



SZEGEDITUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

ZnO nanostruktúrák és vezető polimerekkel alkotott kompozitjaik előállítása, jellemzése

Ungor Ditta Anita

Vegyész mesterszak II. évf.

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Visy Csaba

Dr. P. Kriván Emese

**Szeged
2014**

Tartalmi összefoglaló

A jövőt érintő energiaproblémák arra ösztönzik a kutatókat, hogy a hagyományos kimerülő energiaforrások helyett új, környezetbarát megoldásokat találjanak. Az ilyen „zöld” irányok egyike a napenergia felhasználásával működő fotoelektrokémiai cellák kifejlesztése is.

Tudományos diákköri munkám során ZnO nanorudak szintézisét valósítottuk meg kémiai és elektrokémiai módszerekkel. Eredményeink rámutattak, hogy a kémiai szintézisek a kísérleti körülmények gondos szabályozása ellenére sem reprodukálhatóak a kívánt módon, azonban elektrokémiai módszerekkel minden esetben előállítható a várt nanostruktúra.

Az elektrokémiai előállított rétegeket ezután sikeresen kombináltuk különböző típusú vezető polimerekkel (polipirrol, poli(3,4-etiléndioxi-tiofén) és poli(3,4-etiléndioxi-pirrol)). A kompozitokról pásztázó elektronmikroszkópos képeket készítettünk a tényleges struktúra felderítése céljából, valamint elvégeztük a minták röntgenanalízisét is. A fotoelektrokémiai tulajdonságokat pedig ciklikus voltammetriával és kronoamperometriás mérések során derítettük fel. Meghatároztuk azt a polimerizációs töltésmennyiséget, amelynél még mérhető a ZnO fotoaktivitása, azonban már elhanyagolhatóvá válik a félvezető oxidra jellemző fotokorrózió.

A kutatás a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A kutatás eszközbeszerzése az OTKA PD105773 számú projekt által biztosított forrásból valósult meg.

Kulcsszavak: ZnO, nanooszlop, vezető polimer, fotoeffektus



Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	3
1 Irodalmi áttekintés.....	4
1.1 Bevezetés és célkitűzés	4
1.2 ZnO általános bemutatása	5
1.3 Fotoeffektus, napelemek	6
1.4 ZnO nanostruktúra, mint egydimenziós szerkezet	7
1.4.1 Alkáli hidrotermális előállítás	8
1.4.2 Elektrokémiai előállítás	10
1.4.3 Szintézis templátok segítségével	11
1.5 A vezető polimerek szerepe, bemutatása	12
1.5.1 pirrol.....	15
1.5.2 (3,4-etilén-dioxi-tiofén)	15
1.5.3 (3,4-etiléndioxi-pirrol)	16
1.6 Alkalmazott mérés technikák, eszközök.....	17
1.6.1 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	17
1.6.2 Energia diszperzív röntgen analízis (EDX).....	17
1.6.3 Röntgen diffraktometria (XRD)	17
1.6.4 Fotoelektrokémiai mérések	18
2 Kísérleti munka.....	20
2.1 Felhasznált vegyszerek	20
2.2 ZnO nanorudak kémiai szintézise.....	21
2.3 ZnO nanooszlopok elektrokémiai szintézise és jellemzése	24
2.3.1 Galvanosztikus/potenciosztatikus leválasztás	24
2.3.2 Potenciosztatikus leválasztás.....	26
2.4 ZnO/PPy nanokompozitok szintézise és jellemzése.....	32
2.5 ZnO/PEDOT nanokompozitok szintézise és jellemzése.....	41
2.6 ZnO/PEDOP nanokompozitok szintézise és jellemzése.....	49
3 Összefoglalás	54
4 Hivatkozások	56

Rövidítések jegyzéke

ZnO	cink-oxid
HOMO	legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya
LUMO	legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya
ITO	indium-ón-oxid
FTO	fluorral adalékolt ón-oxid
PPy	polipirrol
PTh	politiofén
P3HT	poli(3-hexil-tiofén)
PANI	polianilin
PEDOT	poli(3,4-etiléndioxi-tiofén)
PEDOP	poli(3,4-etiléndioxi-pirrol)
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
EDX	energia diszperzív röntgen analízis
XRD	röntgen diffraktometria
CV	ciklikus voltammetria
WE	munka elektród
CE	ellenelektrod
RE	referenciaelektrod
SHE	standard hidrogén elektród
OCP	nyitott áramköri potenciál
UV-Vis	ultraibolya-látható

1 Irodalmi áttekintés

1.1 Bevezetés és célkitűzés

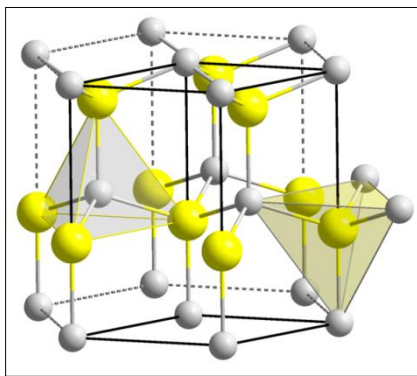
A jövőt érintő energiaproblémák arra ösztönzik a kutatókat, hogy a hagyományos kimerülő energiaforrások helyett új, környezetbarát megoldásokat találjanak.

Az ilyen „zöld” irányok egyike a napenergia felhasználásával működő fotoelektrokémiai cellák kifejlesztése is, melyekben számos félvezető oxidot (pl.: TiO_2 , ZnO) próbáltak ki már sikeresen. A fotokatalitikus félvezető oxid alapú nanokompozitok szintézise a jövőben egyre inkább növekvő energiaigények becslése alapján kulcsfontosságú, hiszen a napenergia olcsó, mindig rendelkezésünkre álló, környezetbarát alternatívát nyújt a meglévő energiaforrások mellett. Magyarország legnaposabb régiója a Duna-Tisza közének déli része, ahol az évi napsütéses órák száma eléri a 2000-et. Bár a Föld a Napból származó sugárzás töredékében részesül (átlagosan 1370 W/m^2 a közel 80000 kW/m^2 -ből), mégis jól kihasználható energiaforrásként áll rendelkezésünkre. Ezért a napelemgyártás és -fejlesztés az egyik legdinamikusabban fejlődő tudományos és iparág, melynek okát abban is kereshetjük, hogy a nanostruktúrák alkalmazásával jelentősen növelhető a napelemek hatásfoka. A nanokompozitok nagy előnye, hogy a szintézis során több anyagfajtát kombinálva valamelyik komponens kedvező tulajdonságát javíthatjuk, de akár új tulajdonságok kialakítására is lehetőség nyílhat.

Tudományos diákköri munkám célja az volt, hogy olyan ZnO /vezető polimer nanokompozitokat állítsunk elő, melyek várhatóan jobb fotoelektromos sajátságokkal rendelkeznek, mint maga a félvezető oxid. A könnyebb elektrontranszport érdekében az egydimenziós nanostruktúrák szintézisére helyeződött a hangsúly, majd különböző vezető polimerekkel kombinálva kompozitot készítettünk. A vezető polimerek olcsók, nagyobb mennyiségben is leválaszthatók, elektrokémiai tulajdonságaik mellett optikai sajátságaik (színük) is hangolható, így ideális jelöltek voltak a nanokompozitok másik komponensének.

1.2 ZnO általános bemutatása

A cink(II)-oxid a cink legismertebb és legnagyobb mennyiségben gyártott vegyülete. A sárgaréz ősi gyártásának mellékterméke volt, így a ZnO-ot hamarabb ismerték, mint magát a fémét. [1] A ZnO vagy cinkit a természetben wurtzit típusú rácsszerkezetű kristályokat alkot. A fehér színű por felhevítve sárgává válik, mert a rácsszerkezetben oxigén vakacia alakul ki, így nem sztöchiometrikus összetételű $Zn_{x+1}O$ képződik. A sárga szín megjelenésének oka, hogy a főlegben lévő cinkatomok elektronokat foghatnak be, melyek már a látható fény energiájával is gerjeszthetők. Kihűlve színe ismét fehér lesz, mert a levegőből oxigént vesz fel és rácsszerkezete helyre áll.



1. ábra: A hexagonális wurtzit típusú kristályrács sematikus ábrája [2]

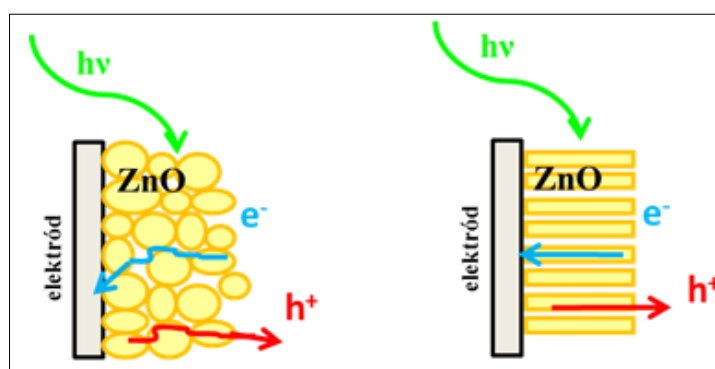
A ZnO amfoter jellegű, így savakban történő oldódásakor a megfelelő összetételű cinksó, míg lúgok feleslegében hidroxokomplexek ($[Zn(OH)_3]^-$ és $[Zn(OH)_4]^{2-}$) képződnek. [1]

A ZnO n-típusú félvezető (elektronok a töltéshordozók), gerjesztési küszöbenergiája 3,37 eV. Jó fényáteresztő képessége, az elektronok relatíve nagyfokú mobilitása és kedvező fotoelektrokémiai tulajdonságai miatt lehetőség nyílik napelemekben [3,4], fotoelektrokémiai cellákban, LED-ekben [5] és piezoelektromos eszközökben [6] történő használatára is az igen kiterjedt ipari alkalmazások (festékgyártás, gumigyártás, bevonatok és mázak készítése) mellett.

1.3 Fotoeffektus, napelemek

Az 1.2 fejezetben említett különleges alkalmazásokra a fotoeffektus kiaknázása révén nyílik lehetőségünk. A fotoeffektus a félvezetőkben fénymegvilágítás hatására a vegyértéksávból elektronok gerjesztődnek a vezetési sávba, ha a belépő foton energiája kellően nagy. A félvezetőt kontaktálva, majd a kontaktusra feszültséget kapcsolva a kialakult elektron-lyuk töltéspárok elmozdulnak. A ZnO-ban - n-típusú félvezető lévén, az elektronok a félvezető oxid belseje felé vándorolnak, majd elérve az elektródot fotoárammá konvertálódnak.

A fotoeffektus sematikus bemutatása a 2. ábrán látható.



2. ábra: Fotoeffektus a ZnO rendezetlen (bal) és rendezett (jobb) struktúra esetében ($h\nu$: foton, e^- : elektron, h^+ : lyuk)

Tartósan akkor jöhet létre fotoáram, ha az elektron-lyuk töltéspárok rekombinációja kellően soká következik be, azaz van idő a töltéshordozók diffúziójára. Ezt a szabad úthossz növelésével tudjuk elősegíteni. Erre több lehetőség is rendelkezésre áll: az egyik megoldás, hogy a ZnO-ból rendezett, közel egydimenziós nanostruktúrákat alakíthatunk ki. A másik lehetőség pedig, hogy az elektronok vándorlása révén hátra maradt lyukakat „elvezetjük” valamely erre a funkcióra megfelelő anyaggal (p-típusú vezető anyag), azaz nanokompozitot készítünk.

A napelemek készítése során a fotoeffektust használják ki olyan módon, hogy p-n átmenetet hoznak létre a napelem belsejében. A p- és n-típusú félvezető anyagok fajtájától függően csoportosíthatjuk a napelemeket [7]:

a) Szilícium alapú napelemek

- van egy kristályos, polikristályos és amorf napelem
- hatásfokuk a kristályossággal arányosan romlik (18 %, 15% és 5-8%)
- gyártásuk drága

b) Egyéb félvezetőkön alapuló napelemek:

- előállításukhoz kevés félvezető anyagra (pl.: kadmium-tellurid) van szükség
- az átlagos rétegvastagság 1-2 μm
- de hatásfokuk kevesebb, mint 15%

c) Szerves festék alapú napelemek

- a fényelnyelő anyag ebben az esetben szerves festék molekula
- hatásfokuk azonban csak 2-4% között mozog
- olcsók

d) Szerves polimer alapú napelemek:

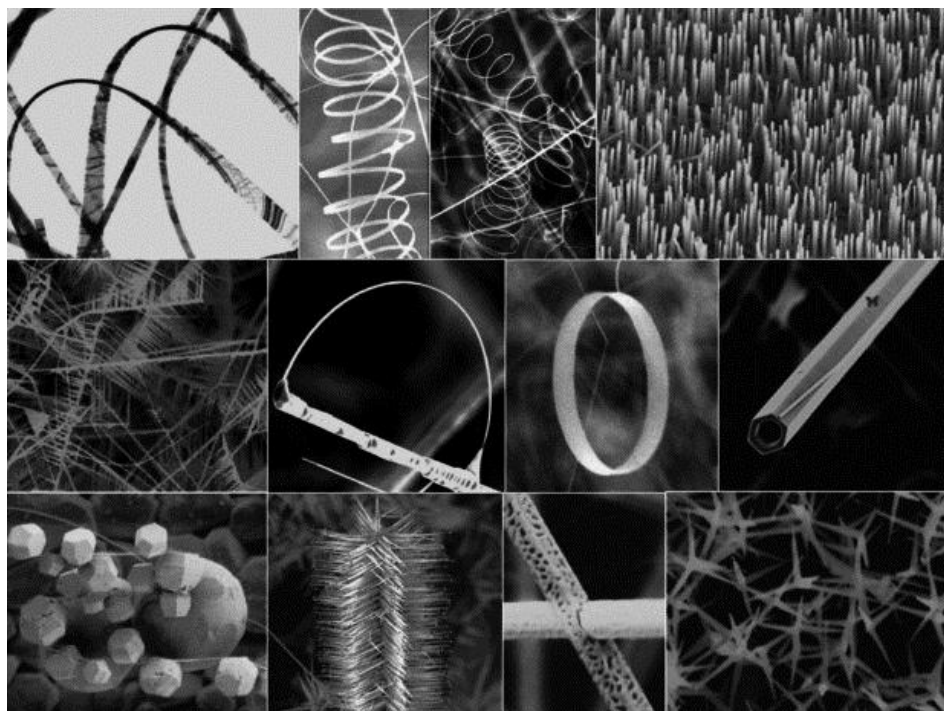
- olcsók, de hatékonyságuk ezeknek is messze elmarad a szilícium alapú napelemekéhez képest (2-5%)

Bár a hagyományos Si alapú napelemek egyeduralkodónak számítanak a jelenlegi piacon a nagyfokú kvantumhasznosítás és a jól kidolgozott ipari technológia miatt, mégis meglehetősen drágák a magas előállítási költségek okán. Ezért tekinthetők a lényegesen olcsóbb félvezetők ígéretes alapanyagoknak az újgenerációs napelemek gyártásához.

1.4 ZnO nanostruktúra, mint egydimenziós szerkezet

A ZnO nanooszlop/nanocső szerkezetek már eddig is ígéretes eredménnyel szerepeltek a különböző hibrid p-n átmenetek tanulmányozása során. Alkalmazhatóságuknak két jelentősebb oka van: alacsony a fényvisszaverő képessége, ezáltal lényegesen jobb a fényelnyelése, valamint gyorsan és egyszerűen készíthető belőle 1D nanoszerkezet, amely nagy felület/térfogat aránnyal rendelkezik, így könnyebbé válik a határfelületen létrejövő elektron-lyuk töltéspár gyors szeparációja.

A kedvező tulajdonságok minél hatékonyabb kiaknázása érdekében manapság igen változatos formájú struktúrák előállításra van lehetőség. A nanoszerkezetek mérete a néhány nm-től egészen a több μm -es nagyságrendekig változtatható, csakúgy, mint alakjuk, amely számos formában (nanogyűrűk, nanokockák, nanorudak, nanoszálak...) variálható a megfelelő kísérleti körülmények kialakításával. Található példa vizes közegű [8] vagy szerves közegű előállításra [9], valamint kémiai [10] és elektrokémiai szintézismódszerekre [11] egyaránt.



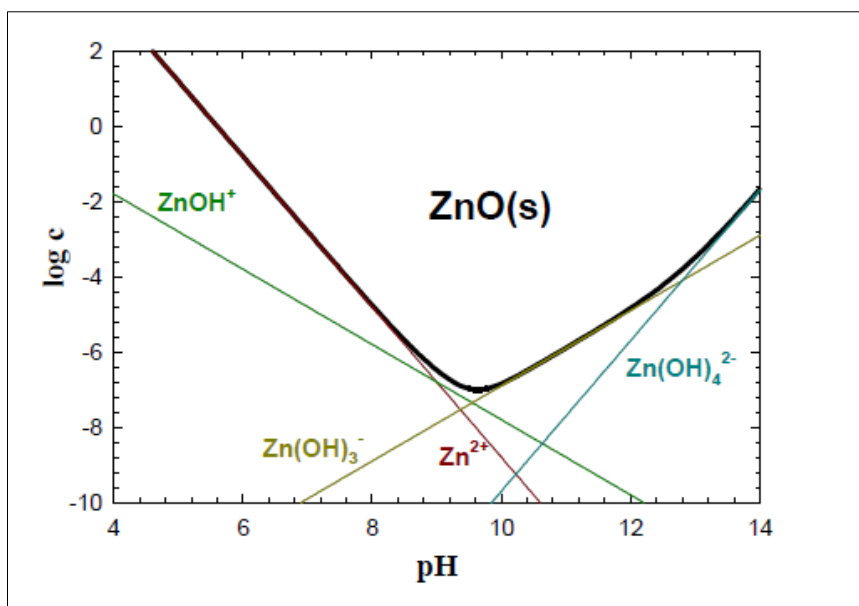
3. ábra: Különböző ZnO nanoszerkezet pásztázó elektronmikroszkópos felvételei [12]

A fotoelektrokémiai sajátság kiaknázására leginkább az egydimenziós nanooszlopok, nanocsövek, nanorudak a legalkalmasabbak. Ezekben a szerkezetekben sokkal könnyebben vándorolhat az elektron, azaz jelentősen megnövelhető a szabad úthossz, így nagyobb fotoáram konvertálható.

A kiválasztott struktúrák előállításának legkézenfekvőbb módszerei az alábbi főbb csoportokba sorolhatók:

1.4.1 Alkáli hidrotermális előállítás [13,14,15]

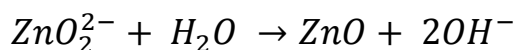
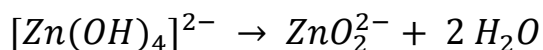
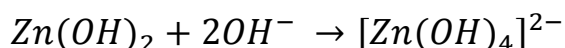
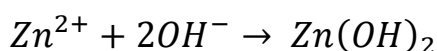
Az egyik lehetséges előállítási mód az alkáli-hidrotermális szintézis, amely során lúgos körülményeket alkalmaznak. Bár a ZnO amfoter vegyület, az oldhatósági diagram alapján látható, hogy nem hidrolizál olyan könnyen lúgos, mint savas közegben.



4. ábra: A ZnO oldhatósági diagramja [16]

Általában KOH-ot vagy NaOH-ot alkalmaznak a szintézishez, azonban arra figyelni kell minden esetben, hogy a ZnO oldhatósága növekszik az alkáli-koncentrációval és alkalmazott hőmérséklettel [17]. A szakirodalomban számos eset taglalja, hogy előnyösebb a KOH alkalmazása, a K^+ nagyobb ionsugara miatt, mert így kisebb a valószínűsége annak, hogy az alkálifémion beépül a ZnO rácsba [18], valamint azt is megállapították, hogy a Na^+ nagy affinitással rendelkezik az OH- csoportokhoz, így létrehoz egy kvázi fedőréteget az adott OH-végű kristálysíkon, ezért gátolja a kristálynövekedést [19].

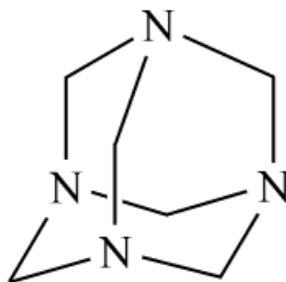
A hidrotermális szintézisek igen sokféle módon kivitelezhetők, azonban a lejátszódó reakció, amely során a Zn^{2+} -ionból ZnO alakul ki közös pontnak tekinthető mindegyik előállításban [17]:



A kémiai előállítás sokszínűségét bizonyítja továbbá az a tény is, hogy az oszlopnövekedés elősegíthető különféle komponensek reakcióelegyhez történő adagolásával. Ilyen anyagok például a polietilén-glikol és a polietilén-imin, melyek segítségével mind az oszlophossz, mind az oszlopok átmérője szabályozható. [20,21]

Az alkáli-hidrotermális módszer egy változatának tekinthetők azok a szintézisek,

amelyek alkalmával nem valamilyen alkáli-hidroxid oldatot, hanem hexametilén-tetramint (HMTA) alkalmaznak.



5. ábra: Hexametilén-tetramin szerkezeti képlete [22]

A HMTA-nak két fontos szerepe van: először kialakítja a bázikus környezetet, amely a ZnO kialakulásához szükséges, másodsorban pedig koordinálja, és ezáltal stabilizálja a Zn^{2+} ionokat.

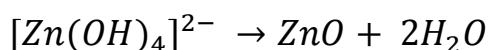
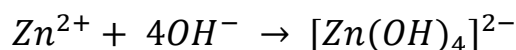
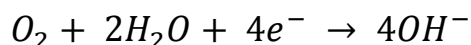
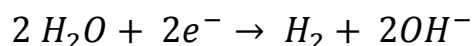
A napelemek, fotoelektrokémiai cellák gyakorlati üzemeltetésénél mindig szükség van valamilyen elektródra/módosított elektródra, így érdemes megfontolni azt a lehetőséget is, hogy a ZnO nanostruktúrát egyből egy erre alkalmas felületre alakítsuk ki.

1.4.2 Elektrokémiai előállítás [23,24]

A szakirodalom ebben az esetben is széles spektrumú és a kívánt felhasználástól függően az alkalmazott hordozókra is számos adatot találhatunk. Ilyen elektródként használható anyagok az indium-ón-oxid (ITO) és fluorral adalékolt ón-oxid (FTO) bevonatú üvegelektrodok, valamint a megfelelő vastagságú szilícium lapkák [25,26].

Az elektrokémiai előállítás nagy előnye a hagyományos, kémiai szintézisekhez képest, hogy pontosabban szabályozható. A reakció jól kézben tartható attól függően, hogy galvanosztatisz vagy potenciosztatisz leválasztást alkalmazunk-e. Galvanosztatisz leválasztások során, az elektródon áthaladó töltés- és áramsűrűséget tartjuk állandó értéken, míg potenciosztatisz leválasztások esetében a munkaelektrodra kapcsolt feszültség a konstans [27].

Az elektrokémiai előállítások esetében közös nevezőpontnak az azonos módon lejátszódó reakciók tekinthetők:

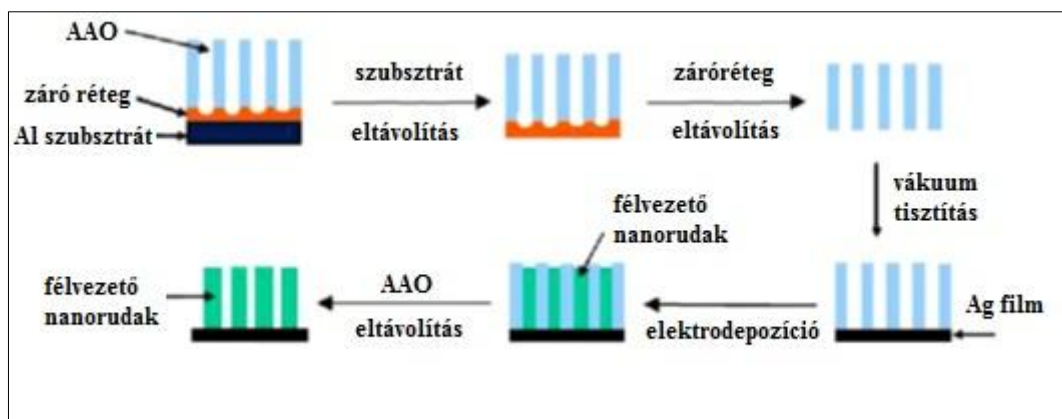


A reakcióegyenletekből következik, milyen nagy szerepe van az oldott oxigéntartalomnak, így alapvetően minden elektrokémiai szintézis sarkalatos pontjának ez tekinthető.

Nanostruktúrák szintézisekor felmerül a kérdés, hogy milyen módon lehet a hosszirányú és keresztirányú növekedést befolyásolni. Tena-Zaera és munkatársai [28] különböző cink-klorid és vezetősó (KCl) koncentráció mellett végezték az elektrodepozíciót, melynek során azt tapasztalták, hogy a nanorudak keresztmetszete fokozatosan növekedett a cink-prekursor koncentrációjának növelésével, míg a hosszirányú növekedést a KCl koncentrációjának növelésével segítették elő.

1.4.3 Szintézis templátok segítségével [29]

Nagyobb felületek, rendezettebb struktúrák előállítására bevett gyakorlat a tudomány számos területén a templátok alkalmazása. ZnO nanostruktúrák szintézise alkalmával ilyen sablonként használhatók az anódos alumínium-oxid (AAO), a polikarbonát membránok, a nanocsatornás üvegek, pórusos filmek vagy diblokk polimerek. Nagy előnyük, hogy miután elkészült a kívánt nanostruktúra, a sablonok kémiaiilag kioldhatók a nanoszerkezet sérülése nélkül.

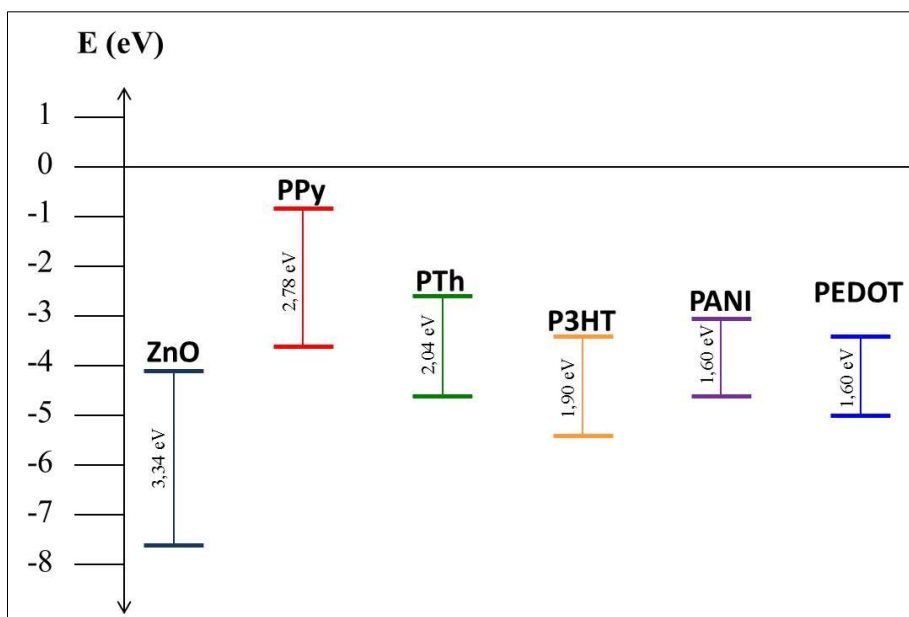


6. ábra: Egy tipikus példa a félvezető nanostruktúrák AAO templáttal történő szintézisére [30]

A fent említett módszereken kívül számos más előállítási mód is létezik (pl.: katalitikus gőz leválasztás [31]), melyekre igen széles körben találhatunk szakirodalmi hivatkozásokat. Mindenesetre a következtetéseket levonhatjuk, hogy a módszereknek és a nanoszerkezetek alakjának szinte csak a képzelet szabhat határt.

1.5 A vezető polimerek szerepe, bemutatása

A fotoeffektus kellő kiaknázására alkalmas másik lehetőség az elektronok vándorlásából visszamaradt lyukak „elvezetése”, azaz egy tulajdonképpeni „lyuk-fogó” beépítése a nanokompozitba, melynek segítségével kialakítható a megfelelő p-n átmenet a félvezető oxid határfelületén. Erre a feladatra alkalmas jelöltek lehetnek a vezető polimerek. Korábban említett előnyös sajátságukon túl (hangolható elektromos vezetés és optikai tulajdonság, olcsók, nagyobb mennyiségben is leválaszthatók) fontos kiemelni azt a számunkra rendkívül hasznos sajátságukat is, hogy a vezető polimerek HOMO-LUMO pályái energetikailag megfelelően helyezkednek el a ZnO vegyérték és vezetési sávjaihoz képest (7. ábra). Így a határfelületen a két anyag elektrokémiai potenciáljának gradiense hatására létrejöhet a töltésátmenet.



7. ábra: ZnO vegyérték és vezetési sávjának, és a vezető polimerek HOMO-LUMO pályáinak elhelyezkedése [33]

Az elektronvezető polimerek szintézisében az első jelentősebb siker néhány előzőleg publikált eredménytől eltekintve 1974-ben következett be, amikor Hideki Shirakawa professzor és munkatársai a poliacetilén Ziegler-Natta katalizátorral történő polimerizációja során, az addig ismert fekete porként leváló polimer helyett egy ezüstös fóliát állítottak elő. Az ekkor keletkezett poliacetilén még nem vezette az áramot. 1977-ben azonban megjelentek az első olyan publikációk, melyben Shirakawa professzor, Alan G. MacDiarmid és Alan J. Heeger társaságában arról számol be, hogy a poliacetilén jódgőzös oxidációja során a leváló filmréteg vezetése 109-szeresére nőtt. Munkájukat a Svéd Tudományos Akadémia a 2000. évi kémiai Nobel-díj odaítélésével ismerte el.



8. ábra: A 2000. évi kémiai Nobel-díj nyertesei: Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa és Alan J. Heeger

A vezető polimerek előállításának elsődleges szempontja, hogy milyen felhasználáshoz van szükségünk a keletkező polimerre. A szintézis megvalósulhat elektrokémiai és kémiai módon is, valamint közeget tekintve vizes és szerves közegben egyaránt. A módszer és közeg kiválasztásánál azonban figyelembe kell venni, hogy a keletkezett polimer tisztasága, mennyisége és szerkezete eltérő lesz.

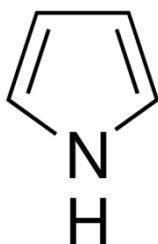
Elektrokémiai polimerizáció során a polimer réteget közvetlenül az elektród felületére választjuk le. A módszer nagy előnye, hogy egyenletes rétegvastagságot tudunk létrehozni, ami az áthaladó töltésmennyiséggel könnyedén szabályozható. Hátránya viszont, hogy a kialakuló szerkezetet nem lehet befolyásolni. A szakirodalomban találhatunk példákat mind anódos, mind pedig katódos leválasztásra. Az elektrokémiai eljárások között megtalálhatók mind dinamikus (ciklikus voltammetria), mind pedig sztatikus (potenciosztatikus, galvanosztatikuss) módszerek. A ciklikus voltammetria nagy népszerűsége abban rejlik, hogy mind kinetikai, mind termodinamikai tulajdonságok meghatározhatók belőle, valamint a töltéstranszport vizsgálatára is lehetőség nyílik. Polimerizáció során a monomeroldatból az egyes ciklusok alkalmával a munkaelektrod felületére válik ki a polimer film. Galvanosztatikuss polimerizáció esetében az áramerősséget tartjuk állandó értéken és a potenciál időbeli változását mérjük, míg potenciosztatikus mérés során a potenciált írjuk elő és az áramjelet mérjük. A dinamikus módszerek előnye, hogy a polimerizációt nem akadályozza a monomer diffúziója, míg a

sztatikus módszerek jobban ellenőrizhetők, így elkerülhető a kialakuló polimerfilm esetleges túloxidációja, amely irreverzibilis folyamat. A kémiai oxidációt akkor alkalmazzák, ha a későbbiekben nagyobb mennyiségű polimerre van szükség. Nagy előnye az elektrokémiai polimerizációval szemben a monomerek nagy választéka és az, hogy a megfelelően megválasztott katalizátorok segítségével regioreguláris polimer előállítására van lehetőség. Leggyakrabban valamilyen oxidálószerrel (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO})_3$, KMnO_4) alkalmazzák. Ezek a reakció meglehetősen hosszúak is lehetnek, akár 24 óráig is eltarthatnak.

Az általunk készített kompozitokban az alábbi monomereket alkalmaztuk:

1.5.1 pirrol

A pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $M_r = 67,09$; $\rho = 0,967 \text{ g/cm}^3$) öttagú, egy heterociklusos, aromás vegyület.



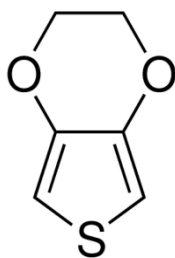
9. ábra: A pirrol szerkezeti képlete

A nitrogén nemkötő elektronpárja is részt vesz a delokalizált π -elektronrendszer kialakításában. A pirrol vizes közegben enyhén savas jelleget mutat, mert a nitrogén-hidrogénkötés kissé polarizáltabb. Jellemző reakciója a 2-es és 5-ös pozícióban az elektrofil szubsztitúció.

Bár vízben való oldhatósága kicsi (6g/100g), még is lehetséges vízből vezető réteg leválasztása. A méréseket minden esetben célszerű frissen desztillált pirrolból készíteni, hiszen hő és fény hatására autopolimerizáció játszódhat le, melynek következtében nem alakul ki konjugált kötésrendszer a monomeregységek mentén, így a kialakuló polimer elektromosan szigetelő lesz.

1.5.2 (3,4-etilén-dioxi-tiofén)

A 3,4-etilén-dioxi-tiofén ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, $M_r = 142,18$; $\rho = 1,331 \text{ g/cm}^3$) egy szubsztituált származéka a tiofénnek, melyben a heterociklust tartalmazó gyűrű 3- as és 4-es helyzetben lévő szénatomjához egy etilén-oxid csoport kapcsolódik.



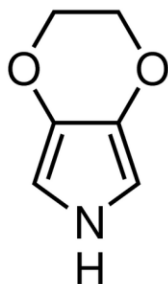
10. ábra: Az EDOT szerkezeti képlete

Kitűnő kémiai- és hőstabilitással rendelkeznek, valamint oxidált állapota nagy fajlagos vezetéssel bír. Ennek ok, hogy az etilén-oxid gyűrű rendezett szerkezetet biztosít a polimer molekulán belül, így csökken a hibahelyek kialakulásának lehetősége csökken, azaz megnő a konjugációs hossz, ami a fajlagos vezetés növekedését okozza.

Hátránya viszont, hogy más vezető polimerekhez képes tiltott sáv értéke igen kicsi 1,6-1,7 eV.

1.5.3 (3,4-etiléndioxi-pirrol)

A 3,4-etiléndioxi-pirrol ($C_6H_7NO_2$; $M_r = 125,13$; $\rho = 0,889 \text{ g/cm}^3$) viszonylag ritkán használt monomer. A pirrol gyűrűhöz ebben az esetben a 3-as és a 4-es szénatomnál egy etilén-oxid gyűrű kapcsolódik éppen úgy, mint az EDOT esetében.



11. ábra: Az EDOP szerkezeti képlete

Mivel ritkán használt monomerről van szó, így kézen fekvőnek tűnt ezt is alkalmazni a kompozitok elkészítéséhez, hiszen ez tudományos szempontból mindenképpen újdonságnak számíthat. A munka nehezét az jelenti főként, hogy a monomer sajnos hűtőben, sötét üvegben tárolva is autopolimerizálódik, már kis mennyiségű oxigén jelenlétében is.

1.6 Alkalmazott mérés technikák, eszközök

1.6.1 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia alapja, hogy a vizsgálandó mintát egy elektromágnesek által fókuszált és irányított elektronnyalábbal pásztázzuk végig. Az elektronnyaláb a minta anyagával kölcsönhatásba lép (szóródik, másodlagos elektronokat, röntgenfotonokat gerjeszt...), majd a detektor a mintáról visszaszóródott, másodlagosan gerjesztett elektronokat detektálja. A pásztázó elektronmikroszkópia előnyei a hagyományos optikai mikroszkópiával szemben a jóval nagyobb nagyítás, nagyobb mélységélesség és felbontóképesség. A minták SEM felvételeit az SZTE TTIK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal, 3 kV gyorsítófeszültség mellett készítettük. A mikroszkópos felvételek kiértékelését az ImageJ program segítségével, képenként 50 mérési adat felhasználásával végeztem.

1.6.2 Energia diszperzív röntgen analízis (EDX)

Ha a pásztázó elektronnyaláb energiája kellően nagy, akkor a mintában röntgenfotonok gerjesztődnek. Egy erre alkalmas röntgenfoton detektor segítségével végezhetünk a mintán elemanalízist, azaz megállapíthatjuk a mintát felépítő atomok kémiai minőségét. A detektorok érzékeli mind a folytonos, mind pedig a karakterisztikus röntgensugarakat, azonban elem analízisre csak a karakterisztikus röntgensugarak alkalmazhatók, mivel ezek tartoznak az egyes atomokra jellemző elektronátmenetek energiájához. A folytonos sugárzás, mint háttér lesz jelen a spektrumon.

Az energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX) vizsgálatok a Hitachi S-4700 típusú SEM készülékbe szerelt Röntec EDX detektorral történtek, 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

1.6.3 Röntgen diffraktometria (XRD)

A röntgensugarak kristályokon áthaladva diffraktálódnak, mivel hullámhosszuk összemérhető a kristálysíkok közötti távolsággal. A röntgensugarak elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba, így az atomok elektronfelhője mintegy másodlagos sugárforrásként viselkedik.

A szomszédos síkok közötti távolságok a (hkl) reflexiókhoz tartozó 2Θ szögekből a Bragg-egyenlet segítségével határozható meg:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

ahol λ : a röntgensugárzás hullámhossza, d : a szomszédos kristálysíkok távolsága, Θ : a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög. Az $n=1$ esetben ún. elsődleges reflexiót kapunk, általában ez a legnagyobb intenzitású. Az $n=2,3,\dots$ egész számoknak megfelelő reflexiók a 2, 3 ... hullámhossznyi útkülönbségeknek felelnek meg.

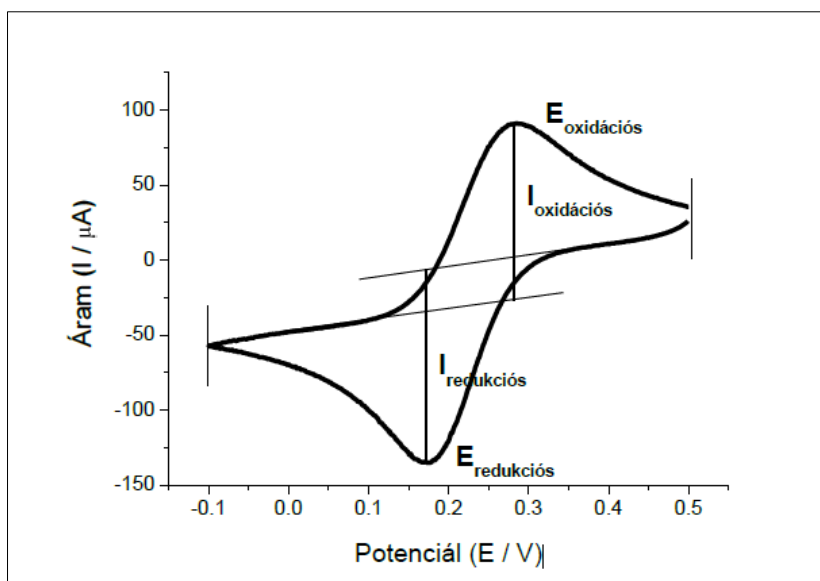
A mérések SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken, egy MiniFlex II asztali porröntgen diffraktométerrel készültek.

1.6.4 Fotoelektrokémiai mérések

Az elektrokémiai mérések során hagyományos, háromelektrodos cellaelrendezést alkalmaztunk. A munkaelektrod (WE) a nanostruktúrák előállításánál ITO bevonatú üvegelektrod volt, míg a polimer leválasztásához a ZnO nanostruktúrával módosított ITO-kat alkalmaztunk. A fotoelektrokémiai mérésekhez a ZnO/vezető polimer kompozitot tartalmazó ITO bevonatú módosított üvegelektrodokat használtuk. A munkaelektrod potenciál értékét egy referencia elektródhoz (RE) viszonyítva lehet mérni, mely utóbbinak nem polarizálható elektródnak kell lennie. Esetünkben ez egy Ag/AgCl (3 M NaCl) elektród (potenciálja a SHE-hoz viszonyítva +0,200 V) volt. Minden mérés során Pt lemezt alkalmaztunk ellenelektrodként (CE). A mérések kivitelezéséhez szükség van továbbá egy vezetősóra, amelynek segítségével megfelelő Faraday-áram alakul ki az alkalmazott oldószerben.

A nanostruktúrák szintézisét galvanosztátikus (állandó áramsűrűség mellett mértük a feszültséget) és potenciosztátikus (állandó feszültség érték mellett mértük az áthaladó áramerősséget) úton is megvalósítottuk. A fotoelektrokémiai tulajdonságokat potenciodynamikus (ciklikus voltammetria) és kronoamperometriás technikákkal vizsgáltuk.

A ciklikus voltammetriás mérésekben a feszültséget egy háromszögjel alapján változtattuk periodikusan, miközben mértük az áthaladó áramerősséget, töltést, majd a kirajzolódó görbéből vontunk le következtetéseket.



12. ábra: Egy tipikus ciklikus voltammogram [34]

Az eredményül kapott ciklikus voltammogram (CV) tehát az áram változását mutatja a potenciál változásának függvényében. A görbén bejelölt $E_{\text{oxidációs}}$, az oxidált állapot csúspotenciálja, a hozzá tartozó csúcs áram az $I_{\text{oxidációs}}$. Az $E_{\text{redukciós}}$ jelöli, a redukált állapot csúspotenciálját, a hozzá tartozó csúcs áram az $I_{\text{redukciós}}$.

A fotoelektrokémiai tulajdonságokat kronoamperometriás mérésekkel is megvizsgáltuk. Amennyiben a migráció elhanyagolható és konvekció sincs jelen, a mérendő komponens transzportja csak diffúzióval valósul meg. Ennek lényege, hogy a vizsgálandó mintát egy adott ideig állandó potenciálra polarizáljuk, és mérjük az eközben áthaladó áram nagyságát. A feszültség ráadása után a megjelenik az elektrokémiai kettősréteg áttöltéséhez rendelhető kondenzátor áram, melynek nagysága időközben közel nullára változik, ezért elegendő idejű várakozás után mérhetjük a ténylegesen áthaladt áramerősséget. Méréseink alkalmával 9 potenciállépcsőt iktattunk be, melyeknél a 100 - 100 s alatt átfolyó áramot mértük.

A ZnO nanostruktúrák elektrokémiai leválasztását egy DropSens Bipotenciosztát/Galvanosztát μStat 400 típusú készülékkel végeztük.

Az elektrokémiai polimerizáció és a fotoelektrokémiai mérések egy Autolab PGSTAT10 és egy PGSTAT302 típusú galvanosztát/potenciosztát műszerekkel készültek. A fotoelektrokémiához fényforrásként egy Hamamatsu L8251 típusú xenon-higany lámpa szolgált, melynek maximális teljesítménye 300 W.

2 Kísérleti munka

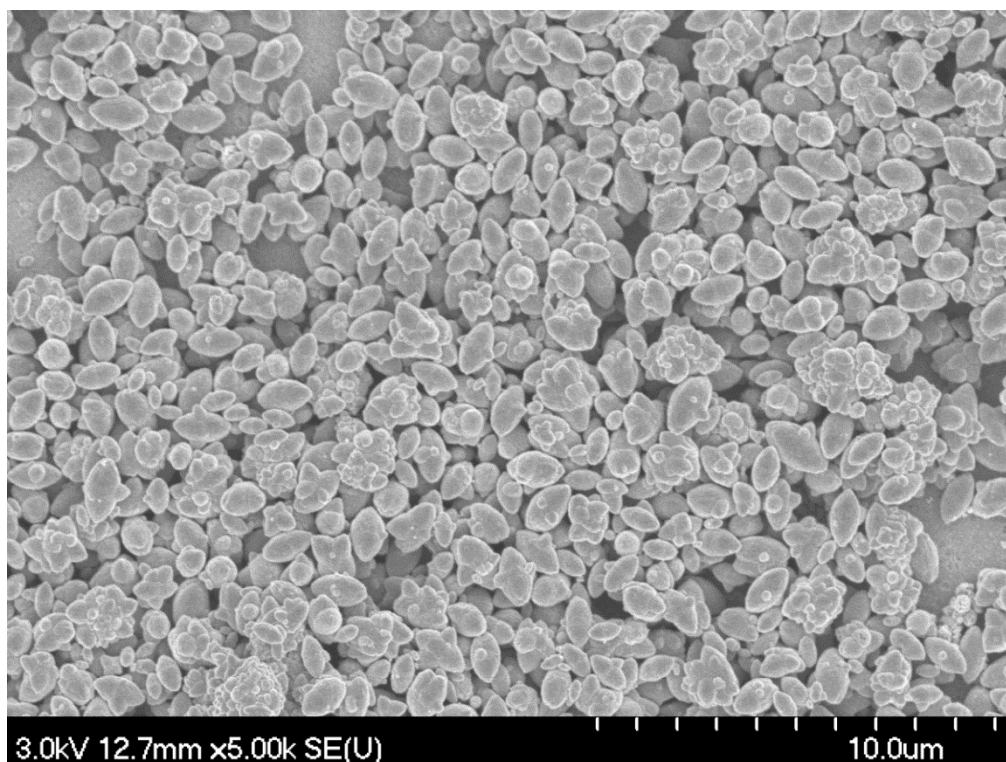
2.1 Felhasznált vegyszerek

- cink-klorid (ZnCl_2 ; $M_r = 136,30$) (Aldrich)
- cink-oxid vizes diszperzió (ZnO ; 50 w%-os, átlagos részecskeméret <100 nm) (Aldrich)
- ammónium-hidroxid (NH_4OH ; $M_r = 35,05$;) (Molar Chemicals Kft.)
- polietilén-imin vizes polimer oldat ($M_n = 1800$; $M_w = 2000$; 50 w%-os) (Aldrich)
- kálium-klorid (KCl ; $M_r = 74,56$) (Reanal)
- pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$; $M_r = 67,09$; $\rho = 0,967$ g/cm³) (Aldrich)
- 3,4-etiléndioxi-tiofén ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$; $M_r = 142,18$; $\rho = 1,331$ g/cm³) (Aldrich)
- 3,4-etiléndioxi-pirrol ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$; $M_r = 125,13$; 2 w/v%-os) (Sigma-Aldrich)
- lítium-perklorát (LiClO_4 ; $M_r = 106,39$) (Sigma-Aldrich)
- nátrium-dodecil-szulfát ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$; $M_r = 288,38$) (VWR International Kft.)
- acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$; $M_r = 41,05$) (VWR International Kft.)
- ioncserélt víz (Milli Q)
- absz. etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $M_r = 46,07$) (VWR International Kft.)
- aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $M_r = 58,08$) (VWR International Kft.)

2.2 ZnO nanorudak kémiai szintézise

Munkánk elején az irodalmi háttérrel áttanulmányozva arra a következtetésre jutottunk, hogy a legegyszerűbb módja a ZnO nanostruktúrák előállításának az alkáli-hidrotermális szintézis. A nanostruktúrák szintézisét ITO bevonatú üveglapkákra valósítottuk meg a későbbi lehetséges vizsgálatokat is szem előtt tartva. Az üveglapkákat előzetesen abszolút etanolban, acetonban, majd ioncserélt vízben tisztítottuk 10-10 perc ultrahangos kezeléssel. Alapréteget az 50 w%-os vizes ZnO diszperzió 10X hígítású oldatából készítettünk mártásos technikával. A mártási idő 5 másodperc volt üveglaponként. Az alapréteggént felvitt ZnO nanorészecskék az oszlopok kristálynövekedési gócpontjaként szolgáltak.

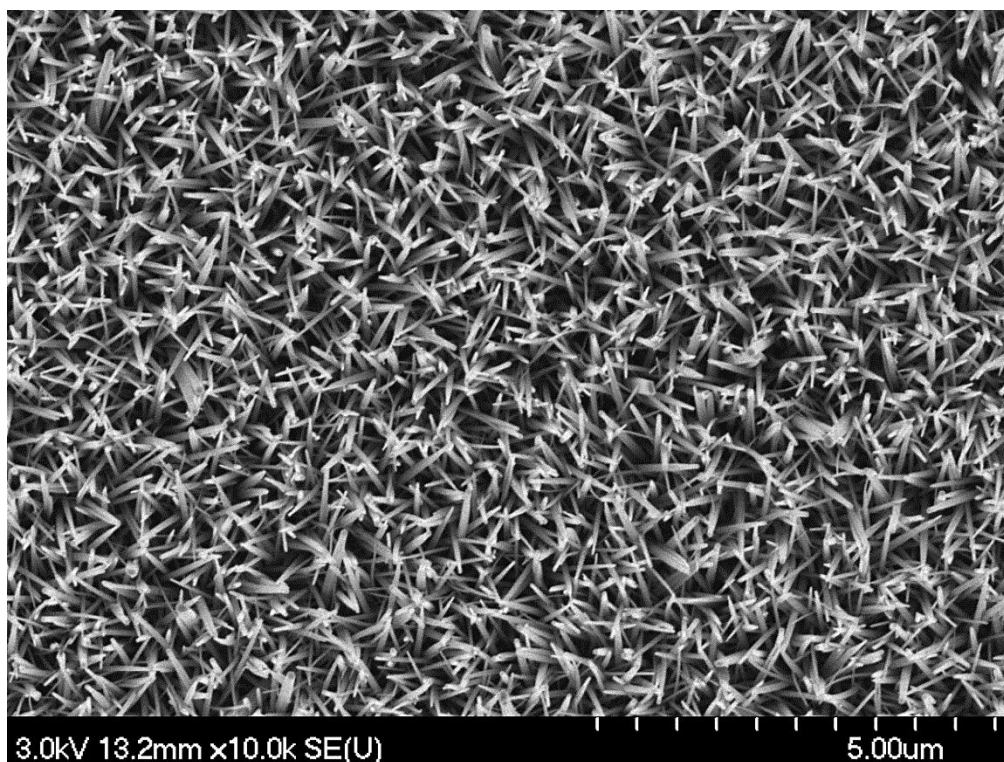
A reakció kivitelezéséhez szükségünk volt egy autoklávrá, melyet az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék munkatársai bocsátottak rendelkezésünkre. A szintézishez ZnCl_2 -oldatot alkalmaztunk 0,027 M koncentrációban, a pH-t 1 M koncentrációjú NH_4OH -oldat segítségével 10 körüli értékre állítottuk be, melyet univerzális pH papírral ellenőriztünk a reakció „elindítása” előtt. Ezután a reakcióelegyet 70 °C-ra melegítettük, majd 24 óráig ezen a hőmérsékleten tartottuk. [35] A kellő idő elteltével a fűtést kikapcsoltuk, majd szobahőmérsékleten hagytuk kihűlni az autoklávot. Az üveglapkákat végül desztillált vízzel leöblítettük és 500 °C-on, levegőn szárítottuk 1 óra hosszáig.



13. ábra: Hidrotermális szintézissel előállított ZnO nanorészecskék SEM felvétele

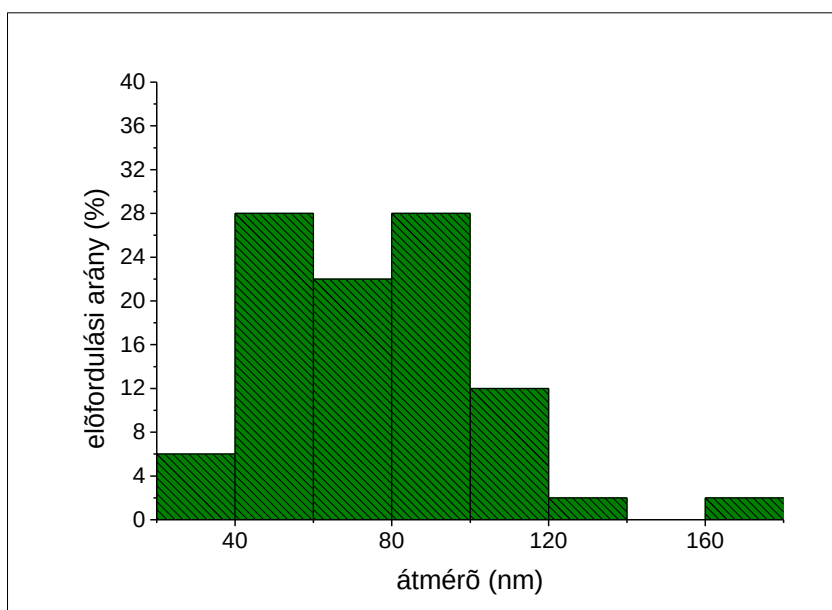
A mikroszkópos felvételen (13. ábra) látható, hogy a keletkezett nanostruktúra nem a várt oszlopos szerkezet, hanem helyette ellipszis alakú, két végén csúcsos szerkezetek alakultak ki. A hosszirányukat tekintve méretük 1,2-1,4 μm míg a keresztirányú átmérőjük átlagosan 600-700 nm között van.

Felhasználási szempontból azonban ezek a struktúrák nem voltak megfelelőek számunkra. Ennek okán módosítottuk a receptúrát oly módon, hogy a reakcióelegyhez 0,06 g/100 cm^3 végső koncentrációban polietilén-imint adagoltunk, mely a hosszirányú növekedést hivatott elősegíteni [20].



14. ábra: Polietilén-imin hozzáadásával készített ZnO nanostruktúra pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Jól megfigyelhető a 13. és a 16. ábra közötti különbség. A polietilén-imin hozzáadásakor teljesen más struktúra keletkezett. Valóban a kívánt mérettartományú és alakú nanorudas szerkezet képződött, amelyet a SEM felvételek és a 15. ábrán szereplő eloszlási diagram is alátámaszt.



15. ábra: A ZnO nanorudak átmérőjének eloszlási diagramja

A mikroszkópos képek elemzésből kitűnik, hogy a ZnO nanorudak átlagos átmérője

40-100 nm között változik.

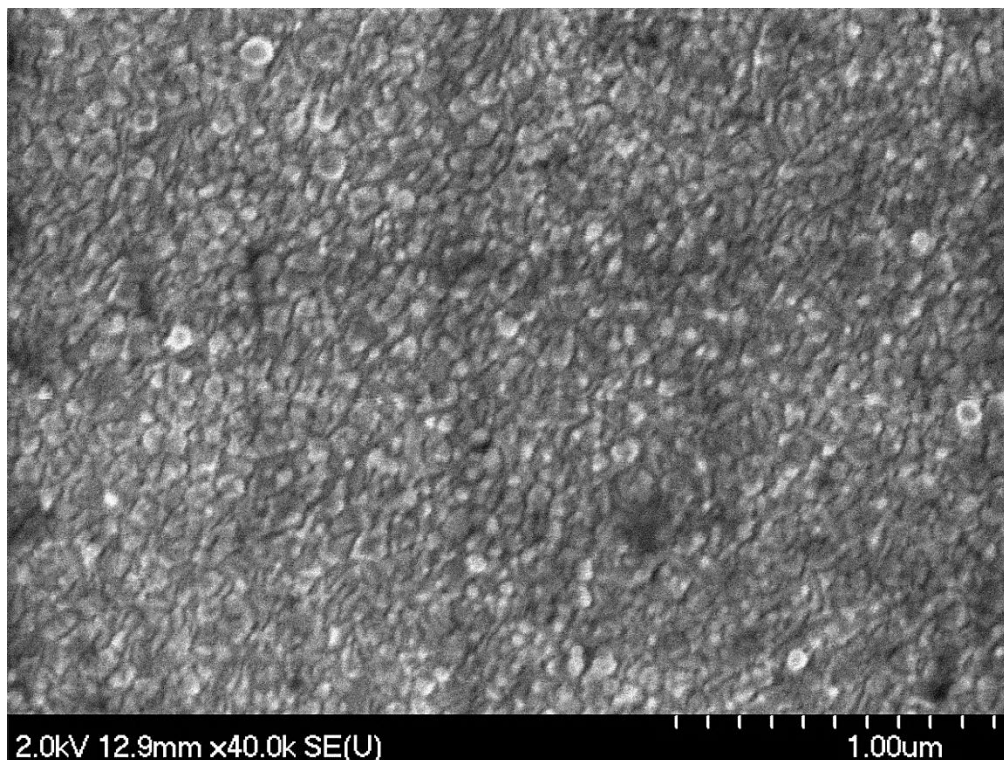
Kísérleteink azonban rámutattak arra, hogy a kémiai szintézis reprodukálhatósága sajnos a kísérleti körülmények gondos betartása ellenére is nehezen kivitelezhető. Ennek okán döntöttünk úgy, hogy a munkánk további részében az elektrokémiai nanoszerkezet-szintézist helyezzük előtérbe.

2.3 ZnO nanooszlopok elektrokémiai szintézise és jellemzése

Az elektrokémiai leválasztás célszerűbb szintézisnek tűnik, hiszen ebben az esetben a nanostruktúra kialakulása egy kényszerítő erő (feszültségkülönbség) hatására megy végbe.

2.3.1 Galvanosztatikus/potenciosztatikus leválasztás

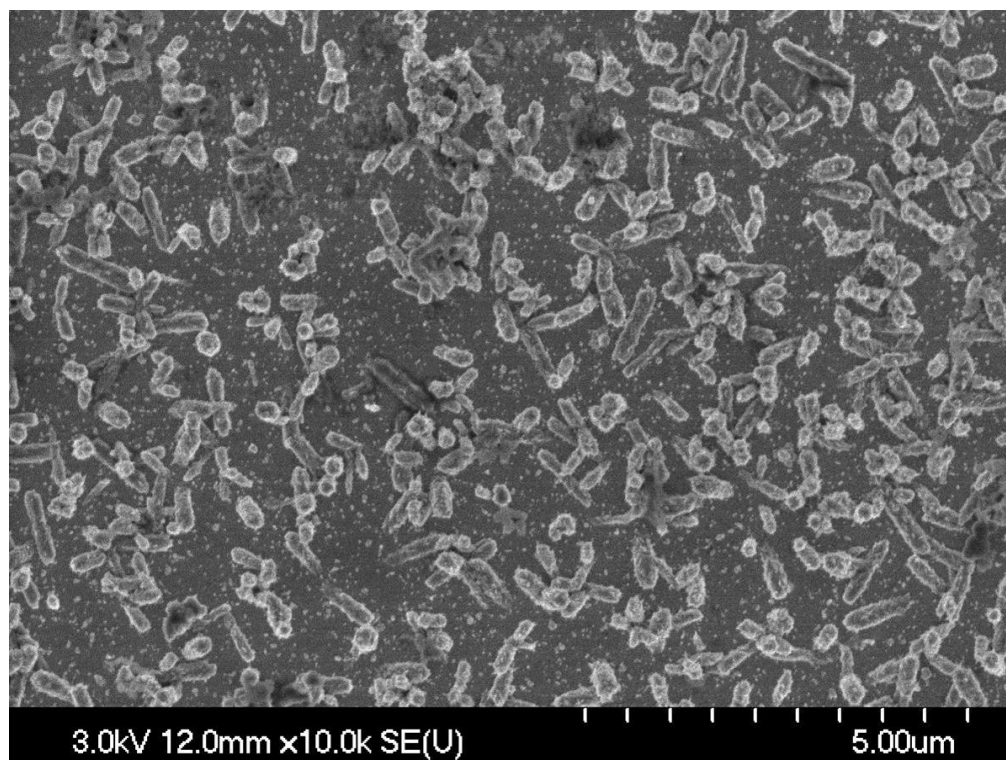
Első közelítésben egy kétlépcsős leválasztási technikát adaptáltunk a szakirodalomból. Ebben az esetben 1 mM ZnCl_2 oldatot készítettünk, melyhez 0,1 M koncentrációban KCl-ot adtunk. Az első lépcső egy galvanosztatikus metódus volt, amelynek segítségével kialakítottuk az ITO elektródon a megfelelő ZnO alapréteget. A munkaelektrodot ebben az esetben is a 2.2 fejezetben taglalt módon tisztítottuk. A szintézis során alkalmazott áramsűrűség (j) $-0,15 \text{ mA/cm}^2$, míg az alkalmazott töltéssűrűség (Q) $0,4 \text{ C/cm}^2$ volt.



16. ábra: Galvanosztatikus úton előállított ZnO alapréteg SEM felvétele

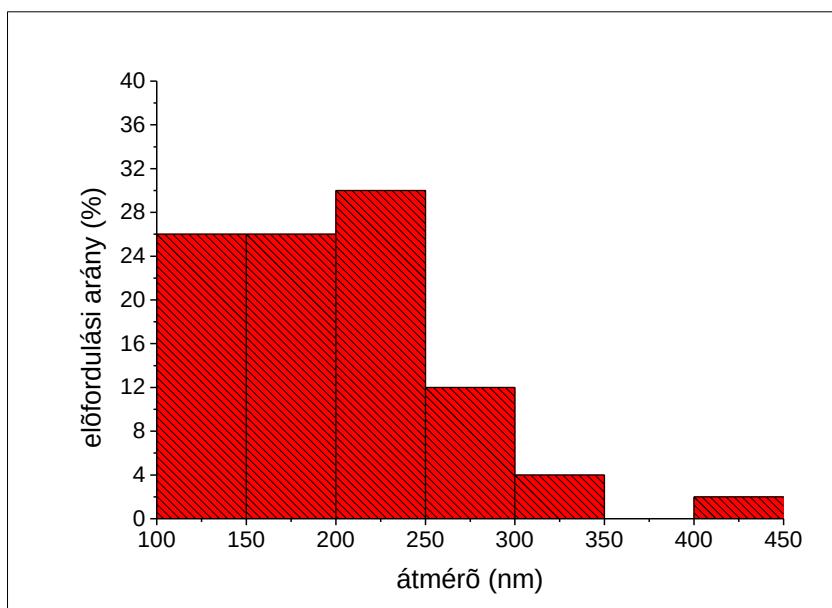
A 16. ábrán megfigyelhető, hogy egyenletes, homogén réteg alakult ki a munkaelektrod felületén.

A következő lépés a potenciosztatikus oszlopnövesztés volt. A szintézist egy 20 percig tartó oxigénöblítéssel kezdtük, mert az 1.4.2 fejezetben taglaltak szerint megállapítható, hogy az elektrokémiai szintézis sikere nagyban függ a reakcióelegy oldott oxigén tartalmától. Ezután a cellát 80 °C-ra fűtöttük, majd a munkaelektrodra -1,0 V feszültséget kapcsoltunk. Az oszlopnövesztés reakcióideje 1800 s volt.



17. ábra: Potenciosztatikus eljárással növesztett ZnO oszlopok SEM felvétele

Bár az oszlopnövesztés sikeres volt, az elektródon csak elszórtan találhatók nanostruktúrák, valamint a keletkezett rudak nagy része is eldőlt, nem tartotta meg eredeti növekedési irányát. Alakjukat tekintve pedig nem a várt hatszöges wurtzit típusú kristályok keletkeztek. Az eloszlási diagram alapján az oszlopok átlagos átmérője 200-250 nm, ugyanakkor nagy számban fordulnak elő a 100-200 nm átmérőjű oszlopok is.



18. ábra: A potenciosztatikus úton leválasztott nanorudak átmérőjének eloszlási diagramja

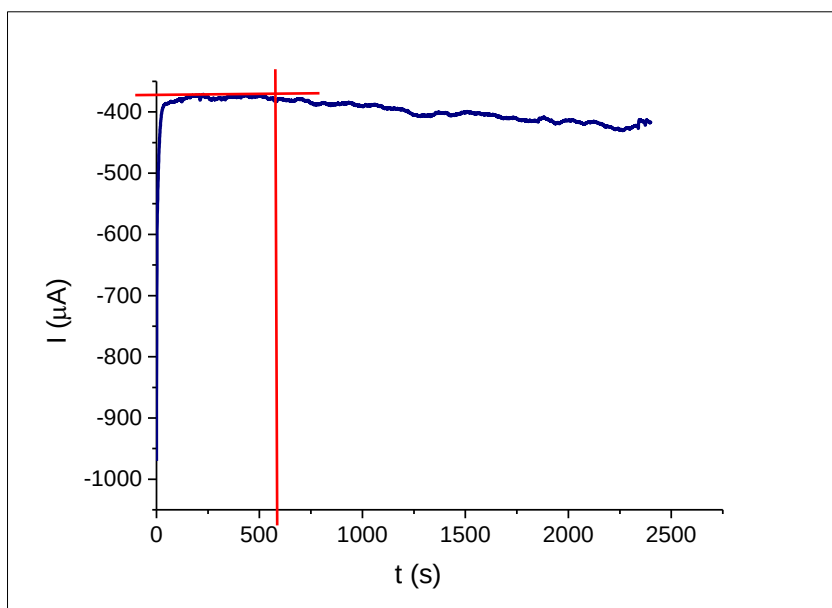
Fontos megfigyeléseink közé tartozott továbbá, hogy az átlátszó üvegelektrodon beszürkült az ITO-bevonat, így ezek a rétegek a későbbiekben nem válhatnak alkalmassá spektro- és fotoelektrokémiai mérések kivitelezéséhez. Ennek okán kerestünk egy másik receptúrát [36], amelyet 2.3.2. fejezetben ismertetek.

2.3.2 Potenciosztatikus leválasztás

A kísérleti paramétereket a továbbiakban olyan módon kívántuk beállítani, hogy mind a kialakult nanostruktúra minősége, mennyisége megfelelő legyen, mind pedig a munkaelektrod vezetőrétegében (ITO réteg) ne történjenek változások.

A szakirodalomból olyan szintézismódszer adaptálását valósítottuk meg, mely nem csak a reakcióidő lecsökkentését tette lehetővé, de biztosította a munkaelektrod vezetőrétegének megővését is a szintézis alatt.

Ez a leválasztás egy lépésen keresztül történik: 5 mM ZnCl_2 -oldatot készítettünk, melyhez 0,1 M koncentrációban KCl-ot adtunk. A cellát 70 °C-ra fűtöttük, majd 20 percen át intenzív oxigénbuborékolatást végeztünk az oldatban. Ezután a folyamatos oxigén áramot a gáztérbe emeltük. Az alkalmazott feszültséget -0,7 V, a reakcióidőt pedig 2400 s-ban határoztuk meg. Ez az idő elegendőnek bizonyult az alapréteg és az oszlopok kialakulásához, ugyanakkor nem valósulhat meg a növekedés felgyorsulása, melynek következtében az oszlopok eldőlnének.



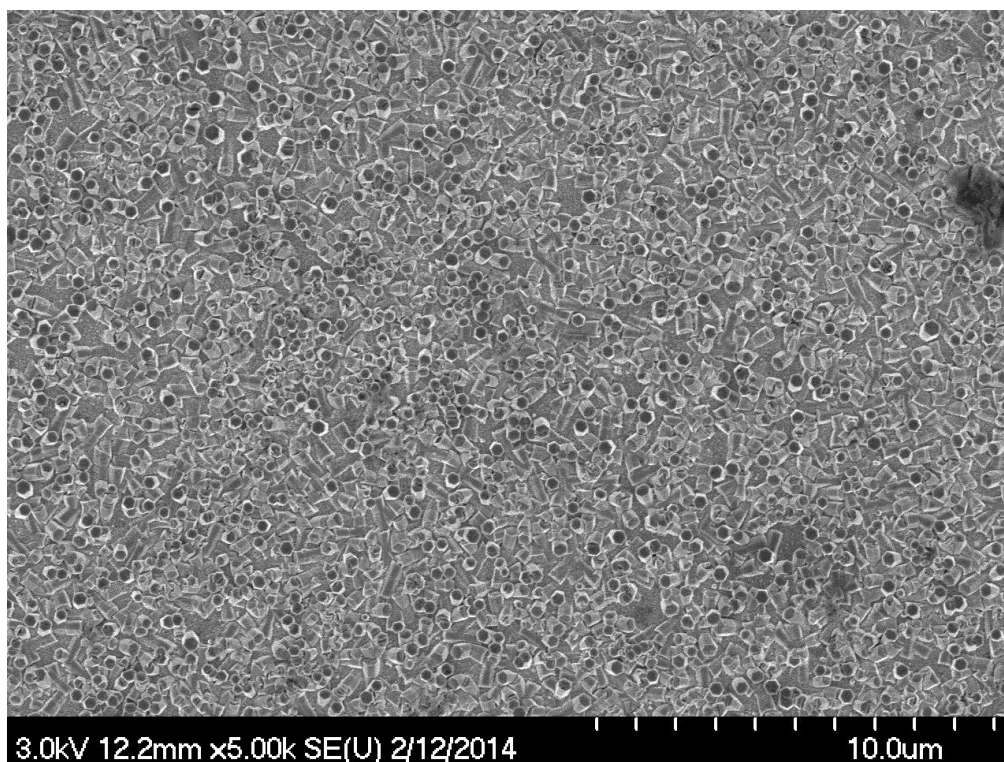
19. ábra: Potenciosztatikus oszlopnövesztés során mért áramerősség az idő függvényében (piros vonal jelöli a stacionáriusnak vett értékeket)

A mért áramerősségből és az elektród kiindulási geometriai felületének ismeretéből ($A_{\text{WE}}=1\text{cm}^2$) kiszámítható a kezdeti szakaszon áthaladó áramsűrűség (j) és töltéssűrűség (σ), amely az alapréteg kialakulásához szükséges.

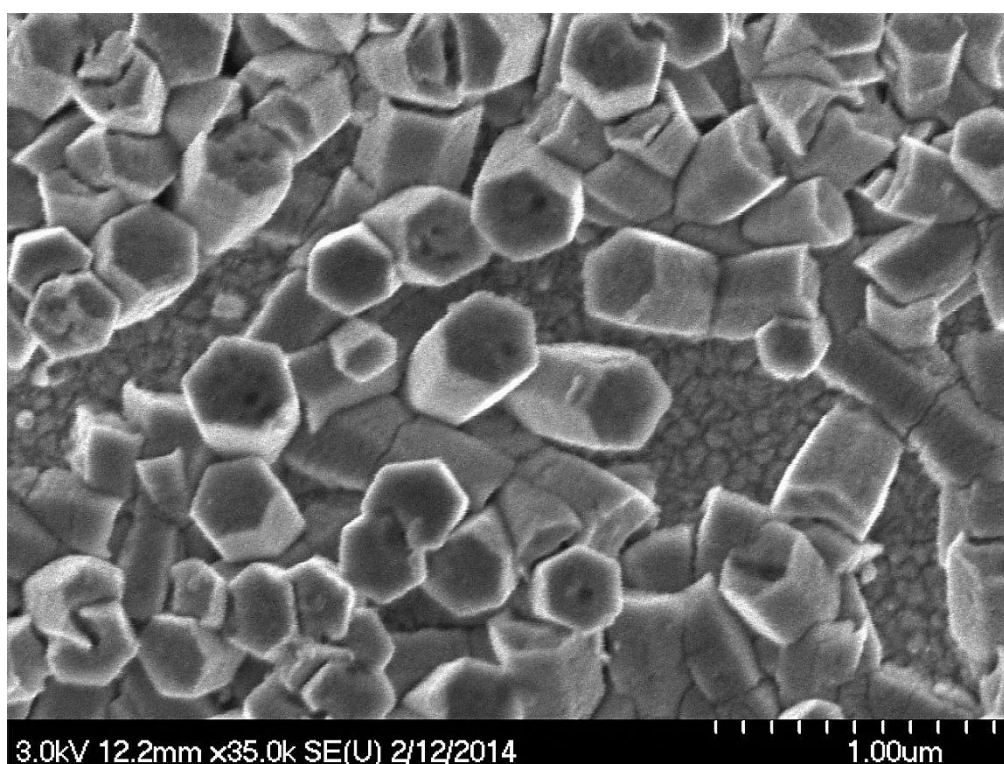
Jól látható a 19. ábrán, hogy a mért áramerősség érték kb. 540 s-ig - a kezdeti hirtelen növekedéstől eltekintve, stacionáriusnak tekinthető. Ebből a szakaszból számíthatók tehát a fent említett paraméterek: $j = -0,373 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, míg $\sigma = 0,201 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}$.

A kezdeti stacionárius szakasz után megfigyelhető, hogy a mért áramerősség értéke az 540 s után fokozatosan csökken. Ebből arra következtethetünk, hogy az alapréteg kellően vastaggá vált, azaz megváltozott az elektród tényleges felülete, így elkezdődött az oszlopnövekedés.

A szintézis eredményeként kapott nanostruktúráról pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk.



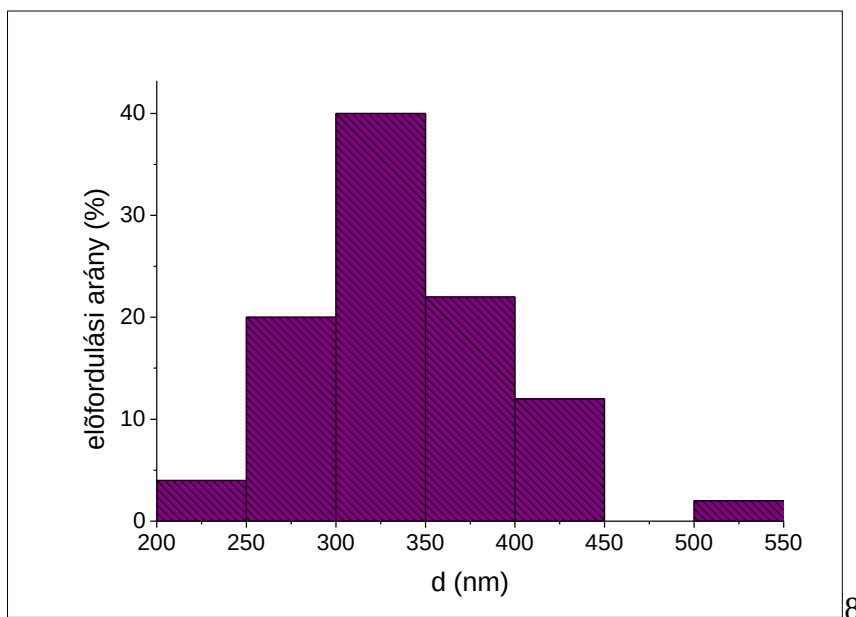
20. ábra: Potenciosztatikusan növesztett ZnO nanooszlopok SEM felvétele 5000x nagyításban



21. ábra: Potenciosztatikusan növesztett ZnO nanooszlopok SEM felvétele 35000x nagyításban

A 20. és 21. ábrán látható, hogy az elektród felületén tömötten helyezkednek el a

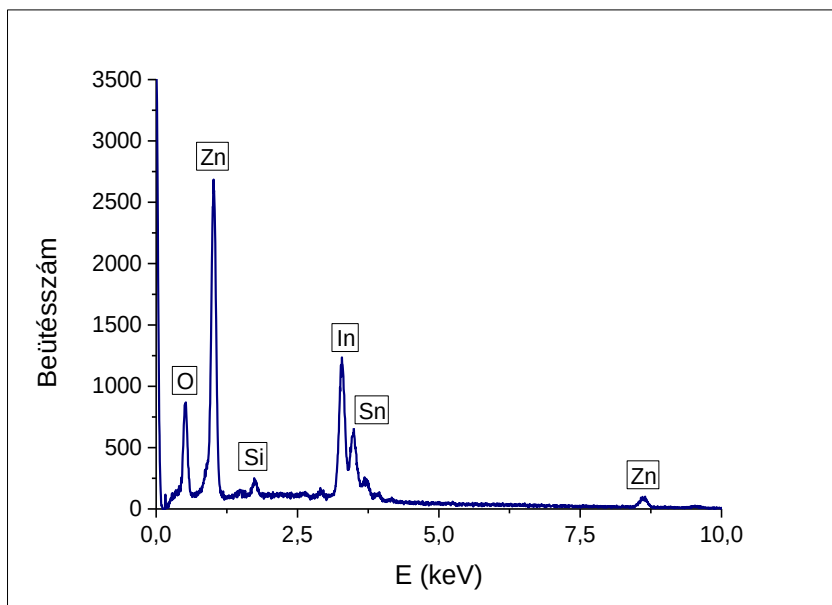
nanooszlopok, valamint a nanostruktúrának a kívánt hexagonális alakjuk van



22. ábra: A potenciosztatikus úton leválasztott nanorudak átmérőjének eloszlási diagramja

A 20. ábra alapján készített méreteloszlási diagram alapján (22. ábra) meghatároztuk, hogy az átlagos nanooszlop átmérő 300-350 nm között helyezkedik el.

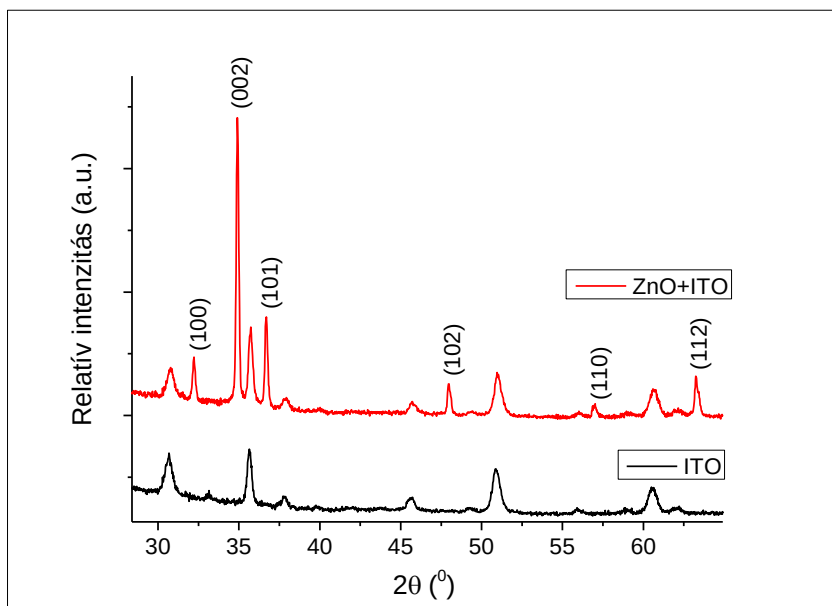
A keletkezett nanoszerkezeten energia diszperzív röntgenanalízist (EDX) végeztünk, hogy megbizonyosodjunk valóban ZnO keletkezett a szintézis során. A kristályszerkezetet pedig röntgen diffraktometriával (XRD) ellenőriztük.



23. ábra: ZnO nanooszlopokról készített EDX felvétel

A levált nanostruktúra valóban ZnO, hiszen látható, milyen nagy intenzitással szerepel az oxigén és a cink jele. Ezen kívül láthatók még az indiumhoz és az ónhoz

tartozó nagyobb intenzitású csúcsok, amelyek az elektród ITO-bevonatából származnak. A rétegről készült XRD vizsgálat eredményét a 24. ábrán mutatom be.

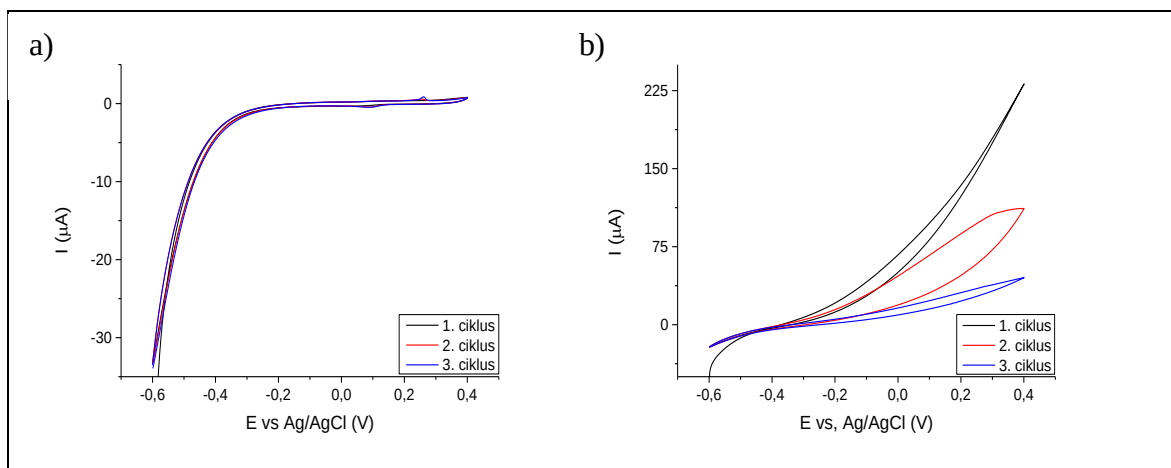


24. ábra: Az ITO (fekete) és a ZnO nanostruktúrát is tartalmazó ITO (piros) diffraktogramjai

A 24. ábrán megfigyelhető, hogy az ITO-bevonat nem változik a szintézis során, hiszen a jellemző diffrakciós vonalak ugyanannál a 2θ értékeknél jelentkeznek, valamint relatív intenzitás értékükben sincs jelentősebb eltérés. A nanostruktúrára jellemző vonalakhoz tartozó kristálysíkok a szakirodalmi adatokkal jól [37] korrelálnak, tehát valóban a kívánt hexagonális, wurtzit típusú kristályok keletkeztek.

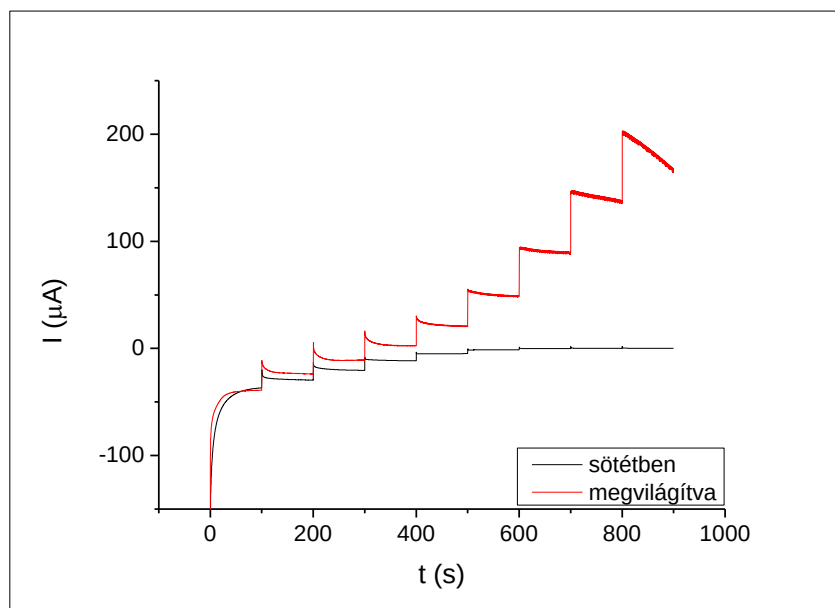
A röntgen diffraktogramból látható, hogy a keletkezett nanostruktúra valóban szép, kristályos forma, hiszen az egyes diffrakciók éles csúcsokként jelennek meg.

Az alapvető szerkezeti vizsgálaton kívül elvégeztük a ZnO nanoszlop-réteg fotoelektrokémiai vizsgálatát is. Az alkalmazott potenciáltartomány kijelölésére előkísérleteket végeztünk, mind a ZnO, mind pedig a kompozitok esetében. Olyan tartományt kerestünk, amelyen a kompozitot vizsgálva se a félvezető oxid alaprétegben, se a polimerben ne történjenek nem kívánt változások. A potenciodynamikus vizsgálatokat végül a $-0,6 < E < +0,4$ V-os tartományon végeztük el. Bebizonyosodott, hogy a ZnO alapstruktúra nagymértékű fotokorróziót szenved el a folyamatos megvilágítás hatására.



25. ábra: ZnO nanooszlop-réteg fotoelektrokémiai vizsgálata sötétben (a) és folyamatos megvilágítás (b) során

A mintákon kronoamperometriás mérést is végeztünk a rövidebb megvilágítási idő érdekében. Ennek során 9 potenciállépcsőt iktattunk 100 mV-ként léptetve a potenciált, amelyet a katódos végről indítottunk -0,6 V értékről, az anódos véget +0,2 V-ban határoztuk meg. Egy-egy potenciálértéken 100 s ideig mértük az áramerősséget.



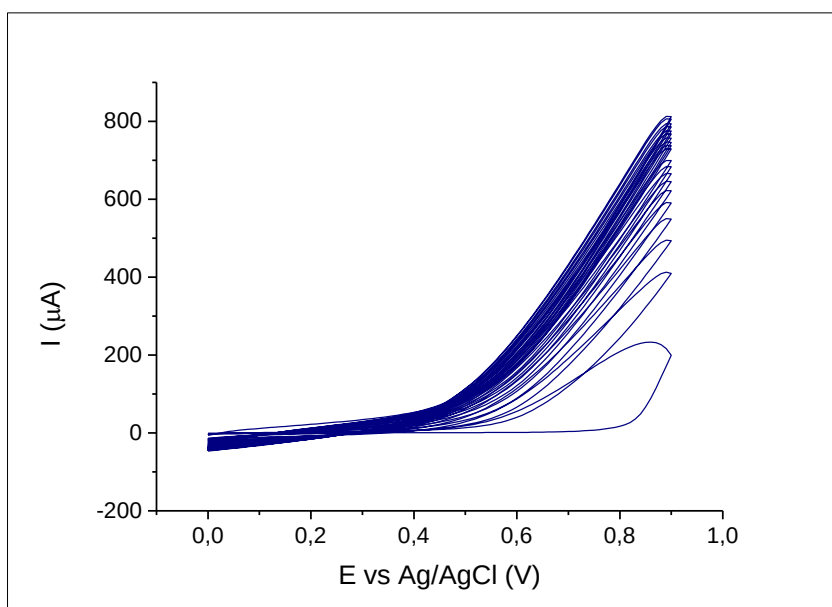
26. ábra: ZnO nanooszlop-réteg kronoamperometriás vizsgálata

A 26. ábrán megfigyelhető, hogy sötétben a -0,1 V potenciálértéktől kezdve a mérhető áramerősség közel 0 μA . Ezzel szemben megvilágítás hatására pozitív fotoanódos áramok mérhetők a teljes potenciáltartományon, melynek oka az, hogy a ZnO n-típusú félvezető. Azonban látható, hogy a rövidebb megvilágítás ellenére is érzékelhető a fotokorrózió az anódos tartományon, hiszen a 0 V – +0,2 V közötti potenciállépcsőkön az áramerősség folyamatosan csökken, nem áll be egy stacionárius értékre.

2.4 ZnO/PPy nanokompozitok szintézise és jellemzése

A polipirrol a Szegedi Tudományegyetem Elektrokémiai Kutatócsoportja által már régebb óta tanulmányozott polimer így kézenfekvőnek tűnt, hogy első közelítésben ezt alkalmazzuk a nanokompozitok előállítására. Kutatócsoportunkban a korábbi évek során rámutattak arra [38], hogy jó vezetőképességgel rendelkező polimerfilm réteg készíthető frissen desztillált pirrolból, ha a monomert 0,05 M koncentrációban oldjuk fel vízben. Az oldódás elősegítésére, valamint vezetősóként pedig nátrium-dodecil-szulfát (SDS) tenzidet alkalmazunk szintén 0,05 M koncentrációban.

A PPy elektrokémiai leválasztásához szükséges potenciálérték kiválasztásához potenciodynamikus előkísérleteket végeztünk.

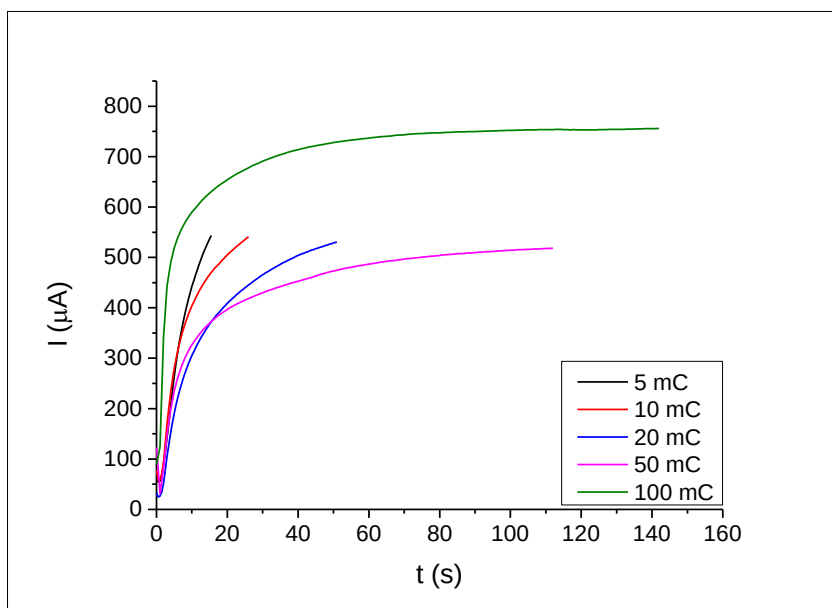


27. ábra: Polipirrol potenciodynamikus leválasztása ZnO nanostruktúrára

A ciklikus voltammetriás leválasztást a 0 V – +0,9 V tartományon, 50 mV/s pásztázási sebességgel 20 cikluson keresztül végeztük. A potenciosztatikus leválasztáshoz szükséges feszültségértéket az első ciklus töréspontjaként határoztuk meg. Ez a potenciál érték elegendően nagy a monomerek oxidációjának megvalósításához, ugyanakkor nem következik be a kialakuló polimer réteg túloxidációja, amely irreverzibilis folyamat. A túloxidáció során ugyanis megszűnik a konjugált π -rendszer és a polimer réteg elektromosan szigetelővé válik. A 27. ábra alapján meghatározott potenciálérték +0,8 V. A nanokompozitok kialakításához a továbbiakban ezt az értéket alkalmaztuk.

A ZnO nagyfokú fotokorróziója okán szerettük volna megtalálni azt az ideális polimerréteg vastagságot, amelynek hatására már nem következik be a nem kívánt

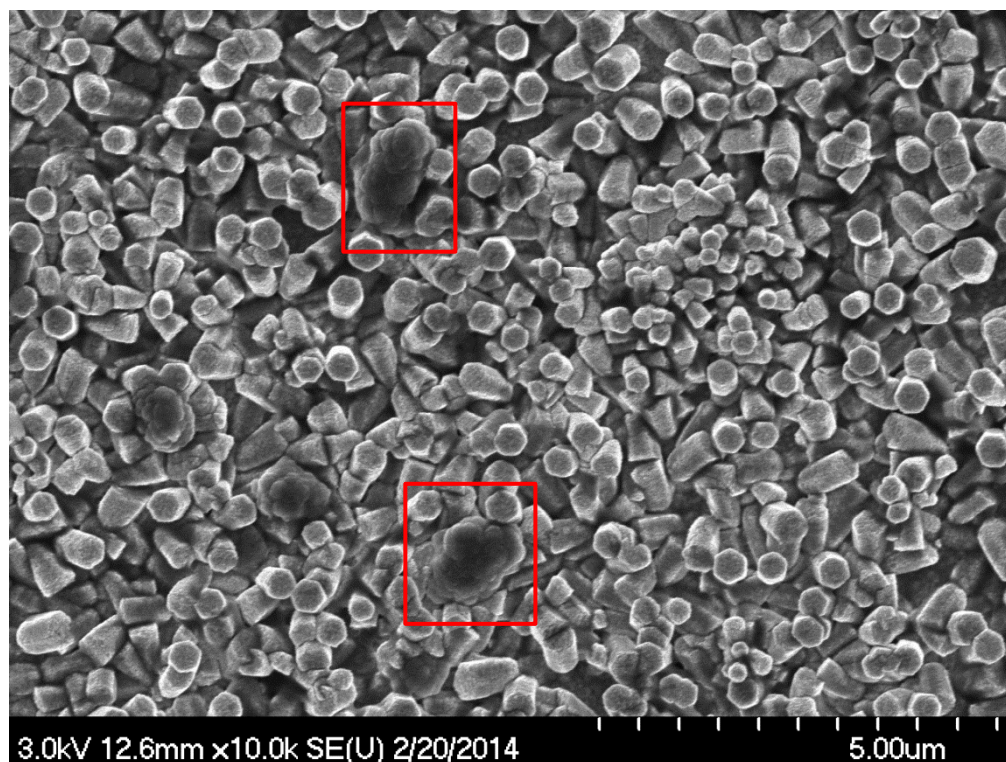
fotokorrózió, ugyanakkor még kellően nagy fotoáram mérhető, valamint még megőrződik a ZnO-ra jellemző alapstruktúra. Ennek feltérképezésére a potenciosztatikus leválasztás során különböző töltésig végeztük a polimerizációt.



28. ábra: PPy potenciosztatikus leválasztási görbék

Az általunk alkalmazott polimerizációs töltések a következők voltak: 5; 10; 20; 50 és 100 mC. A polimerizációs görbéken (27. ábra) látható, hogy az egyes minták elkészítése során mért áramerősségek, csak kismértékben térnek el egymástól. Az eltérések okát a rétegek tényleges felületének különbözőségében kereshetjük.

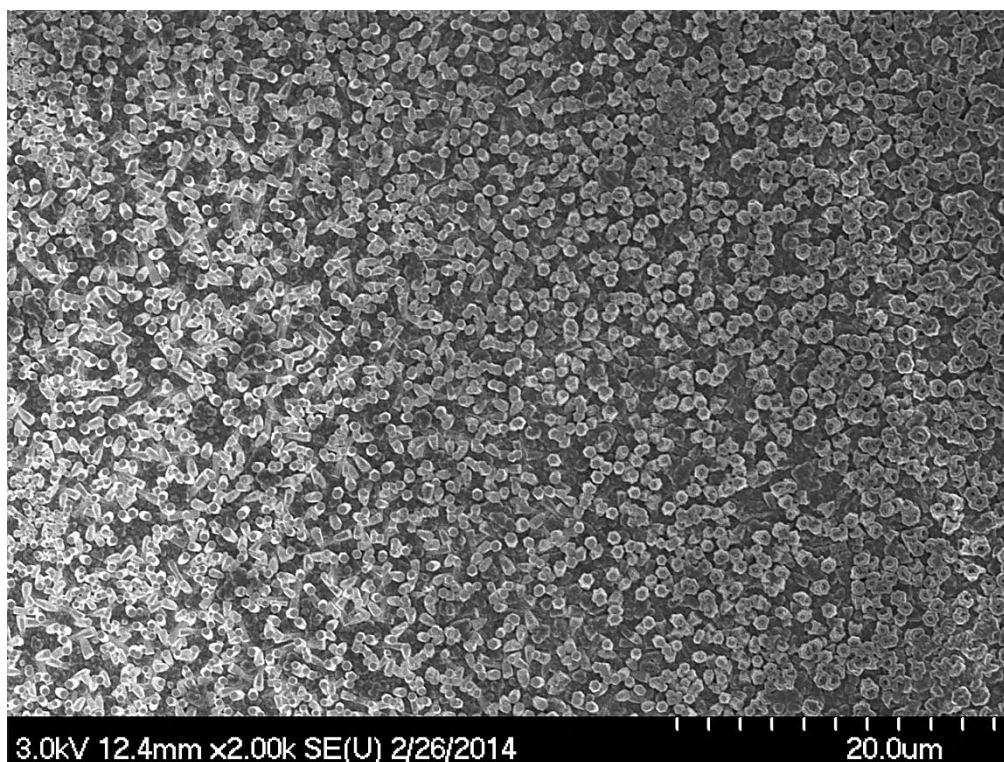
A pásztázó mikroszkópos felvételek rámutattak arra, hogy míg az 5; 10 és 20 mC töltésig történő polimerizáció alkalmával az egyes mintákon szigetesen keletkezett a polimer, addig az 50 és 100 mC töltéssel készített minták esetén különleges struktúra volt megfigyelhető. A két magasabb polimerizációs töltés már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a polimerizáció a minta teljes felületén, homogénen történjen mindamellett, hogy az alapstruktúra is megőrződjön.



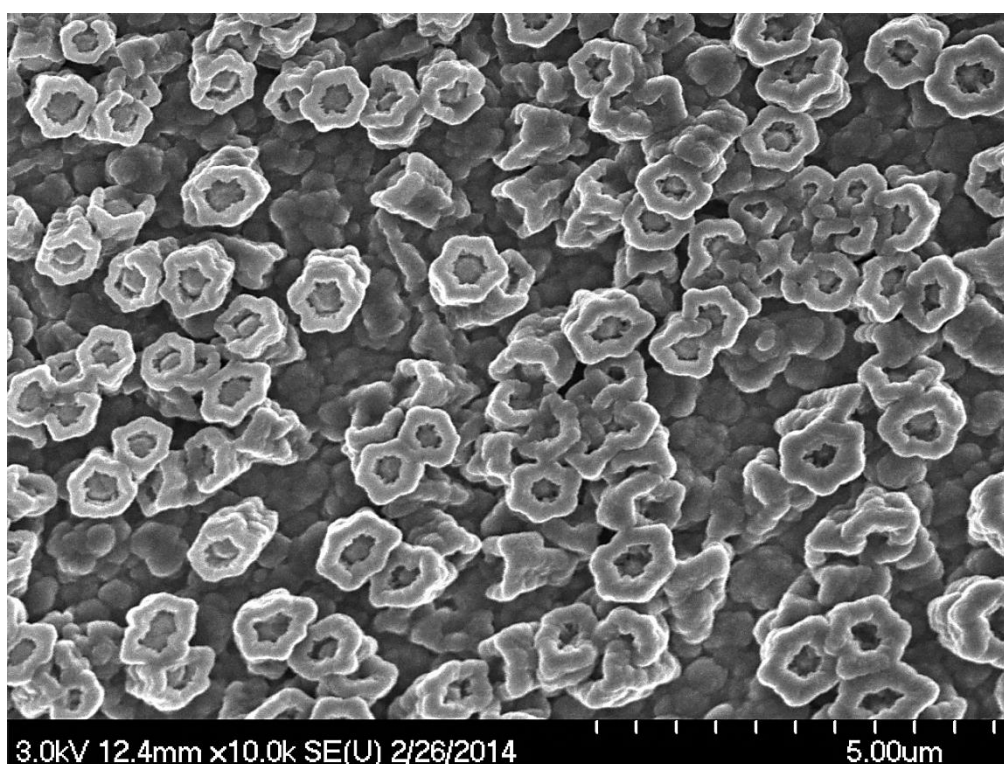
29. ábra: ZnO/PPy kompozit (20 mC polimerizációs töltés) 10000x nagyítású SEM felvétele, amelyen a piros négyzet jelöli az egyes polimer-szigeteket

A 29. ábrán is megfigyelhető, hogy a 20 mC töltési történő polimerizáció során is még csak egy-egy egymástól elszeparált helyen alakultak ki a polimer szigetek, tehát a ZnO nanostruktúrán nincs összefüggő polimer réteg.

Azonban az 50 mC polimerizációs töltés, már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a nanostruktúrát teljes egészében bevonjuk polimerrel. A „polimerizációs határfelületről” készített mikroszkópos felvétel a 30. ábrán látható. A kép bal alsó sarkán látható az a része a ZnO nanostruktúrának, amely még nem ért bele az oldatba, míg a jobb felső sarok felé haladva megfigyelhetjük a fokozatos átmenetet a polimerrel bevont nanostruktúrához.



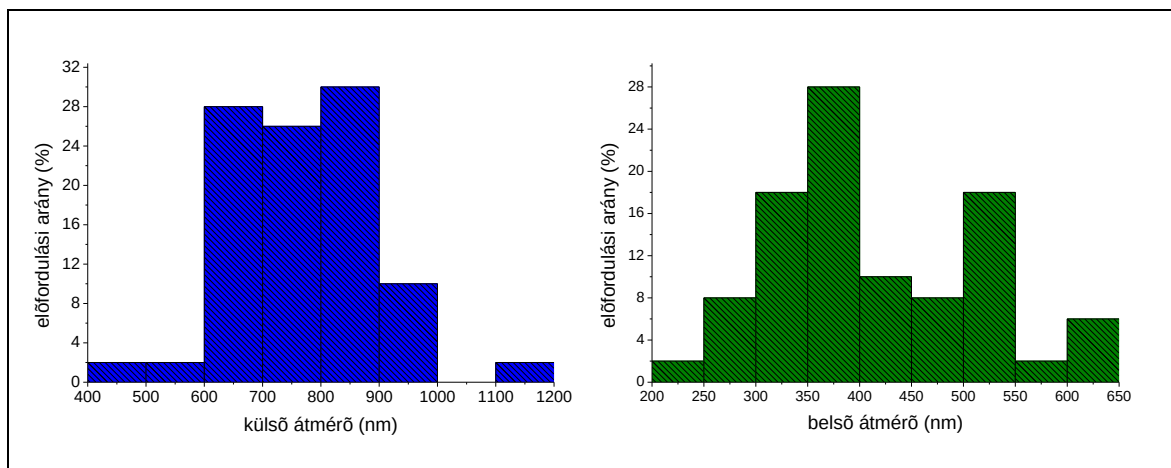
30. ábra: ZnO/PPy (50 mC töltésig polimerizálva) kompozit 2000x nagyítású SEM felvétele



31. ábra: ZnO/PPy (50 mC polimerizációs töltés) kompozit tömbi fázisáról készített 10000x nagyítású SEM felvétel

Az 50 mC polimerizációs töltés felhasználásával készített minták esetében, jól

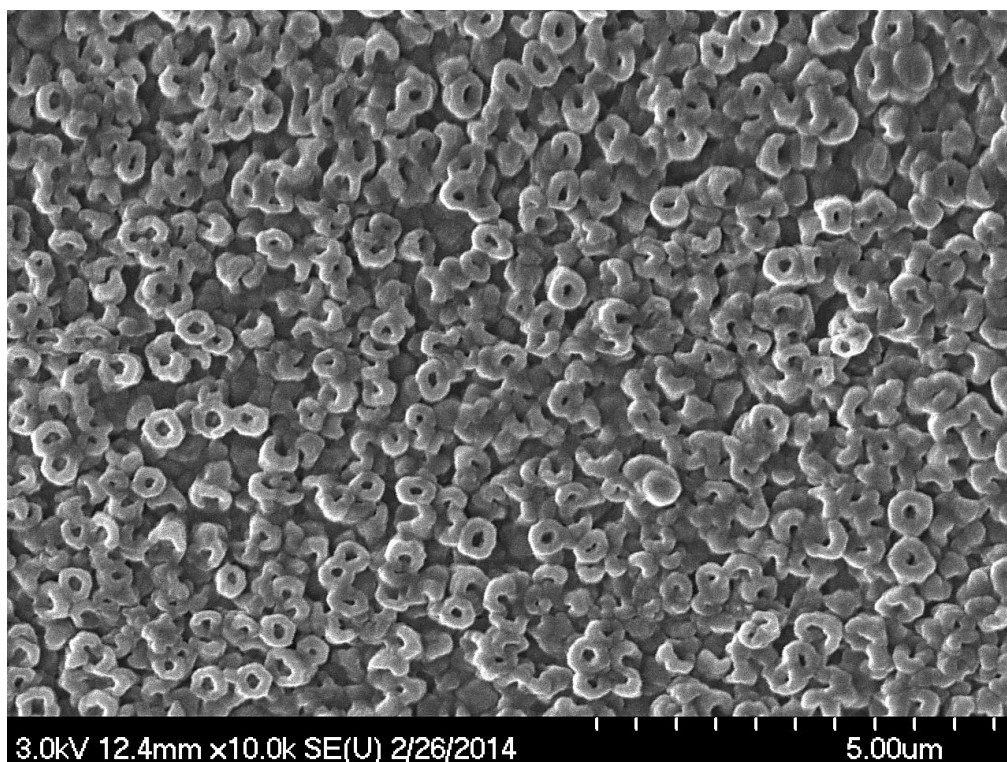
megfigyelhető a különös, „fánkyszerű” struktúra. A képek elemzéséből kitűnik, hogy a „fánkok” belső átmérője azonos mérettartományba esik a ZnO nanooszlopok átmérőjével. A szintézis sikeresnek tekinthető tehát abból a szempontból, hogy az alapstruktúra megőrződött a kompozitban.



32. ábra: Eloszlási diagramok a PPy „fánkok” külső (bal) és belső (jobb) átmérőjéről

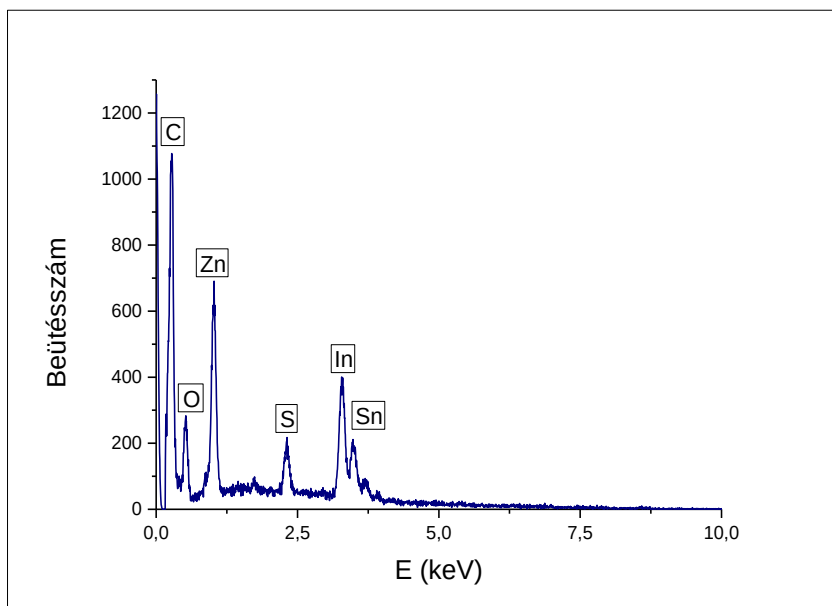
A külső átmérőjüket tekintve a polimer „fánkok” 600-900 nm-esek, míg a belső átmérőjük a 350-400 nm-es tartományba esik (a ZnO nanooszlopok átmérője 300-350 nm).

A polimerizációs töltést tovább növelve 100 mC-ig, azonban a mikroszkópos felvételek alapján megállapíthatjuk, hogy a ZnO-ra jellemző hexagonális forma eltűnik, a „fánkok” belső átmérője pedig beszűkül.



33. ábra: ZnO/PPy (100 mC töltéssel) kompozit 10000x nagyítású SEM felvétele

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek mellett elvégeztük a minták röntgen analízisét is, hogy megbizonyosodjunk a polimer tényleges jelenlétéről.



34. ábra: ZnO/PPy nanokompozit röntgen analízise

Látható, hogy milyen nagy intenzitással szerepel a szén, amely a polimerhez köthető. Továbbá jelen van a Zn és az O is. A mintában található S a polimerizáció során alkalmazott szolubilizáló anyag, a nátrium-dodecil-szulfát jelenlétére utal.

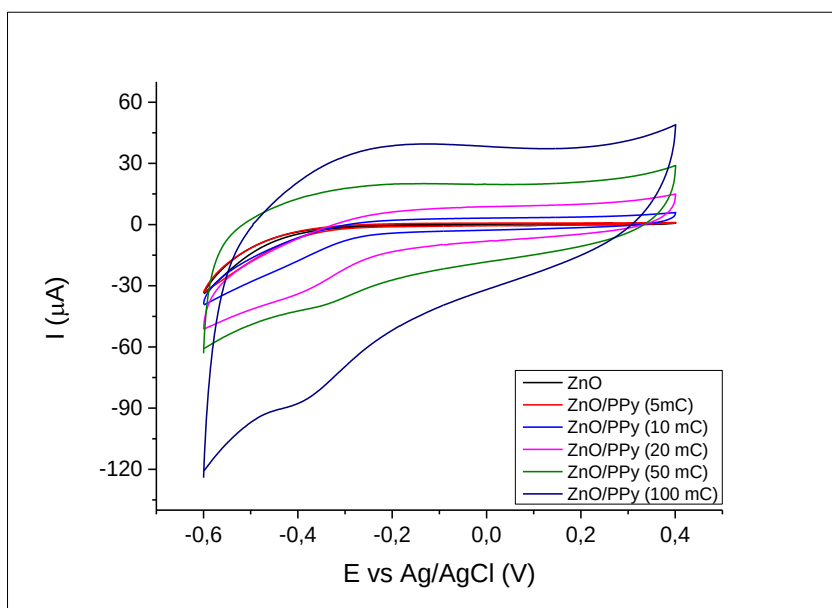
A tényleges morfológia felderítésén kívül fontos feladatunk volt meghatározni azt is, hogy a készített kompozitok közül melyikek tekinthetők a legideálisabbnak a jövőbeni felhasználások szempontjából.

A fotoelektrokémiai méréseket első közelítésben potenciodynamikus úton végeztük 0,05 M SDS oldatban, a munkaelektrodra kapcsolt feszültségértéket -0,6 V és +0,4 V között változtatva. Minden alkalommal 3 ciklust rögzítettünk 5 mV/s pásztázási sebességgel úgy, hogy egy mérési sorozat alkalmával elsötétített cellában, míg a következő mérés alkalmával, a xenon-higany lámpával világítottuk meg a munkaelektrodot.

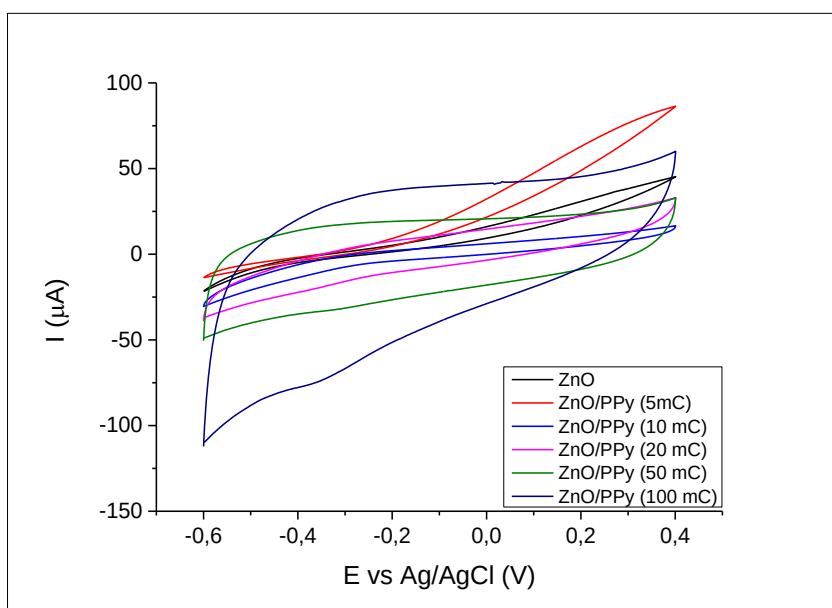
A ciklikus voltammetriás mérések során bebizonyosodott, hogy a kompozitok nagyobb elektroaktivással rendelkeznek, mint maga a ZnO. Azonban a mérésekből kiderült, hogy minimálisan 50 mC polimerizációs töltés szükséges ahhoz, hogy a félvezető oxidot megvédjük a fotokorróziótól. Ez az eredmény jól korrelál a SEM felvételekkel, hiszen ebben az esetben jelentek meg a „polimer fánkok”, míg a 20 mC töltéssel készített kompozitoknál még mindig szigetesen helyezkedett el a polimer a ZnO-on.

Az is megfigyelhető továbbá, hogy a polimer mennyiségének növelésével eltűnik

az anódos végen jelentkező fotoáram a megvilágítás hatására, valamint a ciklusok egyre inkább a PPy-ra jellemző alakúvá válnak.

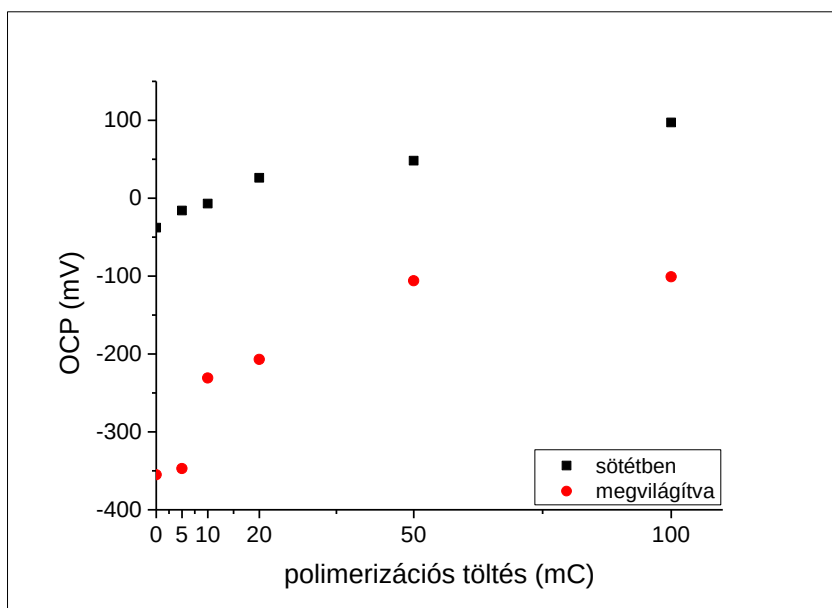


35. ábra: ZnO/PPy kompozitok ciklikus voltammogramjai sötétben



36. ábra: ZnO/PPy kompozitok ciklikus voltammogramjai megvilágítás mellett mérve

A mérések előtt rögzítettük a cellában mérhető nyitott áramkörüi potenciál értékeket (OCP), melyet a polimerizációs töltés függvényében ábrázolva (37. ábra). megfigyelhetjük, hogy a mért potenciál mind sötétben, mind megvilágítás hatására a polimer réteg vastagságának növelésével egyre inkább a pozitívabb potenciálok felé tolódik. Ennek oka, hogy a polimer – oldat határfelületen eltérő kettősréteg alakul ki, mint a ZnO – oldat határfelületen, azaz egyre inkább a polimer réteg tulajdonságai fognak dominálni.

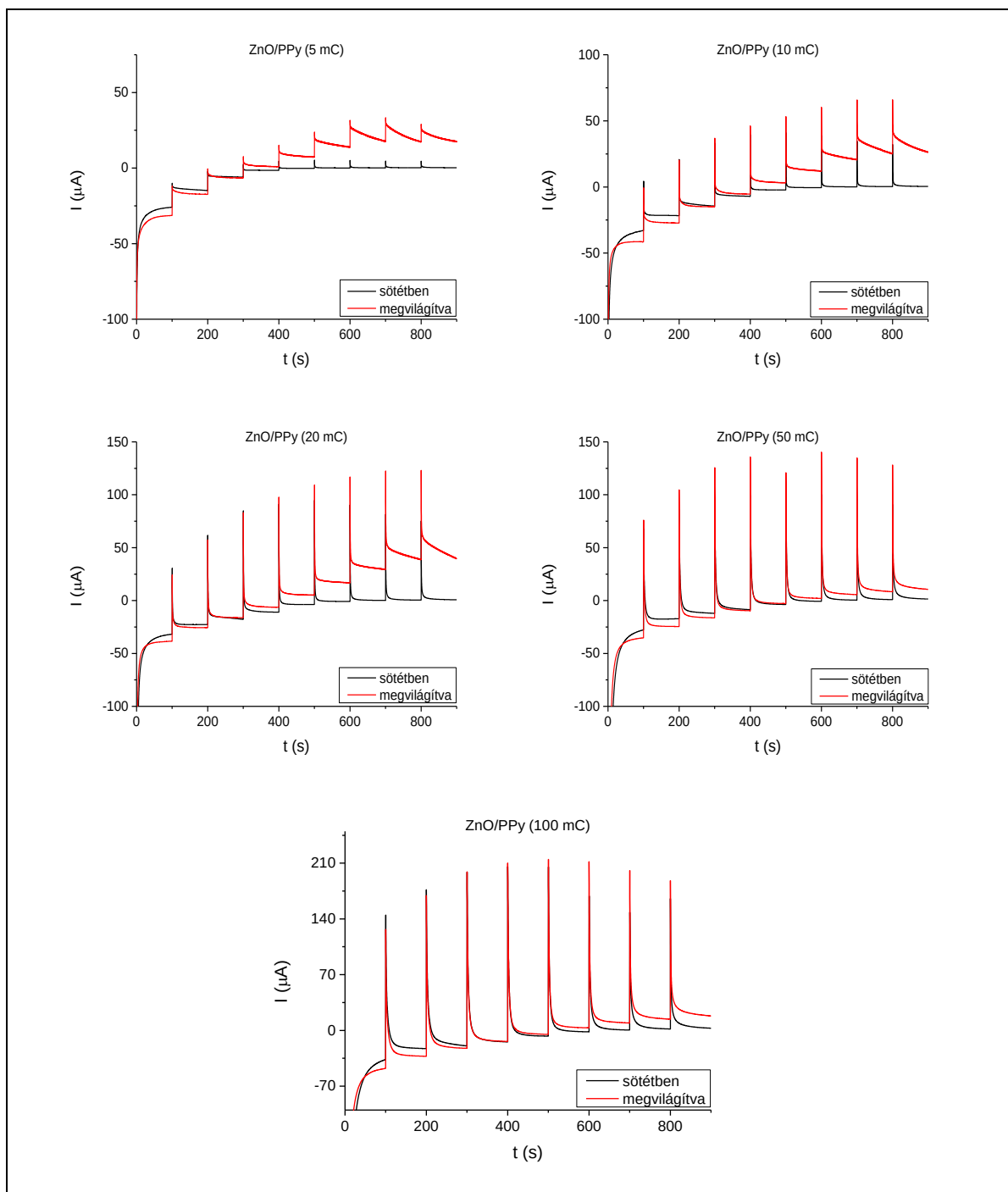


37. ábra: A cellában mérhető nyitott áramköri potenciálok a polimerizációs töltés függvényében

Az is megfigyelhető továbbá, hogy a polimer réteg növelésével a nyitott áramköri potenciál értékek egy telítésbe hajló görbét adnak ki mind sötétben, mind megvilágítás mellett regisztrálva. Ez is alátámasztja a SEM képekből levont következtetést, miszerint a 100 mC-nál nagyobb polimerizációs töltéssel készített kompozitokban az alapstruktúra már nem őrződne meg, hanem a polimer réteg teljesen elfedné azt. Ennek okán a fotoelektrokémiai tulajdonságokban már csak a polimer sajátosságai dominálnának.

A kronoamperometriás mérésekkel szintén bizonyítottuk, hogy minimálisan 50 mC polimerizációs töltés felhasználására van szükség ahhoz, hogy olyan minőségű kompozitot készítsünk, amelyben a ZnO, mint n-típusú félvezető anyag még dominál, ugyanakkor meggátoljuk a félvezető oxid fotokorrózióját.

A különböző összetételű kompozitok kronoamperometriás görbéi a 38. ábrán látható.



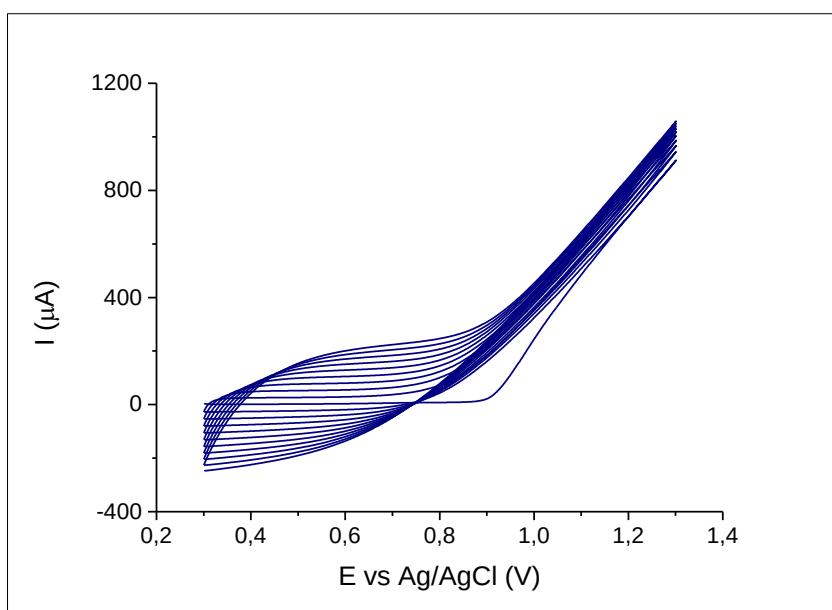
38. ábra: Különböző összetételű kompozitok kronoamperometriás görbéi

Megfigyelhető, hogy a katódos tartomány elején (0 – 300 s között, azaz $-0,6 \text{ V} < E < -0,3 \text{ V}$ tartományban) a megvilágítás hatására negatívabb áramok keletkeznek. Ennek oka, hogy ezen a szakaszon a polimer sajátsága, azaz a p-típusú vezetés dominál. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a vastagabb polimer réteg ellenére az anódos részen továbbra is a ZnO n-típusú vezetése dominál. Jól látszik továbbá az is, hogy a polimer mennyiségének növelésével egyre nagyobbak az elektromos kettősréteg áttöltéséhez rendelhető kondenzátor áramok nagysága, amely szintén a vezető polimerek sajátsága.

2.5 ZnO/PEDOT nanokompozitok szintézise és jellemzése

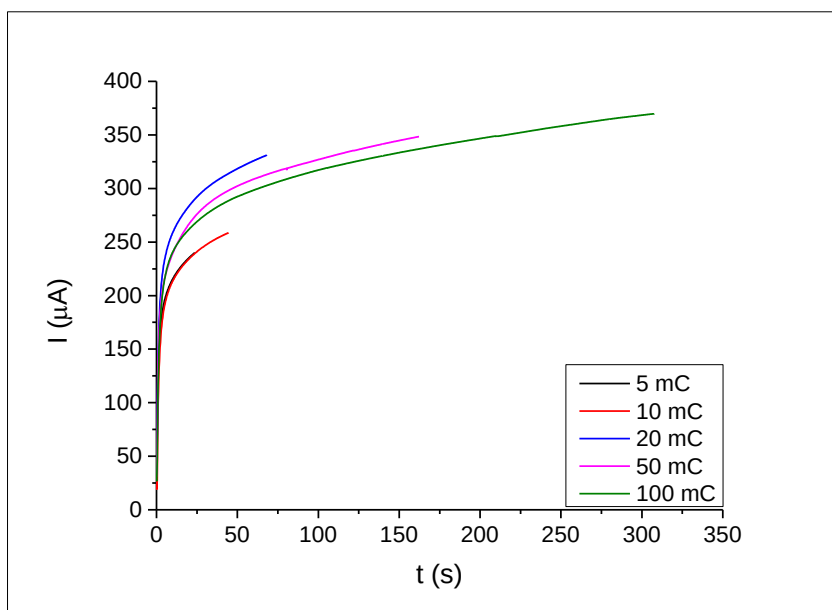
Bár a PEDOT kisebb tiltott sáv értékkel rendelkezik, mint a PPy, még is jó minőségű, stabil vezető réteget lehet előállítani belőle. Ez minden szempontból előnyösnek tudható, hiszen a későbbi felhasználások során kulcsfontosságú a kompozitok hosszú élettartama.

A kísérleteket ebben az esetben is egy potenciodynamikus polimer leválasztással kezdtük, hiszen itt is az volt a cél, hogy vizes közegben, megfelelő vezetőképességű réteget alakítsunk ki a nanostuktúrán, miközben elkerüljük a polimer túloxidációját. A ciklikus voltammetriás leválasztást 0 V – +1,2 V tartományon végeztük egy 0,02 M EDOT monomert és 0,05 M SDS-t tartalmazó vizes oldatból. A potenciosztatikus leválasztáshoz a későbbiekben szintén ezt a koncentrációt használtuk. A kísérlet paramétereit a ZnO/PPy kompozitok előkísérletei alapján nem sokban módosítottuk. A pásztázási sebesség ebben az esetben is 50 mV/s volt, míg a polimer réteg leválasztásához itt csak 10 ciklust alkalmaztunk.



39. ábra: PEDOT leválasztása potenciodynamikusan ZnO nanostruktúrára

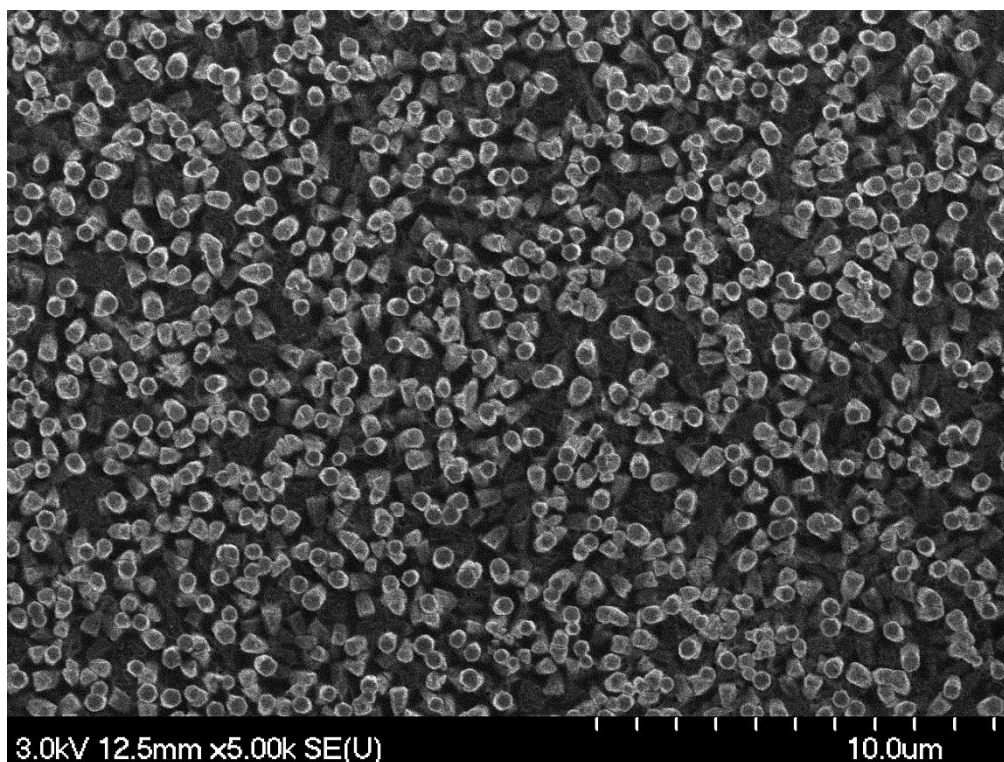
A kiválasztott potenciál érték +0,95 V volt, amelyet szintén az első ciklus fordulópontjaként határoztunk meg. A potenciosztatikus polimerizációs görbéken (40. ábra) látható, hogy a mért áramerősség itt is csak kismértékben tér el az egyes minták készítésekor, melynek oka a ZnO/PPy kompozitoknál említett tényleges félvezető oxid felületbeli kismértékű eltérések.



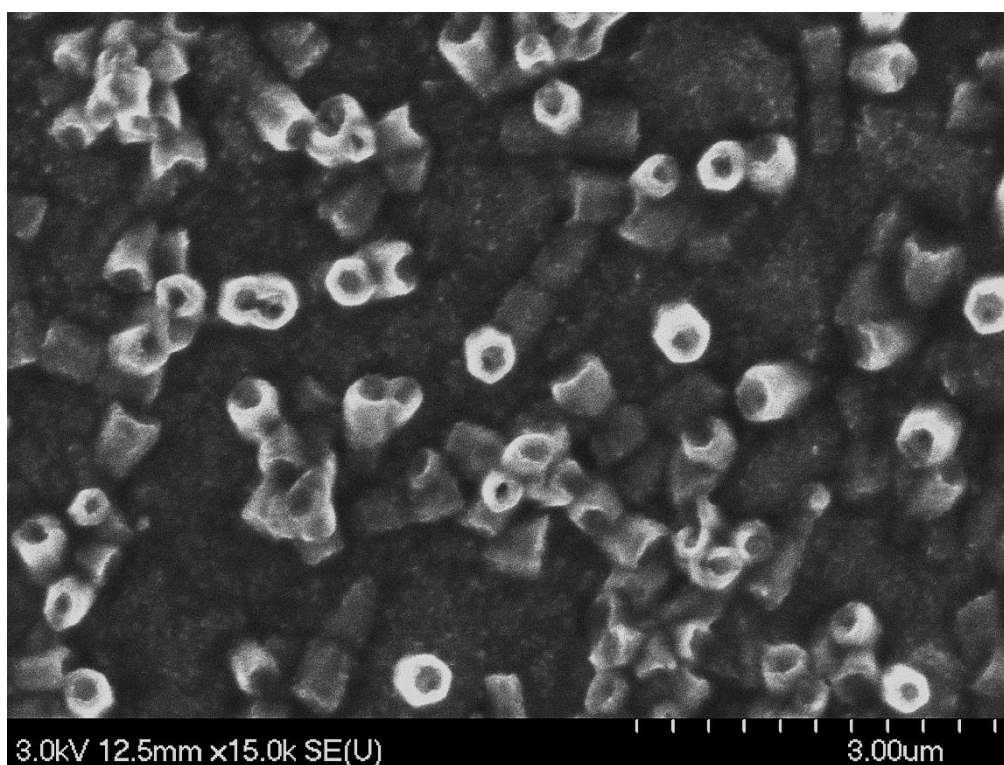
40. ábra: PEDOT potenciosztatikus leválasztási görbék

A kompozitok egymáshoz való hasonlíthatósága érdekében – bár a PEDOT esetén kisebb monomerkoncentrációjú oldat készítésére nyílt lehetőség, szintén a következő polimerizációs töltéseket alkalmaztuk az egyes kompozitokhoz: 5; 10; 20; 50 és 100 mC.

A ZnO/PEDOT kompozitok esetében a pásztázó elektronmikroszkópos képek rámutattak arra, hogy itt a PPy-ral készített kompozitokkal eltérően már az 5 mC polimerizációs töltéssel készített minta esetében megfigyelhető a ZnO oszlopok hexagonális alakjának eltűnése. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a PEDOT fokozatosan körbeveszi az oszlopokat (41. ábra). Újszerű struktúra azonban csak a 20 mC töltéssel készített kompozitok esetében figyelhető meg, ahol felülnézetből egyfajta „csöves” szerkezet látható (42. ábra).



41. ábra: ZnO/PEDOT (5 mC) kompozit 5000x nagyítású SEM felvétele

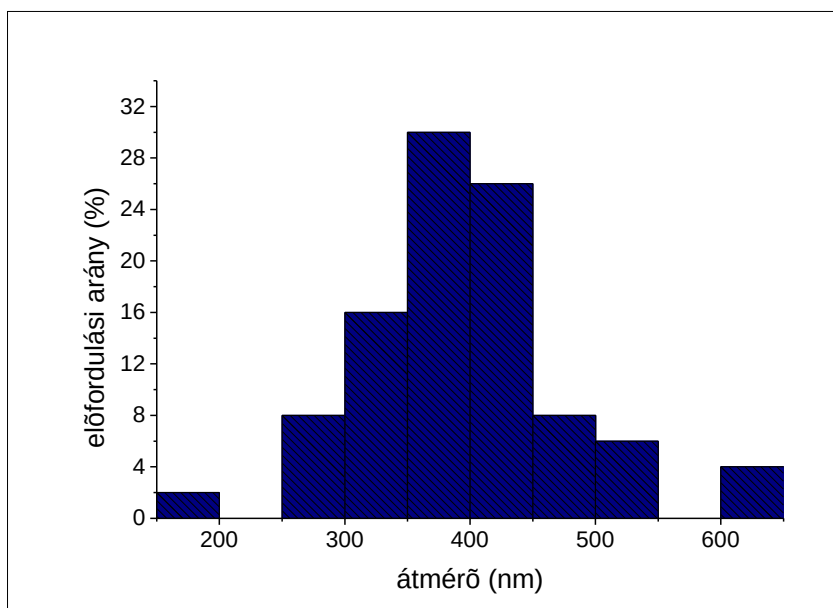


42. ábra: ZnO/PEDOT (20 mC) kompozit 15000x nagyítású SEM felvétele

A 42. ábrán megfigyelhető, hogy a polimer csak a vélhetően hosszabb oszlopok tetején alakított ki „csöves” struktúrát, a rövidebb vagy eldőlt oszlopokat teljesen bevonta. Látható továbbá, hogy a „csöveken” felfedezhető az alapstruktúrára jellemző hexagonális

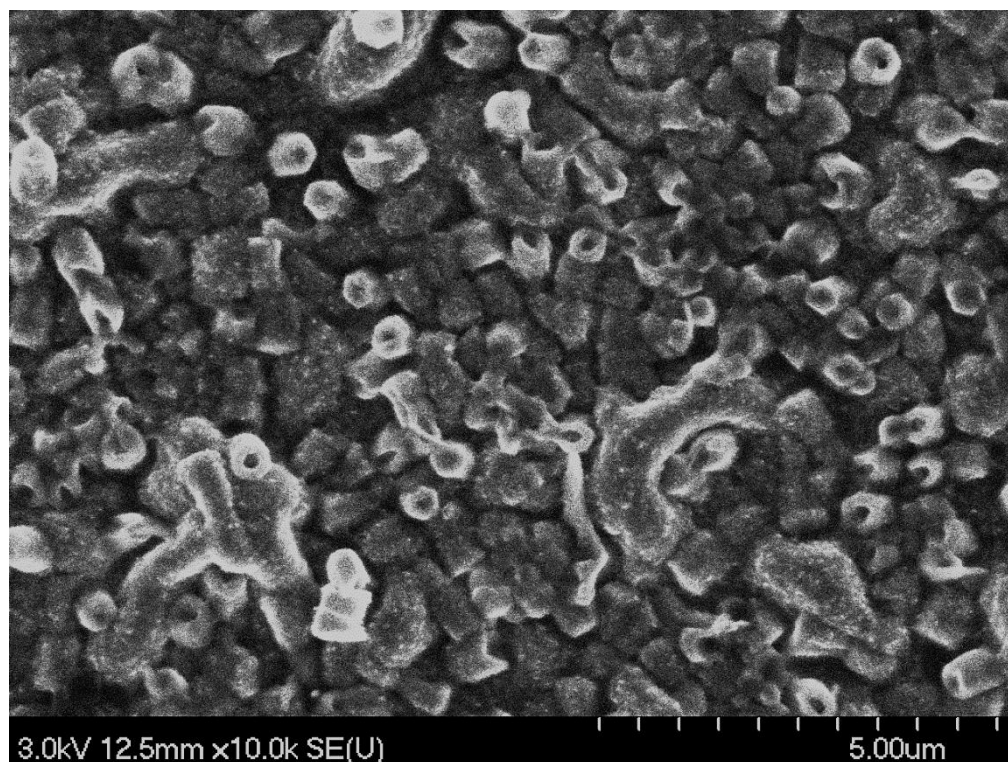
alakzat.

A „csövek” átmérője közel megegyezik a ZnO nanooszlopok átmérőjével (300-350 nm), amit a 43. ábrán látható méreteloszlási diagram is alátámaszt.



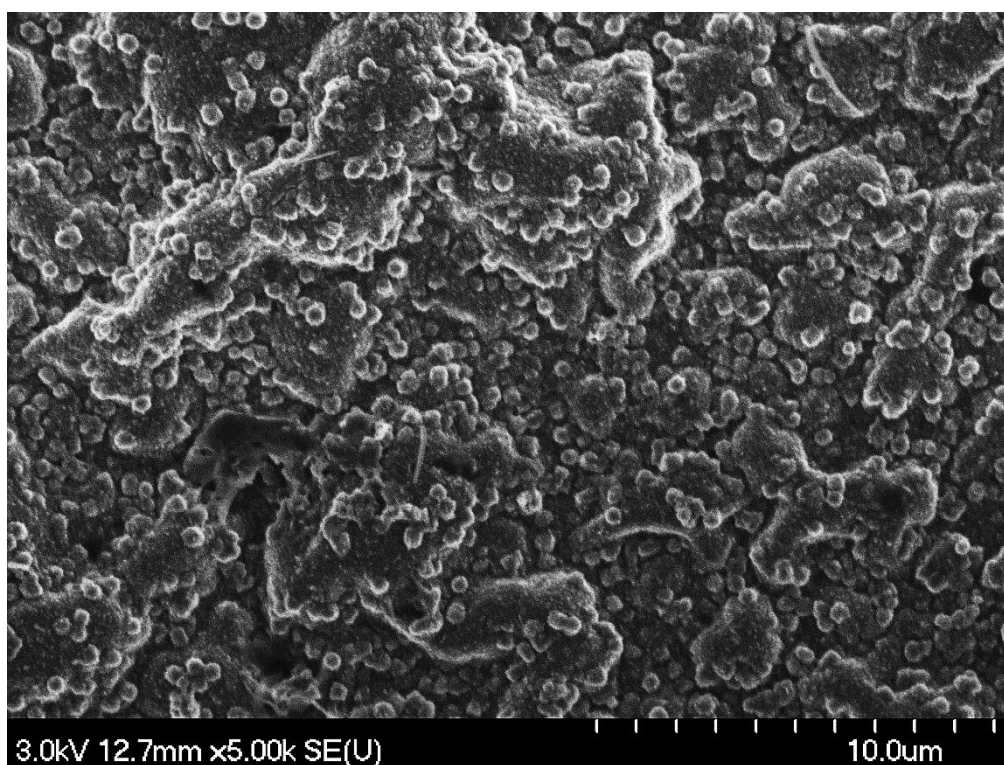
43. ábra: PEDOT „csövek” külső átmérőjének eloszlási diagramja

A mikroszkópos felvételekből az is látszik, hogy ez a „csöves” struktúra a polimer rétegvastagságával fogokozatosan eltűnik, egyre inkább a vezető polimerekre jellemző szerkezet kezd kialakulni.



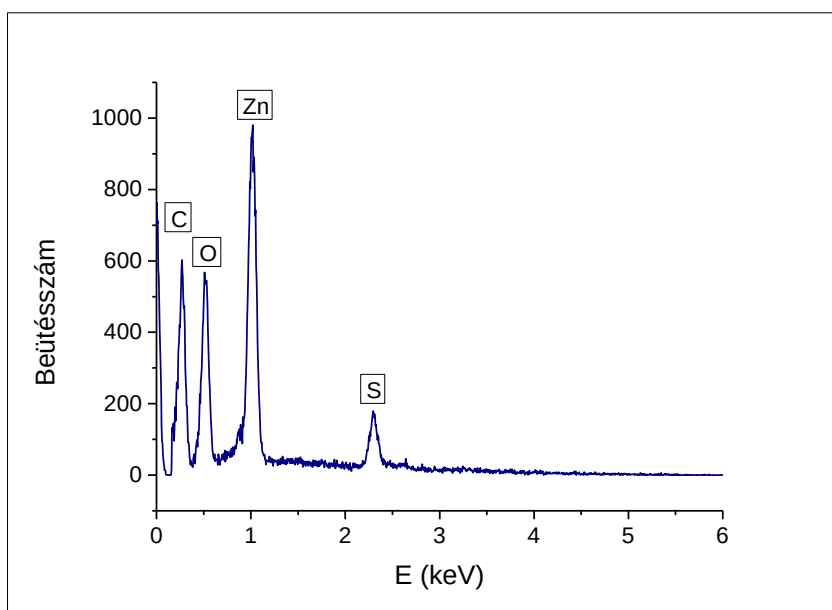
44. ábra: ZnO/PEDOT (50 mC) kompozit 10000x nagyítású SEM felvétele

A 100 mC töltéssel készített kompozitnál pedig már csak néhány helyen figyelhető meg egy-egy kitüremkedés a polimer rétegből, amely vélhetően a ZnO nanostruktúra, hiszen a kerek kitüremkedések mérete (350-400 nm) egybevág a nanooszlopok méreteivel.



45. ábra: ZnO/PEDOT (100 mC) kompozit 5000x nagyítású SEM felvétele

A PEDOT-tal készített kompozitok esetében szintén végeztünk energia diszperzív röntgen analízist, hogy megbizonyosodjunk a polimer jelenlétéről.

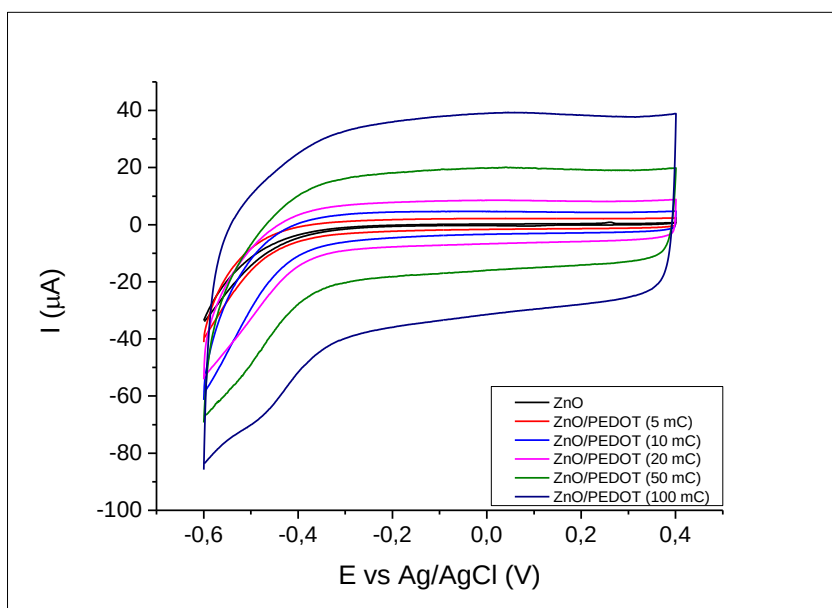


46. ábra: ZnO/PEDOT kompozit röntgen analízise

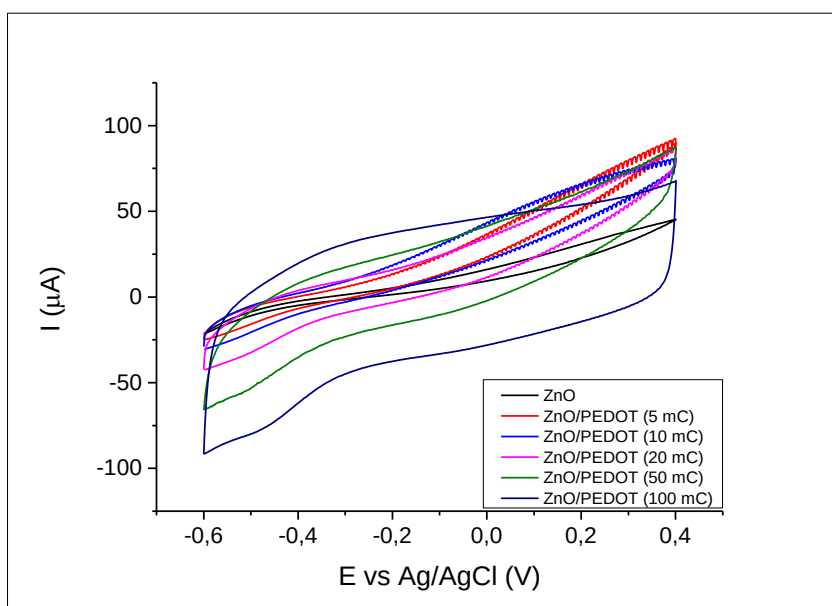
Megállapítható, hogy a polimer leválasztása sikeres volt, hiszen intenzíven szerepel

a C-től származó jel, valamint a S-hez rendelhető csúcs is. Az alapstruktúrára jellemző Zn és O csúcsok szintén megtalálhatók.

A fotoelektrokémiai tulajdonságokat első közelítésben szintén ciklikus voltammetriával vizsgáltuk. A mérések alkalmával munkaelektrodként a kompozitot tartalmazó ITO-bevonatú üvegelektrodot használtuk, a közeg pedig szintén 0,05 M SDS oldat volt. A vizsgálati potenciáltartományt az előkísérletek tükrében szintén -0,6 V és +0,4 V közé helyeztük, a pásztázási sebesség pedig szintén 5 mV/s volt.



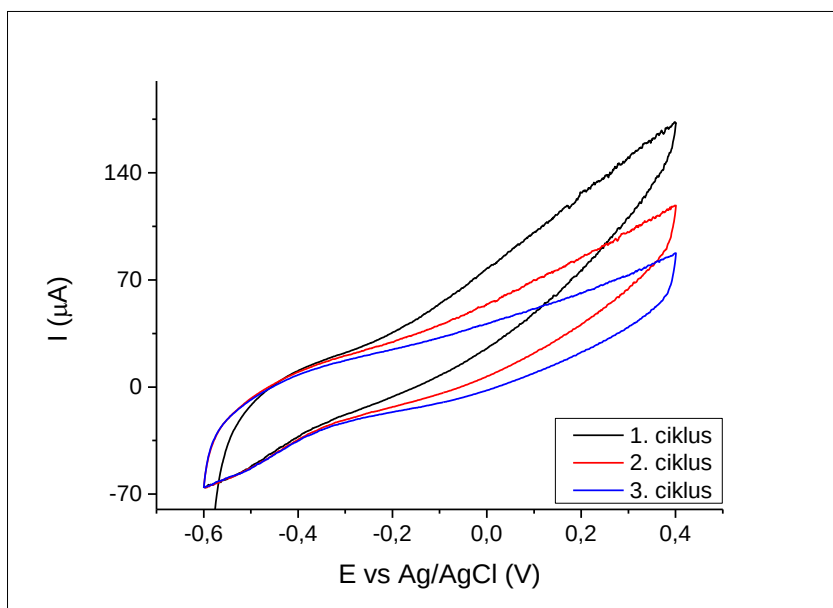
47. ábra: ZnO/PEDOT kompozitok ciklikus voltammogramja sötétben



48. ábra: ZnO/PEDOT kompozitok ciklikus voltammogramja megvilágítás mellett mérve

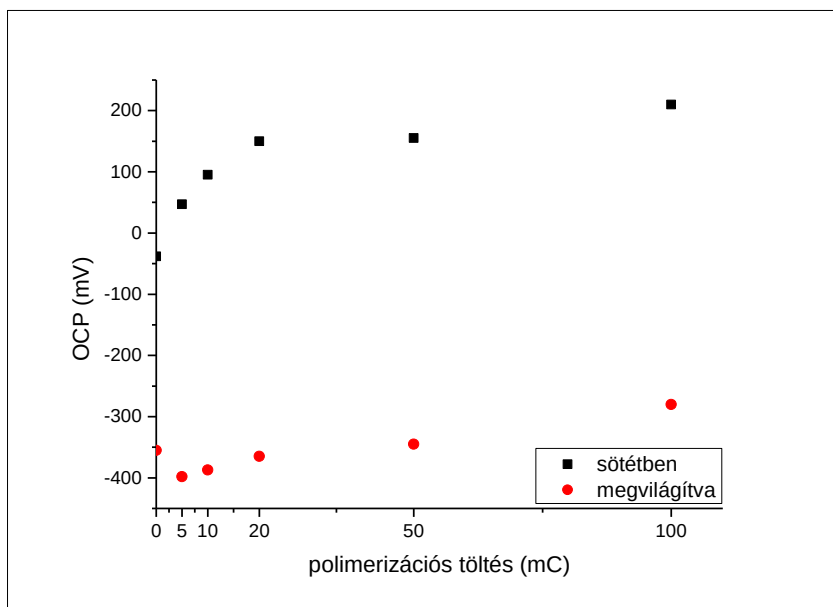
Látható, hogy a kompozitok ebben az esetben is nagyobb elektroaktivitással

rendelkezik, mint maga a ZnO. Azonban a kísérlete rámutattak, hogy a nagyfokú fotokorróziót sajnos még az 50 mC töltéssel készített polimer réteg sem akadályozza meg (49. ábra).



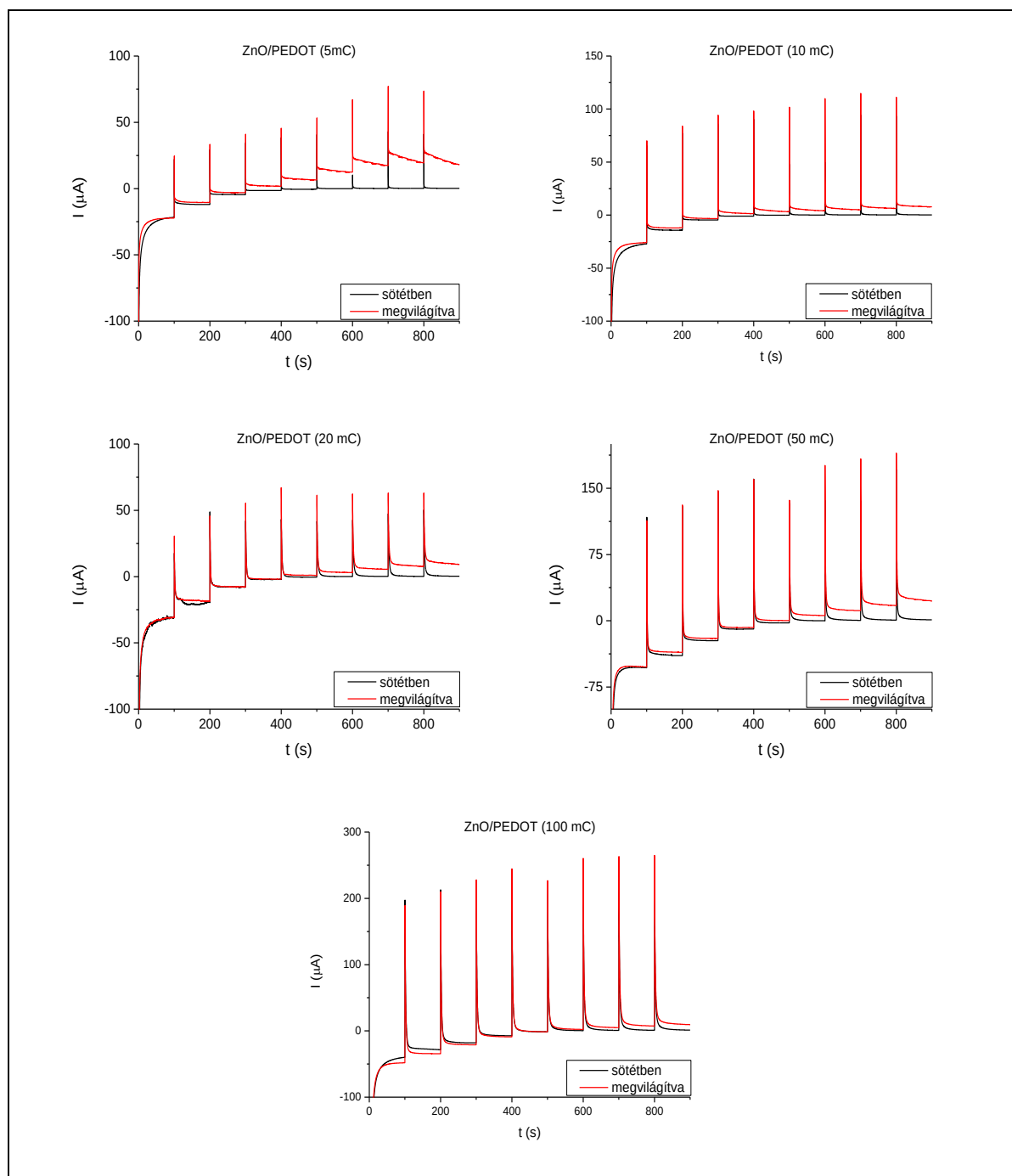
49. ábra: ZnO/PEDOT (50 mC) ciklikus voltammogramja megvilágítás mellett mérve

A nyitott áramkörü potenciálokat ebben az esetben is rögzítettük mind sötétben, mind pedig megvilágítás mellett. Az elkészített diagramon (50. ábra) jól megfigyelhető, hogy a PEDOT-ot tartalmazó kompozitoknál jóval nagyobb különbségek tapasztalhatók sötétben és megvilágítás mellett, mint a PPy tartalmú mintáknál.



50. ábra: A cellában mérhető nyitott áramkörü potenciálok a polimerizációs töltések függvényében

A fotoelektrokémiai tulajdonságok további felderítésére szintén kronoamperometriás méréseket végeztünk.



51. ábra: Különböző összetételű ZnO/PEDOT kompozitok kronoamperometriás görbéi

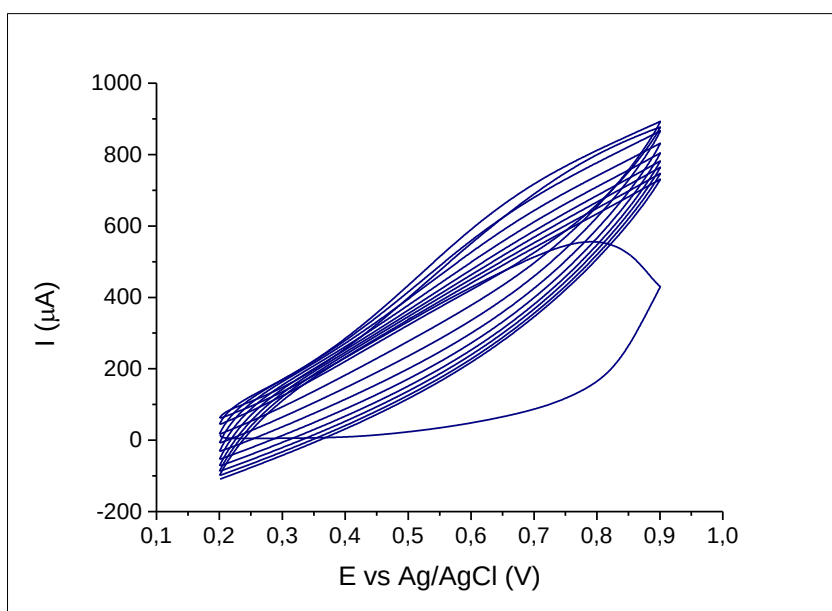
A kronoamperometriás vizsgálatok is rámutattak arra, hogy valódi szinergia a kompozit két alkotórésze között csak abban az esetben lehetséges, ha legalább 100 mC töltés felhasználásával választjuk el a polimer réteget a ZnO nanostruktúrára. Ennél a kompozitnál valóban megfigyelhető, hogy a katódos tartományon negatívabb áramok mérhetők megvilágítás hatására (p-típusú vezetés, ami a PEDOT-ra jellemző), míg az

anódos tartományon pedig a ZnO-ra jellemző pozitívabb áramok mérhetők. Akárcsak a polipirrol tartalmú minták esetében, itt is megállapítható, hogy a polimer tartalom növelésével egyidejűleg fokozatosan növekszik az elektromos kettősréteg áttöltéséhez rendelhető kondenzátor áramok nagysága.

2.6 ZnO/PEDOP nanokompozitok szintézise és jellemzése

A poli(3,4-etiléndioxi-pirrol), mint vezető polimer egy kevésbé ismert anyag. A szakirodalomban csak ritkán találni rá hivatkozást, melynek oka abban kereshető, hogy a monomer rendkívül érzékeny mind a fényre, mind pedig a levegő oxigénjére. Ezek hatására igen bekövetkezik a monomer autopolimerizációja, amely során rossz minőségű, szigetelő polimer keletkezik. Bár nehéz vele dolgozni, mégis tudományos szempontból az általunk készített kompozitok mindenképpen újdonságnak számítanak a maguk nemében.

A polimerizációt ebben az esetben is egy potenciodynamikus előkísérlettel kezdtük. Ennek során a kiválasztott potenciáltartomány $+0,2 \text{ V} < E < +1 \text{ V}$ volt. A polimerizációhoz egy 0,02 M EDOP és 0,05 M SDS tartalmú oldatot alkalmaztunk.

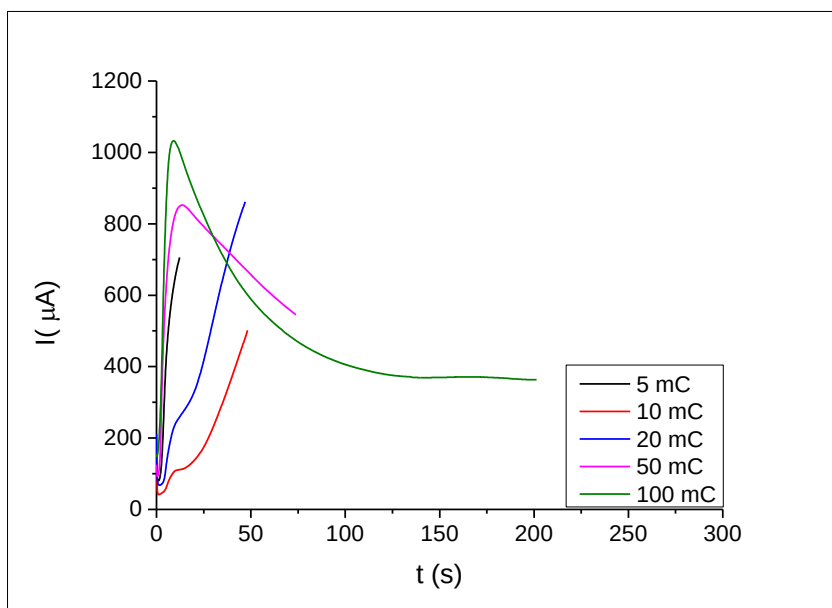


52. ábra: PEDOP potenciodynamikus leválasztása ZnO nanostruktúrára

A potenciosztatikus leválasztáshoz szintén az első ciklus töréspontjánál található potenciálértéket választottuk, ami ebben az esetben $+0,8 \text{ V}$.

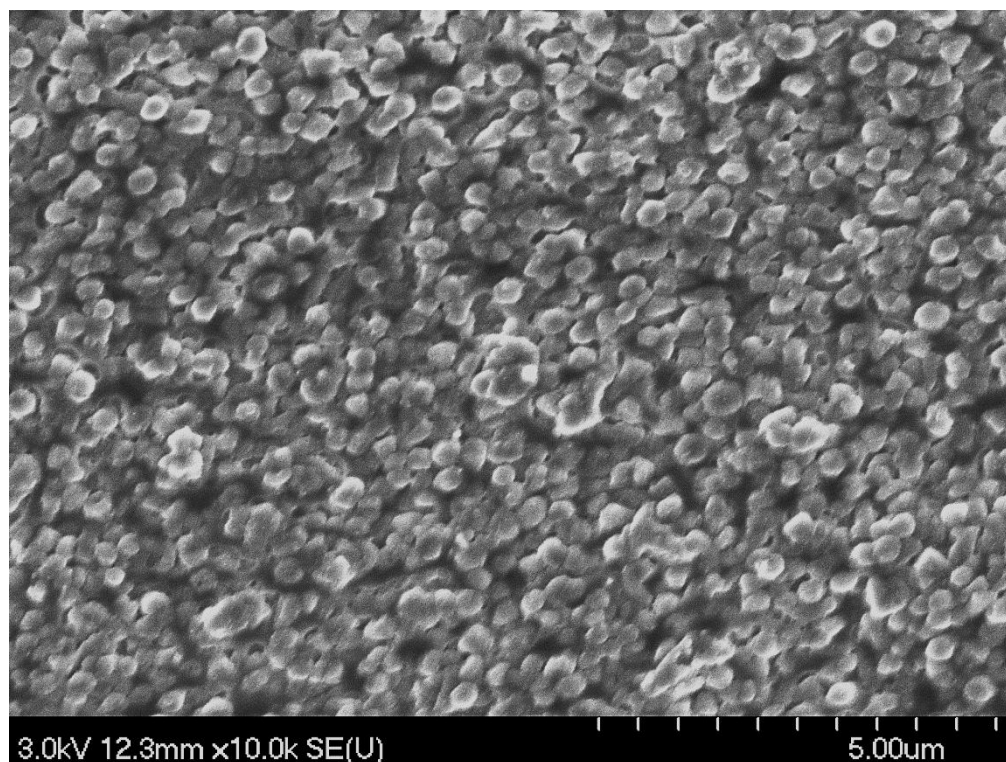
Megfigyelhető, hogy a potenciosztatikus leválasztások esetében a PPy és PEDOT polimerekkel ellentétben itt a leválasztási görbék nem hajlanak telítésbe. A nagyobb polimerizációs töltések felhasználása során a mért áramerősségekben meredek csökkenés

figyelhető meg. Ennek oka, hogy leválasztás során a monomeres oldat szinte teljesen fekete lett. Feltételezhetően a ZnO-on kialakult polimerréteg maga is katalizálja a monomer polimerizációját az alkalmazott oldatban.

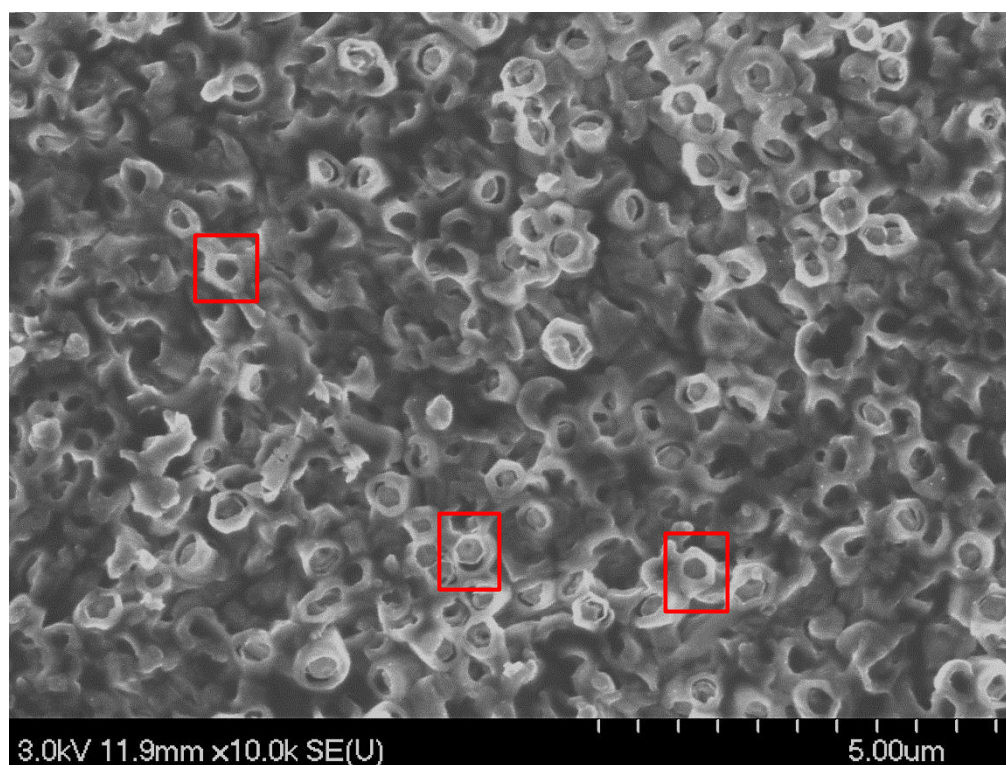


53. ábra: PEDOP potenciosztatikus leválasztási görbék

Az előállított kompozitokról pásztázó elektronmikroszkópos képeket készítettünk. A felvételeken jól látható, hogy már kis polimerizációs töltés esetében is nagymértékben bevonja a ZnO nanooszlopokat a PEDOP. Az alapstruktúrára jellemző hexagonális alakzat eltűnik. Az oszlopok széle kisimul, átmérőjük pedig megnő az eddigi 300-350 nm-ről



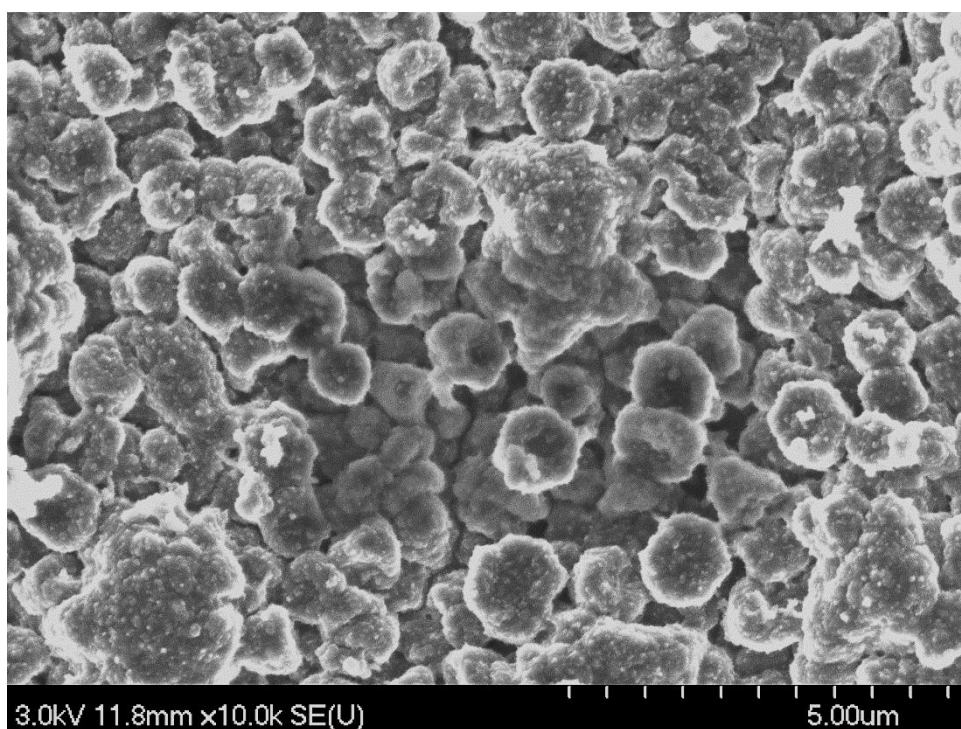
54. ábra: ZnO/PEDOP (10 mC töltéssel) kompozit 10000x nagyítású SEM felvétele



55. ábra: ZnO/PEDOP (50 mC polimerizációs töltés) kompozit 10000x nagyítású SEM felvétele (piros: néhány hexagonális alakzat)

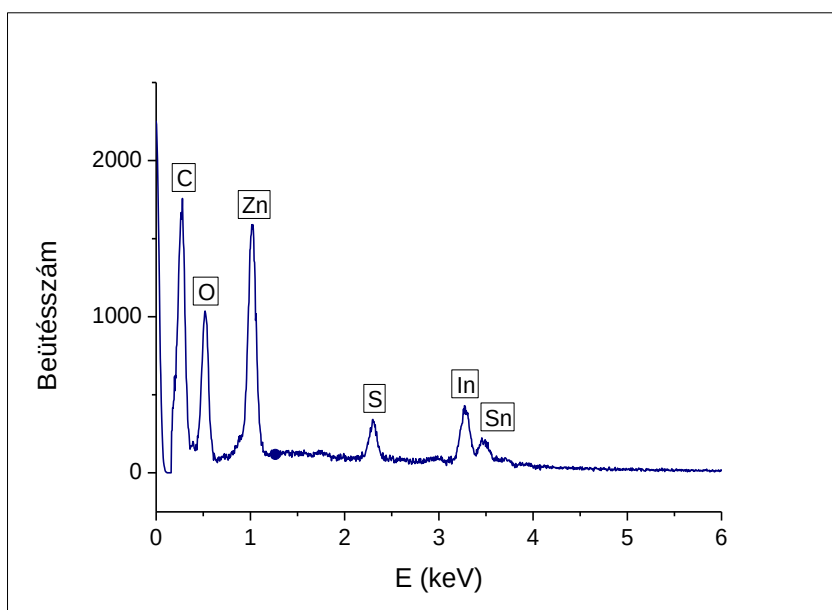
Az 55. ábrán megfigyelhető, hogy bár a polimer mennyisége jelentősen nő és a nanooszlopok már nem megfigyelhetők, azért helyenként felfedezhető egy-egy

hexagonális alakzat a csőszerű képződmények belsején.



56. ábra: ZnO/PEDOP (100 mC polimerizációs töltés) kompozit 10000x nagyítású SEM felvétele

Az 56. ábrán látható, hogy az előállított kompoziton nem ismerhető fel a hexagonális szerkezet. A mintán a PEDOP-ra jellemző „karfiolszerű” struktúra látható. Elvégeztük a minták röntgen analízisét is.



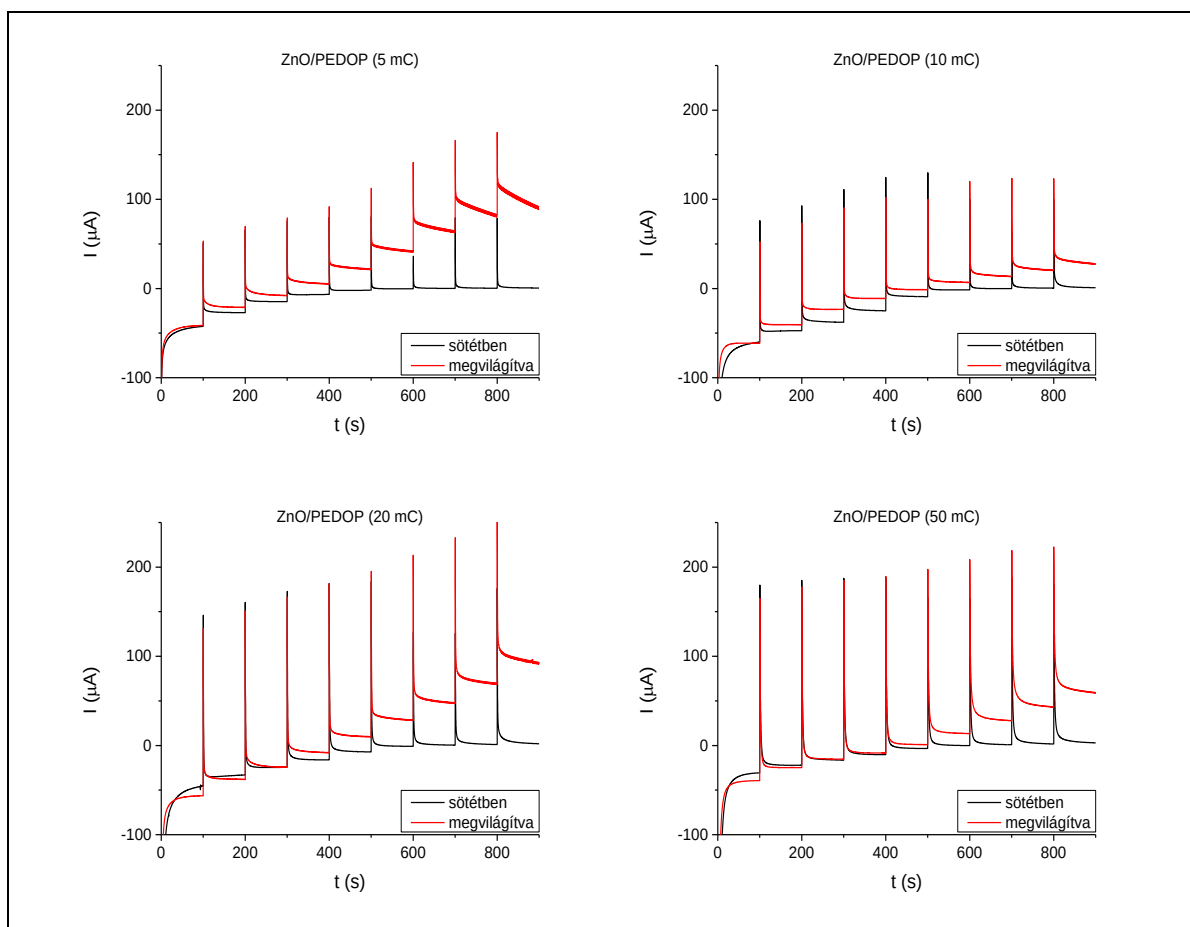
57. ábra: ZnO/PEDOP kompozit röntgen analízise

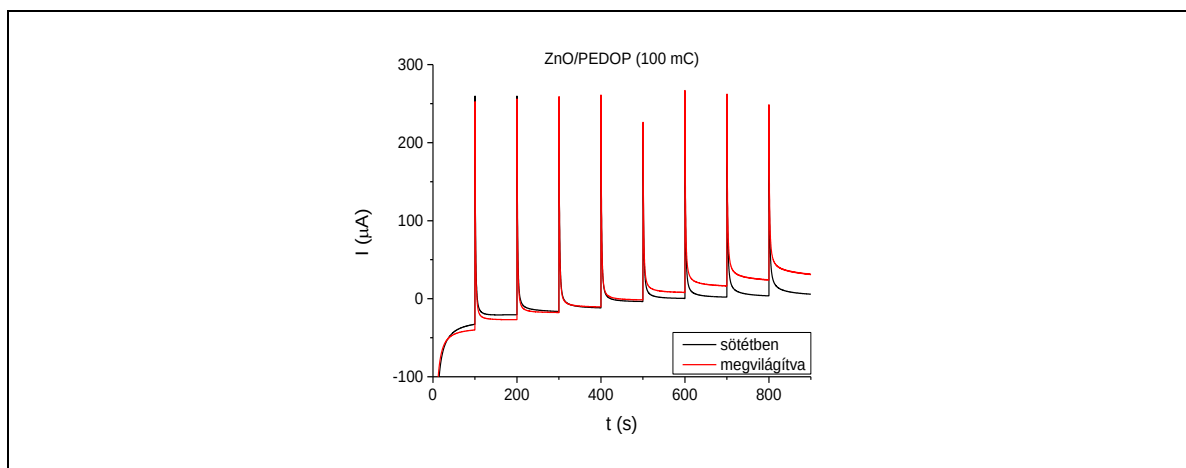
A röntgen spektrumon jól látható a C jele, ami a polimerre utal, valamint az

alapstruktúrához tartozó Zn és O csúcsok. A S csúcs a polimerizációhoz használt SDS oldatból származik, míg az In és Sn jele az üvegelektrodon található ITO bevonatnak köszönhető.

A fotoelektrokémiai tulajdonságokat ciklikus voltammetriával és kronoamperometriával vizsgáltuk. A ciklikus voltammetriás mérések során azt tapasztaltuk, hogy a polimer réteg már az első ciklus alkalmával elkezdi leválni az nanostruktúra felületéről (fekete polimer darabkák úsztak az oldószerben).

A kronoamperetriás mérések jobban kivitelezhetőnek bizonyultak, valószínűleg azért, mert itt a munkaelektrodra kapcsolt potenciál nem folyamatosan változott.





58. ábra: Különböző összetételű ZnO/PEDOP nanokompozitok kronoamperometriás görbéi

A kronoamperometriás görbéken jól látható, hogy a 20 mC töltés felhasználásával készített ZnO/PEDOP kompozit esetében szépen megfigyelhető, hogy a negatív potenciáltartományokon a PEDOP fotokatódos árama mérhető, míg az anódos végen a ZnO-ra jellemző pozitívabb áramok jelennek meg a megvilágítás hatására. Továbbá az is látszik, hogy a polimer mennyiségének növelésével drasztikusan növekszik a kettősréteg áttöltéséhez szükséges kondenzátor áram erőssége.

3 Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám a ZnO nanooszlopok szintézisével kezdődött. A nanostruktúra kialakítását megvalósítottuk kémiai módszerekkel, ahol bizonyítottuk a polietilén-imin hosszirányú növekedést elősegítő szerepét. Meghatároztuk a készített nanooszlopok átlagos átmérőjét (40-100 nm). A munka során azonban bebizonyosodott, hogy a kísérleti körülmények gondos betartása ellenére is nehezen reprodukálhatóak az eredmények.

Következő lépésben adaptáltunk egy kétlépéses elektrokémiai szintézist, amely során galvanosztikus úton választottuk le a megfelelő ZnO alapréteget, majd az oszlopnövesztést potenciosztatikus úton végeztük. A kapott nanostruktúráról pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk. A képek alapján megállapítottuk, hogy a keletkezett struktúra nem a kívánt hexagonális alakú. Ennek okán egy másik receptúra kikísérletezését valósítottuk meg, amelyben -0,7 V-on, 2400 s alatt, potenciosztatikus módszert alkalmazva állítottuk elő a ZnO nanooszlopokat. A mintán végezett röntgen

diffrakciós vizsgálat rámutatott, hogy valóban a számunkra kedvező, hexagonális kristályos formát kaptuk eredményül, melyet a SEM képek is megerősítettek.

Ezután a ZnO nanooszlopokat különböző vezető polimerekkel kombináltuk. A felhasznált monomerek a következők voltak: pirrol, 3,4-etiléndioxi-tiofén, és 3,4-etiléndioxi-pirrol. Az alkalmazott polimerizációs töltés minden esetben 5; 10; 20; 50 és 100 mC volt. Az így kapott kompozitokról SEM képeket készítettünk, amely alapján meghatároztuk az egyes polimerizációs töltések mellett kialakult morfológiát. Elvégeztük a minták röntgen analízisét, amellyel szintén bizonyítottuk a polimerek jelenlétét az adott kompozitokban.

A fotoelektrokémiai mérések rámutattak arra, hogy a ZnO/PPy kompozitoknál minimálisan 50 mC polimerizációs töltés felhasználására van szükség ahhoz, hogy a keletkezett polimer réteg megóvja a ZnO-ot a megvilágítás hatására bekövetkező fotokorróziótól. A ZnO/PEDOT minták esetében azonban szükséges a 100 mC töltéssel történő polimerizáció, hiszen az ettől vékonyabb polimer réteggel bevont ZnO még jelentősen degradálódik megvilágítás hatására.

A ZnO/PEDOP minták esetében a ciklikus voltammetriás mérések nem lettek kiértékelhetők, mert a polimer már egy ciklus hatására is levált a félvezető oxidról. A kronoamperometriás mérések azonban rámutattak, hogy már 20 mC töltéssel készített polimer réteg elég ahhoz, hogy a szinergikus hatás megmutatkozzon, azaz a negatívabb potenciáloknál a polimer, míg a pozitívabb potenciáloknál a ZnO fotoeffektusa dominál.

Mindhárom vizsgált rendszerben a dolgozatban hely hiánya miatt be nem mutatott spektroelektrokémiai mérések is igazolták, hogy a polimer komponens megőrzi a redoxi aktivitását és optikai tulajdonságait a kompozitban is. A lehetséges felhasználásokat szem előtt tartva pedig fotokatalitikus vizsgálatokat is tervezünk különböző festékmolekulák (metilénkék, metilvörös) bomlási reakcióiban.

4 Hivatkozások

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája* III. kötet (második kiadás) **2004**, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., 1657-1658.
- [2] <http://www.chemexplore.net/inert-pairs.htm> 2014. márc. 3.
- [3] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni, D. Bellet, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116: 18117-18123
- [4] N. M. Gómez-Ortíz, J. Idígoras, E. Guillén, A. Hernández, A. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, J. A. Anta, G. Oskam, *Journal of Photocemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, 26-33.
- [5] N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin, S. Hussian, O. Nur, M. Willander, *Journal of Applied Physics* **2010**, 108 (4): 043103-043105
- [6] K. Momeni, G. M. Odegardb, R. S. Yassar, *Acta Materiala* **2012**, 60: 5117-5124
- [7] <http://ekh.kvk.uni-obuda.hu/napelemek/17-napelemek-mukodese-es-alkalmazasa.html> 2014. márc. 5.
- [8] G. P. Barreto, G. Morales, M. L. L. Quintanilla, *Journal of Materials* **2013**, 1-11
- [9] J. Németh, G. rodrígez-Gattorno, D. Díaz, A. R. Vázquez-Olmos, I. Dékány, *Langmuir* **2004**, 20: 2855-2860
- [10] M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapilla, C. Lee, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **2013**, 24: 1921-1926
- [11] G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Fan, J. C. Chang, *Electrochemistry Communications* **2007**, 9: 2784-2788
- [12] G. C. Yi, C. Wang, W. Park, *Semiconductor Science and Technology* **2005**, 20: S22-S34
- [13] K. W. Chae; Q. Zhang; J. S. Kim; Y. H. Jeong; G. Cao, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2010**, 1: 128-134
- [14] M. Breedon; C. Rix; K. Kalantar-zadeh, *Materials Letters* **2009**, 63: 249-251
- [15] N. Q. Khánh; I. Lukács; Gy. Sáfrán; R. Erdélyi; E. Fülöp; A. Deák; J. Volk, *Materials Letters* **2012**, 79: 242-244
- [16] Ábrahám N., *Egyetemi Doktori értekezés* **2013**

- [17] S. Xu, Z. L. Wang, *Nano Research* **2011**, 4 (11): 1013-1098
- [18] B. Liu, H. C. Room, *Langmuir* **2004**, 20: 4196-4204
- [19] R. Wiswanatha, H. Amenitsch, D. D. Sarma, *Journal of American Chemical Society* 2007, 129: 4470-4475
- [20] J. Duan, X. Huang, E. Wang, *Materials Letters* **2006**, 60: 1918-1921
- [21] Q. Huang, L. Fang, X. Chen, M. Saleem, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509: 9456-9459
- [22] http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m50760.html 2014. márc. 10.
- [23] D. Sydorov, P. Smertenko, Y. Piryatinski, T. Yoshida, A. Pud, *Electrochimica Acta* **2012**, 81: 83-89
- [24] Y. H. Ko, M. S. Kim, J. S. Yu, *Applied Surface Science* **2012**, 259: 99-104
- [25] Z. Han, L. Liao, Y. Wu, H. Pan, S. Shen, J. Chen, *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 217-218: 100 - 106
- [26] X. H. Lu, D. Wang, G. R. Li, C. Y. Su, D. B. Kuang, Y. X. Tong, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113:13574-13582
- [27] H. Lu, F. Zheng, M. Guo, M. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 588: 217-221
- [28] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, Y. Luo, J. Bisquert, *Physica Status Solidi A* **2008**, 205 (10): 2345-2350
- [29] X. J. Wu, F. Zhu, C. Mu, Y. Liang, L. Xu, Q. Chen, R. Chen, D. Xu, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254:1135-1150
- [30] D. S. Xu, D. P. Chen, Y. J. Xu, X. S. Si, G. L. Guo, L. L. Gui, Y. Q. Tang, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72:127-135
- [31] B. J. Kwon, K. M. Lee, H. Y. Shin, J. Kim, J. Liu, S. Yoon, S. Lee, Y. H. Ahn, J. Y. Park, *Materials Science and Engineering B* **2012**, 117: 132-139
- [32] S: C. Lyu, Y. Zhang, C. J. Lee, *Chemistry of Materials* **2003**, 15: 3294-3299
- [33] M. Wright, A. Uddin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, 107: 87-111
- [34] Tóth P. S., *Egyetemi Doktori értekezés* **2012**

- [35] Y. Zhao, P. Jiang, S. S. Xie, *Journal of Power Sources* **2013**, 239: 393-398
- [36] Y. Tang, L. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, Z. Jia, L. Xu, *Electrochemistry Communications* **2007**, 9: 289-292
- [37] J. Elias, R. Tena-Zaera, C Lévy-Clément, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 621:171-177
- [38] P. Kriván E., *Egyetemi Doktori értekezés* **2002**