

Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette: Samu Gergely Ferenc
II. éves vegyész MSc. szakos hallgató

Termoelektromos tulajdonságú szén nanocső szőnyeg / vezető polimer kompozitok előállítása és jellemzése



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Témavezetők: Dr. Visy Csaba egyetemi tanár
Endrődi Balázs PhD hallgató

Szeged, 2012.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
1.1. Történeti áttekintés	4
1.2. Irodalmi áttekintés	5
1.2.1. Vezető polimerekről általában.....	5
1.2.2. Poli(3-hexil-tiofén) (P3HT).....	8
1.2.3. Poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (PEDOT)	10
1.2.4. Vezető polimer alapú nanokompozitok	11
1.2.5. Vezető polimer és szén nanocső alapú kompozitok	12
1.2.6. Termoelektromos anyagok és jelenségek	15
1.2.7. Vezető polimer alapú termoelektromos kompozitok.....	17
2. Célkítűzés	19
3. Kísérleti rész	20
3.1. Felhasznált vegyszerek.....	20
3.2. Szén nanocső szőnyegek előállítása	20
3.3. Alkalmazott műszerek.....	20
3.4. Vizsgálati módszerek ismertetése.....	20
3.4.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek.....	20
3.4.1.1. Ciklikus Voltammetria	21
3.4.2. Raman-spektroszkópia	22
3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	22
3.4.4. Termoelektromos mérések	23
4. Kísérleti eredmények	24
4.1. Poli(3-hexil-tiofén) és szén nanocső kompozitok elektrokémiai előállítása és vizsgálata	24
4.1.1. Leválasztásokhoz használt elrendezés.....	24
4.1.2. P3HT leválasztásának előkészületei.....	25
4.1.3. Potenciodynamikus kondicionálás	26
4.1.4. Potenciodynamikus leválasztás	27
4.1.4.1. Polimerizációs tartomány megállapítása	27
4.1.4.2. Leválasztási ciklusok számának hatása	28
4.1.4.3. Monomer koncentrációjának hatása a polimerizációra	30
4.1.5. Potenciosztatikus leválasztás.....	31
4.1.6. Potenciosztatikus technikával készült hibridek elektrokémiai viselkedése	33
4.1.7. Különböző módszerekkel készült kompozitok elektrokémiai jellemzése	34
4.1.8. Raman-mikroszkópiás vizsgálatok	35

4.1.9.	Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felvételei	38
4.2.	PEDOT és PEDOT:PSS szén nanocső kompozitok elektrokémiai előállítás és vizsgálata	38
4.2.1.	PEDOT és PEDOT:PSS rendszerek leválasztásának előkészületei	39
4.2.2.	Potenciodynamikus kondicionálás	39
4.2.3.	Potenciodynamikus leválasztás	40
4.2.4.	Különböző rendszerek esetén előállított kompozitok elektrokémiai jellemzése	40
4.2.5.	Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felvételei	41
4.2.6.	Raman-mikroszkóppal készült felvételek	42
4.3.	Termoelektromos mérési eredmények	43
4.3.1.	Mérőműszer hitelesítése	43
4.3.2.	Szén nanocső szőnyeg / vezető polimer hibridek termoelektromos sajátosságai	44
5.	Összefoglalás	49
6.	Irodalomjegyzék	50

1. Bevezetés

1.1. Történeti áttekintés

„Azt hiszem, hogy a polimerizáció kifejlesztése talán a kémia legjelentősebb teljesítménye, mert a legnagyobb hatással volt mindennap életünkre. A világ teljesen más hely lenne műszalak, műanyagok, elasztomerek stb. nélkül.”

Lord Todd

A mesterséges polimerek – vagy hétköznapi néven műanyagok – életünk szerves részét képezik. Polimereknek az olyan makromolekulákat nevezzük, melyek egy vagy több szerkezeti egység ismétlődő összekapcsolódása révén keletkeznek. Eredetüket tekintve megkülönböztethetünk természetben megtalálható (DNS, kaucsuk) illetve ember által alkotott polimereket, melyek közül az utóbbiakat nevezzük műanyagoknak. A műanyagok gyártása több mint 100 éves múltra tekint vissza, melynek úttörője Leo Hendrik Baekeland volt, aki 1909-es szabadalmával (fenolból és formaldehidből történő bakelit előállítás) alapjaiban változtatta meg az anyagtudomány, és azon keresztül a világ fejlődését. Mára a műanyagok számos iparág számára nélkülözhetetlenné váltak. Ezt olyan előnyös tulajdonságaiknak köszönhetik, mint könnyű alakíthatóságuk, olcsó előállítási költségeik, könnyűségük illetve fizikai behatásokkal és kémiai anyagokkal szemben mutatott ellenállóságuk.

Hétköznapi életünkben megszokhattuk, hogy a polimerek az elektromos áram vezetésére nem képesek, tehát szigetelők. Felhasználásuk egy része is ezen sajátságukon alapul, elég csak az elektromos vezetékek, berendezések szigetelő bevonatára gondolnunk. Az elmúlt közel 40 év tudományos eredményei azonban bebizonyították, hogy a polimereknek létezik egy olyan családja, mely megfelelő körülmények között képes a fémekhez hasonló mértékű elektromos vezetés kialakítására. Ilyen vezető polimer előállítását jegyezte le már 1862-ben Henry Letheby, ugyanis az anilin elektrokémiai polimerizációja révén (tudtán kívül) vezető polianilint sikerült előállítania, melyet az anódon megjelenő kékes színű anyagként írt le¹. Elméleti számítások is alátámasztották a vezető polimerek létét. 1937-ben John Lenard Jones feltételezte, hogy bizonyos polimerek (poliének) megfelelő adalékolással képesek lennének az elektromos áram vezetésére¹. Ennek is köszönhetően, ebben az időszakban megnőtt azok száma, akik a vezető polimerek előállításának lehetőségeit kutatták. Ilyen polién, a poliacetilén tulajdonságait kutatta az 1970-es években Alan J. Heeger (Kaliforniai Egyetem, Santa Barbara, USA), Alan G. MacDiarmid (Pennsylvaniai Egyetem, USA) és Hideki Shirakawa (Tsukuba Egyetem, Japán) (1.kép).



1. kép: A Nobel-díj nyertesei 2000-ben (balról jobbra): Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger.

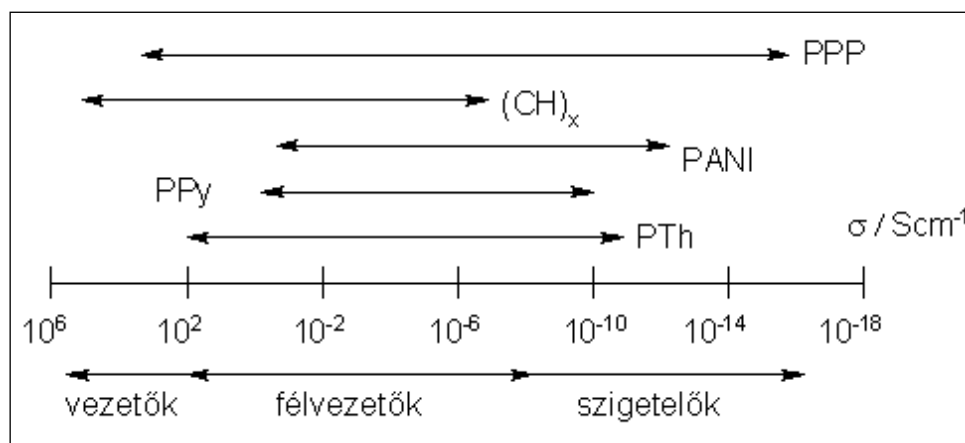
Kutatásaik során ismert nyomású halogén-atmoszférában vizsgálták a transz-poliacetilén vezetésének változását^{2,3,4}. Jódgőz jelenlétében a polimer színének megváltozását tapasztalták és ezzel egyidejűleg a fajlagos vezetés nyolc nagyságrendnyi növekedését regisztrálták. Ezzel bizonyították, hogy a polimer vezetése több nagyságrenddel megváltoztatható oxidáció (vagy redukció) hatására, mely felfedezésükért és az azt követő úttörő munkásságukért nekik ítelték oda 2000-ben a Kémiai Nobel-díjat.

1.2. Irodalmi áttekintés

1.2.1. Vezető polimerekről általában

A vezető polimerek családján belül vezetési mechanizmusuk szerint megkülönböztetünk ionvezető, redoxivezető és elektronvezető polimereket. Az ionvezető polimerek esetén a vezetési mechanizmus kialakításáért nem maguk a polimerláncok a felelősek, hanem a szigetelő polimermátrixban található szub-mikroszkópikus csatornában elektromos térerő hatására elmozdulni képes ionok. Ettől eltérően a redoxi polimerekben a polimerláncokhoz valamilyen módon (általában kovalens kötéssel) kapcsolódó redoxi centrumok találhatóak, melyek között elektromos erőter hatására az elektronok ugrással (electron hopping) képesek migrálni, létrehozva a vezetést. Ezekkel szemben az elektronvezető polimerekben saját szerkezetükből eredő delokalizált elektronrendszer meglétéhez köthető a vezetés kialakulása. Az ilyen rendszerekben redoxi átalakításokkal töltéshordozók (elektronok illetve pozitív lyukak) hozhatók létre, melyek elektromos erőter hatására képesek a láncok mentén elmozdulni. A valóságban azonban az elektronvezető polimereknél kialakuló vezetés létrehozásában mindhárom előbb ismertetett vezetési sajátság közreműködik.

Az ideális esettől eltérően a konjugációt a polimerláncok szerkezetéből adódó hibák megtörik, az így létrejövő hibahelyek között a vezetést az elektronok „átugrással” képesek fenntartani, mely a redoxi vezető polimerekre jellemző. Az ionvezető polimerek esetében ismertetett mechanizmus olyan esetekben jelenik meg, amikor egy vezetőpolimer-réteg oldatfázissal érintkezik és annak redoxi átalakítását végezzük. Ilyenkor a polimerláncokon kialakuló töltések kompenzálására az oldatfázisból a polimerréteg csatornáin keresztül ellentétes töltésű ionok áramolhatnak be, hogy az elektroneutralitás értelmében kompenzálják a kialakult többlettöltéseket. A továbbiakban az ilyen összetett vezetési mechanizmust kialakító polimereket nevezem vezető polimereknek⁵.



1. ábra: Különböző vezető polimerek fajlagos vezetései.

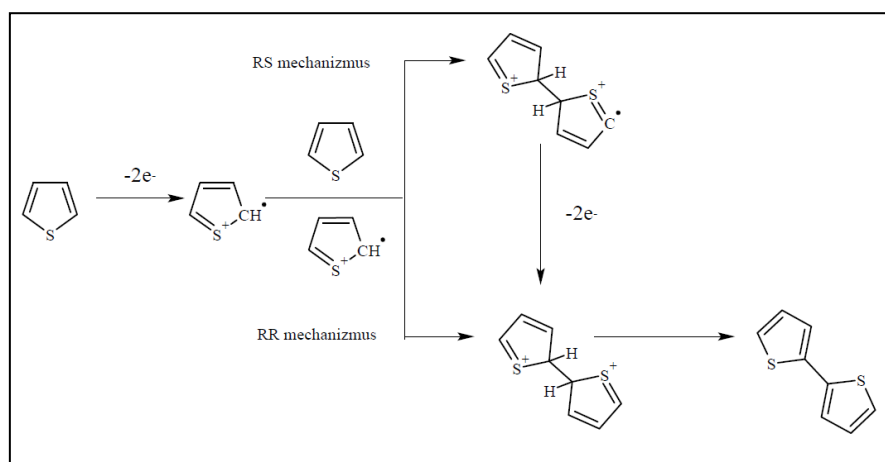
Az elektromosan vezető polimerek névadó és egyben legfontosabb sajátása fajlagos vezetőképességük redoxi átalakításokkal és adalékolással széles határok között változtatható. Ez a tartomány az eltérő monomeregységekből felépített polimerek esetén különböző lehet, melyet az 1. ábra szemléltet. Semleges állapotukban szigetelő, olykor félvezető anyagok, melyek oxidáció hatására fémes vezetővé válnak. Ez az átalakulás a legtöbb vezető polimer esetén reverzibilis, emiatt használhatóak speciális alkalmazási területeken, melyekről később bővebben írok.

A vezető polimerek láncain oxidáció hatására előbb egy egyszeres pozitív töltésű párosítatlan elektronnal rendelkező (paramágneses) láncrészlet alakul ki, melyet polaronnak nevezünk. Ez további oxidáció hatására párosítatlan elektron nélküli (diamágneses) formákká alakul, melynek polaronpár vagy bipolaron a neve. Ezen spícieszek az elektromágneses spektrum különböző hullámhossz tartományaiban mutatnak karakterisztikus elnyelést, így spektroszkópiai vizsgálatokkal azonosíthatóak és egymásba alakulásuk jól megfigyelhető.

Vető polimerek előállítását kémiai és elektrokémiai polimerizáció útján valósíthatjuk meg. Az előállítandó polimerrel szemben támasztott minőségi és mennyiségi

követelmények szabják meg, melyik módszert érdemes alkalmazni. A kémiai polimerizáció nagy mennyiségek előállítására alkalmas, míg az elektrokémiai leválasztás segítségével kis mennyiségek szintézisét végezhetjük, mely esetben azonban lehetőségünk van a polimerizációs körülmények precíz szabályozására, ezáltal nagyon jó minőségű vékonyrétegek előállítására. Az elektrokémiai leválasztás történhet potenciodynamikusan, galvanosztatikusan (állandó áramsűrűség) vagy akár potenciosztatikusan (állandó potenciál) is. A sztatikus módszerek hátránya a potenciodynamikus módszerrel szemben, hogy a leválasztás során nehezen kerülhető el a réteg irreverzibilis oxidációja, illetve hogy a monomer diffúziójának nem biztosítanak elég időt, ezáltal korlátozva a polimerizációt. Így a leválasztott rétegek tulajdonságai nagyban függenek az alkalmazott módszertől, továbbá az áthaladt töltés mennyiségétől, illetve az alkalmazott vezetőszó minőségétől.

A vezető polimer alapú rétegek elektrokémiai leválasztása leggyakrabban oxidatív úton (anódosan) történik. Léteznek olyan speciális monomerek is, melyek leválasztását redukzív úton (katódosan) tehetjük meg⁶, de ezek specifikusságuk miatt nem terjedtek el széleskörűen. Az anódos polimerizáció első lépéseként az alkalmazott pozitív potenciál hatására minden esetben egy pozitív töltésű gyökkation keletkezik. Ezt követi a kialakuló gyökkationok monomerekkel (RS-mechanizmus) vagy másik gyökkationokkal (RR-mechanizmus) történő dimerizációja. A dimerek kialakulásuk után oxidálódnak és monomerekkel vagy gyökkationokkal trimereket képeznek, mely láncfolyamat előbb további oligomerek képződéséhez, majd pedig a végleges polimerláncok kialakulásához vezet. Ezek az elektródfelületen megtapadva, majd különböző nukleációs mechanizmusok révén tovább növekedve réteget képeznek. A dimerek, trimerek és oligomerek elektrokémiai oxidációjához kevésbé pozitív potenciál szükséges, mint a monomerekéhez, ezért a különböző oligomerek kialakulásuk után azonnal képesek oxidálódni.



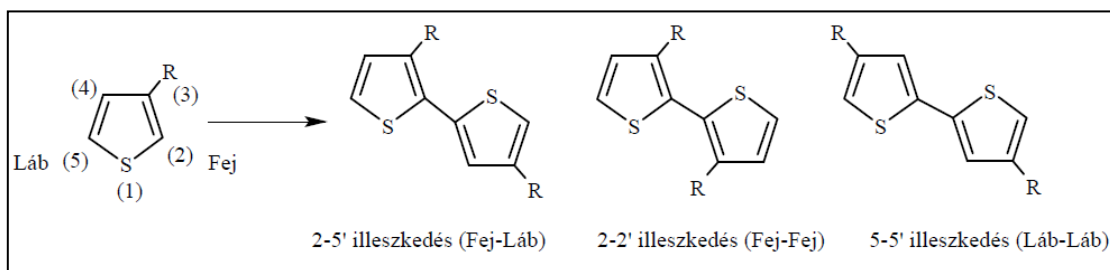
2. ábra: A tiofén példáján bemutatott dimerizáció mechanizmusa, mely a láncok kialakulásához vezet.

A vezető polimerek legtöbb alkalmazásának alapja, hogy különböző tulajdonságaik függenek oxidációs állapotuktól. Ezért eltérő színét például fényre vagy elektromos jelre sötétíthető ablaküvegek gyártásánál hasznosítják⁷. A redukált és oxidált forma azonban nemcsak optikai és vezetési tulajdonságaiban tér el, hanem dimenzionális tulajdonságaik is különbözőek lehetnek. Ezt a sajátosságukat mesterséges izmok kialakítására használhatjuk fel, melyekben elektromos áram hatására indukálódó térfogatváltozás révén képesek a polimerek imitálni a valóságos izmok működését⁸.

1.2.2. Poli(3-hexil-tiofén) (P3HT)

Kezdetben a vezető polimerek alapjául oxidatív úton adalékolt poliacetilén származékok szolgáltak. Ezek ipari elterjedését nagyban korlátozta levegőn való degradálódásuk, és azon eljárások hiánya, melyekkel könnyen feldolgozható polimer előállítása lett volna megoldható. Ezért a kutatások új alapláncok vizsgálata felé irányultak stabil, könnyen alakítható és nagy fajlagos vezetőségű anyagok felfedezésének reményében. Így kerültek a vizsgálatok középpontjába a polianilin (PANI), a polipirrol (PPy) és a különböző szubsztituált tiofén-származékok.

Az olyan vezető polimereket, melyeket felépítő monomeregységek alapjául tioféngyűrű szolgál, nevezzük összefoglaló néven politioféneknek (PTH). A PTH-származékok megfelelő adalékolással kiváló hőstabilitással és fajlagos vezetéssel rendelkeznek, melyhez nagyfokú környezeti behatásokkal szembeni ellenálló-képesség társul, így felhasználásuk sokrétű. A politiofén legfőbb hátránya – a legtöbb konjugált polimer rendszerhez hasonlóan – rossz oldhatóságuk, ami az aromás gyűrűk között kialakuló erős, úgynevezett π -stacking kölcsönhatásoknak tulajdonítható. Oldhatóságuk azonban flexibilis alkilláncok tioféngyűrűhöz való kapcsolása révén növelhető⁹.

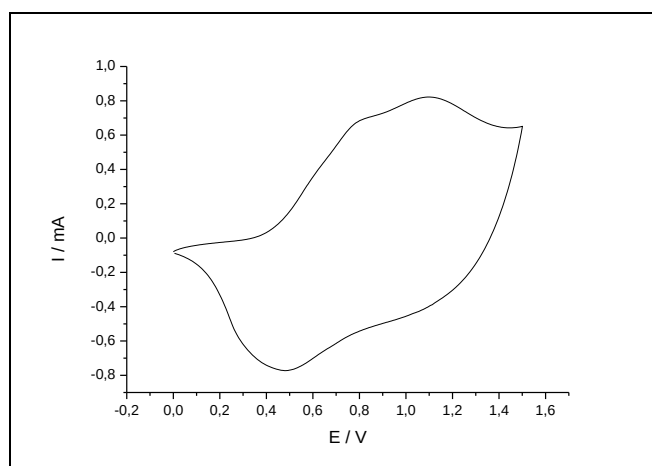


3. ábra: Az alkil-tiofén lehetséges dimerjei.

A 3-hexil-tiofén monomeregységekből felépülő polimert poli(3-hexil-tiofén)-nek (P3HT) nevezzük. A monomeregységek dimerizálódása – akár a többi 3-as pozícióban szubsztituált tiofén-származék esetében – három különböző terméket eredményezhet, melyek a

tioféngyűrűk egymáshoz képesti orientációjukban különböznek. A nagyobb tagszámú oligomerek esetén azonban nagyszámú különböző kapcsolódási mód alakulhat ki¹⁰. A dimerek esetén megkülönböztetünk 2 (Fej) – 5' (Láb), 2 (Fej) – 2' (Fej) illetve 5 (Láb) – 5' (Láb) illeszkedéseket, melyeket a 3. ábrán láthatunk. A láncok konjugációjának mértékét a 2 – 2' illeszkedés csökkenti, a tioféngyűrűk feszülése miatt, mely így a kialakuló polimer vezetési tulajdonságait rontja. Ezért a poli(3-alkil-tiofének) szintézisekor nem olyan polimer előállítása a cél, mely a különböző kapcsolódások összességéből áll (regioirreguláris), hanem sokkal inkább olyané, melyben a legkedvezőbb 2 – 5' kapcsolódás a domináns (regioreguláris). Különböző kémiai szintézismódszerekkel (McCulloch, Rieke, GRIM) akár 99% felett is lehet a 2 – 5' illeszkedés aránya, míg elektrokémiai módszerekkel ez általában 70% alatti érték¹¹.

A P3HT rétegek tulajdonságai nagyban függenek a kialakuló 2 - 5' kapcsolódások mennyiségétől. Ez a molekuláris elrendeződés hatással van az elektrokémiai és spektroszkópiai tulajdonságokra. A ciklikus voltammetriával történő elektrokémiai vizsgálatok során leggyakrabban 2, esetenként 3 redoxi csúcspár megjelenése tapasztalható, amit egy általunk leválasztott P3HT réteg esetén a 4. ábra szemléltet.



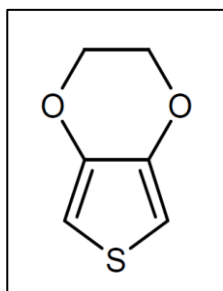
4. ábra: Egy ITO elektród felületére leválasztott P3HT 25 mV/s pásztázási sebességgel felvett ciklikus voltammogramja acetonitriles közegben 0,1 M Bu₄NBF₄ vezetőső jelenlétében.

Erre a jelenségre kettő, a szakirodalomban is elfogadott elmélet próbál magyarázatul szolgálni. Az első szerint a csúcsok a növekvő potenciál irányában a semleges – polaron majd a polaron – polaronpár átalakuláshoz rendelhetőek¹². Ezzel szemben a másik elmélet a polimer eltérő kristályossági fokával és konjugációs lánchosszával magyarázza a két jól elkülönülő csúcspár megjelenését¹³. A kevésbé pozitív potenciáloknál megjelenő csúcspár a nagy konjugációs lánchosszal rendelkező kristályos fázis, míg a nagyobb pozitív potenciáloknál megjelenő csúcspár a kisebb konjugációs lánchosszal rendelkező, amorf fázis redoxi átalakulásához rendelhető.

A vezető polimerek elektrokémiai vizsgálata során előforduló zavaró jelenség a polimer réteg degradációja, mely a réteg irreverzibilis oxidálódásával van összefüggésben. Ennek során a réteg tömegének és elektroaktivitásának csökkenése következik be. A poli(alkil-tiofén) rétegek irreverzibilis oxidációja során „sötétkék fátyol” oldatbeli megjelenése figyelhető meg, melynek mozgására hatással van az elektromos tér (töltéssel rendelkezik). A rétegek elektrokémiai vizsgálata során a visszamaradó oldatban spektroszkópiai vizsgálatok segítségével különböző tiofén-származékokat azonosítottak, így a kék fátyol megjelenése egyértelműen a rétegek degradációjához kapcsolható¹⁴.

A P3HT rétegek szerteágazó felhasználási területekkel rendelkeznek. Készíthetők belőlük tranzistorok, szerves fénykibocsátó diódák (OLED-ek) lyuk injektáló rétegei, különböző környezeti szenzorok vagy akár napelemek is. Széleskörű szenzorikai alkalmazásuk a különböző gázérzékelő szenzoroktól¹⁵ az immunoelemzés alapanyagain¹⁶ át a változatos bioszenzorokig¹⁷ terjed.

1.2.3. Poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (PEDOT)



5. ábra: 3,4-etilén-dioxi-tiofén (EDOT) monomeregység.

Az 5. ábrán látható 3,4-etilén-dioxi-tiofén (EDOT) monomeregységekből felépülő polimert poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén)-nek (PEDOT) nevezzük. Az egyéb különböző PTH-származékokkal szemben a PEDOT szerkezetéből fakadóan számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik. A 3 és 4 helyzetben szubsztituált tioféngyűrű ugyanis lineáris polimerláncok kialakulásának kedvez, mely következménye megnövekedett konjugációs lánchossz lehet. Az etiléndioxi szubsztituens hatására más PTH-származékokhoz képest csökken a monomerek oxidációs potenciálja, és nő a vezető forma stabilitása. A PEDOT tiltotsáv-szélessége a tioféngyűrűhöz kapcsolódó két oxigénatom elektront donáló sajátsága miatt alacsony (~1,6-1,7 eV). A PEDOT rétegek a poli(3-alkil-tiofén)-kel ellentétben csak nehezen veszítik el elektroaktivitásukat¹⁸. A PEDOT filmek további nagy előnye és bioszenzorokként történő alkalmazásuknak alappillére, hogy nem csak szerves, hanem vizes közegekben is

előállíthatóak. A vizes közegű előállításoknak azonban gátat szab az EDOT monomerek rossz vízoldhatósága, melyet felületaktív anyagokkal javíthatunk.

EDOT polimerizációja vizes közegben polielektrolitok jelenlétében is megvalósítható, ugyanis a vízben oldott polielektrolitok emulgeáló sajátságuk miatt megnövelik az EDOT monomerek oldhatóságát. A poli(sztírol-4-szulfonát) ((PSS)ⁿ⁻) is egy ilyen polielektrolit, mely különleges sajátsága, hogy a polimerizáció során, képes töltéskompenzáló ionként beépülni a PEDOT rétegekbe, ezáltal egy jobb tulajdonságokkal rendelkező kompozit anyagot alakítva ki.

Az elmúlt 15 évben intenzív kutatások folytak a PEDOT rétegek alkalmazhatósága terén, így mára számos hétköznapi számító alkalmazás elengedhetetlen alapanyagaként szolgál. A PEDOT felhasználásainak nagy része azon tulajdonságát igyekszik kiaknázni, hogy oxidációs állapotától függően fénnel szemben transzparens anyagként is képes viselkedni. Továbbá a PEDOT rétegeket előszeretettel alkalmazzák antisztatikus bevonatok vezető komponenseiként. Manapság a katódsugárcsővek gyártása során ilyen bevonatot alkalmaznak azért, hogy elkerüljék a porszennyezések bejutását a berendezésekbe. Amennyiben megnöveljük a polimer réteg vezetését 2-3 nagyságrenddel, a PEDOT filmek ideálisak elektromosan vezető bevonatok kialakítására is. A legnagyobb felhasználási területeként azonban kondenzátorokként való alkalmazást tekinthetjük. Az utóbbi években a PEDOT elektronikai területeken is elterjedt, ezen a téren OLED-ek lyuk-injektáló rétegeinek alapanyagaként, napelemek, szenzorok és intelligens ablakok kialakítása során használják fel¹⁹.

1.2.4. Vezető polimer alapú nanokompozitok

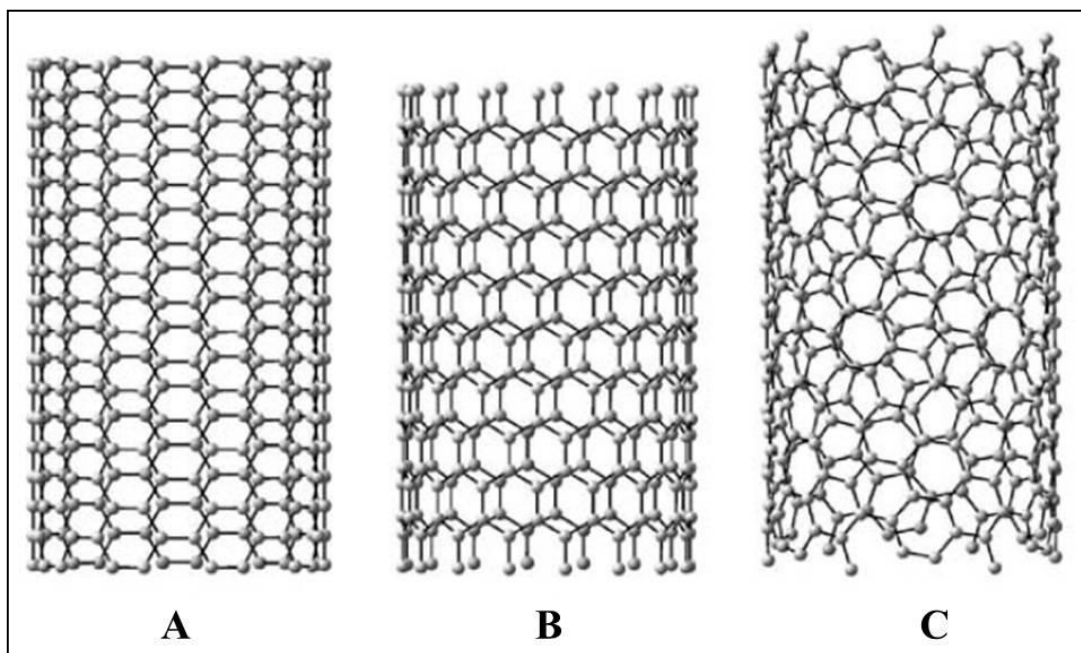
A nanokompozitok két vagy több anyag kombinálása révén kialakuló heterogén rendszerek, melyek közül az egyik komponens legalább egy dimenziója a 10^{-9} m mérettartományba esik. A kompozitképzés során rendszerint olyan tulajdonságok vagy tulajdonságkombinációk alakulnak ki, melyek az egyes alkotókhoz nem, vagy csak részben köthetőek. Ebben kiemelkedő jelentősége van a komponensek között létrejövő határfelületeknek. Ilyen mérettartományban a mátrix és a nanorészecske közötti határfelület nagysága gyakran összemérhetővé válik a részecske méretével, így további speciális tulajdonságok kialakulására van lehetőség.

A gyakorlatban megkülönböztetünk szerves mátrixba beépített szerves anyagokat (szerves a szervesben típus) vagy szervesen templátba beépített szerves anyagokat (szerves a szervesbenben típus). A vezető polimerek mátrixába épített szervesen nanorészecskék révén

kialakított nanokompozitok leggyakrabban a katalízis, illetve a szenzorika területén hasznosíthatóak. Az így beépített katalizátorrészecskék ugyanis nem veszítik el katalitikus aktivitásukat, illetve megőrzik nagy fajlagos felületüket. Az így előállított szenzorok működésének alapelve, hogy a beépített nanorészecske a detektálni kívánt komponenssel kölcsönhatásba lépve a polimer mátrix elektromos vagy optikai tulajdonságaiban változást idéz elő, melynek detektálását végezhetjük. Elmondható továbbá, hogy nem csak szervesetlen nanorészecskék, hanem akár enzimek is immobilizálhatóak a polimer mátrixában, mely további széleskörű felhasználhatóságot biztosít ezen hibrid anyagoknak.

1.2.5. Vezető polimer és szén nanocső alapú kompozitok

A „szerves a szervesetlenben típusú” nanokompozitok gyakran alkalmazott szervesetlen mátrixai a szén nanocsövek. Ennek oka az utóbbi kedvező mechanikai, vezetési és termikus tulajdonságaiban keresendő. A szén nanocsövek felfedezése Sumio Iijima nevéhez fűződik, aki 1991-ben a fullerén előállításához hasonló szintézismódszer segítségével túszerű, csöves nanostruktúrákat állított elő²⁰, melyek átmérője a nanométeres mérettartományba esett. A nanocsövek több tíz grafénpalást koncentrikus elhelyezkedéséből álltak, melyek között az átlagos szeparációs távolság $\sim 0,34 \text{ nm}$ volt, ezért többfalú szén nanocsöveknek (MWCNT) nevezték el őket. A grafénpalástok feltekeredésétől függően megkülönböztethetünk karosszék, cikkcakk és királis alakúakat, melyeket az 6. ábra szemléltet.



6. ábra: A grafénpalástok különböző feltekeredése által létrehozott különböző szerkezetű szén nanocsövek. A: karosszék alak, B: cikkcakk alak, C: királis alak²¹.

Ugyanezzel a technikával 1993-ban egyfalú szén nanocsövek (SWCNT) előállítását is megvalósították fém katalizátor alkalmazásával²². Mára szén nanocsövek előállítására több módszert is kidolgoztak²¹, például:

- elektromos ívkisülést használó technika;
- lézer ablációs technika;
- CVD (Chemical Vapor Deposition) technika.

A szén nanocsövek előállítását leggyakrabban CVD technikával valósítják meg. Ennek során egy csőreaktorban 550-750 °C hőmérsékleten szénhidrogének (etilén, acetilén) katalitikus úton történő bontása zajlik. A rendszer hűtésekor a katalizátor szemcséken történik a szén nanocsövek kialakulása, majd növekedése.

A szén nanocsövek különleges vezetési sajátságokkal rendelkeznek, ugyanis akár félvezető, akár fémes vezető anyagként is képesek viselkedni. Ezen tulajdonságaik kialakításában kulcsszerepet játszanak a szálak szerkezete közötti különbségek (kiralitás, átmérő, hibahelyek) és a szén nanocső kötegek kristályossági foka²³. Ezen különleges vezetési tulajdonságoknak köszönhetően számos kutatás középpontjába kerültek, hiszen nanoméretű elektronikai berendezések lehetséges alkotóiként tekintenek rájuk.

A szén különböző módosulatainak (grafit, gyémánt) közismerten jó a hővezetési képessége, azonban a szén nanocsöveké a csövek hosszanti irányában azonban még ezekénél is nagyobb lehet. A szén nanocsövek jó hővezetési sajátságai főleg a fononok hozzájárulásából fakadnak, melyekről a dolgozatomban későbbi fejezetében lesz szó.

Különböző vezető polimerek (PANI, PPy, PTH, PEDOT) és szén nanocsövek által alkotott kompozitok napjainkban a tudományos érdeklődés középpontjában állnak. Ugyanis már nagyon kis mennyiségű szén nanocső vezető polimer mátrixba történő beépítésével a kompozit tulajdonságainak drasztikus változásait (hővezetés, elektromos vezetőképesség, mechanikai tulajdonságok) érhetjük el. Nanokompozitok kialakításához hagyományos mechanikai keverésen, diszpergáláson alapuló eljárások nem alkalmazhatóak, ugyanis nehezen (vagy nem) érhető el a komponensek homogén eloszlása a nanoméretű tartományban, továbbá a keveréshez az alkotók megolvasztása szükséges, amit a vezető polimerek már nem képesek elviselni bomlás nélkül. Az *in situ* kompozitképzés azonban megvalósítható egyszerű kémiai oxidáció módszerével, mely során a monomer és diszpergált szén nanocső tartalmú oldatba oxidálószerrel adagolunk. Az így kialakuló oligomerek homogén bevonatot képeznek a nanocsövek felületén²⁴, ugyanis előbbiek aromás elektronrendszere képes a szén nanocső π -kötéseket tartalmazó felületével kölcsönhatásba lépni. A kémiai

polimerizáció során alkalmazhatunk felületaktív anyagokat, melyeket a kritikus micellaképződési koncentrációjuk felett alkalmazva azok megkötődnek a szén nanocsövek felületén, és a monomerek felületközeli csapdázását végzik²⁵. Kémiai oxidálószer hatására így is homogén polimerbevonat képződik, mely vastagságát a monomer koncentrációjával lehet szabályozni.

Elektrokémiai módszerek is alkalmazhatóak ilyen anyagok előállítására. Ezen belül két alapvetően különböző eljárás létezik: az első már előre kialakított szén nanocső struktúrák felületére választja le a vezető polimer réteget, míg a második a szén nanocső tartalmú monomer oldatból együtt választja le a kompozit anyagot az elektród felületére. Az utóbbi esetben az ionizált vagy funkcionizált CNT mint egy gyenge, anionos kvázi-vezetős képes az elektropolimerizáció során a töltéskompenzáció révén beépülni a leváló vezető polimer rétegbe²⁶. Az így kialakuló rétegek az adott vezető polimerhez képest jobb elektroaktivitással rendelkeznek, ugyanis a szén nanocsövek részt vesznek a rétegbeli elektrontranszport folyamatokban, ezáltal gyengítve a fellépő polarizációs jelenségeket. A kompozitok elektrokémiájának beható tanulmányozása során a ciklikus voltammogramok redoxi csúcsainak eltolódása figyelhető meg. Ez annak tulajdonítható, hogy a rétegbe immobilizált negatív töltésű szén nanocsövek a réteg semleges formájában taszító hatást gyakorolnak a polimer elektronrendszerére, ezáltal megkönnyítve annak oxidációját²⁷.

Az így előállított nanokompozitok rendezetlen struktúrával bírnak, mely számos tulajdonságukat anizotroppá teszi. Ezzel szemben a szén nanocső templátot alkalmazó eljárások esetén a rendezett struktúrák előnyösebb tulajdonságokat képesek kialakítani, mint a rendezetlen szerkezeteket eredményező előállítások. A kialakított nanokompozitok elektromos vezetésében, fajlagos felületében, hővezetésében és különböző mechanikai tulajdonságaiban (Young-modulus, szakítószilárdság) figyelhetünk meg szignifikáns növekedést. Ezekben az esetekben a szén nanocsövek a kompozit anyagban „nanovezetékeként” funkcionálnak, mely előrevetíti elektrokémiai kompozitképzések során elektródként történő használatukat. Az ilyen templát-elektrodokon a CNT katalitikus sajátságai miatt a polimerizáció már kisebb potenciálon megindulhat, mint a hagyományosan alkalmazott elektródfelületek (Pt) esetén²⁸. Az ilyen rendszerek további sajátsága, hogy a szén nanocsövek nagy fajlagos felülete miatt az elektrokémiai vizsgálatok során nagy áthaladó áramértékeket detektálhatunk.

A vezető polimer/szén nanocső kompozitok felhasználhatóak megnövekedett kapacitásuk miatt kondenzátorok kialakítására. Megvilágítás hatására a polimer/szén nanocső határfelületen elektron-lyuk párok keletkeznek, melyek napelemek²⁹ alapanyagaiként való

hasznosításukat vetíti előre. Korábban említettem a vezető polimerek redoxi átalakításokkal változtatható színét. Amennyiben a vezető polimer réteg vezetését szén nanocsövek beépítésével megnöveljük, átlátszó vezető bevonatok³⁰ létrehozására is lehetőségünk van.

1.2.6. Termoelektromos anyagok és jelenségek

A fémekben és félvezetőkben az elektromos és termikus folyamatok szoros kapcsolata miatt termoelektromos jelenségek alakulnak ki, melyek közé tartozik a Seebeck-, a Peltier- és a Thomson-effektus. A termoelektromos anyagokban hőmérsékletgradiens hatására feszültségkülönbség indukálódik (Seebeck-effektus) vagy feszültségkülönbség hatására hőmérsékletgradiens jön létre (Peltier-effektus). Ezen két hatást a termodinamika törvényszerűségeivel a Thomson-effektus kapcsolja össze, mely kimondja, hogy ha egy homogén vezetőn, mely mentén hőmérsékletgradiens van, áram folyik át, akkor a Peltier-hőhöz hasonlóan hő keletkezik vagy nyelődik el.

A Seebeck-effektus során kialakuló termofeszültség (termoáram) kialakításában három tényezőnek van szerepe³¹:

- a Fermi-nívók hőmérsékletfüggésének;
- a hőmérsékletgradiens hatására fellépő elektrondiffúciónak;
- a fononok (rács termikus gerjesztésének energiakvantumai) által segített elektrontranszportnak.

A termoelektromos anyagok hatékonyságát a dimenziómentes termoelektromos jósági tényezővel (ZT) írhatjuk le:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad 1.$$

ahol S a Seebeck-koefficiens, σ a fajlagos vezetés, T a termodinamikai hőmérséklet és κ a fajlagos hővezetés. Belátható, hogy a jó termoelektromos anyagok ismérve, hogy nagy Seebeck-koefficienssel és fajlagos vezetéssel rendelkeznek, miközben fajlagos hővezetésük kis értéket vesz fel.

Ezen paraméterek értékére azonban kölcsönösen függ a töltéshordozók számától. A σ és a κ nő, ezzel szemben S értéke csökken a töltéshordozók számával. Az egyik paraméter változtatása kihatással van a másik kettőre, ezt nevezzük az empirikus Wiedemann-Franz szabálynak. Ebből következik, hogy ezen paraméterek optimalizálása – szem előtt tartva a minél nagyobb termoelektromos jósági tényezőt – rendkívül nagy kihívást jelent. Az S és σ a

töltéshordozóktól leginkább függő tulajdonság, ezért a szakirodalomban definiálják a teljesítmény-tényező (angolul Power-factor) mennyiségét:

$$P = S^2 \sigma \quad 2.$$

Fémekben és félvezetőkben az elektromos töltést kvázi-szabad elektronok (vagy félvezetők esetén lyukak) szállítják. Azonban az ilyen anyagokban az elektronok nemcsak elektromos töltést, hanem hőenergiát is szállítanak. Ez azt jelenti, hogy a fajlagos hővezetésben van egy az elektronoktól származó tag. A fennmaradó része a hővezetésnek a kristályrács atomjainak rezgései által szállított hőenergiából származik. Fémek hővezetését az elektronoktól származó hozzájárulás dominálja, így elmondható, hogy bármely fém esetén a fajlagos hővezetés és elektromos vezetés hányadosa bármely adott hőmérsékleten állandó érték³², ahol az arányossági tényező (L) a Lorentz-szám. Ez a kijelentés összhangban van a Wiedermann-Franz szabállyal.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad 3.$$

Félvezetők esetén a fajlagos vezetés kialakításában a rács rezgéseinek hozzájárulása felülmúlja az elektronok hozzájárulását. Így a félvezetőkre nem teljesül a Wiedermann-Franz szabály.

A termoelektromos effektusok kiaknázásával ezen anyagok felhasználhatóak mind energiatermelésre (hulladékhő hasznosítás) mind pedig hőmérsékletszabályzásra (Peltier-elem). Az ezen elveken működő eszközök vonzereje nem hatékonyságukban, hanem megbízhatóságukban rejlik, hiszen nem tartalmaznak mozgó alkatrészeket, emellett hosszú élettartamúak, nem zajosak, és könnyű őket karbantartani. Eleinte főleg szervesetlen félvezető anyagokat használnak ilyen célokra, azonban elterjedésüket korlátozza kis hatékonyságuk és főleg magas áruk. Így napjainkra a kapcsolódó kutatások két irányvonala jött létre. Az első új termoelektromos anyagok fejlesztésével és struktúrák kialakításával kíván jobb teljesítőképességű termoelektromos anyagot előállítani³³, míg a második olyan általánosan használható modellek felállítását³⁴ tűzte ki céljául, melyekkel megjósolhatók a különböző rendszerek termoelektromos sajátságai.

A munkám során előállított kompozit anyagok összehasonlításakor a teljesítménytényezők összehasonlítását végeztem, ugyanis a fajlagos hővezetés mérését ezen rendszerekben még nem tudtuk megvalósítani.

1.2.7. Vezető polimer alapú termoelektromos kompozitok

A szerves vezető polimerek számos, korábban ismertetett előnyös tulajdonságaikon (könnyű alakíthatóság, kis előállítási költségek, stabilitás) túlmenően ígéretes termoelektromos sajátságokkal is rendelkeznek. Kis fajlagos hővezetése mellett számos vezető polimer nagy Seebeck-koefficienssel is rendelkezik, azonban alapállapotukban - nevükkel ellentétben - szigetelő sajátságúak, fajlagos vezetése kis értékű. Ezt adalékolással vagy kompozitképzéssel változtathatjuk meg. A kompozitképzés előnye, hogy a fajlagos hővezetése és Seebeck-koefficiensükben nem következik be jelentős változás. A legígéretesebb termoelektromos sajátságokkal rendelkező vezető polimerek a PANI, PTH és a PEDOT alapú rendszerek.

A termoelektromos sajátságok javítására két stratégia használható. Az egyik kompozit nanostruktúrák kialakításával, míg a másik új anyagfajták kifejlesztésével vagy meglévők módosításával kívánja célját elérni.

A különböző anyagok nanostruktúrált módosulatai a tömbi anyaghoz képest eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezt méret és felületbeli különbségek, továbbá kvantumhatások együttes megjelenésének tulajdoníthatjuk. Magukból a vezető polimerekből is állíthatóak elő nanoszálak, nanocsövek melyek a tömbi vezető polimerhez képest jobb termoelektromos sajátságokkal rendelkeznek³⁵. A nanocsöves szerkezet kialakításával megnövelhető a polimer fajlagos vezetése anélkül, hogy Seebeck-koefficiensében csökkenést idéznénk elő, ugyanis a fajlagos vezetés a töltéshordozók számán kívül azok mobilitásától is függ:

$$\sigma = ne\eta \quad 4.$$

ahol n a töltéshordozók száma, e az elemi elektromos töltés és η a töltéshordozók mobilitása. Az így kialakított szerkezet további pozitív hatással van a termoelektromos jósági tényezőre, ugyanis a fajlagos hővezetés is lecsökken. Gyakoribb eset azonban, amikor előzetesen szervesetlen nanocsöveket állítanak elő, melyek felületére vezető polimer réteget választanak le kémiai úton. Ezzel a módszerrel állítottak elő többek között Bi_2S_3 nanocsövek³⁶ és Te nanokristályok PEDOT:PSS³⁷ rétegekkel borított kompozitjait, melyek kiemelkedő termoelektromos tulajdonságokkal rendelkeznek.

Vezető polimerek fajlagos vezetése megnövelhető elektromosan vezető nanorészecskék polimermátrixba történő beépítésével is. A vezető polimerek és a különböző felületmódosított nanorészecskék (pl. arany³⁸ vagy Bi_2Te_3 ³⁹) kémiai módszerek segítségével képesek kompozit anyagokat kialakítani. Ezen anyagok megnövekedett fajlagos elektromos

vezetéssel rendelkeznek. Azonban belátható, hogy a legnagyobb mérvű vezetésnövekedés akkor érhető el ha bekövetkezik a nanorészecskék perkolációja a polimermátrixban. Az ehhez szükséges nanorészecskék mennyisége akkor lesz minimális, amikor belőlük az interkaláció során diszkrét hálózatot hozunk létre a polimer tömbi fázisán belül. Egy ilyen hálózat létrehozását például polimeremulziók használatával valósíthatjuk meg⁴⁰. A kompozit előállítása során a polimer- és nanorészecskéket egyaránt tartalmazó oldatból az oldószer elpárologtatásával elérhetjük, hogy a nagyobb méretű polimerészecskék aggregálódásuk során a köztük lévő térbe szorítsák a nanorészecskéket, ezáltal egyfajta hálózatot kialakítva. Ezen módszer segítségével szén nanocső tartalmú nanokompozitok is előállíthatók.

A szén nanocsövek vizes rendszerekben történő diszpergálásához használható a PEDOT:PSS rendszer, mely meggátolja azok aggregációját és leülepedését. A szén nanocsövekhez hozzáadott PEDOT:PSS egyedi szálakra hasítja a nanocső kötegeket és a felületükön megtapadva stabilizálja azokat. Ennek a prekompozit anyagnak a vinil-acetát és etilén kopolimer mátrixába történő beépítését írták le az irodalomban⁴¹. Az így kapott kompozit anyag kiemelkedő fajlagos vezetéssel rendelkezik, mely érték a beépített szén nanocső mennyiségétől és minőségétől egyaránt függ. A legnagyobb érték ($\sigma \sim 40000 \text{ S/m}$) nagy tisztaságú 35 m/m% mennyiségben alkalmazott SWCNT segítségével érhető el. Az így előállított kompozit anyagok Seebeck együtthatója 15 – 30 $\mu\text{V/K}$ értékek közé esik. A fajlagos hővezetése a kompozit anyagoknak független az alkalmazott szén nanocső mennyiségétől. Egy kompozit anyag fajlagos hővezetésének becslésére az alábbi modell használható:

$$\kappa = \kappa_m V_m + \kappa_t V_t \quad 5.$$

ahol κ_m a mátrix, κ_t a töltőanyag fajlagos hővezetése, V_m a mátrix és V_t a töltőanyag térfogathányada. A becsült értékekhez képest ilyen kompozitok esetén jelentős csökkenést tapasztalunk, melyet az egyes szén nanocsövek közötti gyenge termikus kontaktusnak tulajdoníthatunk. Ugyanis az egyes szén nanocsövek közötti kontaktust a PEDOT:PSS polimer biztosítja, mely akadályozza a fononok haladását a kompozitban. Az anyagban található további részecskeszerű PEDOT:PSS fonon szórási centrumként funkcionálhat, tovább csökkentve a kompozit hővezetését. Így elmondható, hogy az ilyen jellegű anyagokban megvalósul a termoelektromos tulajdonságot befolyásoló, korábban párhuzamosságot mutató sajátságok szétválasztása, ugyanis a szén nanocső hálózat elektronikusan összekapcsolt, de termikusan nem, ezáltal nagy fajlagos vezetési értéket érhetünk el anélkül, hogy a Seebeck-koefficiens, vagy a hővezetés megváltozna.

2. Célkitűzés

Munkánk során célul tűztük ki különböző vezető polimerek (P3HT, PEDOT, PEDOT:PSS) nagyfokú rendezettséget mutató, milliméteres szálhosszúságú szén nanocsövekből álló szőnyegekkel történő kompozitjainak elektrokémiai előállítását és vizsgálatát különös tekintettel termoelektromos sajátságaikra. A leválasztásokat különböző elektrokémiai módszerekkel terveztük végrehajtani, majd annak eldöntésére, hogy a vezető polimer réteg leválása a szőnyegek tetején, vagy az egyes nanocsövek felületén történik, a hibrideket különböző anyagvizsgálati módszerekkel (Raman-mikroszkópia, Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)) kívántuk megvizsgálni. Célul tűztük ki a kompozitok termoelektromos tulajdonságainak jellemzését a kutatócsoportunk és a Szegedi Tudományegyetem Zaj és Nemlinearitás kutatócsoportjának kooperációjával összeállított termoelektromos mérőberendezés segítségével. Hosszú távú célunk a leválasztási körülmények optimalizálásával olyan termoelektromos tulajdonságokkal rendelkező kompozit anyag előállítása volt, mely a vezető polimerekre jellemző nagy Seebeck-koefficienssel és viszonylag kis fajlagos hővezetéssel, ugyanakkor a szén nanocső szőnyegekre jellemző nagy fajlagos elektromos vezetési értékekkel rendelkezik. Az általunk előállított kompozitok a szőnyegek makroszkópikus méretei miatt a későbbiekben történő valós alkalmazhatósággal rendelkezhetnek.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált vegyszerek

A kísérleti munka során az alábbi vegyszereket használtuk:

- 3,4-etiléndioxiditiofén monomer ($C_6H_6O_2S$; $M_r=142,18$, Bayer AG)
- 3-hexil-tiofén monomer ($C_{10}H_{16}S$; $M_r=168,3$; Sigma-Aldrich)
- Ioncserélt víz (H_2O ; $M_r= 18,02$; MilliQ)
- Poli(nátrium-4-sztirol-szulfonát) oldat ($(C_8H_7NaO_3S)_n$; $M_w=70000$; $w\%=30\%$; Sigma-Aldrich)
- Lítium-perklorát-trihidrát ($LiClO_4 \times 3H_2O$; $M_r=160,44$; Sigma-Aldrich)
- Tetra-butyl-ammónium-perklorát ($(C_4H_9)_4N(ClO_4)$; $M_r= 341,92$; Fluka AG)
- Acetonitril (CH_3CN ; $M_r=41,05$; Carlo Elba Reagents)

3.2. Szén nanocső szőnyegek előállítása

Az általunk templátként használt szén nanocső szőnyegek előállítását Svájcban Fejes Dóra végezte. A szintézis CVD módszerrel $750\text{ }^{\circ}C$ -on $Si/Al_2O_3/Fe-Co$ katalizátoron történt vízbuborékoltatás mellett. Szénforrásként etilént használt, amit Argon vivőgáz segítségével jutattott a rendszerbe.

3.3. Alkalmazott műszerek

A vezető polimerek leválasztásához és kompozitjaik vizsgálatukhoz használt műszerek:

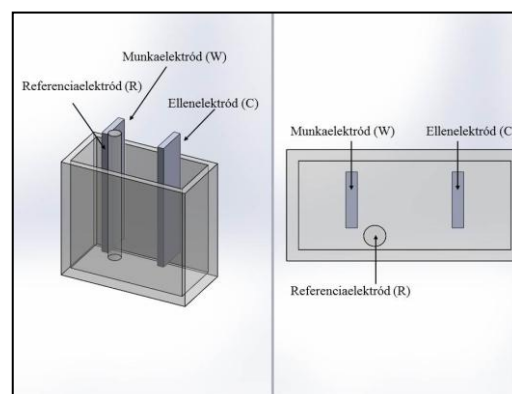
- Autolab PGSTAT302 Potentiostat/Galvanostat
- DXR Raman mikroszkóp
- Hitachi S4700 SEM
- Termoelektromos mérőműszer
- Keithley 2400 multiméter

3.4. Vizsgálati módszerek ismertetése

3.4.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek

Az elektrokémiai mérésekhez háromelektrodos cellaelrendezést használtunk, melynek vázlatát az 7. ábrán láthatjuk. Az elektrokémiai folyamatok irányítását a munkaelektrod (W - Working) potenciáljának szabályozásával valósítjuk meg. A munkaelektrod anyagát tekintve

lehet valamilyen nemesfém (arany, platina) illetve bizonyos esetekben használhatunk grafitot is. A munkaelektrod potenciáljának viszonyítási pontját a referenciaelektrod szolgáltatja (R - Reference), melyet közvetlenül a munkaelektrod mellett helyezünk el. A referenciaelektrodokkal szemben támasztott legfontosabb követelmény, hogy nehezen polarizálhatóak legyenek, így erre a célra másod- vagy harmadfajú elektrodok a

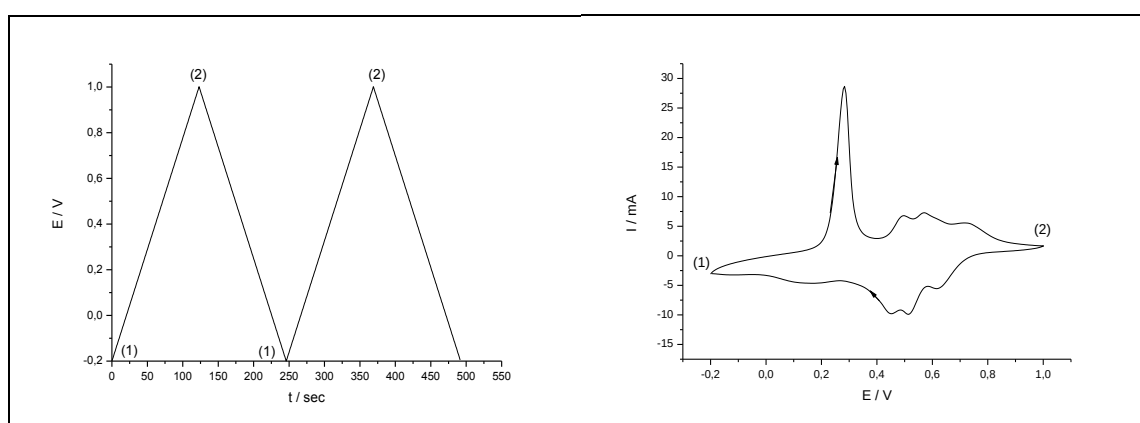


7. ábra: Az általunk alkalmazott 3 elektrodos elrendezés sematikus ábrája.

legmegfelelőbbek. A gyakorlatban referenciaelektrodként kalomel és Ag/AgCl elektrodot használunk. A munkaelektroddal szemben helyezkedik el a legtöbbször nemesfém-ből készült ellenelektrod (C - Counter), mely az ellentétes elektrod-folyamatoknak biztosít helyet.

3.4.1.1. Ciklikus Voltammetria

Redoxi reakciók mechanizmusának tanulmányozására szolgáló sokat használt műszeres eljárás a ciklikus voltammetria, mely a potenciodinamikus mérési módszerek családjába tartozik. A mérések során a munkaelektrod referenciaelektrodhoz viszonyított potenciáljának (E) háromszögjel szerinti modulálását végezzük, miközben regisztráljuk a folyamatok által okozott áramerősség (I) vagy áramsűrűség (j) változását a munkaelektrodon. A potenciálváltoztatás sebességét nevezzük ciklizálási vagy polarizációs sebességnek. Az így felvett potenciál (E) – áramerősség (I) görbét pedig ciklikus voltammogramnak, melyre egy példa az alkalmazott háromszögjellel a 8. ábrán látható.



8. ábra: A potenciál időbeni változása és egy PANI filmen felvett szemléltető ciklikus voltammogram, mely ábrákon az úgynevezett fordulópontok lettek bejelölve.

Anódos áramnak a nulla áramerősség feletti tartományt, míg az alatta lévő katódos áramnak nevezzük. Az áram abszolút értéke az adott redoxifolyamatban részt vevő anyagok

koncentrációjával arányos. Ideálisan reverzibilis viselkedés esetén az adott áramerősségcsúcsokhoz tartozó potenciálértékek (csúcspotenciál) nem függnének a ciklizálási sebességektől. Azonban reális rendszerek esetén a gátolt töltésátviteli folyamatok miatt a csúcspotenciálok eltolódása figyelhető meg. Ha megvizsgáljuk a csúcspotenciálok ciklizálási sebességektől való függését gyökös kapcsolat esetén diffúziógátolt folyamatra, míg lineáris függés esetén a felületi töltésátviteli folyamat gátoltságára következtethetünk.

3.4.2. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia az anyag szimmetria-megfontolások szerint Raman-aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára használható módszer. A vizsgálat során a mintát egy erős monokromatikus fénnel (lézer) megvilágítjuk a mintáról visszavert fényből kiszűrjük a rugalmas szórás (Rayleigh-szórás) és a maradék nagyságrendekkel kisebb intenzitású fényt energia szerint detektáljuk. A detektált fény energiája az eredeti lézertől éppen annyival tér el, mint amennyi a rezgési Raman-átmenetek energiája. A Raman-spektroszkópia előnyei az infravörös spektroszkópiával szemben:

- nincs szükség speciális optikai lencsékre
- a szerves anyagok rezgései a $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ tartományba esnek, mely tartomány infravörös spektroszkópiával nehezen mérhető.

A Raman-spektroszkópiának is megvannak a maga hátrányai:

- a látható lézeres gerjesztés sokszor fluoreszcenciát okoz, mely megnehezíti az alapvonal korrekciót
- reflexiós technika, így nehezen tehető kvantitatív.

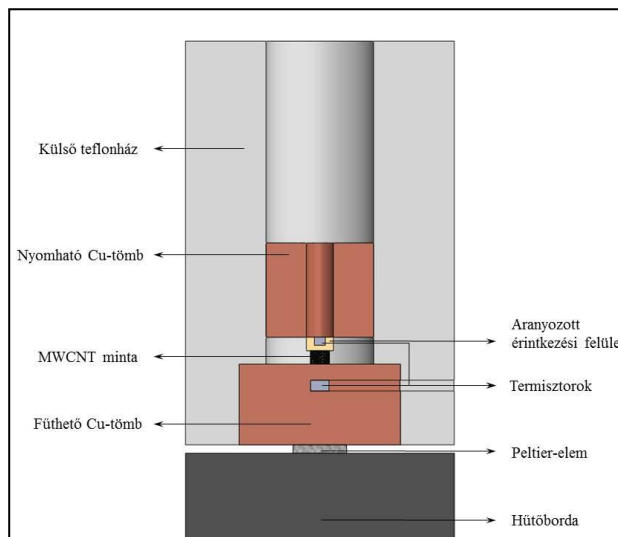
3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp egy olyan elektronoptikai eszköz, amely a minta felszínének egy meghatározott területét fókuszált elektronsugár segítségével, végigpásztázza. Az alkalmazott nyaláb kölcsönhat a minta atomjainak elektronrendszerével és ebből a kölcsönhatásból származó jelet erre alkalmas detektorokkal érzékelik. Ezt a jelet feldolgozva és összehangba hozva az elektronsugár mozgásával az elektronmikroszkóp képes a minta felületét képileg megjeleníteni. Ebből a kölcsönhatásból számos a minta felszínére jellemző jel alakul ki mely felhasználható a minta különböző tulajdonságainak képileg történő megjelenítésére vagy meghatározására. Ebből kifolyólag a készülékek felszereltségétől függően a minta morfológiáján túlmenően más tulajdonságok is vizsgálhatóak, mely lehet

akár a kémiai összetétel is (EDX). Ennek ellenére a legáltalánosabban a pásztázó elektronmikroszkópot különböző anyagok felszínének nagy felbontású és nagyítású feltérképezésére használják.

3.4.4. Termoelektromos mérések

Az általunk használt termoelektromos mérőberendezés összeállítása, mellyel a Seebeck-koefficiens meghatározását végeztük, a Szegedi Tudományegyetem Zaj és Nemlinearitás kutatócsoportjának két munkatársa, Dr. Gingl Zoltán és Mellár János segítségével történt. A mérőberendezés vázlata a 9. ábrán látható. Kialakítását tekintve 2 réztömbből épül fel, amelyek közül az alsó fűthető, míg a felső nyomható. Az alsó réztömb fűtéséhez egy Multicom Peltier-



9. ábra: A méréseinkhez használt termoelektromos berendezés sematikus ábrája.

elemet használtunk, így a mérések során állandó áramerősség alkalmazásával (0,5 A) konstans fűtési sebességet érthtünk el. A hőmérséklet detektálását a réztömbökbe a mintával érintkező felület közvetlen közelébe fűrt 2 db NTCLE305E4SB típusú $10\text{ k}\Omega$ ellenállású termisztor segítségével valósítottuk meg. A mintát a két réztömb közé helyezve az alsó réztömb melegítése / hűtése során detektáltuk a két réztömb között kialakuló feszültségkülönbséget. Az így kapott hőmérsékletkülönbség feszültségkülönbség görbe meredekségéből határoztuk meg a Seebeck-együtthatót. A minták vezetésének mérését 2 pontos módszerrel valósítottuk meg egy Keithley 2400 berendezés segítségével.

4. Kísérleti eredmények

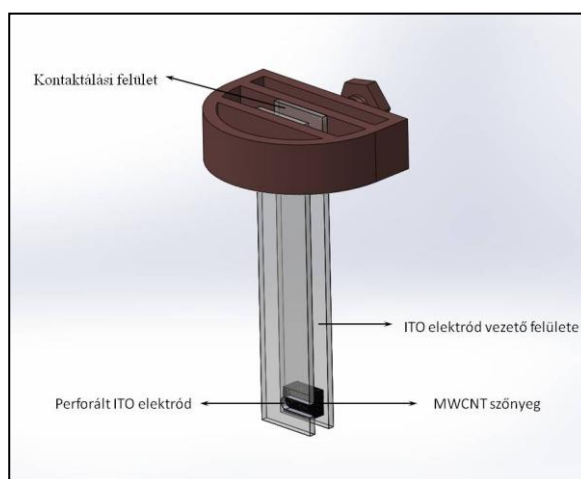
4.1. Poli(3-hexil-tiofén) és szén nanocső kompozitok elektrokémiai előállítás és vizsgálata

A P3HT polimer leválasztását különböző elektrokémiai módszerekkel acetonitriles közegben végeztük 0,1 M Bu_4NClO_4 vezetősó jelenlétében, leggyakrabban 0,1 M monomerkoncentráció mellett (az ettől való eltéréseket külön jelzem). Minden polimerizáció után a kompozit 15 perces relaxációja következett⁴² a szintézishez használt oldatban. A kompozitot ezt követően kiemeltük az oldatból, és monomermentes 0,1 M Bu_4NClO_4 acetonitriles oldatába helyeztük, hogy eltávolítsuk a szőnyegekbe rakódott, és bennük rekedt oligomereket, melyek a polimerizáció során keletkeztek. Az elektrokémiai vizsgálatokat acetonitriles közegben 0,1 M Bu_4NClO_4 oldatában hajtottuk végre, melyek előtt az ITO elektródokat acetonos mosással tisztítottuk.

A mérési program (ciklikus voltammetria) során változó polarizációs sebességeknél vizsgáltuk a kompozitok elektrokémiai viselkedését. Minden egyes ciklizálási sebesség esetén 3 ciklus felvétele történt, melyek közül mindig a legutolsót használtuk összehasonlításaink során.

4.1.1. Leválasztásokhoz használt elrendezés

A szén nanocső szőnyegek előállítását szilícium lapokon végezték. A szilícium szigetelő anyag révén nem alkalmazható elektródként az elektrokémiai leválasztások során. Így eleinte olyan szőnyeget használtunk, melyeket előzetesen eltávolítottak a szilícium lapokról és speciális grafit alapú ragasztóval ITO bevonatú üveglapra ragasztottak. Mivel az ITO felület és a grafit alapú ragasztó egyaránt képes az elektromos áram vezetésére, ezért ez az elrendezés alkalmasnak tűnt vezető polimer/szén nanocső kompozitok előállítására. Azonban amint ez az elrendezés az oldatfázisba merült, az oldószer oly nagymértékben nedvesítette a szén nanocső szőnyeget, hogy azok megduzzadása következtében elváltak a hordozó elektródfelülettől. Ennek kiküszöbölésére egy



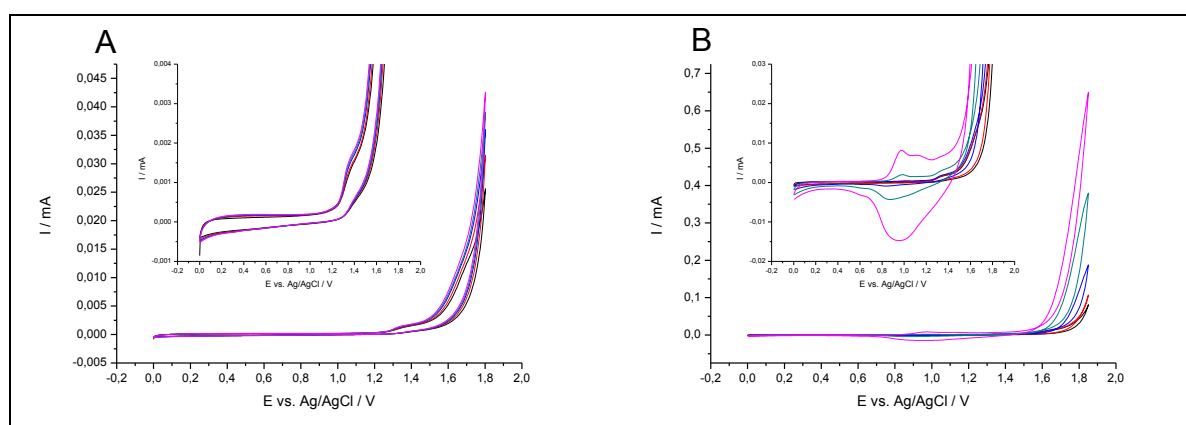
10. ábra: Az elektrokémiai előállításokhoz és vizsgálatokhoz használt munkaelektrod elrendezés sematikus ábrája.

újfajta elrendezés kialakítását valósítottuk meg, melyet a szőnyegek ezen zavaró tulajdonsága nem befolyásol. Így jutottunk el a 10. ábrán vázolt elrendezéshez, melyben két ITO bevonatú elektród közé helyeztük a szilíciumlapról előzetesen lefejtett szén nanocső szőnyeget. Az egyik elektródot előzetesen perforáltuk, és úgy helyeztük el a szőnyeget, hogy a nanocsövek irányultsága az üveglap síkjára merőleges legyen, ezáltal megkönnyítve a monomer diffúzióját a szőnyeg mélyebb rétegeibe. Valószínűsíthető ugyanis, hogy a monomer diffúziója a szálak mentén jelentősebb mértékű, mint azokra merőlegesen.

Az ilyen módszerekkel előállított kompozit anyagok levegőn való száradása a rétegek méretének különböző mértékű csökkenésével járt. Ez számunkra kedvezőtlen folyamat, ezért ezt a problémát a kompozitok liofilizálásával (fagyasztva szárításával) oldottuk meg. A liofilizálás után a kompozitok megőrizték eredeti méretüket.

4.1.2. P3HT leválasztásának előkészületei

Az általunk használt elrendezés sajátja, hogy a polimer leválására három alkalmas felület kínálkozik: a két ITO bevonatú felület és a szén nanocsövek felülete. A leválasztások során célunk volt elkerülni az ITO felületeken történő polimerképződést, melyre lehetőséget nyújtott az ITO rétegen fellépő nagy (szén nanocsövekhez képest) aktiválási túlfeszültség (a rétegleválás hamarabb indul meg a szén nanocsöveken, mint magán az ITO felületen). Annak eldöntésére, milyen küszöbpotenciál elérésekor indul meg az ITO elektródon a polimer leválása ITO bevonatú elektródon végeztünk leválasztási kísérleteket. Az egyes potenciodynamikus leválasztások során egyre szélesebb potenciálablakot használtunk, melyet a 11. ábrán láthatunk.

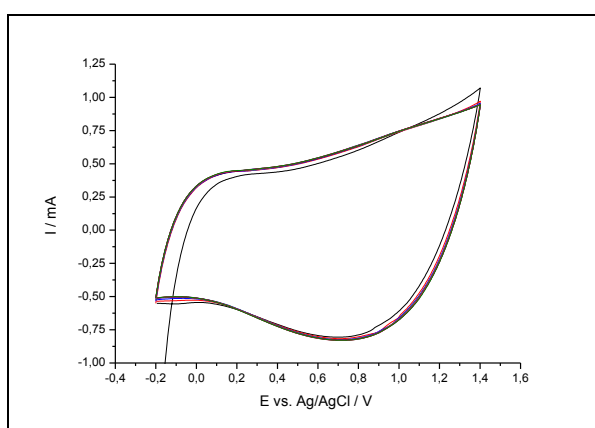


11. ábra: Különböző potenciáltartományokon ITO elektródon végrehajtott 0,1 M H3T monomer és 0,1 M Bu₄NClO₄ vezető acetonnitril oldatában 50 mV/s polarizációs sebességgel végrehajtott potenciodynamikus polimerizációk első 5 ciklusai. A: E= 0,00 V – 1,80 V tartományon történő potenciodynamikus leválasztás. B: E= 0,00 V – 1,85 V tartományon történő potenciodynamikus leválasztás.

Megfigyelhető, hogy a 11.B ábrán (szemben a 11.A ábrával) a ciklusszám növekedésével az oxidációs végpont esetén regisztrált áram értékek fokozatosan növekednek. Ebből arra következtethetünk, hogy ITO elektródon a H3T monomerek oxidációjához elengedhetetlen a 11.B esetben alkalmazott megnövelt (az 11.A esethez képest) oxidációs potenciál. A beillesztett ábrákon ezen polimerizációs ciklusok kinagyított részletei láthatóak, melyek az előbbi megállapításból eredő további különbségeket tárnak fel. Ezeken jól látható ugyanis, hogy amíg 1,8 V felső határpotenciálra végezzük a ciklizálást (11.A ábra), nem tapasztalunk jelentős elektroaktivitás növekedést, míg ha az alkalmazott tartományt kiterjesztettük 1,85 V-ig (11.B ábra), az elektródra levált polimerre jellemző elektrokémiai viselkedés jelenik meg. Így további leválasztásainkat 1,85 V felső határpotenciálon belül végeztük.

4.1.3. Potenciodynamikus kondicionálás

A leválasztások előtt minden esetben egy általunk kondicionálásnak nevezett adott ciklusszámig folytatott szakaszt iktattunk be. Ennek során csökkentett potenciáltartományon végeztük a két ITO bevonatú elektród közé fogatott szőnyegek potenciodynamikus manipulációját a monomert már tartalmazó oldatban. Ez a H3T esetén 10 db 50 mV/s pásztázási sebességű ciklust jelentett az $E = -0,2 \text{ V} - 1,4 \text{ V}$ terjedő potenciáltartományban. Ettől az előzetes kondicionálási szakasztól a szőnyegek előállításakor a szálak felületére adszorbeálódott különböző gázok távozását (amit a kísérletek során buborékok megjelenése formájában tapasztaltunk is), illetve a monomerben dús oldatfázis a szőnyegek mélyebb rétegeibe történő penetrációját vártuk. Egy ilyen kondicionálási szakaszt a 12. ábra szemléltet.



12. ábra: A kondicionálási szakasz során MWCNT szőnyegekben 50 mV/s ciklizálási sebességgel regisztrált ciklikus voltammogramok.

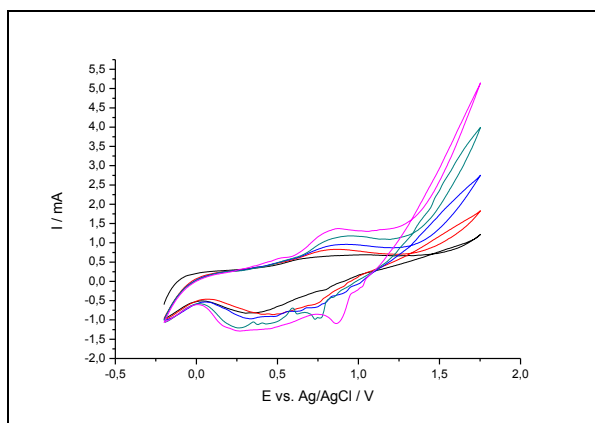
A kondicionálás során felvett ciklikus voltammogramokon megfigyelhetők a teljes tartományban megjelenő, nem karakterisztikus áramsűrűségek, amely szén nanocső szőnyeg

kapacitív viselkedéséhez rendelhető. Az egyes szőnyegek elvégzett kondicionálási ciklusok karakterisztikája megegyezett, azonban elektroaktivásban különbözőek voltak, ami a szőnyegek eltérő méretével és tömörségével magyarázható. Emiatt a különböző kompozitok elektroaktivitásának összehasonlítása nem triviális. Ezért elemzésüket az adott szőnyeg esetén végzett kondicionáló szakasz utolsó ciklusához viszonyítva végeztük (*relatív értékek*).

4.1.4. Potenciodynamikus leválasztás

4.1.4.1. Polimerizációs tartomány megállapítása

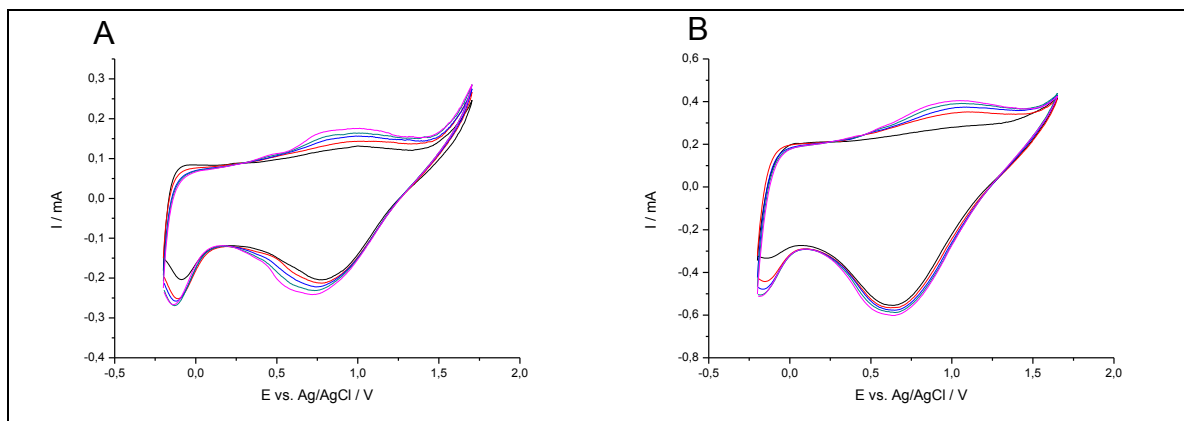
Első lépésként a potenciodynamikus polimerizáció potenciálablakának optimalizálását kívántuk végrehajtani, ugyanis a P3HT könnyen túloxidálható, ezért érzékeny a leválasztása során alkalmazott potenciálra. A 13. ábrán a könnyebb átláthatóság érdekében a polimerizáció első öt ciklusa látható $E = -0,20 \text{ V} - 1,75 \text{ V}$ terjedő potenciáltartományban. Ebben az esetben azonban az áthaladó áram intenzív növekedése nem teljesen a szén nanocső szőnyegen történő réteg növekedéséhez tulajdonítható, ugyanis az ITO elektródon fekete elszíneződés, míg az oldatban pedig (az irodalmi áttekintésben már említett) „kék fátyol” megjelenése volt megfigyelhető. Ennek magyarázata, hogy $1,75 \text{ V}$ potenciálon a monomerek oxidálódása és az oligomerek képződése megindul a szén nanocsővek felületén, melyek a potenciodynamikus leválasztás során képesek az oldatfázisba diffundálni, majd az ITO elektródon leválni. Ezzel magyarázható a felvett ciklikus voltammogramok zajossága is. Ezen jelenségek elkerülését az alkalmazott felső határpotenciál értékének további csökkentésével valósítottuk meg.



13. ábra: $E = -0,20 \text{ V} - 1,75 \text{ V}$ tartományon történő 50 mV/s ciklizálási sebességgel történő potenciodynamikus leválasztás.

A 14. ábrán csökkentett potenciáltartományokon végzett polimerizációs ciklusok láthatóak. A 14.A ábrán egy olyan leválasztás látható, mely esetén a felső határpotenciált $1,70 \text{ V}$ -ra, míg a 14.B ábrán egy olyan, mely során ezt $1,65 \text{ V}$ -ra csökkentettük. Megfigyelhető,

hogy a felső határpotenciál csökkenése a relatív polimerizációs áramok csökkenését vonja maga után. Az 1,70 V potenciálig történő ciklizálások során már nem tapasztaltuk a „kék fátyol” megjelenését az oldatfázisban, így leválasztásainkhoz használt potenciálablak felső határának ezt az értéket választottuk, ugyanis 1,65 V alkalmazása esetén a kompozit elektroaktivitásának növekedése, ezáltal a polimerképződésnek a sebessége lassúnak bizonyult.



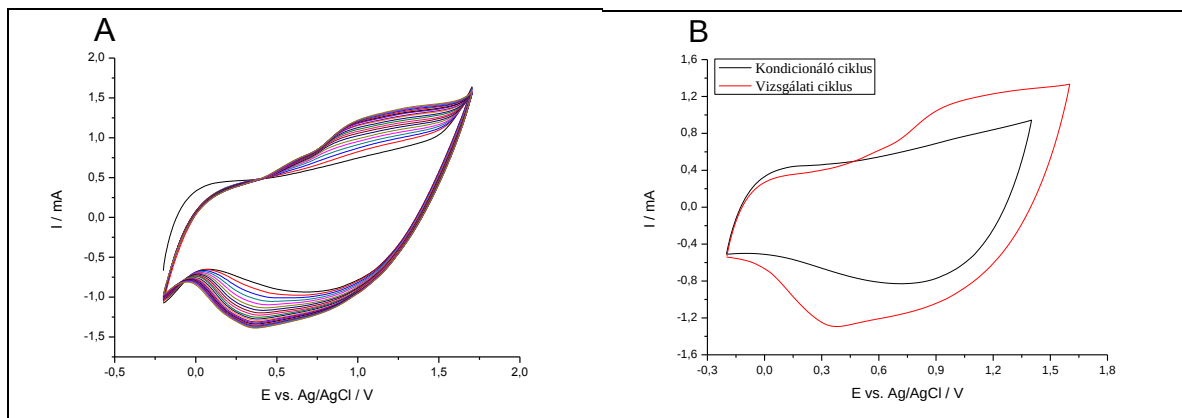
14. ábra: Csökkentett potenciáltartományokon 50 mV/s ciklizálási sebességgel végzett potenciodinamikus P3HT polimerizációs ciklusok. A leválasztás 5 ciklusai láthatók az ábrákon. Alkalmazott potenciáltartományok: A: $E = -0,20 \text{ V} - 1,70 \text{ V}$; B: $E = -0,20 \text{ V} - 1,65 \text{ V}$.

4.1.4.2. Leválasztási ciklusok számának hatása

Munkánk során különböző összetételű vezető polimer / szén nanocső szőnyeg kompozitok előállítását kívántuk megvalósítani. Ehhez a potenciodinamikus leválasztás ideális módszernek tűnik, ugyanis a polimerizációs ciklusok számának változtatásával lehetőségünk nyílik a szőnyeg pórusaiba leváló P3HT polimer mennyiségének szabályzására. További feltételezhető előnye ennek a leválasztási technikának a sztatikus módszerekkel szemben, hogy a szálak között lévő oldat monomerben nem szegényedik el a leválasztás során, ugyanis a diffúciónak elegendő idő áll rendelkezésre a redukciós félciklus során, hogy az oligomerek formájában a felületre kivált monomert pótolja. A 15.A ábra egy 20 cikluson keresztül tartó 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodinamikus polimerizációt szemléltet. Jól megfigyelhető a kezdetben egyenletes karakteres elektroaktivitás-növekedés, mely a polimer egyenletes képződésére enged következtetni.

Látható továbbá az oxidációs és redukciós csúcsok egymáshoz képesti eltolódása, mely a kompozit ellenállásának megnövekedésével állhat szoros kapcsolatban. A polimerizáció során ugyanis a szőnyegek felületén egy polimer réteg alakul ki, mely a folyamat előrehaladtával egyre vastagabb lesz. A vastagság növekedésével pedig az adott

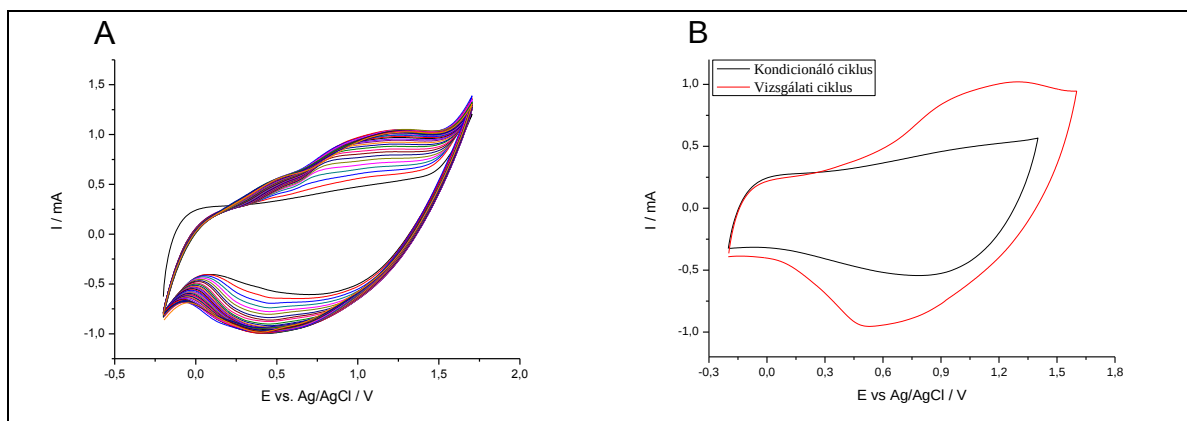
potenciáltartományon egyre kisebb mértékben tudjuk átalakítani a polimer szigetelő formáját vezetővé, ezáltal pedig az ellenállás növekedését tapasztalhatjuk.



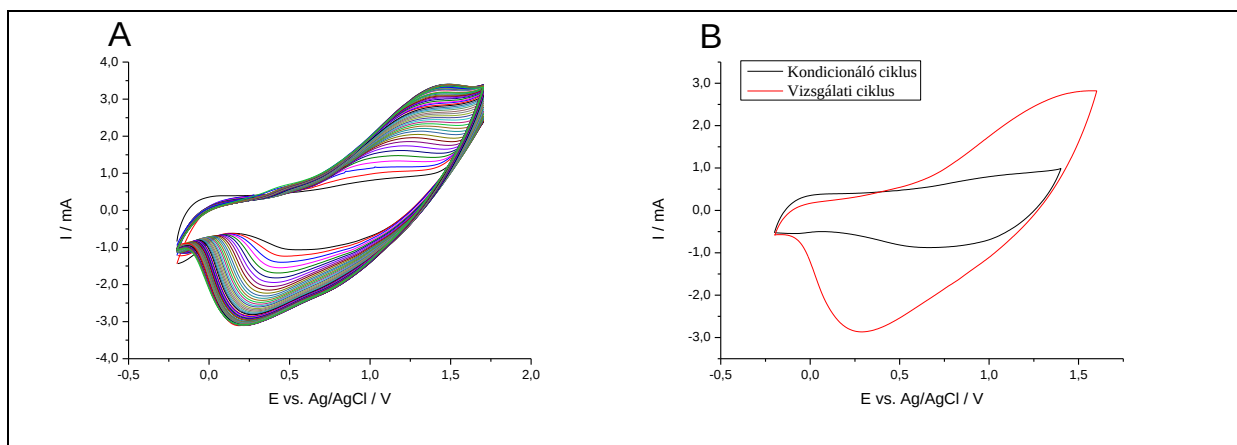
15. ábra: A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus P3HT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 20 cikluson keresztül végeztünk. B: a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása.

A 15.B ábrán a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során monomermentes oldatban 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramját ábrázoltam. Ebből egyértelműen látszik, hogy a kondicionálási ciklushoz képest elektroaktivitás növekedés történt, ami jelzi a polimer leválását az MWCNT hordozóra. Jól látható, hogy a ciklikus voltammogramokon megjelent egy, a P3HT-re jellemző redoxi-csúcs pár.

A 16.A ábrán a 40 cikluson míg a 17.A ábrán a 60 cikluson keresztül folytatott 50 mV/s ciklizálási sebességű potenciodynamikus polimerleválasztás látható. Ezeken is megállapítható, hogy az elektroaktivitás növekedése eleinte közel egyenletes ütemben történik, majd ez a növekedés fokozatosan lassulva egy határérték felé tart.



16. ábra: A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus P3HT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 40 cikluson keresztül végeztünk. B: a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása.

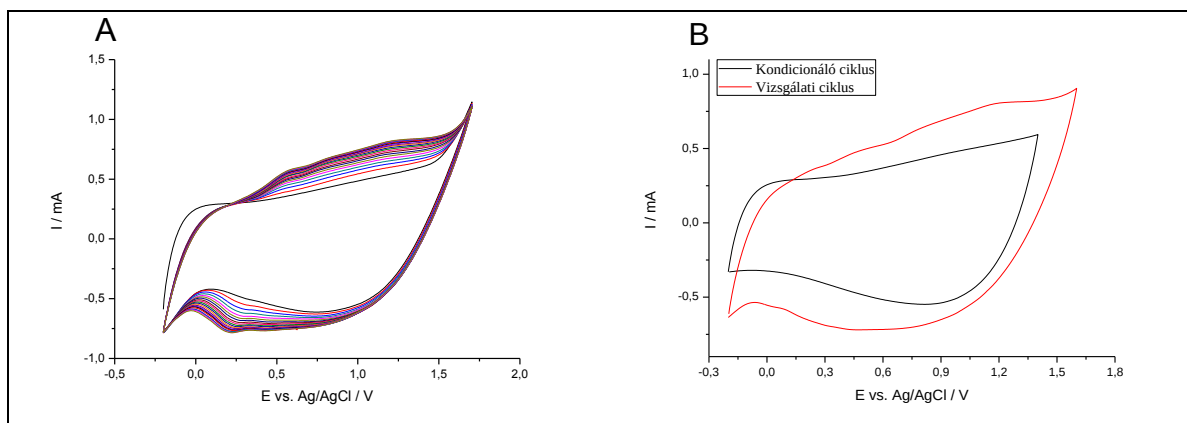


17. ábra: A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus P3HT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 60 cikluson keresztül végeztünk. B: a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklus voltammogramjának összehasonlítása.

Az általunk hordozóként használt szőnyegek eltérő felülete miatt csupán kvalitatív összehasonlításra vagyunk képesek az egyes leválasztási módok esetén. A 15 - 17.B ábrák összehasonlítása során láthatjuk, hogy a 60 cikluson keresztül történő leválasztások esetén a csupasz szőnyegek elektroaktivitása már a kondicionáló szakaszban nagyobb volt, mint a 40 és a 20 ciklusos leválasztások esetén használt szőnyegeké. Ebből az következik, hogy a 60 ciklusos leválasztás esetén a polimerréteg kialakulására nagyobb felület állt rendelkezésre. Arányaiban nézve az összehasonlítást (az adott szőnyeg kondicionáló ciklusához viszonyítva) megfigyelhető, hogy a 60 ciklusos leválasztás esetén értük el a legnagyobb elektroaktivitás növekedést. Ezt követi a 40 ciklusos polimerizáció, majd a 20 ciklusos. Az ábrákon látható, hogy az oxidációs csúcs a polimerizációs ciklusszám növekedésével fokozatosan pozitívabb potenciálértékek felé tolódott, mely az egyre vastagabb polimerréteg növekvő ellenállásával magyarázható.

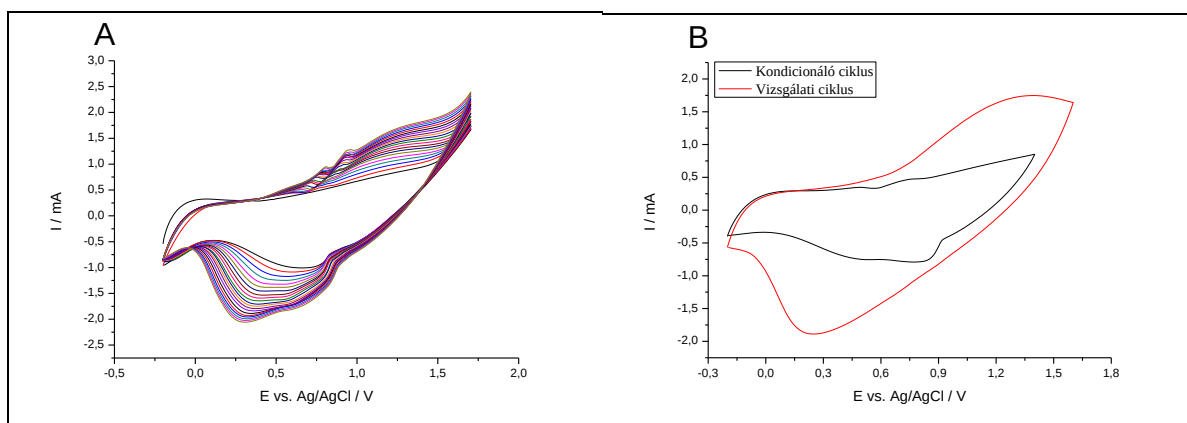
4.1.4.3. Monomer koncentrációjának hatása a polimerizációra

A kompozitok előállítását 0,05 M (18.ábra) és 0,5 M (19.ábra) monomerkoncentrációk esetén is elvégeztük. A 18.A ábrából látszik, a monomerkoncentráció csökkentésével a polimerizáció itt is lelassul egy bizonyos ciklusszám felett. A 18.B ábrán az így előállított kompozitok kondicionáló ciklushoz viszonyított elektrokémiai viselkedése látható, mely karakterisztikáját tekintve különbözik az eddig bemutatott kompozitokétól, ugyanis a ciklikus voltammogramon nem látszik olyan karakterisztikus csúcskejlődés, melyet a többi kompozit esetében tapasztaltunk.



18. ábra: Acetonitriles közegben 0,05 M monomer és 0,1 M Bu_4NClO_4 vezetőszó jelenléte mellett. A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus P3HT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 20 cikluson keresztül végeztünk. B: a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása.

A 19.A ábrán azok a polimerizációs ciklusok láthatóak, melyeket megnövelt monomerkoncentráció esetén regisztráltunk. Ettől a leválasztástól azt vártuk, hogy a megnövelt monomerkoncentráció a szén nanocső szőnyeg pórusaiban nagyobb méretű tömbi polimerfázis kialakulását eredményezi, mivel amennyiben bekövetkezne a pórusok eltömődése (gátolva a további monomerdiffúziót) a még bent rekedt, monomerben dúsabb oldatból további polimerképződésre van lehetőség. Amennyiben megvizsgáljuk a 19.A ábrát láthatjuk, hogy ez a módszer nem okozott jelentős javulást az eddigiekhez képest.



19. ábra: Acetonitriles közegben 0,5 M monomer és 0,1 M Bu_4NClO_4 vezetőszó jelenléte mellett. A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus P3HT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 20 cikluson keresztül végeztünk. B: a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása.

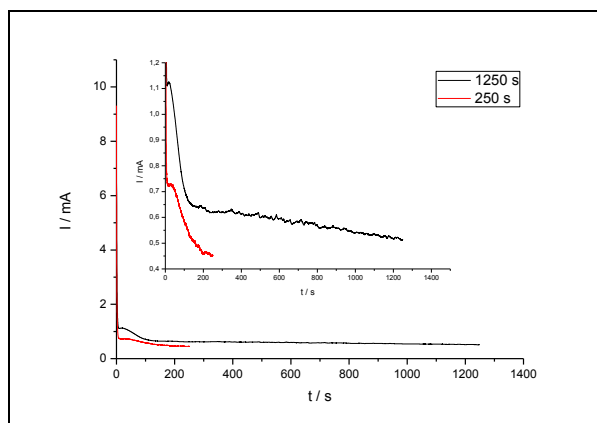
Amit viszont láthatóan befolyásol a monomerkoncentráció, az az adott ciklusszám alatt leváló polimer mennyisége. A különböző monomerkoncentrációk esetén felvett ciklikus voltammogramok és kondicionálási ciklusok kapcsolatából (18.B 15.B és 19.B ábra) ugyanis azt láthatjuk, hogy nagyobb monomerkoncentráció alkalmazásával mind abszolút értelemben,

mind pedig a kondicionálási ciklushoz viszonyítva megnő a hibridek elektroaktivitása, amiből következtethetünk arra, hogy nőtt a levált polimer mennyisége.

4.1.5. Potenciosztatikus leválasztás

Kompozitok szintéziséhez alkalmaztunk potenciosztatikus módszert is. Az ilyen előállítások során a munkaelektrod (szén nanocső szőnyeg) potenciálját a referencia elektrodhoz képest állandó potenciál értéken tartjuk adott ideig. A potenciosztatikus leválasztások hátránya, hogy a módszer során nincs redukciós rész lépés, így a monomerek utánpótlását az elektródfelületre a diffúzió szabályozza. Viszont a potenciodinamikus módszerekkel szembeni előnye, hogy a fokozatosan kiépülő polimer rétegek nincsenek kitéve folyamatos redoxi átalakításoknak a leválasztás során, ezáltal szerkezetileg jobb rétegeket állíthatunk elő. Az ilyen leválasztásokat is ugyanolyan kondicionálási szakasszal indítottunk, mint amit a potenciodinamikus leválasztásoknál már részletesen ismertettem.

A kompozitok előállításához a potenciodinamikus leválasztás felső határpotenciáljaként megállapított 1,7 V értéket alkalmaztuk polimerizációs potenciálként. A 20. ábrán a 0,1 M H₃T és 0,1 M Bu₄NClO₄ vezetőső tartalmú acetonitriles oldatban felvett két különböző ideig tartó potenciosztatikus polimerizációs görbe látható (a 3000 másodperc polimerizációs ideig folytatott leválasztást a következőkben nem mutatom be). A beillesztett ábrán a polimerizációs görbék részletei kinagyítva figyelhetőek meg. Annak ellenére, hogy az átfolyó áramokban jelentős eltérések tapasztalhatóak, a görbék lefutása rendkívül hasonló. Ami eltérő méretű felületen lejátsszódó, de azonos folyamatra enged következtetni.



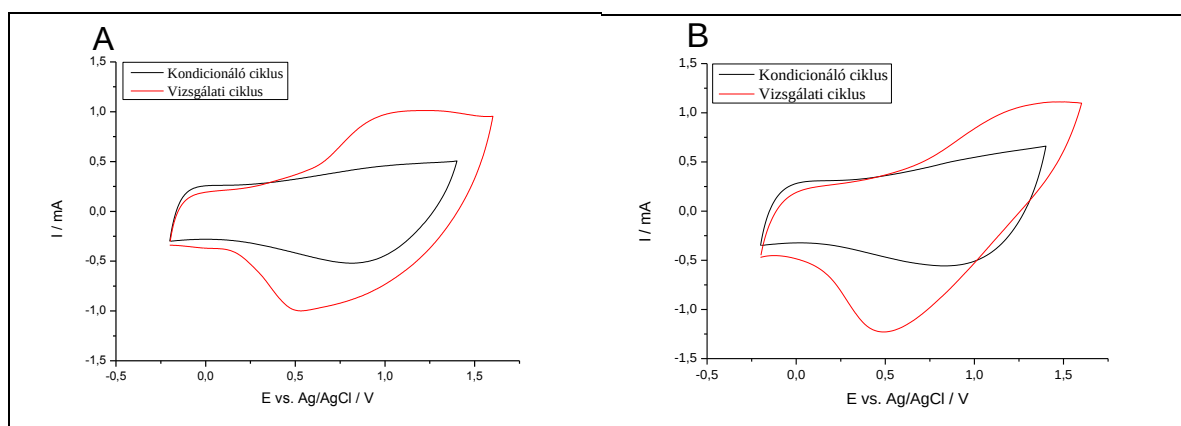
20. ábra: Két különböző ideig, 1,7 V állandó potenciálon történő potenciosztatikus leválasztás polimerizációs görbéi.

Olyan körülményekkel is kísérleteztünk, melyek során nem törekedtünk a leválasztás szabályozhatóságának megőrzésére. Ehhez olyan megoldást választottunk, melyben a polimerizációs potenciálnak 2,0 V állandó potenciálértéket választottunk. Az ilyen leválasztás

során – a vártaknak megfelelően – az ITO elektródon jelentős mértékű polimerleválás, illetve a polimerizáló oldat bekékülése volt tapasztalható.

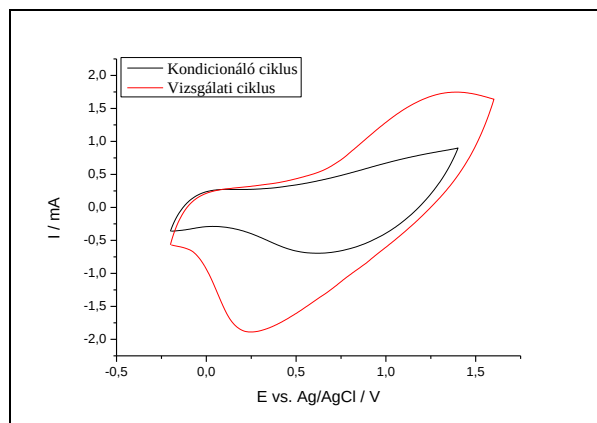
4.1.6. Potenciosztatikus technikával készült hibridek elektrokémiai viselkedése

Elvégeztük a két különböző potenciálon (1,7 V és 2,0 V) végrehajtott potenciosztatikus leválasztások elektrokémiai vizsgálatát monomermentes közegben. A 21.ábrán a 250 és 1250 másodpercig 1,7 V állandó potenciálon folytatott potenciosztatikus leválasztások elektrokémiai viselkedése látható. A potenciodynamikus módszerekhez hasonlóan a hosszabb ideig folytatott polimerizáció itt is a csúcsok eltolódását pozitívabb potenciálok felé és a relatív elektroaktivitás növekedését okozza, melyekre az előzőekben már ismertetett jelenségek szolgálhatnak magyarázatul (növekvő polimerréteg, növekvő ellenállás).



21. ábra: Acetonitriles közegben 0,1 M monomer és 0,1 M Bu_4NClO_4 vezetősó jelenléte mellett 1,7 V állandó potenciálon történő leválasztások során nyert kompozitok elektrokémiai vizsgálatának szemléltetése a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása révén. A: 250 s ideig végrehajtott P3HT leválasztás. B: 1250 s ideig végrehajtott P3HT leválasztás.

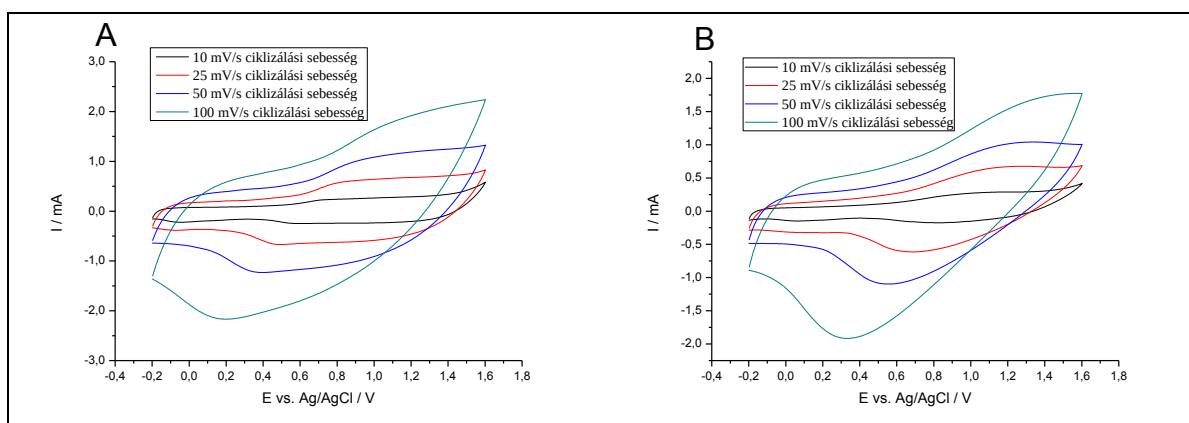
A 22. ábrán a 160 másodpercig 2,0 V állandó potenciálon folytatott potenciosztatikus leválasztás elektrokémiai viselkedése látható. Megfigyelhető, hogy az így kialakított réteg rendelkezik az egyik legjobb elektroaktivitással, mind *relatív* mind pedig abszolút értelemben.



22. ábra: Acetonitriles közegben 0,5 M H3T és 0,1 M Bu₄NClO₄ vezetősó jelenléte mellett 2,0 V állandó potenciálon 160 s ideig történő leválasztás során nyert kompozit elektrokémiai vizsgálatának szemléltetése a kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása révén.

4.1.7. Különböző módszerekkel készült kompozitok elektrokémiai jellemzése

Az elektrokémiai vizsgálat során különböző polarizációs sebességeknél történtek vizsgálatok, melyeket 2 példán a 23. ábra szemléltet. Ezek tanulsága, hogy mind a potenciodinamikus, mind pedig a potenciosztatikus leválasztással készült hibridek esetén megfigyelhető volt a P3HT-re jellemző kvázi-reverzibilis viselkedés megjelenése. Nagyobb ciklizálási sebességek alkalmazása esetén a P3HT-re jellemző redoxi-csúcspár „szétcsúszása” figyelhető meg.



23. ábra: Különböző ciklizálási sebességekkel felvett ciklikus voltammogramok acetonitriles közegben 0,1 M Bu₄NClO₄ vezetősó jelenlétében. A: 0,1 M H3T tartalmú oldatból potenciodinamikus 20 cikluson át történő leválasztással készült kompozit. B: 0,1 M H3T tartalmú oldatból potenciosztatikus leválasztással 1250 s polimerizációs idővel 1,7 V potenciálon készült kompozit.

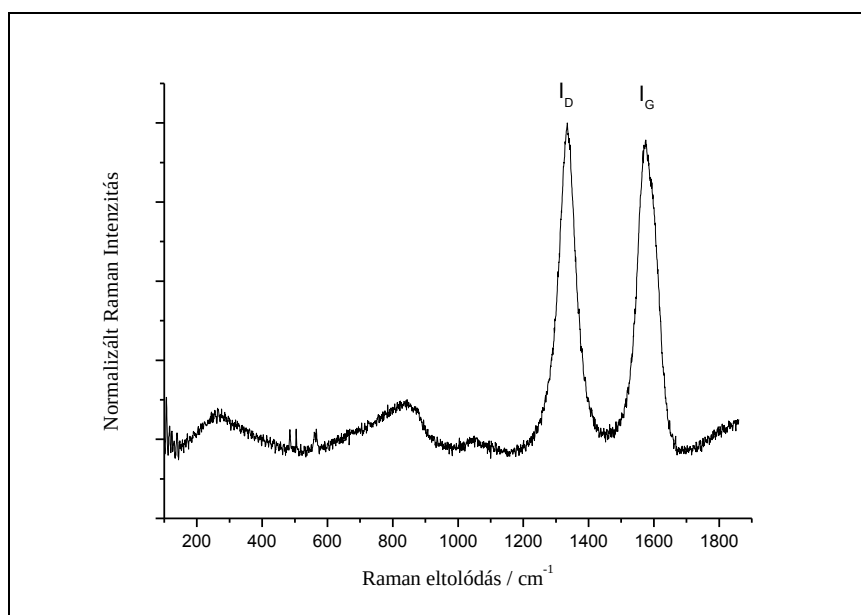
Az elektrokémiai vizsgálatokból egyértelműen megállapítható, hogy történt P3HT leválás a szén nanocső szőnyegekre. Arról azonban, hogy ez a leválás a szőnyegek belsőbb rétegeiben a szálakon vagy a szőnyegek felületén történt a hibridek elektrokémiai vizsgálata nem hordoz információt. Azért, hogy megbizonyosodjunk arról milyen típusú kompozit

anyagot állítottunk elő különböző anyagvizsgálati módszereket (Raman-mikroszkóp, Pásztázó elektronmikroszkóp) használtunk.

4.1.8. Raman-mikroszkópiás vizsgálatok

Az előállított kompozitokat Raman-mikroszkóppal vizsgáltuk. Mivel a szőnyegek makroszkópikus méretűek voltak, ezért könnyen megtehetjük, hogy az előállított hibridet középen elválasztva a szálirány mentén különböző pontokban felvegyük a kompozit Raman-spektrumát. Amennyiben ezek összehasonlítását megteesszük, információt nyerhetünk arról, hogy milyen mértékű polimer leválás történt a szőnyegek szálainak mentén.

A csupasz szén nanocső szőnyegek Raman spektruma a 24. ábrán látható. A csúcsok asszignálását a szakirodalmi adatok alapján végeztük⁴³. A szőnyegek Raman-spektrumán a 2 legintenzívebb csúcs a D-sáv vagy más nevén „defektrezgés” illetve a G-sáv, mely a szénatomok a nanocső palástjának síkjában történő rezgéséhez rendelhető. Az általunk használt szén nanocső szőnyegek esetén $\tilde{\nu}_D=1333\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_G=1577\text{ cm}^{-1}$, mely megegyezik az irodalmi adatokkal.

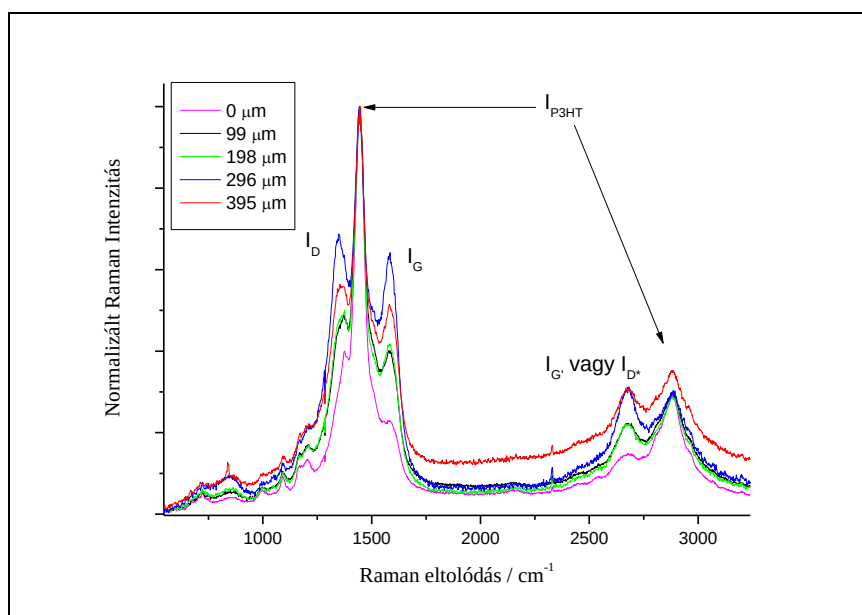


24. ábra: Csupasz szén nanocső szőnyeg Raman-spektruma.

A 2,0 V potenciosztatikus leválasztás esetén készült kompozit normált, szálirányosan és széles hullámhossz tartományban felvett spektrumai a 25. ábrán láthatóak. A spektrumok felvételét 780 nm-es (piros) lézerrel végeztük. A P3HT-re jellemző csúcsok hozzárendelését szintén szakirodalmi adatok alapján végeztük⁴⁴. A normálás a spektrumok legintenzívebb csúcsára történt, mely a P3HT-hez rendelhető. Megfigyelhető az ábrán, hogy amint a szőnyeg oldatfázissal közvetlenül érintkező felülete felől (0 μm -es helyzet) fokozatosan haladunk a

szálak mentén a réteg mélyebb pontjai (395 μm -es helyzet) felé a nanocsőre (I_G és I_D), valamint polimerre jellemző (I_{P3HT}) csúcsok intenzitásának aránya fokozatosan változik. Ebből következik, hogy a polimer leválása nem egyenletes mértékű a szálak teljes hosszában.

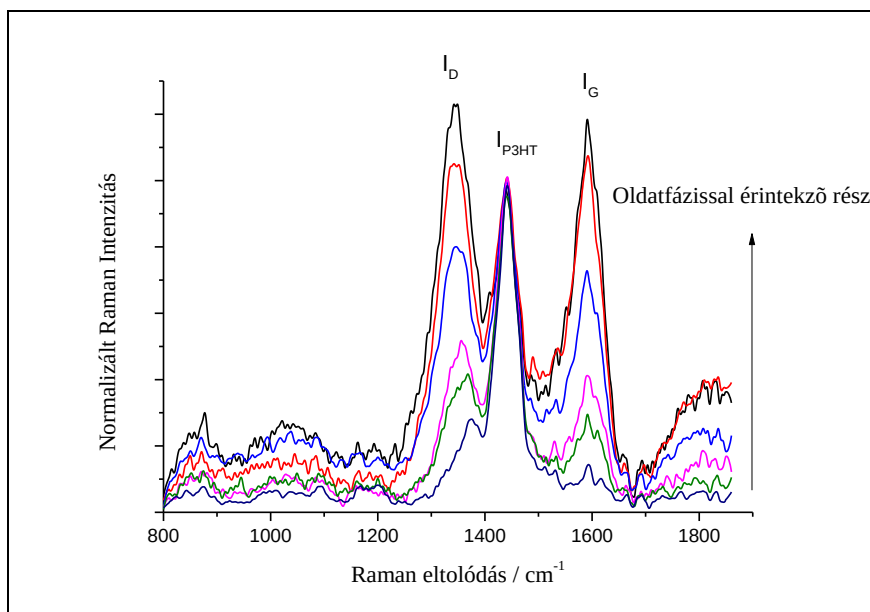
A csúcsintenzitás arányokból következtethetünk a nanoszálakra levált P3HT *relatív* mennyiségére. Minél több P3HT vált le a szálakon, annál dominánsabb P3HT-hez rendelhető csúcsokat figyelhetünk meg. A nanocsövek borítottságának egyenletességéről a polimerre és a szén nanocsövekre jellemző csúcsok intenzitásának aránya hordoz információt. A spektrumokon látható, hogy az oldatfázissal közvetlenül érintkező felület esetén a csúcsintenzitás arány sokkal kisebb érték, mint a mélyebb rétegek esetén. Így kijelenthető, hogy a rétegek belsejében is történt polimer leválás, de az a rétegek tetején kifejezettebb volt.



25. ábra: 2,0 V állandó potenciálon 0,5 M H3T, 0,1 M Bu_4NClO_4 acetonitriles oldatából kialakított kompozit szálirányban több ponton felvett Raman-spektrumai.

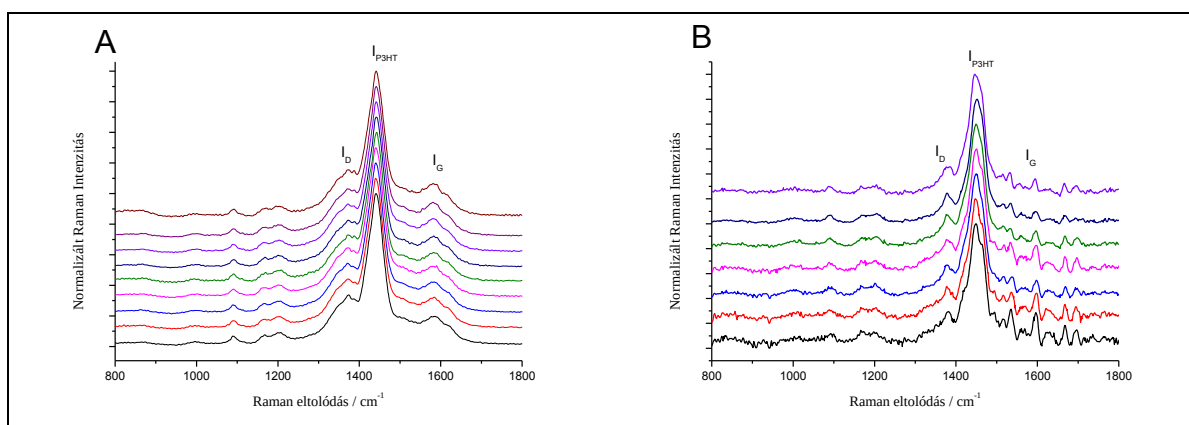
A 25. ábrán látható továbbá, hogy számunkra egy szűkebb tartományon felvett spektrum is kielégítő információval rendelkezik, így a további spektrumok a szén nanocsövek és a P3HT legintenzívebb csúcsa által alkotott hármas csúcsformációt tartalmaznak.

A 26. ábra egy 60 ciklusos 0,1 M H3T jelenlétében történt potenciodinamikus leválasztás esetén készült kompozit normált, szálirányosan felvett spektrumait tartalmazza. A spektrumok felvételét 532 nm-es (zöld) lézerrel végeztük. Megállapítható, hogy a potenciodinamikus esetekben történő leválasztás esetén is a réteg oldatfázissal érintkező részén következik be nagyobb mértékű polimerképződés. A borítottság a szálak mentén nem egyenletes.



26. ábra: 0,1 M H3T, 0,1 M Bu₄NClO₄ acetonitriles oldatából 60 cikluson keresztül végzett potenciodynamikus leválasztás segítségével kialakított kompozit szálirányban több ponton felvett Raman-spektrumai.

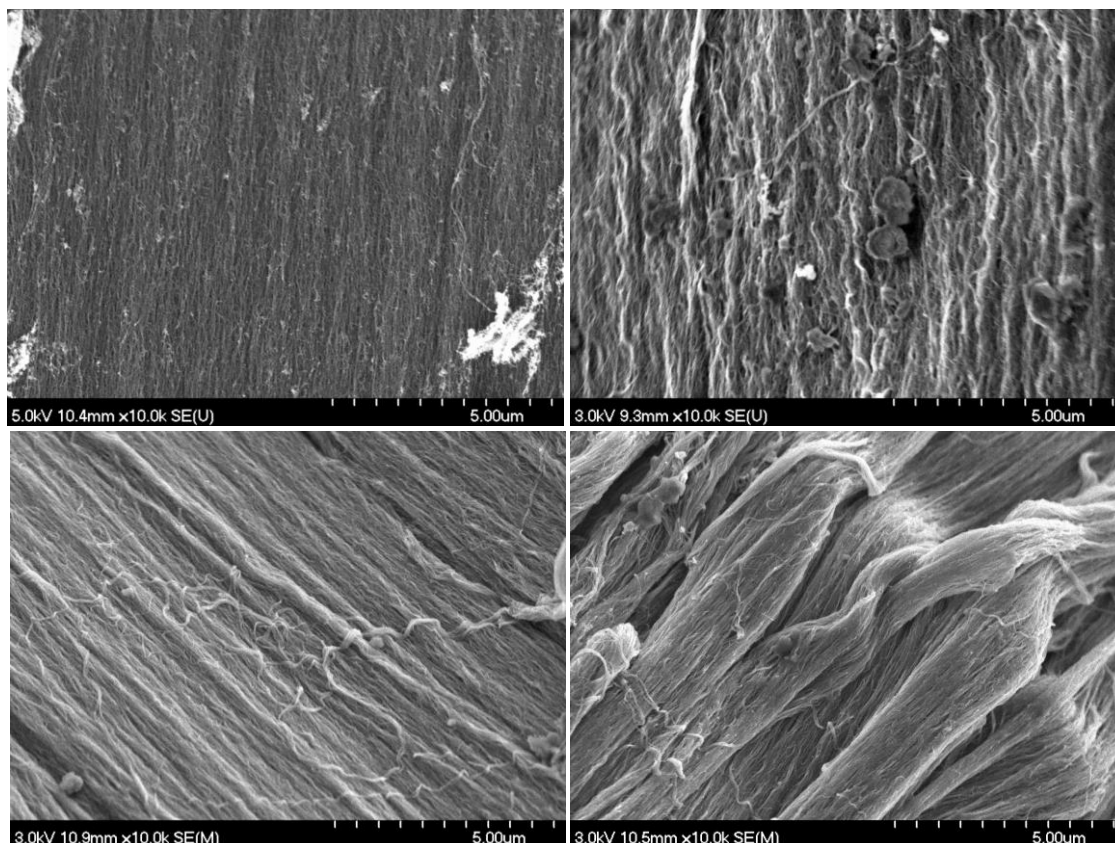
A különböző ideig 1,7 V állandó potenciálon folytatott leválasztások esetén készült kompozitok normált, szálirányosan felvett spektrumai a 27. ábrán láthatók. A spektrumok felvételét 532 nm-es (zöld) lézerrel végeztük. A 27. ábrán a különböző pontokban felvett spektrumok egymáshoz képest eltolva láthatóak a könnyebb átláthatóság érdekében, ugyanis a csúcsok intenzitásarányai mindvégig közel állandó értékeknek adódtak. A spektrumok azonosnak mondhatóak a szálak mentén, amiből arra következtethetünk, hogy a kisebb áramsűrűségekkel folyó, 1,7 V potenciálon történő leválasztás során a szálak felületén homogén polimer bevonat alakult ki.



27. ábra: 1,7 V állandó potenciálon 0,1 M H3T, 0,1 M Bu₄NClO₄ acetonitriles oldatából kialakított kompozit szálirányban több ponton felvett egymáshoz képest eltol Raman-spektrumai. A: 250 másodperc polimerizációs ideig. B: 3000 másodperc polimerizációs ideig.

4.1.9. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felvételei

A kompozit minták morfológiájának vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) segítségével vizsgáltuk. A különböző körülmények között leválasztott rétegek esetén felvett SEM képeken látható, hogy a P3HT leválasztás az egyedi MWCNT szálak megvastagodását okozza. Fontos kiemelni, hogy nem láthatók a vezető polimerekre általában jellemző, karfiolszerű mikroszkopikus, struktúrák, a polimer növekedése követi a nanocsövek alakját.



28. ábra: SEM képek: **Bal felső kép:** Csupasz szén nanocső szőnyegről. **Jobb felső kép:** 2,0 V állandó potenciálon 160 másodperc polimerizációs ideig 0,5 M H3T tartalmú acetonitriles oldatból előállított kompozit. **Bal alsó kép:** 1,7 V állandó potenciálon 1250 másodperc polimerizációs ideig 0,1 M H3T tartalmú acetonitriles oldatból előállított kompozit. **Jobb alsó kép:** Potenciodynamikus módszerrel 60 cikluson keresztül 0,1 M H3T tartalmú acetonitriles oldatból előállított kompozit.

4.2. PEDOT és PEDOT:PSS szén nanocső kompozitok elektrokémiai előállítása és vizsgálata

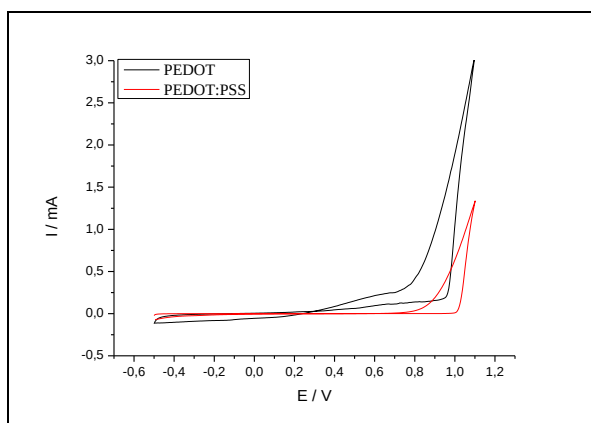
A PEDOT rétegek leválasztását potenciodynamikusan hajtottuk végre vizes közegben 0,01 M EDOT monomer és 0,1 M LiClO_4 vezetőső jelenléte mellett. Referencia elektródként $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M NaCl}$ elektródot alkalmaztunk, melynek potenciálja +200 mV a standard hidrogén elektróddal (SHE) szemben. Az előállított kompozit polimerizáció utáni kezelése a P3HT tartalmú hibrid esetén leírtakkal egyezően történt, annyi különbséggel, hogy a kompozit

mosása és a további elektrokémiai vizsgálata egyaránt 0,1 M LiClO₄ tartalmú vizes oldattal/oldatban történt.

A PEDOT:PSS rétegek leválasztását szintén vizes közegben potenciodynamikusan hajtottuk végre 0,01 M EDOT monomer és 0,1 M NaPSS jelenléte mellett. Az előállított kompozitok további elektrokémiai vizsgálata 0,1 M LiClO₄ vezetőssé tartalmú vizes oldatban történt.

4.2.1. PEDOT és PEDOT:PSS rendszerek leválasztásának előkészületei

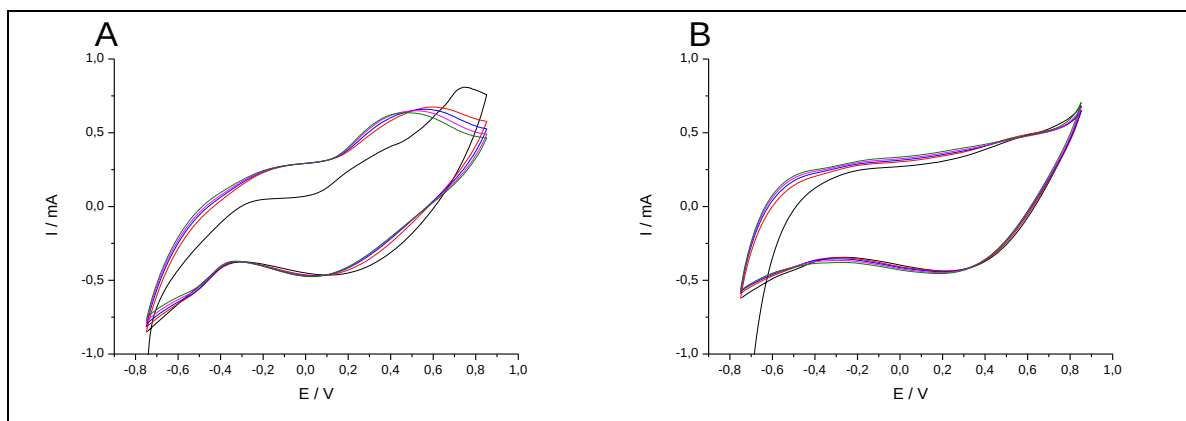
Az ITO elektródon történő polimer leválást itt is célunk volt elkerülni, az ITO bevonatú elektródon a leválasztási potenciál meghatározására végrehajtottunk E= -0,50 V – 1,10 V potenciáltartományon történő polimerizációt majd megvizsgáltuk az első leválasztási ciklust (29. ábra) és az azon látható polimerizációs áram meredek növekedésének kezdetét tekintettük a polimer ITO elektródon történő leválasztási potenciáljának. Ez PEDOT esetén 0,96 V-nak adódott, míg PEDOT:PSS esetén 1,00 V-nak. Így a leválasztásokat ezeknél kisebb tartományon végeztük.



29. ábra: A 10 ciklusos E= -0,50 V – 1,10 V tartományon végzett potenciodynamikus leválasztások ITO bevonatú elektródra és azok első ciklusainak összehasonlítása a két rendszerünk esetén.

4.2.2. Potenciodynamikus kondicionálás

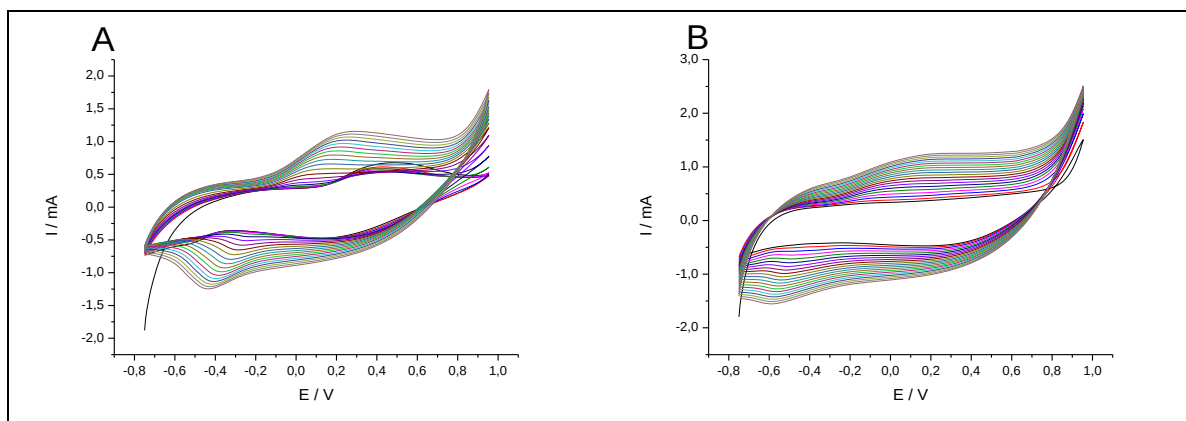
A leválasztások előtt itt is minden esetben egy kondicionáló szakaszt iktattunk be. Ez a PEDOT és PEDOT:PSS rendszerek esetén 5 db 50 mV/s pásztázási sebességű ciklus, melyet a E= -0,75 V – 0,9 V potenciáltartományon végeztünk. A kondicionálási szakaszok során eltéréseket tapasztaltunk a két rendszer között, ami annak tulajdonítható, hogy különböző vezetősőt alkalmaztunk a két esetben. (30.A ábra: 0,1 M LiClO₄, míg 30.B ábra: 0,1 M NaPSS)



30. ábra: A kondicionálási szakasz során MWCNT szőnyegekben 50 mV/s ciklizálási sebességgel regisztrált ciklikus voltammogramok A: 0,01 M EDOT és 0,1 M LiClO₄ vizes oldatában. B: 0,01 M EDOT és 0,1 M NaPSS vizes oldatában.

4.2.3. Potenciodynamikus leválasztás

A potenciodynamikus leválasztások mindkét rendszer esetében $E = -0,75 \text{ V} - 0,95 \text{ V}$ tartományon történtek 50 mV/s ciklizálási sebességgel, 20 cikluson keresztül. Összehasonlítva a P3HT esetén tapasztaltakkal itt észrevehető, hogy az elektroaktivitás növekedése a 20 ciklus alatt folyamatos, a polimer képződés nem áll le, így a későbbiekben terveink között szerepel különböző ciklusszámok esetén a PEDOT és PEDOT:PSS rendszereket előállítani. Ezen tapasztalat lényeges különbséget jelent a P3HT-nel készült kompozitokhoz képest, ezért további vizsgálatok folyamatban vannak az eltérő viselkedés okainak felderítése érdekében.

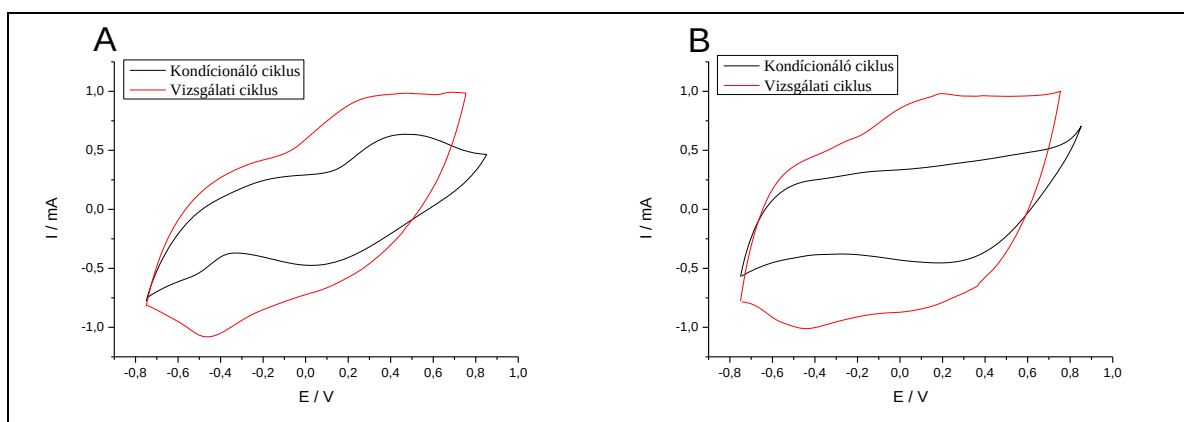


31. ábra: A: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus PEDOT leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 20 cikluson keresztül végeztünk. B: 50 mV/s ciklizálási sebességgel végrehajtott potenciodynamikus PEDOT:PSS leválasztás, melyet a szén nanocső szőnyegen 20 cikluson keresztül végeztünk.

4.2.4. Különböző rendszerek esetén előállított kompozitok elektrokémiai jellemzése

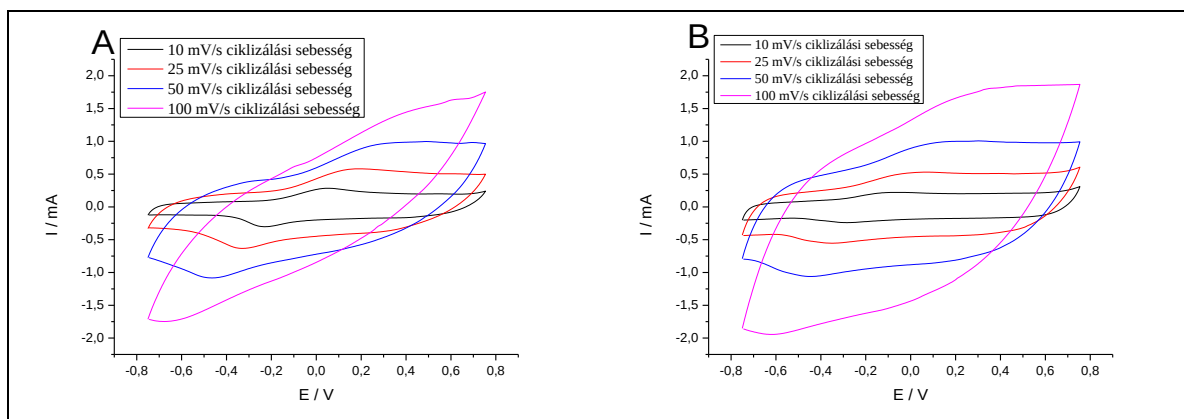
A 32. ábrán látható, hogy a kondicionálási ciklushoz képest jelentős elektroaktivitásbeli változás következik be polimerizáció után mindkét PEDOT alapú rendszer

esetén. Ez a PSS tartalmú esetekben sokkal nagyobb mértékű, ebből is látszik, hogy a kialakított rétegek elektrokémiai sajátságai nagyban függenek az alkalmazott anionok minőségétől.



32. ábra: A kondicionáló szakasz utolsó és az elektrokémiai vizsgálat során 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett első mérési sorozat harmadik ciklikus voltammogramjának összehasonlítása. A: PEDOT alapú kompozit B: PEDOT:PSS alapú kompozit.

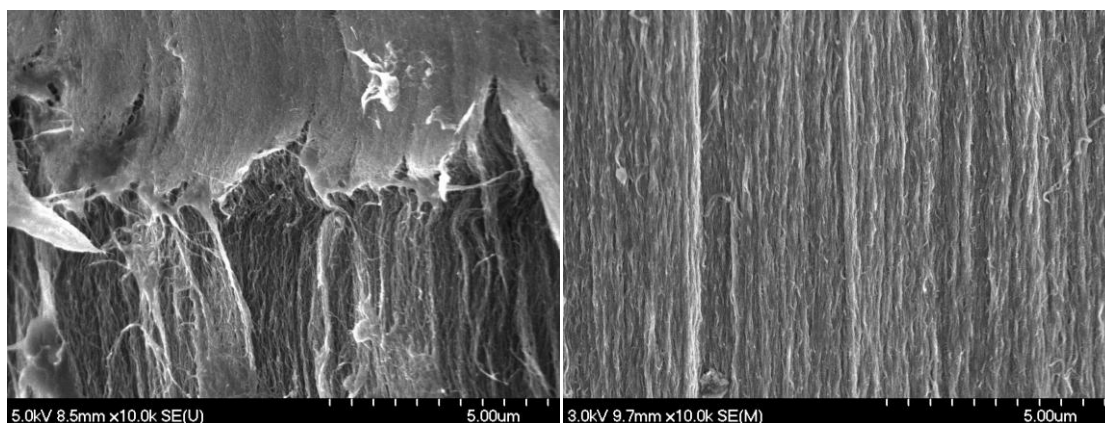
A 33. ábrán a két PEDOT alapú rendszer esetén különböző pásztázási sebességek alkalmazásával felvett ciklikus voltammogramok láthatók. Mindkét esetben a vezető polimerekre jellemző kvázi-reverzibilis viselkedés megjelenése látható, ami egyértelműen bizonyítja, hogy történt polimer leválás a szén nanocső szőnyegekre.



33. ábra: Különböző ciklizálási sebességekkel felvett ciklikus voltammogramok vizes közegben 0,1 M LiClO₄ vezető só jelenlétében. A: PEDOT potenciodynamikus 20 cikluson át történő leválasztásával készült kompozit. B: PEDOT:PSS potenciosztatikus leválasztásával 20 cikluson át történő leválasztással készült kompozit.

4.2.5. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felvételei

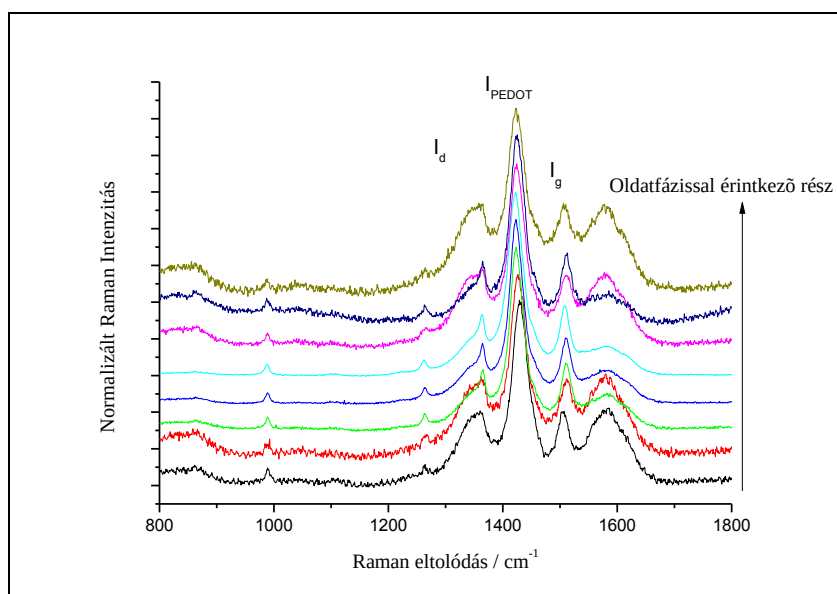
Mindkét potenciodynamikus módszerrel előállított PEDOT tartalmú kompozit minta szerkezetének vizsgálatához készítettünk SEM felvételeket, melyeket a 34. ábrán láthatunk. A 0,1M LiClO₄ tartalmú oldatból szintetizált PEDOT rétegek esetén látható, hogy a monomer nem képez homogén réteget a szén nanocső szálakon. A 0,1 M NaPSS tartalmú oldatból szintetizált rétegek esetén azonban a szálakon homogén bevonat képződött.



34. ábra: SEM képek: **Bal oldali kép:** Potenciodynamikus módszerrel 20 cikluson keresztül 0,01 M EDOT és 0,1 M LiClO₄ tartalmú oldatból előállított kompozit. **Jobb oldali kép:** Potenciodynamikus módszerrel 20 cikluson keresztül 0,01 M EDOT és 0,1 M NaPSS tartalmú oldatból előállított kompozit.

4.2.6. Raman-mikroszkóppal készült felvételek

A potenciodynamikus módszerrel előállított PEDOT szén nanocső szőnyeg hibrid normált, szálirányosan felvett spektrumai a 35. ábrán láthatók. A spektrumok felvételét 532 nm-es (zöld) lézerrel végeztük. A csúcsok azonosítását a szakirodalmi adatok⁴⁵ alapján végeztük. A spektrumok normálása azok legintenzívebb csúcsára történt, mely a PEDOT-hez rendelhető. A Raman spektrumokból az következik, hogy a polimer leválása itt sem egyenletes mértékű a szálak teljes hosszában. A csúcsintenzitások arányának vizsgálata során kiderül, hogy a polimer leválása a rétegek közepén a legkifejezettebb, míg a szén nanocső szőnyeg szélei felé ez egyre kisebb mértékű.



35. ábra: Potenciodynamikus módszerrel kialakított PEDOT tartalmú kompozit szálirányban több ponton felvett Raman-spektrumai.

4.3. Termoelektromos mérési eredmények

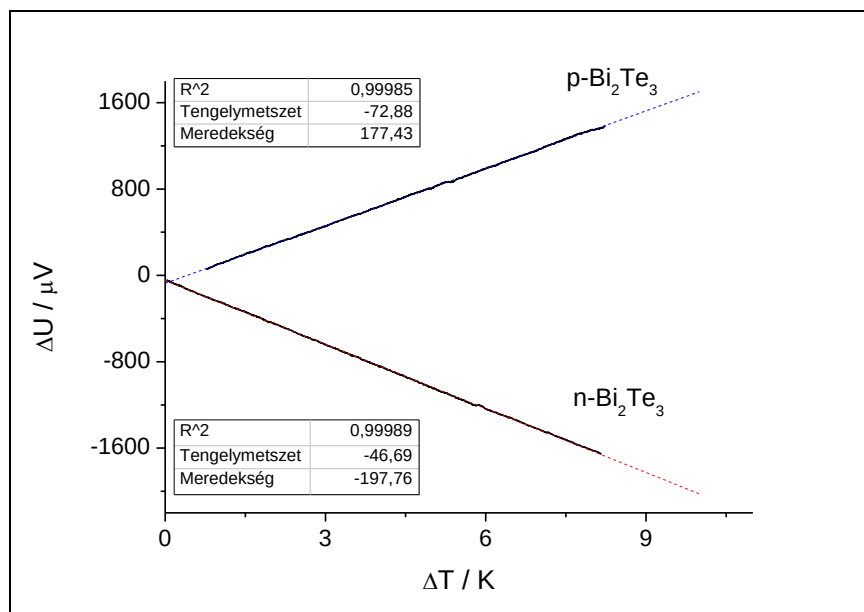
Az általunk előállított kompozitok termoelektromos tulajdonságainak jellemzéséhez munkánk során nem a termoelektromos jósági tényezőt, hanem a teljesítménytényezőt használtuk, ugyanis az általunk kialakított mérőberendezéssel a hibridek fajlagos hővezetésének mérése még nem megoldott. A teljesítménytényezőt a kompozitok Seebeck-koefficiensének és ellenállásukból származtatott fajlagos vezetőségük meghatározásából számítottuk az irodalmi bevezetésben ismertetett 2. egyenlet alapján.

A kialakított elrendezés alsó elektródjának állandó sebességgel történő felfűtése során a műszer detektálja a minta két kontaktálási pontja között kialakuló feszültség- és hőmérséklet különbséget. Amennyiben a feszültségkülönbséget ábrázoljuk a hőmérsékletkülönbség függvényében, a kapott egyenes meredeksége megadja a Seebeck-koefficiens értékét. Mivel a Seebeck-együttható csak szűk hőmérséklet-tartományban tekinthető konstansnak, ezért méréseinket az összehasonlíthatóság érdekében minden esetben úgy végeztük, hogy az elektródok hőmérséklete kevesebb, mint 10 fokkal térjen el a szobahőmérséklettől.

4.3.1. Mérőműszer hitelesítése

Mielőtt meghatározhattuk volna a kompozitok Seebeck-koefficiensét szükség volt a mérőberendezésünk hitelesítésére, melyet sztenderd, n- és p-típusú Bi_2Te_3 Seebeck-koefficiensének mérésével tettünk meg. Az általunk mért értékek a két típusú anyagra, a 36. ábrán láthatóak.

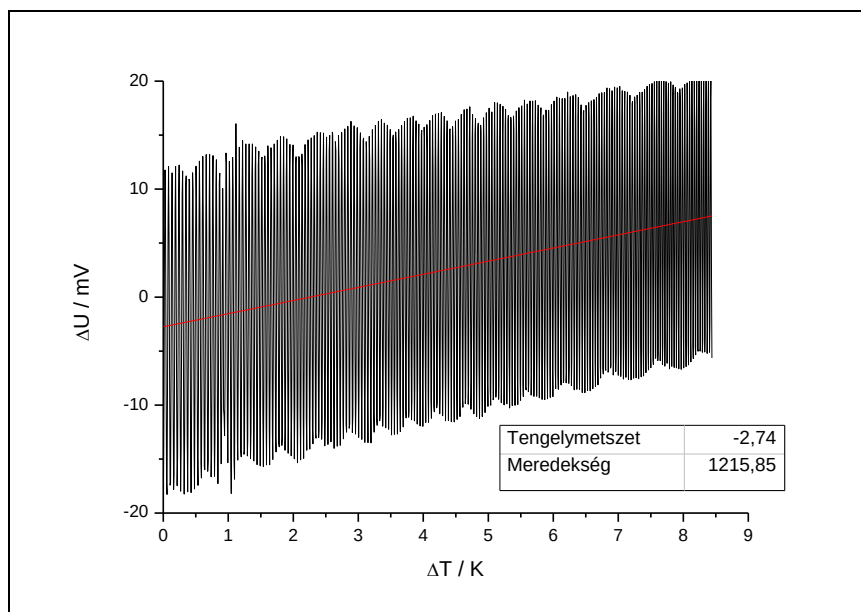
Az egyenesek meredekségéből számított Seebeck-koefficiensek (p-típusúra $\sim 177 \mu\text{V/K}$, míg n-típusúra $\sim 197 \mu\text{V/K}$) jó egyezést mutatnak az irodalmi értékekkel, amik a 150-200 $\mu\text{V/K}$ tartományba esnek^{32,46}.



36. ábra: n- és p- típusú Bi₂Te₃ minta esetén hőmérsékletkülönbség függvényében ábrázolt feszültségkülönbség.

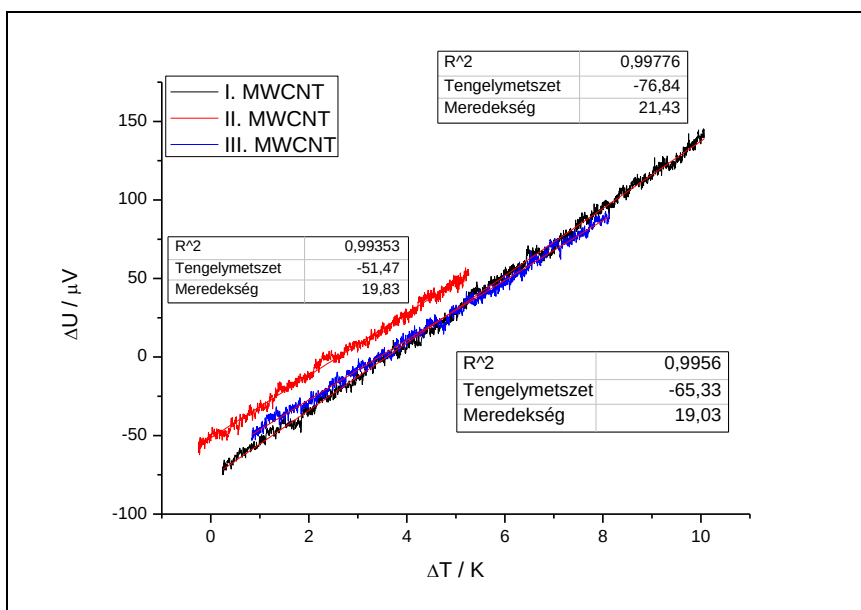
4.3.2. Szén nanocső szőnyeg / vezető polimer hibridek termoelektromos sajátságai

A különböző kompozit minták vizsgálata előtt meghatároztuk a kompozit alkotók termoelektromos tulajdonságait. Így megmértük egy kémiaiilag előállított P3HT pasztilla, illetve az eddig templátként használt szén nanocső szőnyeg Seebeck együtthatóját és az elektromos vezetését. A 37. ábrán a P3HT pasztilla esetén hőmérsékletkülönbség – kialakult feszültségkülönbség grafikont láthatjuk. Látható, hogy a mérés során nagy szisztematikus zaj rakódott a jelre. Ez annak tulajdonítható, hogy a P3HT szigetelő sajátsága miatt a műszer felvette a hálózat elektromos zaját. Azonban megfigyelhető egy tendencia a jel növekedésében, mely növekedés meredeksége az irodalmi értékkel³³ jól korrelál, $S \sim 1220 \mu V/K$ értéket szolgáltat a P3HT Seebeck-koefficiensére. A pasztilla ellenállását szobahőmérsékleten egy Keithley 2400 multiméter segítségével a termoelektromos méréshez használt elrendezésben mértük meg. Ebből előbb vezetést, majd pedig fajlagos vezetést számítottunk, mely $\sigma \sim 4,56 \cdot 10^{-9} S/cm$ -nek adódott.



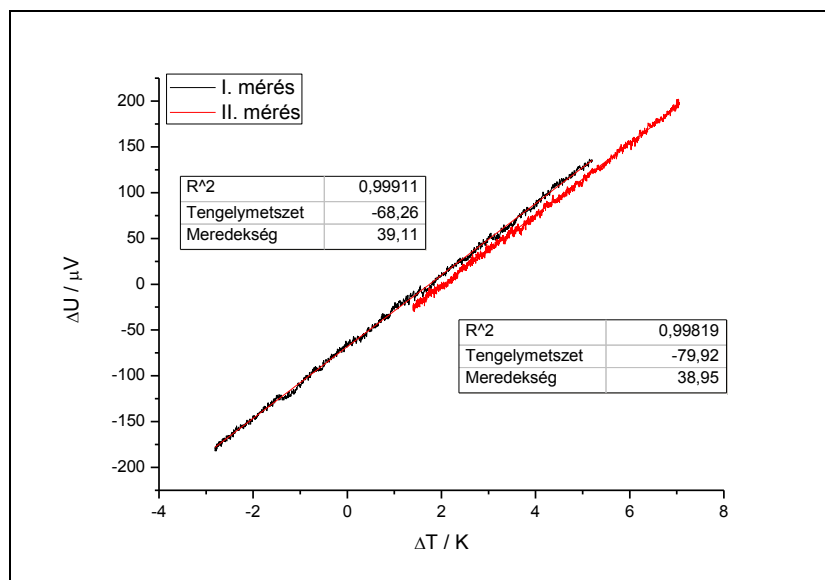
37. ábra: Kémiai módszerekkel előállított P3HT pasztilla esetén hőmérsékletkülönbség függvényében ábrázolt feszültségkülönbség.

A szén nanocső szőnyegek mérésekor úgy helyeztük őket a mérőberendezésünkbe, hogy a szálak orientációja a réztömbökre merőleges legyen. A 38. ábrán látható 3 különböző szén nanocső szőnyeg hőmérsékletkülönbség – kialakult feszültségkülönbség görbéje. Megfigyelhető, hogy a szén nanocsővek p-típusú vezetést mutatnak. Az így meghatározott Seebeck-koefficiens $S \sim 20 \mu\text{V/K}$ -nek adódott, mely érték $s \sim 1 \mu\text{V/K}$ szórással kimérhető különböző minták esetén. A szén nanocső szőnyegek ellenállásának méréséből származtatott fajlagos vezetés $\sigma \sim 0,188 \text{ S/cm}$ értéknek adódott.



38. ábra: Három különböző szén nanocső szőnyeg esetén hőmérsékletkülönbség függvényében ábrázolt feszültségkülönbség.

A kompozitokra kapott méréseket a 39. ábrán a legnagyobb Seebeck-koefficiens értéket produkáló, potenciosztatikusan 2,0 V potenciálon leválasztott P3HT/MWCNT példáján szemléltetem. A kialakított hibridek mind p-típusú vezetést mutatnak. A kompozit ellenállásának méréséből származtatott fajlagos vezetés erre a kompozitra 0,074 S/cm értéknek adódott.



39. ábra: Két párhuzamos mérés esetén a hőmérsékletkülönbség függvényében ábrázolt feszültségkülönbség a 2,0 V potenciálon leválasztott P3HT/szén nanocső szőnyeg kompozit rendszeren.

A többi általunk előállított kompozit Seebeck-koefficiensét az 1. és 2. táblázat tartalmazza. Elmondható, hogy kompozitképzéssel sikerrel megnöveltük a szén nanocső szőnyegek kezdeti 20 $\mu\text{V/K}$ Seebeck-koefficiens értékét. Ezzel együtt a kompozitok fajlagos vezetése a szén nanocsövekéhez hasonló értéken maradt.

Potenciodynamikus leválasztás	Ciklusszám / db	c_{monomer} / M	$S / \mu\text{V/K}$	$\sigma / \text{S/cm}$	Teljesítménytényező / W/cmK^2
P3HT/MWCNT	20	0,05	24,5	0,188	$1,129 \cdot 10^{-10}$
PH3T/MWCNT	20	0,5	25,6	0,186	$1,219 \cdot 10^{-10}$
PH3T/MWCNT	60	0,5	23,8	0,017	$1,021 \cdot 10^{-11}$
P3HT/MWCNT	20	0,1	23,4	0,134	$7,337 \cdot 10^{-11}$
PH3T/MWCNT	40	0,1	31,1	0,084	$8,125 \cdot 10^{-11}$
PH3T/MWCNT	60	0,1	29,0	0,024	$2,018 \cdot 10^{-11}$
PEDOT/MWCNT	20	0,01	22,8	0,029	$1,508 \cdot 10^{-11}$
PEDOT:PSS/MWCNT	20	0,01	34,3	0,023	$2,706 \cdot 10^{-11}$

1. táblázat: Potenciodynamikus módszerrel előállított kompozitok termoelektromos sajátosságait összefoglaló táblázat.

Amint látható a potenciodynamikus leválasztások esetén a különböző monomerkoncentráció alkalmazásával előállított kompozitok közel azonos Seebeck-együtthatójú rétegeket produkáltak, valamint csak kis mértékben térnek el a csupasz szén nanocső szőnyegek értékeitől. Erre magyarázatul szolgálhat a Raman-spektrumok és SEM képek tanulsága, miszerint a potenciodynamikus leválasztások esetén nem homogén réteg képződik a szén nanocső szálakon, így nem alakul ki kvázi folyamatos tömbi polimerfázis. Az is megfigyelhető, hogy a ciklusszám növelése segíthet ugyan a Seebeck-együttható megnövelésében, azonban az előbb említett okok miatt (nem homogén réteg) a potenciodynamikus leválasztás hibája erősen jelentkezik, mely hatására méréseink nem konzekvensek.

Megállapítható, hogy a vezető polimer minősége nagyban befolyásolja a kialakuló Seebeck-együttható értékét. Az első kísérletek alapján a PEDOT önmagában nem volt képes jelentősen megnövelni a kompozit Seebeck-együtthatóját, azonban PSS anion jelenlétében jelentős változás következett be.

Potenciosztatikus leválasztás	Idő / s	Potenciál / V	c_{monomer} / M	$S / \mu V/K$	$\sigma / S/cm$	Teljesítménytényező / W/cmK^2
P3HT/MWCNT	160	2,0	0,5	39,1	0,074	$1,131 \cdot 10^{-10}$
PH3T/MWCNT	250	1,7	0,1	18,0	0,063	$2,041 \cdot 10^{-11}$
PH3T/MWCNT	1250	1,7	0,1	27,0	0,025	$1,823 \cdot 10^{-11}$
PH3T/MWCNT	3000	1,7	0,1	32,0	0,005	$5,120 \cdot 10^{-12}$

2. táblázat: Potenciodynamikus módszerrel előállított kompozitok termoelektromos sajátságait összefoglaló táblázat.

A potenciosztatikus leválasztások esetén kiemelkedő Seebeck-koefficiens értéket a 2,0 V potenciálon leválasztott P3HT kompozit esetén tapasztaltunk, annak ellenére, hogy itt is inhomogén bevonatot alkotott a polimer a szén nanocsövek felületén. Az 1,7 V potenciálon történt leválasztások esetén megfigyelhető, hogy a polimerizációs idő növelésével sikerült megvalósítani a Seebeck-együttható fokozatos növekedését azáltal, hogy a kialakuló bevonat homogénebben fedte a szén nanocsövek felületét.

Anyagfajta	$S / \mu V/K$	$\sigma / S/cm$	Teljesítmény tényező / W/cmK^2
MWCNT	20	0,188	$7,52 \cdot 10^{-11}$
P3HT	1220	$4,561 \cdot 10^{-9}$	$6,79 \cdot 10^{-15}$

3. táblázat: Kiindulási anyagok termoelektromos sajátságai.

Termoelektromos méréseink összegzéseként elmondható, hogy kísérleteink során ugyan a P3HT Seebeck-együtthatójához mérhető értéket még nem sikerült elérnünk a kompozitok esetén, a teljesítménytényezőt már így sikerült növelni a kiindulási anyagokéhoz képest. Megállapítható, hogy a potenciodinamikus módszerek csupán elviekben képesek jobb termoelektromos sajátságokkal rendelkező kompozitok kialakítására, mint a potenciosztatikus technikák. A szőnyeg tökéletes megtöltését eddig még nem sikerült elérnünk, ugyanis amennyiben ez sikerülne a Seebeck-koefficiens értékében ugrásszerű változást várunk. Továbbá azt sem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a termoelektromos jósági tényező kifejezésében szerepel a fajlagos hővezetési együttható is. Tekintve, hogy a szén nanocső rendkívül jó hővezető, a hőszigetelő polimerrel kombinált rétegek hővezetésének sokkal rosszabbnak kell lennie.

5. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során különböző vezető polimerek (P3HT, PEDOT és PEDOT:PSS) nagyfokú rendezettséget mutató többfalú szén nanocső szőnyegekkel alkotott kompozitjainak előállítását végeztük. Ehhez egy olyan munkaelektrod elrendezés kialakítását valósítottunk meg, mellyel hatékonyan lehetett kivitelezni a szintéziseket.

Elvégeztük a P3HT rendszer esetében a leválasztási körülmények optimalizálását szem előtt tartva a kívánt nagy Seebeck-koefficiens érték elérését. Az így előállított kompozitok elektrokémiai vizsgálatát (ciklikus voltammetriával) is végrehajtottuk.

Anyagvizsgálati módszerekkel (Raman-spektroszkópia, SEM) bebizonyítottuk, hogy a polimer képződése a szálak közötti térben, azok falán történik, valamint, hogy lehetséges olyan leválasztási mód alkalmazása, mellyel a szén nanocső szőnyegek mélyebb rétegeiben is egyenletesen zajlik a polimerizáció, nem csak az oldattal közvetlenül érintkező felületi rétegben.

Dolgozatomban bemutattam az ígéretes PEDOT:PSS rendszer előzetes kísérleti eredményeit is, melyek egy még nem optimalizált rendszerre vonatkoztak. Összevetve a hasonló körülmények között készült PEDOT hibridekkel, realizálhatóak a PEDOT:PSS alapú kompozitok jobb elektroaktivitásbeli és termoelektromos sajátosságai.

Munkám során sikeresen elvégeztem az előállított hibridek termoelektromos tulajdonságainak felderítését. Eredményeink alapján elmondható, hogy a csupasz szén nanocső szőnyeghez képest mintegy kétszeresére növeltük Seebeck-koefficiens értékét több esetben is. Ez a vezetési értékek kisebb mértékű változásával kombinálva a teljesítménytényező növekedéséhez vezetett. Általánosságban kijelenthető, hogy a potenciodynamikus módszerek a vártakkal ellentétben nem, azonban a potenciosztatikus módszerek viszont jó minőségű termoelektromos kompozitokat szolgáltatnak, melyet az anyagvizsgálati módszerek eredményei alapján az eltérő jellegű polimerborítottságnak tulajdoníthatunk.

A későbbi kutatások során további hibridek előállítását kívánjuk megvalósítani potenciosztatikus módszerek segítségével. Illetve ezen kompozit anyagok fajlagos hővezetésének felderítésére is meg kívánjuk valósítani, mely birtokában választ kaphatunk majd arra a kérdésre, vajon az így előállított hibrid anyagaink hővezetése milyen mértékben közelíti meg a tiszta polimerét.

6. Irodalomjegyzék

1. Inzelt, G., *Kalandozások a kémia múltjában és jelenében*. Vince kiadó: 2003.
2. Heeger, A. J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40 (14), 2591-2611.
3. MacDiarmid, A. G., "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40 (14), 2581-2590.
4. Shirakawa, H., The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40 (14), 2574 - 2580.
5. Inzelt, G., *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. Springer: 2008.
6. Jung, Y.; Singh, N.; Choi, K.-S., Cathodic Deposition of Polypyrrole Enabling the One-Step Assembly of Metal-Polymer Hybrid Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (44), 8331-8334.
7. Montazami, R.; Jain, V.; R. Heflin, J., High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid). *Electrochimica Acta* **2010**, 56 (2), 990-994.
8. Epstein, A. J.; Blatchford, J. W.; Wang, Y. Z.; Jessen, S. W.; Gebler, D. D.; Lin, L. B.; Gustafson, T. L.; Wang, H.-L.; Park, Y. W.; Swager, T. M.; MacDiarmid, A. G., Poly(p-pyridine)- and poly(p-pyridyl vinylene)-based polymer: their photophysics and application to SCALE devices. *Synthetic Metals* **1996**, 78, 253-261.
9. Balauff, M., Stiff-Chain Polymers-Structure, Phase Behavior, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28 (3), 253-267.
10. Sato, M.; Morii, H., Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene). *Macromolecules* **1991**, 24 (5), 1196-1200.
11. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G., Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)s. *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, 190 (12), 3105-3116.
12. Trznadel, M.; Zagórska, M.; Lapkowski, M.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Pron, A., UV-VIS-NIR and Raman spectroelectrochemistry of regioregular poly(3-octylthiophene): comparison with its non-regioregular analogue. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 1387-1393.
13. Skompska, M.; Szkurlat, A., The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltammograms. *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 4007-4015.
14. Izumi Mukoyama; Koichi Aoki; Jingyuan Chen, Electrochemical dissolution of polythiophene films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 531 (2), 133-139.
15. Belhousse, S.; Boukherroub, R.; Szunerits, S.; Gabouze, N.; Keffous, A.; Sam, S.; Benaboura, A., Electrochemical grafting of poly(3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing. *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42, 1041-1045.
16. McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M., Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 2537-2574.
17. Arya, S. K.; Solanski, P. R.; Singh, S. P.; Kaneto, K.; Pandey, M. K.; Monika, D.; Malhorta, B. D., Poly-(3-hexylthiophene) self-assembled monolayer based cholesterol biosensor using surface plasmon resonance technique. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, 22, 2516-2524.
18. Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A., In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 2739-2750.
19. *Handbook of Conducting Polymers*. CRC Press: 2007.
20. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56-58.
21. N. Popov, V., Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering* **2004**, 43, 61-102.
22. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, 603-605.

23. Terrones, M., SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research* **2003**, 33, 419-501.
24. Meng, C.; Liu, C.; Fan, S., A Promising Approach to Enhanced Thermoelectric Properties Using Carbon Nanotube Networks. *Advanced Materials* **2012**, 22, 535-539.
25. Zhang, X.; Zhang, J.; Wang, R.; Liu, Z., Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Carbon* **2004**, 42, 1455-1461.
26. Chen, G. Z.; Shaffer, M. S. P.; Coleby, D.; Dixon, G.; Zhou, W.; Fray, D. J.; Windle, A. H., Carbon Nanotube and Polypyrrole Composites: Coating and Doping. *Advanced Materials* **2000**, 12 (7), 522-526.
27. Peng, C.; Jin, J.; Chen, G. Z., A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes. *Electrochimica Acta* **2007**, 53, 525-537.
28. Ying, X.; ShuQi, Z.; XiaoYan, Z.; PinGang, H.; Yuzhi, F., Configuration and capacitance properties of polypyrrole/aligned carbon nanotubes synthesized by electropolymerization. *Chinese Science Bulletin* **2011**, 56 (35), 3823-3828.
29. Kim, H. j.; Koizhaiganova, R. B.; Karim, M. R.; Lee, G. H.; Vasudevan, T.; Lee, M. S., Synthesis and Characterization of Poly(3-octylthiophene)/ Single Wall Carbon Nanotube Composites for Photovoltaic Applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118, 1386-1394.
30. Carroll, D. L.; Czerw, R.; Webster, S., Polymer-nanotube composites for transparent, conducting thin films. *Synthetic Metals* **2005**, 155, 694-697.
31. Hevesi, I., *Elektromosságtan*. Nemzeti Tankönyvkiadó: 1998.
32. Goldsmid, H. J., *Introduction to Thermoelectricity*. Springer: 2009.
33. Du, Y.; Shen, S. Z.; Cai, K.; Casey, P. S., Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37 (6), 820-841.
34. Bulusu, A.; Walker, D. G., Review of electronic transport models for thermoelectric materials. *Superlattices and Microstructures* **2008**, 44, 1-36.
35. Sun, Y.; Wei, Z.; Xu, W.; Zhu, D., A three-in-one improvement in thermoelectric properties of polyaniline brought by nanostructures. *Synthetic Metals* **2010**, 160 (21-22), 2371-2376.
36. Wang, Y.; Cai, K.; Yao, X., One-pot fabrication and enhanced thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Bi₂S₃ nanocomposites. *J Nanopart Res* **2012**, 14 (5), 1-7.
37. See, K. C.; Feser, J. P.; Chen, C. E.; Majumdar, A.; Urban, J. J.; Segalman, R. A., Water-Processable Polymer-Nanocrystal Hybrids for Thermoelectrics. *Nano Letters* **2010**, 10 (11), 4664-4667.
38. Toshima, N.; Jiravanichanun, N.; Marutani, H., Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Nanoparticles. *Journal of Elec Materi* **2012**, 41 (6), 1735-1742.
39. Toshima, N.; Imai, M.; Ichikawa, S., Organic-Inorganic Nanohybrids as Novel Thermoelectric Materials: Hybrids of Polyaniline and Bismuth(III) Telluride Nanoparticles. *Journal of Elec Materi* **2011**, 40 (5), 898-902.
40. Moriarty, G. P.; Wheeler, J. N.; Yu, C.; Grunlan, J. C., Increasing the thermoelectric power factor of polymer composites using a semiconducting stabilizer for carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, 50 (3), 885-895.
41. Kim, D.; Kim, Y.; Choi, K.; Grunlan, J. C.; Yu, C., Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate). *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 513-523.
42. Kriván, E.; Visy, C.; Jouko, K., Deprotonation and Dehydration of Pristine PPy/DS Films during Open-Circuit Relaxation: an Ignored Factor in Determining the Properties of Conducting Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 (6), 1302-1308.
43. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Elsevier Science (USA): 1996.
44. Du, Y.; Shen, S. Z.; Yang, W. D.; Chen, S.; Qin, Z.; Cai, K. F.; Casey, P. S., Facile Preparation and Characterization of Poly (3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Thermoelectric Composite Films. *Journal of Elec Materi* **2012**, 41 (6), 1436-1441.

45. Lefrant, S.; Baibarac, M.; Baltog, I., Spectroscopic studies on nanocomposites obtained by functionalization of carbon nanotubes with conducting polymers. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2006**, 447, 393-403.
46. Goncalves, L. M.; Couto, C.; Alpuim, P.; Rowe, D. M.; Correia, J. H., Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 Thin Films. *Metarials Science Forum* **2006**, 514-516, 156-160.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Erdőhelyi András tanszékvezető egyetemi tanárnak a lehetőséget, hogy a kutatásaimat a tanszéken végezhettem. Köszönöm Dr. Visy Csaba egyetemi tanárnak, hogy bekapcsolódhattam az elektrokémiai kutatólaborban folyó tudományos munkába, és a munkámmal kapcsolatos hasznos észrevételeit. Köszönöm témavezetőmnek Endrődi Balázs PhD hallgatónak a folyamatos támogatását és szakmai kérdésekben nyújtott segítségét. Köszönöm Dr. Janáky Csaba tanársegédnek a szakmai segítségét, illetve hogy kérdéseimmel mindig bátran fordulhattam hozzá.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani:

Németh Zoltánnak az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék doktorandusz hallgatójának a SEM mérések kivitelezéséért.

Fejes Dóra az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék Doktorjelöltjének, aki biztosította munkánkhoz a szén nanocső szőnyegeket

Kormányos Attilának és Dancs Ágnesnek a folyamatos támogatásukért