

**POLI(5-AMINOINDOL)
ELŐÁLLÍTÁSA
ELEKTROPOLIMERIZÁCIÓVAL ÉS
VIZSGÁLATA ELEKTROKÉMIAI
KVARCKRISTÁLY NANOMÉRLEGSEL**

— Tudományos Diákköri Dolgozat —

*Készítette: Broda Balázs
(Kémia alapszak 3. félév)*

Természettudományi Kar, Kémiai Intézet
Fizikai Kémiai Tanszék – Elektrokémiai és
Elektroanalitikai Laboratórium
Témavezető: *Dr. Inzelt György* egyetemi tanár



Budapest, 2013

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	1
BEVEZETÉS	3
1. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS	4
1.1. Az indol és indolszármazékok elektropolimerizációja	4
1.2. Az elektrokémiai mérési technikák alapelve és a felhasznált összefüggések	5
1.2.1. Ciklikus voltammetria	5
1.2.2. Kronoamperometria	7
1.2.3. Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg	8
1.2.4. Kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp	10
2. KÍSÉRLETI RÉSZ	11
2.1. A vizsgált anyagok	11
2.2. A mérési módszerek	11
3. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK	15
3.1. 5-aminoindol polimerizációja PIGE elektródon	15
3.2. Elektropolimerizáció poli(6-aminoindol) rétegre	16
3.3. 5-aminoindol polimerizációja Pt-elektrodon	18

3.4. A poli(5-aminoindol) film vizsgálata különböző elektrolitoldatokban	27
3.4.1. 0,5 M-os kénsavoldat	27
3.4.2. A pH-függés vizsgálata	28
3.5. A leválasztott film túloxidálása	32
3.6. A poli(5-aminoindol) film viselkedése $K_3[Fe(CN)_6]$ -oldatban	33
3.7. A redoxi folyamatok és a túloxidáció reakciómechanizmusa	36
4. ÖSSZEFOGLALÁS	38
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	40
FELHASZNÁLT IRODALOM	41

BEVEZETÉS

A vezető polimerek előállítására, tulajdonságaik megismerésére és az alkalmazási lehetőségek keresésére irányuló törekvések a több mint három évtized intenzív kutatásai után sem lanyhultak^{1, 2}. Bár az alapvető folyamatok mibenléte ma már nagyjából tisztázottnak tekinthető, még mindig maradtak nyitott kérdések. Az újabb és újabb polimerek előállítása pedig mindig igényli a polimerizáció és a redoxi reakciók mechanizmusának vizsgálatát.

Inzelt György professzor kutatócsoportja, amelyhez én is csatlakoztam 2012 őszén, az elmúlt években az indol és indolszármazékok részletes tanulmányozását tűzte ki célul. Ennek egyik oka a korábbi publikációkban található ellentmondások feloldása volt, a másik pedig az, hogy új - a többi polimerétől eltérő tulajdonságú és hasznosítható - indolalapú polimereket hozzanak létre.

Az indol, illetve az indolszármazékok adszorpciós és elektrokémiai tulajdonságai, illetve elektropolimerizációja között jelentős különbség van; a szubsztituens minősége és helyzete alapvető jelentőségű. Az aminoszármazékoknál az aminocsoport protonálódása határozza meg a töltéstranszport folyamatok jellegét^{3,4}. Az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg^{5,6} alkalmazásával számos jelenség mélyebb megértése vált lehetségessé, ezért én is ezt a technikát alkalmaztam kutatásaim során. Az én feladatom ebben a kutatásban az 5-aminoindol elektropolimerizációjának vizsgálata, és a keletkező polimer tulajdonságainak feltérképezése volt.

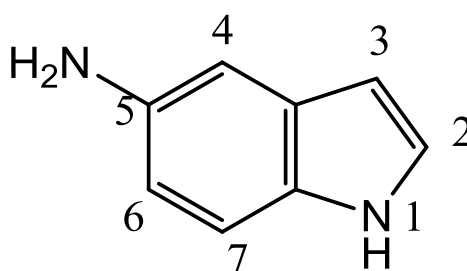
1. FEJEZET

ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS

1.1. *Az indol és indolszármazékok elektropolimerizációja*

Az indol és az indolszármazékok elektropolimerizációjával számos közlemény foglalkozik^{3-5, 8-16}. Különböző nézetek vannak, a monomerek összekapcsolódását illetően, de a munkák többsége megegyezik abban, hogy a polimerizáció a 2,2, illetve 2,3 helyeken történik, bár a 2,6 és a 2,7 kapcsolódást sem tartják kizártnak⁸. A publikációkban fellelhető ellentmondások jelentős része – a szubsztituensek hatásán túl – arra vezethető vissza, hogy a kutatók különböző potenciálhatárok között állították elő a polimereket, és a nagy pozitív potenciálok alkalmazása a polimer túloxidációjához vezetett. Tehát tulajdonképpen más és más felületi filmet állítottak elő. (A túloxidációt vizsgáltam, a dolgozatban részletesen elemzem is az 5-aminoindol elektropolimerizációja esetében.)

Az 5-aminoindol monomer képletét az 1. ábrán mutatom be:



1. ábra. Az 5-aminoindol képlete

1.2. Az elektrokémiai mérési technikák alapelve és a felhasznált összefüggések

1.2.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria egy olyan elektrokémia módszer, melynek lényege, hogy egy adott értékről indulva lineárisan változtatjuk az elektródpotenciált egy végpotenciálra, majd vissza a kiindulási értékig; a folyamat során pedig mérjük az áram nagyságát. A módszer megfelelő elektroaktív anyagok gyors jellemzésére, redoxi- és kinetikai tulajdonságaik vizsgálatára⁶.

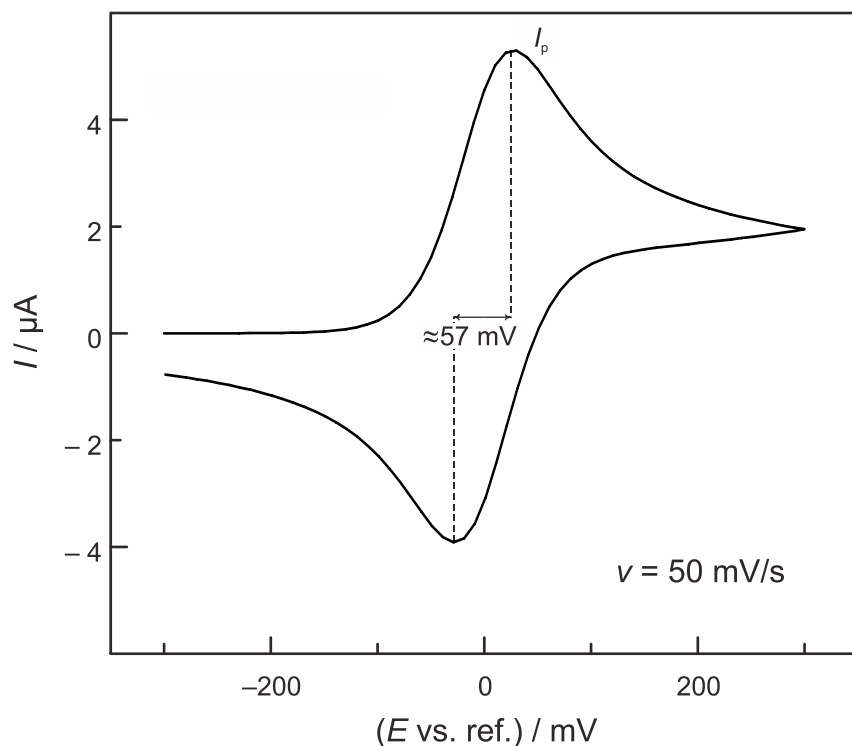
Amennyiben az elektrolitoldat elektrokémiai aktív anyagokat tartalmaz, a potenciálváltozás hatására elektrokémiai reakció indulhat meg. A 2. ábrán erre látunk példát: egy olyan oldatban, amely kezdetben egy redoxi pár csak redukált formáját tartalmazza, az elektródpotenciált egyenletes, 50 mV/s sebességgel, negatívtól pozitív értékek felé haladva változtatjuk.

A kezdetben mérhető zérus áramerősség, amint az elektródpotenciál kellően pozitív lesz, a redukált forma oxidációjának köszönhetően növekedni kezd. Az áram azonban – mivel a még redukálható anyag mennyisége az elektród felületének közelében folyamatosan csökken, és a gyors elektródreakció által elfogyasztott anyagmennyiséget csak a lassú diffúzió pótolja – egy maximum értéket (I_p) ér el, majd csökkenni kezd. Ha a polarizáció irányát egy bizonyos potenciálérték (az ábrán 300 mV) elérése után megfordítjuk, a fent említett folyamat egyelőre tovább folytatódik, majd amikor az elektródpotenciál értéke kellően negatív lesz, visszajára fordul. Ezt követően egy katódos csúcsot is mérünk.

Az anódos és a katódos csúcspotenciálok különbsége reverzibilis folyamatnál (Nernst-i határfeltétel esetén) körülbelül 57 mV. Az első, anódos csúcs magasságát (a fenti példa esetén) a Randles-Ševčík egyenlet írja le:

$$I_p = 2,78 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_i^{1/2} \cdot c_i^* \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

ahol n a reakcióban részt vevő elektronok száma; A az elektród felülete cm^2 -ben; D_i és c_i az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske diffúziós együtthatója $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -ben, illetve koncentrációja $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ -ben; v pedig a polarizációsebesség $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ mértékegységben.

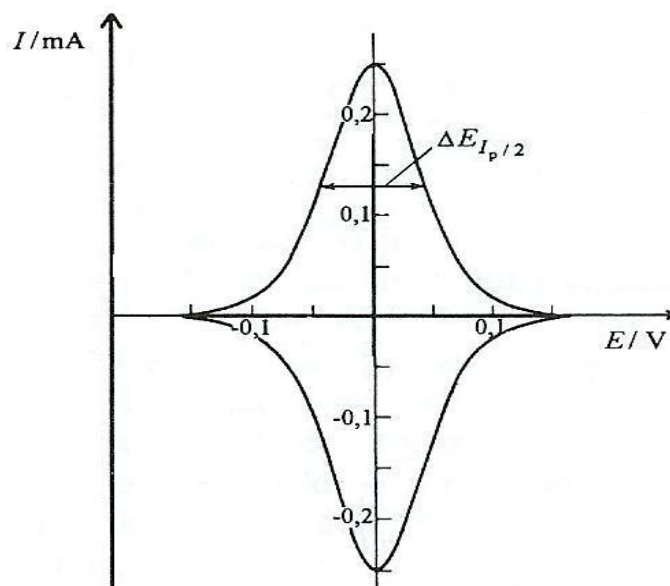


2. ábra: A ciklikus voltammogram a jellemző mennyiségek feltüntetésével

Más módon írható le a rendszer, ha a redoxipár mindkét alakja a felületen megkötve található, ekkor felületi voltammogramot kapunk (3. ábra), melynél a csúcsáram leírására az alábbi egyenlet szolgál:

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2}{4RT} \cdot A \cdot \Gamma \cdot \nu, \quad (2)$$

ahol n a reakcióban részt vevő elektronok száma; F a Faraday állandó; R a gázállandó, T az abszolút hőmérséklet K-ben; A az elektród felülete cm^2 -ben; Γ a felületi borítottság (mol cm^{-2}); ν pedig a polarizációsebesség $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ mértékegységben.



3. ábra: A felületi ciklikus voltammogram

1.2.2. Kronoamperometria

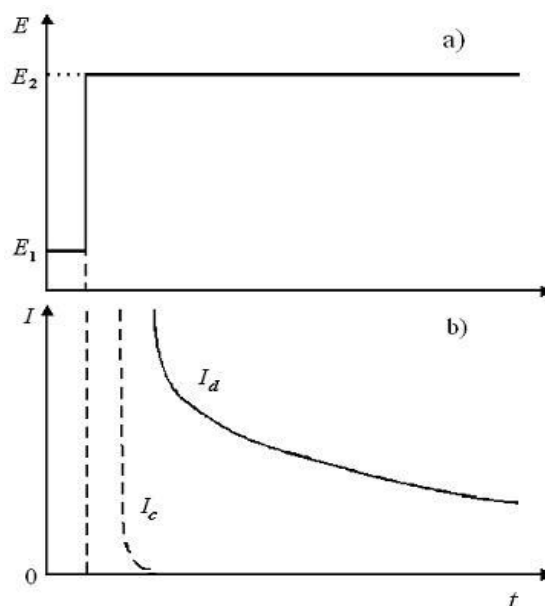
A mérés lényege, hogy nagy amplitúdójú potenciálimpulzust használva mérjük az áramválaszt ⁶ (4. ábra).

Az áramválaszt az úgynevezett Cottrell-egyenlet írja le, ha a diffúziós határáram (I_L) tartományában mérünk:

$$I_L(t) = n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^* \cdot (\pi \cdot t)^{-1/2}, \quad (3)$$

ahol n a reakcióban részt vevő elektronok száma; A az elektród felülete cm^2 -ben; D és c az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske diffúziós együtthatója $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -ban, illetve koncentrációja $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ mértékegységben.

A módszer többek között alkalmas a diffúziós együttható pontos meghatározására.



4. ábra. Kronoamperometriás függvény: (a) a potenciál változtatása az idő függvényében, (b) a diffúziós áram (I_d) és a kapacitív áram (I_c) időbeli változása

1.2.3. Az elektrokémia kvarckristály nanomérleg (EQCN) és az alkalmazott összefüggések

A készülék működése a piezoelektromosság elvén alapszik. Működésének lényege az, hogy a kvarckristály potenciálkülönbség hatására elektromos térben deformálódik. A kristály mindkét oldalára vékony fémréteget választanak le. Az AT vágású kvarclap előnye, hogy nagy tömegérzékenység mellett szoba-hőmérséklet környékén nagyon kicsi hőmérsékletérzékenység jellemzi⁷.

Váltakozó potenciál hatására a kristály rezgésbe jön és ezt mérve megállapítható a kristály alaphfrekvenciája (feltéve, hogy a kvarcban és a fémrétegben megegyezik a transzverzális hullámok sebessége). Az alaphfrekvencia a következő módon függ, a transzverzális hullámok sebességétől és a lap vastagságától:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2L_k}, \quad (4)$$

ahol f_0 alaphfrekvencia; v_{tr} transzverzális hullám sebessége; L_k kvarclapka vastagsága.

Feltételezve, hogy a fémfelületen lévő anyagban is azonos a hullám terjedési sebessége, a rétegvastagság változásával változni fog a kvarclapka frekvenciája. Ezen az elven alapszik szerkezetünk tömegérzékenysége. Mérési módszerünk alapegyenlete a Sauerbrey-féle egyenlet:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_K \rho_K}} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A}, \quad (5)$$

ahol Δf a frekvenciaváltozás; μ_K nyírási rugalmassági modulusz; ρ_K a kristály sűrűsége; Δm a tömegváltozás; A a felület.

Ha a kristályt oldatba merítjük, megváltozik a frekvenciája, melyet az alábbi összefüggés ír le:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho_F \eta_F}{\pi \rho_K \mu_K} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

ahol ρ_F az oldat sűrűsége; η_F az oldat viszkozitása; μ_K nyírási rugalmassági modulusz; ρ_K a kristály sűrűsége.

A módszer nagy előnye, hogy egyenáramú mérésekkel kombináltan alkalmazható, tehát elektrolízis közben is lehet mérni a frekvencia változását.

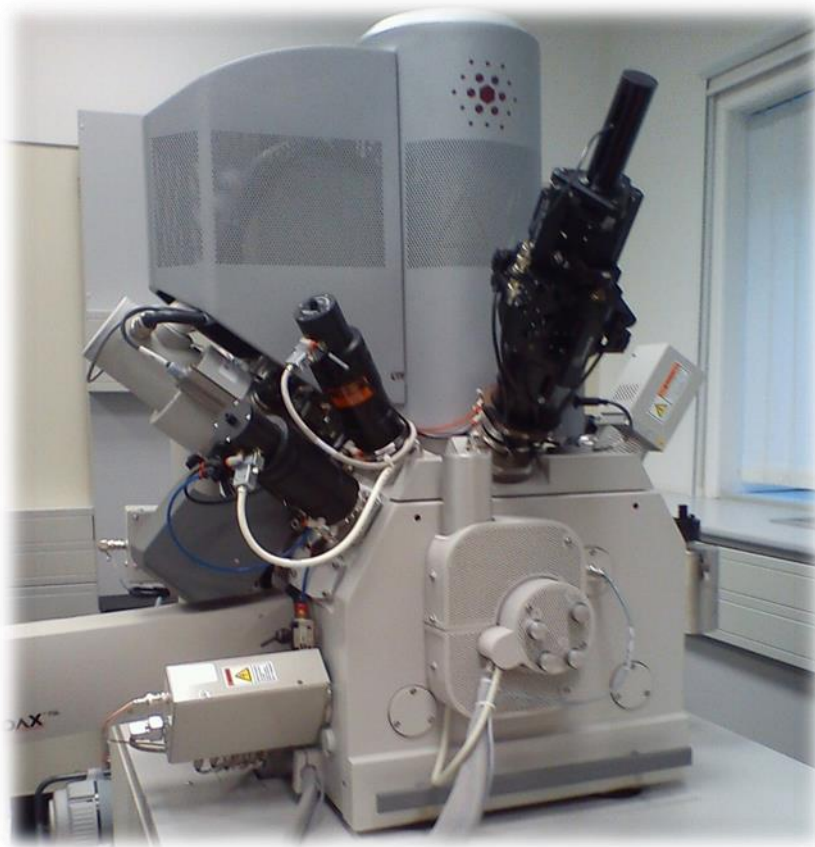
Ciklikus voltammetria közben az alkalmazott cella munkaelektrodján tudjuk mérni a redoxi reakció közben a leváláshoz vagy oldódáshoz, illetve az ioncsere folyamatokhoz tartozó felületi tömegváltozást és töltést, ezáltal következtethetünk az ott végbemenő reakciókra, kiszámolva a megfelelő moláris tömegeket.

$$M = \frac{\Delta f}{Q} \cdot \frac{nFA}{C_f}, \quad (7)$$

ahol M a moláris tömeg, Δf a frekvenciaváltozás, Q a töltés, n a töltésszám, F a Faraday-állandó, A az elektród felülete és C_f a kristály úgynevezett integrális érzékenysége, melynek értéke 5 MHz sajátfrekvenciájú kristály esetén $5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.2.4. Kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp (SEM/FIB)

A kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp olyan eszköz, amely a vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét irányított, vékony elektronnyalábbal végigpásztázva, az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó jeleket erre alkalmas detektorokkal érzékelve és ezeket megfelelően feldolgozva, a tárgy felszínéről nagy felbontású és nagyítású képet alkot¹⁷. A vizsgált anyag morfológiai sajátosságain túlmenően, a készülék felszereltségétől függően számos más tulajdonság is vizsgálható, például a kémiai összetétel. A műszer képe az 5. ábrán látható:



5. ábra. Kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp

2. FEJEZET

KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. *A vizsgált anyagok*

A kísérletek során az alábbi vegyszereket használtam

- 5-aminoindol (Sigma-Aldrich, tisztaság: 97%)
- 6-aminoindol (Sigma-Aldrich, tisztaság: 97%)
- H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, tisztaság: 95-98%)
- Na_2SO_4 (Molar Chemicals kft., tisztaság: 99,6%)
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Reanal Budapest Hungary)
- 2× desztillált víz (Millipore)
- argon gáz (5.0 tisztaságú) (Linde)

2.2. *A mérési módszerek*

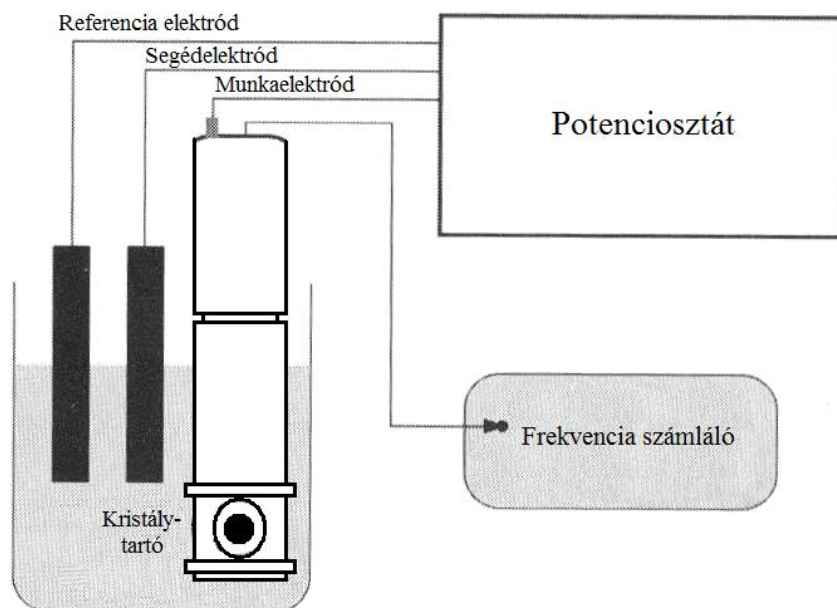
A kísérletek során az alábbi műszereket használtam:

- EQCN-nel történő mérések
 - potenciosztát: Elektroflex EF453
 - frekvenciaszámláló: Philips PM 6685
 - SRS 100 QCN készülék (Stanford Research Systems, USA)
 - 5 MHz-es AT vágású kvarckristály-lap
 - arany- vagy platinaborítású (titán alapréteggel)
 - 1 inch átmérőjű, piezoelektromosan aktív felülete $0,4 \text{ cm}^2$
 - a fémbevonat geometriai felülete $1,37 \text{ cm}^2$

- az 1 Hz frekvenciaváltozás $17,7 \text{ ng/cm}^2$ -nek felel meg
 - műanyagból készült (Kynar) vegyszerálló kristálytartó
 - számítógéppel vezérelt mérés és adatgyűjtés
- a cella felépítése:
 - standard háromelektrods cella:
 - munkaelektrod: platina QCM
 - referenciaelektrod: kalomel ($\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ – telített NaCl -oldat)
 - segédelektrod: platina



6. ábra. A cella összeállítása



7. ábra. A cella és a mérőegységek elrendezése



8. ábra. Az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg mérési összeállítása



9. ábra. A kvarckristály nanomérleg elektródtartója a két hozzávezetéssel és a tömítőgyűrűvel, a kristály és a leszorító elemek

- PIGE elektróddal történő mérések:
 - standard háromelektrodos cella:
 - munkaelektrod: paraffinnal impregnált grafit (PIGE),
 $A = 0.196 \text{ cm}^2$
 - referenciaelektrod: kalomel ($\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ – telített NaCl-oldat)
 - segédelektrod: platina
- SEM-mel történő mérések:
 - FEG elektronágyú (gyorsító feszültség: 100 V - 30 kV)
 - detektorok:
 - szekunder elektron detektor (SED)
 - visszaszórt elektron detektor (BSED)
 - szilícium drift röntgen detektor (EDX)
 - fókuszált ionsugaras egység (FIB)
 - zártrendszerű vízhűtő berendezés
 - légkompresszor

3. FEJEZET

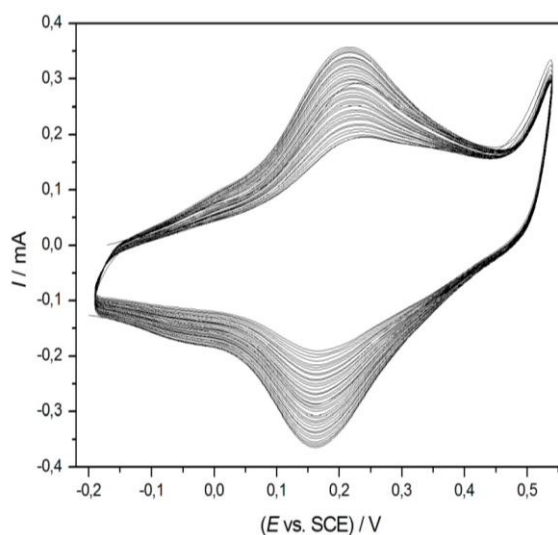
AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

3.1. 5-aminoindol polimerizációja PIGE elektródon

Paraffinnal impregnált grafit elektródra (PIGE) választottam le poli(5-aminoindol) réteget az 5-aminoindol monomer elektropolimerizációjával, a ciklikus voltammetria módszerét alkalmazva (10. ábra).

Az 5-aminoindol oxidációja és az ezt követő polimerizáció a 0,45 V-nál nagyobb potenciáloknál megy végbe, amit az anódos áram növekedése jelez. Ez egy irreverzibilis folyamat. A 0,16-0,17 V-nál jelentkező katódos áramcsúcs a képződött polimerhez rendelhető. A megfelelő anódos áramcsúcs (kb. 0,2 V-nál) a redukált polimer oxidációjához köthető.

A polimer redoxi folyamataihoz tartozó áramcsúcsok, illetve a görbe alatti terület (ami megfeleltethető a redoxi folyamatokhoz tartozó töltésnek) növekedése azt jelzi, hogy egyre több polimer képződik a felületen.

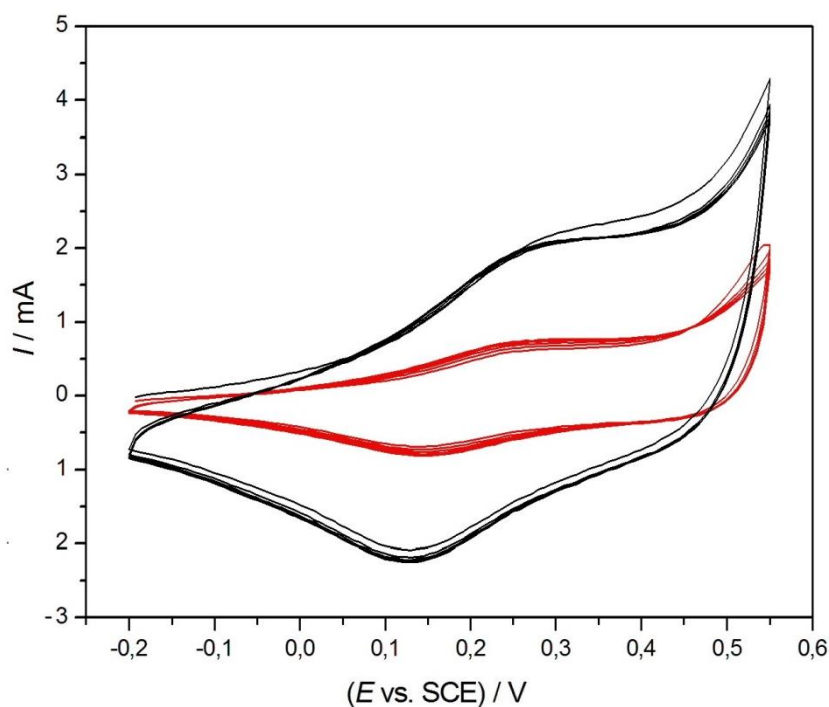


10. ábra. 5-aminoindol polimerizációjának ciklikus voltammogramja Pt-elektrodon (20 ciklus). Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat.

Polarizációsebesség: 50 mV/s

3.2. Elektropolimerizáció poli(6-aminoindol) rétegre

A mérés során grafitelektródra korábban 6-aminoindol réteget választottam le, ezután 5-aminoindol kénsavas oldatában folytattam az elektropolimerizációt. A 11. ábrán ábrázoltam a polimerizáció ciklikus voltammogramját két különböző polarizáció-sebességnél.



11. ábra. 5-aminoindol polimerizációjának ciklikus voltammogramja

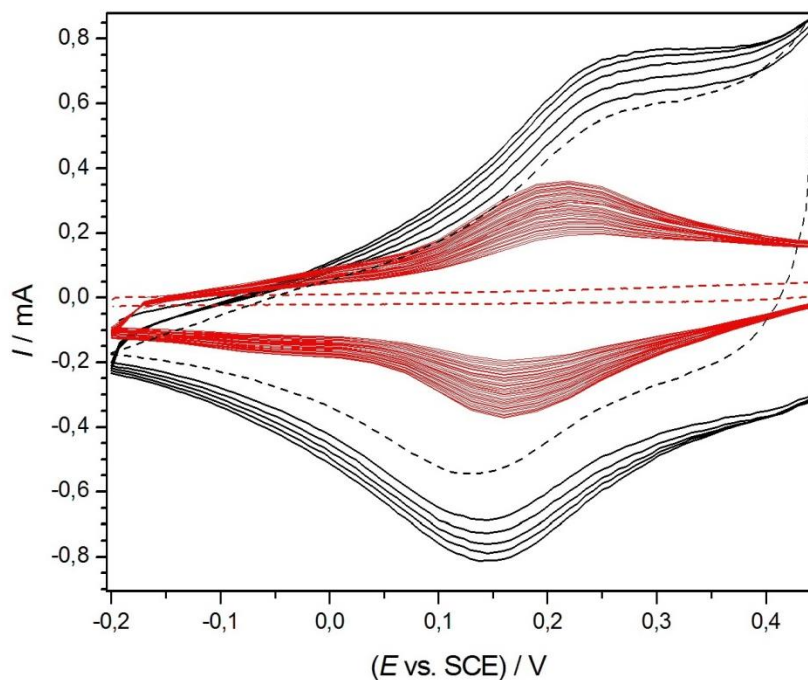
PIGE-elektródra leválasztott poli(6-aminoindol) filmen (5 ciklus).

Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat.

Polarizációsebesség: 100 mV/s, 25 mV/s

Az 5-aminoindol kétféle hordozóra (PIGE-re és PIGE|poli-6-aminoindolra) történő leválasztása között jelentős különbségek fedezhetők fel, ahogy az a 12. ábrán is látható. Az ábrán egyszerre tüntettem fel az "alap-elektrodok" 0,5 M-os kénsavban felvett ciklikus voltammogramjait, illetve a leválasztás során az 5 mM-os koncentrációban 5-aminoindolt is tartalmazó oldatban felvett ciklikus voltammogramokat.

Az elektropolimerizáció kisebb potenciálon (kisebb túlfeszültségnél) indult meg a poli(6-aminoindol) rétegen, mint a PIGE esetében.

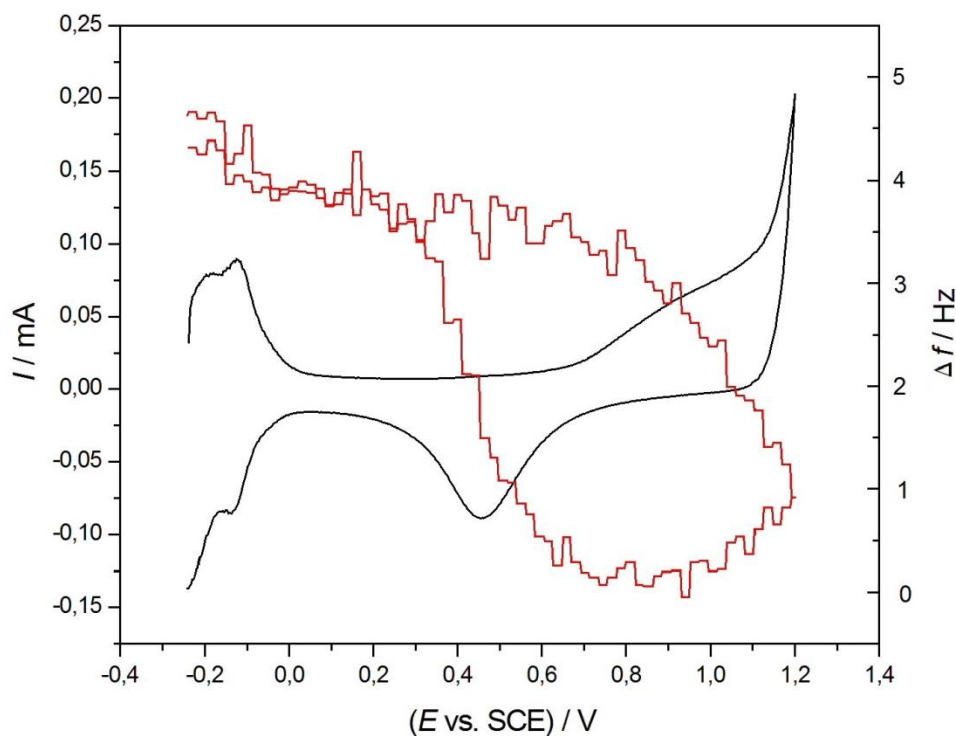


12. ábra. Tiszta PIGE (szaggatott vonal), PIGE-re leválasztott poli(6-aminoindol) (szaggatott vonal) film és 5-aminoindol polimerizációjának (PIGE-n, poli(6-aminoindol) filmen) ciklikus voltammogramjai, (20 ciklus, 5 ciklus). Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s

Látható, hogy a polimerizációt elősegíti, ha az elektród felületén, valamilyen hozzá hasonló anyag van megkötve. Feltehetően a két különböző helyen szubsztituált indolszármazék kopolimerje keletkezett a reakcióban, tehát ez az eljárás alkalmas lehet különböző kopolimerek előállítására.

3.3. 5-aminoindol elektropolimerizációja Pt-elektródon

Először a tiszta Pt-elektród ciklikus voltammogramját készítettem el (13. ábra), hogy ellenőrizzem annak tisztaságát. Az oldat 0,5 M-os kénsavoldat volt.



13. ábra. Tiszta Pt-elektródon felvett ciklikus voltammogram és EQCN frekvenciagörbe. Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s.

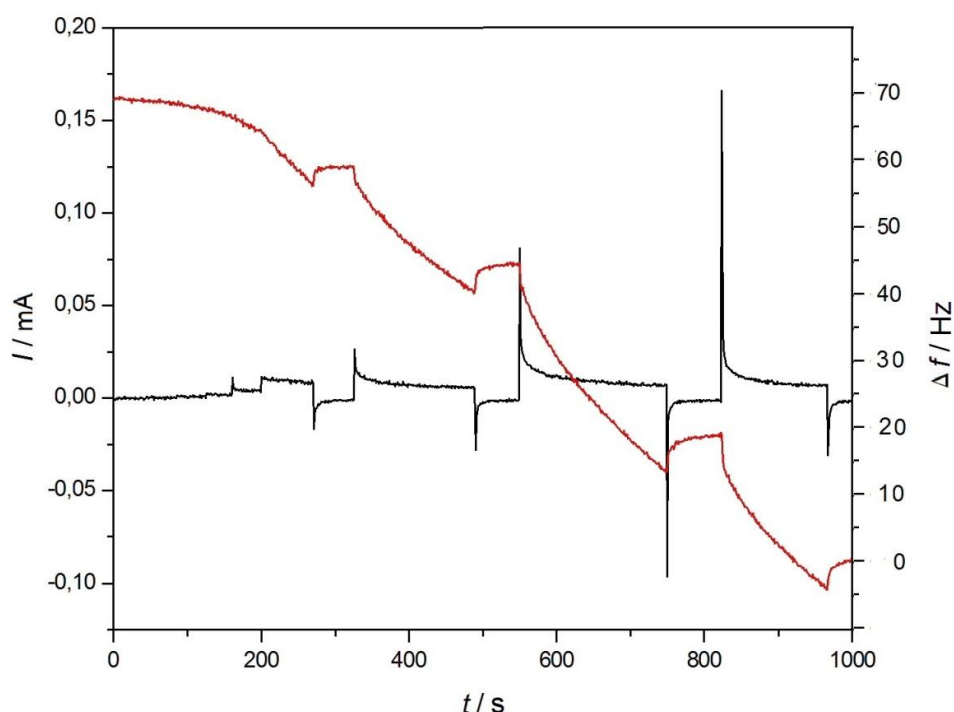
A ciklikus voltammogram alapján belátható, hogy a platina elektródfém felülete tiszta, megfelel a további munkára. (Mind a hidrogén, mind az oxigén előleválásához tartozó áramcsúcsok a tiszta platinára jellemzőek, az EQCN válasz is megfelelő: a felületi oxidréteg képződése és redukciója jellegében és mértékében ideális választ mutat.)

A frekvenciacsökkenéshez tartozó moláris tömeget a 7. egyenletből kiszámolva ($2 e^-$ töltéstranszportot feltételezve) a moláris tömeg 16,47 g/mol-nak

adódott, ami a számolás bizonytalanságát tekintve jó közelítéssel az oxigén moláris tömege, ami szintén a Pt-elektrod tisztaságát bizonyítja.

A polimer leválasztását ebben az esetben nem ciklikus voltammetriával, hanem kronoamperometriával kezdtem meg 5-aminoindol kénsavas oldatából. E módszer előnye, hogy a leválás sebességének potenciálfüggésére lehet adatokat kapni. Ezt ebben a dolgozatban nem részletezem, mert jelenleg is folytatom ezeket a vizsgálatokat.

A mérésről készült áramerősség – frekvencia – idő grafikont a 14. ábra tartalmazza.



14. ábra. 5-aminoindol polimerizációjának kronoamperometriás EQCN

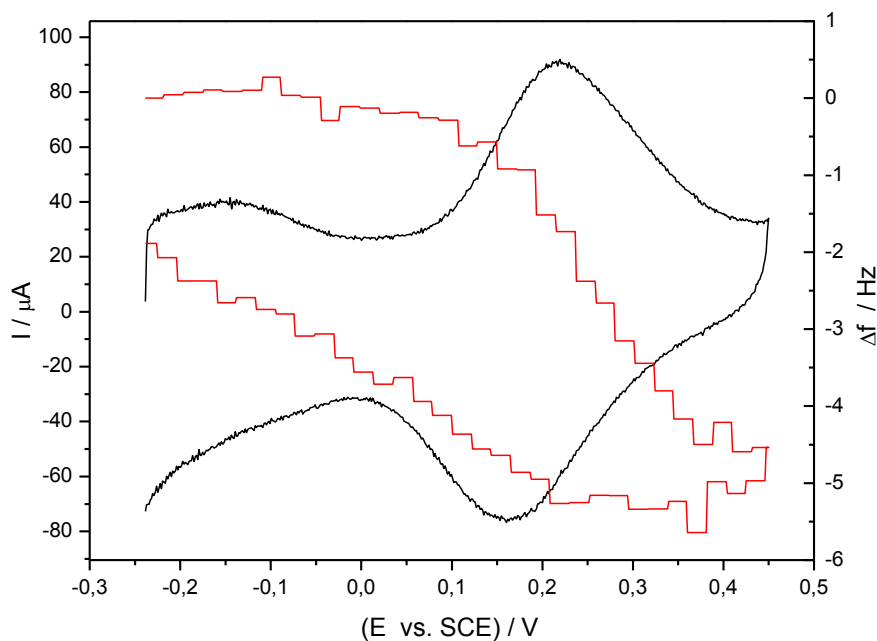
válaszfüggvényei (áram, **frekvencia**) különböző potenciálugrások után:

Váltás:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
E / V	0,48	0,50	0,00	0,50	0,00	0,52	0,00	0,52	0,00
t / s	160	200	270	325	490	550	750	825	968

Pt-elektrod. Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat.

Látható, hogy a kronoamperometria során a frekvencia értéke a pozitív potenciálokon folyamatosan csökken, ez azt jelenti, hogy a monomer vagy abszorbeálódik a felületen, vagy megindul a polimerizáció. A később készített ciklikus voltammetriás mérések alapján (15. ábra és 16. ábra), arra a következtetésre jutottam, hogy a polimerizáció megindulása játszott a jelentős szerepet.

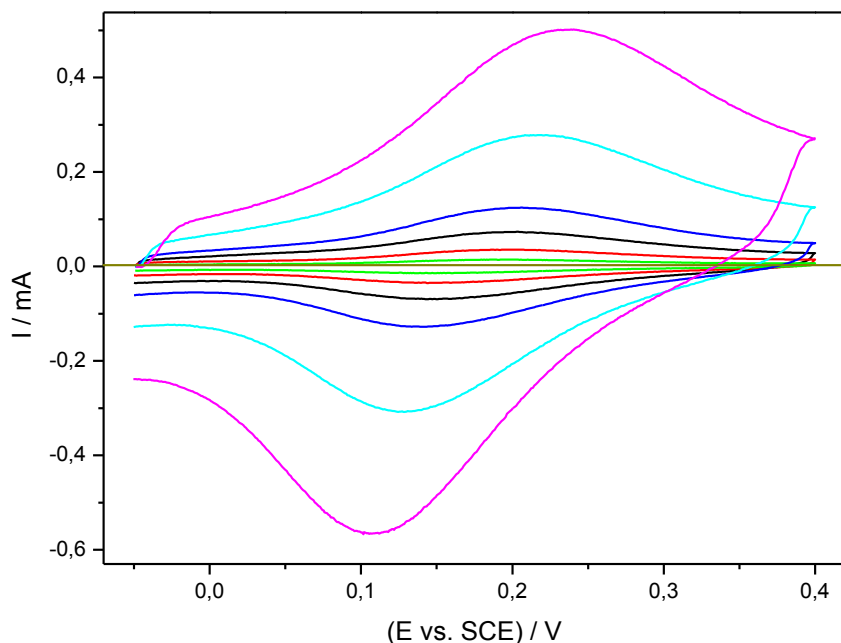
A 15. ábrán a kronoamperometriásan előállított elektrokémiai aktív polimer film ciklikus voltammogramja és az egyidejűleg detektált EQCN frekvenciagörbe látható, amelyet még ugyanabban az oldatban vizsgáltunk, amelyet a polimerizáció során használtunk. A 16. ábrán pedig a ciklikus voltammogramoknak a polarizációsebességtől való függését mutatom be.



15. ábra. A kronoamperometriával (potenciosztatikusan) előállított Pt | poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja és EQCN frekvenciagörbéje.

Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat.

Polarizációsebesség: 50 mV/s



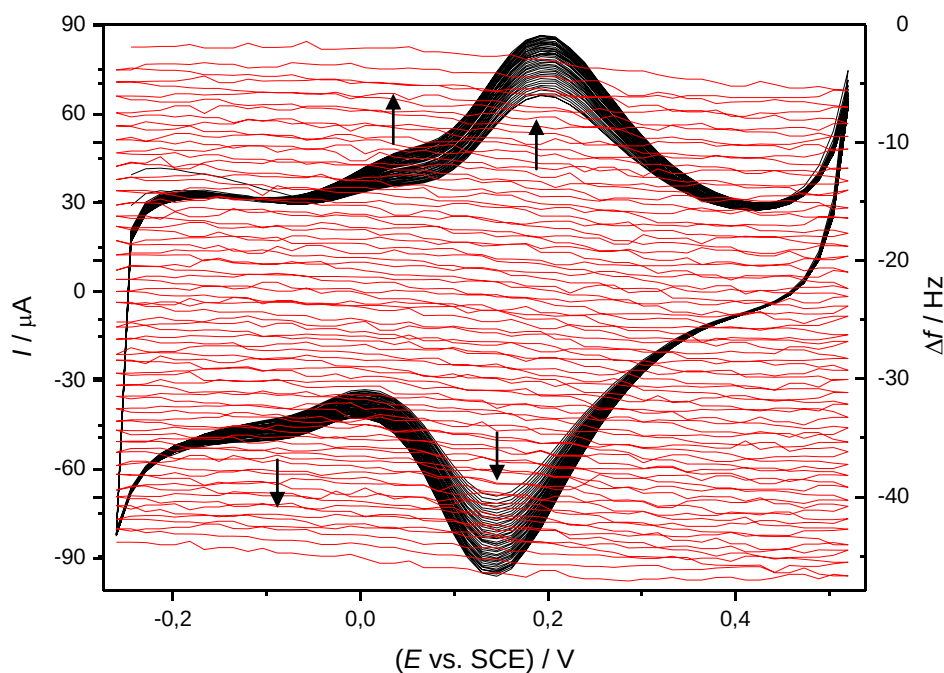
16. ábra. A 15. ábrán bemutatott Pt | poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramjai a polarizációsebesség függvényében.
Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat, 5 mM 5-aminoindol
Polarizációsebesség / mVs^{-1} : 500, 250, 100, 50, 25, 10.

Az anódos áramcsúcsok polarizációsebességét megvizsgálva azt kapjuk (16. ábra), hogy a reakcióban részt vevő anyagok a felületen megkötve találhatók, azaz felületi voltammogramot kapunk (az anódos áramcsúcsok értéke lineárisan függ a polarizációsebességtől; mivel az oldat monomert is tartalmazott, ezért megjegyzendő, hogy a polimerizáció ilyen potenciálhatárok között elhanyagolható mértékben játszódik le, ahogy az a 15. ábrán látható).

A potenciosztatikus leválasztás során, a 7. egyenlet alapján kiszámolva a felületi tömegnövekedést okozó anyagok moláris tömegét, azok 66,9 g/mol-nak (350 s – 450 s), 71,7 g/mol-nak (600 s – 750 s) és 70,4 g/mol-nak (850 s – 950 s) adódnak. (Körülbelül 2,2 mol e^- -t feltételezve, amiből a polimerizációra fordítódik 2 mol e^- , míg a film oxidációjára körülbelül 0,2 mol e^- -t számíthatunk¹⁸.)

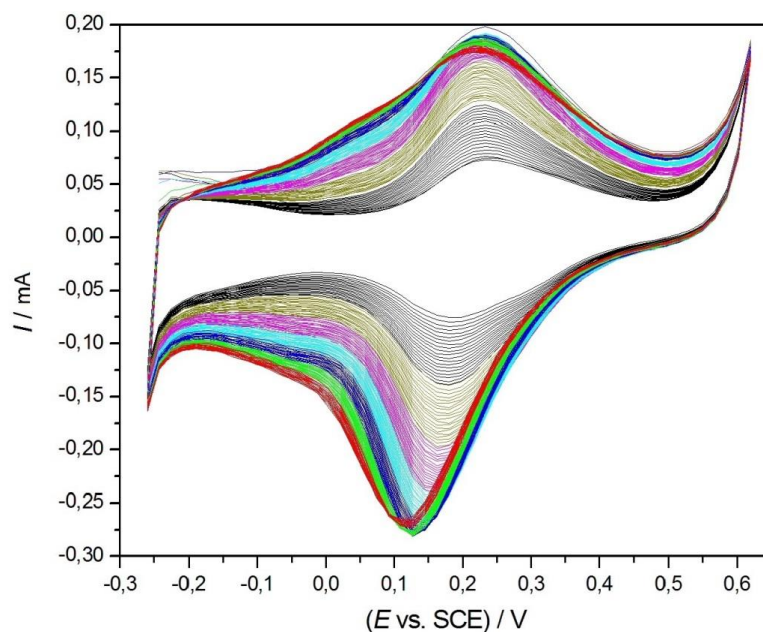
Mivel az 5-aminoindol molekulatömege 132,16 g/mol, a kronoamperometriás méréseknél kapott értékek alapján kételektronos elektródreakció feltételezésével a polimerizáció és a leválás hatásfoka kisebb, mint 50%.

Az eredetileg kronoamperometriás módszerrel képződött filmre ciklikus voltammetriás módszerrel további rétegeket választottam le. A 17. ábrán jól látható a csúcsáramok (a polimer redoxi folyamataihoz tartozó töltés) növekedése, illetve ezzel egyidejűleg a polimer képződésével / leválásával összefüggő felületi tömeg növekedése (a frekvencia fokozatos csökkenése a ciklusok során). A film vastagodásával a fő redoxicsúcsok kismértékű eltolódása következik be, valamint egy második csúcspár is megjelenik.



17. ábra. 5-aminoindol további polimerizációjának ciklikus voltammogramjai és EQCN frekvenciagörbéi Pt-elektrodon (20 ciklus). Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s.

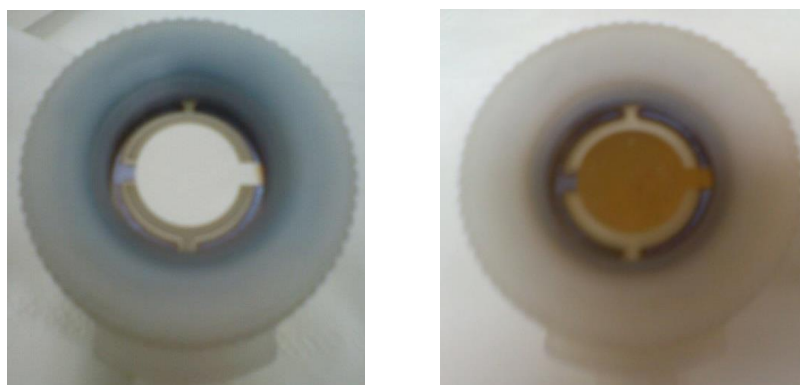
Az elektropolimerizáció által leválasztott polimerfilmek szerkezetét nagyban meghatározza a készítéshez alkalmazott technológia. A 18. ábrán egy olyan kísérlet eredményét mutatom be, amikor a filmet csak voltammetriás ciklusok sorozatával állítottam elő, alkalmasan megválasztott potenciálhatárok között, megfelelő nagyságú polarizációsebességgel.



18. ábra. Az 5-aminoindol elektropolimerizációjának ciklikus voltammogramjai Pt-elektrodon (7×20 ciklus: **1. tömb**, **2. tömb**, **3. tömb**, **4. tömb**, **5. tömb**, **6. tömb**, **7. tömb**). Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat.
Polarizációsebesség: 50 mV/s.

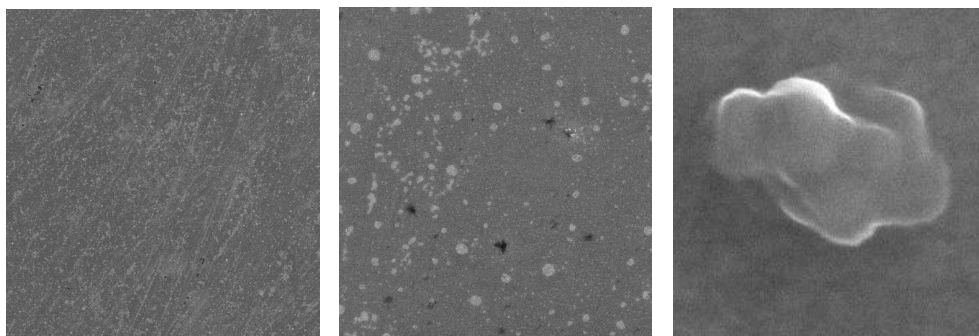
Jól látható, hogy a korábban tapasztalt második csúcspár a polimerizáció előrehaladtával itt is megjelenik, és jelentősen nő a csúcsáram értéke.

Az elektród ezüstösen csillogó színe sárgára változott a polimerizáció során (19. ábra), ahogyan az a többi indolszármazéknál is tapasztalható volt ^{4,5}.



19. ábra. A Pt-elektroód poli(5-aminoindol) film leválasztása előtt (balra) és leválasztás után (jobbra)

A poli(5-aminoindol) rétegről készült SEM felvételeket a 20. ábrán mutatom be.

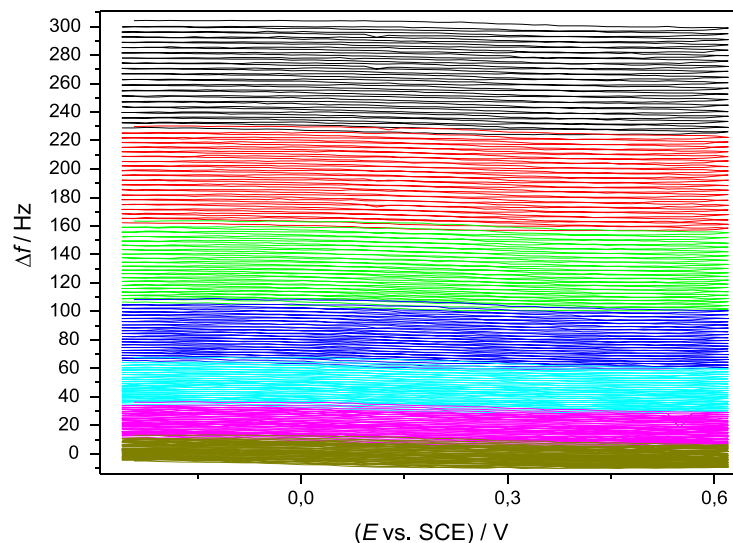


20. ábra. A poli(5-aminoindol) filmről készített SEM/FIB felvételek: 1 000-szeres nagyítás (balra), 10 000-szeres nagyítás (középen), 100 000-szeres nagyítás (jobbra), (gyorsító feszültség: 20 kV, áramerősség: 120 pA).

Az 1 000-szeres nagyításban jól látható, hogy a film közel egyenletes vastagságban borítja be a platina felületét. A 10 000-szeres nagyításban látszanak kisebb polimer gócok, melyek a polimerizáció során alakultak ki, amit a 100 000-szeres nagyításban vizsgálhatóak. A góc mérete 150 nm.

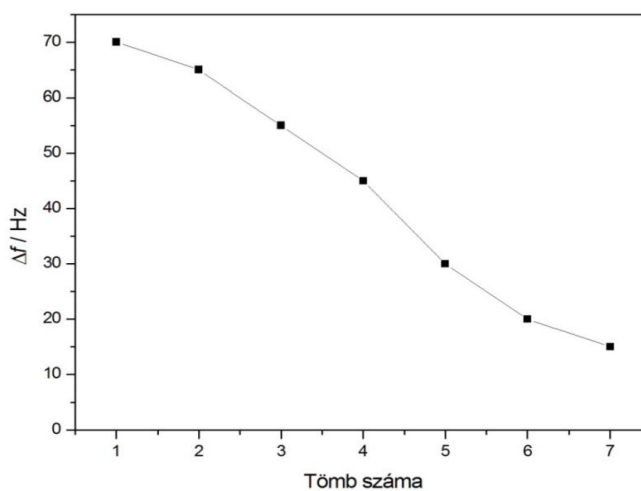
A kialakult polimerréteg vastagsága az 5. egyenlet alapján körülbelül 54 nm. (Feltételezve, hogy a polimer sűrűsége 1 g/cm^3 ; valamint, hogy a polimer az egész elektródfelületre közel egyenletesen vált le.)

Az elektropolimerizáció során az oldatot nem kevertetem, ezáltal az elektród környékén idővel lecsökkent az 5-aminoindol koncentrációja. Ez az egyik oka annak, hogy a ciklusok előrehaladtával egyre csökken az adott ciklusban tapasztalható frekvenciacsökkenés, azaz a kialakuló polimer tömegnövekedése (21. ábra). Az oldatot megkeverve ismét valamivel nő egy adott ciklusban leváló anyag mennyisége, azonban az eredeti leválási sebesség nem áll vissza. Tehát a réteg növekedésével a filmbeli töltéstranszport is egyre gátoltabbá válik, ami a lassabb rétegnövekedésben nyilvánul meg.



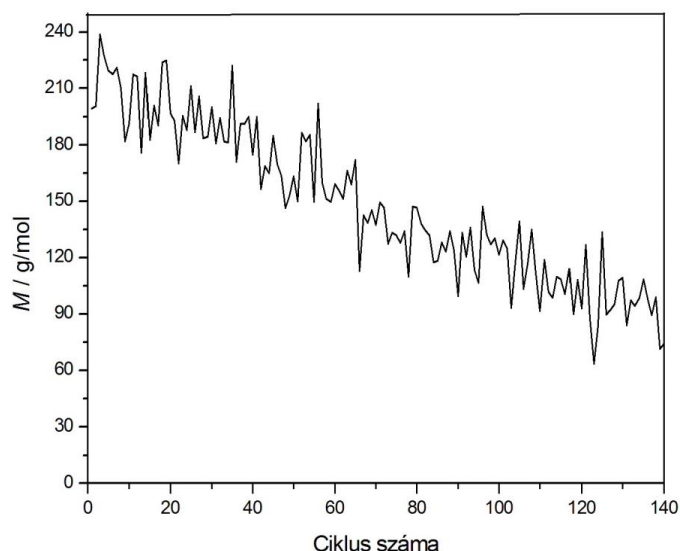
21. ábra. 5-aminoindol polimerizációjának EQCN frekvenciagörbéje Pt-elektrodon (7×20 ciklus: **1. tömb**, **2. tömb**, **3. tömb**, **4. tömb**, **5. tömb**, **6. tömb**, **7. tömb**). Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s.

A csökkenés ütemét az alábbi grafikonnal lehet megfelelően szemléltetni, melyen ábrázoltam a 20 ciklusból álló tömb sorszámának függvényében a frekvenciacsökkenés értékét. A grafikon folytatása feltehetően egy nullára lecsengő görbe lenne, ahogy az már látszik a grafikonon (22. ábra).



22. ábra. 20 ciklus alatt bekövetkező frekvenciacsökkenés változása a polimerizáció előrehaladtának függvényében. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat, 5 mM 5-aminoindol oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s.

A ciklusokon belül az oxidációhoz (0,5 V - 0,6 V között) kiszámoltam a 7. egyenlet alapján a megfelelő moláris tömegeket, melyeket a 23. ábrán szemléltetek:



23. ábra. Az elektropolimerizáció során a leváló anyag moláris tömegének változása a ciklusok előrehaladtával (a felületi film vastagodásával)

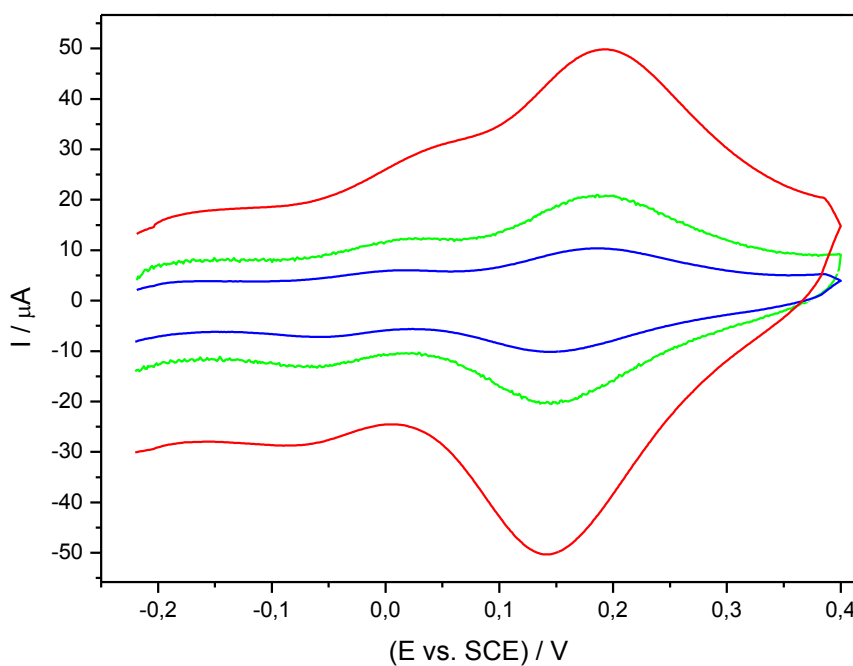
A ciklikus voltammetriás elektropolimerizáció során némileg nagyobb molekulatömeg adódik (23. ábra), mint a kronoamperometriás (potenciosztatikus) kísérletek esetében, tehát a leválás hatásfoka nagyobb. Ezt úgy magyarázhatjuk, hogy míg egy adott pozitív potenciálon a képződő pozitív töltésű oligomerek jelentős része az oldat felé távozik, a redukciós ciklusok során ezen oligomerek nagyobb hányada kapcsolódik a polimerhez, mert az elektrosztatikus taszítás nem fejt ki gátló hatást.

A 23. ábrán látható, hogy a moláris tömeg csökken a ciklusok előrehaladtával, melynek egy magyarázata lehet az, hogy a filmben lévő elektrolitmennyiség növekedésének üteme csökken a film vastagodásával. Ez úgy képzelhető el, hogy a korai fázisban a filmben megkötődő anyagok (kénsavoldat, hidrogénszulfát-ionok, szulfationok és víz) mennyisége a későbbiekben már elegendő a pozitív töltések kompenzálására, kevesebb ellenionnak kell tehát az elektroneutralitás fenntartására a filmfázisba belépnie.

3.4. A poli(5-aminoindol) film vizsgálata különböző elektrolitoldatokban

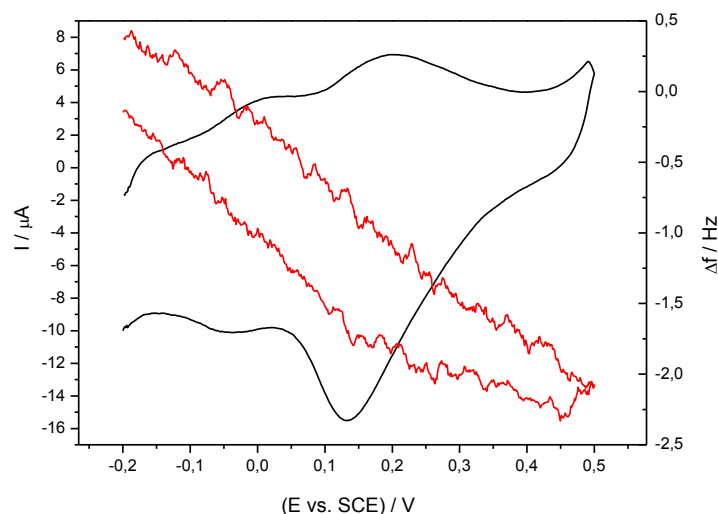
3.4.1. 0,5 M kénsavoldat

A Pt | poli(5-aminoindol) elektródot eltávolítottam abból az oldatból, amelyet a polimerizációnál használtam, mostam, majd 0,5 M kénsavoldatba helyezve vizsgáltam ciklikus voltammetriával. A 24. ábrán a polarizációsebességtől való függést mutatom be. Látható, hogy két csúcspár van a ciklikus voltammogramon. A csúcspárok aránya függ a polarizációsebességtől. Kisebb polarizációsebességnél a kevésbé pozitív potenciálnál megjelenő csúcspár kifejezettebbé válik, tehát a kevésbé pozitív potenciáloknál megjelenő csúcspár egy relatívan lassú (gátolt) folyamathoz tartozik.



24. ábra. Poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja Pt-elektrodon.
Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat. Polarizációsebesség: 25 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s.

Kis polarizációsebességnél (2 mV/s) felvett ciklikus voltammogramot és a hozzá tartozó EQCN görbét a 25. ábrán mutatom be.



25. ábra. Egy poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja és **EQCN** **frekvenciagörbéje** Pt-elektrodon. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄ oldat.
Polarizációsebesség: 2 mV/s.

A redoxi átalakulásokat kísérő tömegváltozásból $M = 6.5 \text{ g mol}^{-1}$ adódik, ami arra utal, hogy az ellenionok (HSO₄⁻-ionok) csak kis mértékben vesznek részt a töltéstranszportban, az oxidációt deprotonálódás kíséri, és a hidrogénionok elhagyják a filmfázist.

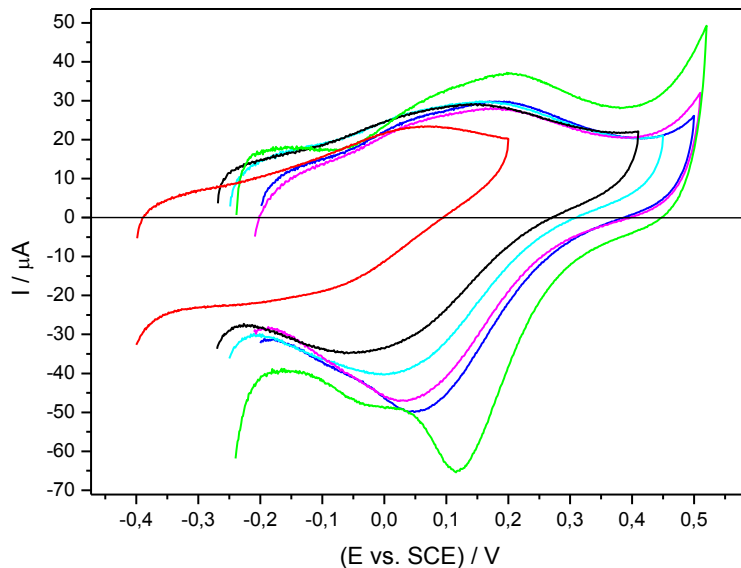
3.4.2. pH-függés vizsgálata

A vezető polimerek körében jelentős szerepet játszik egy olyan doppingoló anyag kifejlesztése, mellyel a polimer vezetését sokszorosára lehet megnövelni. Az indolhoz hasonló molekuláknál gyakorta a savas közegben fellelhető proton jelenti ezt a megoldást. Ebből kiindulva tartom fontosnak, hogy a polimert különböző pH értékű oldatokban vizsgáljam.

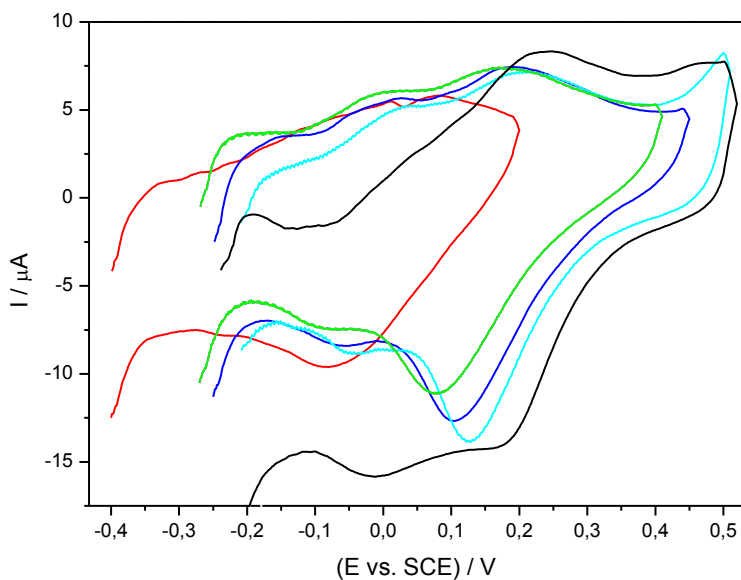
A mérések során H₂SO₄ – Na₂SO₄ puffereket, valamint kénsavat használtam. A beállított pH értékek: -0,7; 0,0; 0,3; 1,2; 2,0 és 7,0. Minden pH értéknél több polarizációsebességgel felvett ciklikus voltammogramot készítettem.

Tanulmányoztam egyrészt az adott pH értéken a csúcsáramok, csúcspotenciálok polarizációsebesség-függését; másrészt bizonyos polarizációsebességeknél a rendszer pH-függését.

Két különböző polarizációsebességnél (20 mV/s és 2 mV/s) a polimer film aktivitásának pH-függése a 26. és a 27. ábrán látható.



26. ábra. Pt | poli(5-aminoindol) film voltammogramja. Elektrolit: **5 M H₂SO₄ oldat**, **1 M H₂SO₄ oldat**, **0,5 M H₂SO₄ oldat**, **pH=1,2-es H₂SO₄ - Na₂SO₄ puffer**, **pH=2-es H₂SO₄ - Na₂SO₄ puffer**, **0,5 M Na₂SO₄**. Polarizációsebesség: 20 mV/s



27. ábra. poli(5-aminoindol) film voltammogramja Pt-elektrodon.
Elektrolit: **5 M H₂SO₄ oldat**, **1 M H₂SO₄ oldat**, **pH=1,2-es H₂SO₄ - Na₂SO₄ puffer**, **pH=2-es H₂SO₄ - Na₂SO₄ puffer**, **0,5 M Na₂SO₄**. Polarizációsebesség: 2 mV/s

Látható, hogy az 5 mol/dm³-es H₂SO₄-oldatban (pH = - 0,7) a film jellemzően eltérően viselkedik, mint a pozitív pH értékű oldatokban. A kisebb potenciálon bekövetkező redukciós csúcs értéke megnő, míg az oxidációs csúcs értéke jelentősen lecsökken a többihez képest; valamint a csúcspárok sokkal inkább reverzibilisnek mutatkoznak, mint a nagyobb pH értékeken.

Szintén jelentős eltérés mutatkozik meg a film viselkedésében semleges pH körül. A polimer elektrokémiai aktivitása csökken: a csúcsáramok értéke és a felvett töltés jelentősen lecsökkent ezen esetekben. Úgy tűnik, hogy a filmet jelentős doppingoló hatás éri savas közegben, ami az aminoszoportok protonálódásának tudható be.

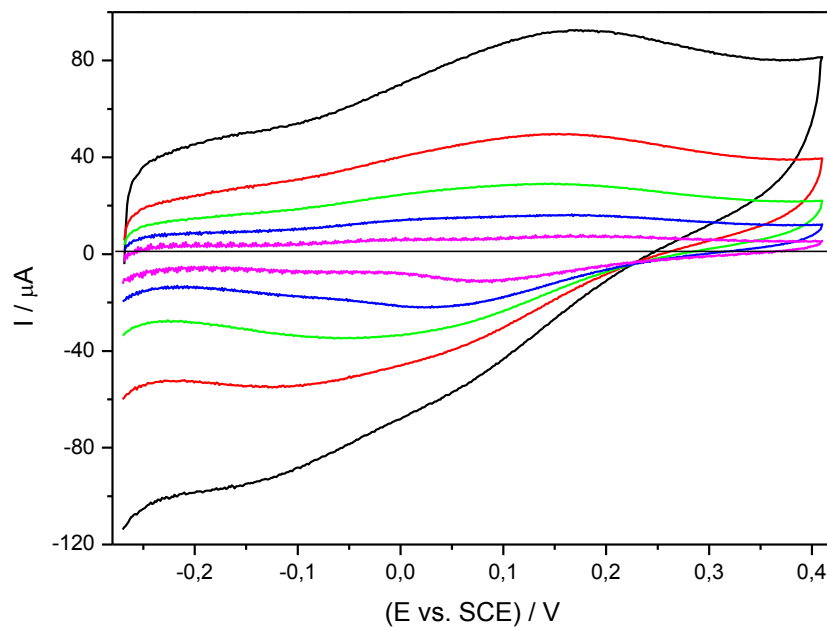
Ezek szerint erősen savas közegben a poli(5-aminoindol) jól használható, ám gyengébben savas közegben csökken a reaktivitása.

A potenciálskala eltolódása a megnövekedett protonkoncentráció miatt történik. A Nernst-egyenletből megkaphatjuk, hogy egy érték változás a pH értékben körülbelül 0,059 V eltolódásnak felel meg. A számolt értékek a mérésnél helytállónak bizonyultak.

$$E_0 - E' = \frac{RT}{zF} \cdot \ln Q = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \cdot 96485,34 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 10 = 0,05916 \text{ V} ,$$

ahol E_0 a kezdeti potenciál, E' a pH megváltozása utáni potenciál, R az egyetemes gázállandó, T az oldat hőmérséklete, z az oxidált és a redukált forma oxidációs számának különbsége, F a Faraday állandó, Q a koncentrációk hányadosa.

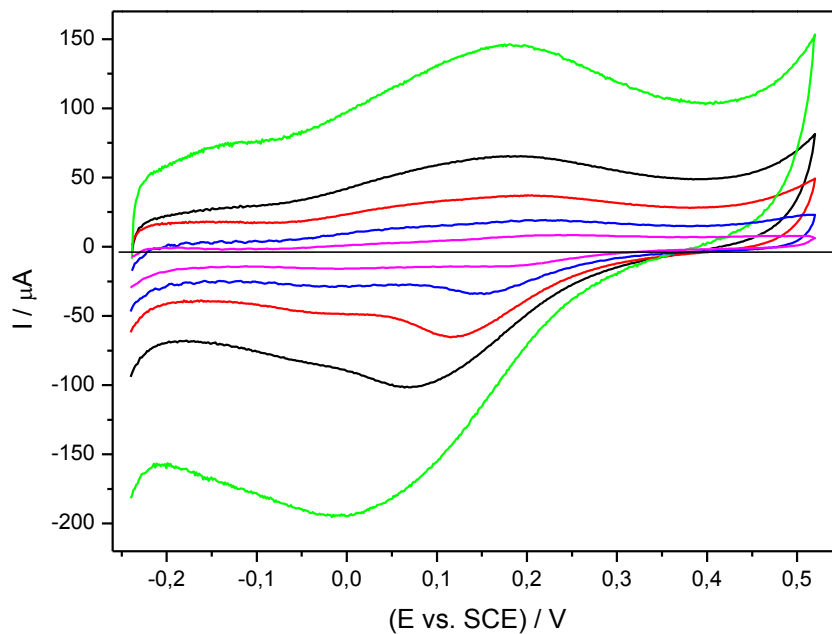
A korábban említett pH értékeken számos polarizációsebességgel készítettem ciklikus voltammogramokat. Ezek közül a 28. ábrán a 2-es, a 29. ábrán a -0,7-es pH értékeken történő mérést tüntettem fel.



28. ábra. Pt | poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja.

Elektrolit: pH=2-es H_2SO_4 - Na_2SO_4 puffer.

Polarizációsebesség: 50 mV/s, 20 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s, 2 mV/s.



29. ábra. Pt | poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja Pt-elektrodon.

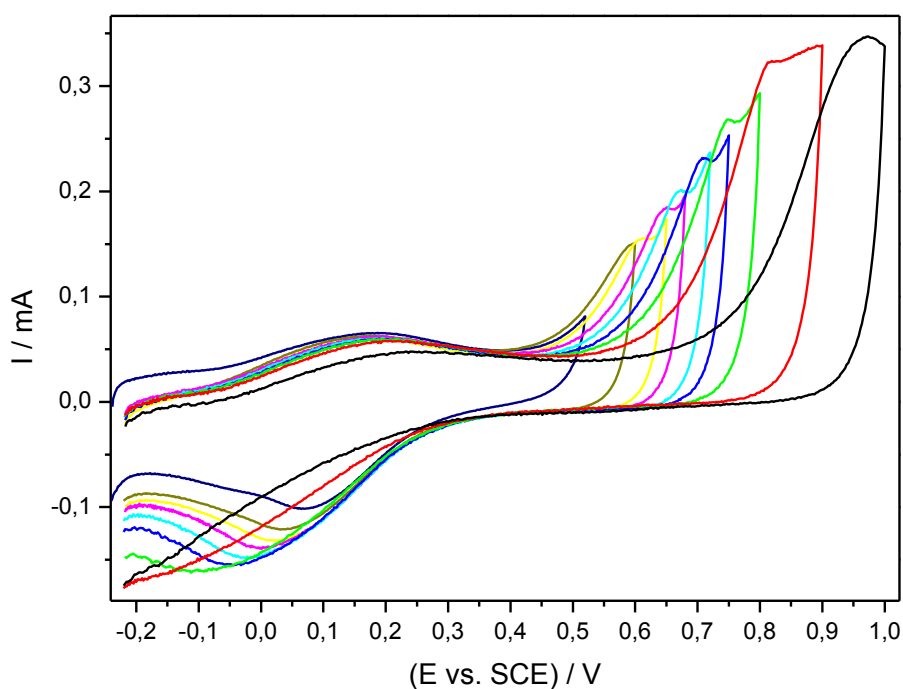
Elektrolit: 5 M H_2SO_4 oldat.

Polarizációsebesség: 50 mV/s, 20 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s, 2 mV/s.

3.5. A leválasztott film túloxidálása

Az elektropolimerizáció során a polimerfilm az oxidációs folyamatok során alakul ki, azonban, ha túlzottan oxidáljuk, elveszítheti vezetőképességét és szigetelővé válhat. Ennek tanulmányozására különböző végpotenciálokig vettem fel ciklikus voltammogramokat.

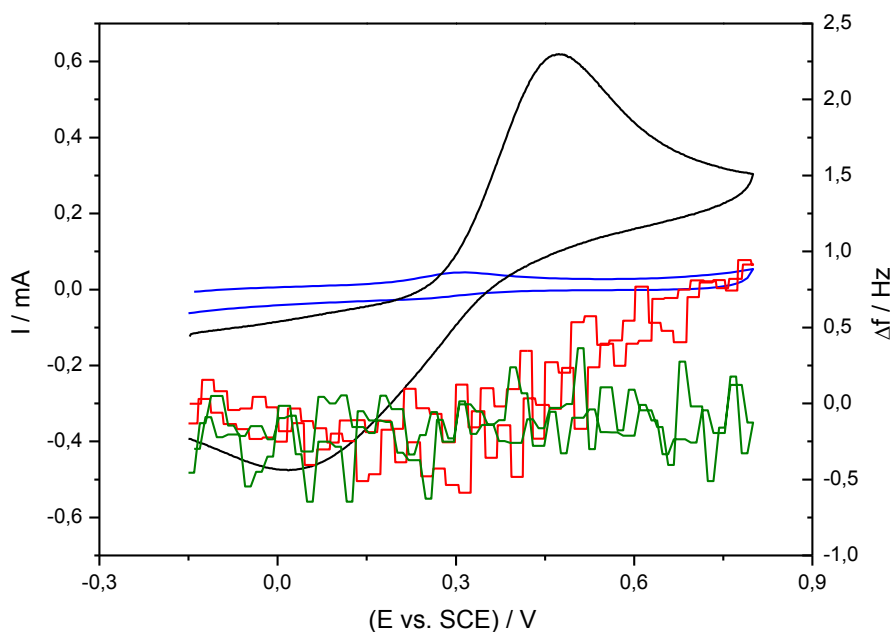
A vezető polimerek körében jellemző, hogy a polimerek túlzott oxidáció hatására, akár levegőn való állás közben is elveszíthetik vezetőképességüket (reaktivitásukat). A 30. ábrán látszik, hogy a poli(5-aminoindol) filmben oxidáció hatására nem történt jelentős változás. Látható, hogy vesztett a vezetőképességéből, de semmiképpen sem vált teljesen szigetelővé.



30. ábra. A poli(5-aminoindol) film túloxidálásának ciklikus voltammogramjai Pt-elektrodon. Elektrolit: 5 M H₂SO₄ oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s
Végpotenciálok: 0,52 V; 0,6 V; 0,64; 0,68 V; 0,72 V; 0,76 V; 0,8 V; 0,9; 1,0 V.

3.6. A poli(5-aminoindol) film viselkedése $K_3[Fe(CN)_6]$ -oldatban

A túloxidálás hatását a film elektromos vezetésére kálium-hexacianoferrát(III)-oldatban vizsgáltam, ugyanis a ciklikus voltammogram alakjának és az elektród színének megváltozása arra utal, hogy egy új anyag képződik a felületen. Feltételezzük, hogy az új anyag továbbra is polimer, mert az EQCN frekvenciajeléből megállapítható, hogy a film nem oldódott, de a tulajdonságai (vezetése) nagymértékben megváltoztak. Erre a kálium-hexacianoferrát(III)/(II) redoxi rendszer voltammogramjából következtethetünk, amely rendszert gyakran használják az elektródfolyamatok kinetikájának tanulmányozásában, mert közel reverzibilis voltammogramot ad. A rendszer 0,3 V potenciálérték körül ad egy csúcspárt, melynek nagyságából és eltolódásából számos következtetés vonható le, melyet a 31. ábra alapján tehettem meg.



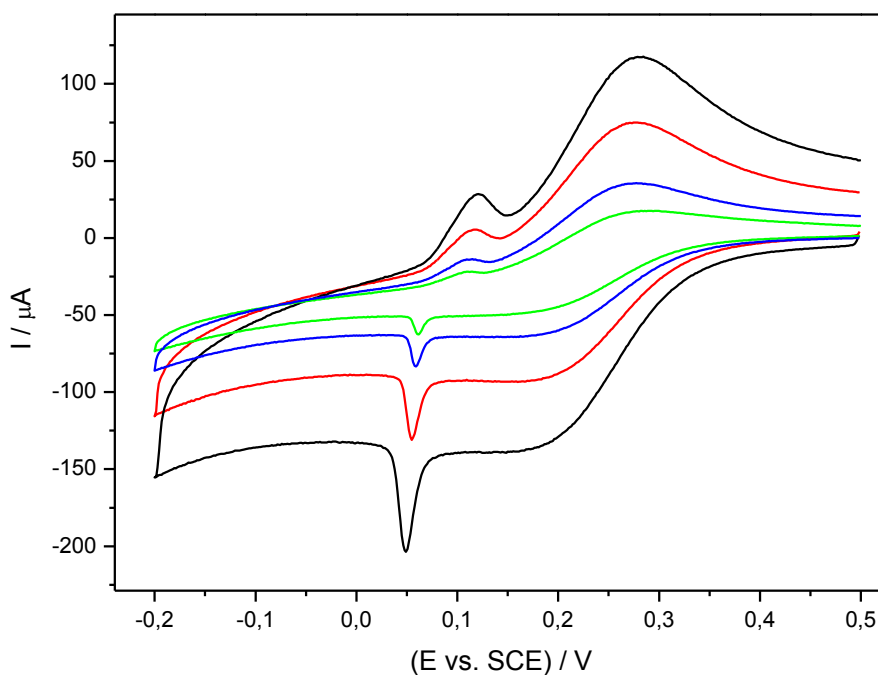
31. ábra. A $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -redoxirendszer ciklikus voltammogramja és a hozzátartozó EQCN görbe tiszta Pt-elektród és **túloxidált poli(5-aminoindol) film** esetében (**Pt-elektród** / **poli(5-aminoindol) film**).

Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 oldat, 50 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ -oldat.

Polarizációsebesség: 50 mV/s.

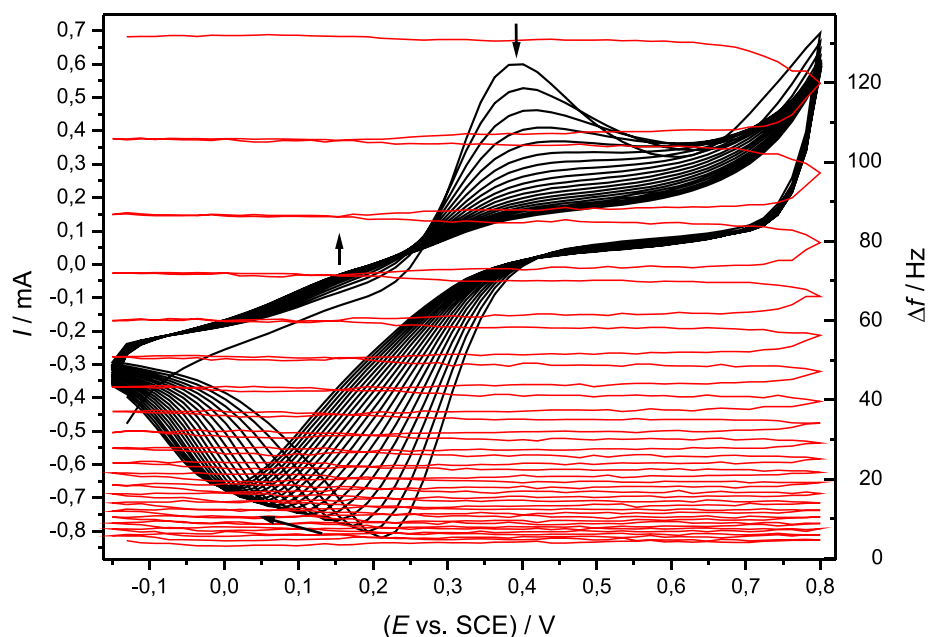
Jól látható, hogy a túloxidált polimer film jelentősen csökkenti a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ - redoxirendszer elektrokatalitikus aktivitását.

Számos ciklus felvétele után 2-es pH értékű oldatban a poli(5-aminoindol)-ra jellemző csúcspárnál kevésbé pozitív potenciáloknál egy második, éles csúcspár is kialakult (32. ábra). E csúcspár megjelenését a polimer filmbe beépülő $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ionok hatásának tulajdoníthatjuk.



32. ábra. Túloxidált poli(5-aminoindol) film ciklikus voltammogramja Pt-elektrodon. Elektrolit: pH=2-es H_2SO_4 - Na_2SO_4 puffer, 50 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat. Polarizációsebesség / mVs^{-1} : 100, 50, 20, 10.

Érdemes megvizsgálni azt, hogy mi történik, ha az elektropolimerizációt kálium-hexaciano-ferrát(III) jelenlétében hajtom végre (33. ábra):



33. ábra. Az 5-aminoindol polymerizációjának ciklikus voltammogramja és **EQCN frekvenciagörbéje** Pt-elektrodon. Elektrolit: pH=2-es H_2SO_4 - Na_2SO_4 puffer, 50 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat. Polarizációsebesség: 50 mV/s.

A 33. ábrán látható, hogy a polimerizáció megindulása előtt a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra jellemző csúcspár jelenik meg a ciklikus voltammogramban. A polimerfilm vastagodása eredményeképp mindkét csúcspotenciál és csúcsáram változik.

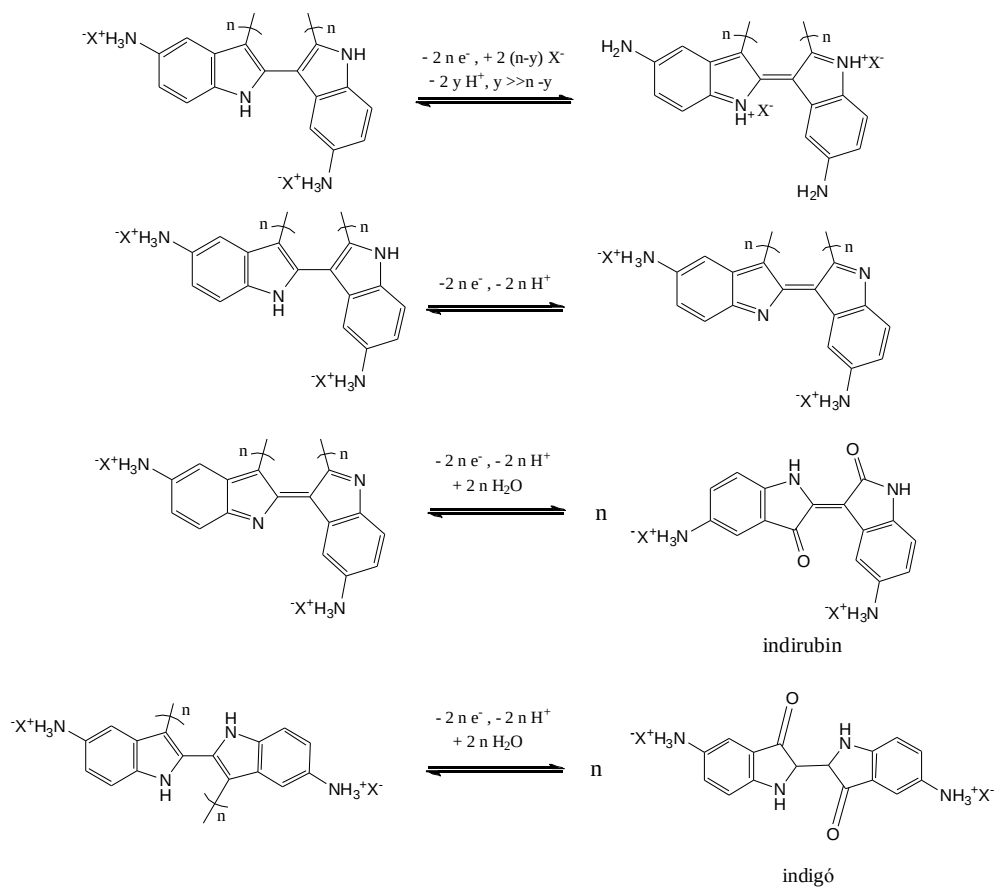
Az oxidációs csúcs potenciálértéke minimálisan nő, a csúcsáram minimálisra csökken. A redukciós csúcs potenciálértéke nagyban csökken, átalakul a filmhez tartozó csúcspotenciálra, s emellett a csúcsáram is lecsökken. Idővel kialakul a poli(5-aminoindol)-ra jellemző csúcspár. A polimerfilm egy bizonyos vastagság után teljesen elfedi a platina elektród felületét, ekkor az oldatban lévő $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ átalakulásra jellemző csúcspár eltűnik. A Fe^{3+} redukciója helyett a polimerfilm redukálódik.

3.7. A redoxi folyamatok és a túloxidáció reakciómechanizmusa

Az elektrokémiai kvarckristály nanomérleggel történő mérések eredményeiből, figyelembe véve a színváltozást is, a poli(5-aminoindol) redoxireakcióira, illetve a túloxidálódásra a következő reakciósémák adhatók meg (34. ábra).

Általában az várható, hogy a polimer elektrooxidációja során, a keletkező pozitív töltésű helyek töltésének kompenzálására, az elektroneutralitás megőrzése végett ellentétes töltésű ionok (ellenionok) lépnek be a filmbe, ez az EQCN-nel mérhető felületi tömeg jelentős növekedését vonja maga után. Poliindol esetében ez a helyzet⁶. A poli(5-aminoindol) redoxi átalakulásai közben azonban alig észlelünk tömegnövekedést, ennek mértéke akkora, mint amit platinaelektrodon észlelünk az elektromos kettősréteg tartományában. Következésképpen rendkívül kis mennyiségű anion lép be a filmbe, az oxidációs folyamatot deprotonálódás kíséri. Ezt úgy magyarázhatjuk, hogy az oxidálatlan polimer aminocsoportja savas közegben protonálódik. Az elektrooxidáció során a protonok elhagyják a filmet, a filmben már eleve jelen levő anionok az oxidáció során keletkező pozitívan töltött helyeken kompenzálják a töltést. Tehát érdemi tömegváltozás nem lép fel, mivel a nagy tömegű anionok nem vesznek részt a töltéstranszportban, a hidrogénionok kiáramlása, azok kis tömege miatt, nem okoz mérhető tömegváltozást. A folyamat reverzibilis, az elektroredukció során az ellentétes folyamat játszódik le.

A két voltammetriás csúcspár megjelenése arra utal, hogy két egymást követő elektronátlépés megy végbe. Nagyobb pozitív potenciáloknál a polimer tovább oxidálódik, és indigó vagy indirubin típusú vegyület képződik. Ez nyilvánul meg abban, hogy a polimer sárga színe, az oxidáltság fokától függően zöldre, liláskékre, illetve kékre változhat. Ez a folyamat azonban nagymértékben irreverzibilis, a polimer teljes visszaredukálása már nem lehetséges, ezért beszélünk túloxidációról.



34. ábra. A redoxireakciók reakciósémái

4. FEJEZET

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban a mérés elméleti hátterének bemutatása után a méréshez használt műszerek működését ismerttettem. Bemutattam az elektrokémiai kvarckristály nanomérleggel kapcsolatos alapvető ismereteket, melyek segítségével kvantitatívan és kvalitatívan tudtam vizsgálni az 5-aminoindol elektropolimerizációját, a képződött poli(5-aminoindol) polimer redoxi átalakulásait, valamint a túloxidálás jelenségét. A film felületi struktúrájának megismerése végett pásztázó elektronmikroszkopos méréseket végeztem.

Az eredmények alapján a legfontosabb következtetéseket az alábbi pontokban foglalom össze:

– Az 5-aminoindol elektropolimerizációja hasonlít a többi indolszármazék polimerizációjára, hiszen savas közegben nem túl nagy pozitív potenciálon (kb. 0.4 V vs. SCE) megindul a monomer oxidációja, az oligomer- és a polimerképződés.

A képződött poli(5-aminoindol) leválik az elektródfémre (pl. az általam használt platínára). A polimerképződéshez nem szükséges a platina elektrokatalitikus hatása, például paraffinnal impregnált grafiton (PIGE) is kialakul a polimer réteg. Kimutattam, hogy PIGE | poli(6-aminoindol) elektródra is leválasztható a poli(5-aminoindol). Ebben az esetben a leválasztás sebessége nagyobb, mint borítatlan elektródok esetén, és valószínűsíthetően kopolimer jellegű film képződik.

A polimer leválási folyamatának mennyiségi elemzését, a leváló vegyület molekulatömegének meghatározását az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg (EQCN) alkalmazásával kapott eredmények tették lehetővé. Ennek alapján megállapítható, hogy a leválás hatásfoka 50% vagy annál kisebb érték, különösen, ha figyelembe vesszük azt is, hogy a polimer film a képződése közben felvesz ellenionokat és oldószer-molekulákat is. Az ellenionok a protonált aminocsoportok

töltését semlegesítik, a víz az ozmotikus egyensúlyt biztosítja a polimer- és az oldatfázis között. A ciklikus voltammetriával való előállításakor a hatásfok jobb, mint a kronoamperometriás (potenciosztatikus) technika alkalmazásakor, ami leginkább azzal magyarázható, hogy a felületi filmet ciklikusan redukáljuk, ezáltal a pozitív töltésű gyökkationok, oligomerek könnyebben kapcsolódnak a már képződött polimer filmhez.

A pásztázó elektronmikroszkópos mérések eredményei arra utalnak, hogy a film egyenletesen fedi be az alapfémeket, de helyenként nagyobb (150 nm-es kiterjedésű) alakzatok is megjelennek.

– A poli(5-aminoindol) redoxi átalakulás két lépésben történik, és deprotonálódás kíséri. Az ellenionok elhanyagolható mértékben vesznek részt a töltéstranszport folyamatban, aminek magyarázata az, hogy a film eleve tartalmazza az ellenionokat, redukált állapotban ezek a protonált aminocsoportok töltését semlegesítik. Ez egyben arra nézve is bizonyíték, hogy az aminocsoportokat a polimerizációs reakció nem érinti.

Az első elektronátlépés gátoltabb folyamat, mint a második, ezért csak kis polarizációsebességnél észlelhető. A pH függés tanulmányozásával is arra a következtetésre jutottunk, hogy a film redoxi átalakulása $1e^- / 1 H^+$ folyamat. Nagyobb pH értékeken a film vezetőképessége csökken. Bemutattam a redoxi átalakulás általunk feltételezett reakciómechanizmusát.

– Nagyobb pozitív potenciáloknál a polimer túloxidálódik. Ez az átalakulás már nem reverzibilis, a film vezetése is csökken. Ez utóbbira utal az is, hogy a túloxidált poli(5-aminoindol) réteggel bevont platinán a $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -redoxirendszer elektrokatalitikus aktivitása csökken.

– A poli(5-aminoindol) redoxi átalakulását színváltozás kíséri, a színtelen film sárgává (arany színűvé) válik. Ily módon ez a polimer felhasználható elektrooptikai kijelzőkben. A túloxidált film kékes-lilás színű, ami indigó típusú vegyület képződésére utal. Sajnos ez a folyamat már nem reverzibilis, így elektrokromatikus felhasználása nem lehetséges.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Inzelt György professzor úrnak a mérések kivitelezésében nyújtott segítségét, a számomra megfelelőnek bizonyuló téma kiválasztását, valamint azt, hogy iránymutatásával, észrevételeivel, megjegyzéseivel nagyon sokat segített a munkám során.

Szeretnék köszönetet mondani emellett Berkes Balázs Barnabásnak, aki megismertette velem az alapvető mérési eljárásokat, valamint hasznos tanácsaival segítette munkámat; valamint Vesztergom Somának, aki számos számítógépes technikával gazdagította a tudásomat, melyek nagy segítségemre voltak a dolgozatom megírásakor.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- ¹ G. Inzelt (2011): Rise and rise of conducting polymers. *J Solid State Electrochem.* 15:1711-1718.
- ² G. Inzelt: "Conducting Polymers - A New Era in Electrochemistry. 2nd edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012. ISSN 1865-1836. ISBN 978-3-642-27620-0.
- ³ Balázs B. Berkes, György Inzelt, Elemér Vass (2013): Electrochemical nanogravimetric study of the adsorption of 4-aminoindole and the surface layer formed by electrooxidation in aqueous acid media. *Electrochimica Acta* 96:51-60.
- ⁴ Balázs B. Berkes, Ákos Nemes, Colin E. Moore, Franciska Szabó, György Inzelt (2013): Electrochemical nanogravimetric study of the electropolymerization of 6-aminoindole and the redox transformations of the polymer formed in aqueous media. *J Solid State Electrochem.* 17:3067-3074.
- ⁵ Balázs B. Berkes, György Inzelt (2013): Electrochemical nanogravimetric studies on the electropolymerization of indole and on polyindole. *Electrochimica Acta*.
- ⁶ Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, I.-II kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- ⁷ G. Inzelt: *Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance. Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications* 2nd, revised and extended edition ed. F. Scholz, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-02914-1, eISBN 978-3-642-02915-8.
- ⁸ Zotti G, Zecchin S, Schiavon G, Seraglia R, Berlin A, Canavesi A (1994) Structure of poliindoles from anodic coupling of indole - an electrochemical approach. *Chem Mater* 6:1742-1748.

-
- ⁹ M. Saraji, A. Bagheri (1998) Electropolymerization of indole and study of electrochemical behavior of the polymer in aqueous solutions, *Synth Met* 98:57-63.
- ¹⁰ Maarouf EB, Billaud D, Hannecart E (1994) Electrochemical cycling and electrochromic properties of polyindole. *Mater Res Bull* 29:637-643.
- ¹¹ Billaud D, Maarouf EB, Hanecart E (1995) Chemical oxidation and polymerization of indole. *Synth Met* 69:571-572.
- ¹² Talbi H, Monard G, Loos M, Billaud D (1998) Theoretical study of indole polymerization. *J Molec Struct (Theochem)* 434:129-134.
- ¹³ Jennings P, Jones AC, Mount AR, Thomson AD (1997) Electrooxidation of 5-substituted indoles. *J Chem Soc Faraday Trans* 93:3791-3797.
- ¹⁴ Pandey PC, Prakash R (1998) Characterization of electropolymerized polyindole. *J Electrochem Soc* 145:4103-4107.
- ¹⁵ G, Han X, Hou J, Zhang S (2007) Low-potential polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymer. *J Electroanal Chem* 604:125-132.
- ¹⁶ Yurtsever M, Yurtsever E (2002) A DFT study of polymerization mechanisms of indole. *Polymer* 43:6019-6025.
- ¹⁷ D. McMullan (1995) Scanning Electron Microscopy 1828-1965. *Scanning* 17:175-185.
- ¹⁸ Jürgen Heinze, Bernardo A. Frontana-Urbe, Sabine Ludwigs (2010) Electrochemistry of Conducting Polymers – Persistent Models and New Concepts. *Chem Rev* 110:4724-4771.