	29
4.3 A bending beam mérések	30
4.4 Az EQCN mérések.....	32
4.5 Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai és ciklikus voltammetriás vizsgálatok	33
4.6 Elválasztástechnikai vizsgálatok.....	33
4.7 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok	34
4.8 ATR-FTIR vizsgálatok.....	34
5. A kapott eredmények és értelmezésük.....	35
5.1 A bending beam és a ciklikus voltammetriás mérések eredményei	35
5.1.1 „Tiszta” arany és platina vizsgálata	36
5.1.2 PEDOT Au rendszer és PEDOT Pt rendszer vizsgálata a polimerfilm reverzibilis átalakulásának tartományában.....	37
5.1.3 PEDOT Au rendszer és PEDOT Pt rendszer vizsgálata a polimerfilm túloxidálásának tartományában	38
5.2 Az EQCN mérések eredményei.....	42
5.3 Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai vizsgálatok	44

5.4	Az elválasztástechnikai vizsgálatok eredményei	45
5.5	SEM vizsgálatok eredményei	47
5.6	ATR-FTIR mérések eredményei	52
6.	Összefoglalás	54
7.	Függelék	56
7.1	Elválasztástechnikai vizsgálatok elméleti alapjai	56
7.2	A pásztázó elektronmikroszkóp elméleti alapjai	56
7.3	ATR-FTIR mérések alapjai	58
8.	Irodalomjegyzék	59

Köszönetnyilvánítás

Először témavezetőimnek szeretnék köszönetet mondani: *Dr. Láng Győző professzor úrnak*, aki mindig arra inspirált, hogy kihozzam magamból a maximumot, szeretném megköszönni témám vezetését. Köszönettel tartozom továbbá *Dr. Ujvári Máriának*, köszönöm a kísérleti munka során nyújtott segítségét és számtalan hasznos tanácsát.

Köszönettel tartozom *Vesztergom Somának*, a folyamatos bátorításért és a támogatásért.

Köszönettel tartozom továbbá:

Dr. Takács Mihálynak, aki rendelkezésemre bocsátotta FTIR-ATR mérési eredményeket és az ábrákat.

Dr. Havancsák Károlynak és *Dr. Varga Gábornak*, akik lehetővé tették, hogy SEM mérések elvégzése közben jelen legyek, valamint rendelkezésemre bocsátották a SEM felvételeket: A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003).

Dr. Eke Zsuzsannának és *Nász Szilárdnak*, a GC-MS illetve a HPLC-MS mérések elvégzéséért, valamint, hogy az eredményeket rendelkezésemre bocsátották.

Jelen dolgozatot *Németh Zsoltnak* szeretném ajánlani. Szeretném megköszönni mindazt, amit Tőle tanultam, mindenekfelett a legfontosabbat: a tudományos munka művelése annak művészet, aki művészetként tekint rá.

A dolgozatban előforduló fizikai mennyiségek neve, jelölése és mértékegysége

<i>Fizikai mennyiség neve</i>	<i>Fizikai mennyiség jele</i>	<i>Fizikai mennyiség mértékegysége</i>
Áramerősség	I	$\mu\text{A}, \text{mA}$
Áramsűrűség	j	$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
Diffúziós együttható	D	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Elektronszám-változás az elektrokémiai reakció során	n	-
Egyetemes gázállandó	R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
Faraday állandó	F	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Felület	A	cm^2
Felületi feszültség	γ	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
Felületi borítottság	Γ	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
Frekvencia	f	Hz, MHz
Hőmérséklet	T	$\text{K}, ^\circ\text{C}$
Integrális érzékenység	C_f	$\text{Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Idő	t	s
Koncentráció	c	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Poisson tényező	ν_s	-
Potenciál	E	mV, V
Töltés	Q	mC
Young-modulusz	E_s	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

1. Bevezetés

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékének Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumához 2010 tavaszán csatlakoztam, ahol az egyik fő kutatási téma a vezető polimerek vizsgálata volt. Szinte rögtön kiderült számomra, hogy a vezető polimerek számos, előnyös tulajdonságuknak köszönhetően ígéretes kutatási témának számítanak, ezért ezen anyagok vizsgálatával kezdtem el foglalkozni.

A szakirodalomban jól ismert tény, hogy a vezető polimerek közül a poli(3,4-etiléndioxítiofén) (PEDOT) rendelkezik a legnagyobb stabilitással, ezért számos ipari alkalmazása létezik [1-2] -többek közt- fényemittáló diódákban, napelemekben, ionszelektív elektródokban, tüzelőanyag cellákban valamint folyadékkristályos kijelzők készítésénél alkalmazzák a polimert. E berendezések élettartama a polimer stabilitásától függ, ezért használhatóságukat a polimer esetleges degradációjának ideje és mértéke határozza meg.

Bár a PEDOT fizikai és kémiai tulajdonságaira vonatkozóan hatalmas mennyiségű ismeretanyag gyűlt össze az elmúlt évtizedekben, a szakirodalom tanulmányozása alapján kiderült, hogy egyes alapvető fontosságúnak tűnő, pl. a PEDOT-filmek elektrokémiai stabilitására (degradációjára), elektrokémiai-mechanikai tulajdonságaira vonatkozó adatok alig, vagy csak korlátozottan állnak rendelkezésre. A kutatási projekteknél inkább a polimerfilm előnyös tulajdonságaira és az ezeken alapuló alkalmazásokra koncentráltak, az alkalmazhatóság korlátaira irányuló kérdések sokkal kisebb hangsúlyt kaptak.

Saját kutatásaim elsődleges célja a hiányzó információk összegyűjtése volt, de természetesen törekedtem a kísérleti adatok minél átfogóbb feldolgozására is. Munkám során a PEDOT-ot vékony polimerfilmként fémfelületekre leválasztva vizsgáltam elektrokémiai impedancia spektroszkópia, ciklikus voltammetria, elektrokémiai kvarckristály nanomérleg illetve bending beam módszerek segítségével.

Ismeretes, hogy a polimerfilmeket tartalmazó rendszerek elektrokémiai vizsgálata nagy érzékenységgel és precizitással elvégezhető, azonban az eredmények közvetett szerkezeti információkat is tartalmaznak. Így célszerű a belőlük levont következtetéseket más,

nem elektrokémiai módszerekkel is alátámasztani. A kapott eredményeket ezért pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), gázkromatográfiai (GC-MS), folyadékkromatográfiai (HPLC-MS) valamint totálreflexiós infravörös spektroszkópiai vizsgálatok (ATR-FTIR) eredményeivel összevetettük.

Munkám során tehát elsősorban a polimerfilmek stabilitásával kapcsolatos kérdésekre próbáltam választ adni, nevezetesen, hogy a polimerfilm milyen potenciáltartományban stabilis, illetve ezen a potenciáltartományon belül milyen makroszkópikus szerkezet rendelhető hozzá, túloxidációja milyen potenciálértéken kezdődik, és milyen szerkezeti változások indulnak el a polimeren belül ennek hatására. A témaválasztás sikeresnek bizonyult, amit egy nemzetközi szakfolyóiratban megjelent közlemény [3], két nemzetközi konferenciaelőadás [4-5] és egy további, megjelenés alatt lévő [6] közlemény is jelez.

2. A kutatómunka céljai

Ahogy a bevezetőben már említettük, az elmúlt években nagy érdeklődés övezte az elektromos és elektrokémiai berendezésekben (OLED-ek, ion-szelektív elektródok, napelemek, tüzelőanyagcellák) használt vezető polimerek kutatását. Mint ismeretes a vezető polimerek közül a PEDOT és származékai rendelkeznek a legnagyobb stabilitással. A polimerfilm vizes oldatokban telített kalomelektródhoz képest (SCE) -0,4 és 0,8 V között stabil, illetve e tartomány felső határánál pozitívabb potenciálokon a film irreverzibilis módon oxidálódhat. Ezt a jelenséget szokás „túloxidációnak” nevezni. A fentiekkel összhangban a jelen dolgozatban összefoglalt kutatómunka céljai az alábbiak voltak:

- A PEDOT elektromechanikai tulajdonságainak meghatározása a polimerfilm reverzibilis átalakulásának (-0,2 V és 0,8 V vs. SCE) és a „túloxidációjának” tartományában (0,8 V vs. SCE felett).
- Az eredeti szerkezet és a túloxidáció hatására bekövetkező változások vizsgálata elektrokémiai módszerekkel, *elektrokémiai impedancia spektroszkópia*, *ciklikus voltammetria*, *elektrokémiai kvarckristály nanomérleg* és a *bending beam* módszer segítségével.
- A polimerfilmen nem elektrokémiai módszerek alkalmazásával végzett kiegészítő vizsgálatok (SEM, GC-MS, HPLC-MS, ATR-FTIR spektroszkópia) eredményeinek bemutatása és a kapott eredmények összehasonlítása az elektrokémiai mérésekből nyert információkkal.

3. A téma szempontjából fontos szakirodalom áttekintése

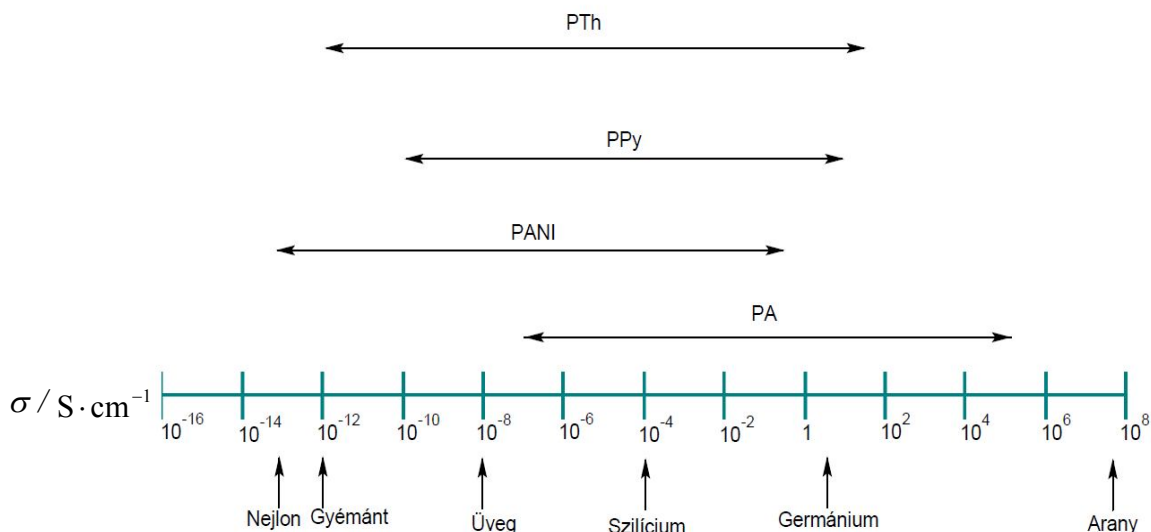
3.1 Történeti előzmények és modern alkalmazások

Az 1970-es évekig a polimerek, mint szigetelő anyagok éltek a köztudatban. Az első lépés ennek megcáfolására 1977-ben történt, amikor *Heeger*, *MacDiarmid* és *Shirakawa* felfedezte, hogy a poliacetilén (PA) film elektromos vezetése jódgőzös oxidáció során tíz nagyságrenddel nő. Mivel a poliacetilén nem stabil és könnyen oxidálódik, ezért az 1980-as évektől kezdve újabb polimereket kezdtek el vizsgálni, többek között a polifenilént (PP), a polipirrolt (PPy), a politiofént (PTh), illetve a polianilint (PANI).

Manapság sok monomerből és azok kombinációjából is készíthető vezető polimer, többségében ezek alapjául szubsztituált szénhidrogének és heterociklusos vegyületek szolgálnak, továbbá egyre gyakrabban állnak a vizsgálatok középpontjában a kompozitok, a kopolimerek és a nanostruktúrák.

A vezető polimerek, melyek az elektrokémiai kutatások során általában valamilyen fémes hordozóra leválasztott film alakjában vizsgálhatók, széleskörű gyakorlati alkalmazásra lelnek a tranzisztor- és félvezetőgyártásban. Akkumulátorokban szilárd elektrolitként használják őket, mivel a hagyományos akkumulátorokhoz képest az ilyen áramforrásoknak nagyobb az egységnyi tömegre vonatkoztatott energiája. Érdekes megemlítenünk a vezető polimerek további figyelemreméltó tulajdonságait és felhasználási területeit is; például azt, hogy olyan szuperkapacitásokként használhatók, amelyek nagymennyiségű töltés gyors leadására és felvételére képesek. Ezt az előnyös tulajdonságot használják ki például a gépkocsik indításakor is, ahol hirtelen nagy áram felvételére van szükség. Emellett alkalmazzák őket bioszenzorokban [7]: ekkor a vezető polimerrétegekbe a polimerizáció során aktív redox centrummal rendelkező enzimeket építenek be.

Ezen polimerek nem csupán vezetik az elektromos áramot, hanem kis potenciál-változás hatására vezető állapotból könnyen szigetelő állapotba kerülhetnek (1. ábra).



1. ábra. A vezető polimerek fajlagos vezetéseinek szemléltetése.

3.2 A vezető polimerek csoportosítása

A vezető polimerek kifejezés tulajdonképpen egy gyűjtőnév, hiszen több alcsoportot ismerünk. Egyik lehetséges csoportosítási módja a vezető polimereknek:

- Ionos vezető polimerek

Az ionosan vezető polimerek semleges polimervázzal rendelkeznek, ebben az esetben a polimerláncon belül elmozduló ionok vezetik az áramot.

- Redoxi polimerek

Ezen polimerek vázán belül redoxi centrumok találhatóak, melyek között elektronugrással valósul meg az elektromos vezetés.

- Elektromosan vezető polimerek

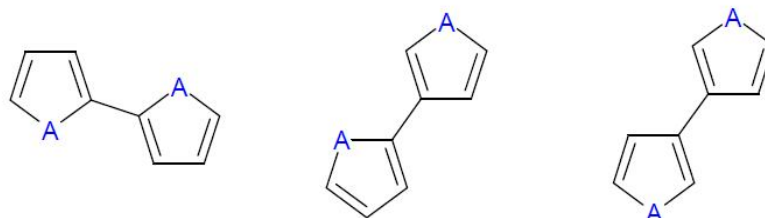
A harmadik nagy csoport az elektromosan vezető polimerek, amelyek saját szerkezetük miatt vezetik az elektromos áramot, az ilyen polimerek konjugált kettős kötéseket tartalmaznak. A dolgozat témája az utóbbi csoporttal kapcsolatos.

3.3 Általános elektropolimerizációs modellek

A polimerfilmeket tartalmazó elektródok elektrokémiai viselkedését döntő mértékben meghatározzák a leválasztott polimer tulajdonságai. Érdekes tehát közelebbről megvizsgálni a polimerizáció lehetséges módjait, annak érdekében, hogy teljesebb képet kaphassunk a polimer leválásának mikéntjéről, és a kialakuló új fázis várható tulajdonságairól.

3.3.1 Az elektropolimerizáció láncnövekedéses modellje

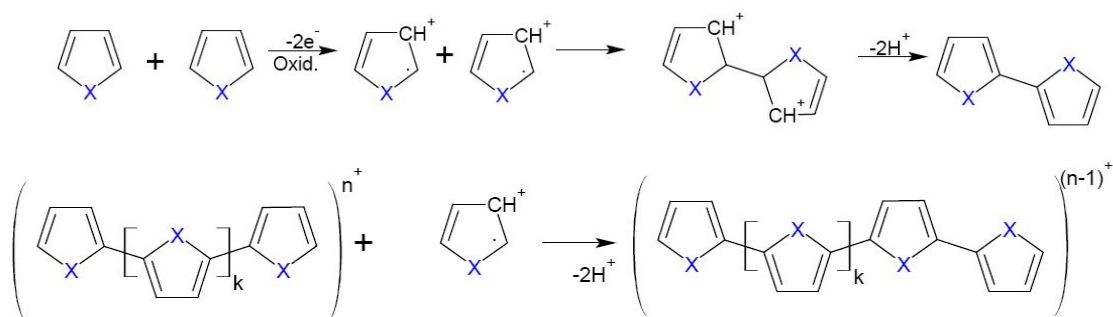
A. F. Diaz [8] az elsők között javasolt modellt az elektropolimerizáció mechanizmusára: ez a modell a folyamatos láncnövekedésen alapult. Diaz elképzelése szerint az elektropolimerizáció folyamata a gyökös és ionos polimerizációhoz hasonló. A monomer egységeket tartalmazó oldatban oxidáció hatására gyökkationok keletkeznek, amelyek a polimerizáció során egymással összekapcsolódnak. A gyökkationok α,α , α,β , és β,β helyzetben tudnak összekapcsolódni (2. ábra), a láncnövekedéses modellben, csak az α,α összekapcsolódás a megengedett.



2. ábra. A dimerek összekapcsolódási lehetőségei: α,α , α,β , és β,β összekapcsolódás.

Diaz elképzelése szerint az első lépésében a gyökkationok σ -dimerré kapcsolódnak össze (α,α összekapcsolódás). Egy ilyen σ -dimer proton eliminálásával semleges molekulává alakul át. Ennek köszönhetően a dimerben a konjugáció kiterjedtebb lesz, így a dimer könnyebben lesz oxidálható, mint a monomer: igen nagy sebességgel kationná oxidálódik. Ezt követően a dimer egy újabb gyökkationnal összekapcsolódva trimerré alakul át. Ez a trimer ugyanúgy, mint az előbbi dimer, proton eliminálásával leadja töltését, és a folyamat mindig egy tagszámmal növekvő lánc kialakulása közben halad tovább. A polimerizáció könnyebb átláthatóságát a 3. ábra segíti. A modellt azért nevezik láncnövekedéses modellnek, mert a polimerlánc folyamatos, gyakorlatilag soha meg nem szűnő növekedését feltételezi.

Diaz koncepciója, bár széles körben elfogadott elképzelés [9], bizonyos viselkedésekre nem ad magyarázatot. Azt a meglepő tényt például, hogy a nagy reaktivással rendelkező 3-metoxitiofén elektropolimerizációja acetonitriles közegben tetrameres állapotban megáll, a modell nem tudja megmagyarázni.



3. ábra. A láncnövekedéses modell főbb elektropolimerizációs lépései [10].

3.3.2 Az elektropolimerizáció mechanizmusának oligomer megközelítése

A Diaztól származó elképzeléssel szemben az ún. oligomer megközelítés [11], amely a pirrol és a tiofén oligomerek nyomonkövetésén alapul, leírhatóvá teszi a konjugált oligomerek tulajdonságait a lánc hosszúság függvényében. Míg a láncnövekedéses modell kis monomerekből kiindulva építi fel a polimert, addig e megközelítés szerint a polimerizáció mikéntjét a kialakuló oligomer láncon belüli szerkezete és stabilitása fogja meghatározni.

Ahhoz, hogy a fent említett, 3-metoxitiofénen megfigyelt jelenségre magyarázatot tudjunk adni, három fontos tényezőt kell megvizsgálnunk: a monomer és a kialakuló oligomer reaktivitását, illetve a proton eliminálásának sebességét.

A gyökkationok között létrejövő dimerizáció sebességi együtthatója olyan nagy, hogy a reakció még kis koncentrációk esetén is gyors. Az oligomerek reaktivitása azonban a lánc növekedtével egyre csökken, ezáltal gátoltabbá válik a töltött oligomerek és az újabb monomer gyökkation összekapcsolódása is. E gátoltság megjelenése a mechanizmusban azt eredményezi, hogy a modell képes lehet azt is megmagyarázni, ha adott esetben egy lánc növekedése megáll. Sok korábbi modell, így Diazé sem kezelte a növekedést korlátozó tényezőket, ezzel gyakorlatilag megengedve végtelen hosszúságú láncok kialakulását.

A legújabb tanulmányok szerint azonban nem is az összekapcsolódás mértéke a legfontosabb befolyásoló tényező, hanem a σ -dimerből történő protonelimináció, amelynek fontosságát sokáig figyelmen kívül hagyták. Az eredeti elképzelés szerint a protonelimináció

mindig gyors reakció [11], amelynek hajtóereje a rendszer rearomatizációja. Ezzel szemben különböző kutatócsoportok kísérletei is rámutattak arra, hogy a dimer intermedierek összekapcsolódása után a protonelimináció sebessége akár olyan drasztikusan is lecsökkenhet, hogy a konjugált láncszegmensben a több mint négy tagból álló töltött σ -dimerek stabilissá válhatnak. A protonleadás csak akkor következik be, ha magas töltöttségi szintre oxidáljuk a σ -dimereket tartalmazó polimerszegmenseket, ami egyben növeli a rendszer reaktivitását.

A láncnövekedéses modell valamint az oligomer megközelítés a monomerek anódos oxidációból indul ki, azonban vannak olyan speciális polimerek, amelyek katódos polimerizációval állíthatók elő. Többek között ide sorolják a fenil-vinil illetve a xilil alapú polimereket.

3.4 A vezetés elméleti modelljei

Polimerek esetében a vezetés leírásának egyik nehézsége, hogy a monorétegnél vastagabb filmek is könnyen oxidálhatók vagy redukálhatók. Monoréteg esetén elképzelhető lenne, hogy a polimer tartalmazzon olyan redoxi átalakulásra képes csoportot, amely a fémfelülettel megfelelő gyakorisággal elektront cserélni képes; ám ez nem valószínű, sőt, térhálós polimerek esetén szinte lehetetlen. Ehhez ugyanis feltételeznünk kéne, hogy – ha ez a bizonyos redoxi csoport a lánc végén van –, akkor a láncvég mozgékonyága elég nagy a fémmel való gyakori érintkezéshez. Mivel azonban a térhálós polimerek térben korlátozottan tudnak csak mozogni, ezt az elképzelést kizárhatjuk [13]. Így más magyarázatot kell adnunk a vezetés lehetséges módjairól. Elsősorban célszerűnek tűnik feltennünk a kérdést, hogy inter-, vagy intramolekulárisan történik-e a töltéstranszport?

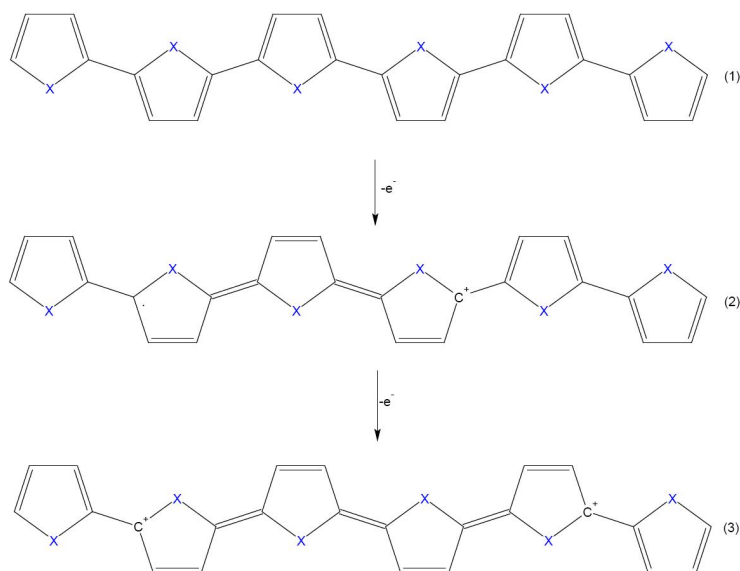
3.4.1 A polimerek vezetésének polaron-bipolaron modellje

Polimerek keletkezésekor az őket felépítő monomerek közös elektronszerkezetre tesznek szert. Az így kialakuló legmagasabb betöltött energiasávot vegyértéksávnak, a legalacsonyabb betöltött energiasávot vezetési sávnak nevezzük. E két sáv közötti energiakülönbség határozza meg az adott polimer elektromos tulajdonságait. Szerves, konjugált elektronrendszerrel rendelkező polimerek esetén a két sáv különbsége 1,5 eV-nál nagyobb, e szám ismeretében levonható lenne az a következtetés, hogy ezen anyagok elektromos szigetelők. Ez a feltevés csak részben igaz, mivel, mint ismeretes, ezek a

polimerek elektromos vezetők. E látszólagos ellentmondás könnyen feloldható: a polimerek szigetelő állapotból könnyen vezető állapotban kerülhetnek. Ezek a vegyületek a szervesetlen félvezető anyagokkal ellentétben nem rendelkeznek párosítatlan elektronnal, így az elektromos vezetésük mechanizmusára más magyarázatot kell adnunk.

Elektronspin-rezonancia (ESR) vizsgálatok segítségével a poliacetilén, poliparafenilén és polipirrol láncain belül párosítatlan spin jelenlétét mutatták ki [15]. Ennek oka, hogy a polimerszegmensen belül egyszeresen töltött gyökkationok keletkeznek, amelyek spinnel nem rendelkező [16], kétszeresen töltött kationokká alakulnak át magasabb töltöttségű állapotokban [15].

A folyamat magyarázata abban rejlik, hogy ha a polimerek egyik vegyértéksávjáról eltávolítunk egy elektront, annak helyén lyuk keletkezik, és ez a lyuk egyszerre több monomerhez fog tartozni. Így alakul ki a fent említett gyökkation, más néven polaron (4. ábra) a szegmensen belül, amely ugyan egy magasabb energiaszintet képvisel a vegyértéksávhoz képest, azonban ez az energia nem elégséges a vezetési sáv eléréséhez: csak a tiltott sávba kerüléshez elegendő. Egy újabb elektron eltávolítása esetén két lehetséges út van: még egy polaron keletkezése a szegmensen belül, illetve a gyökkation párosítatlan elektronja elvonásával dikation – vagyis bipolaron – keletkezése.



4. ábra. A polaron-bipolaron modell szemléltetése [10].

A bipolaron állapot energetikailag sokkal stabilabb, mint a polaron állapot, mivel a második elektron eltávolításával csökken az ionizációs energia.

Vezetés során polaron vagy bipolaron vándorol a szerkezeten belül, ezzel átrendezve a kötéseket, a láncok között pedig elektronugrásokkal valósul meg a vezetés. E modell szerint az elektrontranszfer lényegében intramolekulárisan zajlik; és mint minden modellben, itt is egyszerűsítő feltételezésekkel élnek. Ebben az esetben ideális szerkezetet tételeznek fel (végtelen lánc hossz, lineáris polimer, optimális konjugáció, stb).

3.4.2 A polimerek vezetésének VRH modellje

A fizikusok elképzelése szerint a vezető polimerek a félvezető anyagokhoz hasonló viselkedést mutatnak. Ezt az elképzelést a VRH (*variable range hopping*) modell írja le [10].

Ha lokalizált töltésekkel rendelkezik a rendszer, akkor a vezetés elektronugrásokkal következik be [13]. Mivel a polimerek kívülről semlegesek, a rajtuk lévő töltéseket kompenzálni kell. Ezért ellenionok vannak a polimer láncok körül, így ionvezetés is történik.

Ezen felül egyéb effektusok is felléphetnek, többek között ide sorolják a protonálódást, a hidrolizálást illetve a duzzadást [16].

3.4.3 A monomer szerkezetének hatása a polimer elektromos vezetésére

A polimer viselkedésének megváltozását többek között a monomer módosításával lehet elérni, ennek egyik lehetséges útja a monomer szubsztituálása. Annak függvényében, hogy a monomert milyen szubsztituenssel és milyen pozícióban módosítják, az eredeti polimer elektromos vezetése csökkenhet vagy nőhet. A tiofén, mint monomert 4 lehetséges pozícióban lehet szubsztituálni: 2, 3, 4 és 5 helyzetben. Célszerű összehasonlítani tiofén és a különböző szubsztituált származékainak fajlagos vezetését, hiszen vezető polimerek esetében a polimer vezetésbeli tulajdonságait a monomer határozza meg. *Tanaka* és munkatársai a politiofén, a poli(3-metiltiofén) és a poli-(3-etiltiofén) fajlagos vezetésére 190, 510 valamint $270 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ kaptak. Vizsgálataik során az alábbi megállapításra jutottak: abban az esetben nő meg a polimer fajlagos vezetése, ha a monomert olyan helyzetben szubsztituálják, hogy a szubsztituens szterikus gátat képezve megakadályozza az α,β és β,β kapcsolódási helyzetet.

3.5 A vezető polimerek előállításának lehetőségei, különös tekintettel az elektrokémiai előállítási módszerekre

A polimerfilm elektródok a módosított elektródok közé tartoznak. Az elnevezés, *módosított elektród*, arra utal, hogy egy vezető felületre kémiai kölcsönhatással, vagy fizikai adszorpcióval réteget (esetünkben polimert) viszünk fel, és az így kialakított réteg nagyban módosítja a vezető felület tulajdonságait [13]. A polimerfilm-leválasztás lehetséges módjai közé tartozik az általunk tárgyalt három – elektrokémiai – eljárásen kívül a *Langmuir-Blodgett*-féle [27], és az ún. felcseppentéses-beszáritásos módszer. A kiválasztott módszertől függően monomer- vagy polimeroldatból indulhatunk ki.

A potenciodynamikus, a potenciosztatikus és a galvanosztatikussal leválasztás a vezető polimerek előállításának három legfontosabb, elektrokémiai módszere – az előállított polimer minőségét azonban nemcsak az határozza meg, milyen eljárással készült. A film tulajdonságaira hatással vannak az olyan körülmények is, mint például az elektrolit és a munkaelektrod anyagi minősége, a kiindulási monomeroldat koncentrációja, az elektrolitoldat pH-ja, a mérés hőmérséklete. Ezen kívül a felületi érdesség hatása is számottevő lehet. Tehát, ahogy az előbbi felsorolás is mutatja, a polimerfilmek leválasztását sokféle körülmény befolyásolja. Érdekes azt is megfontolni, hogy az egyes eljárások, illetve a kísérleti körülmények milyen hatással lehetnek a kialakuló polimer morfológiájára, hiszen a célunk leggyakrabban egy homogén, egyenletes rétegvastagságú film leválasztása.

A polimerfilmek elektrokémiai előállításának feltétele, hogy az elektród aktív helyei és a monomerek vagy az oligomerek redoxicsoportjai között kölcsönhatás alakuljon ki. A polimerfilmek esetén azonban nem lép fel kemisorpció, csak másodrendű kölcsönhatás. A polimerfilm és a fémfelület közötti kölcsönhatás tartósságának feltétele, hogy a polimer sok helyen tudjon kapcsolódni a szubsztráthoz, és a kapcsolódásból nyert kis energiajárulékok összeadódnak [13].

3.5.1 A ciklikus voltammetria, mint a vezető polimerek leválasztásának eszköze

A vezető polimerek előállításának legismertebb potenciodynamikus módszere a ciklikus voltammetria, amely igen elterjedt elektrokémiai eljárás. Népszerűsége annak köszönhető, hogy sok információval szolgál a rendszer kinetikai és termodinamikai tulajdonságait illetően, emellett a töltéstranszport vizsgálatára is alkalmas. Az eljárás során a

három elektródot tartalmazó cellában (munkaelektród, referencia elektród, segédelektród) a munkaelektród potenciálját az időben egy háromszögjel szerint szabályozzuk, miközben mérjük az ehhez szükséges, munkaelektródon átfolyó áramot. A vezérlő háromszögjel frekvenciáját és amplitudóját (a polarizáció sebességét és a jel által bejárt potenciáltartományt) mi határozzuk meg.

A polimerfilmek készítésekor adott koncentrációjú monomeroldatból kiindulva potenciálciklusokat alkalmazunk, és ezáltal a hordozó felszínén polimerfilm választódik le.

3.5.2 *A vezető polimerek előállításának galvanosztatikus vagy potenciosztatikus módszerei*

A *galvanosztatikus* leválasztások során az áramerősséget tartjuk állandó értéken, és a potenciál időbeli változását mérjük. A fent említett ciklikus voltammetriához hasonlóan leggyakrabban ilyenkor is háromelektródos cellát használunk. A kialakuló potenciál függ a hőmérséklettől, ha a galvanosztatikus eljárás során csökkentjük a hőmérsékletet, a potenciál a negatívabb értékek felé tolódik el.

A *potenciosztatikus* leválasztás során a galvanosztatikus leválasztáshoz képest pont fordítva járunk el: a munkaelektród potenciálját állandó értéken tartjuk, míg mérjük a munkaelektródon átfolyó áramot. Több esetben tapasztalták, hogy míg a galvanosztatikusan és potenciosztatikusan leválasztott polimer szerkezetében inhomogenitások mutatkoznak, és az nem megfelelően tapad a felülethez, addig potenciodinamikus eljárás eredményeképpen egy jól tapadó, sima, makroszkópiusan homogén filmet kapunk

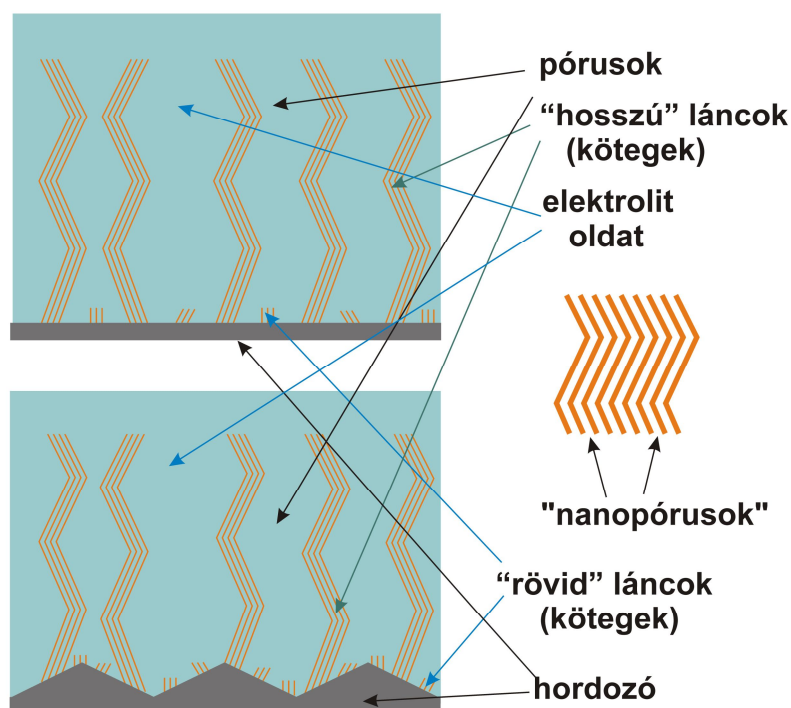
3.5.3 *Az ún. „brush-modell”*

Az elektropolimerizációs sémák és a vezetés elméleti modelljeinek tárgyalása során a polimert ideálisnak tekintettük, – többek közt végtelen hosszú láncot feltételezve –, azonban egy fémfelületen adszorbeált polimer ennél sokkal összetettebb szerkezettel rendelkezik.

A fémfelület felületi borítottsága alapján két esetet különböztethetünk meg. Abban az esetben, ha a polimer teljesen beborítja a felületet [19] a polimer/fém rendszer tulajdonságaiért a polimerréteg lesz felelős. Ezzel szemben, abban az esetben, ha ún. pórusos

szerkezet alakul ki, vagyis ha polimer nem teljesen borítja be a felületet, már nem csak a polimer, hanem a polimer és fémfelület együttes hatását kell figyelembe venni.

Ezen elektródok szerkezeti leírására alkalmas az ún. „brush-modell” [20], (5. ábra). E modell szerint a polimerláncok rövidebb illetve hosszabb kötegekbe rendeződnek és csak néhány ponton csatlakoznak a fémhez, kis szigeteket alkotva. A kötegek között makropórusok alakulnak ki, míg a kötegeken belül nano- és mikropórusok jelennek meg. A hosszú és a rövid láncok eloszlását a felület érdessége is befolyásolja. Ezeken a pórusokon keresztül az oldat elektrokémiai aktív komponensei képesek eljutni a szabad fémfelülethez, mellyel reakcióba is léphetnek. Vagyis nemcsak a polimer, hanem a polimer és a szabad fémfelület együttesen határozza meg a rendszer viselkedését.



5. ábra. A „brush modell” szemléltetése.

3.6 A kísérleti munka során használt mérési módszerek elméleti alapjai

A továbbiakban az elektrokémiai módszerek elméleti hátterével fogunk foglalkozni, a nem elektrokémiai mérések elméleti alapjai a *függelékben* találhatóak.

3.6.1 A bending beam mérések alapjai

A *bending beam* [21] (*bending cantilever, wafer curvature stb.*) módszer azon eljárások közé tartozik, amelyek segítségével közvetett módon meghatározhatjuk a határfelületi feszültség változását. A módszer lényege röviden így foglalható össze: egy elektromosan szigetelő hordozó (például kvarclap, vagy üveglap) egyik oldalára egy vékony fémréteget viszünk fel (dolgozatomban ezentúl „bending beam” lemezként fogok hivatkozni rá). Ha a mintát egy elektrolitoldatba merítjük elektród jön létre, melynek potenciálját változtatjuk. A csak az egyik felületen lejátszódó folyamatok hatására a hordozó deformálódik, megváltozik a minta görbületi sugara. A határfelületi feszültség és a görbületi sugár közötti kapcsolatot megadó összefüggés (pl a Stoney-egyenlet) segítségével kiszámíthatjuk a felületi feszültség megváltozását.

Olyan elektrokémiai rendszerekben, ahol $t_s \gg t_f$, azaz a hordozó vastagsága (t_s) sokkal nagyobb a vizsgálandó rétegénél (t_f), a határfelületi feszültség összefüggés az alábbi alakban írható fel:

$$\Delta\gamma_s = k_i \Delta(1/R)$$

Ahol $\Delta\gamma_s$ a határfelületi feszültség, R a lemez görbületi sugara, k_i a mintára jellemző érték. A Stoney-egyenlet érvényessége esetén:

$$k_i = \frac{E_s t_s^2}{6 t_f (1 - \nu_s)}$$

Ahol E_s ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) a szilárd anyag Young-modulusa, ν_s a Poisson-tényezője, t_s (m) a hordozó vastagsága. A határfelületi feszültség $\Delta\gamma_s$ megváltozására a hordozó R görbületi sugarának reciprokának a megváltozásából következtethetünk. k_i pontos értékének ismeretére gyakran nincs is szükség, hiszen a felületi feszültség megváltozásának iránya és relatív mértéke a görbületi sugár megváltozásának ismeretében megadható. Amennyiben a hordozóra t_f vastagságú filmet választunk le az ebben ébredő mechanikai feszültség a $\Delta\gamma_s/t_f$ összefüggéssel számítható ki.

A módszer legelőnyösebb tulajdonsága, hogy a lejátszódó folyamatokat „in situ” tudjuk követni. A mérés során a lemez görbületi sugarának reciprokának megváltozása gyakran igen csekély mértékű (körülbelül $0,001 \text{ m}^{-1}$), ilyen kis effektusok vizsgálata során a mechanikai és elektrokémiai természetű zavaró effektusok kiszűrése nem könnyű feladat. Ráadásul a vizsgált rendszer termosztálásáról is gondoskodni kell. Egy elektrokémiai bending beam mérőrendszer főbb egységei közé tartozik a termosztálható *cella* a használt elektródokkal, továbbá a *fényforrás* (lézer) és a *pozícióérzékeny detektor* (PSD), melyek segítségével a minta görbületi sugarát határozzuk meg.

3.6.2 Az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg

Az *elektrokémiai kvarckristály nanomérleg* (electochemical quartz crystal nanobalance EQCN) segítségével a felületi tömegváltozásokat tudjuk nyomon követni [22]. A mérőrendszer legfontosabb eleme egy ún. AT vágású kvarclap, mely piezoelektromos tulajdonsággal rendelkezik: ha a kristály két oldalán eltérő elektromos potenciált létesítünk, úgy az deformálódik. Abban az esetben, ha nem konstans potenciált, hanem időben változó potenciált létesítünk, a kvarckristály rezgésbe jön. A kristály rezgésének iránya kritikus, ugyanis folyadékfázisban alkalmazzák a műszert, amely csillapíthatja a rezgést. A kristály mindkét oldalát vékony fémbevonattal látják el, a kristály transzverzális hullámai a bevonat felé terjednek. Megfelelő kísérleti körülmények között állóhullámok alakulnak ki. A kvarclapka alaprezgését a lap vastagsága befolyásolja:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2L_k}$$

f_0 a kristály sajátfrekvenciája, v_{tr} a transzverzális hangsebesség a kvarcban, L_k a kristály vastagsága.

Ha a felületre valamilyen jól tapadó réteg válik le, a felületi tömeg megváltozása a kristály rezgési frekvenciájának megváltozását vonja maga után. A *Sauerbrey-féle* egyenlet [22] a felületi tömegváltozás és a frekvencia megváltozásának kapcsolatát írja le:

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

Δf a frekvenciaváltozás (Hz), f_0 a kristály sajátfrekvenciája (Hz), μ_k nyírási-rugalmassági modulusz $2,947 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$, ρ_k a kristály sűrűsége $2,648 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$, Δm (g) a tömegváltozás, A (cm^2) a felület, C_f ($\text{Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) az ún. integrális érzékenység.

Mivel egy frekvenciaszámlálóval a kristály rezgésének frekvenciáját mérjük, ezért a felületi tömegváltozásokat e függvény szerint meg tudjuk határozni. Mint látható, az egyenlet tartalmazza a kristály sajátfrekvenciáját, amely a kifejezés számlálójában található. Vagyis, annál nagyobb pontossággal tudunk mérni, minél nagyobb ez az érték. Praktikus okokból olyan kristálylapkát szoktunk alkalmazni, amelynek a sajátfrekvenciája 5 és 10 MHz közé esik. A fent leírtak alapján az is világosan látszik, hogy ez a módszer nem egy adott speciesz, hanem a felületen lévő összes anyag felületi tömegváltozásáról szolgál információval.

3.6.3 Ciklikus voltammetria

Érdeemes lehet megvizsgálnunk a ciklikus voltammogramokon látható áramcsúcsok alakját is, ezek ugyanis hasznos, a leválasztás kinetikájával kapcsolatos információkkal szolgálhatnak.

Adszorpciók kinetika esetén (ideális, reverzibilis esetben) a ciklikus voltammogram teljesen szimmetrikus (6. ábra). Az egymással tengelyesen tükrös anódos és katódos csúcsáramok azonos nagyságúak, és egy adott potenciálhoz tartoznak. A csúcsáramot ebben az esetben az alábbi kifejezés szolgáltatja:

$$I_{\text{csúcs}} = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma_0 \nu$$

ahol n az elektrokémiai reakcióban résztvevő elektronok száma, F ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a Faraday-állandó, R ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) az egyetemes gázállandó, T (K) a hőmérséklet, A (cm^2) a felület, Γ_0 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) a felületi borítottság (ebben az esetben a teljes felületen a redukált és oxidált alak is abszorbeálódik), valamint ν ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) a polarizációsebesség.

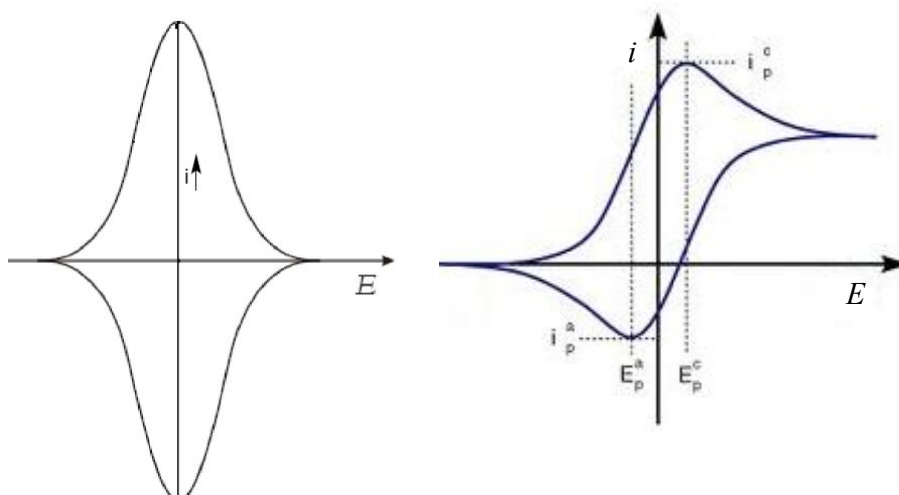
A fenti összefüggésből kitűnik, hogy ha egy ciklikus voltammogram alakja az ideális adszorpciók kontrollnak megfelelő (ún. *surface wave* voltammogram), akkor az áramcsúcs nagysága a polarizációsebességgel egyenesen arányos.

Ciklikus voltammetriás leválasztások során a diffúzió hatása is számottevő mértékű lehet. Tiszta *diffúziós kinetika* esetén a csúcsáram nagyságát a *Randles–Sevcik* egyenlet adja meg:

$$I_{\text{csúcs}} = 2,87 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot \nu^{1/2},$$

ahol A (cm^2) az elektród felülete, D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a diffúziós együttható, c ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske koncentrációja, n az elektrokémiai reakcióban részt vevő elektronok száma és ν ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) a polarizációsebesség.

Látható, hogy ebben az esetben az áramerősség a polarizációsebesség négyzetgyökével arányos.



6. ábra. Bal oldalon egy „felületi voltammogram”, jobb oldalon egy diffúziós kinetika szerinti ciklikus voltammogram sematikus görbéje látható.

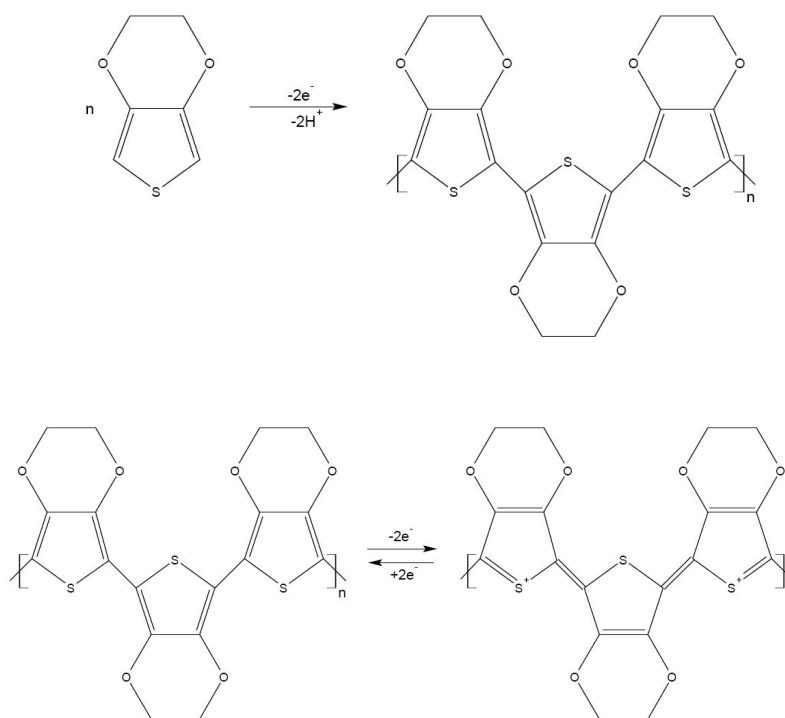
3.6.4 Elektrokémiai impedancia spektroszkópai vizsgálatok

A korábban tárgyalt módszerek során (ciklikus voltammetria, bending beam módszer) kvázi egyenfeszültségű perturbáló jelet alkalmaztunk, és a rendszer válaszjelét mértük. Az *elektrokémiai impedancia spektroszkópai (EIS) mérések* során, a fenti módszerekkel szemben, a munka és a referenciaelektród közé egy kis amplitudójú, (általában néhány mV nagyságú), az egyenáramú feszültségszintre szuperponált periodikus feszültségjelet

kapcsolunk, és az ugyancsak periodikus áram válaszjelet mérjük. A rendszer impedanciáját a gerjesztő és a válaszjel összehasonlítása alapján számítjuk ki.

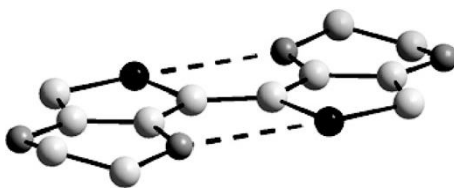
3.7 A poli(3,4-etiléndioxitiofén)

A poli(3,4-etiléndioxitiofén) (PEDOT) a vezető polimerek között kiemelkedő helyet foglal el. A polimer szerencsés kombinációja a magas elektromos vezetésnek, a mechanikai stabilitásnak, mindemellett alacsony oxidációs potenciállal rendelkezik. Ennek magyarázata a monomer szerkezetében rejlik: az EDOT egy olyan tiofénszármazék, amely 3,4 pozícióban egy etiléndioxi hidat tartalmaz, amely két oxigén atommal rendelkezik (7. ábra). E csoport elektron donor hatása a polimer szerkezetét jelentősen befolyásolja.



7. ábra. Fent az EDOT polimerizációja, lent a PEDOT oxidációja látható [23].

A polimerláncon belül egy EDOT molekula oxigén atomja és a szomszédos EDOT molekula kén atomja intramolekuláris kölcsönhatást alakít ki [24]. Kvantumkémiai számítások segítségével *J. Poater* és munkatársai bebizonyították [25], hogy ennek az intramolekuláris kölcsönhatásnak köszönhetően a szegmensek a C-C kötés mentén nem fordulnak el, egymáshoz képest 180° -ban helyezkednek el, emiatt a polimer szálai lineárisak (8. ábra).



8. ábra. Intramolekuláris kén-oxigén kölcsönhatás a PEDOT két szegmense között[24].

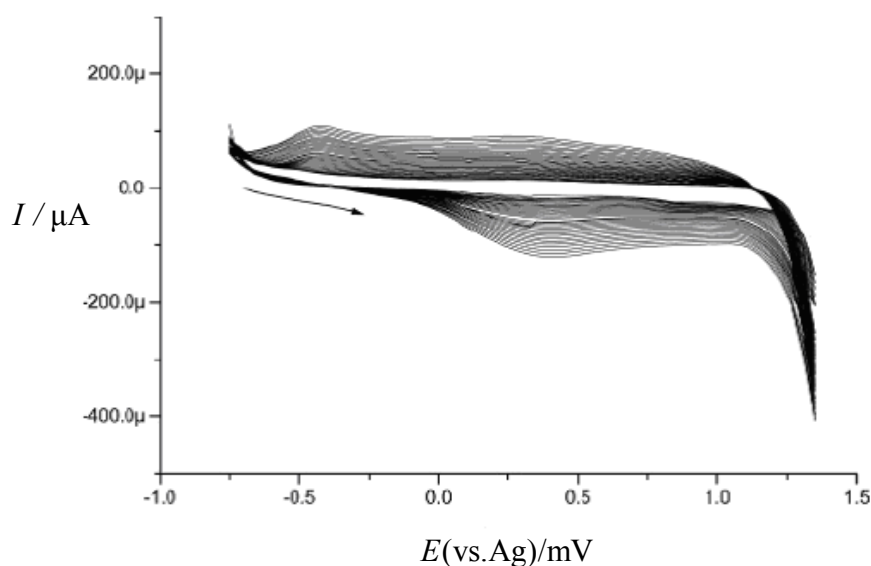
A PEDOT laboratóriumi vizsgálatokhoz elektrokémiai oxidációval, monomer-egységekből kiindulva állítható elő (7. ábra). A polimer redukált állapotban opálkék, oxidált állapotban égszínkék színű; a film csak ez utóbbi formában áramvezető .

3.7.1 A PEDOT morfológiáját befolyásoló tényezők

3.7.1.1 A leválasztáshoz használt közeg és az alkalmazott elektrolit hatása a PEDOT elektrokémiai leválasztására

Mivel a PEDOT monomere, az EDOT szerves oldószerekben sokkal jobban oldódik, mint vizes oldatokban, a leválasztást általában célszerű szerves közegből végezni. Míg például vizes-perklorátos közegben a telített oldat 3 mmol/dm^3 -es, addig acetonitriles közegben akár egy nagyságrenddel nagyobb koncentráció is elérhető. A közeg gyakran tartalmaz a vezetést megkönnyítő adalékként tetrabutilammónium-perklorátot (TBAP) is.

A [27] közleményben vizsgált film leválasztása potenciodynamikusan 30 potenciálciklus alkalmazásával, ($-0,75$ és $1,35 \text{ V}$ között) történt. A munkaelektrodfém arany, a referenciaelektrod az oldatba merülő ezüstsál volt. Az oxidáció $1,1 \text{ V}$ -nál kezdődött meg, és a széles áramcsúcs növekedése a folyamatos polimerizációt mutatta (9. ábra).

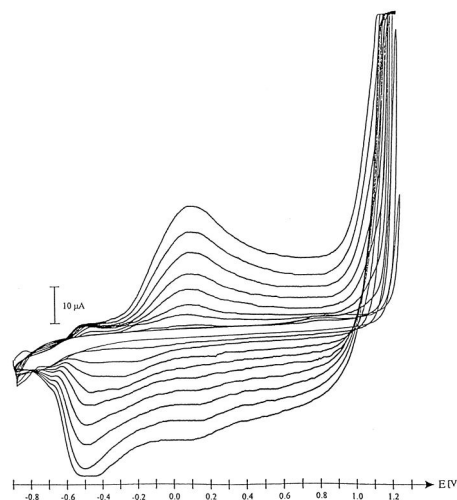


9. ábra. A PEDOT potenciodynamikus leválasztása közben felvett ciklikus voltammogramok, -0,75 V és 1,35 V között, az elektrolit oldat $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP koncentrációjú acetonitrilt, és $0,03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú EDOT monomert tartalmazott, $v = 100 \text{ mV/s}$. [27].

A PEDOT-ot acetonitriles mosást követően (az esetleges monomerek és oligomerek jelenléte miatt) $-0,8 \text{ V}$ -on 300 másodpercig $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es tetrabutilammónium-perklorátos acetonitrilben redukálták, valamint ugyanilyen közegben oxidálták $1,3 \text{ V}$ -on.

A redukált és oxidált állapotú filmek szerkezetét UV-VIS spektroszkópiával vizsgálták. A redukált film abszorpciós spektrumában 580 nm -nél egy nagy intenzitású csúcs található, ami a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetnek köszönhető; ez az oxidált film esetén a nagyobb hullámhosszok felé tolódik el a keletkező gyökkationok miatt. A redukált film elektromosan semleges, mégis tartalmaz vezető „szigeteket”, ami a film inhomogenitására utal. Ha eltérő ciklusszámmal választották le a filmet, és aztán oxidálták, akkor eltérő rétegvastagságú filmet kaptak.

Vizsgálták a PEDOT tetrabutilammónium-hexafluorofoszfátos (TBAPF_6)/acetonitriles közegből történő potenciodynamikus leválasztását is [28]. A hordozó ebben az esetben platina volt, a referenciaelektrod Ag/AgCl . A TBAP/acetonitriles és a TBAPF_6 /acetonitriles közegben felvett két voltammogram (9. és 10. ábra) igen hasonló volt; az oxidáció az utóbbi esetben $1,1 \text{ V}$ -nál kezdődött meg. Itt is vizsgálták a filmet UV-VIS spektroszkópiával annak oxidált és redukált állapotában és a fenti esettel analóg összefüggést figyeltek meg. A redukált film 580 nm -en, az oxidált film 700 nm -en, tehát nagyobb hullámhosszon nyel el.



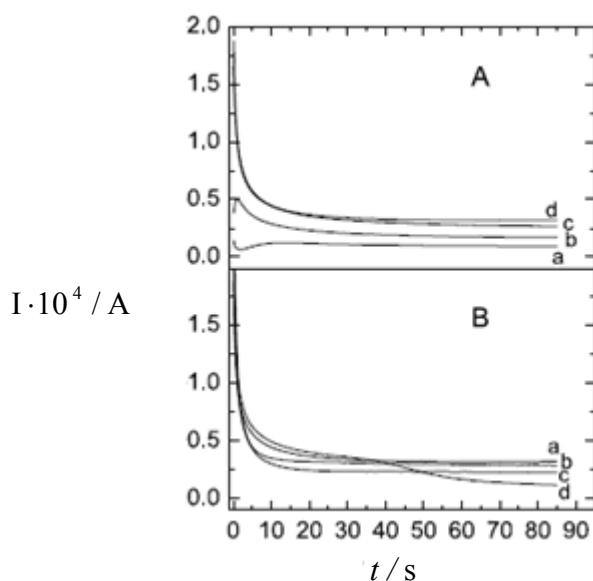
10. ábra. A PEDOT potenciodynamikus leválasztása közben felvett ciklikus voltammogramok, -0,9 V és 1,25 V között, az elektrolit oldat $25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAPF6 koncentrációjú acetonitrilt, és $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú EDOT monomert tartalmazott, $v = 100 \text{ mV/s}$. [28].

A PEDOT polimerizációja során az elektrolit anyagi minősége befolyásolja a kialakult polimer szerkezetét, ezáltal elektromos vezetését. Különböző szerves elektrolitokban és vizes oldatokban végzett leválasztásnál a vezetés csökkenő tendenciát mutat az alábbi anionok jelenlétében: $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^-$.

3.7.1.2 A PEDOT leválasztása során használt potenciáltartomány hatása a kialakuló film szerkezetére

A polimerizáció előrehaladását elektrokémiai kvarckristály nanomérleg (EQCN) segítségével [29] a felületi tömegváltozással arányos rezgési frekvencia megváltozásán keresztül lehet követni. Így az is vizsgálható, mikor kezdődik el, és mennyire haladt előre a polimer leválasztása. Fontos információ, hogy melyik az a legkisebb és melyik az a legnagyobb elektródpotenciál érték, amelynél polimerizáció még végbemegy, illetve, hogy melyik az a legnagyobb elektródpotenciál érték, amelynél még nem degradálódik, oxidálódik túl a kialakult polimerfilm.

A [30] közleményben a PEDOT leválasztása potenciosztatikusan történt háromelektrodos cellában. Munka- és segédelektrodként platinát, referenciaelektrodként telített kalomel-elektrodot (SCE) használtak. Azt vizsgálták, hogy a polimer szerkezetét hogy befolyásolja az előállításakor alkalmazott potenciál megválasztása. A 11. ábrán a potenciosztatikus polimerizáció előrehaladása során mért áramokat láthatjuk. A potenciált 0,8 V és 1,1 V közötti tartományban növelve egyre nagyobb áramokat mértek (11. A ábra). Ebben a tartományban a PEDOT túloxidálása elhanyagolható mértékű. 1,1 V fölött a polimer növekedésén kívül a polimer túloxidálása is szerepet kap, ez befolyásolja a kronoamperogram lefutását (11. B ábra d görbe).



11. ábra A PEDOT potenciosztatikus előállítása. **A** 0,8 és 1,1 V vs. SCE közötti potenciálokon: **a)** 0,88 V, **b)** 0,95 V, **c)** 1,1 V **d)** 1,1 V, **B** 1,1 V vs. SCE fölötti potenciálokon: **a)** 1,1 v, **b)** 1,5 V, **c)** 1,4 V, **d)** 1,2 V, 0.1 M. A leválasztó oldat LiClO_4 -ra nézve $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, EDOT monomerre nézve $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt [30].

A fenti körülmények között leválasztott filmet $0,1 \text{ mol/dm}^3$ LiClO_4 elektrolit oldatot tartalmazó háromelektrodes cellában vizsgálták ciklikus voltammetriával 0,5 V és 1,5 V között. A ciklikus voltammogramon egyetlen jellegzetes áramcsúcs jelent meg 1,4 V-nál, amely minden egyes ciklus során egyre laposabb lett, majd a harmadik ciklus után eltűnt. Elképzelésük szerint az előbbi jelenség magyarázatául szolgálhat az a megfigyelés, mely szerint a film elegendően pozitív potenciálokon elveszti elektroaktivitását.

Y. Li és *R. Qian* [31] hasonló viselkedést figyelt meg a polipirrol ciklikus voltammetriás vizsgálata során. Ezekben az esetekben a polimerfilm túloxidálása következik be, amely az eddigi szerkezet széteséséhez vezet. A túloxidált filmek szerkezetének vizsgálati eszközeként szolgálhat az ESR spektroszkópia, melynek segítségével a polimer szegmensein belüli, párosítatlan spinnel rendelkező polaron mutatható ki. Polaron a polimerfilm oxidált állapotában jön létre, ezért a túloxidált polimerfilmek viselkedése e spektroszkópia segítségével is tanulmányozható.

4. Kísérleti rész

4.1 „Polimerfilm elektródok” előállítása

A polimerfilmek leválasztását elektrokémiai úton, AUTOLAB PGSTAT 20 típusú potenciosztát segítségével, galvanosztatikus körülmények között végeztük (áramsűrűség: állandó $0,2 \text{ mA/cm}^2$, leválasztási idő: 900s vagy 1800s, EQCN mérésekhez használt filmek esetén 452 s alatt). Minden oldat készítéséhez Millipore gyártmányú ioncserélő készülékkel tisztított desztillált vízzel használtunk. A filmek leválasztása a szokásos felépítésű, háromelektrods cellában történt. Az elektrolit oldat Na_2SO_4 -ra (Fluka) nézve $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, EDOT monomerre (Aldrich) nézve $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ töménységű volt. A PEDOT|Au, a PEDOT|Pt elektródok előállításakor, valamint az EQCN mérésekhez készített polimerfilm elektródok előállításakor ugyanúgy jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a PEDOT|Au rendszer esetében arany, a PEDOT|Pt esetében platina „bending beam” lemezt, az EQCN mérésekhez arany EQCN kvarclapot használtunk munkaelektrodként. A segédelektroddhoz kör alakúra hajlított Pt huzalt használtunk, a referenciaelektrod telített kalomel-elektrod volt. Az összeállított cellát nagytisztaságú (Linde 5.0) argongáz segítségével legalább 30 percen keresztül oxigénmentesítettük, és a leválasztás során is biztosítottuk az argon atmoszférát. Az így elkészített filmet a következő vizsgálatig $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban áztattuk, hogy a polimer pórusaiban, illetve rétegei között maradt monomer, és különböző lánc hosszúságú oligomer részecskék el tudjanak távozni. A polimerfilm vastagságát a ciklikus voltammogramok alapján számoltuk, illetve közvetlen vastagságméréssel határoztuk meg.

4.2 Az elektrolitoldatok készítése

A mérésekhez használt kénsav (Merck) analitikai tisztaságú volt, az oldatok elkészítéséhez Millipore gyártmányú, ioncserélő készülékkel tisztított desztillált vizet használtunk. A mérések alatt az elektrolit oldatokat nagytisztaságú (Linde 5.0) argongáz segítségével oxigénmentesítettük. A használt elektrolit oldatok törésmutatóját 25°C -on Zeiss PR 2 refraktométerrel mértük (ugyanezen a hőmérsékleten végeztük a határfelületi feszültség méréseket is.)

4.3 A bending beam mérések

Mint már korábban tárgyaltuk, az elektrokémiai bending beam mérőrendszer fő részei az *elektrokémiai cella*, a *fényforrás* (lézer) és a *pozícióérzékeny detektor*, (PSD).

Az *elektrokémiai cella* klasszikus, háromelektrodos cella, amelyben a munkaelektród a 3.6.1. fejezetben tárgyalt hordozó és a vizsgálandó réteg együttese. A segédelektród kör alakúra hajlított arany huzal, a referenciaelektród telített kalomel-elektród volt. A cella dupla falú, termosztálható köpennyel ellátott, hogy a hőmérsékleti változásokból következő ún. „driftet” kiküszöböljük. Az általunk használt cellával szemben speciális igényeket támasztottunk, ezen igényeknek a mérés nagy érzékenysége szolgál magyarázatul.

A „bending beam” lemez kialakítása több szempontból is kényes feladat. Az általunk használt hordozó (üveg) vastagsága $149\text{ }\mu\text{m}$ (teljes hossza: 60,0 mm, szélessége: 5,0 mm, Young-modulusa: $E_s = 7,09 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$, Poisson-tényezője: $\nu_s = 0,230$, levegőre vonatkoztatott törésmutatója $n_g = 1,522$), így felettébb törékeny, óvatosan kell bánni vele. További nehézséget jelent a vizsgálandó anyag egyenletesen sima rétegvastagságának megoldása, hiszen a kialakított felületnek megfelelően simának kell lennie, hogy alkalmas legyen a használt lézer fényének visszaverésére. Ezeknek az igényeknek a PVD módszer – azaz a fémréteg gőzöléses felvitele – felelt meg a legjobban, elektrokémiai leválasztással ugyanis nem tudunk ilyen sima felületet létrehozni. Mivel az arany és a platina rosszul kötődik az üveghez, ezért először valamilyen köztes réteget – például Ti-t, – célszerű felvinni az üvegre, majd erre a rétegre párologtatni az aranyat (az általunk használt minták esetében az Au réteg vastagsága 150 nm, a Pt réteg vastagsága 100 nm volt). A lemez görbületének meghatározásához használt lézersugár a cellába egy optikai ablakon lép be, és a reflexió után ugyanott lép ki (ld. 12. ábra). Az általunk használt fényforrás egy He-Ne lézer (Melles Griot 05-LHP-151, 1mW, hullámhossza 632,8 nm). Fontos, hogy a belépő fénysugár az optikai ablakra merőleges legyen, hogy fénytörés itt ne következzen be, a kilépő fénysugár törését azonban korrekcióba kell venni. A belépő lézersugarat a munkaelektródra irányítjuk, amelyen – a lemez görbületének függvényében – visszaverődik, megváltoztatja irányát. Ennek meghatározásához félvezető alapú, kétdimenziós *pozícióérzékeny detektort* (PSD = position-sensitive detector, Hamamatsu S1300) használunk, amelyet a visszavert lézersugár útjába helyezünk. A detektor a ráeső fénypont helyét és intenzitását méri, ezért a mérés végzése közben minden egyéb fényforrást ki kell zárnunk. A PSD lehetővé teszi egy fénypont

pozíciójának folyamatos követését, alkalmazása ráadásul azzal az előnnyel is jár, hogy a mérés során a fénypont alakjának változása nem okoz problémát.

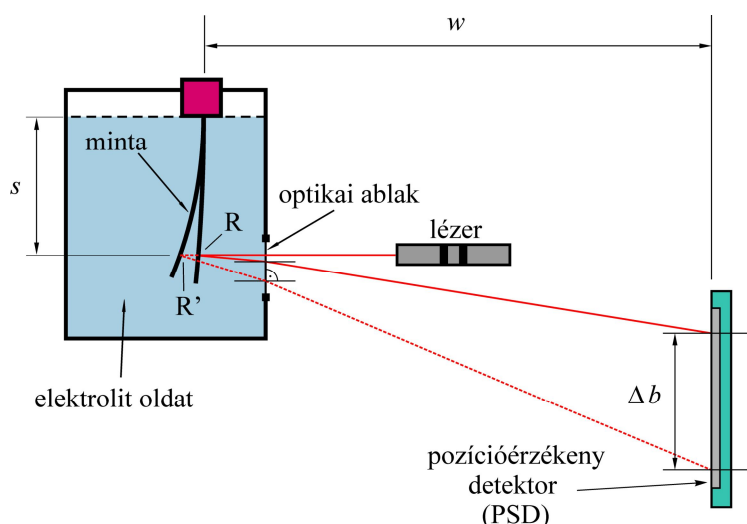
Mivel a Stoney egyenletben a görbületi sugár megváltozása, és nem abszolút értéke szerepel, ezért úgy járunk el, hogy a visszavert fénynyalábot – lehetőleg – a detektor közepére irányítjuk, és a pozíció ettől való eltérését mérjük. A fénypont elmozdulásának görbületi sugárváltozásra történő átszámítása elemi optikai megfontolásokon alapul, melynek levezetésétől jelen dolgozatban eltekintünk, csak végeredményét közöljük:

$$\Delta(1/R) \approx (\Delta\theta / 2n_{s,i}) \approx (\Delta b / 2n_{s,i} s w)$$

Ahol R az elektród görbületi sugara, Δb a fénypont elmozdulása, n_s a használt elektrolit oldat levegőre vonatkoztatott törésmutatója, s az elektród elektrolit oldatba merülő hossza, w az elektród és a detektor távolsága. Mivel a görbületi sugárváltozás a határfelületi feszültséggel arányos:

$$\Delta\gamma_s \approx (k_i \Delta b / 2n_{s,i} s w)$$

Számos publikációban [33], a levezetés során figyelmen kívül hagyták a levegő elektrolit határfelületen fellépő fénytörést ez $\Delta(1/R)$ értékében kb. 25-30 %-os hibát jelent [35].



12. ábra. A bending beam módszer kísérleti elrendezése.

A mérést a mechanikai rezgések rendkívüli módon zavarják. Ezek kiküszöbölése érdekében az egész berendezést márványlapra szereltük. A cellát, a lézer fényforrást és a detektort egy optikai padon rögzítettük, hiszen egymástól vett távolságukat állandó értéken kell tartunk. Ez az optikai pad speciális, rezgésmentes lábakon és rezgéscsillapító elemeken áll, melyek segítségével további rezgéscsillapítást tudunk elérni. A mérések során a cellában lévő oldatot oxigénmentesíteni kell, ezt általában nagytisztaságú argon átbuborékolatásával végeztük. A konvencionális mérőrendszerekkel ellentétben, mérés közben az elektrolitoldatba nem vezethetjük bele a gázt, mivel ezzel is mechanikai rezgést okoznánk, így az oldat feletti gázteret telítjük argonnal.

Az elektródpotenciál szabályozásához egy akkumulátorról üzemeltett potenciosztátot használtunk (Jaissle Modell 1001 T-NC), a jelgenerálást függvénygenerátorral (Hewlett-Packard 3314A) vagy National Instruments vezérlő és adatgyűjtő kártyákkal végeztük. A számítógép és a függvénygenerátor összekapcsolását interfész kártyával oldottuk meg (National Instruments PCI-GPIB), a mérési adatok gyűjtését sokcsatornás, adatgyűjtő kártya (National Instruments 6031E, 6034E) végezte. A PSD detektor a számítógéphez egy jelfeldolgozó áramkör segítségével kapcsolódik, amely a fényfolt helyével arányos feszültségjelet szolgáltat. E jeleket is az adatgyűjtő kártyák segítségével digitalizáltuk.

A LabView környezetben megírt program négy adatot gyűjt párhuzamosan: a potenciosztátról beolvassa a cellára adott potenciált valamint az átfolyó áramot. Az időt a számítógép belső órája alapján számítja. Negyedik adatként pedig közvetlenül az $1/R$ értéket adja meg. Ezek alapján jól látszik, hogy a ciklikus voltammogramok felvétele közben rögzítjük a deflexiós görbéket is.

4.4 Az EQCN mérések

Az EQCN mérésekhez 5 MHz sajátfrekvenciájú, AT vágású kvarckristályt használtunk (Stanford Research Systems, SRS, U.S.A.), melynek integrális érzékenysége, $C_f = 56,6 \text{ MHz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

AT vágású kristályt úgy készítenek, hogy a krisztallográfiai x tengelyhez képest $35^\circ 10'$ metszési szögben vágják el a kristálytömböt. AT vágású kristályt azért célszerű alkalmazni, mert sajátfrekvenciája 25°C körül gyakorlatilag független a hőmérséklettől. Mivel az arany nehezen kötődik a kvarchoz, ezért az EQCN munkaelektrod készítésekor úgy

járnak el, hogy a kvarckristályra először 15 nm vastagságú króm réteget visznek fel, majd ezt a réteget látják el arany bevonattal.

A kristályt a *Kynar* által készített műanyag tartóba rögzítettük, majd SRS QCM100 adatgyűjtő vezérlő egységhez csatlakoztattuk. Méréseink alatt kvarckristálynak csak az egyik oldala (geometriai felülete, $A = 1,31 \text{ cm}^2$) érintkezett az oldatfázissal, ennek az oldalának a piezoelektromos aktív felülete $0,32 \text{ cm}^2$.

A frekvenciaváltozást PHILIPS PM 6685 jelzésű műszerrel mértük. A mérés vezérlését és adatgyűjtését AUTOLAB PGSTAT 20 típusú potenciosztát segítségével végeztük. A frekvenciaszámlálót a potenciosztáthoz egy ADC bemeneten keresztül csatlakoztattuk.

4.5 Elektrokémiai impedancia spektroszkópai és ciklikus voltammetriás vizsgálatok

Méréseinket AUTOLAB PGSTAT 20 típusú potenciosztát segítségével hajtottuk végre. Mindkét eljárásnál három elektródos cellát használtunk, ahol a munkaelektrod a vizsgálandó polimerfilm elektród, a segédelektrodfém kör alakúra hajlított arany, a referenciaelektrod pedig telített kalomel-elektrod volt.

Az EIS mérések esetén a perturbáló jel frekvenciája 5-50 mHz és 10-40 kHz között változott logaritmikus eloszlásban, amplitudója 10 mV volt. Egy-egy spektrum felvétele során 60-80 diszkrét frekvencián mértünk.

4.6 Elválasztástechnikai vizsgálatok

A ciklikus voltammetriás vizsgálatok közben az elektrolitoldatból többször, egyenként $1,5 \text{ cm}^3$ mintát vettünk. A minták GC-MS és HPLC-MS vizsgálatát Dr. Eke Zsuzsanna és Nász Szilárd végezte.

- GC-MS vizsgálatok kromatográfiás körülményei

A minta előkészítés során a minta egyik, 0,4 ml-es részletét 0,4 ml hexánnal, másik 0,4 ml-es részletét ugyanennyi diklórmétánnal extrahálták. A méréseket Agilent 6890N gázkromatográfval végezték, amely egy Agilent 5973 tömegspektrometriás detektorhoz volt csatlakoztatva. Az extraktumok injektált mennyisége $1 \mu\text{m}$, az injektálás split módban történt,

50:1 split arányban, az injektor hőmérséklete 250°C volt. Vivőgázként héliumot (5.0) használtak, 1,2 ml/perc áramlási sebesség mellett. HP-5MS oszlopon (0,25 mm x 0,25 µm) történt az elválasztás. A használt hőmérsékletprogram: 60°C (1 perc) → 15°C/perc → 310°C (7 perc). Az adatgyűjtés SCAN módban történt. A transfer line, az ionforrás, valamint a kvadрупol detektor hőmérséklete 300°C, 230°C és 150°C volt.

- HPLC-MS vizsgálatok kromatográfiás körülményei

Az előkészített mintákat Agilent 1200-as folyadékkromatográfiás rendszer segítségével mérték, melyhez detektorként egy Agilent 6410 QQQ-MS tömegspektrométert használtak, ESI ionforrással. A minta injektált mennyisége 10 µl volt. Eluensként Milli-Q víz és acetonitril 50:50% -os elegyét használták, melynek áramlási sebessége 0,4 ml/perc volt. A vizsgálatok során SCAN üzemmódban pozitív ionizációt használtak. Az ionforrás paraméterei a következők voltak: szárítógáz hőmérséklete 300 °C, áramlási sebessége 10 l/perc, a porlasztás nyomása 45 psi. A kapilláris és a „nozzle” feszültség 4000 V volt.

4.7 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A polimerfilmek SEM vizsgálatát Dr. Varga Gábor végezte el. A SEM felvételek egy Quanta™ 3D FEG berendezés segítségével készültek.

4.8 ATR-FTIR vizsgálatok

A vizsgálatra küldött mintákat a leválasztás, valamint a túloxidálás után Milli-Q tisztaságú desztillált vízzel mostuk, és levegőn száradni hagytuk két napig. Az ATR-FTIR méréseket Dr. Takács Mihály végezte, Perkin Elmer 1605 FTIR spektrofotométer segítségével, mely egy horizontális ATR-rel volt összekapcsolva.

A méréseket 650 és 4400 cm⁻¹ hullámszám között, 2 cm⁻¹ felbontással végezték, referenciaként a ZnSe lap spektrumát választották. A mérhető fényintenzitás a ZnSe lap és a minta közötti mechanikai kontaktus erősségétől függ, ezért úgy jártak el, hogy a nyomás növelésével párhuzamosan figyelték a spektrum változását. Ha két különböző nyomáson felvett spektrum között nem tapasztaltak változást, a mérést nyomásfüggetlennek tekintették.

5. *A kapott eredmények és értelmezésük*

5.1 A bending beam és a ciklikus voltammetriás mérések eredményei

A bending beam módszer segítségével nemcsak fémrétegek, hanem vékony polimer-filmek mechanikai feszültségváltozásának vizsgálatára is lehetőségünk nyílik. Hiszen a redukciós valamint az oxidációs folyamatok jelentősen befolyásolhatják a vezető polimerek mechanikai tulajdonságait, ennél fogva a felületi energiaviszonyokat, melynek ismeretében a polimer szerkezeti változásaira tudunk következtetni.

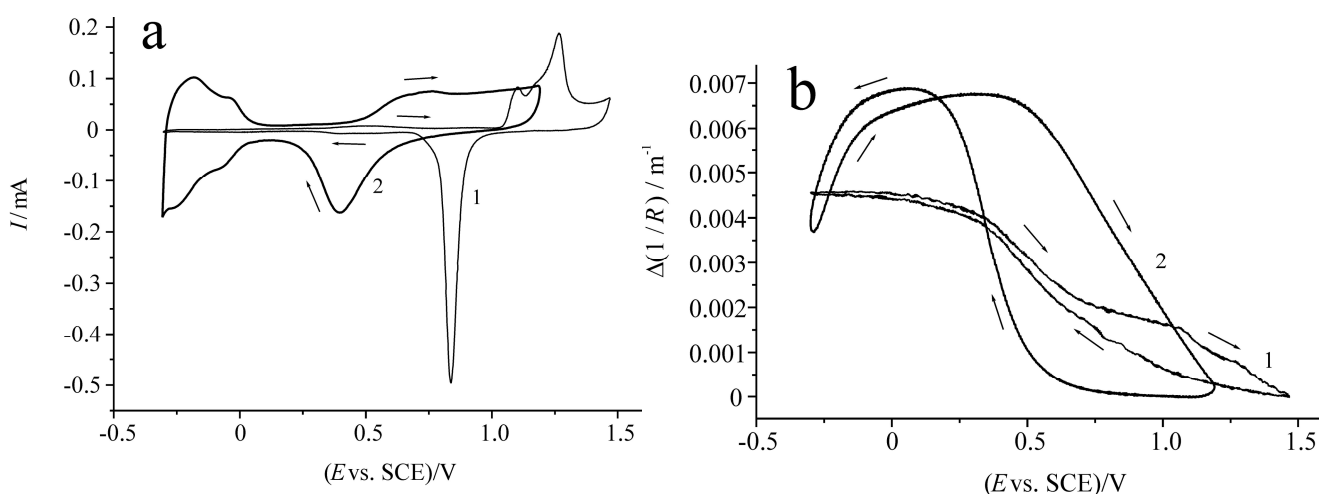
Fontos megjegyeznünk, hogy a mérési módszer elmélete a vizsgált filmet egyenletesen vastag réteggént kezeli, azonban korábban, e dolgozat keretein belül már tárgyaltuk, hogy a polimerek igen változatos, komplex szerkezettel rendelkeznek, tehát nem minden esetben alakul ki homogén filmréteg. Példaként említhetjük azt az esetet, amikor a leválasztás során pórusos szerkezet jön létre. Ilyen struktúra esetén az oldat elektrokémiaiilag aktív komponensei képesek eljutni a pórusokon keresztül a szabad fémfelülethez, mellyel reakcióba is léphetnek. Ez azt jelenti, hogy a görbületi sugár megváltozását a fém felületi feszültségének és a film „belső” feszültségének megváltozása együtt okozza. Mivel a fentiek szerint nem tisztán a polimeren lejátszódó folyamatok következtében változik meg a lemez görbületi sugara, ezért mindkét jelenséggel számolni kell, vagyis a két járulékot nem tudjuk egymástól elkülöníteni. A polimer/fém rendszer komplex mivoltának köszönhetően, mindig csak az adott fém- polimer kölcsönhatásról tudunk következtetéseket levonni, ezekből általános érvényű összefüggéseket nem tudunk megállapítani. Az összehasonlíthatóság érdekében két rendszer a PEDOT|Au és a PEDOT|Pt rendszerek viselkedését is megvizsgáltuk. Célunk volt tehát annak megfigyelése is, hogy egy adott polimer mennyire más kölcsönhatást alakít ki két, anyagi minőségében különböző fémmel.

Ahogy a bending beam módszer tárgyalásánál már említettük, a deflexiós görbék felvétele közben a ciklikus voltammogramokat is rögzítjük. A bending beam módszer nagy előnye, hogy segítségével azokat a változásokat is tudjuk észlelni, amelyek a ciklikus voltammogramokon még nem jelennek meg. Például, abban az esetben, ha a polimerfilm túloxidálását vizsgáljuk, a deflexiós görbék azonnali megváltozása alapján meg tudjuk mondani azt a potenciált, amely felett a szerkezet azonnali szétesése megkezdődik. Mivel a

polimer leválasztása során még nem tudjuk, hogy a polimer teljesen beborítja-e a fémfelületet ezért úgy járhatunk el, hogy a tiszta fémfelületen felvett deflexiós görbéket tekintjük referenciának. Hiszen mint, ahogy látni is fogjuk, nem teljes felületi borítottság esetén a $\Delta(1/R)$ vs. E görbéken a fém és a polimer együttes járuléka jelenik meg.

5.1.1 „Tiszta” arany és platina vizsgálata

Az Au|0,1 M H₂SO₄ és a Pt|0,1 M H₂SO₄ elektródok $\Delta(1/R)$ vs. E görbéi és ciklikus voltammogramjai a 13. ábrán láthatóak.

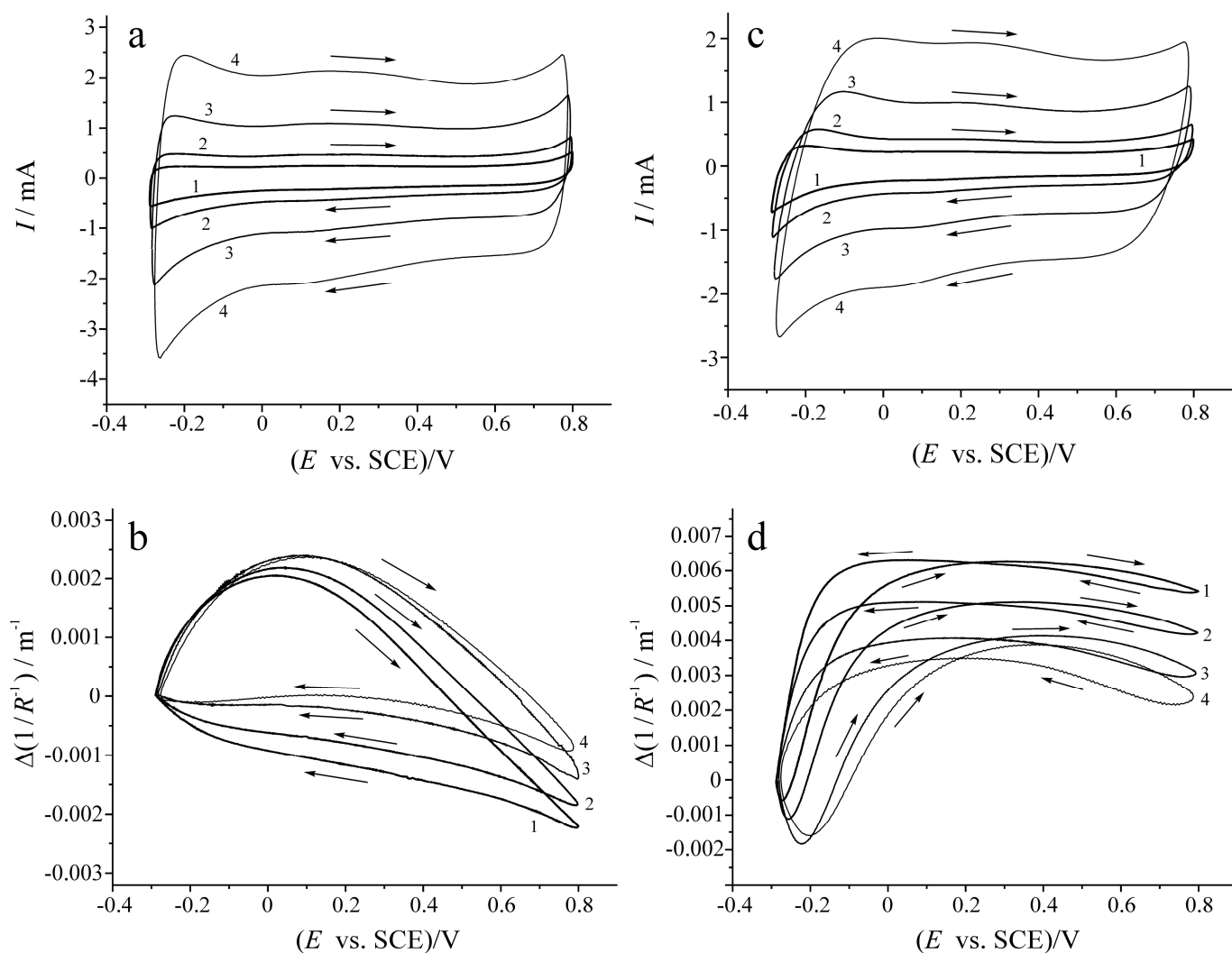


13. ábra. a) „tiszta” Au (1) és Pt (2) ciklikus voltammogramjai, **b)** „tiszta” Au (1) és Pt (2) deflexiós görbéi 0,1 mol · dm⁻³ H₂SO₄ oldatban, $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Az arany esetében a ciklikus voltammogramokat -0,3 V és 1,5 V vs. SCE között, a platina esetén -0,3 V és 1,2 V vs. SCE között vettük fel. Ha összehasonlítjuk a két fém deflexiós görbéinek alakját legalább egy szembetűnő különbséget tapasztalunk: a platina esetében a görbe minimuma és maximuma közti $\Delta(1/R)$ különbség (0,0069 m⁻¹), sokkal nagyobb, mint a tiszta arany esetében (0,0046 m⁻¹). A két görbe jellege annyiban is eltér, hogy míg a platina esetében egy széles maximum jelentkezik 0 V (vs. SCE) közelében, ilyen csúcs arany esetében nem látható.

5.1.2 PEDOT|Au rendszer és PEDOT|Pt rendszer vizsgálata a polimerfilm reverzibilis átalakulásának tartományában

A PEDOT|Au és a PEDOT|Pt rendszerek ciklikus voltammogramja és $\Delta(1/R)$ vs. E görbéi a 14. ábrán láthatóak.



14. ábra. PEDOT|Au rendszer **a)** ciklikus voltammogramjai **b)** $\Delta(1/R)$ vs. E görbéi. PEDOT|Pt rendszer **c)** ciklikus voltammogramjai **d)** $\Delta(1/R)$ vs. E görbéi -0,3 V és 0,8 V között, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ oldatban, $\nu = 10, 20, 50, 100 \text{ mVs}^{-1}$.

- PEDOT|Au rendszer

Mint ahogy a 14. ábrán is látható, a PEDOT|Au rendszer deflexiós görbéi nem hasonlítanak a polimerfilm nélküli „tisztá” arany deflexiós görbéire (12. ábra). A görbületi sugárváltozás azonos potenciáltartományban nagyobb mértékű ($0,0038 \pm 0,002 \text{ m}^{-1}$), mint „tisztá” aranyon ($0,0028 \pm 0,002 \text{ m}^{-1}$), a görbe alakja és hiszterézise egyértelműen a

választott polarizációsebességtől függ. E megfigyeléseink alapján arra következtethetünk, hogy a görbületisugár változását főleg a polimerfilmen és nem a szabad aranyfelületen bekövetkező változások okozzák.

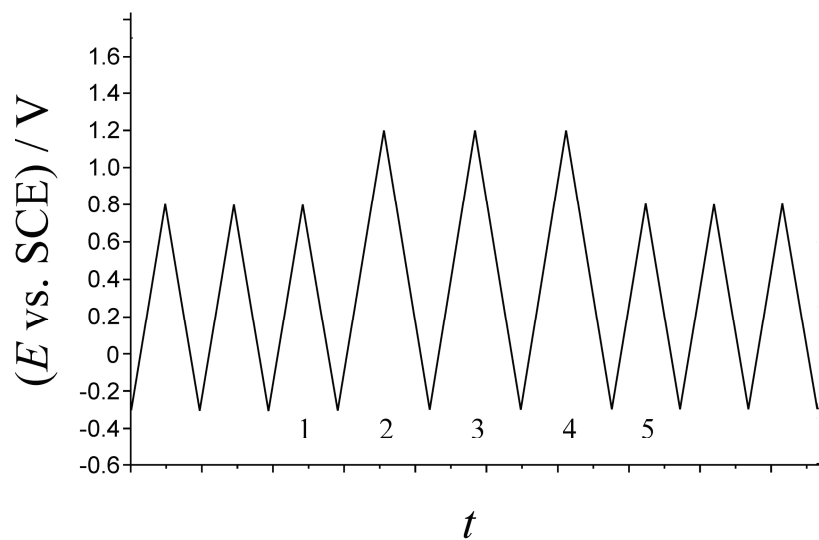
- PEDOT|Pt rendszer

Abban az esetben, amikor a PEDOT|Pt rendszer deflexiós görbéit hasonlítottuk össze a „tisztá” platina deflexiós görbéivel azt tapasztaltuk, hogy a két görbe a platina hidrogén abszorpció tartományában (0,1 V alatt) hasonló alakú, a kettősréteg tartományában (0,1 V-0,4 V) $(1/R)$ a görbületi sugárváltozás mértéke a polimerfilm esetén kisebb.

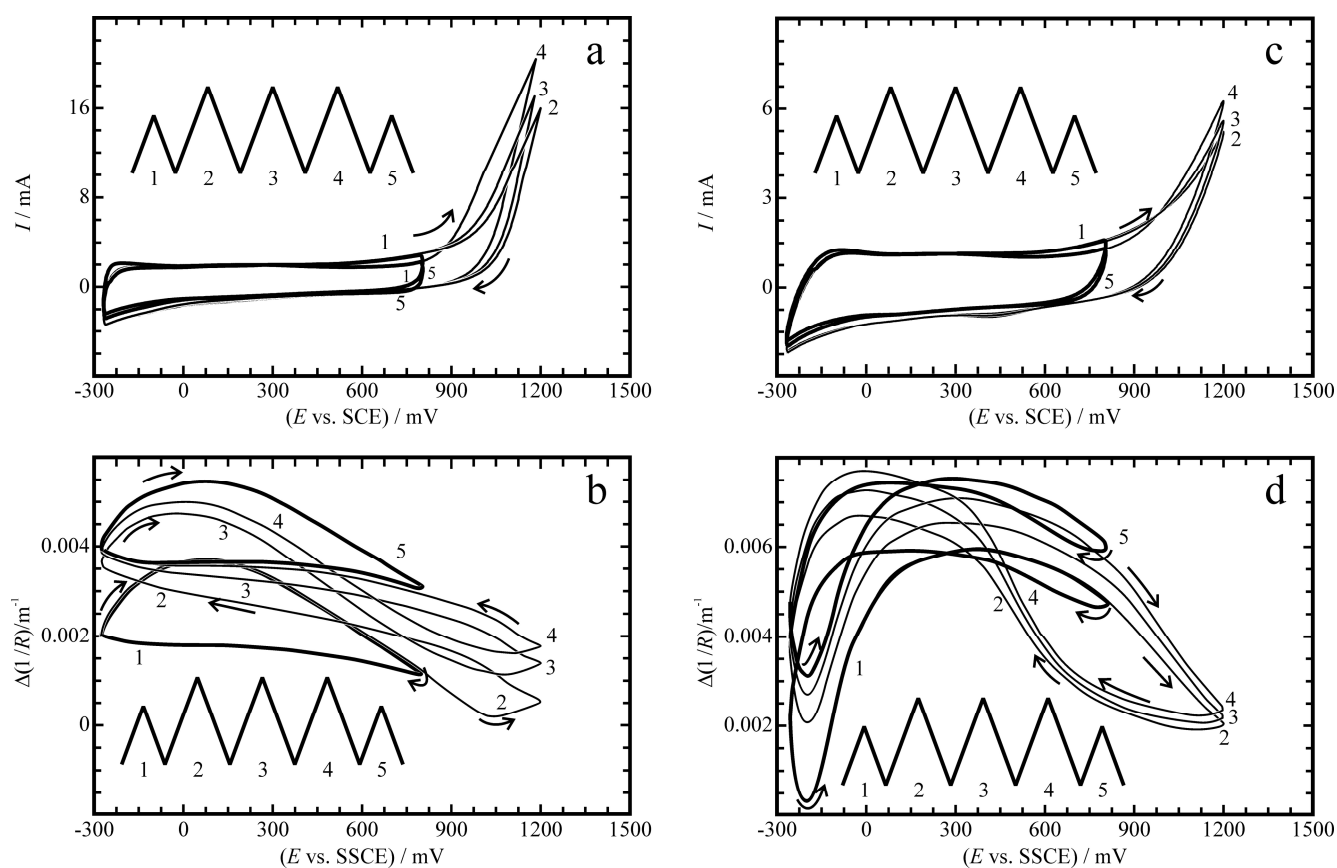
A PEDOT|Au és PEDOT|Pt rendszerek ciklikus voltammogramjainak jellege között nem tapasztaltunk szignifikáns különbségeket (14. ábra a) és c) görbék), azonban deflexiós görbéik alakja lényegesen eltért egymástól. Ez a megfigyelés, valamint az, hogy a „tisztá” platina és a PEDOT|Pt rendszer deflexiós görbéi hasonlítanak egymáshoz, arra enged következtetni, hogy a platina felszínén a hidrogén adszorpciója a PEDOT jelenlétében is végbement.

5.1.3 PEDOT|Au rendszer és PEDOT|Pt rendszer vizsgálata a polimerfilm túloxidálásának tartományában

A polimerfilm folyamatos oxidálása és redukálása egy kritikus potenciálérték alatt reverzibilisnek tekinthető, az irreverzibilis túloxidálás kb. 0,8 V (vs. SCE) felett kezdődik meg. Annak érdekében, hogy a polimerfilmeken a túloxidáció hatására lejátszódó változásokat megállapíthassuk, (mind a PEDOT|Au, mind a PEDOT|Pt esetén) az alábbi módon jártunk el: először szűkebb potenciáltartományban (3 ciklus), majd pozitívabb potenciálértékek felé kiterjesztve a ciklizálást (3 ciklus) megfigyeltük a ciklikus voltammogramok és a deflexiós görbék alakját, ezt követően ismét egy szűkebb potenciáltartományban vizsgáltuk a polimert (3 ciklus). Az alkalmazott feszültségprogramokat a 15. ábrán ábrázoltuk.



15. ábra. Az alkalmazott feszültségprogram a PEDOT|Au rendszer és PEDOT|Pt rendszer bending beam vizsgálatainál.



16. ábra. PEDOT|Au rendszer a) ciklikus voltammogramjai és b) $\Delta(1/R)$ vs. E görbái. PEDOT|Pt rendszer c) ciklikus voltammogramja és d) $\Delta(1/R)$ vs. E görbái, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ oldatban, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

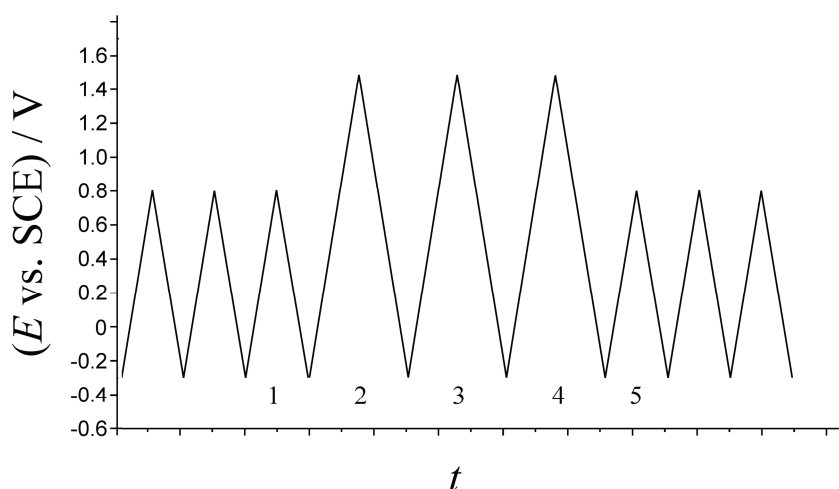
- PEDOT|Au rendszer

A szélesebb potenciáltartományban felvett első ciklikus voltammogramon egyetlen, jellegzetes áramcsúcs jelent meg 1,2 V (vs. SCE) -nál, melyhez nem tartozott redukciós csúcs. A $\Delta(1/R)$ vs. E görbék esetén az alábbiakat tapasztaltuk. Ha a potenciáltartomány határait pozitív irányba terjesztettük ki (-0,3 V és 1,2 V között), a deflexiós görbék alakja a 0,8 V-os (vs. SCE), kritikus potenciálértéket túllépve ugyan megváltozott, de a túloxidálás előtt, (16. ábra 1 görbe) és után felvett görbe (16. ábra 5. görbe) alakja nagyban hasonlít egymáshoz. Különbségként említhetjük, hogy azonos potenciálokon a túloxidált film esetén a $\Delta(1/R)$ érték kisebb ($0,0024 \text{ m}^{-1}$), mint az eredeti filmhez tartozó érték ($0,0027 \text{ m}^{-1}$).

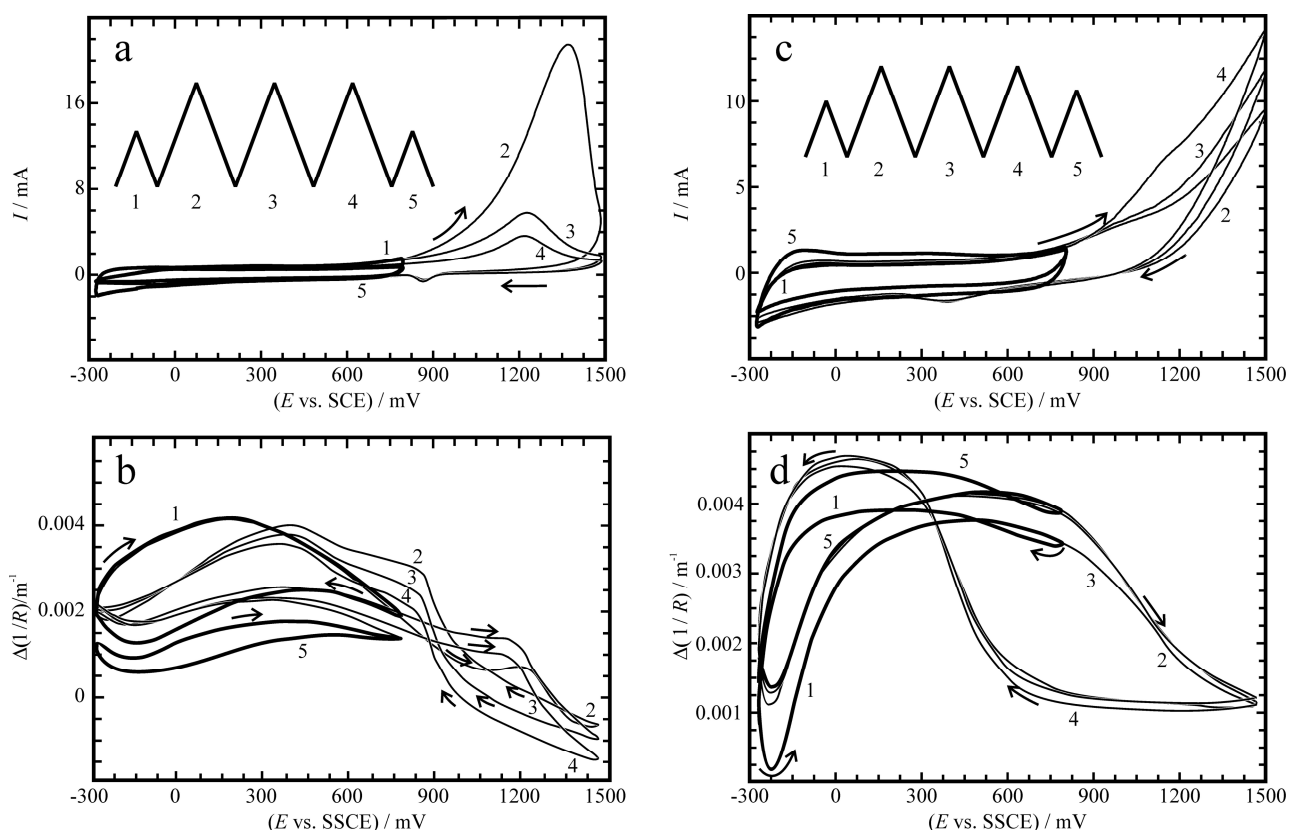
- PEDOT|Pt rendszer

A PEDOT|Pt rendszer vizsgálatakor is fentiek szerint jártunk el, hogy a két rendszer eredményeit egymással össze tudjuk hasonlítani. A ciklikus voltammogramok felvételekor ugyanazokat tapasztaltuk, mint a PEDOT|Au rendszer esetén, az egyetlen különbség csupán annyi volt, hogy az 1,2 V (vs. SCE) -nál megjelenő oxidációs csúcshoz kisebb csúcsáram tartozott (16 b) ábra 2. görbe), mint a PEDOT|Au rendszer esetében. A deflexiós görbék minimuma és maximuma közti $(1/R)$ különbség az oxidáció előtt $0,0056 \text{ m}^{-1}$, az oxidáció után $0,0045 \text{ m}^{-1}$ volt.

Ahhoz, hogy teljesebb képet kapjunk a polimer degradálódásával kapcsolatban a potenciáltartományt 1,2 V-nál (vs. SCE) pozitívabb érték felé terjesztettük ki, tehát az általunk vizsgált potenciáltartományt -0,3 V és 1,5 V vs. SCE között választottuk meg.



17. ábra. Az alkalmazott feszültségprogram a PEDOT|Au rendszer és PEDOT|Pt rendszer bending beam vizsgálatainál.



18. ábra. PEDOT|Au rendszer **a)** ciklikus voltammogramja és **b)** deflexiós görbéje. PEDOT|Pt rendszer **c)** ciklikus voltammogramja és **d)** deflexiós görbéje, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ oldatban, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

- A PEDOT|Au rendszer

Ebben, a szélesebb potenciáltartományban ($-0,3$ és $1,5 \text{ V vs. SCE}$ között) felvett első ciklikus voltammogramon ismét megjelent a korábban tapasztalt, jellegzetes oxidációs csúcs, (ez esetben a maximum kb. $1,3 \text{ V (vs. SCE)}$ -nál jelentkezik), melyhez nem tartozott redukciós csúcs. Ugyanazon potenciáltartományon belül, az egymást követő ciklusok során azt tapasztaltuk, hogy az oxidációs csúcs csúcsárama folyamatosan csökkent (a 18 a) ábrán 2. 3. és 4. görbe). E viselkedés, valamint a redukciós csúcs hiánya alapján arra következtethetünk, hogy a polimerfilmben irreverzibilis átalakulások játszódnak le. Fontos megjegyezni, hogy a túloxidálás előtt és után felvett ciklikus voltammogramok (18 a) ábrán az 1. és 5. görbe) nem különböznek egymástól jelentősen. Észrevehető, hogy a „túloxidált” és a „frissen készített” polimerfilmek ciklikus voltammogramja (18 a) ábrán az 1. és 5. görbe) hasonló alakú, csak redoxi kapacitásuk különbözik némileg.

Ahogy a túloxidáció potenciáltartományában egyre több ciklust vettünk fel, egyre nagyobb változásokat észleltünk a deflexiós görbéken (18 b) ábra 2. 3. és 4. görbe). Feltűnő

volt, hogy a görbék alakja egyre inkább a tiszta arany deflexiós görbéjére kezdett hasonlítani (13 b) ábra 1. görbe). Ezen változások arra engedtek következtetni, hogy a polimer degradálódott ebben a potenciáltartományban. Ahogy 18 b) ábra 1. és 5. görbéjén is látható, $\Delta(1/R)$ változása a potenciállal sokkal kisebb $0,0014 \text{ m}^{-1}$, mint az eredeti minták esetében $0,0027 \text{ m}^{-1}$. Mint látható, ez az érték körülbelül fele akkora, mint a frissen készített film esetén kapott érték. Ebben a potenciáltartományban a $\Delta(1/R)$ vs. E görbék tipikus maximummal és minimummal rendelkeznek, melyek arra utalnak, hogy polimer még mindig van a felületen, ugyanakkor a deflexiós görbék a $0,8 \text{ V}$ - $1,5 \text{ V}$ vs. SCE tartományban, a „tiszta” aranyon felvett deflexiós görbék alakját idézik. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a polimer pórusos szerkezetű lesz, és a fémfelület egy része szabaddá válik.

- A PEDOT|Pt rendszer

A szélesebb potenciáltartományban ($-0,3$ és $1,5 \text{ V}$ vs. SCE között) felvett ciklikus voltammogramokon 18 c) ábra hasonló változásokat észleltünk, mint a PEDOT|Au rendszer esetében, azzal a különbséggel, hogy nem tapasztunk oxidációs csúcsot.

A PEDOT|Pt rendszer $\Delta(1/R)$ vs. E görbéin az egymást követő ciklusok során nem tapasztaltunk szembetűnő változásokat (18 d) ábra 2. 3. és 4. görbe). A túloxidálás után felvett deflexiós görbék minimuma és maximuma között csupán $0,003 \text{ m}^{-1}$ különbség volt.

5.2 Az EQCN mérések eredményei

A bending beam és a ciklikus voltammetriás vizsgálataink rávilágítottak arra, hogy $0,8 \text{ V}$ felett valóban megindul a PEDOT degradálódása, azonban vizsgálataink során csak magát az effektust tanulmányoztuk. Az EQCN mérések alkalmasak arra, hogy a polimer degradálódását számszerűsítsük, hiszen e módszerrel a felületi tömegváltozásokat tudjuk nyomon követni, egy-egy ciklus során. Méréseink során azonban nem ezt tűztük ki célul, hanem azt vizsgáltuk, hogy a túloxidálás alatt követően milyen trendszerű változások figyelhetők meg az EQCN jelében.

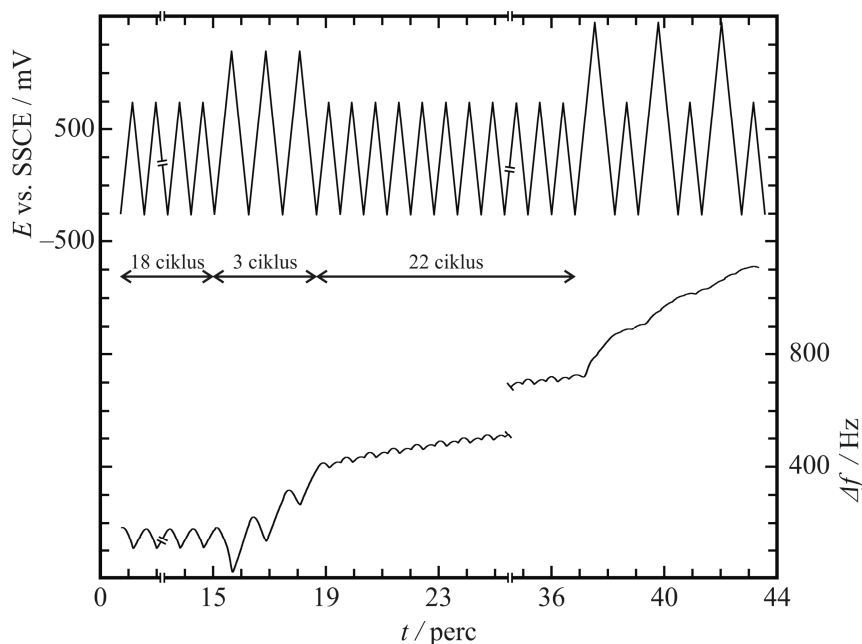
EQCN méréseinket ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal egybekötve végeztük (ld. 19. ábra), melyek során az alábbi módon jártunk el: először 18 ciklust vettünk fel $-0,25 \text{ V}$ és $0,75 \text{ V}$ (vs. SCE) között, majd a pozitívabb potenciálok felé kiterjesztve a ciklizálást három ciklust rögzítettünk, ezt követően, ismét a szűkebb potenciáltartományban vettünk fel 22 ciklust.

Az első három ciklus során frekvenciacsökkenést tapasztaltunk, mely a polimer duzzadásának tudható be. Az ezt követő 15 ciklus alatt a frekvencia változása semmilyen tipikus, egyirányú változást nem mutatott, ezért jó közelítéssel azt mondhatjuk, hogy a polimer reverzibilisen viselkedik ebben a tartományban.

Ezt követően három ciklus erejéig a pozitívabb potenciálok felé terjesztettük ki a ciklizálást, melynek felső határa 1,2 V vs. SCE volt. Ekkor a mért frekvencia értéke hirtelen megnőtt. Ez alapján arra következtettünk, hogy a polimer degradálódása elindult.

A szűkebb potenciáltartományba visszatérve (-0,25 V és 0,75 V vs. SCE között), ahol további 22 ciklust rögzítettünk, melyek során kismértékű, de állandó frekvencianövekedést tapasztaltunk.

Ezek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a polimerfilm túloxidálása azonnal megkezdődik 0,8 V fölött, degradálódása nem visszafordítható folyamat. Ezt követően a polimerfilm lassú tömegvesztése indul meg, a fémhez már nem kapcsolódó lánc-töredékek eltávoznak a felületről.

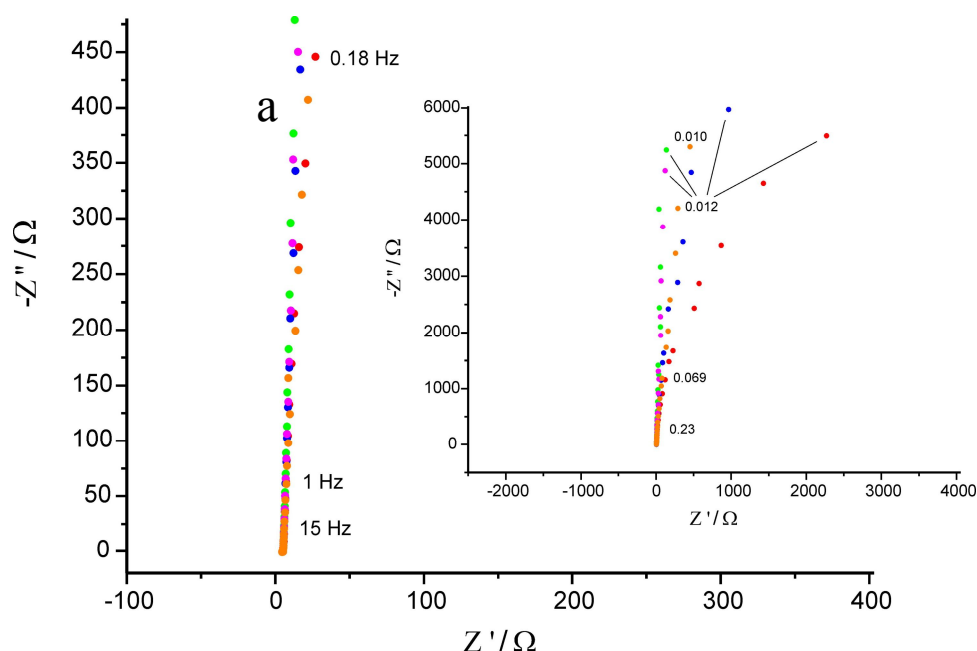


19. ábra. Fent a ciklikus voltammetriás méréseknél alkalmazott feszültségprogram, lent az EQCN válaszjelei láthatóak, 0,1 mol · dm⁻³ H₂SO₄, $\nu = 40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.3 Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai vizsgálatok

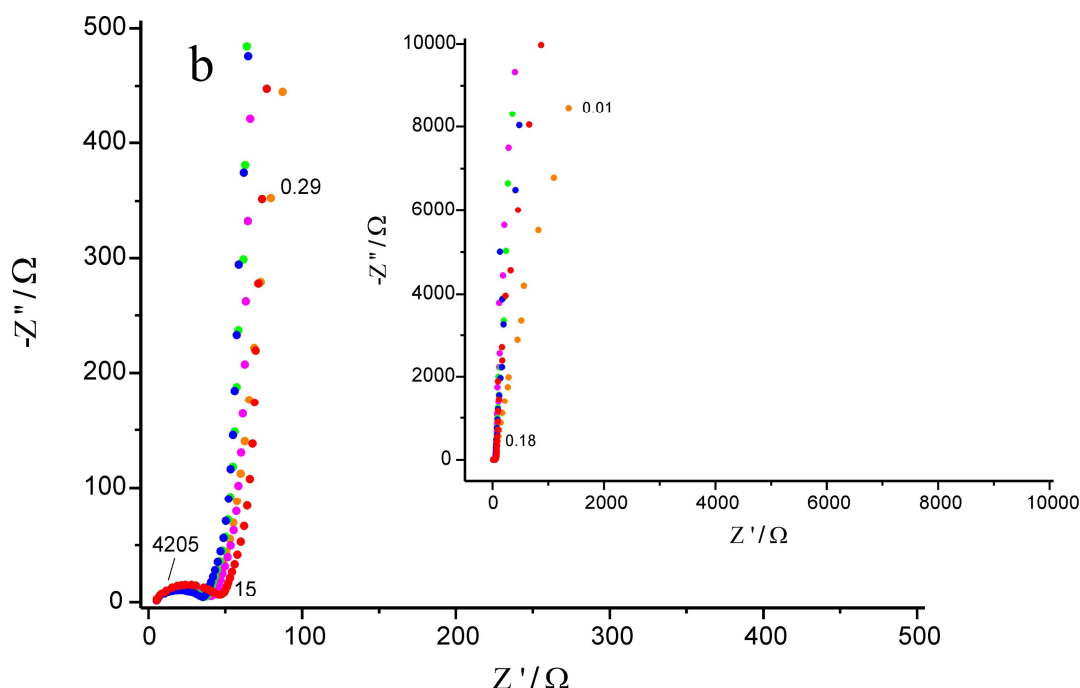
Jelenleg a polimerfilmek impedanciájának leírására a szakirodalomban két, eltérő szerkezeti megközelítésen alapuló modell létezik. Az egyik a „klasszikus” modellből kifejlődött ún. „homogén” modell, a másik, a fent tárgyalt porózus szerkezeti modellen alapuló „heterogén” modell. A két modell levezetése túlmutat jelen dolgozat keretein, ezért a tárgyalás során csak az impedancia spektrumokból kapott információkat közlöm.

Méréseinket AUTOLAB PGSTAT 20 elektrokémiai mérőrendszer segítségével végeztük. A perturbáló jel frekvenciája 5-50 mHz és 10-40 kHz között változott logaritmikus eloszlásban. Egy-egy spektrum felvétele során 60-80 diszkrét frekvencián 0,1 és 0,7 V között beállított potenciálokon mértünk. A „frissen” készített polimerfilmen felvett, a komplex síkon ábrázolt impedancia spektrumokat a 20 a ábrán láthatjuk. A spektrumok jól tükrözik, hogy a polimerfilm ezeken a potenciálokon szinte tiszta kapacitásként viselkedik.



20 a. ábra. A „frissen” készített PEDOT|Au rendszer komplex síkon ábrázolt impedancia spektrumai 0,1 mol · dm⁻³ H₂SO₄ oldatban. A kiválasztott potenciálok (vs. SCE):
● $E = 0,8$ V, ● $E = 0,7$ V, ● $E = 0,4$ V, ● $E = 0,3$ V, ● $E = 0,1$ V

0,7 V fölötti elektródpotenciálok esetén a komplex síkon megjelenő félkör (20 a ábra piros színű spektrum) a töltésátlépési folyamatokra enged következtetni, melyet a PEDOT film lassú degradációjának tulajdoníthatunk. A 20 b ábrán a túloxidált PEDOT (-0,4 és 1,5 V vs. SCE) impedancia spektruma látható.



20 b. ábra. A „túloxidált” PEDOT|Au rendszer komplex síkon ábrázolt impedancia spektrumai 0,1 .
 0,1 mol · dm⁻³ H₂SO₄ oldatban . A kiválasztott potenciálok (vs. SCE):
 ● $E = 0,65$ V, ● $E = 0,5$ V, ● $E = 0,35$ V, ● $E = 0,2$ V, ● $E = 0,05$ V

Ha összehasonlítjuk ezeket a görbéket a „frissen készített” PEDOT-ra vonatkozó impedancia spektrumokkal legalább egy szembetűnő különbséget tapasztalhatunk: az Argand diagram nagyfrekvenciás részén megjelenő félkör a határfelületen lejátszódó olyan gátolt töltésátlépésre utal, amely különbözik a degradációs folyamattól, ezek alapján arra következtethetünk, hogy a „túloxidált polimerfilm” elektroaktivitását megőrzi.

5.4 Az elválasztástechnikai vizsgálatok eredményei

- GC-MS vizsgálatok

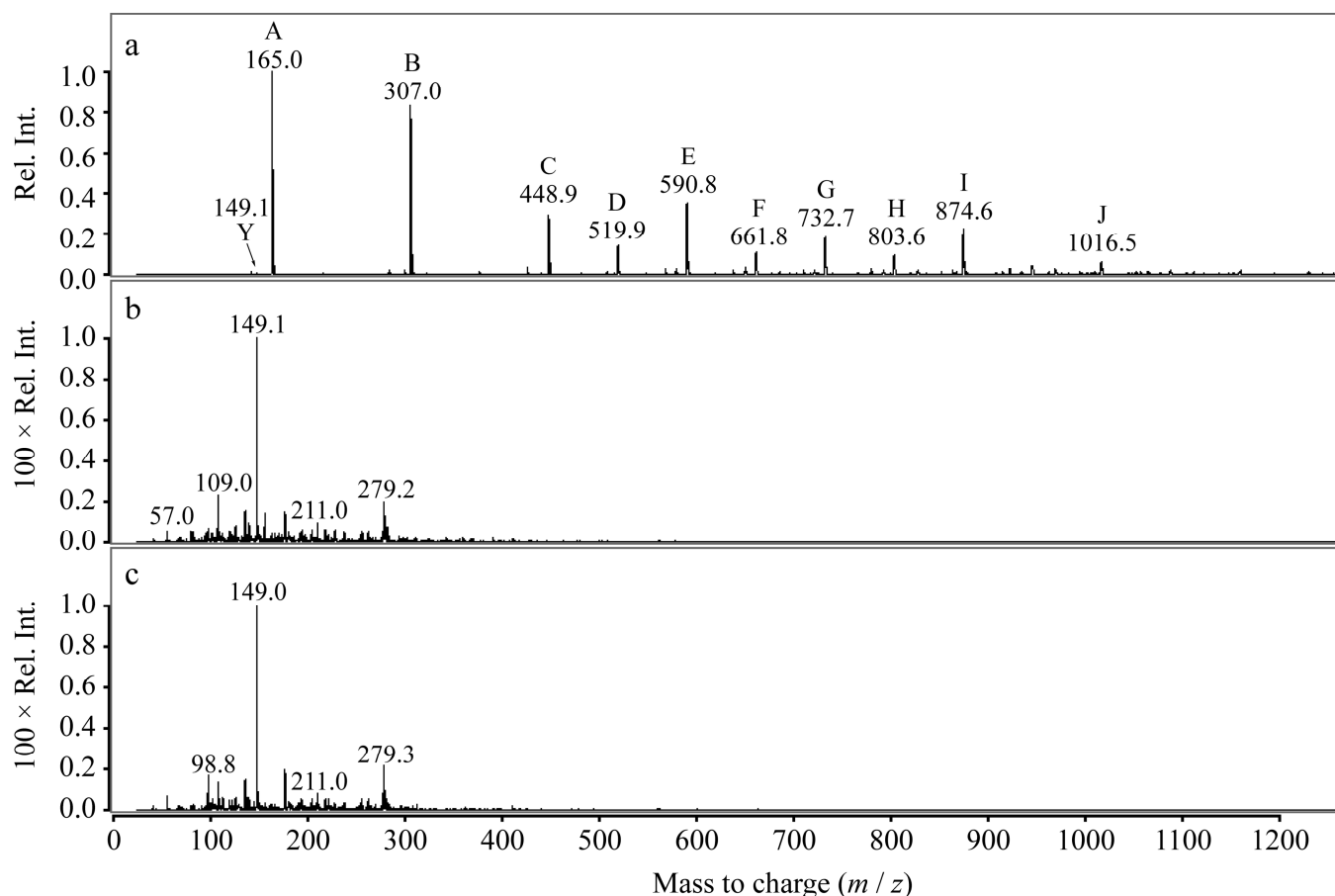
Ebben az esetben a ciklikus voltammetriás vizsgálatokat a konvencionális cellánál (kb. 135 cm³) sokkal kisebb térfogatban végeztük (20 cm³), hiszen azt szerettük volna elérni, hogy az oxidációs termékek ebben a térfogatban dúsuljanak fel. A munkaelektrod 1 cm x 2 cm felületű arany fólia volt, melyre korábban már leválasztottuk a polimert. A segédelektrod szén rúd, a referencia elektrod telített kalomel-elektrod volt, elektrolit oldatként 0,1 M H₂SO₄ oldatot használtunk. A mintavételt háromszor végeztünk: először a polimerfilm reverzibilis

átalakulásának tartományában vettünk mintát, majd a potenciáltományt a pozitív potenciálok irányába, 1,2 V-ig (vs. SCE) terjesztettük ki, és három cikluson keresztül túloxidáltuk a filmet, amit ismételt mintavétel követett. Ezután a legszélesebb potenciáltartományban, -0,3 V és 1,45 V (vs. SCE) között további három cikluson keresztül oxidáltuk a filmet, és további mintát vettünk.

A gázkromatográfiás vizsgálatok nem mutattak ki egyetlen „túloxidációs terméket” sem, ennek magyarázata több okra vezethető vissza, elképzelhető, hogy az oxidációs termékek nem illékonyak, így nem jutottak el a detektorig, de az is egy lehetséges magyarázat, hogy a keletkezett fragmensek már az oldószerben sem oldódtak fel.

- HPLC-MS vizsgálatok

A HPLC-MS vizsgálatok során a polimerfilmek készítéséhez használt (EDOT monomerre nézve 0,001 M koncentrációjú) oldatból vettünk mintát. Azt feltételeztük, hogy a polimerizáció során keletkező oligomerek kis hányada jelen van az oldatban, ezért referenciaként szolgálhatnak az „túloxidációs termékek” vizsgálatához.



21. ábra. a) a polimerfilm készítő oldatból vett minta, b) a polimer „túloxidálásakor” vett minta
c) 0,1 mol · dm⁻³ H₂SO₄ oldat (vak oldat) HPLC-MS kromatogramjai láthatóak.

A HPLC-MS vizsgálatok a polimerfilm készítő oldatból (306,9; 448,8; 590,8; 732,7; 874,6; 1016,7) tömegű oligomerek jelentét mutattak ki. Az egymást követő csúcsok közti tömegkülönbség egyenként 142 m/z. A 165,0 m/z helyen megjelenő csúcs a monomer Na^+ adduktjának tudható be. Egy következő kísérletsorozatban a túloxidáció során keletkezett termékeket próbáltuk kimutatni, azonban a polimerfilm túloxidációjakor használt oldatról felvett spektrum (21. b) ábra) csak a háttérre jellemző csúcsokat (21. c) ábra) tartalmazta. Ez ismét arra utal, hogy a polimer a túloxidáció során hosszú láncokra töredezik, amelyek tömege igen nagy, és az alkalmazott módszerrel nem mutathatók ki.

5.5 SEM vizsgálatok eredményei

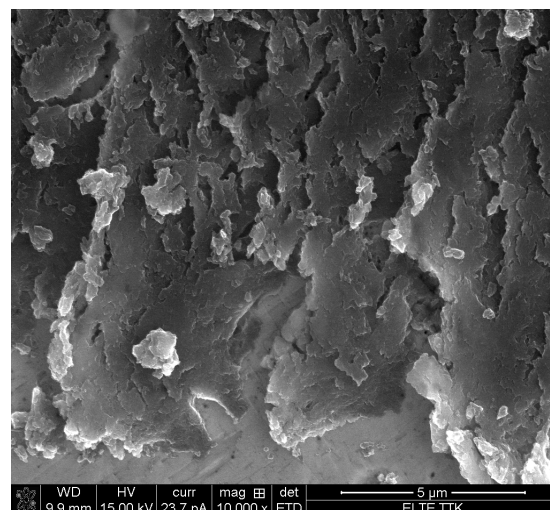
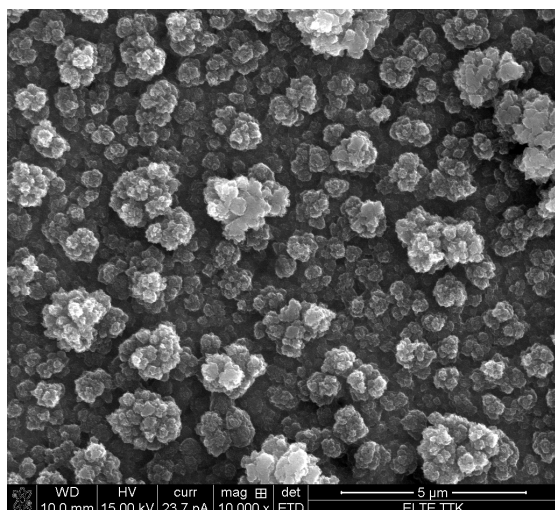
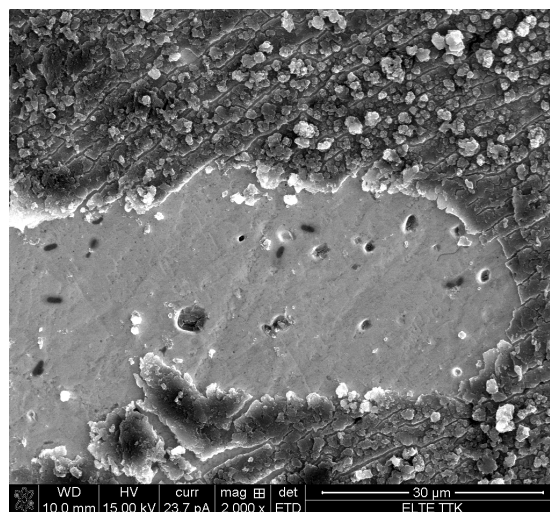
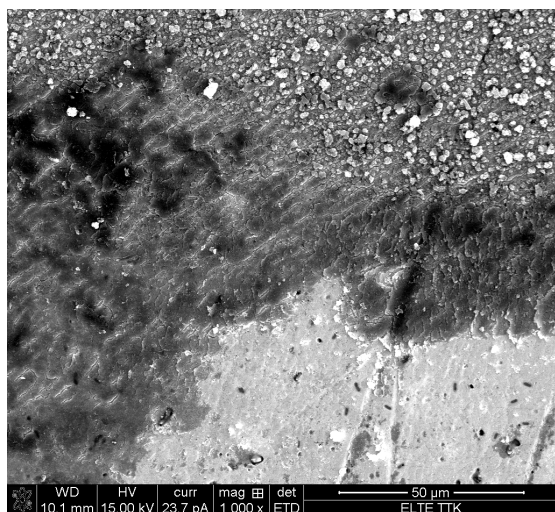
Elektrokémiai vizsgálati módszereinkkel a vizsgált rendszerrel kapcsolatban a kapott válaszfüggvények alapján vonunk le következtetéseket. Célszerű azonban egy közvetlen szerkezeti információkat adó módszerrel is alátámasztani elképzeléseinket. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok e szempontnak alkalmasnak tűnnek.

A polimerfilm degradálódása során a polimerfilm szerkezetének megváltozása úgy történhet, hogy a filmen belül felszakadnak a kötések, és kisebb méretű darabok válnak ki a szerkezetből.

SEM vizsgálatok segítségével könnyen fényt tudunk deríteni a polimerfilm túloxidációjának mikéntjére. Ennek érdekében az alábbi módon készítettük el a mintákat a vizsgálatokhoz: vékony aranyfóliára PEDOT-ot választottunk le, melyből az elkészítés után kis darabot levágtunk. Ezután -0,3 V és 1,2 V vs. SCE között 3 cikluson keresztül oxidáltuk a filmet, és egy újabb darabot vágtunk le az elektródból. Ezt követően még tovább oxidáltuk a filmet -0,3 V to 1,5 V vs. SCE között további 6 cikluson keresztül, melyet ismét, a fentiek szerinti mintavétel követett.

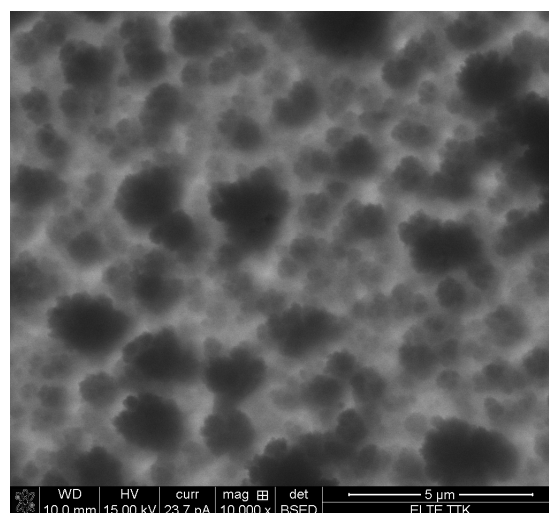
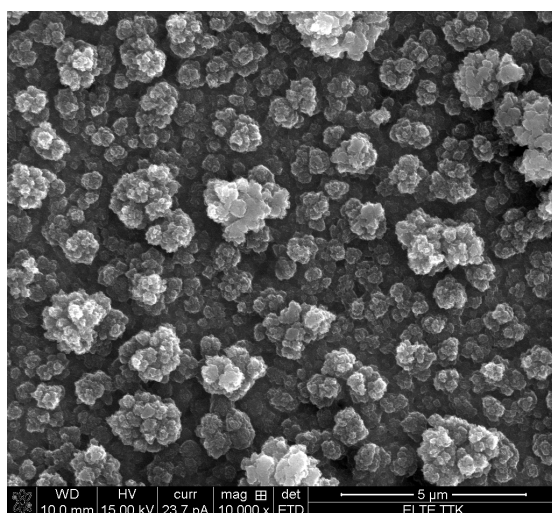
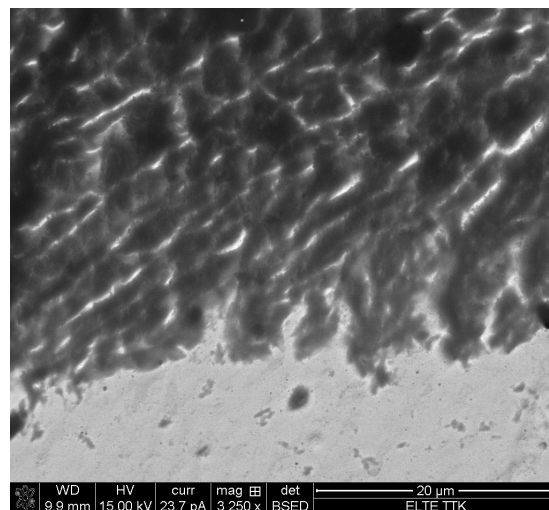
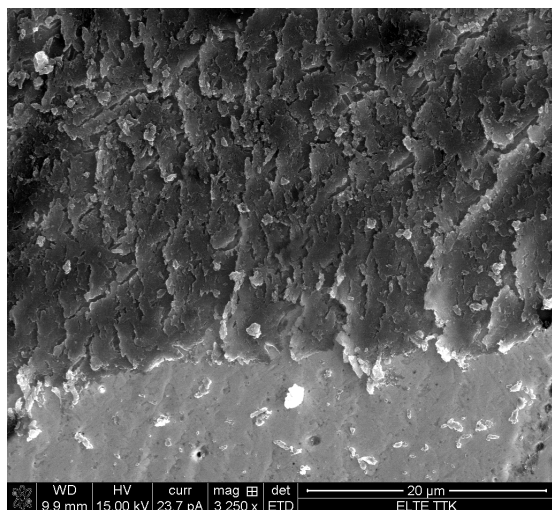
- A „frissen készített” polimerfilm vizsgálata esetén az alábbiakat tapasztaltuk:

A felvételek alapján két struktúrát különböztetünk meg a polimerben. Egyrészt, kisebb nagyításnál egy szembetűnő, „karfiolokra” emlékeztető szerkezet látható, mely nagyobb nagyítás esetén is jelentkezik. Másrészt, nagyobb nagyításnál, egy éles tárggyal létrehozott bemetszés környékén a polimer lamellás szerkezete látható (22. ábra).



22. ábra. A „frissen készített” PEDOT SEM felvételei. Fent 50 és 30 μm -es nagyításban látható a polimer lamellás szerkezete. Lent 5 μm -es nagyításban látható a polimer két típusú struktúrája.

A polimer lamellás szerkezetének vizsgálatához visszaszórt elektron (backscattered electron BSE) felvételeket készítettünk (23. ábra), melyen a világos részek az arany felszínhez, a sötét részek a polimerfilmhez tartoznak. Ezek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a lamellák az arany felszínéhez közvetlenül kapcsolódnak, viszonylag kis szögben. A sértetlen polimerfilm BSE felvételei (23. ábra) arra utalnak, hogy a kis gömbök alatt viszonylag egyenletes vastagságú polimer réteg található. Ez állhat olyan lamellák sűrű kötegeiből is, amelyek a vágási felületnél a felszínre kerültek. A „frissen készített” polimeren a vágás helyén a szabad aranyfelület is felszínre került (23. ábra). Ez a mechanikai behatás azt okozhatta, hogy az eredetileg szorosan egymáshoz simuló lamellák felületei valamennyire eltávolodtak egymástól, így ez a struktúra is láthatóvá vált.

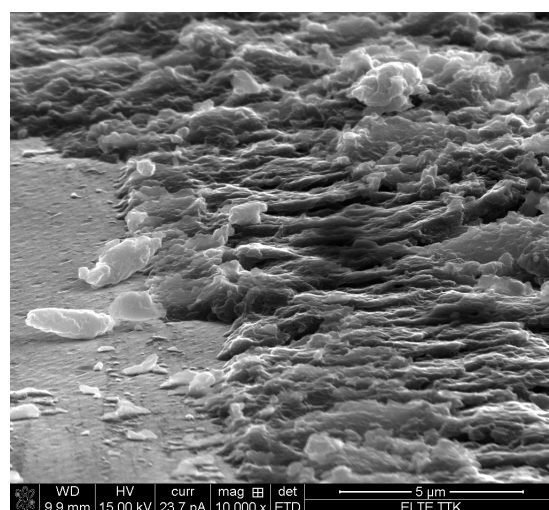
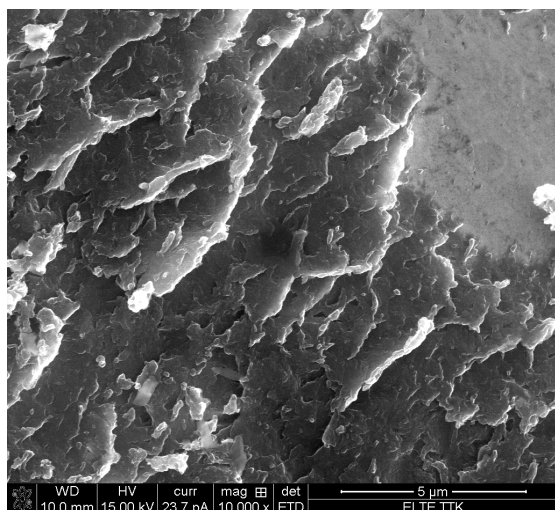
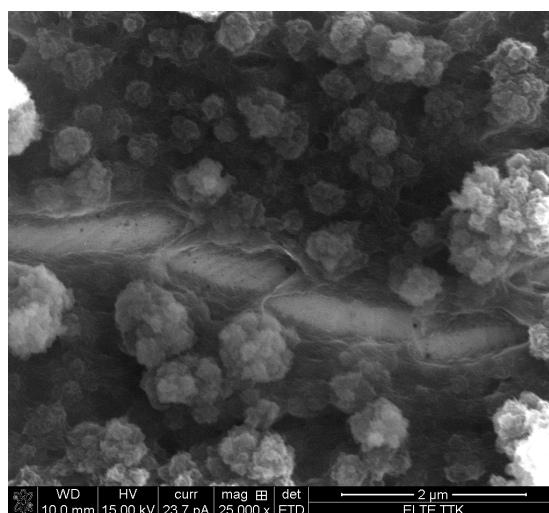
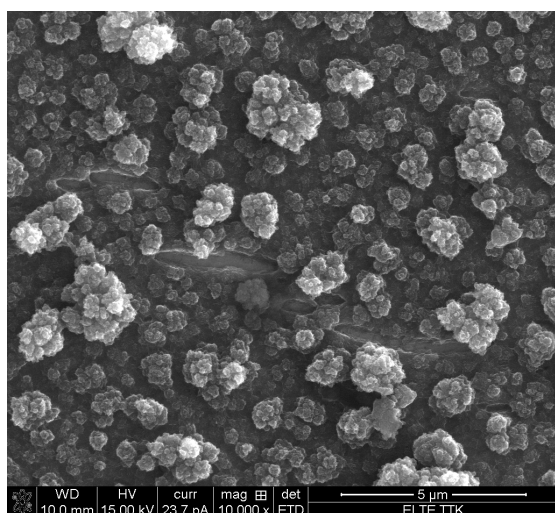
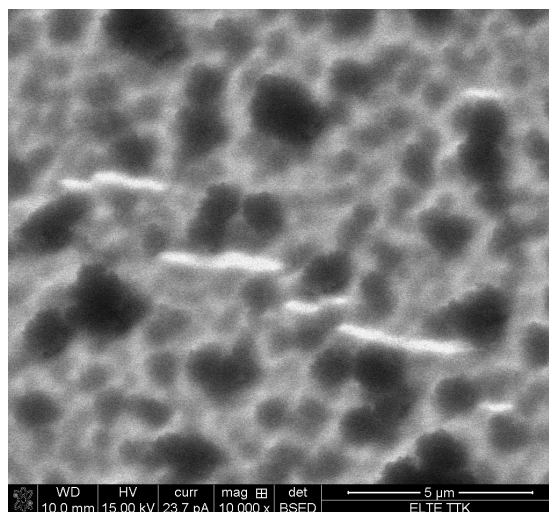
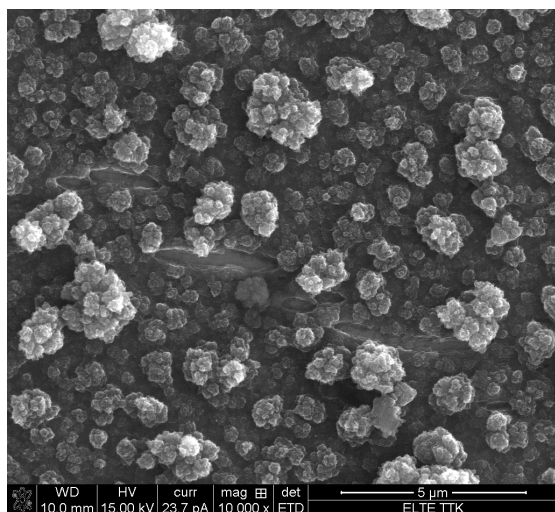


23. ábra. A PEDOT lamellás és „karfiol-szerű” szerkezetének SEM és SEM-BSE felvételei

- A túloxidált minták esetében az alábbiakat tapasztaltuk:

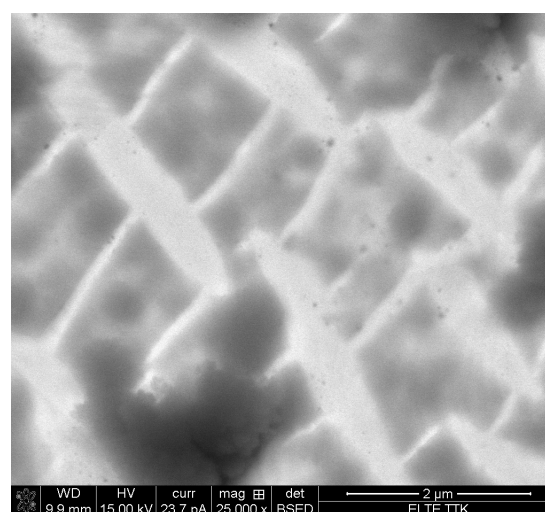
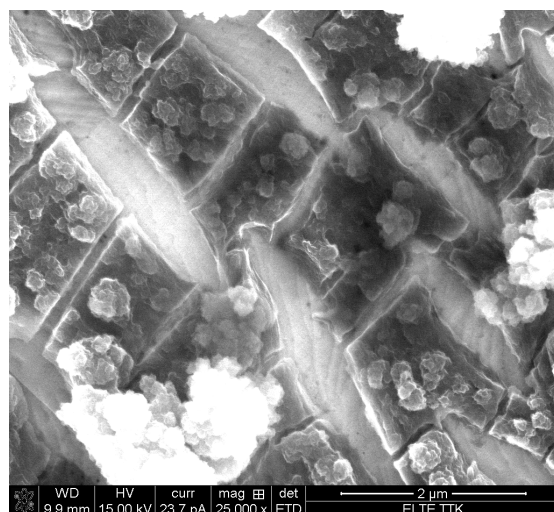
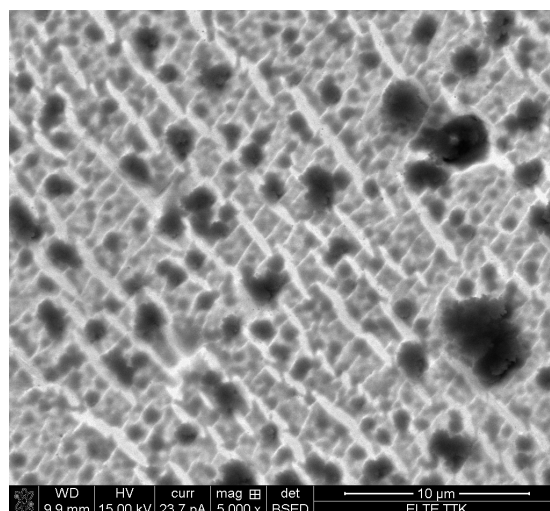
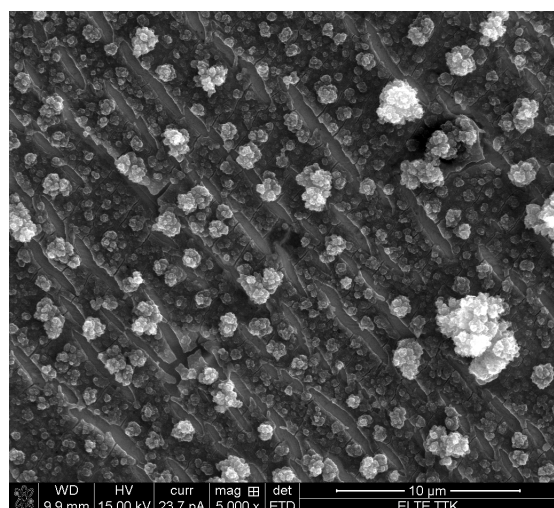
Abban az esetben, amikor 1,2 V-ig végeztük a túloxidálást, a polimerfilmek SEM felvételein árokszerű struktúrák jelentek meg. Ez a jelenség arra utal, hogy a polimer túloxidálása során kisebb darabok válnak le a felszínről. A felszín 2 μm -es nagyítása még inkább erről árulkodik, az 24. ábrán látható sávok közül a legnagyobb kb 2 μm hosszú, és kb 0,4 μm széles. Elképzelésünk szerint a polimer leválása után, annak helyén szabad arany felület keletkezik, ezt az elképzelésünket az EDX vizsgálatok egyértelműen igazolták. A polimer leválása után maradt szabad aranyfelületek a „túloxidált” polimerfilm BSE felvételein világos sávként jelennek meg (24. ábra)

Másrészt, a polimer más területein ugyanazok a lamellák jelentek meg (24. ábra), mint a mechanikai behatást szenvedett PEDOT felületen.



24. ábra. túloxidált PEDOT SEM felvételei. Fent a „karfiol-szerű” szerkezet SEM és BSE felvételei, középen ugyanezen szerkezet egyazon területének 5 és 2 μm -es nagyítása, lent a lamellás szerkezet két, eltérő szögből felvett képei láthatóak.

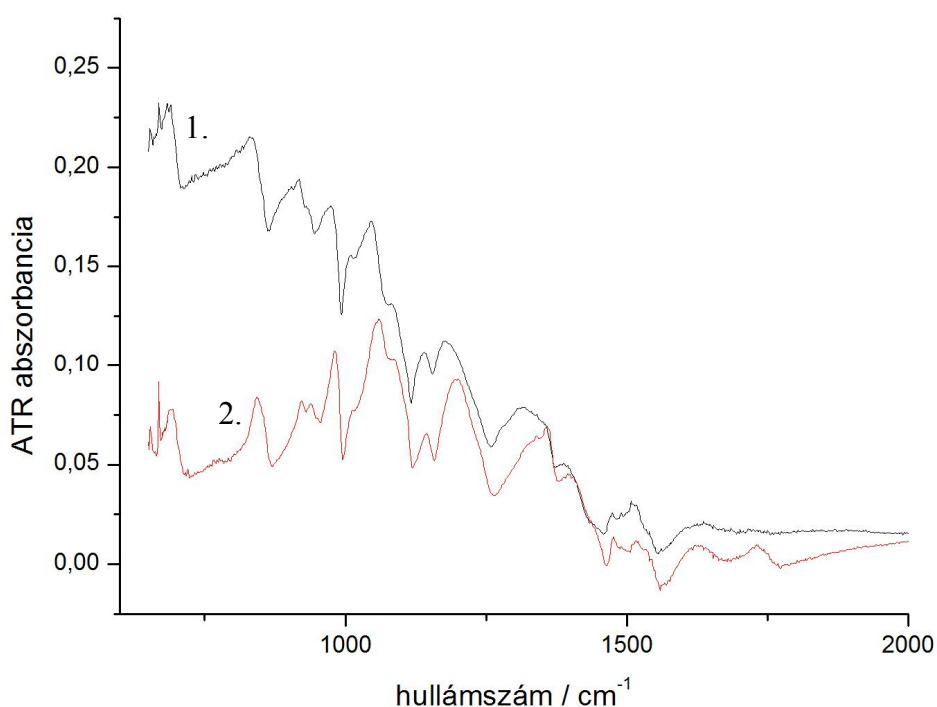
További oxidálás hatására (1,5 V (vs. SCE)-ig terjesztve ki a potenciáltartományt) a korábban tapasztalt árokszerű sávok (a 24. ábra) még inkább elmélyültek, egyre több szabad arany felület került a felszínre, amelyet BSE felvételei is jól mutatnak. Az árokszerű sávok szélessége tovább nőtt (kb 0,5-0,6 μm), melyek az egész felületre kiterjedtek egy összefüggő hálózatot alkotva (25. ábra).



25. ábra. A túloxidált PEDOT SEM és BSE felvételei 10 és 2 μm -es nagyításban.

5.6 ATR-FTIR mérések eredményei

A 25. ábrán az első görbe a „normál” film spektruma, a második görbe a „túloxidált” polimerfilmhez tartozik. Mint látható a „normál” film esetében a hullámszám növekedésével nagy intenzitáscsökkenés következett be. A „túloxidált” film esetén ilyen változás nem látható. Az intenzitásbeli különbségek morfológiai okokra vezethetők vissza, amely a két polimerfilm eltérő sűrűségének tudható be.



25. ábra. Az 1. görbén „normál”, a 2. görbén a „túloxidált” polimerfilm infravörös spektruma látható.

A fent tárgyalt eljárás egyik megvalósítási módja, ha „*in situ*” végzik a mérést, ilyenkor speciális cellában történnek a vizsgálatok. Ez a technika a filmen lejátszódó folyamatok időben folyamatos nyomonkövetésére ad lehetőséget. Az általunk előállított polimerfilm vizsgálatait „*ex situ*”, a leválasztás után történtek. A túloxidált polimerfilm elnyelési sávjait „*in situ*” irodalmi mérési adatokkal összehasonlítva csak kis különbségeket tapasztaltunk (1. táblázat)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ („frissen készített”)	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ („túloxidált”)	Referencia	Asszignáció
1511	1516	1513 [28]	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ tiofén gyűrű
1476	1475	1454 [28]	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$ tiofén gyűrű
1398	1405	1394 [28]	$\nu(\text{C}-\text{C})$ gyűrű
1351	1358	1366 [37]	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1314	1326	1319 [38]	Nem ismert
1184	1194	1183 [28]	$\nu(\text{C}-\text{C})$ gyűrű és $\nu(-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-)$
1138	1131	1,144-1128 [28]	$\nu(-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-)$
1087	1094	1093-1176 [28]	$\nu(-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-)$
1044	1055	1052-1047 [38]	$\nu(-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-)$
971	979	980 [28]	Nem ismert
919	937	943-930 [28]	$\nu(\text{C}-\text{S})$ gyűrű
830	840	830 [28]	$\nu(\text{C}-\text{S})$ gyűrű

1. táblázat. Az ATR-FTIR felvételek asszignációja.

6. Összefoglalás

Dolgozatomban a történeti előzmények rövid ismertetése után a vezető polimerekkel kapcsolatos elméleteket foglaltam össze röviden, kitérve a lehetséges elektropolimerizációs modellekre: a láncnövekedéses modellre, valamint az oligomer megközelítésre.

A vezetés elméleti hátterét főként a 'polaron-bipolaron' modell alapján lehetett értelmezni. Az elmélet a polimerek vezetését polaronok, illetőleg bipolaronok szegmensen belüli vándorlásával, illetőleg a szegmensek közötti elektronugrással magyarázza.

A vezetési módok tárgyalását követően három kiválasztott elektropolimerizációs technikával foglalkoztam: a potenciodynamikus, a potenciosztatikus és a galvanosztatikus módszerekkel. Kísérleti eredmények alapján értelmeztem, hogy a polimerleválasztás folyamata hogyan függ az előállításhoz használt módszertől. Kitértem arra, hogy az elektrolitoldat és a munkaelektrod anyagi minősége, a kiindulási monomer oldat koncentrációja, az elektrolitoldat pH-ja, valamint a mérési hőmérséklet változtatása milyen mértékben befolyásolja a polimer szerkezetét.

Bemutattam kísérleti eszközeinket és módszereinket: a ciklikus voltammetriát, az elektrokémiai kvarckristály nanomérleget, a bending beam módszert, valamint – röviden – az elektrokémiai impedancia spektroszkópiát.

Ezt követően a poli(3,4-etiléndioxitifén) (PEDOT) leválasztási módjaival, tulajdonságaival foglalkoztam.

Mérési eredményeink alapján értelmeztem a PEDOT különböző potenciál-tartományokban kialakuló szerkezetét és viselkedését. A vizsgálatok során az alábbi következtetésekre jutottam:

A galvanosztatikus módszerrel leválasztott PEDOT -0,2 és 0,8 V (vs. SCE) között stabilis, jól rendezett szerkezettel rendelkezik, a polimerfilm erős kölcsönhatást alakít ki a szubsztráttal. 0,8 V felett oxidálva azonban szerkezeti változások következnek be a polimerfilmen belül.

A „túloxidált” polimerfilmek SEM felvételei egyértelműen bizonyítják, hogy a polimerfilm degradációja során a filmen belül felszakadnak a kötések és kisebb méretű darabok válnak ki a szerkezetből.

Az EQCN mérések is a polimerfilm ilyen típusú degradációját támasztják alá, azonban ezek a „túloxidációs termékek” GC-MS, illetve HPLC-MS vizsgálatokkal nem mutathatóak ki.

Az elvégzett vizsgálatok alapján az alábbi változások jönnek létre a polimerfilmben a túloxidáció során:

- A polimerfilm elektromechanikai tulajdonságai megváltoznak a reverzibilis átalakulásának tartományához képest, megnő a polimerfilm „belső” feszültsége (a bending beam mérések alapján).
- Ez a megnövekedett „belső feszültség” a polimerfilmen belüli kötések felszakadását okozza ennek következtében árokszerű sávok jelennek meg a polimerfilm felszínén (bending beam mérések, ATR-FTIR mérések és SEM felvételek alapján).
- Az árokszerű sávokban szabad aranyfelület jelenik meg, amely elektrokémiai reakciókban is részt vehet (bending beam mérések, ciklikus voltammetriás vizsgálatok és a SEM felvételek alapján).
- További oxidálás hatására ezek az árokszerű sávok még inkább elmélyülnek, és a teljes felszínre kiterjednek.
- Az ilyenformán degradálódott polimer elektroaktivitását megőrzi (ciklikus voltammetriás és EIS mérések)
- Összességében elmondhatjuk, hogy a fent említett esetek mindegyike bekövetkezik a túloxidálás során, és ezen esetek együttese magyarázza a polimerfilmen bekövetkező változásokat.

7. Függelék

7.1 Elválasztástechnikai vizsgálatok elméleti alapjai

A kromatográfiás eljárások célja a többkomponensű gáz, gőz vagy folyadékelegyek komponenseinek elválasztása [39]. Ez az elválasztás két fázis közötti ismételt megoszláson alapul. A kromatográfiás eljárások abban különböznek az egyéb megoszláson alapuló elválasztási módszerektől (pl.: desztilláció), hogy a fent említett két fázis közül az egyik helyhez kötött (álló fázis), míg a másik mozgásban van (mozgó fázis). Ezen módszerek egyik lehetséges csoportosítási szempontja a mozgó fázis halmazállapota, ez alapján gázkromatográfiai és folyadékkromatográfiai vizsgálati módszereket különböztetünk meg. A módszerek közös jellemzője az, hogy azonos egységekből épülnek fel, melyek:

- Injektor
 - Mozgó fázis
 - Termosztát
 - Oszlop
 - Detektor
 - Adatfeldolgozó rendszer

Az eljárások során a detektor jelét rögzítik az idő függvényében, amelyet kromatogramnak neveznek. A kromatogramokból a vizsgált rendszerrel kapcsolatban mind mennyiségi, mind minőségi információt lehet nyerni.

7.2 A pásztázó elektronmikroszkóp elméleti alapjai

A pásztázó elektronmikroszkóp [40] (*Scanning Electron Microscope*, SEM) egy olyan elektronoptikai eszköz, amely a vizsgálat minta egy jól definiált területét irányított, vékony elektronnyalábbal végigpásztázza. Az eljárás során a szilárd anyag közvetlen felületét, vagy egy vékony rétegét vizsgáljuk, hiszen az elektronnyalábnak van behatolási mélysége. Az elektron-anyag kölcsönhatás során a besugárzó elektronok iránya és/vagy energiája megváltozik. A létrejövő elektron-anyag kölcsönhatáskor az alábbi „válaszjelek” várhatóak:

- Előre szórt elektronok
- Rugalmatlanul szóródó elektronok
- Rugalmasan szóródó elektronok
- Szekunder elektronok
- Visszaszórt (backsattered) elektronok
- Röntgen fotonok
- Auger elektronok

A pásztázó elektronmikroszkópos képalkotáshoz általában a szekunder elektronokat, a visszaszórt elektronokat és a röntgen fotonokat használják. A pásztázó elektronmikroszkópot az elektronsugár akadálytalan terjedése érdekében vákuumban működtetik. Vákuumot a minta szennyezés mentes környezetének kialakításáért is célszerű alkalmazni. A berendezés további részei az elektronforrás, az objektív lencse, a pásztázó tekercsek, a detektor(ok) és a mintatartó.

Az egyik legfontosabb mintával szemben támasztott elvárás, az hogy elektromosan vezető legyen, hiszen elektromos szigetelő minta esetében a felületen felhalmozódó elektronok torzítják a képet. Ilyenkor úgy járnak el, hogy a minta felületét egy vékony vezető réteggel vonják be, például arany vagy szén réteget alakítanak ki a felszínen. További fontos tényező, hogy a mintának el kell viselnie szerkezetének megbomlása nélkül a több keV-os besugárzást, valamint a vákuum jelenlétét.

Gyakran a minta textúrájának, belső szerkezetének vagy összetételének a felderítése a vizsgálati szempont. Ilyen esetekben a fókuszált ionsugaras eljárást (focused ion beam FIB) alkalmazzák. Az ionsugaras berendezés alkalmas a megfelelő vizsgálandó felület kialakítására, különösen mélyebb rétegek feltárására, keresztmetszeti minták készítésére. A FIB eszközben általában néhány keV energiájú Ga ionok végzik a felület irányítható megmunkálását.

7.3 ATR-FTIR mérések alapjai

A molekulákon belül az atomok állandó rezgésben vannak, rezgési állapotuk kvantált. Az állapotok között átmenetet figyelhetünk meg közvetlenül az infravörös tartományban (infra red IR 800 nm és 1 mm hullámhossz között), melynek frekvenciája megfelel a rezgések energiakülönbségének.

Egy N atomos molekulának $3N-6$ (lineáris esetben $3N-5$) belső szabadsági foka van. Ezért célszerű a molekula rezgésének jellemzésére az ún. "belső koordinátákat" használni, melyek a kémiai szemléletet is tükrözik, ennek fő típusai:

- Kötés hajlítás
- Kötés nyújtás
- Síkból történő kimozdulás
- Torziós szögek

Az IR spektroszkópiában az infravörös átmeneteket a vegyület szimmetriájától függően csoportokba sorolják. A rezgések két fő típusa a vegyértékrezgések és a deformációs rezgések, melyek ismeretében minőségi információt tudnak levonni a molekuláról.

Az ATR-FTIR (Attenuated Total Reflexion Fourier Transformed spectroscopy) spektroszkópia az IR spektroszkópia egy válfaja, mely a többszörös teljes visszaverődés elvén működik.

A mérés során a szilárd mintát egy ZnSe trapezoid lapra helyezik és erős mechanikai kontaktust hoznak létre köztük. A mintát infravörös fénnnyel sugározzák be, melynek egy része a mintában elnyelődik, más része a ZnSe lapon teljes visszaverődést szenved. Ahogy a sugárzás végighalad a lapon, többszörös teljes reflexió jön létre, ezáltal megnő az abszorbanca.

8. Irodalomjegyzék

- [1] J.C. Scott, *Science* 304 (2004) 62.
- [2] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S.R. Forrest, *Nature* 426 (2003) 166.
- [3] M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Ujhelyi, G. G. Láng, *J. Solid State Electrochem.* (2011), DOI 10.1007/s10008-011-1472-y.
- [4] G. G. Láng, F. Bazsó, M. Ujvári, *In Situ Monitoring of the Electrochemical Degradation of Polymer Films on Metals Using the Bending Beam Method and Impedance Spectroscopy*, Book of Abstracts of the 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemical Sensors: From nanoscale engineering to industrial applications, May 8 to 11, 2011, Turku, Finland, p.4, p.70.
- [5] G. G. Láng, F. Bazsó, M. Ujvári, *In Situ Monitoring of the Electrochemical Degradation of Polymer Films on Metals Using the Bending Beam Method and Impedance Spectroscopy*, Extended abstracts of the 9th International Microsymposium on Electrochemical Impedance Analysis, June 2 to 5, Otok Sv. Andrija- Rovinj, Croatia, p.98.
- [6] G. G. Láng, M. Ujvári, F. Bazsó, S. Vesztergom, F. Ujhelyi, *Electrochim. Acta* (közlés alatt) <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.068>.
- [7] C. P. McMahon, R. D. O'Neill, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1196.
- [8] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 115.
- [9] H. Randriamahazaka, V. Noel, S. Guillerez, C. Chevrot, *J. Electroanal Chem.* 585 (2005) 157.
- [10] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwig, *Chem. Rev* 110 (2010), 4724.
- [11] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 989.
- [12] P. Audebert, J. M. Catelt, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11923.
- [13] Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei II. kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., 1999, p.153-160.
- [14] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309.
- [15] J. L. Brédas, R. R Chance, R Silbey, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 5843.
- [16] G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3865.
- [17] M. J. Nowak, S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, *Macromolecules* 20 (1987) 965.
- [18] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2403.
- [19] V.E. Kazarinov, M.D. Levi, A. M. Skundin, M. A. Vorotyntsev, *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 193.
- [20] G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4159.
- [21] G. G. Láng, N. S. Sas, S. Vesztergom, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23 (2009) 013508.
- [22] G. Sauerbrey *Z. Phys.* 2 (1955) 155.
- [23] M. C. Morvant, J. R. Reynolds *Synthetic Met.* 92 (1998) 57.
- [24] Roncali, J. , P. Blanchard, P. Fre`re, *J Mater Chem* 15 (2005) 1589.
- [25] J. Poater, J. Casanovas, M. Solà, C. Alemán *J. Phys Chem A* 114 (2010) 1023.

- [26] M. C. Morvant, J. R. Reynolds *Synthetic Met.* 92 (1998) 57.
- [27] D. H. Han, J. W. Kim, S-M. Park *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 14874.
- [28] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2739.
- [29] A. Lisowska-Oleksiak , A. Kupniewska, *Solid State Ion.* 157 (2003) 241.
- [30] X. Du, Z. Wang, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1713.
- [31] Y. Li, R. Qian, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1727.
- [32] R. A. Fredlein, J. O. M. Bockris, *Surf. Sci.* 46 (1974) 641.
- [33] K. Ueno, M. Seo *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1496.
- [34] S. N. Sahu, J. Scarminio, F. Decker, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1151.
- [35] G. G. Láng, M. Seo, *J. Electroanal Chem.* 490 (2000) 98.
- [36] G. G. Láng, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 116104.
- [37] S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant *Macromolecules* 32 (1999) 6807.
- [38] C. Kvarnström, H. Neugebauer, A. Ivanska, N.S. , Sariciftci *J. Mol Struct* 521 (2000) 271.
- [39] Kremmer Tibor, Torkos Kornél: Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata, Akadémiai Kiadó, 2011. p. 25-30.
- [40] T. E. Everhart, T. L. Hayes, *Sci American* 55 (1972) 226.