



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**Grafít-oxid/ kationos polimer multirétegű filmek
stabilitásának és ionáteresztő képességének vizsgálata UV-
látható spektrofotometriával**

KÉSZÍTETTE:

Péter Zsolt

Kémia BSc szak

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Szabó Tamás

egyetemi adjunktus

Szeged

2012

Tartalmi Összefoglaló

Diákköri munkám során grafit-oxid/ polimer többréteges filmek reprodukálható felépítését végeztem egy korábban kidolgozott depozíciós kísérleti protokoll szerint, valamint ezen filmek kémiai stabilitását és adszorpciós tulajdonságait vizsgáltam. Az ultravékony multirétegeket grafit-oxid vizes szuszpenzióból és egy kationos polielektrolit vizes oldatából önrendezéssel adszorpció (layer-by-layer) módszerével készítettem kvarclemes hordozóra. A filmek felépülését és szerkezetének változását UV-látható spektrofotometriás mérésekkel követtem végig. A nanovastagságú film depozíció utáni stabilitása fontos kutatási terület egyrészt az elkészített termék felhasználhatósága, másrészt további átalakítása tekintetében.

A többrétegű filmek stabilitását ioncserélt vízbe, NaCl, NaOH és HCl-oldatokba történő - meghatározott időtartamú - bemelegítés után végzett fotometriás mérésekkel vizsgáltam. Az ionáteresztő képességről egy kationos festékmolekula (metilénkék), valamint nitrátionok oldatába történő immerziós kísérletek útján szereztem információt.

Megállapítottam, hogy a kationos polielektrolittal készített GO multirétegek vizes közegben, ill. elektrolitoldatban és HCl-oldatban megtartották fizikai és kémiai integritásukat, míg NaOH-oldatban a grafit-oxid kémiai degradációt szenvedett, és grafénszerű szénréteggé alakult át: a NaOH ionjai a nanofilm szubsztráthoz közeli rétegeibe is behatoltak. Az erősen lúgos közegben a GO lamellák bomlást szenvednek. A vékonyrétegek ugyanakkor átjárhatatlannak bizonyultak mind a nagyobb méretű kationos festékmolekula, mind a kisebb méretű nitrátionok számára. A festékmolekula aggregálódott a multiréteges ultravékony réteg felületén.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK.....	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1. Polielektrolitok jellemzői.....	5
2.2. A Grafit-oxid szerkezeti és töltéstudajdonságai	5
2.3. Grafit-oxid/ polimer ultravékony multirétegek előállítása layer-by-layer technikával	7
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	9
3.1. Felhasznált anyagok.....	9
3.2. Szuszpenziók előkészítése	9
3.3. Grafit-oxid/PDDA vékonyrétegek előállítása.....	10
3.4. Grafit-oxid/polimer kettősrétegek UV-látható spektrumainak kiértékelési módszere .	11
3.5. A filmkészítés sikerességéhez és reprodukálhatóságához szükséges paraméterek	14
3.6. Grafit-oxid/PDDA multirétegek vizsgálata különböző vizes oldatokban	16
3.6.1. Vizsgálatok ioncserélt vízzel, 2 M- NaCl, HCl, NaOH-oldatokkal.....	16
3.6.2. Vizsgálatok 200 mg/dm ³ metilénkék festékoldattal.....	17
3.6.3. Vizsgálatok 0,1 M KNO ₃ -oldattal.....	18
3.7. NaOH- oldattal kezelt vékonyrétegek vizsgálati módszerei.....	18
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	19
4.1. Az optikai filmvastagság kísérleti hibájának meghatározása	19
4.2. Grafit-oxid/PDDA multirétegű filmek stabilitás vizsgálatának kiértékelése	20
4.2.1. Stabilitás vizsgálatok szobahőmérsékleten	20
4.2.2. Stabilitás vizsgálatok 50 °C- on.....	24
4.2.3. NaOH-val kezelt rétegek szerkezetváltozása.....	27
4.2.4. Metilénkék festékoldat adszorpciója grafit-oxid/polimer nanofilmre	29
4.2.5. Vizsgálatok 0,1 M KNO ₃ -oldattal	34
5. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS KONKLÚZIÓ	36
6. IRODALOMJEGYZÉK	37

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A grafit-oxid a tudományos világban igen kevés figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben. Bár a szerkezetvizsgálatra irányuló kutatások visszanyúlnak egészen a 19. század végéig és a 20. század elejéig, ennek ellenére még a mai napig is viszonylag kevés információ áll rendelkezésünkre ezen anyag fizikai, kémia, kolloidkémiai és mechanikai tulajdonságairól. A pontos szerkezetét még most sem ismerjük teljes bizonyossággal, többféle ajánlott szerkezeti modellt is számon tartanak a tudományos köztudatban.

A grafit-oxidra irányuló kutatások – a szerkezetének, kémiai tulajdonságainak megismerésére és az anyagtudomány igen sok különböző területén történő felhasználására tett kísérletek – az utóbbi 5-6 évben jelentős lendületet vettek. Ennek fő oka az volt, hogy 2010-ben K.S.Novoselov és A.K.Geim fizikai Nobel-díjat kapott, mivel 2004-ben sikerült az egyetlen atom vastagságú szénrétegből álló grafént izolálniuk.^[1] A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén is folytak, illetve folynak ilyen irányú kutatások a közelmúltban és napjainkban. Ehhez a kutatási áramlathoz csatlakoztam én is diákköri munkám megkezdésekor a Tanszéken.

Először többrétegű hibrid grafit-oxid/polimer nanofilmeket állítottam elő az önrendezési adszorpció („self-assembly”) módszerével, kvarc lemez hordozó felületen.^[2] Ez az eljárási mód nem volt ismeretlen a Tanszéken, ugyanis nagyobb megszakításokkal kb. 10-15 éve folynak ebben a témában kutatások, ezért én már optimalizált, előre meghatározott technika szerint végezhettem el a nanofilmek készítését. Persze ez nem jelenti azt, hogy kísérleteimnek ez a preparatív része nem szolgált semmilyen újdonsággal. Az esetleges mérési hibák kiküszöbölése érdekében megvizsgáltuk a nanoréteges filmek optikai rétegvastagságának kísérleti hibáját.

Kísérleti munkám második, fő részeként az általam előállított grafit-oxid/polimer kettősrétegekből* felépülő multiréteges szerkezetek fizikai és kémiai stabilitását vizsgáltam vizes oldatokban, eltérő körülmények között. Céлом az volt, hogy bővítsen azon információ és tudásanyagot, amely eddig a grafit-oxid/polimer vékonyrétegekről, és önmagában az önrendeződő nanofilmekről eddig rendelkezésünkre állt.

* A 'kettősréteg' itt nem az elektromos kettősréteget jelenti.

Vizsgálati módszerem az volt, hogy frissen elkészített hordozós grafit-oxid/ polimer multirétegeket különböző kémiai minőségű, és eltérő hőmérsékletű oldatokba merítettem bele meghatározott időtartamokra. A self-assembly technikával, és a multiréteges nanofilmekkel kapcsolatos tudományos közlemények között – néhány kivételtől eltekintve^[3] – viszonylag kevés információt találtunk ezen rendszerek kémiai stabilitásától, és adszorpciós tulajdonságairól. Ezért célunknak tekintettük, hogy behatóbb módon kezdjük el vizsgálni a grafit-oxid/ polimer nanorétegek adszorpciós és ionáteresztő képességét különböző elektrolittartalmú, valamint egy kationos festékmolekulát tartalmazó vizes oldatokkal szemben, azaz információt kívántunk szerezni azzal kapcsolatban, hogy vajon az oldatba merülő hidratált multirétegek milyen mértékben engedik át, illetve kötnek meg különböző méretű és töltésű ionokat.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Polielektrolitok jellemzői

A disszociációra képes funkciós csoportokat tartalmazó, töltéssel rendelkező makromolekulákat nevezzük polielektrolitoknak. Ezek a makromolekulás anyagok disszociált állapotban sokértékű ionoknak tekinthetők. Például természetes polielektrolitok a fehérjék, nukleinsavak, szintetikusak a poli-akrilsavak. Szerkezetüket tekintve lehetnek lineáris láncú, vagy térhálós polimerek, a funkciós csoportok töltése szerint pedig anionos, kationos vagy amfoter jellegűek. A polielektrolitok hidrofíll kolloidok, általában vizes rendszereiket tanulmányozzuk, ill. használjuk. Töltésállapotuk függ a funkciós csoportok minőségétől, valamint a közeg pH-jától és elektrolit-tartalmától, s ez a legtöbb tulajdonságukat nagymértékben befolyásolja. Ezen makromolekulák jellemző tulajdonsága, hogy vizes oldatukban lényegesen expandáltabbak, azaz láncuk kigombolyodottabbak, mint a semleges makromolekulák esetében. Ennek oka a kémiai kötéssel rögzített töltések kölcsönös taszító hatása, mely miatt a láncok igyekeznek egymástól minél távolabb elhelyezkedni, így befolyásolva a molekula konformációját.

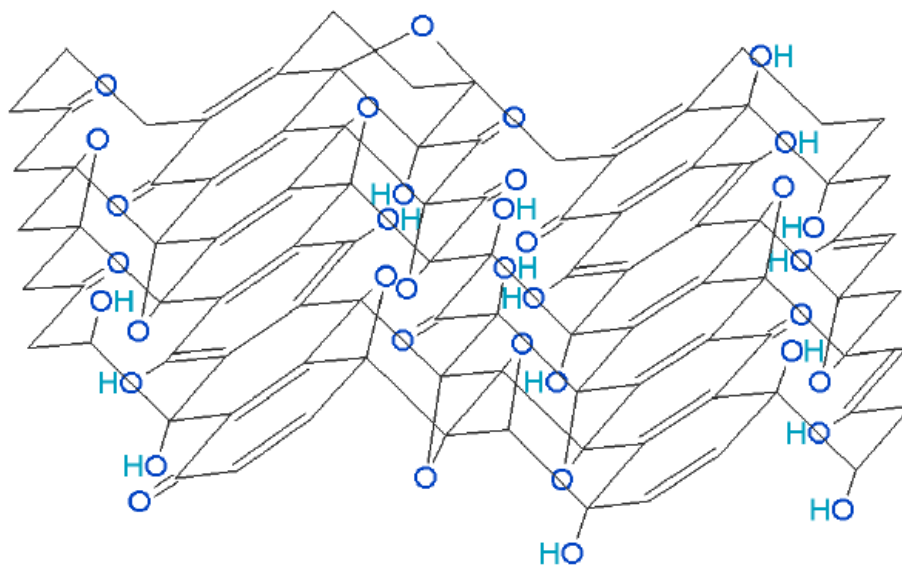
A polielektrolit láncokon lévő töltések továbbá nagy lokális töltéssűrűséget hoznak létre, amely az oldatban lévő ionok megoszlását megváltoztatják, elektromosan töltött ionatmoszférát kialakítva. Ha az elektrolit oldatban lévő, polielektrolittal ellentétes töltésű ionok (ellenionok) kölcsönhatásba lépnek a polielektrolit funkciós csoportjaival (sóképzés, komplexálás), akkor ezen folyamatok befolyásolják a polionok töltésállapotát.^[4]

2.2. A Grafit-oxid szerkezeti és töltéstulajdonságai

A grafit-oxid (GO) egy nem-sztöchiometrikus, réteges szerkezetű grafitvegyület, amely a grafit igen erőteljes oxidációjával állítható elő. Szén, oxigén és hidrogén atomok építik fel, ennek ellenére szervesetlen vegyületnek tekinthető, hiszen nem tartalmaz C-H kötések. Ezen belül egy grafit-származék, mert a grafitból való oxidáció után is megőrzi a kiindulási anyagra jellemző lamellás szerkezetet.^[5]

A grafit-oxid egy grafit interkalációs vegyületnek is tekinthető. Interkaláció alatt azt értjük, hogy egy atom, vagy kisebb molekula beépül a grafit réteges szerkezetébe, kovalens, vagy töltésátviteli kölcsönhatást kialakítva. Erélyes oxidációval a grafit rétegek között ható másodlagos kötőerők felhasadnak, így a kétdimenziós grafén rétegek közé beépülhet egy atom vagy molekula. Grafit-oxid képződése esetén az eredetileg apoláris grafitból, lamellás szerkezetű, hidrofil grafit-oxidot kapunk termékként. Először Brodie állított elő grafit-oxidot, a kiindulási grafit KClO_3 -al és salétromsavval történő oxidációjával.^[6] Hasonlóan eredményes lehet megfelelő elektrolittal, híg kénsav kontrolált elektrolízisével,^[7] vagy a NaNO_3 - KMnO_4 keverékkel tömény kénsavban végzett reakcióval.^[8]

A grafittal és annak legtöbb interkalációs vegyületével ellentétben a grafit-oxid pontos szerkezetét nem ismerjük.^[9] Ennek oka többek között az, hogy a GO egy nem-stöchiometrikus vegyület, tehát nem is rendelhető hozzá egy egzakt összegképlet. A kémiai összetétel függ az előállítás körülményeitől, a grafit minta eredetétől és részecskeméretétől. Az 1. ábra mutatja a vegyület egy lehetséges szerkezeti modelljét.^[9]



1. ábra. A grafit-oxid 2006-ban javasolt szerkezeti modellje^[9]

Röntgendiffrakciós vizsgálatok azt mutatták, hogy az oxidáció során a grafit réteges szerkezete nem változik, valamint az egymással párhuzamosan rendeződő hexagonális szén rácsok távolsága megnő a tiszta grafitéhoz képest. A rétegen belül azonban nincs rendezett szerkezet, ezért az oxigén és a hidrogéntartalmú funkciós csoportok (epoxi, alkoholos és fenolos OH, illetve az éleken COOH) eloszlásának inhomogenitása a felelős.^[9]

A grafit-oxid szerkezeti tulajdonságai hasonlítanak egyes agyagásványokéhoz. Szilárd állapotban és destabilizálódott kolloid diszperzióban a GO nagymértékben anizometrikus elemi rétegeknek az aggregált halmazából áll. Az elemi rétegek (amelyeket grafén-oxidnak is nevezhetünk) igen vékonyak (kb. 0,6 nm vastagságúak) az oldalirányú kiterjedésükhöz (kb. jellemzően 100 nm - néhány μm) képest. A lamellák képesek a felülettel párhuzamosan orientálódni, ezért a grafit oxid híg szuszpenziók kiválóan alkalmasak önrendeződő (self-assembly) nanofilmek előállítására. A hidrofíll karakterű grafit-oxid jól köti meg a vizet vagy más poláris folyadékot. A folyadék-adszorpció miatt a lamellák eltávolodnak egymástól, egy dimenziós duzzadás következik be.^[10] A grafit-oxid felületén is lehetőség van ioncserélő képesség kialakítására.

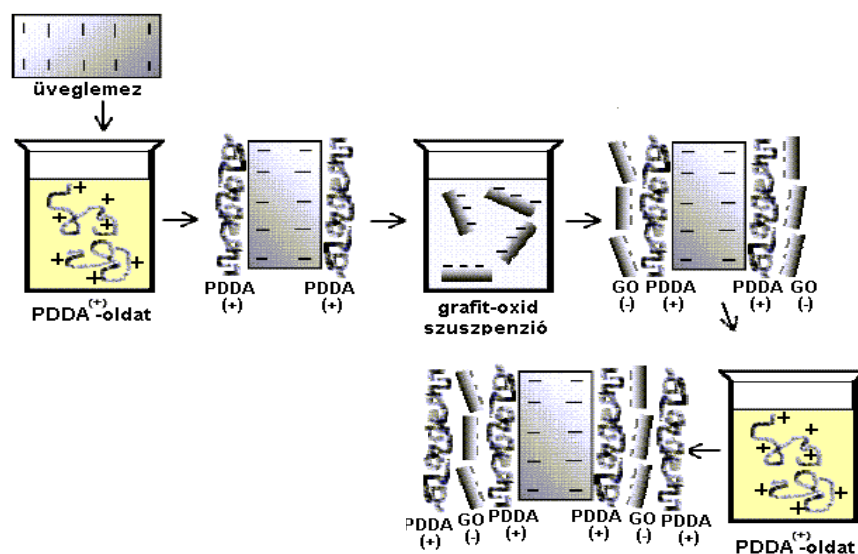
A grafit-oxid lamellák élein és felületén negatív töltések alakulhatnak ki, a szénrácsához kapcsolódó gyengén savas karboxil- ill. a fenolos OH- csoportok disszociációja miatt. A felületi töltéssűrűség a pH-val és az ionerősség mértékével szabályozható. A felületi töltés megnövelésével párhuzamosan (először az ozmotikus duzzadás, majd az elektromos kettősrétegek taszító kölcsönhatása miatt) a grafén-oxid rétegek teljesen szétválnak (korlátlan duzzadás), és egy elektromosan stabilizált kolloid diszperzió jön létre.

2.3. Grafit-oxid/ polimer ultravékony multirétegek előállítása layer-by-layer technikával

Az elmúlt két évtized során kémikusok és anyagtudósok nagy energiát fektettek az ultravékony filmek tervezésébe. Ezek a filmek, melyek gyakran tartalmaznak mind szerves és mind szervetlen vegyületeket, sok ígéretes technológia felhasználási lehetőségét vetítik elő.^[11] Az ultravékony multirétegek egyre nagyobb jelentőséggel bírnak az elektronikai iparban.^[12] Használják őket reflektáló anyagként tükrökben, infravörös sugárzást visszaverő üvegekben, valamint napelemek esetén a napfény árammá konvertálásában is szerepet játszanak. A vékonyrétegek felhasználása egyre inkább növekszik, hiszen két fontos tulajdonsággal is bírhatnak: elektromosan jól vezetnek és átlátszóak vagy áttetszőek.

A layer-by-layer self-assembly („LbL”, önrendeződéses adszorpciós) technológia lényege hogy a grafén-oxidot adszorpció segítségével kötjük meg a különböző szilárd hordozófelületeken, ami általában üveg vagy kvarc felület. „Kötőanyagként” különböző

polielektrolitokat alkalmazunk az eljárás során.^[13] Ezekre a polimer anyagokra töltéstulajdonságaik miatt van szükség, ugyanis a pozitív funkciós csoportjaik révén jól adszorbeálódnak az negatív töltésű hordozó anyagra. Én poli(diallil-dimetil-ammónium)kloridot, (PDDA)-t használtam, melynek vizes oldata pozitív töltésű makroionokat (PDDA^+) tartalmaz. Vékonyrétegek készítése során először a polimert visszük fel a hordozó felületre, ami egy üveg vagy kvarc lemez (2. ábra). A réteg felvitele adszorpcióval történik, a lemezt behelyezzük a meghatározott koncentrációjú, pH-jú és ionerősségű polielektrolit oldatba. A depozíciós idő lejártával kiemeljük a mintát, majd ioncserélt vízzel leöblítjük, eltávolítva a felesleg polimertől, majd nitrogén gázzal megszáritjuk. Ezután helyezzük a mintát a grafit-oxid szuszpenzióba. Szükséges a szuszpenzió pH-jának, és ionerősségének beállítása, a grafit-oxid lamellák töltéssűrűségének beállításához. A depozíció után újból megtisztítjuk a preparátumot. Az első kettősréteg elkészítése után ismételhető a leírt építési módszer, így tetszőleges rétegszámú multiréteg alakítható ki a hordozón.

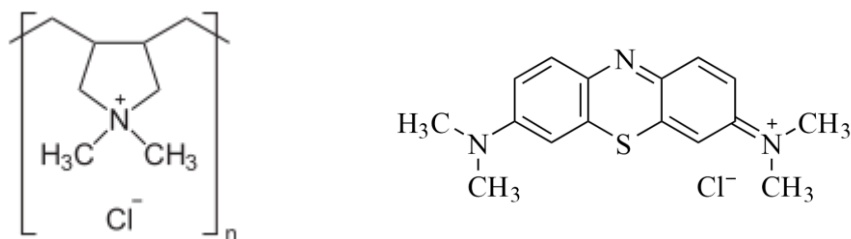


2. ábra. Grafit/ PDDA multirétegű nanofilmek depozíciójának elvi folyamatábrája

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. Felhasznált anyagok

A multirétegű, több adszorbeált GO- és polimerrétegből felépülő filmek előállításához a témavezetőm által rendelkezésemre bocsájtott, már korábban előállított grafit-oxid szuszpenziót használtam fel, amelyet egy $C_2O_{0,77}H_{0,29}$ elemi összetétellel jellemezhető, 7,7 tömeg% adszorbeált vizet tartalmazó GO 1g/dm^3 koncentrációjú diszperziójának 7 órás vibrációs malomban történő nedvesörlésével kapták. A felhasznált PDDA polimer minta az Aldrich Chemicals terméksorozatból a legkisebb átlagos molekulatömegű ($M_w=100\,000\text{--}200\,000$) polielektrolit, amelynek szerkezeti képletét a 3. ábrán mutatom be. Azért esett a PDDA polimerre a választás, mivel a benne lévő kvaterner ammóniumion – pH-tól független – permanens pozitív töltéssel rendelkezik, így ki tudtuk küszöbölni a kísérlet közbeni esetleges pH-változás zavaró hatásait.



3. ábra. A poli(diallil-dimetil-ammónium)klorid^[14] (balra) és a metilénkék^[15] (jobbra) molekulaserkezeti képlete

Az ionerősség beállításához 0,1 M nátrium-klorid oldatot, a pH beállításához mikroszemcsés nátrium-hidroxidból készült 3 M oldatot használtam fel. A kémiai stabilitás vizsgálatokhoz nátrium-kloridot, nátrium-hidroxidot, sósavoldatot, mikroszemcsés metilénkék ($C_{16}H_{18}N_3\text{SCl}$) festékanyagot (3. ábra), és kálium-nitrátot használtam fel. A kísérleteimhez használt összes oldatot, szuszpenziót Millipore Milli-Q membrán szűrőrendszeren keresztül engedett ioncserélt vízből készítettem.

3.2. Szuszpenziók előkészítése

A munka megkezdése előtt minden üvegeszközt krómkénsavazással tisztítottam. Először a készen kapott 1g/dm^3 koncentrációjú grafit-oxid (továbbiakban GO) szuszpenzióból készítettem el a saját törzssuszpenziómat. Vizsgálataim során minden

esetben 50 cm^3 mennyiségű $0,05\text{g/dm}^3$ GO törzsszuszpenziót készítettem. A meglévő szuszpenziót ultrahangos készülékkel kezeltem. Ezután kipipettáztam belőle $2,5\text{ cm}^3$ -t egy 50 cm^3 térfogatú mérőlombikba, majd felöntöttem kb. $20\text{--}25\text{ cm}^3$ ultraszűrt vízzel, 5 cm^3 $0,1$ mólos NaCl- oldatot tettem bele háttéreelektrolitként, majd felöntöttem további ioncserélt vízzel, kiegészítve a szuszpenziót 50 cm^3 -re. A sóoldatot a Na^+ -ionok esetleges koaguláló hatása miatt nem adagoltam közvetlenül a grafit-oxidhoz. Az elkészült szuszpenziót $3\text{--}5$ percig ultrahangos keverővel kezeltem. Ezután a pH-beállítás következett, melyhez pH-érzékeny üvegelektrodot használtam.

Az elkészített GO törzsszuszpenzió pH-ja $4\text{--}5$ körül mozgott, tehát enyhén savas volt. Ezt az értéket $9\pm 0,1$ pH-ra állítottam NaOH-oldattal, melyet egy injekciós tűből adagoltam a szuszpenzióhoz. Gondosan odafigyelve, apró cseppenként adtam hozzá, folyamatos mágneses keverés, és pH-mérés közben. A NaOH-oldat adagolása révén hidroxid-ionok diffundálnak a szuszpenzióban lévő grafit oxid lamellák közé, melyek – ahogy már az irodalmi részben tárgyaltam – sav-bázis reakcióba lépnek a grafit-oxidon lévő funkciós csoportokkal (fenolos OH, karboxil), így azok deprotonálódnak, negatív töltésű felületi helyeket kialakítva a grafit-oxid interlamelláris terében. Ez, továbbá a grafit-oxid lamellákon fellépő töltéssűrűség növekedés miatt fellépő ozmotikus duzzadás elősegíti a szuszpenzióban lévő grafit-oxid dezaggregációját, ezáltal a kolloid rendszer stabilitását. Az immár megfelelő pH-jú oldatot minden esetben legalább 2 óráig kevertettem mágneses keverőlapon. Tapasztalataim szerint a keverés után kb. 1 vagy 2 értékkel csökkent a szuszpenzió pH-ja, mely így még utólagos pH-beállítást igényelt.

A PDDA polielektrolit oldat elkészítéséhez a polimer 20 tömeg%-os vizes oldatát használtam. A törzsoldatot 1g/dm^3 -re hígítottam ultraszűrt vízzel. A pH-ját 9 -re állítottam, a grafit-oxid szuszpenzióéval megegyező módon.

3.3. Grafit-oxid/PDDA vékonyrétegek előállítása

A már elkészített GO szuszpenziót egyenlő részekre osztottam két, 25 cm^3 -es főzőpohárba, szintúgy a PDDA polimer oldatot.

A filmépítést minden esetben 25×40 mm-es kvarc lemez hordozón végeztem. Az alaposan megtisztított, krómkénsavval kezelt lemezeket a filmdepozíció előtt $800\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevített kemencében égettem ki 1 órán keresztül. Erre azért volt szükség, mert megfigyelhető volt, hogy a nem kiégetett filmfelületek még tartalmazhattak grafit-oxid

szennyeződést az előző kísérleteim nyomán, mivel a krómkénsav a polimert képes teljesen eltávolítani a felületről, a GO-t viszont nem. Közvetlenül a kísérlet előtt ismételten krómkénsavba mártottam a lemezt 10-15 percre, majd ultraszűrt vízzel lemostam, és nitrogén gázzal szárítottam, végül lemértem az kvarc hordozó saját abszorpciós spektrumát.

A multirétegek készítése során párhuzamosan két lemezre rétegeztem filmeket. Először mindkét kvarc lemezt csipesszel belemerítettem 5-5 percre a PDDA polielektrolit oldattal teli főzőpoharakba, úgy hogy nagyjából háromnegyed részig lepje el a preparátumokat. Kevertetést nem alkalmaztam. Az idő lejártá után gyorsan (kb. 1 s alatt) kihúztam a lemezeket az oldatból, ultratiszta, ioncserélt vízzel alaposan leöblítettem a felületen maradt, nem adszorbeálódott polimert, majd nitrogén gázzal megszáritottam a mintát. Ezután mindkét PDDA monoréteges lemezt behelyeztem a GO szuszpenziókba, szintén 5 percre. Ez idő alatt egy GO részecskeréteg adszorbeálódott a polimer rétegen. Az idő lejártával újra megismételtem a letisztítást, szárítást. Eközben a GO szuszpenziókat folyamatosan mágneses keverővel kevertettem. Ezt a rétegzési ciklust első alkalommal 10 réteg polimer/grafit-oxid felépítéséig ismételtem. A későbbi kísérletek során ettől eltérő rétegszámú mintákat is létrehoztam. Egy PDDA/GO réteg elkészítése után mindig meghatároztam az abszorpciós spektrumot.

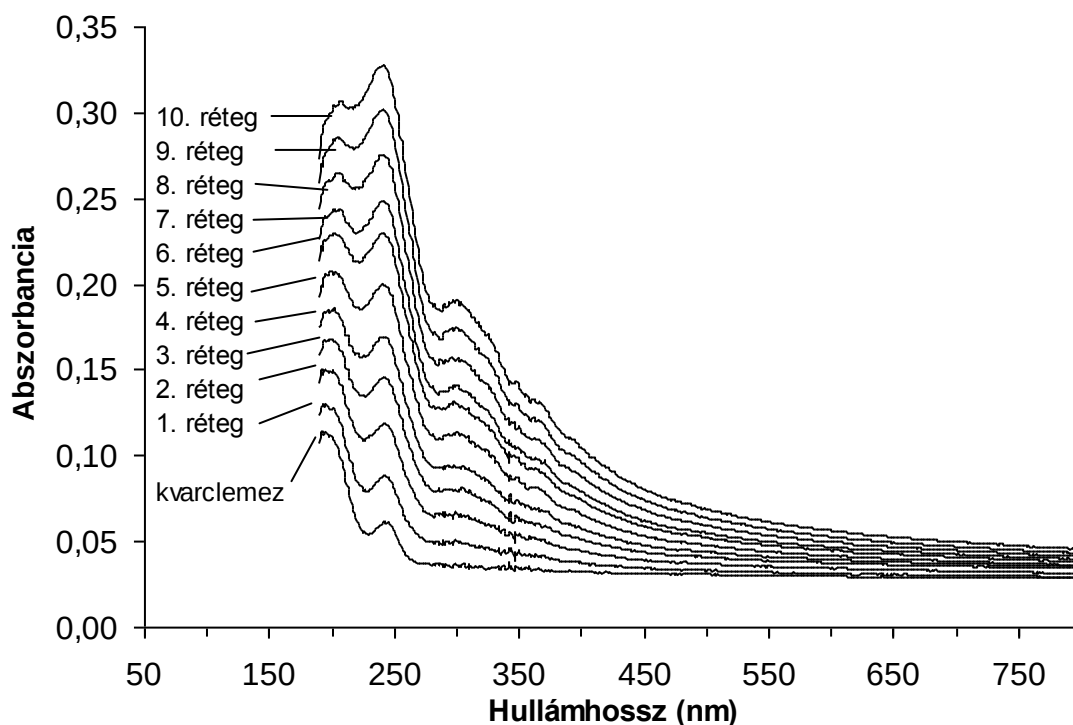
A nanofilmek általános jelölésére a $(Q-[PDDA/GO]_n)$ alakot fogom alkalmazni, ahol a Q a kvarc hordozót, n pedig a bemerítési ciklusok számát jelöli. Ez a ciklusszám egyben jellemzi a film alapvető ismétlődő egységeinek, a (PDDA/GO) hibrid kettősrétegeknek mennyiségét is.

3.4. Grafit-oxid/polimer kettősrétegek UV-látható spektrumainak kiértékelési módszere

Spektrofotometriás mérésekkel követtem a PDDA/grafit-oxid nanofilmek fényelnyelés mértékének változását. A spektrumokat UVIKON 930-as típusú kétsugaras spektrofotométeren rögzítettem. A detektálás hullámhossztartományát 190-800 nm között választottam meg. A műszer bekapcsolása, és bemelegedése után rögzítettem az alapvonalat. Alapvonal méréséhez üres fényutat alkalmaztam. Beépített mintatartó hiányában, a karlapok műszerbe történő behelyezésénél igyekeztem mindig

ugyanabban a pozícióban (a vékonyréteget a fényútra merőleges síkba állítva) elhelyezni a mintát, a precizitás növelése végett.

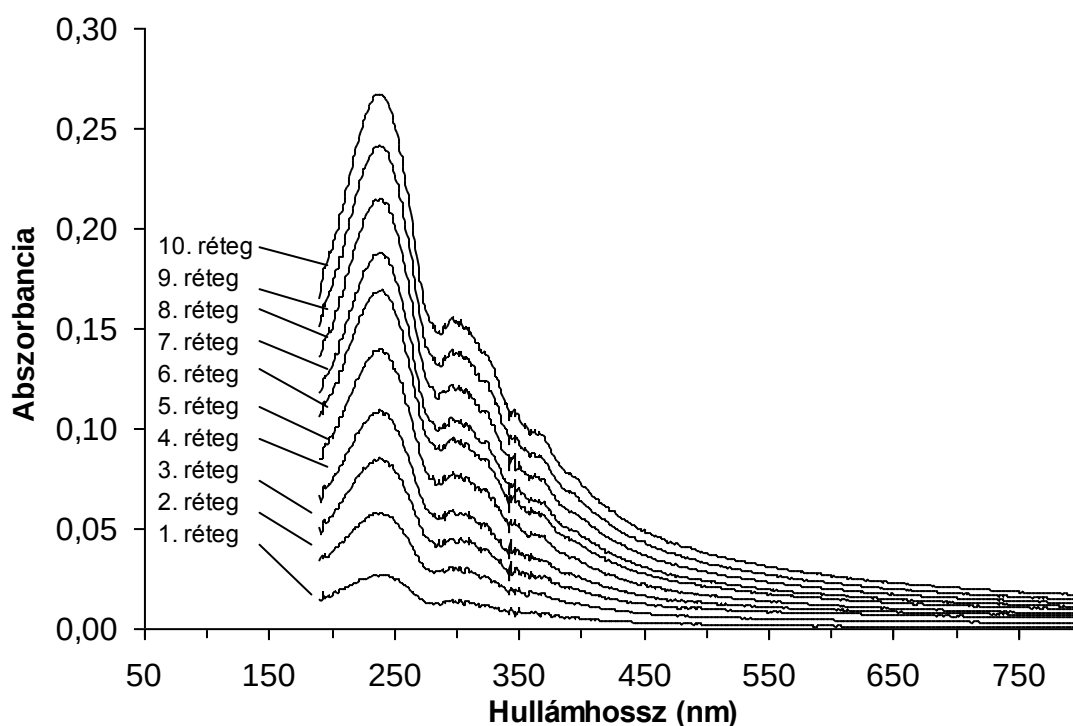
A 4. ábra a kvarcüveg hordozó elnyelésével nem korrigált Q-[PDDA/GO]₁₀ minta abszorpciós spektrumainak felépülését mutatja be, növekvő PDDA/GO rétegszámonként.



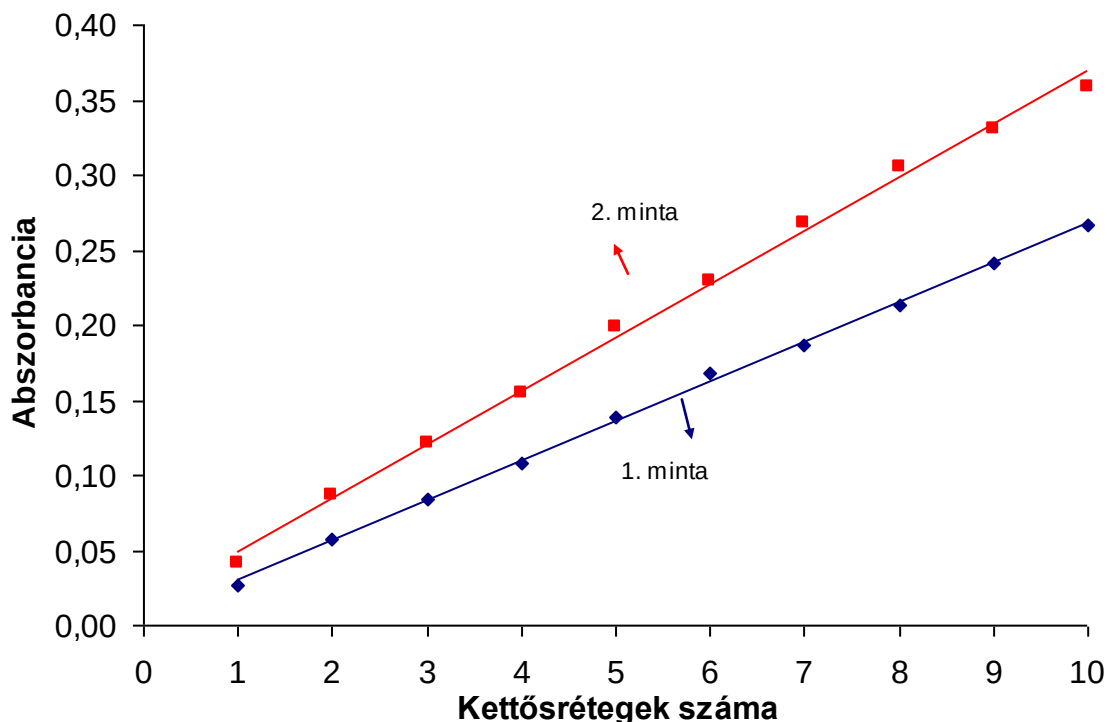
4. ábra. (Q-[PDDA/GO]₁₀) filmek UV-látható spektrumai

Megállapítható, hogy a rétegszám növekedésével arányosan nő a fényelnyelés a teljes vizsgált színtartományban. A hordozó közeg is rendelkezik alacsony mértékű abszorbanciával mind a látható, mind az UV tartományban. Az abszorpciós spektrumok felépülései megerősítették, hogy az LbL technika alkalmas ultravékony grafit-oxid rétegek polimer „kötőanyaggal” történő előállítására. Mivel a cél csak a nanofilmek vizsgálata volt, ezért szükséges volt a spektrumokat korrigálni. A „hordozómentes” színeképeket úgy kaptam meg, hogy a különböző rétegszámú preparátumokból kivontam a kvarclemmezek saját spektrumát, eredményként megkapva a nanofilmek saját fényelnyelését a teljes, vizsgált tartományban. A 5. ábra mutatja a korrigálás utáni színeképeket. Minden spektrumon két elnyelési csúcs található, a spektrumvonalak nagyobb hullámhosszak esetén laposak, de a rétegszámmal arányosan egyre meredekebben emelkednek a kisebb hullámhossztartományok felé. Ez az egyre vastagodó réteg fényszórásának köszönhető, a kolloid méretű részecskék jelenléte miatt. Látható fényben ez okozza a filmek enyhén barnás színét.

A két elnyelési csúcs 235 és 295 nm-en a grafit-oxidhoz tartozik, mivel a PDDA-nak nincs számottevő abszorbanciája sem a látható, sem az UV-tartományban. A GO abszorpciós csúcsai az aromás kettőskötések és a C=O csoportok π - π^* átmeneteiből adódnak. A PDDA/GO filmek rétegszámmal arányosan növekvő fényelnyelésének tendenciáját úgynevezett felépülési függvényekkel képeztem le. Különböző ciklusszámoknál vettem a 235 nm-en vett abszorbancia értékeket, amiket a kettősréteg szám függvényében ábrázoltam.



5. ábra. (Q-[PDDA/GO]₁₀) filmek korrigált spektrumai



6. ábra. (Q-[PDDA/GO]_{n=1-10}) filmek felépülési függvényei

Két, azonos körülmények között előállított (Q-[PDDA/GO]₁₀) film felépülési függvényei láthatóak a 6. ábrán. Ez alapján a növekedési tendencia lineárisnak tekinthető, mivel az abszorbancia értékek egyenletesen nőnek a kettősréteg számmal. A filmpépítés során törekedtem az azonos kísérleti körülmények biztosítására, ennek ellenére a két minta rétegvastagsága különböző abszorbancia értéket mutatott, az eltérés nagyjából 35 és 25 %-os volt. Ebből az következik, hogy bizonyos kísérleti paramétert nem sikerült kiküszöbölni, amely befolyással van a filmpépítés reprodukálhatóságára. A különbség nagysága a rétegszám növekvésével csökken.

3.5. A filmkészítés sikerességéhez és reprodukálhatóságához szükséges paraméterek

A PDDA/GO multirétegek szekvenciális depozíciójához az alkalmas kísérleti paramétereket nekem már nem kellett kikísérleteznem, mert a film felépülését befolyásoló fontosabb körülményeket egy korábbi diplomamunkában már felderítették.^[16] A következőkben bemutatom, hogy melyek voltak ezek.

Ismeretes, hogy szilárd felületeken ionok adszorpciója vagy disszociációja révén diffúz kettősréteg alakul ki. A kettősrétegek felépüléséhez a negatív felületi töltéssel rendelkező kvarclemezt pozitív töltésű polimerrel fedjük be, hogy a grafit-oxid negatív

töltésű lamellái adszorbeálódnak a hordozóra. A rétegek felületi kötődését legjelentősebb mértékben a felhasznált anyagok (grafit-oxid szuszpenzió, polimer oldat) töltésállapota határozza meg, mivel a rétegek döntően elektrosztatikusan kötődnek. A töltésállapotot a felületi töltéssűrűség, valamint az elektromos kettősréteg diffúziós részének szerkezete határozza meg, mert a részecskék közötti taszító ill. vonzó kölcsönhatások hatótávolságát ez befolyásolja. A PDDA töltésállapota csak a közeg elektrolittartalmától, viszont a hordozó és a grafit-oxid töltésállapota a pH-tól is függ. Jelentős felületi töltéssűrűséggel enyhén lúgos tartományban rendelkeznek a grafit-oxid lemezek, erős lúgosítás (kb. 12-es pH felett) hatására a lamellák aggregálódhatnak. Ezért kísérleteim során a GO szuszpenzió pH-ját $9 \pm 0,1$ -es értékre állítottam be. A lúgosítás hatására a grafit-oxid elemi rétegekre dezaggregálódott: a kezdeti aggregált állapotban a viszonylag jelentős fényszórás miatt opálos fényű szuszpenzió szemmel láthatóan „kitisztult”, barnás színű lett a dezaggregációt kísérő fényszórás csökkenés következtében. Az ionerősséget minden esetben azonos értékre állítottam be, 5 cm^3 0,1 M NaCl-oldatot adagoltam a GO szuszpenzióhoz. A tanszéken végzett korábbi kísérletek igazolták, hogy viszonylag kis mennyiségű háttérelektrolit koncentrációt kell alkalmazni a filmpítési eljárás során. A vizsgálatok kimutatták, hogy adott koncentrációjú ionerősség beállítása mellett a (GO/PDDA)-filmeket nagyobb mértékű reprodukálhatósággal lehet előállítani. 0,02 M NaCl alkalmazása esetén két, azonos körülmények között készült film felépülési függvényeire illesztett egyenesek meredekségeinek eltérése 2,58% között volt. Ugyanezt a kísérletet megismételve háttérelektroit hozzáadása nélkül, a két párhuzamosan preparált film felépülési függvényei már nagyobb mértékben, 21,2%-ban tértek el egymástól. A jobb reprodukálhatóság oka valószínűleg az lehet, hogy a rendszerhez adott elektrolit jól kontrollálhatóvá teszi a diszperziók ionerősségét, így kiküszöbölhetővé válnak a kísérleti munka során adódó ionerősséget zavaró hatások (CO_2 beoldódása, pH beállításkor adagolt lúg, szennyezők jelenléte).

A depozíciós időt 5-5 percben határoztam meg. Ez idő alatt a polielektrolit-láncok szinte teljes mértékben beborítják a hordozó felületét, ha a PDDA-koncentráció 1 g/cm^3 . Ugyanakkor a GO lamellák depozíciósebessége ennél jóval kisebb: a kezdeti nagyobb depozíciósebesség jelentősen lecsökken 5-10 perc után. Az 5 perces mérítés így ugyan csak részleges borítottságot eredményez, de ezt találták megfelelő időtartamnak arra, hogy viszonylag rövid idő alatt viszonylag nagy mennyiségű részecskét lehessen leválasztani.

3.6. Grafit-oxid/PDDA multirétegek vizsgálata különböző vizes oldatokban

A vizsgálatokhoz Q-[PDDA/GO]₅ mintákat használtam, melyeket még a kísérlet megkezdése előtt 1-2 órával állítottam elő, LbL technikával. A kvarc felületen adszorbeált multirétegek kémiai stabilitását, ionáteresztő/adszorpciós tulajdonságait úgy vizsgáltam, hogy különböző vizes oldatokba helyeztem a preparátumokat, meghatározott időtartamokra. A bemerítés során nem használtam kevertetést, az oldatokat mindig 25 ml-es főzőpoharakba öntöttem, ezekbe helyeztem a mintáimat, úgy, hogy kb. háromnegyed részig lepjék el a lemezt. A bemerítést csipeszt használva szabad kézzel, vagy mintaemelő készülékkel végeztem.

3.6.1. Vizsgálatok ioncserélt vízzel, 2 M- NaCl, HCl, és NaOH-oldatokkal

Szobahőmérsékleten, és 50 ± 2 °C-on is végeztem kísérleteket. A minták oldatba való be- és kiemelését szabad kézzel végeztem, egy gyors, határozott mozdulattal. Az oldatból való kiemelés után ultraszűrt vízzel leöblítettem, majd nitrogén gázzal tisztítottam a lemezt. A bekövetkezett változásokat továbbra is spektrofotométerrel detektáltam.

A szobahőmérsékleten végzett kísérletsorozat során először ioncserélt víz hatását vizsgáltam. Főzőpohárba öntöttem ioncserélt vizet, majd belehelyeztem a rétegzett kvarclemezt. Elsőként 5 perc után emeltem ki a preparátumot – a már leírt módon – majd lemértem az abszorpciós spektrumot. Ezután visszahelyeztem az ioncserélt vízbe, és 10, 30 illetve 60 perc elteltével ismételtam meg a méréseket. Második oldatként 2 M NaCl oldatot használtam. A már leírt módon belemerítettem az oldattal teli főzőpohárba egy másik Q-[PDDA/GO]₅ mintát, melynek szintén 5, 10, 30 és 60 perc elteltével lemértem az abszorpciós spektrumát. 2 M HCl-oldattal, és 2M NaOH-oldattal is elvégeztem a kísérleteket az előzőekben leírtakkal megegyező módon.

Az ioncserélt vízzel és a NaOH-oldattal történő vizsgálatokat elvégeztem emelt hőmérsékleten is. Az oldatok felmelegítését asztali villanymelegítőn végeztem, a fűtés hőmérsékletét 50 ± 2 °C-ban határoztam meg. Miután sikerült stabilan a megadott hőmérsékletre melegítenem a vizet, belehelyeztem az 5 réteggel ellátott kvarc lemezt. Spektrumokat 5, 10, 30 perc, majd 1 és 2 óra összesített bemerítési idők után mértem. Egy hét elteltével folytattam a mérést. Először újra megmértem az egy hétre magára

hagyott minta színeképét, aztán 3, 4 és 5 óra összesített immerziós idők elteltével mértem spektrumot. A másik mintát a hasonlóképp felmelegített NaOH-oldatba merítettem. Az első nap 5 mérést végeztem 5, 10, 30 perc, 1 és 2 óra összesített bemerítési idő elteltével helyeztem a lemezt a fotométerbe. Egy hét múlva folytattam, először megmértem az egy hetes mintát, majd újból oldatba merítettem, majd 1 és 2 óra elteltével mérést végeztem. A következő héten ismét folytattam a mérést, ismét lemértem az egy hete magára hagyott lemezt, majd következett a bemerítés, összesítve 5, 6 és 7 óra immerziós idő után mértem elnyelési színeképeket.

3.6.2. Vizsgálatok 200 mg/dm³ metilénkék festékoldattal

A kísérletekhez mikroszemcsés, por állagú metilénkék festékanyagot használtam, melynek 200 mg/dm³-es vizes oldatát készítettem el. Témavezetőm javaslatára ennél a kísérletnél már nem szabad kézzel végeztem a bemerítéseket, hanem egy elektromos motorral működő mintaemelő műszerrel, amelyen programozni lehetett a bemerítési ciklus hosszát. Ez a módszer azért tűnt célszerűbbnek, mivel a minták oldatból való ki- és beemelését lényegesen precízebben, stabilan beállított sebességgel (2 mm/perc) lehetett megvalósítani.

Először egy Q-[PDDA/GO]₅ mintát merítettem metilénkék oldatba. A mintabemerítő készüléket 5, 10, 30 végül 60 perces bemerítési ciklusra programoztam, ami lassan, egyenletes sebességgel belemártotta a kvarclemezt a festékoldatba. A készülékkel való kiemelés mellett, - a bemerítési idő lejártát követően - nem alkalmaztam ioncserélt vizes öblítést, hiszen a lassú ütemű kiemelésnek köszönhetően a mintáról egyenletesen lefolyt a többlet folyadék, így a filmen egy szemmel láthatóan homogén felületű, folyásmentes metilénkék-réteg kötődött meg. Az immerziós idők lejártával lemértem a preparátum abszorpciós spektrumát. Következő kísérletem során 5 darabból álló Q-[PDDA/GO] film-sorozatot készítettem, 1, 2, 3, 4 valamint 5 kettősréteg számmal. Az elkészült nanorétegű filmeket metilénkék oldatba mártottam. Az előző vizsgálatom alapján a bemerítési időt szintén 30 percre választottam. Az immerzió lejártát követően spektrofotométerrel detektáltam a bekövetkező változásokat. Ezt a vizsgálatot egy hét múlva újból elvégeztem – közel azonos körülmények között – ekkor a film-sorozatot 10 illetve 15 kettősrétegű mintákkal bővítettem ki. A vizsgálati eredmények összehasonlításához szükséges volt lemérni egy grafit-oxid/polimer

multiréteget nem tartalmazó, „üres” kvarclemezt abszorbanancia spektrumát is, 30 perces festékoldatba merítés után.

3.6.3. Vizsgálatok 0,1 M KNO₃-oldattal

Egy Q-[PDDA/GO]₅ mintát megvizsgáltam 0,1 M KNO₃ oldatban is. A filmet 30 percre helyeztem az oldatba, kevertetést nem alkalmaztam. A bemerítés lejártával, a minta lassú, egyenletes oldatból való kiemelkedése után egy halvány fehér réteget vettem észre a filmrétegen. Ezért a kísérletet megismételtem, azzal a változtatással, hogy kézzel emeltem ki a mintát az oldatból, a kiemelést követően pedig lemostam, és nitrogén gázzal szárítottam a lemezt. A vizsgálatot végrehajtottam 2 M NaCl-oldattal is, szintén kétféle mintakiemelési módot alkalmazva.

3.7. NaOH- oldattal kezelt vékonyrétegek vizsgálati módszerei

Az IR spektrumokat BIO-RAD Digilab Division FTS-65A/896 típusú Fourier transzformációs infravörös spektrométeren vettük fel, kálium-bromid fényosztóval, DTGS (deuterál triglicl-szulfát) detektorral, 4000-400 cm⁻¹ tartományban. Az optikai felbontás 4 cm⁻¹ és egy spektrumhoz 4096 interferogramot gyűjtöttünk. A szilárd minták színeképét egy Harrick's Meridian Split Pea egyreflexiós gyémánt ATR feltétellel (ATR-gyengített reflexió) vettük fel. A spektrumokat a Digilab Win IR Pro 3.3 program segítségével rögzítettük.

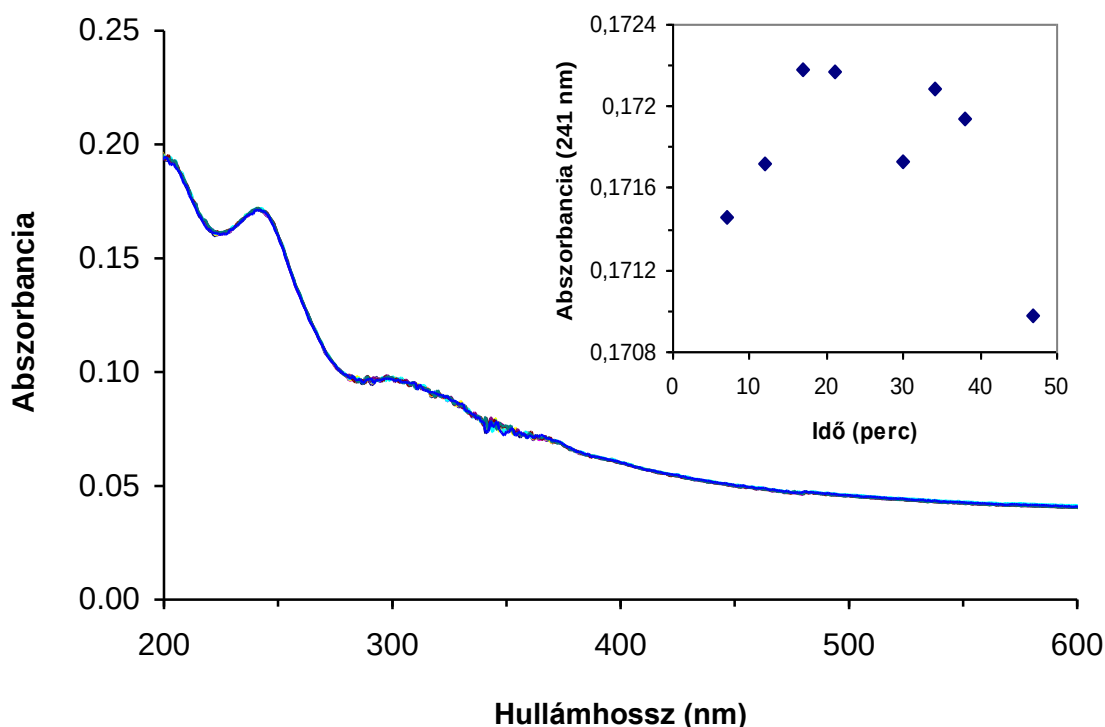
Az elektromos vezetőképességet Keithley 2400 Series Source Meter készülékkel mértem meg szobahőmérsékleten, egyenáram alkalmazásával.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Kísérleti munkám során az önrendeződéses adszorpcióval felépülő grafit-oxid/polimer kémiai stabilitását, valamint adszorpciós/ionáteresztő képességét vizsgáltam.

4.1. Az optikai filmvastagság kísérleti hibájának meghatározása

A kísérleti munka, és a kísérleti eredmények kiértékelése során felmerült az igény a spektrofotométer stabilitásának vizsgálatára. Megvizsgáltam, milyen pontossággal lehet megmérni egy adott minta adszorpciós spektrumát. Ezért egy már korábban elkészített 5 rétegű PDDA/GO nanofilm (tehát: (Q-[PDDA/GO]₅) adszorpciós spektrumát mértem közvetlenül a spektrofotométer bekapcsolása után, majd újra és újra megismételtem a mérést 8 alkalommal, 5 perces időközökkel. Közben 3 alkalommal is mértem alapvonalat, valamint több alkalommal változtattam a kvarcüveg preparátum fényúthoz viszonyított helyzetén.



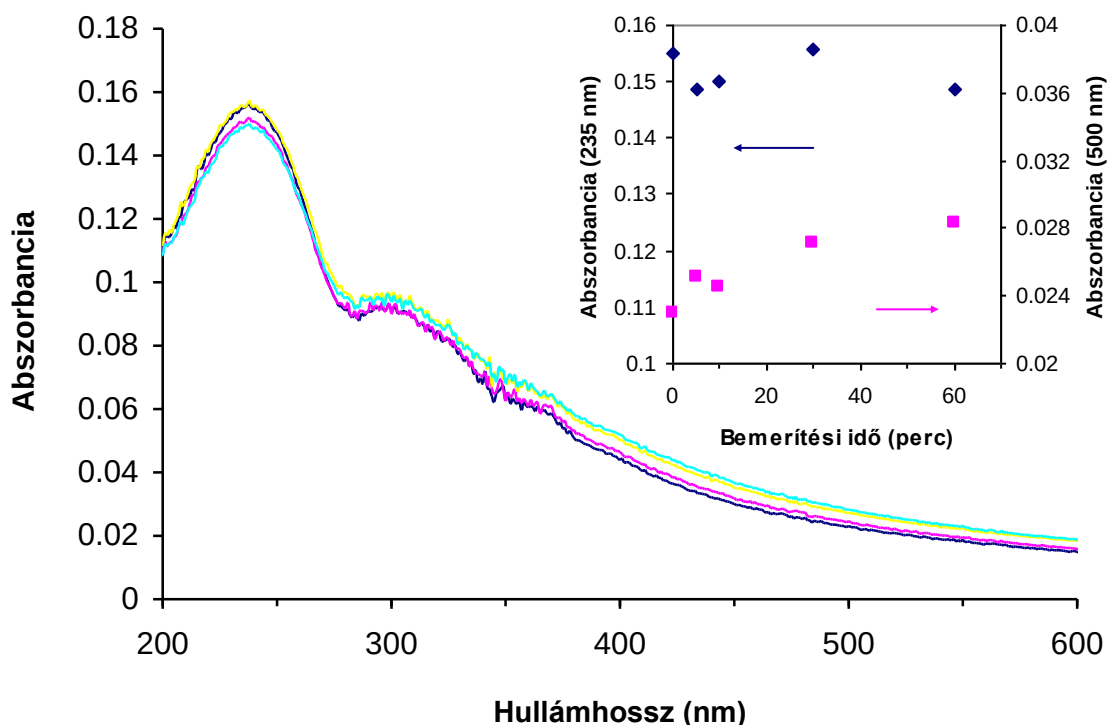
7. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV-látható adszorpciós spektrumának változása az idő függvényében. A belső ábrán a műszer bekapcsolásától számított idő függvényében ábrázoltam a 241 nm-hez tartozó abszorbancia értékeket.

A 7. ábrán látható, hogy a 8 egymást követő mérés 241 nm-en vett abszorbancia értékei milyen mértékben szórnak a mérés időpontjának függvényében. A mérések számított átlagértéke 0,1718, az ehhez kapcsolódó relatív szórás pedig 0,24 %. Ezek alapján elmondható, hogy a méréseket elhanyagolható mértékű szórás mellett tudtuk elvégezni. Így úgy tekintettük, hogy a műszerrel elfogadható reprodukálhatósággal lehet mérni, a mérés változó körülményeiből (labor hőmérséklete, lámpa fénye/bemelegedése, preparátum helyzete a fényútban, stb...) adódó hibák elhanyagolhatónak tekinthetők.

4.2. Grafit-oxid/PDDA multirétegű filmek stabilitás vizsgálatának kiértékelése

4.2.1. Stabilitás vizsgálatok szobahőmérsékleten.

Először ioncserélt víz hatását vizsgáltam. A Q-[PDDA/GO]₅ mintát belehelyeztem egy ioncserélt vízzel teli főzőpohárba. Az abszorbancia változását a 8. ábra spektrumai (ezentúl mindig kvarclemezzel korrigált) mutatják. A beékelte kisebb ábrán az abszorbancia változása követhető a bemerítési idő függvényében 235 nm-en, és 500 nm-en. Az immerziós idők 5, 10, 30, és 60 percesek voltak.



8.ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV- látható spektrumainak időfüggő változása ioncserélt vízbe történő merítés hatására

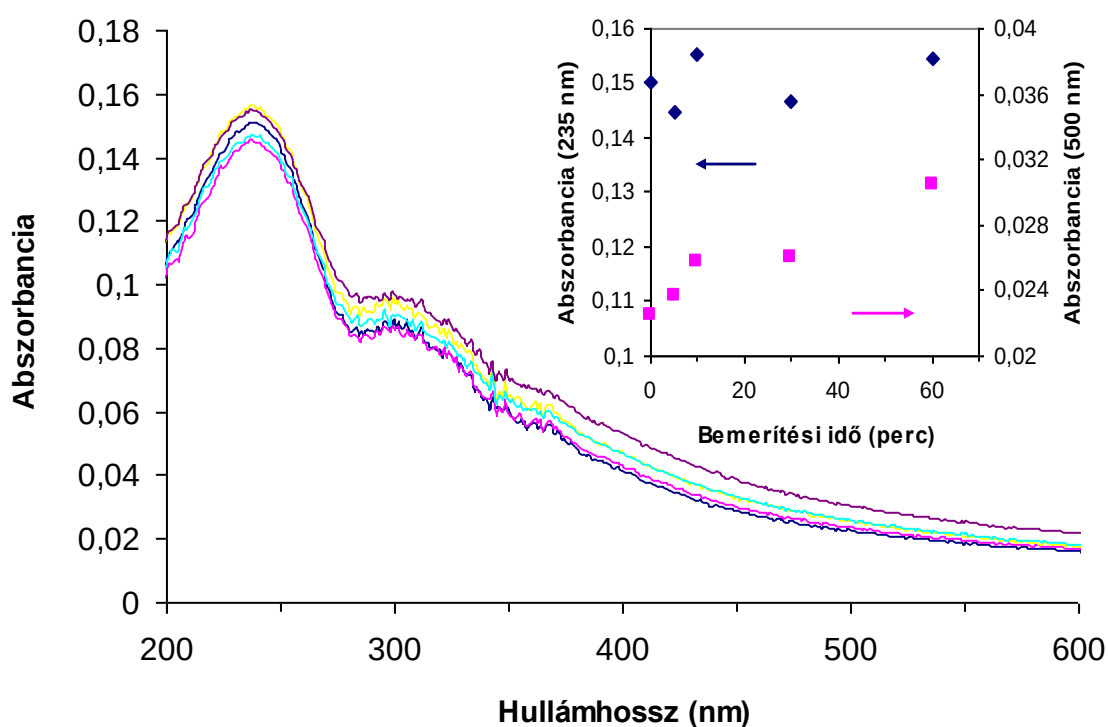
A spektrumokon látszik, hogy a látható hullámhossztartományban (bár kis mértékben) folyamatosan nőtt a vizsgált minta fényelnyelése. A legalsó vonal a lemez kezdeti spektruma, a felette szorosan lévő spektrumokat pedig a bemerítések után mértem. A látható fény tartományában legnagyobb abszorbanciát mutató spektrum a 60 perces bemerítési idő után mért minta elnyeléséből származik. Nagyjából 300 nm-nél, - a láthatófény tartományt elhagyva - a legmagasabb abszorbanciát leíró spektrum lefelé kezd haladni, átvágva a többi spektrumot, és így 235 nm-nél már úgymond „megcserélődik” a spektrumok helyzete. A színeképek mellé beillesztett kisebb diagram alapján egyértelmű, hogy az 500 nm-es elnyelés-változással ellentétben a 235 nm-es fényelnyelés, ami nagyrészt a grafit-oxid elnyelésének, kisebb részben a vékonyréteg fényszórásának tulajdonítható, nem változott tendenciózan.

Ezekből arra lehet következtetni, hogy a vízbe merítés hatására a film kémiai szerkezete ill. rétegvastagsága gyakorlatilag változatlan maradt, de a multiréteg nanoszerkezete, az egyes rétegeket alkotó polielektrolit-molekulák és GO lemezkék aggregációs állapota kis mértékben változott, amit a látható tartományban történő fényszórás-növekedés mutat. Abból, hogy a vízzel való kölcsönhatás során a film integritása megmarad, az is egyértelműen kiderül, hogy a polielektrolitmolekulák és a GO részecskék irreverzibilisen, nagy energiájú kölcsönhatásokkal adszorbeálódnak a hordozó felületén ill. egymáson. Ha ugyanis „többszörös” adszorpciós réteghez hasonló felületi réteg dinamikus egyensúlyi állapotban lenne az oldott PDDA-val és GO részecskékkal, akkor egyszerű hígítás, vagy a mosási lépések során a külső PDDA/GO rétegeknek fokozatosan deszorbeálódnia kellett volna a hordozós multiréteg felületéről.

Második oldatként 2 mólos NaCl oldatot használtam. A már leírt módon belemerítettem az oldattal teli főzőpohárba a második Q-[PDDA/GO]₅ mintát, melynek szintén 5, 10, 30 és 60 perc elteltével lemértem az abszorpciós spektrumát. (9. ábra) Az NaCl- oldat hatására hasonló változás figyelhető meg a színeképekben, mint az ioncserélt víz esetén, a különbség talán csak annyi az előzőekhez képest, hogy abszolút értékben nagyobb a fényszórás-növekedés, valamint az UV-abszorbancia értékek szórása.

Az hogy tömény elektrolitoldatban sem veszítette el a PDDA/GO nanofilm a kémiai stabilitását, kissé meglepő lehet, mert a csak ellentétes töltésű polielektrolitokból felépülő multirétegek megfelelően nagy elektrolitkoncentráció mellett deszorbeálódnak, és az oldatfázisban gyengén asszociált polielektrolit-komplexekeket alkotnak. A deszorpció oka az, hogy a szomszédos rétegeket alkotó makromolekulák közötti elektrosztatikus kölcsönhatások gyengülnek a só töltésárnyékoló hatásának

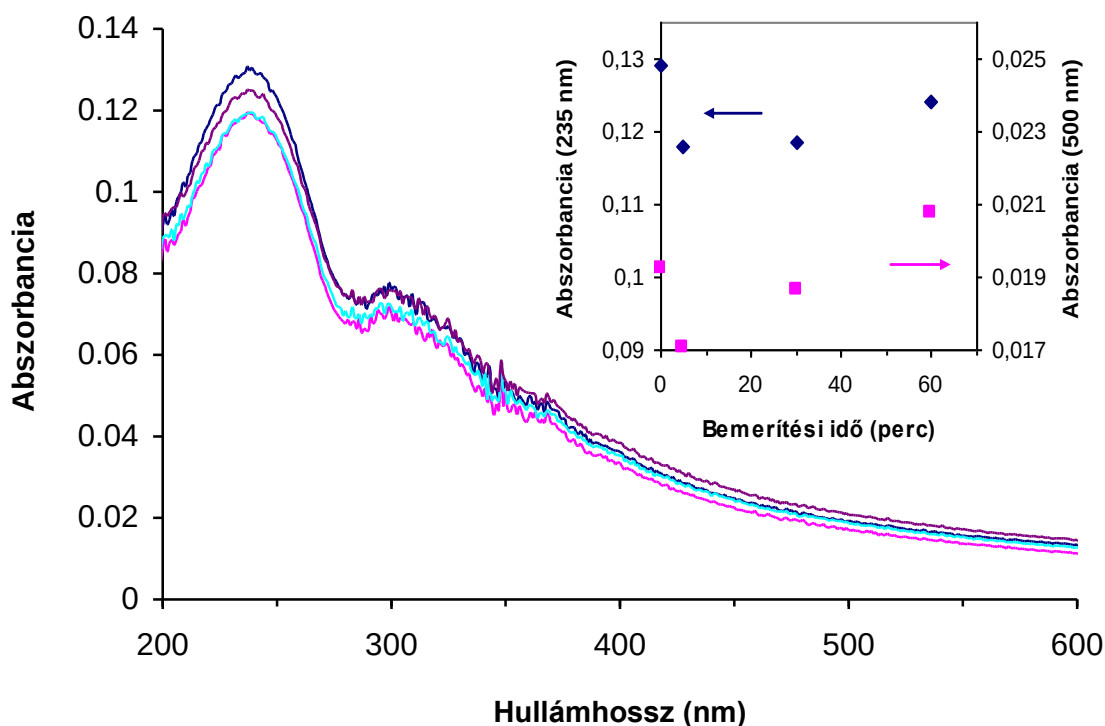
következtében. Egy 20 kettősrétegből felépülő poliakrilsav/PDDA rendszer esetén például azt találták, hogy a 200 nm-es filmvastagság 0,4 M NaCl koncentrációig nagyjából állandó, majd a só mennyiségének kismértékű növelésével meredeken csökkenni kezd, és $c_{\text{NaCl}} = 0,6$ M esetén a film teljes mértékben leoldódik a felületről.^[17] Esetünkben hasonló mértékű leoldódás még $c_{\text{NaCl}} = 2$ M mellett sem következett be. Ezt minden bizonnyal a grafit-oxid jelenléte okozza. Elképzelhető, hogy a vékony, de viszonylag nagy felületű lamellák lecsökkentik, vagy teljesen megakadályozzák a NaCl ionjainak a mélyebben fekvő rétegekbe történő diffúzióját. Ha az előbbi esetről van szó, akkor a film csak hosszabb bemerítési idő után szenvedne el jelentősebb vastagságcsökkenést, de ennek hatását egyelőre nem vizsgáltam.



9. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV-látható spektrumának időfüggő változása 2 M NaCl- oldatba történő merítés hatására

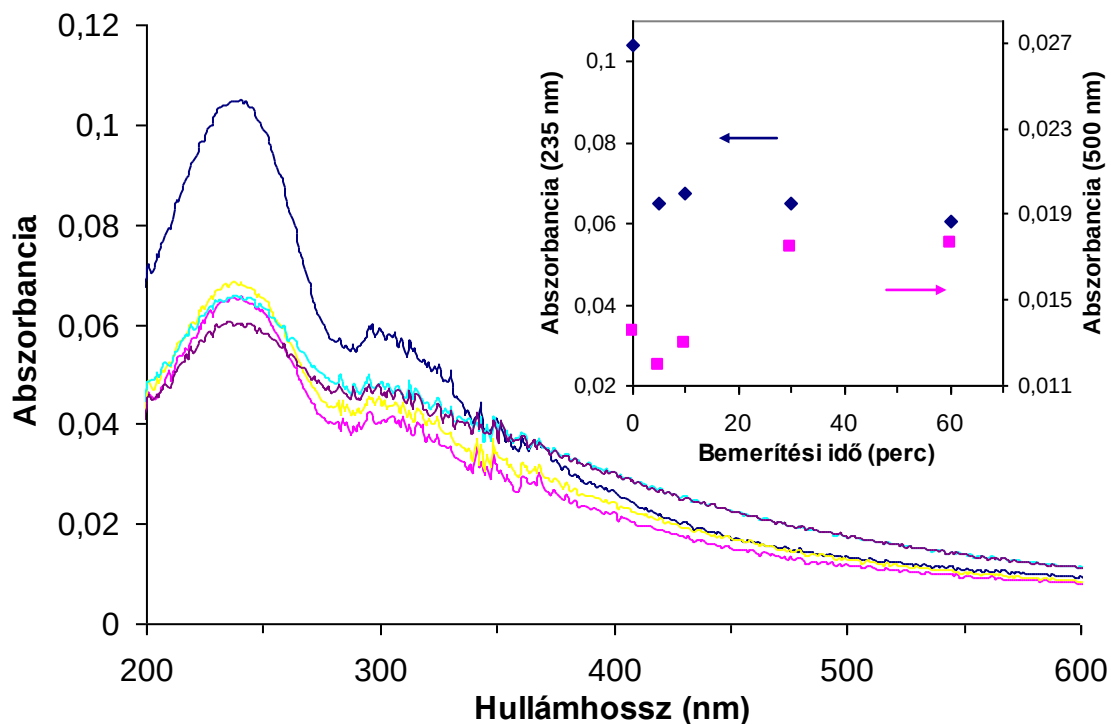
2 M HCl-oldattal is elvégeztem a bemerítéseket (10. ábra). Ennél a kísérletnél azt vártuk, hogy a grafit-oxidban lévő negatív töltések száma a savas közeg által fellépő protonálódás hatására nagymértékben visszaesik, ami a grafit-oxid/polimer kettősréteg disszociációjához vezethet. Kharlampieva és munkatársai azt találták, hogy gyengén savas (polimetakrilsav) és gyengén bázikus QPVP (kvaterner poli-4-vinilpiridin) polielektrolitokból összeállított LbL filmek savas (pH < 2) közegben deszorbeálódtak a

polimetakrilsav töltésének elvesztése miatt ^[18] Ezt a feltevésünket viszont nem támasztották alá a bemerítések után mért UV- látható spektrumok. Ezeknél a színeképeknél már azt sem lehetett egyértelműen kimutatni hogy abszorbanciájuk a bemerítések számával arányosan nő, ahogyan az ioncserélt víz és a nátrium-klorid esetén látszott. A mérési eredmények meglehetősen szórtak, viszont a spektrum alakja ebben az esetben is szenvedett kis mértékű változást. De elmondható, hogy a feltételezésekkel ellentétben a grafit-oxid/PDDA nanofilm nem veszített jelentősen a fizikai/kémiai stabilitásából sósav-oldatban.



10. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV- látható spektrumának időfüggő változása 2 M HCl- oldatba történő merítés hatására

A következő, előzőekkel megegyező mintámat a 2 M NaOH oldatba mártottam bele (11. ábra). Ennél az oldatnál mutatta a minta elnyelési spektruma a legjelentősebb változást. Látszik, hogy az elnyelési görbék egyre inkább ellaposodnak a grafit-oxidra jellemző abszorbancia csúcsoknál. Itt is megfigyelhető az a trend, hogy a látható tartományban növekszik az abszorbancia, az UV- tartományban viszont csökken. Ez az eddigiektől eltérő jelentős csökkenés 235 nm-nél, tehát a GO fő elnyelési csúcsánál arra utalt, hogy a GO lamellák nagy része deszorbeálódott.

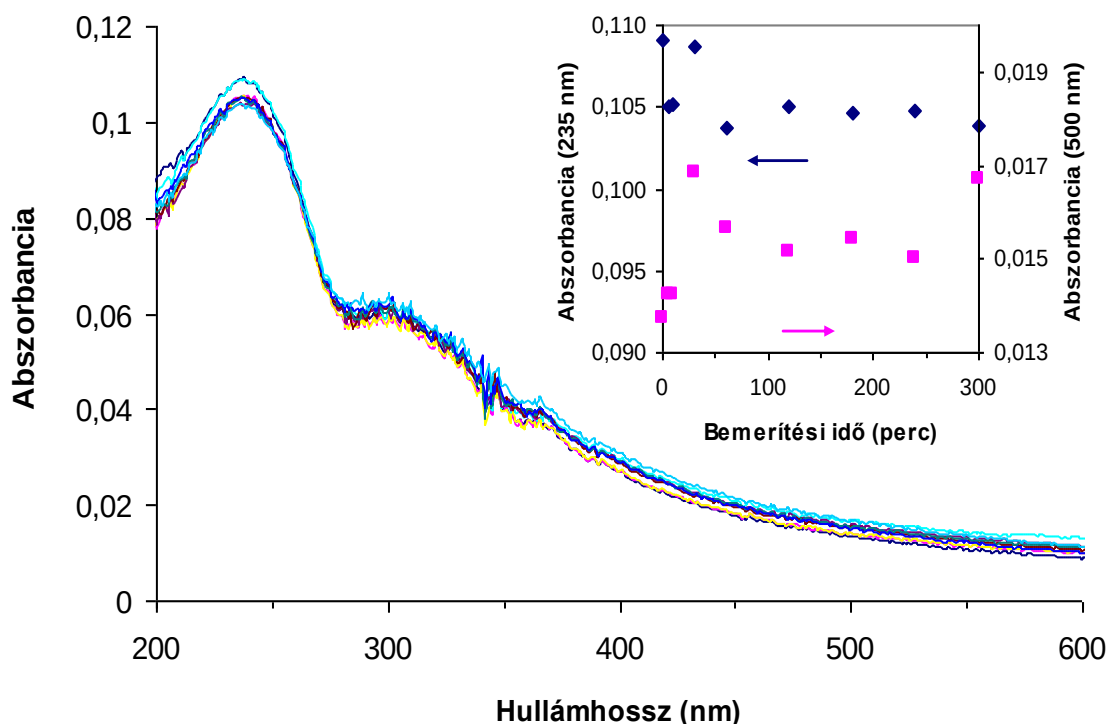


11. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV- látható spektrumának időfüggő változása 2 M NaOH- oldatba történő merítés hatására

4.2.2. Stabilitás vizsgálatok 50 °C- on

Az előzően bemutatott kísérleteket megismételtem ismét, a vizsgálandó közegként használt oldatok hőmérsékletének emelésével. Az oldatok felmelegítését asztali villanymelegítőn végeztem, a fűtés hőmérsékletét 50 ± 2 °C-ban határoztam meg.

Először ioncserélt vizet használtam. Miután sikerült stabilan, 50 °C- hőmérsékletre melegítenem a vizet, belehelyeztem az 5 réteggel ellátott kvarc lemezt. 5, 10, 30 perc, ezután 1 és 2 óra bemerítési idők után mértem spektrumokat. Egy hét elteltével folytattam a mérést, 3, 4 és 5 óra összesített bemerítési idő után mértem spektrumokat. (12. ábra) Nagyjából akkora mértékű változás történt, mint a szobahőmérsékletű ioncserélt víz esetén.



12. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV-látható spektrumainak időfüggő változása 50 °C-os ioncserélt víz hatására

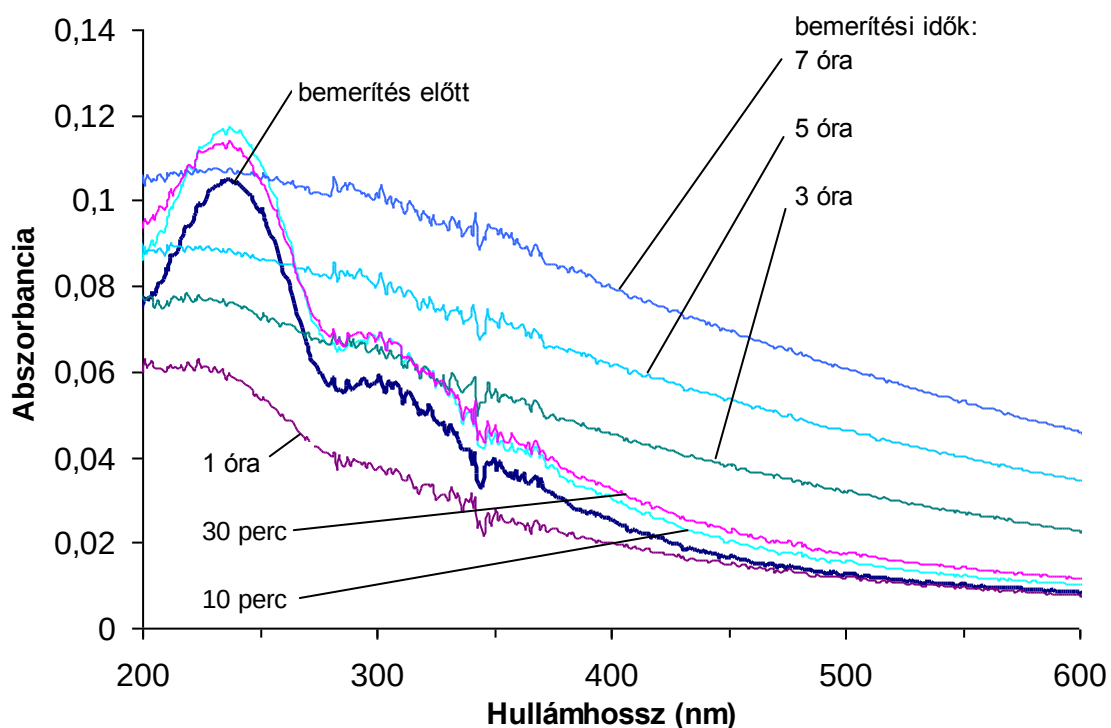
Kijelenthető, hogy a GO nanofilm preparátum viszonylag hosszú időn át tartó, 50 °C ioncserélt vizes bemerítéssel szemben is ellenálló, kémiai változás, vagy leoldódás nem történt.

Ezután 50 °C-os NaOH oldatba merítettem a második mintát. Ez első nap 5 mérést végeztem 5, 10, 30 perc, 1 és 2 óra összesített bemerítési idő elteltével helyeztem a lemezt a fotométerbe. Egy hét után folytattam a bemerítést, összesítve 5, 6 és 7 óra immerziós idő után mértem abszorbania spektrumokat. Ez az emelt hőmérsékletű, erősen lúgos környezet már igencsak jelentős változásokat eredményezett (13. ábra). Az 5, 10 és 30 perces bemerítési időtartamokig a spektrum abszorbania növekedést mutatott a teljes hullámhossz tartományban. Ezt követően 6-szor helyeztem még vissza a mintát az oldatba 1 órás időtartamokra. Ennek hatására a grafit-oxidra jellemző abszorpciós csúcsok fokozatosan eltűntek, és a spektrum abszorbanciája az NaOH-oldatban töltött idővel arányosan nőni kezdett a teljes vizsgált hullámhossztartományban. Ez látható a 14. ábrán is, ahol a 235 és 500 nm-en mért abszorbanciákat ábrázoltam a bemerítési idő függvényében.

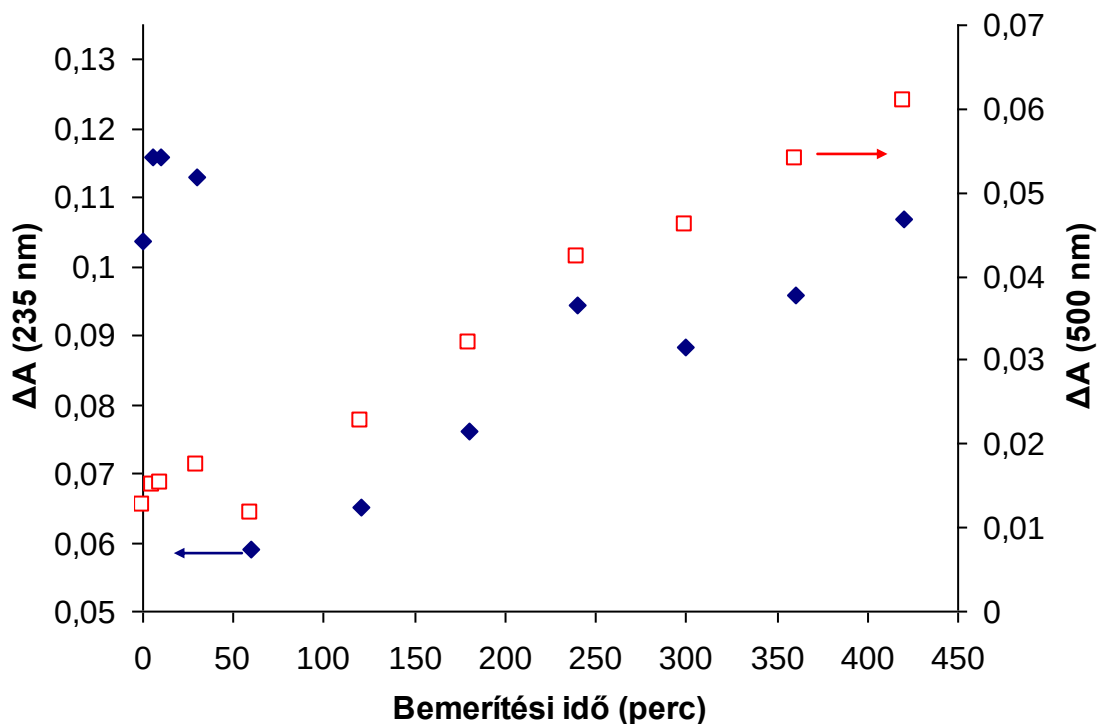
Ezek a komplex változások csak úgy magyarázhatók, ha feltételezzük, hogy a film fényszórásváltozásával párhuzamosan a grafit-oxid kémiaiilag is degradálódott a NaOH-

oldatban. A kezdeti kis mértékű abszorbcianövekedést 235 nm-en nyilvánvalóan nem okozhatta a GO mennyiségének növekedése, tehát itt a fényszórás növekedése miatt (az előző mintákhoz hasonlóan) csökkent le nagyobb mértékben a besugárzó fény intenzitása. Ezt követően a jelentős csökkenés csak a GO az aromás kettőskötéseinek és a C=O csoportjainak kémiai átalakulásából származhat. Ha ugyanis a GO teljesen deszorbeálódott volna a felületről, akkor nem mértünk volna fényszórásból eredő jelentős látszólagos abszorpciót sem.

Egy- a témához kapcsolódó tudományos cikk- is megerősítette a nátrium-hidroxiddal végzett kísérleteinkből levont következtetésünket.^[19] A dolgozat szerint 150 cm³ térfogatú, 1 mg/dm³-es grafit oxid szuszpenziót használtak fel mintaként, melyhez 1 cm³ 8 M nátrium-hidroxid oldatot keverték. A hőmérséklet 50 és 90 °C között volt. A lúg hozzáadása gyors színváltozást eredményezett, a kezdetben sárgásbarna színű szuszpenzió váratlanul befeketedett. Enne oka, hogy a grafit-oxid lamellák a lúg hatására deoxigéneződtek, grafénná alakultak. Minél magasabb pH értéken végezték el a kísérletet, az oxigénvesztés annál gyorsabban zajlott le. A mi GO/PDDA mintánk esetén az első 30 percben jelentősen nem csökkent még a GO-csúcsok abszorbciai a 2 M NaOH-ba történő merítés hatására, míg a fenti szerzők által a kb. 53 mM NaOH oldatban végzett redukció (hasonló hőmérsékleten) szinte pillanatszerűen játszódott le.



13.ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV- látható spektrumainak időfüggő változása 50 C°-os, 2 M NaOH- oldatba történő merítés hatására



14.ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film abszorbanáciájának változása a bemerítési idő függvényében, 235 és 500 nm-en

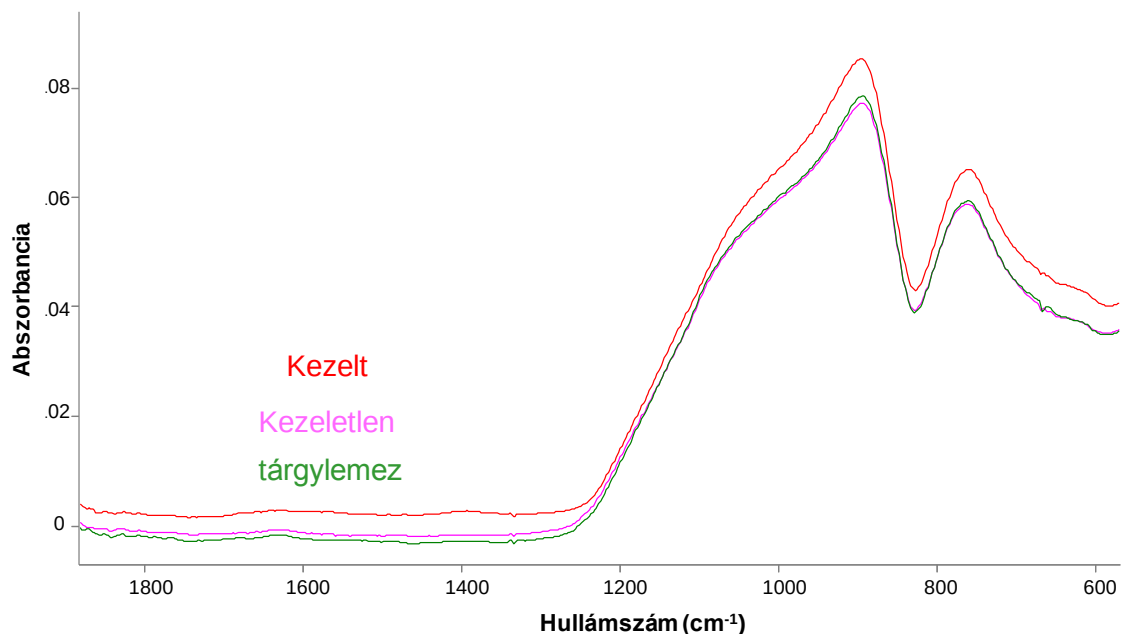
Az, hogy a GO-csúcsok teljesen eltűnnek arra enged következtetni, hogy a Na^+ és OH^- ionok képesek behatolni a GO/PDDA rendszerbe (tehát a külsőbb rétegeken keresztül a közvetlenül a hordozóval érintkező hibrid rétegekbe is), így idézve elő kémiai változást, ugyanakkor a reakciósebesség (nyilvánvalóan a reaktánsok lecsökkent diffúziósebessége miatt) sokkal kisebb, mint tömbfázisban. Megfelelően hosszú bemerítési (reakció)idő hatására azonban az erős lúgoldat nem csak emelt hőmérsékleten, hanem már szobahőmérsékleten is képes előidézni a grafit-oxid $\rightarrow$ grafén átalakulást.

4.2.3. NaOH-val kezelt vékonyrétegek szerkezetváltozása

Mivel a vizsgált ultravékony filmek a legjelentősebb változást tömény NaOH-oldatban szenvedték el - az UV-látható spektrofotometriás mérések alapján - ezért ezt a feltételezett kémiai degradációs hatást további vizsgálati módszerekkel elemeztük, így próbálva pontosabb képet kapni a multirétegekben felépő kémiai átalakulás mibenlétéről. Vizsgálati módszerek: IR- spektrometria, vezetésmérés.

Az IR- spektrometriás vizsgálatok során két darab tíz kettősrétegből álló PDDA/GO filmet vizsgáltunk. Mindkettő a mérés előtt készült egy nappal, azonos

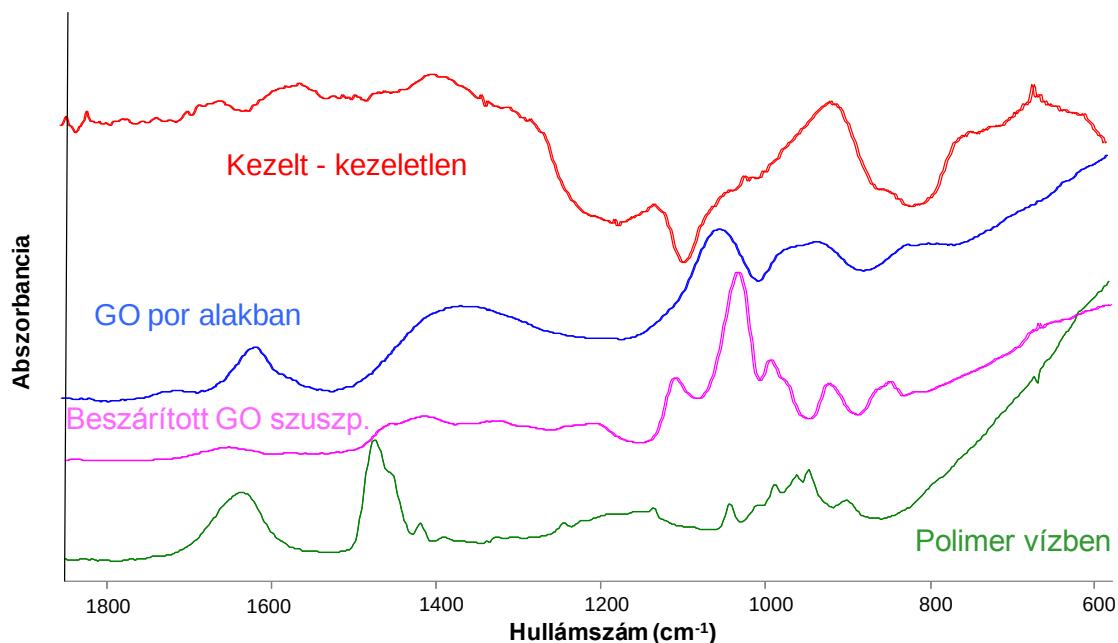
körülmények között. Az egyik filmet elkészítés után 2 M NaOH- oldatba merítettem, és 40 °C-ra állított szárítószekrényben tároltam a másnapi mérés megkezdéséig. A 15. ábra mutatja a hordozó üveglemez, a 10 réteges GO/PDDA- minta, és a NaOH-val kezelt GO/PDDA minta infravörös spektrumait valós abszorbancia értékekkel megadva.



15.ábra. 10 réteges GO/PDDA filmek IR- spektrumai kezelés nélkül és lúgos kezelés után, valamint a hordozó spektruma

A képen jól látható hogy igen csekély mértékű különbség van az egyes színekpek között. A hordozó üveg elnyelése lényegesen nagyobb a rá felvitt minta elnyelésénél. Mégis megfigyelhető csekély mértékű abszorbancia növekedés a lúggal kezelt mintán, a kezeletlenhez mintához képest.

A 16. ábra foglalja össze az elvégzett IR-spektorszkópos méréseket. A képen látható abszorbancia értékek nem abszolút értékben vannak megadva, a különböző elnyelésű spektrumok egymáshoz lettek igazítva (az y tengely mentén), a könnyebb áttekinthetőség kedvéért. A legfelső infravörös spektrum a két darab GO/PDDA vékonyrétegű film spektrumának kivonásából származik. A NaOH-val kezel multiréteges film spektrumából vontuk ki a nem kezelt film-minta spektrumát, így a kettő különbsége a lúgos kezelés hatását mutatja. Megmértük a por alakú-, és vízben szuszpendált grafit-oxid, valamint a PDDA IR- spektrumát is.



16.ábra. GO/PDDA multirétegek IR- spektrumának változása 2 M NaOH hatására, valamint a GO- por, szuszpenzió, és PDDA IR- spektrumai

A kiértékelés során nehéz volt egyértelmű következtetéseket levonni az IR- spektrumok változásából. Ez minden bizonnyal a vizsgált mintákon lévő filmek igen csekély anyagtartalmának vékonyságának köszönhető. Ezek a mérések is igazolták, hogy a GO/PDDA- minta minőségi változást szenved erős lúg hatására, de az IR- spektrumok alapján nem tudjuk egyértelműen magyarázni a rétegek között lejátszódó szerkezetváltozást

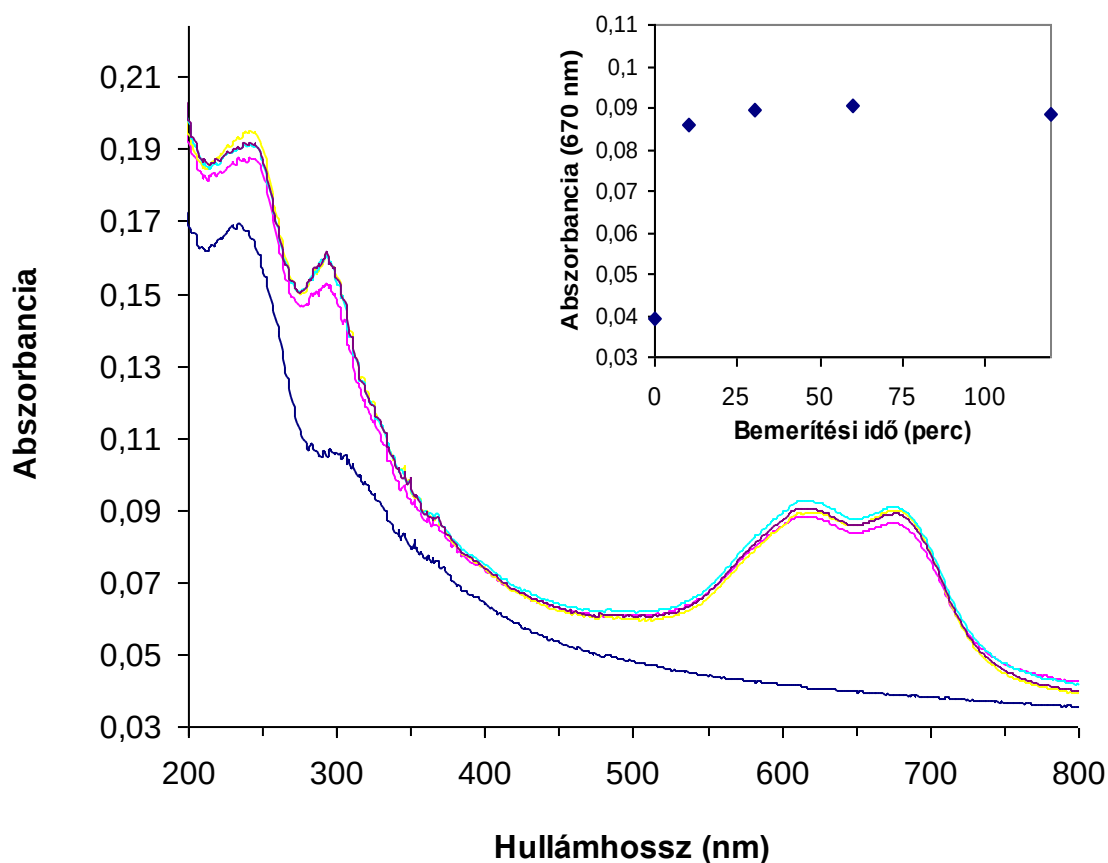
Feltételeztük, hogy ha a hordozón lévő GO lamellák NaOH hatására grafénszerű rétegekké degradálódnak, akkor elektromosan vezetővé vált az erős lúgban kezelt multiréteges minta, az elektromosan szigetelő grafit-oxidhoz képest. A vezetésmérés során a mintán nagyobb mint 20 MΩ-os ellenállást detektáltunk. Tehát elmondható, hogy a kísérlet nem igazolta a feltevésünket, a minta elektromosan szigetelő tulajdonságú maradt.

4.2.4 Metilénkék festékkoldat adszorpciója grafit-oxid/polimer nanofilmre

Azt vizsgáltuk, hogy a metilénkék festékkoldat adszorbeálódik-e, ill. ha igen, milyen módon kötődik meg a (GO/PDDA) multiréteges kvarcfelületen. Ezek alapján

kívántunk következtetéseket levonni a multiréteg adszorpció, ionáteresztő tulajdonságairól.

Először egy Q-[PDDA/GO]₅ mintát merítettem metilénkék oldatba. A minta-bemerítő készüléket 30 perces bemerítési ciklusra programoztam, ami lassan, egyenletes sebességgel belemártotta a kvarclemezt az oldatba. Az idő lejártával, a lassú, programozott kiemelést követően megfigyelhető volt a filmfelületen megjelenő halvány kék árnyalat, mely a festékoldat adszorpciójára utalt. A készülékkel való kiemelés mellett, - a bemerítési idő lejártát követően - nem alkalmaztam ioncserélt vizes öblítést, hiszen a lassú ütemű kiemelésnek köszönhetően a mintáról egyenletesen lefolyt a többlet folyadék, így a filmen egy szemmel láthatóan homogén felületű, folyásmentes réteg kötődött meg. A 17. ábrán látható a kezdeti Q-[PDDA/GO]₅ minta abszorpció, és a metilénkék oldatba merítések után kialakult színeképek. A beszúrt ábrán a

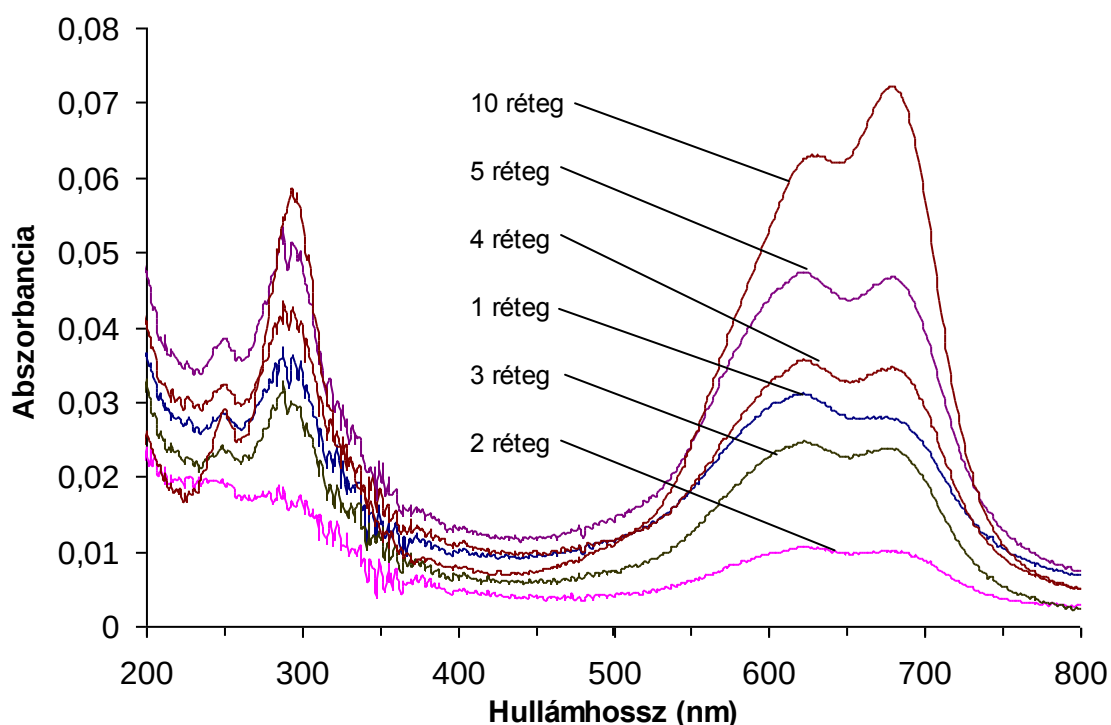


17. ábra. (Q-[PDDA/GO]₅) film UV- látható spektrumainak időfüggő változása 200mg/l-es metilénkék oldatba történő merítés hatására

metilénkékre jellemző fényelnyelési csúcsok (670 nm) láthatók az immerziós idő függvényében. (0, 5, 30, 60, 120 perc) A mérések azt mutatták, hogy a spektrumok a

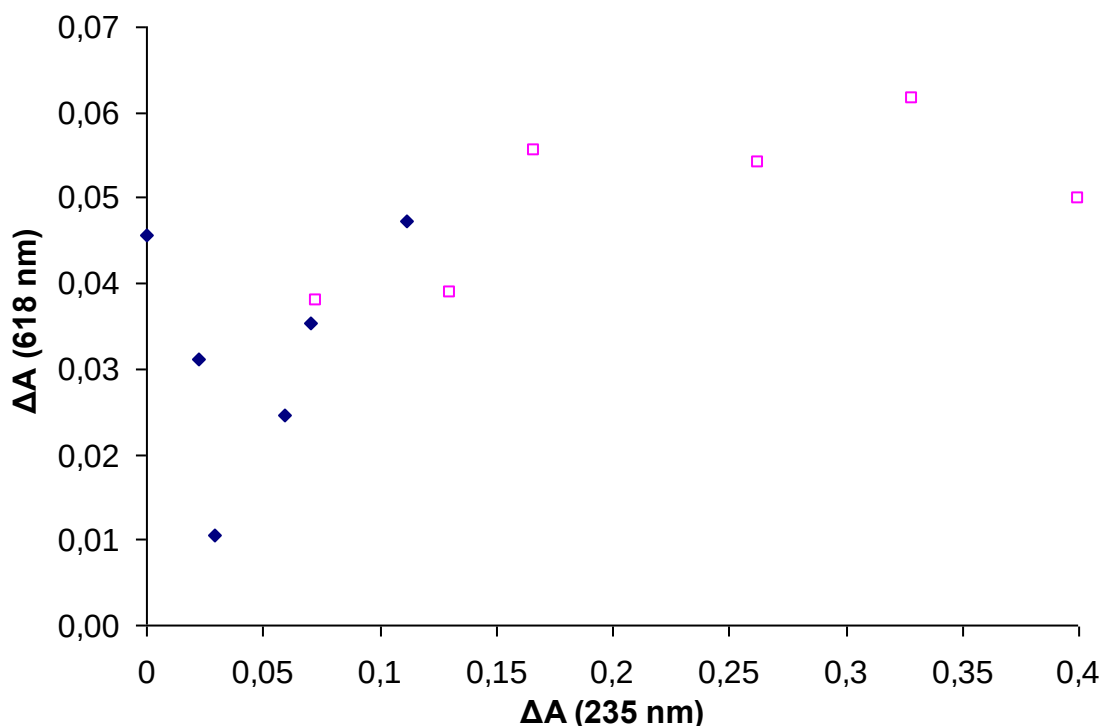
mért bemeztési idők függvényében nem növekednek, egy viszonylagos stagnálás figyelhető meg a különböző bemeztési idők után lemtt spektrumokhoz tartozó metilénkékre jellemző abszorbancia csúcsoknál. Ez azt jelenti, hogy beállt az adszorpciós egyensúly a filmfelület és festékoldat között.

Következő kísérletem során 5 darabból álló Q-[PDDA/GO] film-sorozatot készítettem 1, 2, 3, 4 valamint 5 kettősréteg számmal. Az elkészült multréteges filmeket változtatlanul 200mg/dm³-es metilénkék oldatba mártottam. Az előző vizsgálatom alapján a bemeztési időt 30 percre választottam. A 18. ábrán a Q-[PDDA/GO]_{1-5,10} mintákon adszorbeálódott metilénkék festékoldat abszorpciós spektrumai láthatóak.



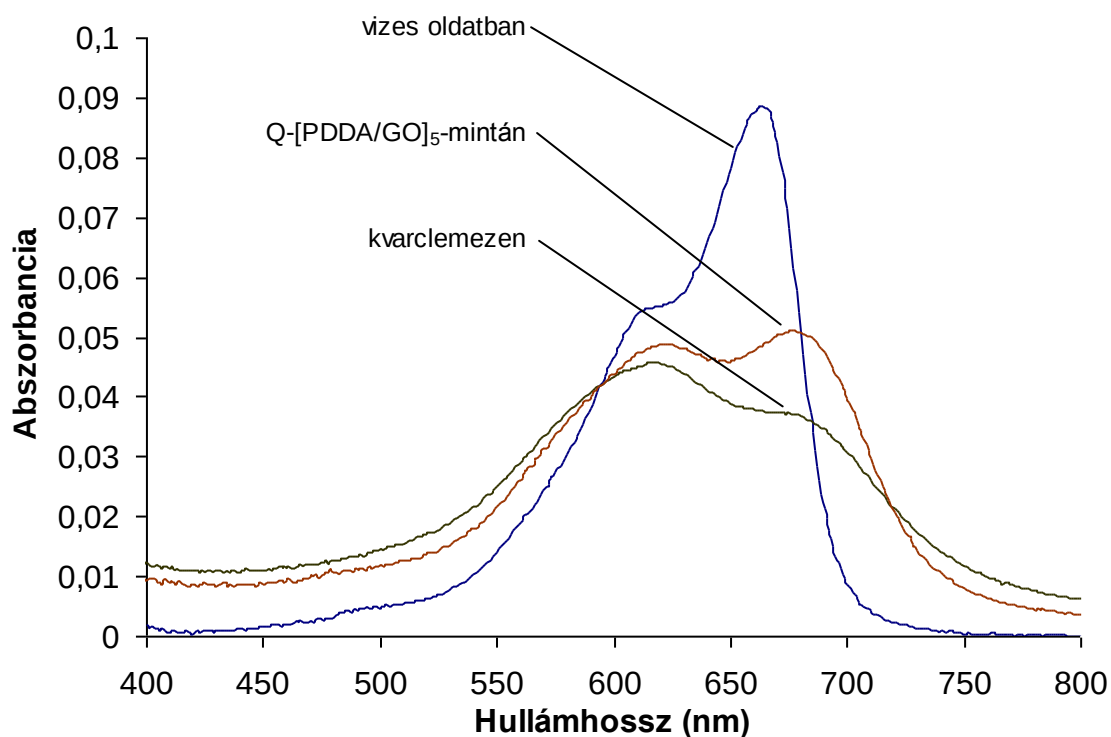
18. ábra. Q-[PDDA/GO] filmekre adszorbeált 200mg/l-es metilénkék oldat UV-látható spektrumai 1,2,3,4,5 és 10 kettősréteg számnál

Megfigyelhető volt, hogy az egy és két kettősréteggel rendelkező grafit-oxid/PDDA vékonyfilmekre csökkenő tendenciát mutatott a metilénkék festék elnyelése, azonban a harmadik kettősrétegszámtól a festékanyag elnyelési színeképei növekedtek a GO/PDDA filmek rétegszámával. Ezt a tendenciát mutatja be a 19. ábra, amelyen nyomon követhető hogyan változik a filmrétegen megkötődő metilénkék abszorbanciája a grafit-oxid multiréteg vastagságának függvényében. A függvény egy minimum görbét ír le.



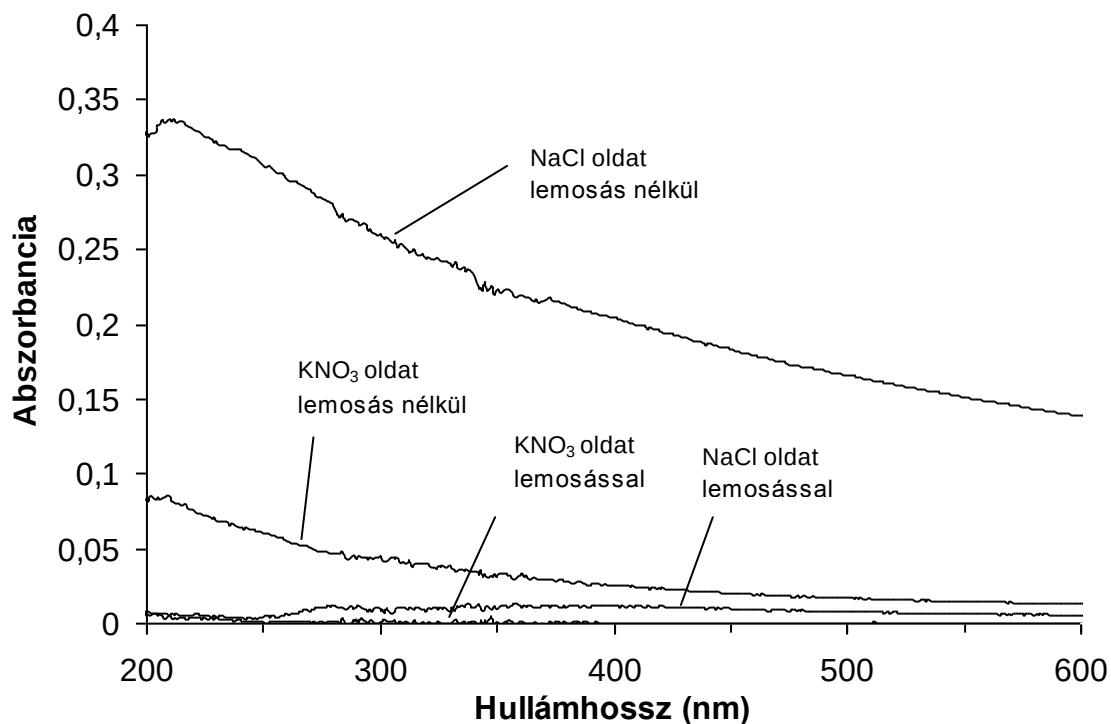
19. ábra. 200mg/ es metilénkék oldat megkötődésének mértéke a grafit-oxid/PDDA filmréteg vastagságának függvényében. A két különböző típusú jelölő két különböző napon, de azonos körülmények között előállított filmek elnyelését jellemzik.

A 19. ábra mérési pontjainak korrekt magyarázata az eddigi mérések alapján nem lehetséges. Azt vártuk, hogy amennyiben a filmszerkezetbe (a polielektrolit láncok és grafén-oxid lamellák közé) bejuthatnak a nagyobb méretű metilénkék-molekulák, akkor a rétegszámmal arányosan nagyobb látható elnyelést mérünk festékadzorció után, míg amennyiben csak felületi kötődés lehetséges, az adszorbeált festék anyagmennyisége független lesz a rétegszámtól. A tiszta üveglemezhez képesti kisebb megkötött metilénkék mennyiséget okozhatja a polimer-molekulák elektrosztatikus taszító hatása, mert az első depozíciós lépésben a teljesen borított PDDA-rétegen a GO borítottsága még nem teljes, és az „üresen maradt”, pontosabban csak a kationos polimerrel fedett felületrészek és a metilénkék molekulái között elektrosztatikus taszítás léphet fel. Növekvő rétegszámoknál viszont a GO már teljes borítottságot biztosíthat, ami növeli a megkötött festékmolekulák mennyiségét. Az a tény, viszont, hogy az egységnyi GO-abszorbanciára (tehát az egységnyi filmvastagságra) jutó adszorbeált metilénkék-mennyiség telítést mutat, arra utal, hogy nagy rétegszámoknál a nagy méretű kationos molekula csak a multiréteg külső „felületén”, ill. külső zónájában képes megkötődni.



20. ábra. Metilénkék abszorpciós spektruma vizes oldatban, Q-[PDDA/GO]₅ –mintán, és kvarclemezen

A megkötött metilénkék pontos mennyiségének meghatározását nehezíti, hogy a metilénkék abszorpciós spektruma változott a híg oldat spektrumához képest. Híg oldatban az elnyelési maximum 664 nm-en és 610 nm-nél található. (20. ábra) Ezek a sávok a pozitív töltésű monomer molekula 0-0 és 0-1 vibronikus átmeneteihez tartoznak. Látható, hogy a fenti sávok abszorbancia-arányai és csúcspozíciói mind a tiszta kvarcfelületen, mind az 5 kettősrétegű PDDA/GO filmen változtak a híg oldatokban észlelthez képest. Mivel ez a változás nem rendelhető a metilénkék molekula protonálódásához ($pK_a = 0,5$),^[20] a spektrumváltozás oka minden bizonnyal a metilénkék molekulák dimerizációjának tulajdonítható.



21. ábra. KNO₃ és NaCl sók megkötődése a GO/PDDA filmekben

4.2.4. Vizsgálatok 0,1 M KNO₃-oldattal

Egy Q-[PDDA/GO]₅ mintát megvizsgáltam 0,1 M KNO₃ oldatban is. Az immerziót továbbra is elektromos mintakiemelő műszerrel végeztem, kiemelés után nem mostam le a preparátumot. A filmet 30 percre helyeztem az oldatba, kevertetést nem alkalmaztam. A bemerítés lejártával, a minta lassú, egyenletes oldatból való kiemelkedése után egy halvány fehér réteget vettem észre a filmrétegen. A fotometriás mérés megmutatta, hogy nőtt a kezdeti GO/PDDA minta spektrumának abszorbanciája, alakja azonban nem változott. Mivel a preparátum spektrumán nem volt látható a KNO₃ fényelnyelésére jellemző UV- tartományban lévő abszorbancia csúcs, ezért arra lehet következtetni, hogy a GO/PDDA multirétegen nem kötődött meg nitrátion. (21. ábra.) Tehát az abszorbancia növekedés valószínűleg a fényszórás intenzitásának növekedéséhez köthető. Erre utal az is hogy a spektrum a hullámhossz növekedésével együtt nő, ami általánosságban a fényszórás jellemzője. Elképzelhető, hogy ezt az effektust a multirétegen végbemenő esetleges aggregáció, és egyéb szerkezeti átrendeződések okozhatták. Ennek a jelenségnek a magyarázata további vizsgálatokat igényel.

Ezt a kísérletet elvégeztem úgy is, hogy kézzel merítettem a nitrátoldatba egy következő Q-[PDDA/GO]₅ mintámat. Látni szeretnénk volna, hogy ha ilyen módon végzem az immerziót, és bemerítés után leöblítem ioncserélt vízzel a mintámat, akkor is megjelenik-e a halvány fehér réteg a filmen, illetve növekszik-e a spektrum fényszórás intenzitása, mint az első esetben. A 30 perces állást követően kézzel kihúztam a mintát az oldatból, majd alaposan leöblítettem ioncserélt vízzel. A fotometriás mérést követően látszott, hogy a spektrumban gyakorlatilag nem történt változás. (20. ábra.) 2 M NaCl-oldattal is elvégeztem ezt a kísérletet, az eredmények hasonlóak voltak, mint a KNO₃-oldat esetén.

5. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS KONKLÚZIÓ

Az LbL vékonyrétegek depozíció utáni stabilitása fontos kutatási terület egyrészt az elkészített termék felhasználhatósága, másrészt további átalakítása tekintetében. A grafit-oxid/polimer vékonyrétegekből pl. redukáló gőzök jelenlétében a grafén-oxid grafénné redukálható, így elektromosan vezető vékonyrétegek keletkeznek. Ha vizes közegben, magasabb hőmérsékleten a vékonyrétegek nem deszorbeálódnak a felületről, akkor vizes közegű redukációs módszereket (pl. NaBH_4 vagy hidrazinoldatos redukciót) is lehet alkalmazni.

Kísérleti munkám első lépésében egy korábban kidolgozott depozíciós protokoll szerint egy és több (2-15) kettősrétegből álló nanofilmet preparáltam GO és PDDA kötőanyag segítségével. Megállapítottam, hogy az optikai rétegvastagság mérése 8 mérés alapján 0,24 %-os relatív szórással lehetséges.

Az 5 kettősrétegű filmek kémiai stabilitását vizsgáltam négy különböző ionerősségű és kémhatású oldatban. A filmek stabilak maradtak a NaOH-oldatba történő immerzió kivételével, azaz látszólagos fényelnyelésük (fényszórás miatt) csak kissé változott a bemeztési idővel. Erősen lúgos közegben a GO lamellák hidroxidion-katalizált bomlást szenvednek. A vékonyréteg fényelnyelése az UV-tartományban egy kezdeti csökkenés után nő, a látható tartományban monoton nő.

A hibrid vékonyrétegek ionpermeabilitását vizsgáltam metilénkék és KNO_3 tesztanyagokkal. Sem a nagyobb méretű kationos molekula, sem a nitrátion nem mutatott jelentős mértékű, a rétegszámtól függő megkötődést. A festékmolekula ugyanakkor aggregálódott a multiréteges ultravékony réteg felületén, míg a sóoldatokba történő bemeztés (amennyiben nem követte a lemosási lépés) igen jelentősen növelte a szórást, ami a film nanoszerkezetének átalakulására utalt.

Többek között ez utóbbi mibenlétének megállapítására jóval több, ill. többféle módszerrel lenne szükséges a fenti rendszereket vizsgálni. A mérési eredményeim további kérdések tisztázását is felveti, pl. hogy az elektrolitoldatokban tapasztalt stabilitás vajon időfüggő-e, vagy pl. hogyan függ a GO felületi borítottságától, esetleg a legkülső réteg anyagi minőségétől az ionok áteresztése. Végül további szisztematikus vizsgálatokat lenne célszerű elvégezni annak kiderítésére, hogy miért és hogyan okozzák az elektrolitok a film szórásintenzitásának növekedését a lassú, mosás nélküli kihúzás után.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Andre Geim and Konstantin Novoselov, *Nature Physics*, 6, 836 (2010)
- [2] G. Decher, *Multilayer Thin Films*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003, p. 1-30.
- [3] Yan Zhao, Mei Li, Qinghua Lu, and Zhengyu Shi, *Langmuir*, 24, 12651-12657 (2008)
- [4] Patzkó Ágnes: *A kolloidika alapjai*, Szeged: Jate Press, 2010, p. 27.
- [5] H.-P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure & Appl. Chem*, 66, 1893-1901 (1994)
- [6] B. Brodie, *Ann. Chim. Phys*, 45, 351 (1855)
- [7] M. J. Hudson, F. R. Hunter-Fujita, J. W. Peckett, P. M. Smith, *J. Mater: Chem*, 7, 301-305 (1997)
- [8] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339 (1958)
- [9] Szabó Tamás „Grafit-oxid kémiai és nanoszerkezete” című doktori értekezése, Szeged, SZTE Kolloidkémia Tanszék, 2006
- [10] A. Lerf, H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4477-4482 (1998)
- [11] Bart van Duffel, Thierry Verbiest, Sven Van Elshocht, André Persoons, Frans C. De Schryver, and Robert A. Schoonheydt, *Langmuir*, 17, 1243-1249 (2001)
- [12] K.S. Novoselov and A.K. Geim, *Reviews of modern Physics*, 81, (2009)
- [13] G. Elda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3. Issues 5. p. 270-274 (2008)

[14]

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ac/Polydiallyldimethylammoniumchlorid.svg/119px-Polydiallyldimethylammoniumchlorid.svg.png>

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg

[16] Barna Zsuzsanna, Elektronvezető transzparens grafén vékonyrétegek előállítás-a című diplomamunkája, Szeged, SZTE Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék (2010)

[17] Joseph B. Schlenoff, Thin Films, Weinheim: Wiley-VCH, 2003, p. 108-109.

[18] Eugenia Kharlampieva and Svetlana A. Sukhishvili, *Langmuir*, 19, 1235-1243 (2003)

[19] Xiaobin Fan, Wenchao Peng, Yang Li, Xianyu Li, Shulan Wang, Guoliang Zhang, Fengbao Zhang, *Adv.Mater*, 20, 4490-4493. (2008)

[20] J. Cenens and R. A. Schoonheydt, *Clay and Clay Minerals*, 36, 214-224. (1988)

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Dékány Imre és Dr. Erdőhelyi András professzor uraknak, hogy a diákköri dolgozatomat a Fizika Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken készíthettem el. Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Szabó Tamásnak, aki mindvégig a legjobb tudása szerint segítette a munkámat. Továbbá köszönettel tartozom Dr. Berkesi Ottó tanár úrnak az IR spektroszkópiás méréseknél nyújtott segítségéért, szakmai tudásáért. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a Tanszék valamennyi dolgozójának, akik segítették a munkámat.