



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

**Poli(3-hexil-tiofén)/arany nanokompozit előállítása,
jellemzése**

Ungor Ditta Anita

Vegyész MSc szak I. évf.

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Visy Csaba

Dr. Kriván Emese

Szeged

2012

Tartalomjegyzék:

<i>Tartalmi összefoglaló.....</i>	<i>2</i>
1. Bevezetés	3
2. Vezető polimerek előállítása:	4
3. Poli(3-alkil-tiofén) szintézise:	5
4. Vezetési mechanizmus:.....	7
5. Termoelektromos tulajdonságok	9
6. Nanokompozitok, fém nanorészecskék előállítása:.....	12
7. Vegyszerlista:	13
8. Vizsgálati módszerek	13
9. Poli(3-hexil-tiofén) szintézise, nanoszálképzés:.....	15
10. Arany szol előállítása:	18
11. Nanokompozit előállítása, jellemzése:	20
12. Összefoglalás	29
13. Hivatkozások	30

Tartalmi összefoglaló

Munkám során poli(3-hexil-tiofén) vezető polimert állítottam elő kémiai oxidációval, majd nanoszálak szerkezetűvé kristályosítottam át.

A nagy ellenállással rendelkező polimert kompozit előállítására használtam fel, elektromos vezetésének és termoelektromos tulajdonságának javítása céljából. A kompozit másik alkotóeleme a kén-arany kötés erősségének okán az arany szol volt. Feladataim közé tartozott, hogy a megfelelő és reprodukálható szemcseméretű arany szol elkészítését adaptáljam. A nanoszálak szerkezetű polimer oldatból és az arany szolból álló kompozitot széleskörűen jellemeztem.

Meghatároztam az átlagos szálhosszúságot, valamint az arany nanorészecskék átlagos méreteloszlását transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján. A TEM felvételek továbbá bebizonyították, hogy a kompozitban nagyfokú rendezettség alakult ki. Spektrokémiai jellemzésre UV-látható spektrofotometriát és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát alkalmaztam. A kompozit elektrokémiai viselkedését ciklikus voltammetria segítségével vizsgáltam.

A kompozit elektromos vezetését ellenállásméréssel, a termoelektromos tulajdonságát a Seebeck-együttható mérésével határoztam meg.

A kapott eredmények alapján vizsgáltuk a P3HT/Au nanokompozit katalitikus területeken történő felhasználását.

Kulcsszavak: vezető polimer, kompozit, arany szol, termoelektromos hatás,

1. Bevezetés

A polimer szóról a legtöbb embernek a hétköznapi életben használatos műanyagok jutnak eszébe. Maguk a polimerek nagyszámú ismétlődő egységből épülnek fel, lehetnek természetes eredetűek (pl. a cellulóz) vagy mesterségesen előállítottak (pl. a bakelit). Ezek az anyagok az életünk bármely területén megtalálhatók, az egyszerű használati tárgytól kezdve egészen a közlekedésben felhasznált anyagokig. A mindennapjaink során használt műanyagok szigetelő tulajdonságúak, azonban a szerves polimereknek van egy olyan csoportja, melyek elektromos vezetők. Ez a speciális csoport az ún. vezető polimerek csoportja.

A vezető polimerek közös tulajdonsága, hogyképviseleik konjugált kettőskötés rendszert tartalmaznak. Fontos tulajdonságuk, hogy vezetésük nagyságrendekkel megváltoztatható.

Az első jelentős sikert a vezető polimerek szintézisében az 1970-es években Hideki Shirakawa professzor érte el a poliacetilén Ziegler-Natta katalizátorral történő előállításával. [1] Eredményeit felhasználva a későbbiekben olyan publikációk jelentek meg, amelyben Alan G. McDiarmid és Alan J. Heeger arról számoltak be, hogy a poliacetilén jódgőzös oxidációja során a leváló filmréteg vezetése 10^9 -szeresére növekedett. [2]

Munkájuk fontosságát a Svéd Tudományos Akadémia a 2000. évi Nobel-díj odaítélésével ismerte el.



1. ábra: Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa és Alan J. Heeger [3]

A vezető polimerek felhasználását illetően manapság már szélesek a lehetőségek. Változtatható elektromos vezetésüket fényemittáló diódákban, töltéstároló képességüket szuperkapacitásokban, míg elektrokromatikus tulajdonságukat elektrooptikai kijelzőkben használják. Lehetőség van analitikai kémiában történő hasznosításukra is, hiszen képesek különböző ionok, funkciós csoportjaik révén speciális molekulák megkötésére, így felhasználhatók szenzorként is.

A vezető polimerekkel kapcsolatos kutatások egyik irányát ma azonban már olyan összetett anyagok, kompozitok megalkotása jelenti, amelyekben a felhasználás szempontjából hasznos tulajdonságok erősíthetők, új, kedvezőbb tulajdonságokkal bíró anyagok szintézise valósítható meg.

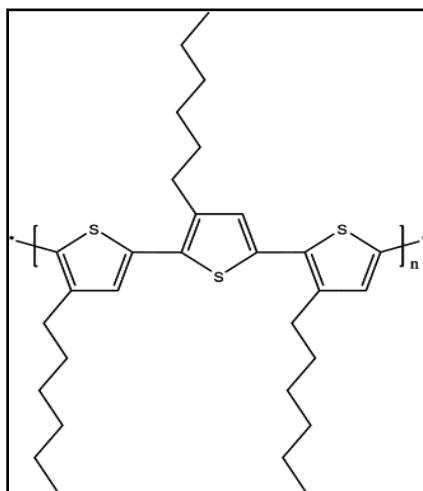
2. Vezető polimerek előállítása

Vezető polimerek előállítására többféle módszer is alkalmazható. Ilyen előállítási módszer lehet például a kémiai és elektrokémiai oxidáció. A szintézis megvalósulhat szerves és szervetlen közegben, melynek során figyelembe kell venni, hogy a keletkező polimer mennyisége, tisztasága eltérő lesz a különböző reakcióközegekben.

Elektrokémiai oxidációt abban az esetben alkalmazunk, ha a polimerrétegeket közvetlenül egy vezető felületre szeretnénk leválasztani vékonyréteg, film formájában. A

réteg vastagsága jól szabályozható az áthaladó töltés mennyiségével. A szakirodalomban mind anódos és katódos leválasztásra találunk példát. Ezen eljárások között megtalálhatók dinamikus (ciklikus voltammetria) és sztatikus (potenciosztatikus, galvanosztatikuss) módszerek. A ciklikus voltammetriás módszer során a szintézis mellett a polimerréteg kinetikai, termodinamikai tulajdonságai is vizsgálhatók. A potenciosztatikus módszer előnye, hogy a szintézis egy adott és kontrollált potenciálon zajlik, így elkerülhető a leváló polimerréteg „túloxidációja”. A galvanosztatikuss eljárásnál a szintézis sebessége és az áthaladt töltésmennyiség szabályozható könnyen.

Kémiai oxidációt főleg nagy mennyiségű polimer előállításakor alkalmazunk, azonban ekkor nem összefüggő réteg, hanem por formájában nyerjük a polimert. A kémiai szintézis előnye az elektrokémiai polymerizációval szemben nagyobb a monomerek választéka, valamint adott a regioreguláris polimer előállításának lehetősége is a megfelelő katalizátor kiválasztásával. A leggyakrabban használt oxidálószer: a FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KMnO_4 .



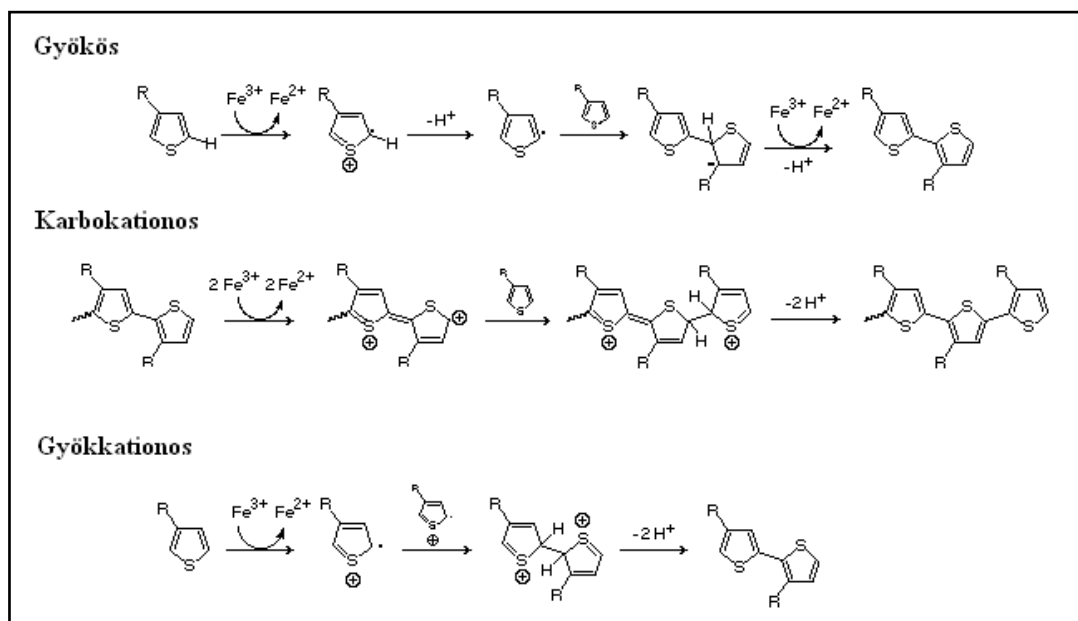
2. ábra: Regioreguláris poli(2-hexil-tiofén) [4]

3. Poli(3-alkil-tiofének) szintézise

Az elektrokémiai előállítást sok tényező befolyásolja, például az oldószer anyagi minősége, elektród anyagi tulajdonságai, monomer koncentrációja, a jelenlévő vezetőső minősége stb.. A leggyakrabban használt monomerek közül a tiofének oxidációja csak viszonylag magasabb potenciálon megy végbe, így sok fém alkalmatlanná válik a politiofének leválasztására. Az összetett oldalcsoportokat tartalmazó tiofének

polimerizációjára nem mindig használható az elektrokémiai szintézis [5]. Ennek elkerülésére használhatunk olyan tiofén származékokat, amelyek kevésbé pozitív potenciálokon oxidálódnak [6] vagy kémiai szintézist alkalmazhatunk.

A poli(tiofének) kémiai oxidációjára ma elfogadott elméletet Niemi és munkatársai dolgozták ki. A vas(III)-vegyületekkel történő oxidáció során a polimerizáció mechanizmusa háromféleképpen mehet végbe [7], amelynek sémáját a 3. ábra szemlélteti.

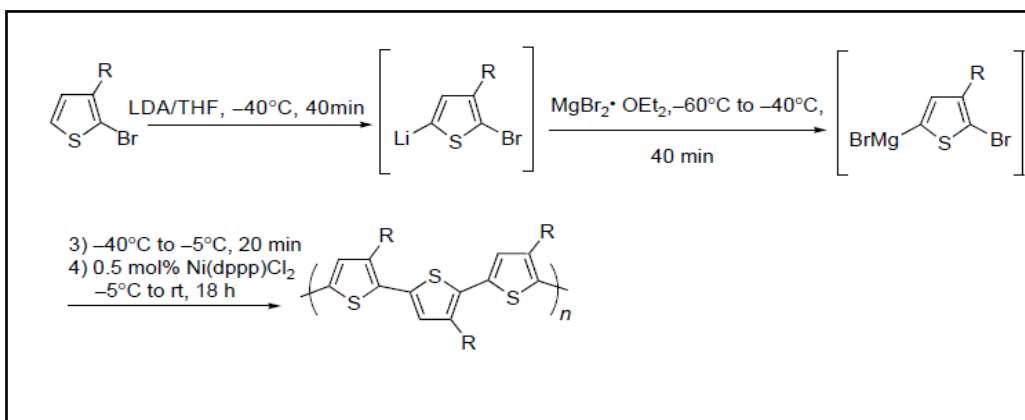


3. ábra: Javasolt mechanizmusok a vas(III)-vegyületekkel történő 3-alkil-tiofén polimerizációra [7]

A körülményektől függően a polimerizáció iniciáló lépése lehet egy gyök, egy karbokation vagy egy gyökkation kialakulása. Ezek a későbbiekben egymással vagy egy monomerrel reagálva iniciálják a dimer, trimer, stb. képződését, majd a további láncnövekedést. Ezért kerülendő a nuklofil oldószerek alkalmazása a kémia oxidáció során, hiszen a 2,5 helyzetű kapcsolódást akadályozhatják.

A politiofének első kémiai szintéziséről két kutatócsoport számolt be 1980-ban, egymástól függetlenül.[8,9] A későbbiekben az előállítani kívánt polimer szerkezetének szempontjából többféle szintézist is kidolgoztak. Ezek alapján kiderült, hogy míg az eltérő regioregularitású politiofének oxidatív úton szintetizálhatók, addig a teljesen regioregularis polimerek bróm-tiofének katalitikus kapcsolásával állíthatók elő. Az 1990-es években többféle módszert is kidolgoztak a 100 %-ban regioregularis poli(3-alkil-tiofének) kémiai szintézisére. Ilyen például a McCulloch-féle módszer (4. ábra) [10], ennek

továbbfejlesztett változata a Rieke szintézis [11], vagy a Grignard metatézissel lejátszódó polimerizáció [12], továbbá a Stille és Suzuki keresztkapcsolási reakciók.



4. ábra: McCullogh módszer regioreguláris P3AT szintézisére [13]

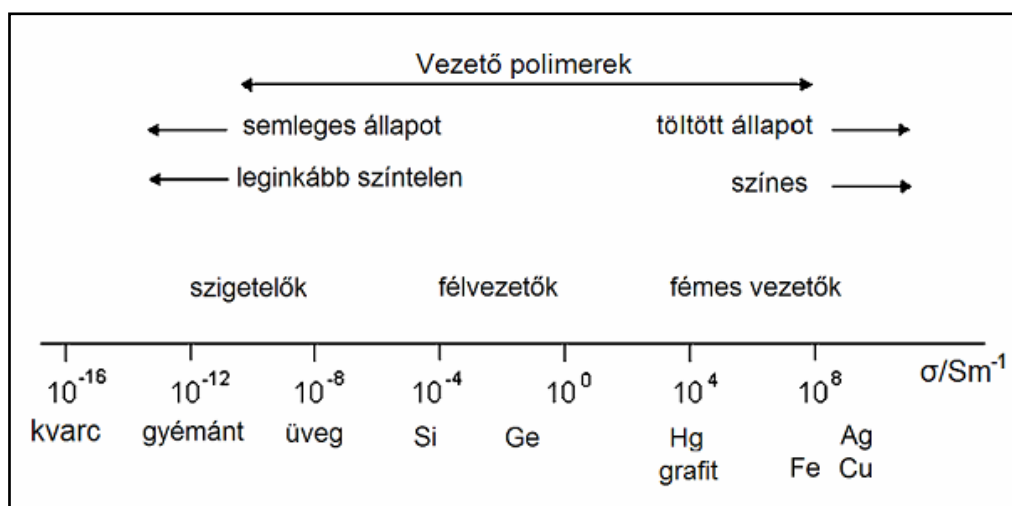
4. Vezetési mechanizmus

A vezető polimerek jellemző tulajdonságuk, azaz a vezetési mechanizmusuk alapján három csoportra bonthatók:

- ionvezető polimerek
- redoxi polimerek
- elektronvezető polimerek.

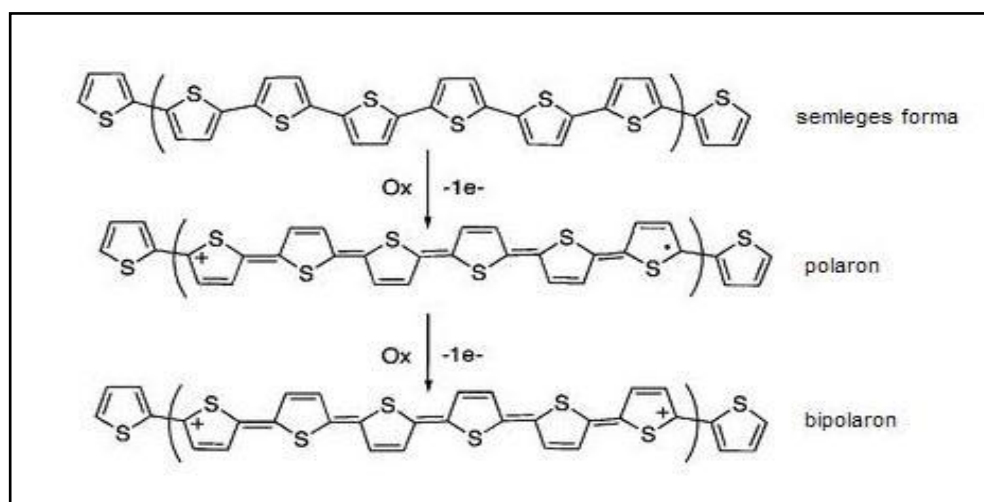
Az ionvezető polimerek esetében a vezetést ionelmozdulás okozza. A redoxi polimerek esetében a vezetést a polimerlánchoz kapcsolódó redoxi csoportok közötti elektronugrás (electron-hopping) biztosítja. Az elektronvezető – vagy rövidebben vezető polimerek esetében a vezetés nem valamilyen „szennyezés” vagy adalék hatására valósul meg, hanem a konjugált kettőskötés rendszer mentén szabadon mozgó töltéshordozó biztosítja.

A vezető polimerek további fontos tulajdonsága, hogy vezetésük akár több nagyságrenddel is megváltoztatható, oxidáltságuk változásának függvényében.



5. ábra: Vezető polimerek vezetésének összehasonlítása néhány közismert anyag vezetésével [14]

A legtöbb polimer oxidáció során válik vezetővé. Az oxidációs folyamatban egy elektront távolítunk el, így kialakítunk egy gyökkationt. Ez a pozitív töltés elektromos tér hatására képes a lánc mentén elmozdulni. A polimerláncban előforduló hibahelyek mentén vagy a láncszakadásoknál az elektron képes „átugrással” tovább haladni (electron hopping). További oxidációval dikation forma kialakítására is lehetőség nyílik. Ezen kationos formák az oldatban található valamely anionnal kompenzálódnak a töltésneutralitásnak megfelelően.



6. ábra: A politiofén redoxi átalakításainak sémája [15]

Vezető polimerek estében a redukcióval létrehozott vezetésre ritkán van példa, mert a folyamat lassú és a levegő oxigénje szinte azonnal oxidálja a redukált polimert. [16]

5. Termoelektromos tulajdonságok

A poli(3-alkil-tiofén) fontos tulajdonsága a vezetési sajátosságuk mellett a kedvező termoelektromos hatásuk.

Ha két eltérő anyagú fémből vagy félvezetőből álló vezető egyik csatlakozási pontját felmelegítjük vagy lehűtjük a másik forrasztási ponthoz képest, akkor a körben áram fog folyni. Thomas Johann Seebeck német fizikus kísérletei során kimutatta, hogy az áramkörben mindaddig áram fog folyni, amíg a hőmérsékletkülönbség a két csatlakozási pont között fennáll. Ezt a jelenséget felfedezője után Seebeck-effektusnak, a keletkező áramot termofeszültségnek nevezzük [17], mely függ az áramkört alkotó vezetők/félvezetők anyagi minőségétől és a csatlakozási pontok hőmérsékletkülönbségétől. A Seebeck-effektus jellemzésére az ún. Seebeck-együttható szolgál, amelyet az alábbi összefüggéssel definiálunk [18]:

$$S(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T_1} \right)_{T_2 = \text{áll.}}$$

ahol S : a Seebeck-koefficiens, U : a termofeszültség, T_1 : egyik, T_2 : másik csatlakozási pont hőmérséklete.

A Seebeck-koefficiens értéke függ a mérési hőmérséklettartománytól, azonban meg kell jegyezni, hogy szobahőmérsékleten az együttható csak kis mértékben függ a hőmérséklettől. A vezető párokra vonatkozó Seebeck-együttható kifejezhető az egyedi anyagokra jellemző abszolút Seebeck-koefficiensek különbségeként [18]:

$$S_{1,2} = S_1 - S_2$$

ahol $S_{1,2}$: a vezetőpárra vonatkozó Seebeck-koefficiens; S_1 : az 1-es anyagra jellemző Seebeck-koefficiens, S_2 : a 2-es anyagra jellemző Seebeck-koefficiens.

A Seebeck-effektus fordítottja is megvalósulhat: ha áram halad át két különböző vezető vagy félvezető érintkezési pontján, akkor az áram irányától függően lehűlés vagy felmelegedés következik be. A jelenség a Peltier-effektus, amely Jean Charles Athanase Peltier francia fizikus után kapta elnevezését. [17]

A csatlakozási pontokon fellépő időegység alatt bekövetkező hőelnyelés vagy hőtermelés arányos az érintkezési felületen átfolyó áram erősségével [18]:

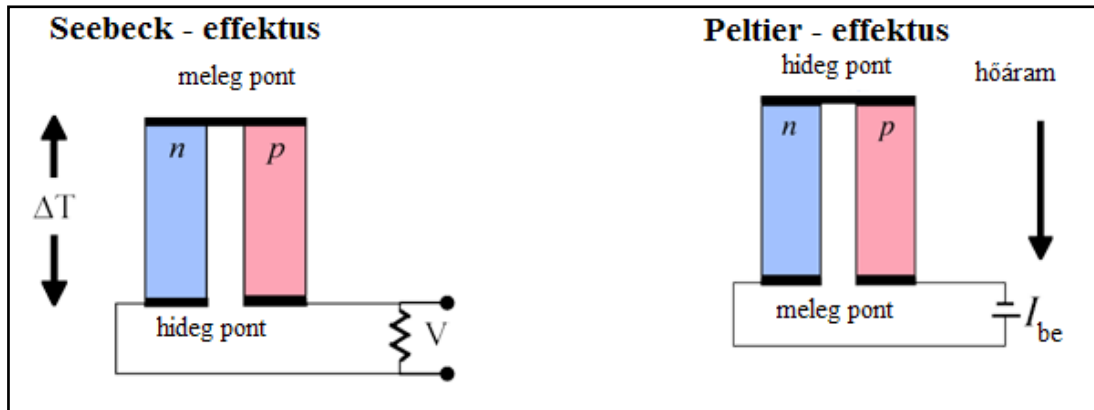
$$\frac{dQ}{dt} = P \cdot I$$

ahol Q : az elnyelt vagy termelődött hő, t : eltelt idő, I : átfolyó áram erőssége, P : a Peltier-együttható.

A Peltier-együttható a Seebeck-koefficienshez hasonlóan szintén definiálható egy vezető párra, az egyes anyagokra jellemző Peltier-együtthatók segítségével [18]:

$$P_{1,2} = P_1 - P_2$$

ahol $P_{1,2}$: a vezetőkörre vonatkozó Peltier-koefficiens.; P_1 : az 1-es anyagra jellemző Peltier-koefficiens, míg P_2 : a 2-es anyagra jellemző Peltier-koefficiens.



7. ábra: A Seebeck- és a Peltier-effektus sematikus ábrája [19]

A harmadik jelenség az ún. Thomson-effektus, amely során egy változó hőmérsékletű vezetőben a rajta átfolyó áram hatására annak irányától és a vezető anyagi minőségétől függően hőfejlődés vagy hőelvonás játszódik le. Azonban ez a jelenség szobahőmérséklet környékén a Seebeck- és a Peltier-effektusokhoz képest elhanyagolható mértékű. A Thomson-effektust egy dl hosszúságú szakaszon az alábbi összefüggés írja le [18]:

$$dq = \tau \cdot I \frac{dT}{dl} dl$$

ahol dq : az időegység alatt keletkező hő, I : áramerősség, dT/dl : hőmérsékletgradiens, τ : Thomson-együttható.

A fent részletezett három termoelektromos jelenség nem független egymástól. Az abszolút koefficiensek között az ún. Kelvin-összefüggés adja meg a kapcsolatot: [18]

$$P(T) = T \cdot S(T)$$

és

$$S(T) = \int_0^T \frac{\tau(T')}{T'} dT'$$

ahol T : abszolút hőmérséklet

A termoelektromos jelenséget a félvezetők ipari előállításáig nem lehetett gyakorlatban hasznosítani, hiszen a fémekből készült vezetőpárok esetében csak igen kis hőmérsékletkülönbségeket lehetett létrehozni. Az összekapcsolásukból létrejövő termofeszültség nagyon kicsi volt, míg a hővezetés okozta veszteségek túlságosan nagyok voltak.

Egy termoelektromos anyag teljesítőképességét, azaz az energiaátalakítási hatásfokot a jósági tényezővel definiáljuk (ZT), amely egy dimenziómentes szám. [20]

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa}$$

ahol ZT : a jósági tényező, S : a Seebeck-együttható, σ : a fajlagos vezetés, T : a termodinamikai hőmérséklet, κ : a hővezetési együttható.

Manapság a termoelektromos hatást pl. Peltier-elemekben hasznosítják, amelyek speciális félvezető anyagokból (pl. Bi_2Te_3) készülnek. A Peltier-elem felépítéséhez különböző eljárásokkal p- és n-típusú cellákat gyártanak, melyeket kerámialapok közé forrasztanak. Ha a cellasoron egyenáramot vezetünk végig, akkor az elektronok az alacsony vezetési sávú (p-típusú) cellákból csak akkor tudnak átlépni a magasabb vezetési sávval rendelkező (n-típusú) cellákba, ha közben energiát vesznek fel a környezetből (lehűl a csatlakozási pont). A jobb teljesítmény elérésének érdekében termikusan párhuzamosan, míg elektromosan sorba vannak kötve a cellák, így a másik oldalon a csatlakozási pont melegedni fog (hő termelődik). [21] A Seebeck-együttható mérése során használatos elrendezés fűtésére én is egy ilyen Peltier-elemet használtam.

6. Nanokompozitok, fém nanorészecskék előállítása

Az utóbbi évtizedben a nanostruktúrák iránti érdeklődés fokozottan növekszik. Ennek okán előtérbe kerültek az olyan kutatások, melyek során a vezető polimereket szervetlen vagy szerves anyagokkal kombinálták valamely tulajdonságuk javításának érdekében.

A kompozitok fontos tulajdonsága hogy a komponensek egymást kiegészítve alkotnak valami újat. Míg a hagyományos kompozitok részecskemérete a mikrométeres tartományba esik, addig nanokompozitról abban az esetben beszélhetünk, ha az egyik komponens mérete legalább az egyik dimenzióban a nanométeres (10^{-9} m) mérettartományba esik. A méretcsökkenés a legtöbb esetben új tulajdonságok megjelenésével társul (pl.: a különböző szemcseméretű aranyszolok eltérő optikai tulajdonságai).

A nanokompozitokat több szempont alapján is csoportosíthatjuk, például az anyagpárok szerint, a mátrix alapján vagy a komponensek morfológiáját tekintve. Szintézisük történhet kémiai vagy elektrokémiai úton, a későbbi felhasználástól függően.

A szakirodalomban számos módszer található fém nanorészecskék előállítására. Ezen módszerek nagy előnye, hogy szűk mérettartományban megfelelően kisméretű részecskék létrehozására van lehetőség. Ilyen alkalmas módszer az ún. „kontrollált kolloid szintézis”. Ezen folyamat során a fém-prekursorok oldatban lejátszódó redukciója eredményez nanorészecskéket. Ebben az esetben szükség van egy megfelelően kialakított határfelületi rétegre, ahol megtörténik a redukció. A részecske méretét a gócképződés/gócnövekedés sebességaránya határozza meg. [22] A másik lehetőség a fémszolok előállítása, majd hordozóra történő felvitele. Ebben az esetben azonban ügyelni kell a fémszolok instabilitására, a könnyen végbemenő koagulációra, így szükség van stabilizálószerre. A stabilizáló anyag lehet pl. az oldatban található polielektrolit.

7. Felhasznált anyagok

- kloroform (CHCl_3 , Mr = 119, 38) (Reanal)
- 3-hexil-tiofén monomer ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$, Mr = 168,3) (Sigma- Aldrich)
- vízmentes vas(III)-klorid (FeCl_3 , Mr = 162,2) (Alfa Aesar)
- vízmentes etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Mr = 46, 09) (VWR International Kft.)
- tetrahidrofurán ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Mr = 72,11) (Molar)
- anizol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, Mr = 108, 14) (Sigma-Adrich)
- acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, Mr = 41,05) (Carlo-Erba)
- arany(III)-klorid (AuCl_3 , Mr = 303,325) (Sigma-Aldrich)
- tömény sósav (cc. HCl , Mr = 36, 46) (Reanal)
- ioncserélt víz (Milli-Q)
- toluol (C_7H_8 , Mr = 92,14) (Biogal)
- tetraoktil-ammónium-bromid ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]\text{NBr}$, Mr = 546,79) (Sigma-Aldrich)
- nátrium-borohidrid (NaBH_4 , Mr = 37, 83) (Molar Chemicals Kft.)
- tetrabutil-ammónium-perklorát ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NClO}_4$ Mr = 341,91) (Sigma-Aldrich)
- szerotonin hidroklorid ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ Mr = 212,68) (Sigma-Aldrich)
- nitrobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, M = 123,11) (Sigma-Aldrich)

8. Vizsgálati módszerek

UV-látható spektrofotometria:

A folyadékfázisú mintákat HPUV 8452 diódasoros spektrofotométerrel vizsgáltuk szobahőmérsékleten, 50-szeres anizol-kloroform 90-10 térfogat %-os elegyében történő hígítás után. Méréskor a 300-820 nm széles skálán rögzítettük a spektrumot 2 nm-enként egyidőben a diódasornak köszönhetően. A spektrum felvételét 1 cm-es üveg-küvetében végeztem.

Infravörös spektroszkópia:

Mérés során Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR spektrométert használtunk. A spektrométer interferometrikus elrendezésű, melyben egy folytonosan mozgó tükör interferenciát idéz elő a detektor helyén. A detektor az eredményhullám intenzitását méri. Méréskor a spektrométeren ATR feltétet használtunk, amely felületérzékeny módszer, így lehetőségünk nyílt a minták előkészítő műveletek nélküli (pl. pasztillázás) vizsgálatára. 1800-2300 cm^{-1} értékek között a spektrumok nem értelmezhetőek a készülék saját elnyelése miatt. A háttér esetében 256 spektrum átlagát, a mintáknál 128 spektrum átlagát használtuk a kiértékeléshez.

Transzmissziós elektronmikroszkópia:

A méréseket egy Philips CM 10-es típusú berendezéssel végeztünk. A transzmissziós elektronmikroszkópia során egy elektron sugárnyalábot alkalmazunk a minta vizsgálatához. Ezt a nyalábot a mintán való áthaladása után detektálja a készülék. Az oldatokat egy vékony szénhártyával bevont rézlemezre, ún. gridre (Electron Microscopy Sciences: CF200-Cu) cseppentettük fel. Így a mérések során készített felvételek egy alapvető szürke háttérrel rendelkeznek.

Ciklikus voltammetria:

A mérés során AUTOLAB PGSTAT10 készüléket használtam. A munkaelektrodóm az üvegszénre (GC) felcseppentett, majd megszáritott nanoszálal oldat, arany szol és kompozit volt. Ellenelektrodként egy megtisztított platina elektrodót alkalmaztam, míg kvázi referenciaelektrodként egy ezüst-kloriddal bevont ezüst szál szolgált. Ennek előnye, hogy a vizsgálatokat vízmentes közegben (acetonitril) végezhettem. Vezetősóként tetrabutil-ammonium-perklorátot alkalmaztam. A mérések során a kiválasztott potenciáltartományt állandó sebességgel pásztáztam végig, melynek során a mintát ciklikusan oxidáltam, majd redukáltam. Az így kapott görbén megjelenő csúcsáramokból és csúcspotenciálokból vontam le következtetéseket. A voltammogramok felvételét minden esetben nyitott áramkörüi potenciálról indítottam el.

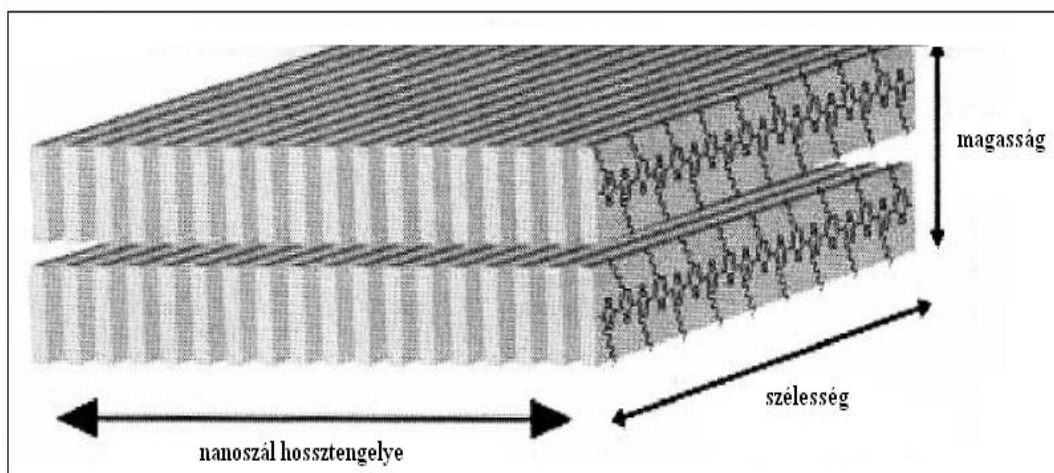
Seebeck-együttható mérése:

A Seebeck-együttható mérésekor egy FES24 típusú adatgyűjtő egységet használtunk, amely USB porton keresztül kapcsolódik egy számítógéphez. Az eszköz belsejében található egy 24 bites ADC (analóg-digital converter), amely átalakítja az általunk mért analóg jelet digitális formátumúvá ez össze van kötve egy mikrovezérlővel. A fűtés külső módon történik egy Peltier-elem segítségével. A létrejövő hőmérsékletkülönbséget termisztorral detektáljuk, melynek jelét a 4 csatornás ADC-be vezetjük. A mintákat minden esetben egy speciálisan erre a célra kialakított NYÁK-lapra cseppentettem fel 400 μL -es mennyiségekben. A minták ellenállásértékeit ezen a nyáklapon mértem meg kétpontos módszerrel.

9. Poli(3-hexil-tiofén) szintézise, nanoszálképzés

A polimer szintézisét kémiai oxidációval valósítottam meg. Oldószernek kloroformot, oxidálószerként vízmentes FeCl_3 -ot használtam. A kiindulási monomer a 3-hexil-tiofén volt. A polimerizációs reakció során az oxidálószer végső koncentrációja 0,25 M, míg a monomer koncentráció 0,1 M volt. Első lépésként elkészítettem mind a vas(III)-klorid, mind a 3-hexil-tiofén kloroformos oldatát külön-külön, majd mágneses keverés mellett kb. 0-4 °C hőmérsékletre hűtöttem. A kellően alacsony hőmérséklet beállása után a két oldatot összeöntöttem, majd további 6 órán át folytattam a kevertetést. A hűtést a közel 24 órán át tartó polimerizáció során mindvégig fenntartottam a nemkívánt mellékreakciók elkerüléséhez, valamint a keletkező polimer minél nagyobb fokú szabályossága érdekében. A szintézis végén a keletkező polimert sötétbarna por formájában leszűrtem, majd vízmentes etanollal mostam. A vasion mentességről berlini kék reakcióval győződtem meg. A kész terméket infralámpa alatt szárítottam.

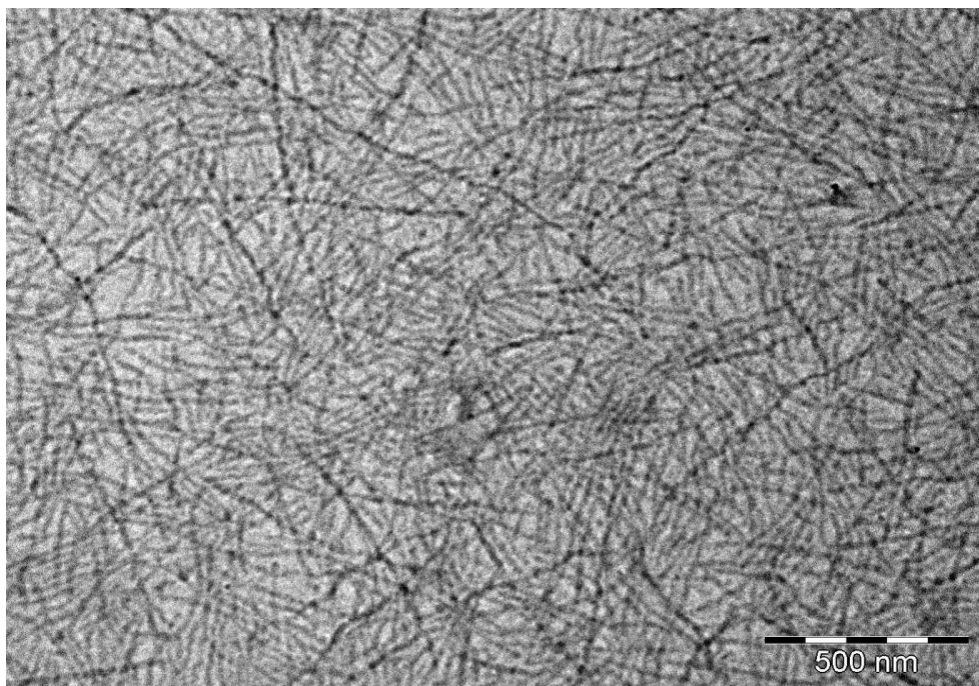
Az önmagában rossz vezetési sajátságokkal rendelkező polimer elektromos vezetésének javítása érdekében különböző szerkezetei átalakítások végezhetők. Az egyik ilyen módszer, melyre munkám is alapszik, hogy egy átkristályosítási eljárással maga a polimer nanoszálás szerkezetűvé tehető. [23]



8. ábra: Poli(3-alkil-tiofén) nanoszálak sematikus ábrázolása [23]

Az átkristályosítás során 50 mg szilárd polimert oldottam fel 50 cm³ mennyiségű THF-ban. Golyóshűtő mellett 20 percig forraltam, majd redős szűrőpapíron szűrtem. Vákuumdesztilláló készülékkel bepároltam, majd a szálképzéshez ideális oldószerkeletben (10 térfogat% kloroform, 90 térfogat% anizol) feloldottam. A forráspont elérése után a melegítést kikapcsoltam, majd csiszoltdugós lombikba töltöttem, végül jeges-vizes hűtést alkalmaztam.

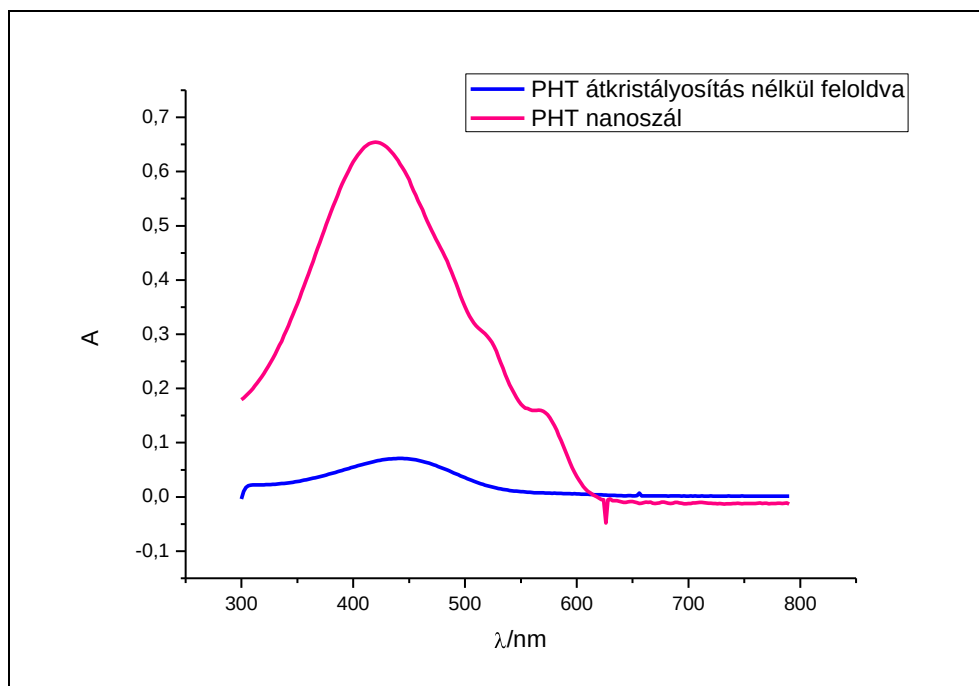
A nanoszálak kialakulásáról UV-látható spektrofotometriával és transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel bizonyosodtam meg.



9. ábra: Poli(3-hexil-tiofén) nanoszálak TEM felvétele

A TEM felvételek alapján meghatározható, hogy az átlagos szálhosszúság kb. 500 nm, míg az átlagos szálvastagság kb. 15 nm.

Az UV-látható spektrofotometriás vizsgálatok szintén alátámasztották a nanoszálak kialakulását. Az átkristályosítás nélkül feloldott polimer esetében azt tapasztaltam, hogy az abszorbancia maximum 440 nm környékén található, míg a nanoszálás szekezet esetében ez az érték 420 nm-nél található. A spektrumon megfigyelhető továbbá a nanoszálás szerkezetre jellemző két kisebb „váll”, melyek a nagyobb hullámhossz tartományokban találhatóak (520 és 560 nm környékén).



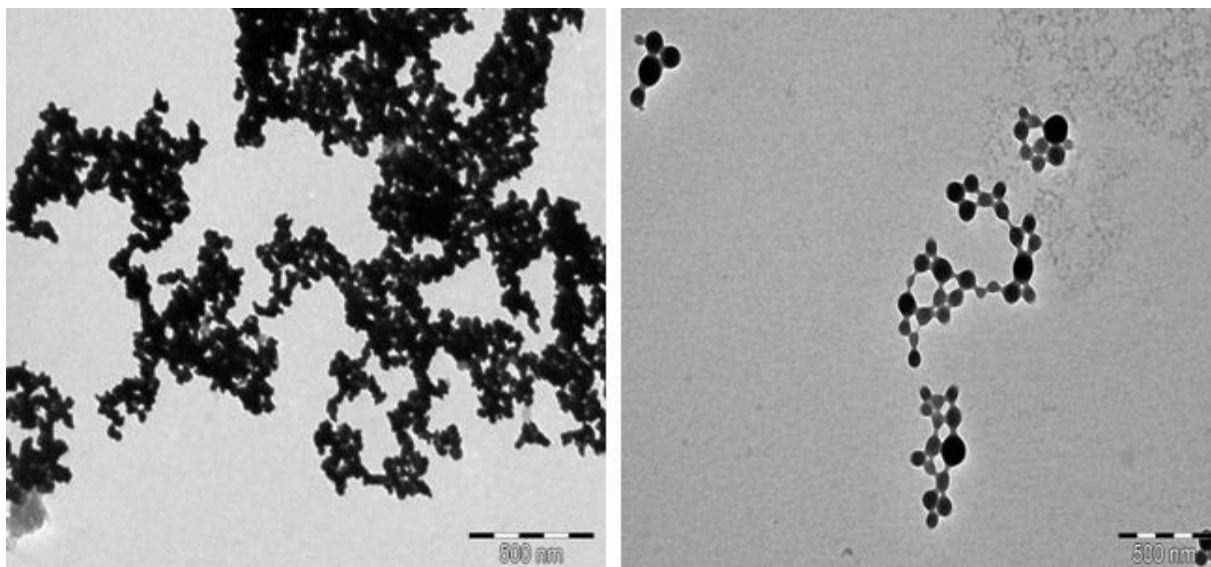
10. ábra: Poli(3-hexil-tiofén) és a nanoszál oldat UV-Vis spektruma

10. Arany szol előállítása

Kísérleti munkám során a nanoszálak szerkezetű polimert olyan nanorészecskével kombináltam, amely képes kölcsönhatásba lépni a polimer valamely részével. A kén – arany kötés erősségének okán az arany szol előállítását választottam. A szintézisre irányuló receptek az oligotiofénekkel készített kompozitokra vonatkozóan széleskörűen találhatók a szakirodalomban. [24, 25, 26]

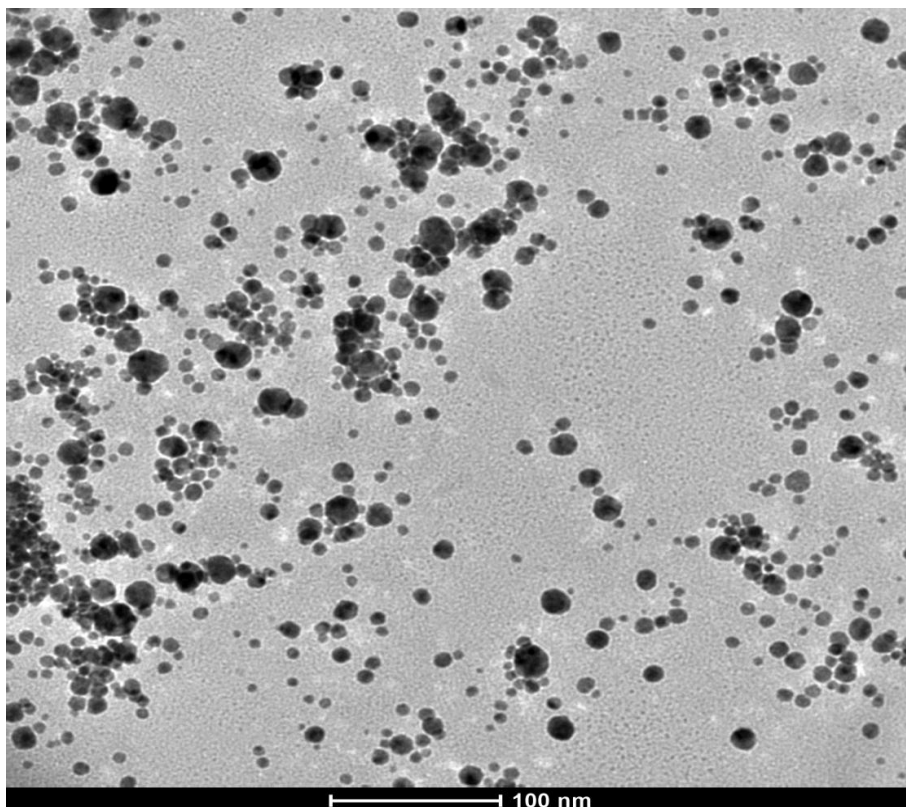
Munkám első fázisában a feladatomban az volt, hogy a megfelelően reprodukálható módszert adaptáljam. Első közelítésben olyan receptúrát alkalmaztam, amely során az arany szolt hagyományos nátrium-citrátos vizes közegű redukcióval állítottam elő. [27] A receptben leírtak szerint lehetőség nyílt arany nanoszálak szintézisére. A későbbiekben ezeket az arany nanoszálakat szeretnénk volna szerves közegbe áthelyezni, azonban problémát jelentett a recept alapján a részecskeméret reprodukálhatatlansága.

A reakciókörülmények azonossága ellenére nem lehetett az arany nanorészecskék méretét reprodukálható módon szabályozni.



11. ábra: Arany szol előállítása nátrium-citrátos redukcióval az egyik esetben (bal oldal) és a másik esetben (jobb oldal)

Munkám következő részét egy kétfázisú arany szol szintézis adaptálása jelentette. [28] Az eredeti receptet kismértékű módosításokkal alkalmaztam. Először bemértem 0,0036 g arany(III)-kloridot 4 cm^3 ioncserélt Milli-Q vízbe, majd hozzáadtam $10\text{ }\mu\text{l}$ tömény sósavat. A következő lépésben elkészítettem a szerves fázist, amely 5 cm^3 toluolban oldott 0,133 g mennyiségű tetra-oktil-ammónium-bromidból áll. A két fázist összeöntöttem egy csiszolt dugós Erlenmeyer lombikba, majd 30 percen keresztül kevertettem mágneses keverővel. Ez alatt az idő alatt a vizes fázis sárga színe fokozatosan elhalványult, miközben a toluolban megjelent a piros szín. A keverés után hozzáadtam 0,047 g nátrium-borohidridet, amely redukálta az arany(III)-ionokat arany nanorészecskékké. A redukálószer hozzáadásakor intenzív pezsgést tapasztaltam, miközben a piros szín sötétvörössé mélyült. Miután abbamaradt a gázfejlődés, a toluolos fázist egy mérőhengerben két részre osztottam, az egyik feléhez 10 mg poli(3-hexil-tiofént) adtam stabilizálószerként, a másik felét megtartottam referenciának.

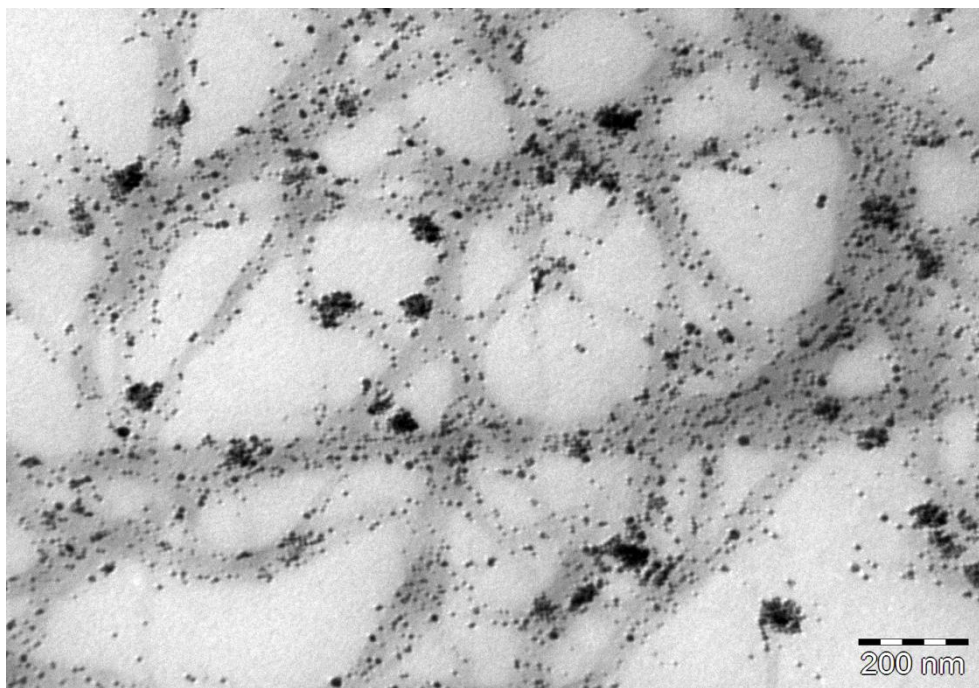


12. ábra: Arany szol TEM felvétele

A TEM felvételek alapján meghatározható, hogy a nanorészecskék meglehetősen széles mérettartományt ölelnek fel, mégis az átlagos szemcseméret kb. 10 nm. A receptúra alapján a kísérleti paraméterek gondos betartásával a szemcseméret reprodukálható volt, az eredmények megismételhetők.

11. Nanokompozit előállítása, jellemzése

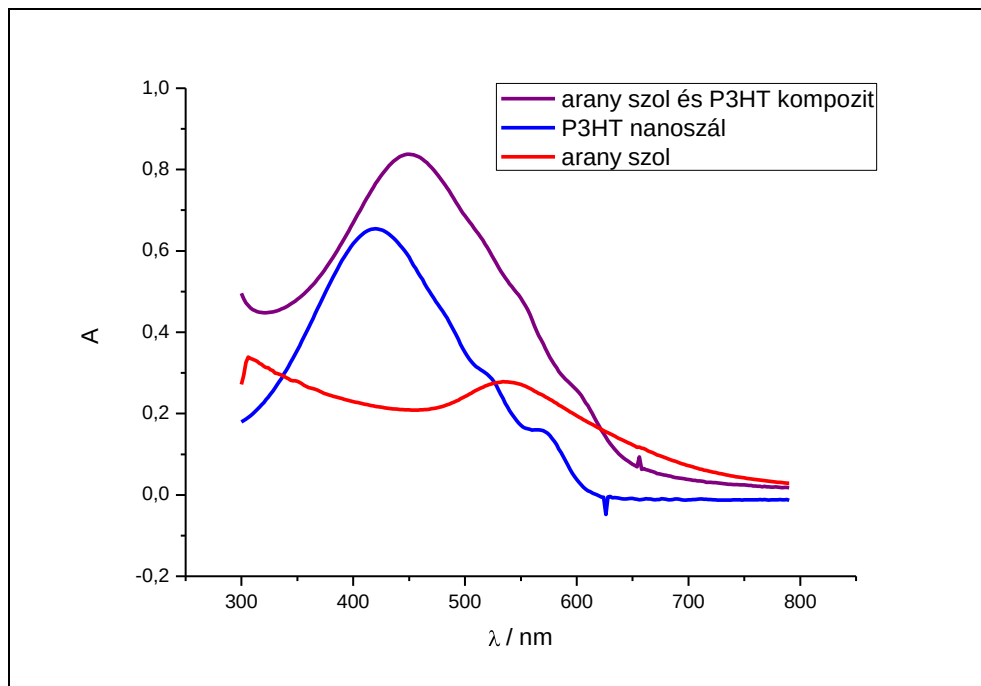
A poli(3-hexil-tiofén)/Au kompozitot egyszerű diszpergálással hoztam létre. A kompozit előállítása során 1 cm^3 mennyiségű polimeroldatba 1 cm^3 mennyiségű arany szolt oszlattam el. A nanokompozit kialakulásáról transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel bizonyosodtam meg.



13. ábra: P3HT/Au kompozit TEM felvétele

Látható, hogy az arany nanorészecskék nagyrészt csak a polimer szálak mentén helyezkednek el. Továbbá megfigyelhető, hogy a nanoszálak vastagsága is kb. háromszor-négyszer nagyobb (kb. 40-60 nm), mint a kezeletlen nanoszálak P3HT esetében.

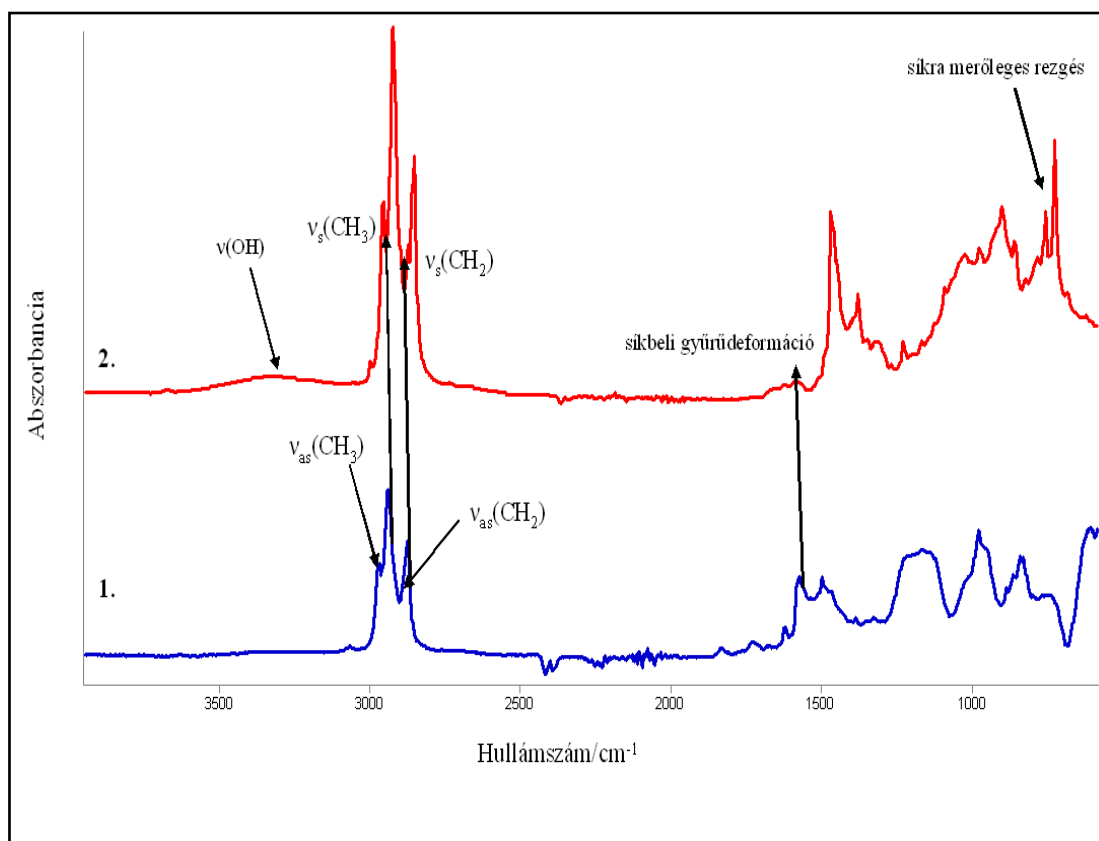
A kompozitról széleskörű spektrokémiai jellemzést készítettem. Ezen mérések során a kompozitok esetében kloroform-anizol 10-90 térfogat % -os elegyéhez képest mértem, míg az aranyzol spektrumánál háttérként a tiszta toluol szolgált.



14. ábra: A kompozit folyadék fázisban felvett UV-Vis spektruma 50x hígítással

Megállapítható, hogy a kompozit spektruma magában foglalja mindkét komponens elnyelését, valamint a nanoszálra jellemző karakter megmaradt. Látható, hogy az abszorpciós csúcsok eltolódtak a kisebb energiák felé. A fő csúcs 420 nm-ről 450 nm környékére, a második csúcs 520 nm-ről 560 nm-re, a harmadik 560 nm-ről 600 nm-re tolódott. Továbbá megfigyelhetővé vált, hogy az oldalcsúcsok kevésbé lettek karakteresek. A tiszta aranyzol UV-látható tartományba eső elnyelése 535 nm-nél található.

Az infravörös spektroszkópiás mérések során a következőket tapasztaltam.

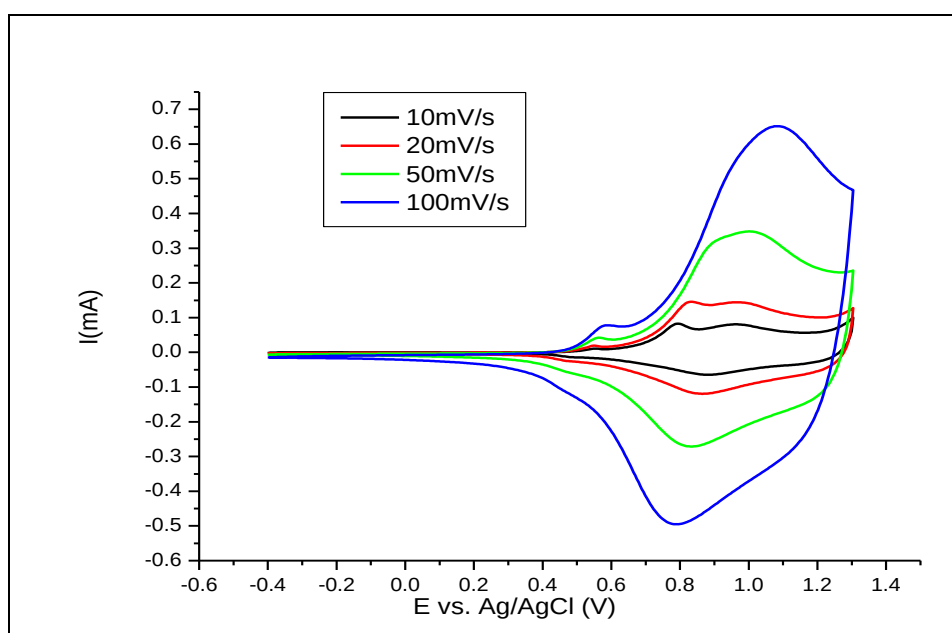


15. ábra: 1.: P3HT FT-IR spektruma, 2.: P3HT/Au kompozit FT-IR spektruma

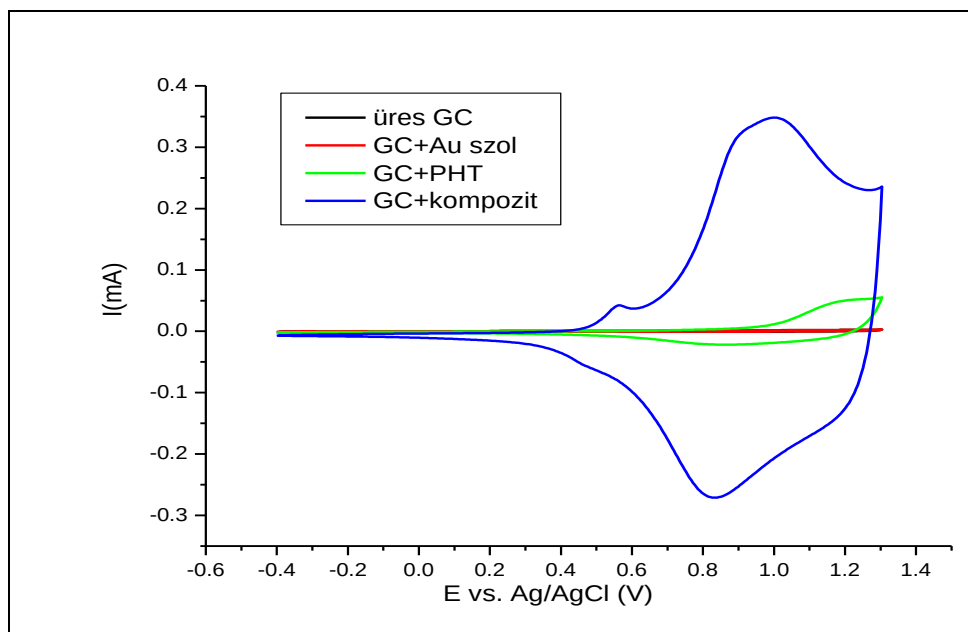
Az optikai tulajdonságok drasztikus változása alapján elmondható, hogy a polimer elektronszerkezete megváltozik (kén – arany kötés). Az alábbi rezgési sávokat azonosítottam: a 2950, 2915 cm^{-1} , valamint a 2870, 2850 cm^{-1} hullámszámoknál lévő rezgés a CH_2 - és a CH_3 -csoportokra jellemző vegyértékrezgések. Az aranyszol szintézise kétfázisú rendszerben történik így a várakozásoknak megfelelően megjelenik az OH-csoportra jellemző széles rezgési sáv (3300-3500 cm^{-1}).

Megállapítható, hogy a kezeletlen polimer esetében az 1530 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező síkbeli gyűrűdeformációs rezgés a kompozit esetében gyakorlatilag eltűnik. Ugyanakkor karakterisztikussá válnak a gyűrű síkjára merőleges („out-of plane”) rezgések, melynek magyarázata, hogy a fémek felületére érvényes kiválasztási szabály szerint csak azok a sávok látszanak, amelyek átmeneti dipólusmomentuma merőleges a fém felületére. Tehát megállapítható, hogy létrejött egyfajta kölcsönhatás a kompozit két alkotórésze között.

A kompozit elektrokémia viselkedésének tanulmányozását nagyban megnehezítette, hogy a felvitt réteg a legtöbb esetben mind a platina, mind az ITO elektródok felületéről „levált” a feszültség rákapcsolás után. A réteg tapadásának javítása érdekében többféle felületkezelő módszert is kipróbáltam (polielektrolitos kezelés poli(diallil-dimetilammónium-kloriddal), szilanizálás 3-glicidoxipropil-trimetoxiszilánnal), de a problémán ez sem segített. Következő lépésben áttértem egy 2 mm átmérőjű üvegszén (glassy carbon, GC) elektród használatára, amelyen a kompozit előkezelések nélkül is fennmaradt a mérések során.



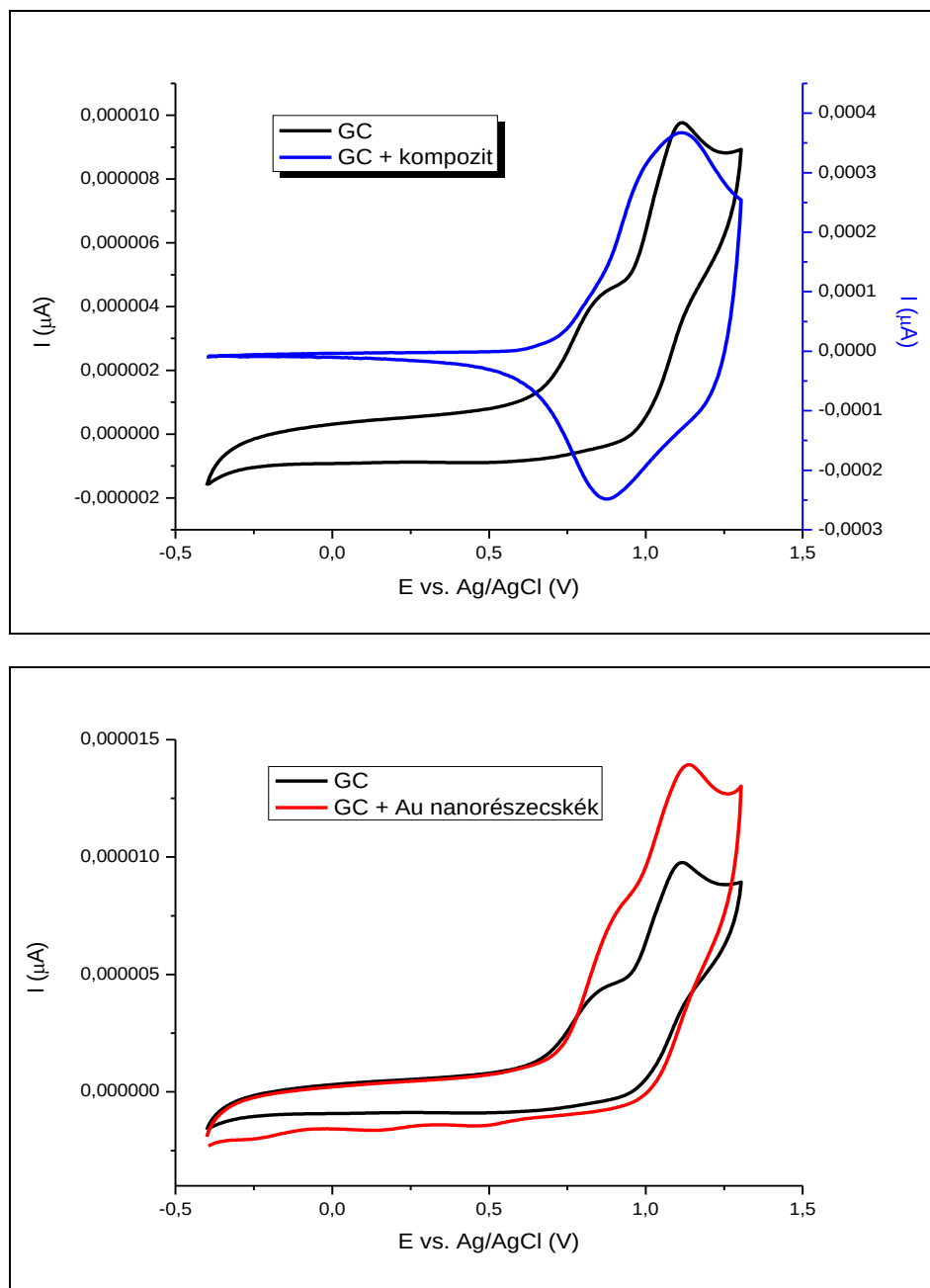
16. ábra: Ciklikus voltammogram a kompozittal módosított GC elektródról 50mV/s pásztázási sebességgel



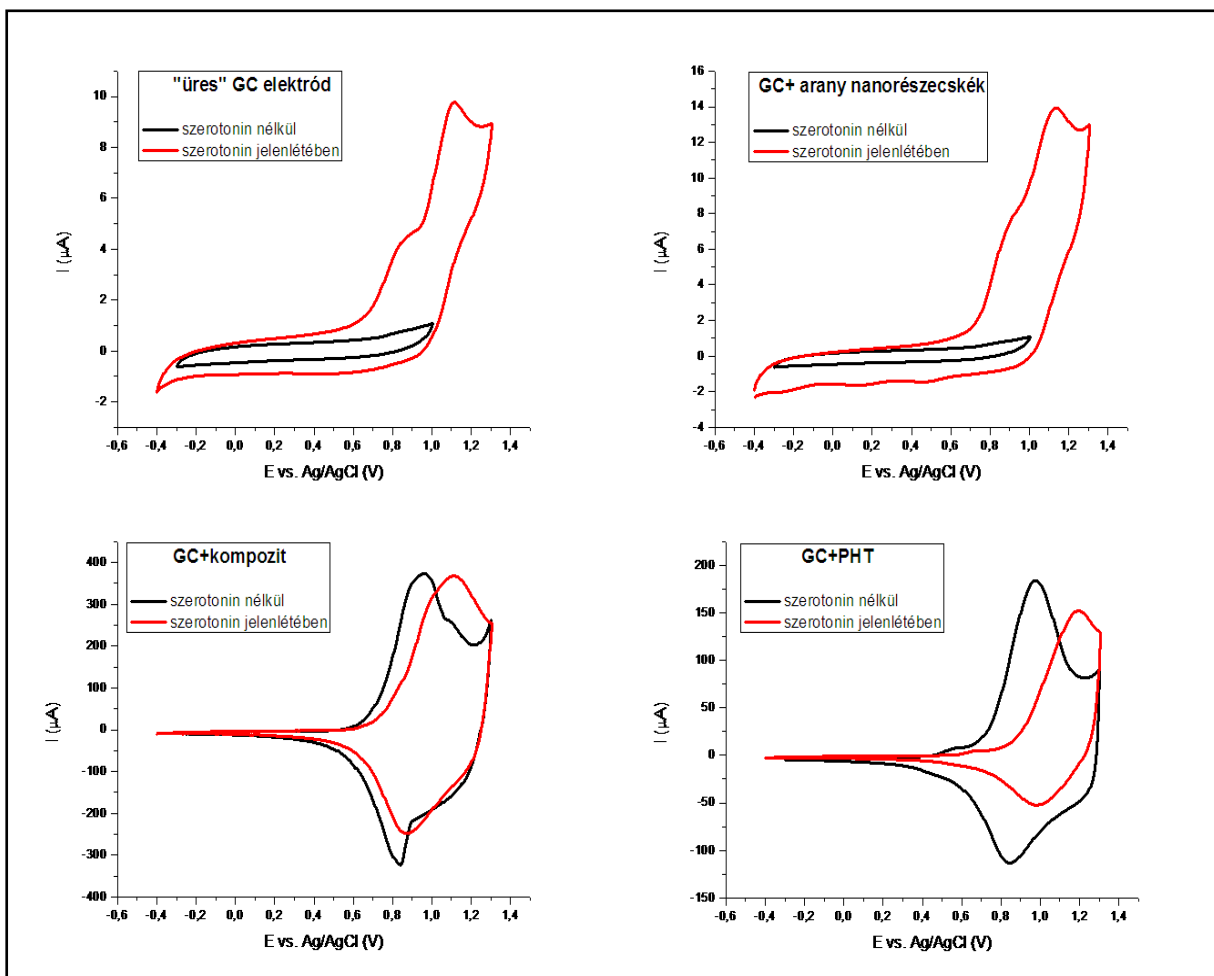
17. ábra: Összehasonlító voltammogramok a kezeletlen és a módosított elektródokról

A mérési eredmények korrelálnak az ellenállásértékek mérése során (mérési eredmények későbbiekben) tapasztaltakkal. A polimerszálakat a kompozitképzés során "feltöltjük" jól vezető fémrészecskékkel, tehát megnöveljük a vezetést. Így az önmagában gyakorlatilag szigetelőként viselkedő polimerben lehetőség nyílik a könnyebb elektronátvitelre. Ez okozza a kompozit nagyobb elektroaktivitását.

Következő lépésként szerettem volna a kompozittal módosított GC elektród katalitikus folyamatokban történő hasznosításának lehetőségét feltárni. A koncepció az volt, hogy a kompozitban lévő arany nanorészecskék lehetőséget nyújthatnak bizonyos reakciók katalizálásra. Erre a célra több tesztreakciót is vizsgáltam, munkámban csak a szerotonin oxidációját mutatom be. A mért ciklikus voltammogramok az alábbi összefoglaló ábrán találhatóak.



18. ábra: Összehasonlító voltammogramok a szerotonin oxidációjára módosított elektródokon és kezeletlen GC-n ($v = 50 \text{ mV/s}$)

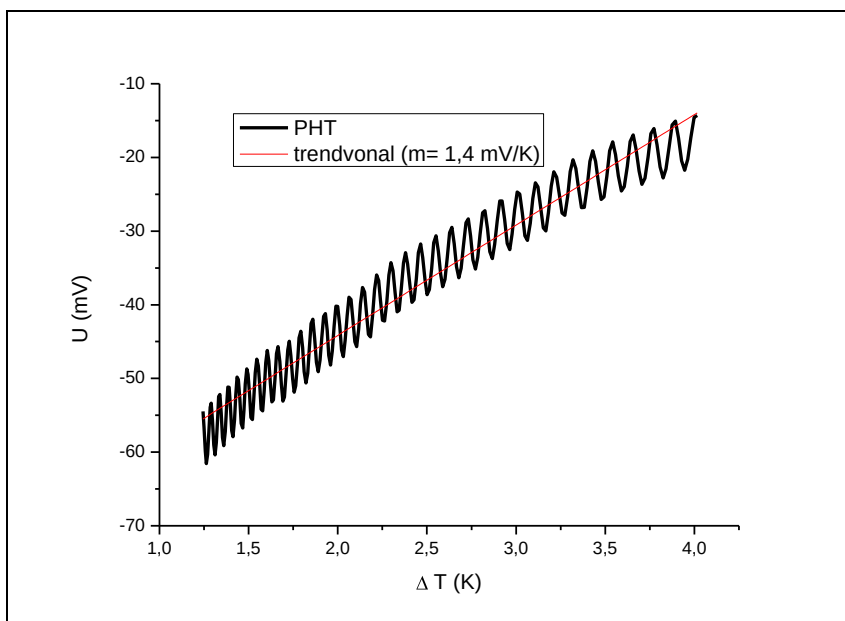


19. ábra: Összehasonlító voltammogramok szerotonin tartalmú és szerotonin nélküli oldatban, acetonitrilben ($v = 50 \text{ mV/s}$)

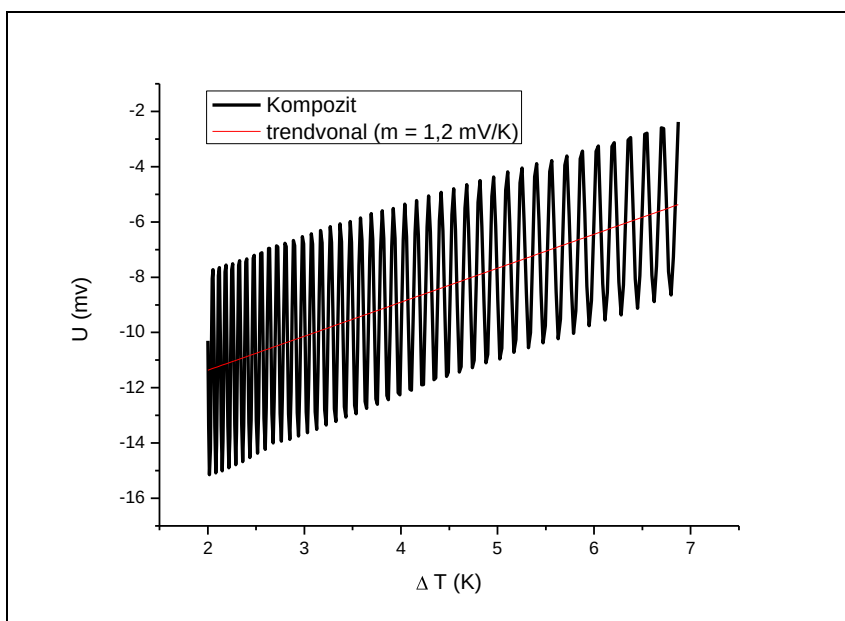
Belátható, hogy a kompozit a szerotonin oxidációjára nincs katalitikus hatással. Ennek oka valószínűsíthetően az, hogy maguknak az arany részecskének sincs katalitikus sajátsága. Ez a többi tesztreakcióban is igazolást nyert: dopamin oxidációjának és nitrobenzol redukciójának vizsgálata során szintén nem volt mérhető katalitikus hatás.

Az ellenállásmérésekor azt tapasztaltam, hogy míg a nanoszálak szerkezetű poli(3-hexil-tiofén) ellenállását nem tudtam megmérni ($G\Omega$ feletti érték), addig a kompozit esetében mérhető volt az ellenállás. A mérések során átlagosan $1,5 \text{ M}\Omega$ ellenállást mértem. A fajlagos ellenállás értékek mérése, a módszer kidolgozása jelenlegi munkánkat képezi.

A termoelektromos tulajdonság reprezentálására mértem a Seebeck-együtthatót. A mérések során standardként egy n-típusú Bi_2Te_3 szuszpenziót vittem fel a méréshez használatos NYÁK-lapra, majd mértem a Seebeck-együtthatóját.



20. ábra: PHT nanoszál as oldat termoelektromos görbéje



21. ábra: A kompozit termoelektromos görbéje

Mérések eredményeképpen a következő átlagértékeket kaptam:

- poli(3-hexil-tiofén): 1.5 mV/K
- poli(3-hexil-tiofén)/Au kompozit: 1.2 mV/K

A vékonyrétegek mérése során, nagy a zaj, amely a rétegek nem túl jó vezetésére vezethető vissza.

A kompozit és a nanoszálás oldat Seebeck-együtthatójának értékében nincs jelentősebb eltérés, az eredmények mégis biztatóak, hiszen a vezetésnövekedést figyelembe véve, jelentősen javult a jósági tényező.

12. Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy sikeresen állítottunk elő poli(3-hexiltiofén)/arany nanokompozitot a P3HT nanoszálás oldatának felhasználásával. A kompozit kialakulásáról transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel győződünk meg. A TEM képeken jól látszik az arany nanorészecskék nagyfokú rendezettsége a nanoszálak mentén. Az infravörös spektroszkópiás felvételek alapján meghatároztuk, hogy valóban kialakul a kölcsönhatás a kompozit két alkotórésze között.

Ciklikus voltammetriás mérésekkel megállapítottuk, hogy a kompozit jelentősen nagyobb elektroaktivitással rendelkezik a szálas polimer oldathoz képest az arany nanorészecskéknek köszönhetően. Ezzel korrelálnak az ellenállás mérésekor kapott eredmények: a kompozit vezetése 3 nagyságrenddel nagyobb a polimerénél. A továbbiakban elvégeztünk több, a katalitikus sajátságokra felderítésére irányuló kísérletet, azonban a kapott mérési eredmények alapján elmondható, hogy a P3HT/Au kompozit nem rendelkezik katalitikus sajátságokkal a kiválasztott tesztreakciókra.

A Seebeck együttható mérésekor azt tapasztaltuk, hogy a kompozit és a nanoszálás oldat Seebeck-koefficiens között nincs nagy eltérés. Azonban a vezetésnövekedést figyelembe véve megállapítható, hogy a termoelektromos tulajdonságot reprezentáló jósági tényező jelentősen javult.

13. Hivatkozások

- [1] Inzelt, G.; *Kalandozások a kémia múltjában és jelenében* **2003**, Vince Kiadó, 31-46.
- [2] <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/olvaso/nobel00/nobel00.html>
- [3] <http://www.teara.govt.nz/en/biographies/6m2/3/5/2>
- [4] Feng, X.; Zhao, W.; Ju, H.; Zhang, L.; Zhang, W.; Zhu, J. F.: *Electronic structures and chemical reactions at the interface between Li and regioregular poly (3-hexylthiophene)* **2012**, Organic Electronics, 13: 1060-1067.
- [5] Roncalli, J.; Garreau R.; Yassar A.; Margue P.; Garnier F.; Lemaire M; *Effects of Steric Factors on the Electrosynthesis and Properties of Conducting Poly(3-alkylthiophenes)* **1987**, The Journal Physical Chemistry, 91: 6706-6714
- [6] Inzelt G.; *Vezető polimerek* **1999**, Magyar Kémiai Folyóirat, 105 (8): 293-303
- [7] Niemi V. M.; Knuutilla P.; Osterholm J. E.; Korvola J. *Polimerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃* **1992**, Polymer, 33 (7): 1559-1562
- [8] Yamamoto T.; Sanechika K.; Yamamoto A.; *Preparation of thermostable an electric-conducting poly(2,5-thienylene)* **1980**, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 18 (1): 9-12
- [9] Lin J. W. P.; Dudek L. P.; *Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene)* **1980**, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18 (9): 2869-2873
- [10] McCullough, R. D., Lowe R. D.; *Enhanced electrical-conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)* **1992**, Journal of the Chemical Society: Chemical Communications 1:70–72
- [11] Chen T. A.; O'Brien R. A.; Rieke R. D.; *Use of highly reactive zinc leads to a new, facile synthesis for polyarylenes* **1993**, Macromolecules, 26 (13): 3462-3463
- [12] Loewe R. S.; Khersonsky S. M.; McCullough R. D.; *A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using grignard methatesis* **1999**, Advanced Materials, 11 (3): 250-253
- [13] Skotheim T. A.; Reynolds J. R.; *Handbook of conducting polymers (harmadik kiadás)* **2007**, 9.3. fejezet, 352
- [14] Inzelt G.; *Elektromosan vezető polimerek alkalmazásáról* **2001**, Magyar Kémikusok Lapja, 56 (1-2): 26-28

- [15] Javier A. E.; *Solution-processable materials for printable electronics* **2010**, Doctoral Thesis/Dissertation
- [16] Mastragostino M.; Soddu L.; *Electrochemical characterization of „n” doped polyheterocyclic conducting polymers. 1. Polybithiophene* **1990**, *Electrochimica Acta*, 35 (2):463-466
- [17] Hevesi I.; *Elektromosságtan* **1998**, Nemzeti Tankönyvkiadó, 12.fejezet, 397-404
- [18] http://wjsz.ktk.bme.hu/kiskor/sites/default/files/uploads/u5/Havancsak%20Karoly_Peltier%20meresi%20utasitas_0.pdf
- [19] http://www.letu.edu/_Academics/Engineering/engineering/student-projects/Thermoelectric_Elements/index.html
- [20] Taggart D. K.; Yang Y.; Kung S. C.; McIntire T. M.; Penner R. M.; *Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires* **2011**, *Nano Letters*, 11 (1): 125-131
- [21] <http://mono.eik.bme.hu/~vanko/labor/kutato/NB.pdf>
- [22] Beck A.; Horváth A.; Szűcs Z.; Schay Z.; Horváth E.; Zsoldos Z.; Dékány I.; Gucci L.; *Pd Nanoparticles Prepared by „ Controlled colloidal Synthesis” in Solid/Liquid Interfacial Layer on Silica I. Particle Size Regulation by Reduction Time* **2000**, *Catalysis Letters*, 65: 33-42
- [23] Samitsu S.; Shimomura T.; Heike S.; Hashizume T.; Ito K.; *Effectiv Production of Poly(3-alkylthiophene) Nanofibers by means of Whisker Method using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties* **2008**, *Macromolecules*, 41: 8000-8010
- [24] Zotti G.; Vercelli B.; Battagliarin M.; Berlin A.; Hernandez V.; Lopez Navarrete J. T.; *Oligothiophene- and Oligopyrrole-Mediated Aggregation of Gold Nanoparticles* **2007**, *Journal of Physical Chemistry*, 111: 5886-5892
- [25] Zotti G.; Vercelli B.; Berlin A.; *Gold Nanoparticles Linked by Pyrrole- and Thiophene-Based Thiols. Electrochemical, Optical, and Conductive Properties* **2008**; *Chemistry of Materials*, 20:397-412
- [26] Zotti G.; Vercelli B.; Berlin A.; *Gold Nanoparticle Linking to Polypyrrole and Polythiophene: Monolayers and Multilayers* **2008**, 20:6509-6516
- [27] Pong B. K.; Elim H. I.; Chang J. X.; Ji W.; Trout B. L.; Lee J. Y.; *New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III)*

Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties **2007**, 111:6281-6287

- [28] Brust M.; Walker M.; Bethell D.; Schiffrin D. J.; Whyman R.; *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system* **1994**, Journal of the Chemical Society – Chemical Communications, 7: 801-802