Doktori (Ph.D.) értekezés

Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai

Janáky Csaba

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Visy Csaba egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola



SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2010

Tartalomjegyzék

1.	IROD	ALMI ÁTTEKINTÉS	5
	1.1.	Szerves vezető polimerek	5
	1.1.1.	A vezető polimerek és alapvető tulajdonságaik bemutatása	5
	1.1.2.	Vezető polimerek előállítási módszerei	
	1.2.	VEZETŐ POLIMER ALAPÚ NANOKOMPOZITOK	
	1.3.	MÁGNESES NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA	
	1.3.1.	Mágneses tulajdonságú szervetlen nanorészecskék előállítása	
	1.3.2.	Jellemzésük, tulajdonságaik	
	1.3.3	Módszerek kompozit előállítására	
	1.3.4.	Felhasználási lehetőségek	
2.	CÉLI	KITŰZÉS	
3.	FELF	IASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	
	31	A KÍSÉRI ETI MUNKA SORÁN EEI HASZNÁLT VEGYSZEREK	21
	3.2	Mérési Módszerek	21
	5.2		22
4.	EREI	DMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSUK	
	4.1.	Poli(3-oktiltiofén) / γ -Fe ₂ O ₃ nanokompozitok előállítása	
	4.1.1.	Maghemit nanorészecskék előállítása	
	4.1.2.	Poli(3-oktiltiofén) / γ Fe ₂ O ₃ nanokompozitok előállítása	
	4.1.3.	Spektroszkópiai vizsgálatok	
	4.1.4.	Szupramolekuláris szerkezet	
	4.1.5.	Morfológia	
	4.1.6.	Elektromos tulajdonságok	
	4.1.7.	Következtetések I	
	4.2.	KEMISZORPCIÓRA KÉPES VAS-OXID NANORÉSZECSKE ÉS MONOMER	35
	4.2.1.	Magnetit nanorészecskék előállítása	
	4.2.2.	Magnetit nanorészecskék jellemzése	
	4.2.3.	Tiofén-3-ecetsav monomer tulajdonságai	
	4.2.4.	A tiofén-3-ecetsav monomer kölcsönhatása a magnetit nanorészecskékkel	
	4.2.5.	Következtetések II	40
	4.3.	POLI(TIOFÉN-3-ECETSAV) / MAGNETIT NANOKOMPOZITOK KÉMIAI ELŐÁLLÍTÁSA	41
	4.3.1.	Nanokompozitok előállítása kémiai polimerizációval	41
	4.3.2.	A magnetit részecskék beépülése és hatása a szerkezetre	
	4.3.3.	A kompozitok összetételének vizsgálata	43
	4.3.4.	Mágneses tulajdonságok	47
	4.3.5.	Elektrokémiai viselkedés	
	4.3.6.	Következtetések III	49
	4.4	Poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit vékonyrétegek elektrokémiai előállítása	50
	4.4.1.	Előállítási módszer	50
	4.4.2.	Az összetétel szabályozása	50
	4.4.3.	Elektrokémiai tulajdonságok	55
	4.4.4.	Morfológia	55
	4.4.5.	Következtetések IV.	57

÷

4	.5.	5. POLIPIRROL / MAGNETIT VÉKONYRÉTEGEK ELEKTROKÉMIAI ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA O2-REDUKCIÓS		
R	EAKCIĆ	BAN	58	
	4.5.1.	Szintézismódszer	58	
	4.5.2.	A magnetit részecskék beépülésének vizsgálata	58	
	4.5.3.	Elektrokémiai viselkedés vizsgálata	61	
	4.5.4.	Katalitikus hatás az O2-redukciós reakcióban	62	
	4.5.5.	Katalitikus aktivitás H ₂ O ₂ -dekompozíciós reakciókban	66	
	4.5.5.	Következtetések V	67	
4	.6	POLIPIRROL / MAGNETIT / B12 HIBRID KOMPOZIT ELEKTRÓD MINT POTENCIÁLIS KATÓD BIO-		
E	LEKTRO	KATALITIKUS FOLYAMATOKHOZ	68	
	4.6.1.	B12 vitamin adszorpciója magnetit nanorészecskék felszínén	68	
	4.6.2.	Bio-nano kompozit rétegek előállítása	70	
	4.6.3.	A rétegek kémiai összetétele	71	
	4.6.4.	Szupramolekuláris szerkezet és morfológia	72	
	4.6.5.	Elektrokémiai tulajdonságok	74	
	4.6.6.	Következtetések VI	77	
5.	ÖSSZ	ZEFOGLALÁS		
6.	SUM	MARY	81	
7.	IROI	DALOMJEGYZÉK	84	
KÖS	SZÖNI	CTNYILVÁNÍTÁS	90	

3

† 4

Rövidítések jegyzéke

DRIFT	Diffúz reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
DTGS	Deuterált triglicerid-szulfát
EDX	Energiadiszperzív röntgen mikroanalízis
EQCM	Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg
ESR	Elektronspin rezonancia
FE-SEM	Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópia
ICP-AES	Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia
ITO	Indium-ón-oxid
PAni	Polianilin
PAS FT-IR	Fotoakusztikus Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
POT	Poli(3-oktiltiofén)
РРу	Polipirrol
PTAA	Poli(tiofén-3-ecetsav)
PTh	Politiofén
РТО	Kálium-tetraoxalát-dihidrát
PVC	Poli(vinil-klorid)
SQUID	Superconducting quantum interference device
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
TGA	Termogravimetriás analízis
UV-Vis	Ultraibolya-látható
XRD	Röntgen diffrakció

5

1. Irodalmi áttekintés

- 1.1. Szerves vezető polimerek
- 1.1.1. A vezető polimerek és alapvető tulajdonságaik bemutatása

Ha egy laikus meghallja a vezető polimer kifejezést, akkor valószínűleg nem tudja, mire gondoljon. A legtöbb polimer ugyanis köztudottan szigetelő tulajdonsággal rendelkezik, így az elektromosságot vezető polimerek kifejezés első hallásra ellentmondásnak tűnhet. A polimerek szerves vagy szervetlen makromolekulák, amelyek felépítésében egy vagy több, szabályosan ismétlődő szerkezeti egység vesz részt. Két fő csoportjuk a természetes makromolekulás vegyületek (poliszacharidok, nukleinsavak, kaucsuk, stb.), illetve a szintetikus makromolekulás vegyületek, azaz a műanyagok, például a bakelit, PVC, polietilén. Az utóbbi évtizedek kutatómunkájának eredményeképpen kiderült, hogy a műanyagok egy - konjugált kettőskötés rendszerrel rendelkező – családjának elektromos vezetése nagyságrendekkel megváltoztatható. A félvezetőkre, vezetőkre jellemző elektromos vezetés és a műanyagokra jellemző mechanikai tulajdonságok együttes jelenléte emelte a vezető polimereket az érdeklődés középpontjába. Visszatekintve az előzményekre, Henry Letheby már 1862-ben beszámolt polianilin elektrokémiai szintéziséről és redoxi-átalakításáról: "Az anódon gyorsan egy kékeszöld színezék képződik. Ez az anyag redukálószer hatására elszíntelenedik, oxidálószerrel kezelve kék színét visszanyeri."^[1]. 1968-ban Dall' Olio és munkatársai hasonló körülmények között nagy ESR aktivitással rendelkező fekete színű, filmszerű polipirrolt állítottak elő^[2]. A vezető polimerek vizsgálatának területén az igazi áttörés 1977-ben jött el, amikor Alan J. Heeger (Kalifornia Egyetem, USA), Alan G. MacDiarmid⁺ (Pennsylvaniai Egyetem, USA) és Hideki Shirakawa (Tsukuba Egyetem, Japán) halogénekkel adagolt poliacetilént állítottak elő, amely fémes vezetést mutatott (520 S/cm)^[3]. A tudományterület azóta bekövetkezett fejlődését és fontosságát jelzi a 2000-ben odaítélt kémiai Nobel-díj, melyet vezető polimerekkel kapcsolatos úttörő munkásságukért kaptak^[4].



1.1. ábra 2000. évi kémiai Nobel-díj nyertesei, "A vezető polimerek felfedezéséért és fejlesztéséért"

Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai

A vezető polimerek elnevezés tulajdonképpen gyűjtőnév, hiszen alcsoportokat különböztethetünk meg. Vannak ionvezető polimerek (polielektrolitok), melyek semleges polimervázzal rendelkeznek, amelyeken belül ionok elmozdulása biztosítja a vezetést (pl. Nafion). A redoxi polimereknél a szigetelő polimerláncban- (pl. poli(tetraciano-kinodimetán), (PTCNQ)), vagy polimerlánchoz (pl. poli(tetratiofulvalén), (PTTF)) rögzített redoxi-centrumok vannak, és e centrumok közötti "elektronugrással" valósul meg a vezetés^[5-6]. A számunkra legérdekesebb csoport az elektronvezető polimerek csoportja (vagy valódi elektronvezető polimerek), amely az előzőektől abban különbözik, hogy ezek a polimerek saját szerkezetükből kifolyólag vezetők, nem valamiféle beépített csoport, vagy "szennyezés" következtében. Ebben az esetben a vezetés valamely elektronhiány vagy elektrontöbblet lánc menti (és láncok közötti) elmozdulása révén valósul meg. Tüzetesebb vizsgálódás arra is fényt derített, hogy e csoport viselkedésében egyesíti mindhárom típus vezetési sajátságait. A továbbiakban ezt a csoportot nevezem egyszerűen vezető polimereknek.

A következő ábrán néhány (gyakran alkalmazott és vizsgált) vezető polimer semleges formája látható:



1.2. ábra Néhány gyakran használt vezető polimer képlete, A: transz-poliacetilén, B: polipirrol, politiofén, polifurán, C: 3-szubsztituált aromások, D: polianilin

A vezető polimerek legfontosabb, és egyben névadó fizikai tulajdonsága elektromosan vezető sajátságuk. A *1.3. ábra* néhány polimer fajlagos vezetését mutatja, összevetve néhány közismert anyaggal. Igazából nem önmagában az a tény a meglepő, hogy vezetők, hanem az, hogy egyszerű redoxi átalakítással (*1.4. ábra*) a vezetés értéke 5-10 nagyságrenddel megváltoztatható^[7-8]. Ez a tapasztalat azt jelzi, hogy az elektromos sajátságok a molekuláris szerkezettől függnek. A vezetést azt biztosítja, hogy a láncok mentén kialakuló töltéshordozók (az angolszász

7

szakirodalomban polaron, bipolaron) – pozitív töltésű lyukak – a konjugáció folytán az elektromos térben szabadon vándorolhatnak. Mivel a polimerizáció során nem végtelen lánchosszúságú és folytonos konjugációval rendelkező láncok képződnek, ezért a szabad töltésvándorlás a hibahelyeken megakad, és itt az elektron "átugrással" jut át az egyik egységről a másikra (electron hopping). Az effektív lánchossz – mely azt mutatja meg, hogy "átugrás" nélkül hány monomeregységet haladhat az elektron – általában 4-6 között van^[9].



1.3. ábra Vezető polimerek fajlagos vezetési értékei más, közismert anyagokkal összevetve

Az effektív lánchosszat másképpen úgy definiálhatjuk, mint a polimerlánc azon szegmensei, amelyekre a π -konjugáció kiterjed. A polimer minta vezetését ugyanakkor nem csak ez a molekuláris paraméter határozza meg, a polimer szupramolekuláris szerkezete is fontos szerepet játszik. Ha a láncok közel vannak egymáshoz, akkor viszonylag könnyen megvalósulhat az elektronátugrás, míg lazább szerkezet esetén kisebb a hopping valószínűsége. Hasonlóképpen a polimer részecskék egymáshoz viszonyított elhelyezkedése is szerepet játszhat. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a polimerek vezetését mind a molekuláris, mind a szupramolekuláris szerkezet befolyásolja. A fent elmondottakat illusztrálandó a *1.4. ábrán* egy poli(3-alkiltiofén) semleges (szigetelő) és oxidált (félvezető/vezető) formája látható. Az ábrán látható oxidált láncrészletet, a töltéshordozó egységet nevezzük bipolaronnak. Ezen belül tetszőlegesen elmozdulhat a töltés. Az elektron átugrás pedig ezen töltött láncrészek között következik be.

Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai

8



1.4. ábra Poli(3-alkiltiofén) semleges és oxidált formája

1.1.2. Vezető polimerek előállítási módszerei

A különféle szerves vezető polimerek előállítására mind kémiai, mind elektrokémiai eljárások ismertek. A szintézismódszer kiválasztásánál több szempontot is mérlegelni kell, ilyenek többek között az előállítani kívánt polimer mennyisége, tisztasága, szerkezete és a megcélzott felhasználási terület.

A kémiai polimerizációt leggyakrabban olyan esetekben alkalmazzák, mikor a későbbi vizsgálatokhoz vagy alkalmazáshoz nagyobb mennyiségű anyagra van szükség. Leggyakrabban valamilyen oxidálószerrel (FeCl₃, Fe(NO₃)₃, K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈, Fe(III)-tozilát, KMnO₄ stb.) iniciált láncpolimerizációt alkalmaznak, amelynek során az első lépes egy gyökkation létrejötte a monomerből. Ezt követően ez reagál egy másik monomerrel és így tovább. Jellemzően hosszabb ideig tartanak ezek a polimerizációs reakciók, sokszor 24 órán át engedik lejátszódni a folyamatot^[10-11]. A kémiai szintézisek másik csoportja, amikor klasszikus, a szerves kémiában használt kapcsolási reakciókat (katalizátorok: Rieke Zn, Ni, Pd) használnak a polimerek (sokszor oligomerek) előállítására. A módszer előnye a szabályos kapcsolódás, így lehet nagy regioszelektivitású (fej-láb-fej-láb kapcsolódású) láncokat előállítani^[12-13].

A szakirodalomban találkozhatunk anódos és katódos elektrokémiai előállítással is^[14-15]. Ezek előnye, hogy az áthaladó töltés mennyiségének szabályozásával egyenletes rétegvastagságú filmek hozhatók létre, melyek például spektrofotometriásan jól vizsgálhatók. Az elektropolimerizációs módszerek között megtalálhatók a dinamikus módszerek (pl. ciklikus voltammetria), amelyek előnye, hogy a szintézist kevésbé korlátozza a monomer diffúziója, és a sztatikus módszerek (galvanosztatikus, potenciosztatikus), amelyek előnye a szabályozhatóság és a túloxidálás elkerülése. Kutatócsoportunkban Peintler-Kriván Emese korábban rámutatott, hogy a szintézisek során célszerű frissen desztillált pirrollal dolgozni, mert a dimerizáció hő és fény hatására spontán lejátszódik, és emiatt az elektropolimerizáció rossz minőségű (nemvezető) polimert eredményez^[16]. Azt is igazolta, hogy a polimerizációt követően mintegy 15 percre hagyni kell relaxálni a réteget, ennek során (deszolvatációval) alakul ki a jól vezető szerkezet^[17].

Érdemes röviden áttekinteni a tiofénszármazékok polimerizációjának mechanizmusát. Az elmúlt évtizedekben – az eltérő szintézismódszerekre – számos hipotézist felállítottak. A Fe(III) vegyületekkel – mint oxidálószerrel – kiváltott kémiai polimerizáció három lehetséges mechanizmusát mutatja be a *1.5. ábra*^[18].





Oldószer körültekintő kiválasztása is nagyon fontos, mivel szerves közegű szintézisek folyamán azt tapasztalták, hogy víz jelenlétében kisebb mennyiségű, gyengébb vezetési tulajdonságú, kevésbé szabályos anyag képződik. A tiofénszármazékok kémiai polimerizációjának mechanizmusát vizsgálva kiderült, hogy az oxidálószertől és a körülményektől függően gyökön, kationon vagy gyökkationon keresztül mehet végbe. Így bármilyen nukleofil karakterű anyag nemkívánatos mellékreakciót eredményezhet (megakadályozva a kiterjedt 2-5 kapcsolódás kialakulását). Ez az oka annak, hogy a polimerizációt – néhány különleges (micellás) eljárás kivételével^[19] – vízmentes közegben hajtjuk végre.

4

1.1.3. Felhasználási területek

A vezető polimerek iránt mutatkozó tudományos érdeklődés több mint 30 évvel a felfedezésüket követően sem lankad, sőt, ahogy az a következő ábrán is látszik, egyre növekszik. Úgy gondolom ugyanakkor, hogy ez a rendkívül jelentős tudományos érdeklődés részben annak a számtalan megvalósult alkalmazásnak köszönhető, amely ezeket az anyagokat vonzóvá tette az ipar számára is.



1.6. ábra A vezető polimerek témájában megjelenő publikáció számának alakulása†. A zöld rész azon dolgozatok számát jelzi, amelyek kompozitokkal foglalkoznak

Az elektromosan vezető polimereket számos területen alkalmazzák különféle előnyös tulajdonságaik miatt^[20]. Sok esetben nem is egy-egy tulajdonság, hanem annak gyors és kémiailag reverzíbilis megváltoztathatósága jelenti az alkalmazás alapját^[21]. Ahogy azt korábban már említettem, ezen anyagok oxidációs állapota szabályozható akár kémiai-, akár elektrokémiai módszerekkel. Az oxidációs állapot megváltozása maga után vonja a töltéshordozók számának változásán (és ezáltal az elektromos vezetés megváltozásán) túl számos egyéb tulajdonság módosulását is. A következőkben csak felsorolás szintjén mutatom be az alkalmazás alapját képező (esetleg változtatható) tulajdonságot és az ahhoz kapcsolódó alkalmazásokat.

Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai

[†] A pulikációk számát az ISI Web of Science adatbázisának segítségével határoztam meg, a következő keresési feltétel alkalmazásával: "Conducting polymer" OR "Conjugated polymer" OR "polypyrrole" OR "polythiophene" OR "polyaniline" OR "polyacetylene". A kompozitok esetében a keresés kibővült az AND "composite" feltétellel.

Tulajdonság	Alkalmazás	Polimer	Referencia
töltésállapot	szorpció / deszorpció (pl. hatóanyagleadás)	PPy, PEDOT	22
	szenzor	PAni, PPy, PTh	23-25
	mesterséges orr	РРу	26
elektromos vezetés / szigetelés	térhatású tranzisztor (FET)	PHT	27
	fényemittáló dióda (OLED)	PPPV, PEDOT:PSS	28
	vezető bevonat	PPPV	29
	elektrooptikai kijelző	PAni, PTh	30
antikai tulaidansásak	intelligens ablak	PEDOT - PSS	31
ορτικάι ταταjaonsagoκ	napelem	PTh	32
	elektromágneses árnyékoló	PPy, PAni	33
térfogat	mesterséges izom	РРу	34
töltéstároló kapacitás	akkumulátor	PPy, PAni	35
katalitikus viselkedés	elektrokatalízis	PPy, PAni, PTh	36-37
kalallikus viselkedes	kémiai katalízis	PAni	38
porozitás	membránszeparáció	PAni, PPy	39
tapadás	korrózióvédelem	PAni, PPy, PTh	40

1.1. táblázat Elektromosan vezető polimerek néhány alkalmazása

-+

1.2. Vezető polimer alapú nanokompozitok

A két vagy több különböző szerkezeti anyagból összeépített kompozit anyagok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, és minél finomabb a szerkezetük, annál kifejezettebbek ezek az előnyök. A 90-es évek közepéig előállított mesterséges kompozitok azonban mind makroszkópikus szerkezetűek voltak (pl. vasbeton). Az attól kezdve eltelt időszakban viszont számos olyan összetett anyagot állítottak elő, amelyeknek a szerkezete mikroszkópos vagy szubmikroszkópos léptékű. A kompozitok jelentősége abban áll, hogy két egymástól gyökeresen eltérő sajátságokkal rendelkező anyag kombinálásával olyan új anyagokat lehet létrehozni, amelyek egyszerre több előnyös tulajdonságot is hordoznak. Meg kell említeni még az esetleges szinergikus hatások révén létrejövő előnyöket is.

Az elmúlt 10 évben egyre nagyobb érdeklődés kíséri a vezető polimer alapú kompozit anyagokat. Ennek oka, hogy a különféle szervetlen / szerves anyagok valamilyen szempontból alkalmas tulajdonságait a polimer elektromosan vezető tulajdonságával lehet kombinálni. Ilyen megfontolásból állítottak már elő katalitikus-, elektrooptikai-, szuperkapacitív- stb., tulajdonsággal rendelkező nanokompozitokat. Az egyik legérdekesebb irány a mágneses nanorészecskék beépítése vezető polimerekbe. Ennek folytán olyan anyagokat hozhatunk létre, amelyek egyszerre mágnesesek és elektromosan vezetők, így többek között mágneses elektródként alkalmazhatók.



1.7. ábra A vezető polimerek nanokompozitok témájában megjelenő publikáció számának alakulása. A sárga rész azon dolgozatok számát jelzi, amelyek vas-oxid tartalmú nanokompozitokkal foglalkoznak

A vezető polimerek *nano*kompozitjai az 1990-es években kerültek az érdeklődés középpontjába annak köszönhetően, hogy az elektromosan vezető tulajdonságot egyre gyakrabban kombinálják valamely más hasznos vagy érdekes tulajdonsággal^[41]. Amint azt az *1.7. ábrán* a publikációk számának exponenciális növekedése jelzi, ezen anyagok kutatása az ezredforduló környékén robbanásszerű lendületet vett. Az ilyen típusú összetett anyagok esetén a nano szó arra utal, hogy valamilyen nanométeres (10⁻⁹ m) mérettartományba eső részecske – melynek tulajdonsága jelentősen eltér a tömbfázisban tapasztaltaktól – épül be a polimer mátrixába. Ez általában szervetlen nanorészecske beépülését jelenti, de a fordítottja is lehetséges: polimer kolloidra is választottak már le szervetlen réteget, és szervetlen mátrixba is építettek polimert.

A variációs lehetőségek rendkívül nagyok, már kompozitok százait állították elő^[42]. A szintézis történhet kémiai vagy elektrokémiai módszerrel, döntően a későbbi alkalmazás függvényében. Ezek összefoglalása céljából a különféle tulajdonságú kompozitokat mutatja a következő ábra:



1. 8. ábra Vezető polimer alapú nanokompozitok csoportosítása

A fenti csoportosításban nem fejtettem ki a szerves anyag beépítését szervetlen mátrixba, jóllehet ezen csoport jelentősége is egyre növekszik. Elég, ha a napelemek alkotórészeként egyre gyakrabban alkalmazott poli(alkiltiofén) / TiO_2 hibridekre gondolunk, ahol a TiO_2 nanocsőkötegekbe mint szervetlen mátrixba építik be a szerves vezető polimert^[52].

1.3. Mágneses nanokompozitok előállítása

1.3.1. Mágneses tulajdonságú szervetlen nanorészecskék előállítása

A mágneses tulajdonságú nanorészecskék (γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co, Ni, Fe, ötvözetek) olyan, jellemzően 1-30 nm méretű részecskék, amelyek olykor ferri- vagy ferromágneses, de többségében szuperparamágneses sajátsággal rendelkeznek. Ezek az anyagok a közelmúltban előállított és már több területen alkalmazott mágneses folyadékok alkotói^[53]. A szerves közegű mágneses folyadékok szuperparamágneses nanorészecskéket tartalmaznak kolloid szuszpenzió formájában 100 Å, vagyis 10 nm körüli méretben. A mágneses nanorészecskék felülete könnyedén módosítható felületaktív anyagokkal, így a tulajdonságaik is befolyásolhatók és igény szerint alakíthatók. Az ilyen módon módosított mágneses nanorészecskék napjainkban már komoly szerepet töltenek be, többek között a szabályozott gyógyszerhatóanyag leadás, a mágneses rezonancián alapuló képalkotás (MRI), valamint a katalízis területén.

Az elmúlt 20 évben számos szintézismódszert kidolgoztak mágneses tulajdonságú vas-oxid nanorészecskék előállítására. Ezek gyakran különböző méretű, alakú és ezáltal eltérő sajátságú terméket eredményeztek. A következőkben a legfontosabbakat sorolom fel, a teljesség igénye nélkül:

– folyadékközegű, kolloidkémiai módszerek:

- koprecipitációs eljárások ^[54]

- szol-gél eljárások^[55]

- mikroemulziós (micellás / inverz micellás) szintézis^[56]
- hidrotermális szintézis^[57]

- lézerpirolízis^[58]

- γ-sugárzással kiváltott szintézis^[59]

Ezen módszerek közül a vizes közegű szintézisek a legáltalánosabban használtak, ami viszonylagos egyszerűségüknek köszönhető. A koprecipitációs eljárások során Fe(II) és Fe(III) vegyületek – általában tömény – oldatait elegyítik megfelelő arányban, majd ezt valamilyen lúgoldattal kezelik. A koncentrációviszonyok, a hőmérséklet vagy esetleges adalékanyagok függvényében különböző vas-oxid részecskék képződnek. Ezek további (pl. hidrotermális) kezeléssel egymásba átalakíthatóak.

Az micellás / inverz micellás szintézisek előnye, hogy a szintézis során – legalábbis részben – szabályozható a képződő nanorészecskék mérete. A micellaképző jelenlétében kialakuló terner rendszerben lévő tenzid mennyiségének változtatásával (a tenzid / szerves oldószer arány változtatásán keresztül) ugyanis a kialakuló micellák átmérője szabályozható. Tekintve, hogy a szintézis a micellákban megy végbe, ezzel közvetetten a képződő nanorészecskék méretét befolyásoljuk.

A lézerpirolízist alkalmazó módszer során Fe(CO)₅-gőzöket, etilén és oxigéngázzal keverve lézerrel sugároznak be. Megfelelő oxigén/etilén/vas-pentakarbonil arányokat alkalmazva, a Fe(CO)₅ bomlásából 5-7 nm átmérőjű maghemit részecskék keletkeznek.

A γ -sugárzással kiváltott szintézis során egy másik – előzőleg előállított – vas-oxid hidroxidból (FeOOH) indulnak ki. Ezen mintát ⁶⁰Co-iztópból származó γ -sugárzással kezelik. Az elektronmikroszkópos felvételek alakváltozást, míg a röntgendiffrakciós vizsgálatok a maghemit képződést igazolták.

1.3.2. Jellemzésük, tulajdonságaik

A mágneses nanorészecskék legfontosabb sajátsága a mérettől függő mágneses tulajdonság. A mágneses viselkedést az atomok elektronszerkezete, valamint a különleges térbeli elrendeződés okozza. Ha mágneses térbe helyezünk egy anyagot, minden esetben valamilyen kölcsönhatásba lép azzal. A kölcsönhatás jellemzésére a mágnesezettség (\vec{M}) és a mágneses szuszceptibilitás (χ) szolgálnak. Eszerint egy H erősségű mágneses térbe helyezve az anyagot, abban M nagyságú mágnesezettség indukálódik ($\overline{H} \cdot \chi = \overline{M}$). A fenti kölcsönhatás erőssége és iránya szerint diamágneses, megkülönböztetünk paramágneses, szuperparamágneses, ferromágneses, antiferromágneses és ferrimágneses anyagokat. Ugyanakkor általában, ha mágneses anyagokról beszélünk, akkor a paramágneses, ferromágneses valamint a szuperparamágneses viselkedésű anyagokra gondolunk. Ezen három viselkedésforma közötti legfontosabb különbségeket szemlélteti a 1. 9. ábra, melyen 3 tipikus mágnesezettségi görbe látható^[60]. A paramágneses anyagoknál külső mágneses tér hatására viszonylag kismértékű mágnesezettség alakul ki, amely a mágneses tér megszűnése után megszűnik. Hasonlót tapasztalunk a szuperparamágneses anyagoknál is, azzal a fontos különbséggel, hogy itt a kialakuló mágnesezettség nagysága összemérhető a ferromágneses anyagok esetében mért értékekkel. Ezzel szemben a ferromágneses anyagok esetében van permanens mágnesezettség, ezt jelzi a hiszterézis hurok megjelenése. A ferromágneses anyagok mágnesezettségi görbéjének három karakterisztikus pontja a következő: telítési indukció (1), remanens indukció (2), koercitív térerősség (3).



1.9. ábra Különböző típusú mágnesezettségi görbék (A: ferromágneses, B: szuperparamágneses, C: paramágneses), és karakterisztikus pontjaik

Fontos megemlíteni, hogy a különböző vas-oxid részecskék mágneses viselkedése nagymértékben függ a részecskemérettől^[61]. A magnetit nanorészecskék kb. 10 nm-es méret fölött ferromágnesesek, míg alatta szuperparamágneses viselkedést mutatnak. A maghemit részecskékre a szuperparamágneses viselkedés jellemző.

Érdekes szempont a felületi sajátságok kérdése, illetve az, milyen tulajdonságú molekulák kapcsolhatóak a felülethez. Vizsgálatok azt mutatták, hogy a vas-oxid részecskékhez legjobban a karboxil-, illetve amino- csoporttal rendelkező molekulák kötődnek^[62].

	Diamágneses	Paramágneses	Szuperparamágneses	Ferromágneses
Kölcsönhatás a mágneses térrel	Taszítás	Vonzás	Erős vonz	zás
Mágneses szuszceptibilitás (χ)	~ -10 ⁻⁶	0 - 0.01	~0,01 - 10 ⁶	0,01 - 10 ⁶
Példák	Cu, Au, Bi	Al, Cr, K	<20nm Fe ₃ O ₄ ,γ-Fe ₂ O ₃	Fe, Co, Ni

1.2 táblázat Különféle mágneses viselkedések fajtáinak csoportosítása

1.3.3 Módszerek kompozit előállítására

Mágneses nanorészecskék kompozitját már számos vezető polimerrel előállították. Így a szakirodalomban találkozhatunk többek között polianilin, polipirrol, polipropilén, poliamid, politiofén alapú összetett anyagokkal. Alapvető módszerek:

<u>A polimer és a nanorészecske egyidejű előállítása kémiai úton:</u> Ez egy rendkívül egyszerű, ugyanakkor korlátozott körben alkalmazható eljárás. A polimerizációt egy olyan oldatban hajtják végre, ami tartalmazza a monomer mellett a nanorészecske előállítására szolgáló anyagokat (prekurzorok) is. Ilyen esetekben a polimer és a mágneses részecske egy közegben és egy időben (*in situ*) jön létre, így alakul ki belőlük a kompozit. Az eljárás alkalmas például magnetit nanorészecskék beépítésére polianilin mátrixba. Ennek folyamán vas(II)- és vas(III)-sók megfelelő koncentrációarányú oldatához folytonos kevertetés mellett anilin monomert adnak, majd lúgosítják a rendszert. A reakciót néhány órán át folytatva fekete por válik le, ami a vizsgálatok szerint magnetit – polianilin kompozit ^[63].

Kémiai polimerizáció mágneses nanorészecskéket tartalmazó oldatból: Az ilyen eljárásokat használják a legszélesebb körben, lényegük, hogy a szervetlen részecskéket előzőleg elkészítik, majd eloszlatják (diszpergálják) egy, az előállítani kívánt polimer szintéziséhez megfelelő oldószerben. Az így kapott oldatot homogenizálják, hogy a monomer és a nanorészecske közötti adszorpciós kölcsönhatás végbemenjen, majd folyamatos kevertetés mellett valamilyen oxidálószert (leggyakrabban vas(III)-kloridot vagy kálium-peroxo-diszulfátot) adnak hozzá. Az így képződő kompozitok szerkezete az alkalmazott körülményektől függően igen változatos lehet. Gyakori az úgynevezett mag-héj kompozit, ahol a polimer mintegy körülveszi a beépített részecskét^[64-66], de például megfelelő micellaképző segédanyag hozzáadásával akár nanocsövek is előállíthatók^[67]. Leggyakrabban polipirrol és polianilin kompozitjait állítják elő ezzel a módszerrel^[68-72].

Már a *1.1.2.* fejezetben említettük, hogy a polimerizáció során jelenlévő oldószer kulcsszerepet játszik a kialakuló polimer szerkezetében, sőt bizonyos polimerek (pl. politiofének) közönséges körülmények között vizes közegben nem is állíthatóak elő. Ez komoly kihívást jelent kompozitok szintézise során is, hiszen ilyenkor a mágneses nanorészecskét szerves közegben kell diszpergálni, és akkor lehet polimerizálni. Ezen nehézség miatt a szakirodalomban viszonylag kevés próbálkozást lehet találni ilyen rendszerek előállítására. A fellelhető első tanulmány Jiang és munkatársa nevéhez fűződik, akik kloroformban állítottak elő maghemit / politiofén kompozitot^[73]. Silva és munkatársai acetonitriles közeget alkalmazva ~ 13 tömeg%-nyi magnetit nanorészecskét tudtak beépíteni politiofén mátrixba^[74], de nem sikerült elkerülniük a részecskék aggregációját.

<u>Elektrokémiai előállítás:</u> Gyakorlati szempontból hasznos módszer az elektropolimerizáció végrehajtása a nanorészecskét tartalmazó oldatból. Hasonlóan a már említett kémiai polimerizációhoz itt is előbb elkészítik a nanorészecskéket, amelyeket azután a monomert és valamilyen vezetősót is tartalmazó oldatban diszpergálnak. Ezt követően elektrokémiai úton hajtják végre a polimerizációt. A munkaelektród leggyakrabban fémlemez (Pt, Au, Fe) vagy indiummal adalékolt ón-oxiddal bevont üveglap (ITO). A módszer legnagyobb előnye, hogy a kompozit réteg az elektródfelszínére válik le, ezáltal egy módosított elektródhoz jutunk, amelyet így közvetlenül vizsgálhatunk, vagy alkalmazhatunk elektrokémiai folyamatokban. Fontos még megemlíteni azt is, hogy a rétegvastagság is szabályozható, valamint számos különböző elektrokémiai technikával (dinamikus és statikus) állíthatjuk elő a kompozitokat.

Mindezen előnyök ellenére a szakirodalomban viszonylag kevés sikeres próbálkozást lehet találni. Ennek magyarázata minden bizonnyal abban a tényben keresendő, hogy míg a kémiai polimerizáció során a jelenlévő nanorészecskék gócként működnek, így rájuk válik le a polimer kialakítva a kompozitot, az elektrokémiai szintézisek során ez körülmény nem áll fenn. Éppen ezért a leginkább elterjedt polimerszintéziseket alkalmazva nem lehet rögzíteni a nanorészecskéket, hiszen nincs hajtóerő, amely elősegítené a részecskék beépülését. Az elektropolimerizáció során az oligomerek oldatfázisban képződnek, majd az elektród felszínére leválva a láncnövekedés folytatódik^[75]. Ennek következményeként, ha nincs valamilyen kölcsönhatás a beépíteni kívánt nanorészecskék és a monomer vagy vezetősó között, akkor tiszta polimer képződik, nem pedig kompozit réteg.

Bidan és munkatársai kidolgoztak egy eljárást, amelyben maghemit (γ -Fe₂O₃) nanorészecskék felületét – különféle komplexképzőkkel – negatív töltésűvé tették, és ennek köszönhetően tudták beépíteni oxidált polipirrol filmbe a töltéskompenzáció részeként^[76-78].

Deslouisnak és munkatársainak egy speciális elektrolit (vezetősó), a kálium-tetraoxalátdihidrát jelenlétében sikerült magnetit / polipirrol kompozitokat előállítani elektrokémiai módszerrel, ugyanakkor a beépülés mechanizmusára nem adtak magyarázatot^[79].

1.3.4. Felhasználási lehetőségek

Az elmúlt évek során a fent bemutatott mágneses nanorészecskéket tartalmazó vezető polimer alapú kompozitok már számos területen mutattak komoly alkalmazási lehetőséget^[80-81]. Az alábbiakban a teljesség igénye nélkül említek meg néhányat:

- Elektromágneses árnyékolás és mikrohullámú elnyelés[†]: A vezető polimerek önmagukban is mutatnak ilyen tulajdonságot, éppen ezért már régóta alkalmazzák őket a hadiiparban, a repülőgépek elrejtésére radar elől^[82]. Szuperparamágneses vagy ferromágneses anyagok beépítésével ezen tulajdonságok javíthatók, és szélesebb frekvenciatartományban mutatkozik árnyékoló sajátság. Amennyiben mágneses tér jelenlétében szintetizálják a hibrideket, a tér rendezett szerkezetet alakít ki, ezáltal is javítva a nagyfrekvenciás árnyékolás hatásfokát^[83-84].
- Szuperkapacitás: Az ilyen célú alkalmazásokról is elmondható, hogy önmagában a polimer is felhasználható ilyen célokra, de a kompozitok esetében jobb tulajdonságok figyelhetők meg. Az ilyen alkalmazásokban nem kizárólag vas-oxidokat használnak, gyakori egyéb ferritek (pl. Co, Ni) beépítése is^[85]. Polipirrol / maghemit rendszert alkalmaztak Li-ion akkumulátorok katódjaként^[86].
- Katalízis, elektrokatalízis: A kompozitok katalitikus alkalmazásai alapvetően két csoportra oszthatóak. Egyrészt a saját katalitikus aktivitás, másrészt egyidejűleg egyéb katalizátorok (jellemzően nemesfém nanorészecskék) kötése a polimer mátrixba, és ebben az esetben a mágneses részecskék a mozgathatóságot és a szeparációt teszik lehetővé^[87]. A rendszer saját katalitikus aktivitását egyebek mellett szerves szennyeződések bontására^[88], Fenton-reakcióban használják.
- Szenzorokban történő alkalmazás: Számos elektroanalitikai folyamatban használják a vasoxid tartalmú rétegeket, sokszor a felületükön rögzített specifikus vegyületekkel együtt^[89]. Ezek leggyakrabban bioanalitikai alkalmazások, ilyen rendszerek segítségével megvalósították többek között a dopamin^[90] és a DNS^[91] elektrokémiai detektálását.
- Mágneses szeparáció, mozgathatóság: Mágneses nanorészecskéket sok esetben azért építenek be a kompozitba, hogy az a reakció lejátszódása után elválasztható legyen a közegből, vagy, hogy az alkalmazás helyére vihessék a kompozitot. Ezt a lehetőséget a fent már említett katalitikus alkalmazásokon túlmenően, sikerrel használták ki DNS visszanyerés^[92], lokalizált mágneses hipertermia^[93] céljából.

† A doktori munkában bemutatott kompozitok ilyen irányú vizsgálata egy, a St. Etienne-i Egyetemmel való kooperáció révén a közeljövőben megvalósul.

2. Célkitűzés

Kutatócsoportunk 2004 óta foglalkozik vezető polimer alapú nanokompozitok előállításával és jellemzésével. Kezdetben Ag-tartalmú polipirrol- és politiofén-származékokat állítottak elő, az összetétel változtatásával hangolva elektromos vezetési és termoelektromos tulajdonságaikat^[94]. Én 2006-ban kapcsolódtam be a kompozitok kutatásába, amikor célul tűztük ki szuperparamágneses, illetve ferromágneses vas-oxid nanorészecskék beépítését szerves vezető polimer mátrixába. Ahogy az első fejezetben bemutattam, a szakirodalomban túlnyomóan vizes közegű, kémiai szintéziseket alkalmaztak. A doktori munka elején vizsgálni kívántuk, hogy szerves közegben előállíthatók-e ilyen típusú kompozitok, és ha igen, milyen tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezt követően érdeklődésünk az elektrokémiai szintézisek irányába fordult. A következő táblázat foglalja össze az előállított kompozitokat, szürkével jeleztem a szakirodalomban leggyakrabban előforduló hibrideket.

	Vizes közeg	Szerves közeg
Kémiai szintézis	Polipirrol + Fe ₃ O ₄ / γ -Fe ₂ O ₃ Polianilin + Fe ₃ O ₄ / γ -Fe ₂ O ₃ PEDOT + Fe ₃ O ₄	Poli(3-oktil-tiofén) + γ -Fe ₂ O ₃ Poli(3-tiofén-ecetsav) + Fe ₃ O ₄
Elektrokémiai szintézis	Polipirrol + Fe ₃ O ₄	Poli(3-tiofén-ecetsav) + Fe ₃ O ₄

2.1. táblázat Az előá	llított kompozite	k csoportosítása
-----------------------	-------------------	------------------

Az előállításon túlmenően célom volt vizsgálni az elektrokémiai módszerrel előállított kompozit rétegek felhasználási lehetőségeit. Így vizsgáltam a hibrid rétegek elektrokatalitikus hatását O₂-redukciós és H₂O₂-dekompozíciós reakciókban. Célunk volt a megvilágítás hatásának vizsgálata a rendszerek fotokatalitikus aktivitásának jellemzése érdekében. Egy korábban biotechnológiai alkalmazhatóságot mutató hibrid fejlesztése céljából tanulmányoztam a B12 vitamin rögzítését a magnetit felületén, és ezen részecskék beépítését polipirrol mátrixba.

- 3. Felhasznált anyagok és módszerek
- 3.1. A kísérleti munka során felhasznált vegyszerek

Maghemit (¥Fe2O3) nanorészecskék szintéziséhez:

- kristályvizes vas(II)-szulfát (FeSO₄ × 7H₂O, M_r = 278,22), (Reanal)
- nátrium-borohidrid (NaBH₄, M_r= 387,44), (Molar Chemicals Kft.)
- nátrium-dioktil-szulfoszukcinát (AOT, C₂₀H₃₇O₇SNa, M_r= 444,55), (Sigma-Aldrich)
- n-heptán (C_7H_{16} , M_r = 100,21), (MOLAR Chemicals)
- 1,6-hexándiamin ($C_6H_{16}N_2$, M_r = 444,55), (Sigma-Aldrich)

Magnetit (Fe₃O₄) nanorészecskék szintéziséhez:

- kristályvizes vas(III)-klorid (FeCl₃ × $6H_2O$, $M_r = 270,32$), (Sigma-Aldrich)
- kristályvizes vas(II)-klorid (FeCl₂ × $4H_2O$, $M_r = 198,81$), (Sigma-Aldrich)
- hidrogén-klorid oldat (HCl, $M_r = 36,46$), (MOLAR Chemicals)
- nátrium-hidroxid (NaOH, M_r=40,0), (Reanal)
- 0,2 µm-es mikroszűrő (MILLEX GP)

<u>A poli(3-oktiltiofén) / γ -Fe₂O₃ nanokompozit szintéziséhez:</u>

- 3-oktil-tiofén monomer ($C_{12}H_{20}S$, M_r = 196,36), (Sigma-Aldrich)
- vízmentes vas(III)-klorid (FeCl₃, M_r= 162,20), (Sigma-Aldrich)
- maghemit nanorészecske (γ -Fe₂O₃, M_r=159,71)
- kloroform (CHCl₃, M_r= 119,38), (MOLAR Chemicals)
- absz. etanol (C_2H_5OH , M_r = 46,09), (MOLAR Chemicals)

<u>A poli(tiofén-3-ecetsav) illetve a poli(tiofén-3-ecetsav) / Fe₃O₄ nanokompozitok előállításához:</u>

- tiofén-3-ecetsav monomer (C₆H₆O₂S, M_r=142,18), (Sigma-Aldirch)
- vízmentes vas(III)-klorid (FeCl₃, M_r=162,20), (Sigma-Aldrich)
- tetrabutil-ammónium-tetrafluoroborát (C₁₆H₃₆BF₄N, M_r=329,27), (Sigma-Aldrich)
- magnetit nanorészecske (Fe₃O₄, M_r=231,55)
- nitrobenzol (C₆H₅NO₂, M_r=123,11), (Sigma-Aldrich)

<u>A polipirrol, a polipirrol / Fe₃O₄, illetve a polipirrol / Fe₃O₄ / B12 nanokompozitok előállításához:</u>

- pirrol monomer (C₄H₅N, M_r=142,18), (Sigma-Aldrich)
- kálium-tetraoxalát-dihidrát (KH₃(C₂O₄)₂ × 2H₂O, M_r=254,19), (Sigma-Aldrich)
- B12 vitamin (Ciano-kobalamin, $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$, $M_r=1355,37$), (Supelco)

• magnetit nanorészecske (Fe₃O₄, M_r=231,55)

IR-spektroszkópiás méréshez:

- kálium-bromid (KBr, M_r=119,00), (Sigma-Aldrich)
- hélium (He, A_r=4,00), (Messer)

Savas feltáráshoz (ICP-AAS mérésekhez):

- 30%-os hidrogén-peroxid (H₂O₂, M_r=34,02), (Spektrum 3D)
- 65%-os salétromsav (HNO₃, M_r=63,01, (Merck)

Elektrokémiai vizsgálatokhoz:

- nátrium-dihidrogén-foszfát-hidrát (NaH₂PO₄·× H₂O, M_r=137,99), (Reanal)
- dinátrium-hidrogén-foszfát-dihidrát (Na₂HPO₄·× 2 H₂O, M_r=177,99), (Reanal)
- oxigén (O₂, M_r=32,00), (Messer)
- nitrogén (N₂, M_r=28,01), (Messer)

A felhasznált vegyszerek mindegyike analitikai tisztaságú volt. A vizes oldatokat MilliQ RG Millipore víztisztító berendezésben tisztított ioncserélt vízzel készítettem. A nitrobenzol víztartalmát 3A zeolit molekulaszita segítségével 30 ppm alatt tartottuk, amit coulometriás Karl-Fischer titrálással, Metrohm 684 KF Coulometer készülék segítségével ellenőriztünk.

3.2 Mérési módszerek

A munka során elvégzett szintézisek leírása az egyes alfejezetekben található. Ebben a részben a hibridek előállítása és vizsgálata során használt módszereket és berendezéseket mutatom be röviden.

Elektrokémiai mérések:

Az elektrokémiai méréseket minden esetben klasszikus háromelektródos elektrokémiai cellában végeztük egy PGSTAT 302 potenciosztát-galvanosztát segítségével (AutoLab). A munkaelektród az előállított rendszertől függően Pt vagy Au elektród volt. Referenciaelektródként minden esetben Ag/AgCl/3M NaCl elektródot használtunk, melynek potenciálja 0,200 V a SHE-hez képest. Az ellenelektród minden esetben Pt lemez vagy Pt szál volt. Az elektrokémiai-kvarckristály mikromérleggel történő mérések során a munkaelektród a kvarckristályra felvitt Au, illetve Pt réteg volt. A mérésekhez két berendezést használtunk, egy QCA917, EG&G Seiko készüléket, valamint egy EQCM 5510 (Lengyelország) készüléket.

Az impedancia spektrumokat 160 Hz és 10 kHz között vettük föl 45, a logaritmikus skálán egyenletesen növekvő frekvenciaértéknél. A mérések során SR830 típusú fázisérzékeny erősítőt alkalmaztunk. A vezető polimer alapú minták semleges állapotára jellemző elektromos

tulajdonságainak modellezésére általában alkalmazott helyettesítő kapcsolást mutatja a *3.1. ábra*. Számunkra a kapcsolás elemeiből a C_1 és C_2 valamint az R_2 rendelkezik kitüntetett fontossággal, hiszen előbbi a minta kapacitását, míg utóbbiak az ellenállását jellemzik^[95].



3.1. ábra Az impedancia spektrumok illesztése során alkalmazott helyettesítő kapcsolás vázlata *Spektroszkópiai vizsgálatok:*

Az ultraibolya-látható fényelnyelési vizsgálatokat HPUV 8452 UV-Vis diódasoros spektrofotométer segítségével végeztem 25 °C hőmérsékleten. A spektrumok felvételéhez minden esetben 1 cm-es kvarc küvettát használtam.

Infravörös spektroszkópiás méréseink során Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR spektrométerrel dolgoztunk. Azon méréseink esetén, ahol a felület megváltozását (adszorpciót) vizsgáltunk, diffúz reflexiós módszert (DRIFT) alkalmaztunk. Ennek során KBr-al való keverést követően a készített pasztillák spektrumának regisztráláshoz DTGS detektort használtunk. Azon polimer és kompozit mintáink esetében, amelyeknek nagy elnyeléssel rendelkeznek, fotoakusztikus detektálást alkalmaztunk. A bemutatott spektrumokat 256 – 1024 mérés átlagolásával kaptuk.

Röntgendiffrakciós vizsgálat:

Méréseink során Philips PW-1830 készülékkel dolgoztunk, amely a CuK_{α} sugárzásnak megfelelő hullámhosszat (λ =0,1542 nm) használ. A kapott röntgendiffraktogramok értékelése során a JCPDS kártyák adatait hasonlítottuk össze a mérési eredményekkel.

Elektronmikroszkópiás módszerek:

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek készítéséhez Philips CM 10 típusú, 100 keV energiájú elektronokkal működő berendezést használtunk az SZTE ÁOK Pathológia Intézetében. A pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) képeket az SZTE TTIK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal, 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával vettük fel. A mikroszkópok felbontóképessége 1,2-1,5 nm. Az energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX) vizsgálatok a Hitachi S-4700 típusú SEM készülékbe szerelt Röntec EDX detektorral történtek, 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

Elektromosan vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjai

Mössbauer spektroszkópiás mérések:

A mágneses vas-oxid minták, valamint a kompozitok Mössbauer-spektrumát az ELTE Kémiai Intézetének Magkémia Laboratóriumában egy Ranger Mössbauer Spektrométerrel vettük fel. Sugárforrásként 109 Bq aktivitással rendelkező ⁵⁷Co(Rh) forrást alkalmaztunk. A spektrométer szobahőmérsékleten α -Fe-ra volt kalibrálva, ez szolgált referenciaként az izomer-eltolódások megadására. A spektrumok értékelése során illesztett Lorentz-görbékből határoztuk meg az izomer eltolódásokat (δ , mm/s), a kvadrupól felhasadásokat (Δ , mm/s), a vonalszélességeket (félértékszélesség, Γ , mm/s), a hiperfinom mágneses tereket (*H*, T) és a parciális rezonancia területeket (S_r, %) az egyes komponensekre.

Mágneses tulajdonságok meghatározása:

A mágnesezettségi görbéket SQUID berendezéssel (Superconducting quantum interference device) határozták meg a Szlovák Tudományos Akadémia (SAS) munkatársai. A mágneses tulajdonságok hőmérsékletfüggésének vizsgálatára 2 K és 300 K között végeztünk méréseket.

Termogravimetria:

A termogravimetriás méréseket az SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén egy Seteram Labsys TG-DTA készülékkel végeztük, a hőmérsékletet lineárisan, 10°C / perc sebességgel növelve. Vizsgálatainkat elvégeztünk mind N₂-, mind O₂-atmoszférában.

Atomemissziós mérések:

A kémiai szintézissel előállított kompozitok összetételének vizsgálatához savas feltárást követően induktív csatolású plazmaégős atomemissziós spektroszkópiás (ICP-AES) vizsgálatokat végeztünk. A feltárást követően a mérésekhez egy az SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén található Jobin-Yvon 24 szekvenciális ICP-AES spektrométert használtunk.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Poli(3-oktiltiofén) / γ-Fe₂O₃ nanokompozitok előállítása

A kísérleti munka megkezdéskor semmilyen tapasztalat nem állt rendelkezésünkre. Első próbálkozásként a kompozitok előállítása során legáltalánosabban alkalmazott módszert követtük, melynek során először előállítottuk a maghemit nanorészecskéket, majd azok kloroformban történő diszpergálását követően hajtottuk végre a kémiai polimerizációt.

4.1.1. Maghemit nanorészecskék előállítása

A maghemit nanorészecskék előállítására inverz micellás eljárás használtunk, melynek lényege a következő^[96]:



4.1. ábra Az inverz micella, valamint a tenzid szerkezete

Készíteni kell két hexános oldatot, amelyben felületaktív anyagként –micellaképzőként-AOT-t tettünk. Az egyikhez vizes FeSO₄-oldatot, míg a másikhoz NaBH₄-oldatot adtunk. Ezzel kialakítottunk egy víz/heptán/tenzid terner rendszert. A kialakuló inverz micellák átlagos átmérője (melyet a tenzid/víz mólaránnyal befolyásolunk) – elméleti számítások alapján – 5-6 nm körül alakult. Ezután a két rendszert összeöntöttük, és intenzíven kevertettük, ekkor a keverés során először nanoméretű vasrészecskék keletkeztek, melyek a levegő oxigénjének hatására *in situ,* γ-Fe₂O₃ –dá oxidálódtak. Ezután össze kellett gyűjteni a keletkezett nanorészecskéket, amit például 1,6-diamino-hexánnal tehettünk meg, ami lecserélte a tenzid molekulákat, körbevette a nanorészecskéket, és a termék kivált a rendszerből. A kapott terméket leszűrtük, és mostuk először n-heptán, majd aceton részletekkel, ezzel eltávolítottuk a tenzidet (AOT), valamint a feleslegben hozzáadott 1,6-diaminohexánt.

4.1.2. Poli(3-oktiltiofén) / γ-Fe₂O₃ nanokompozitok előállítása

Az előzőek szerint előállított γ-Fe₂O₃ részecskéket kloroformban, 30 perces ultrahangos kezelés segítségével diszpergáltuk. Ezután folyamatos kevertetés közben hozzáadtuk az oktiltiofén monomert, majd cseppenként a FeCl₃ kloroformos oldatát. A polimerizáció során a korábban meghatározott optimális feltételeket alkalmaztuk: 0 °C hőmérséklet, és 2,5:1 Fe³⁺:monomer arány^[97]. A szintézis 6 órán keresztül tartott, a termék pedig barnás-fekete por formájában kivált a rendszerből. A terméket mostuk vízmentes etanol egymást követő részleteivel, hogy az oxidálószer maradványait (Fe³⁺, Fe²⁺, Cl⁻) eltávolítsuk. A szűrlet vas-ion tartalmát spektrofotometriásan folyamatosan ellenőriztük, és a mosást annak elhanyagolhatóvá válásáig folytattuk. Végül infralámpa alatt 70 °C-on 24 órán keresztül szárítottuk. Az így előállított kompozit maghemit tartalma az ICP-AES és EDX mérések alapján ~5 tömeg%-nak adódott. Az összehasonlításként előállított poli(3-oktiltiofén) esetében a vastartalom ~1 tömeg% körül alakult.

4.1.3. Spektroszkópiai vizsgálatok

A vezető polimerek legfontosabb szerkezeti eleme a több monomeregységre kiterjedő konjugált elektronrendszer. Ennek leggyakoribb kvalitatív és szemi-kvantitatív vizsgálati módszere az UV-Vis spektroszkópia. Az 3.3. ábrán egy tiszta POT, valamint egy POT / maghemit kompozit kloroformos oldatának UV-Vis spektruma látható. A nagy intenzitású sáv $\lambda = 440$ nm-es hullámhossznál a konjugált elektronrendszer elektronjainak $\pi - \pi^*$ átmenetéhez tartozik. Éppen ezért a spektrumból szerkezeti információ is nyerhető, az oldatban mért abszorpciós maximum helyéből becslés adható a konjugáció kiterjedésére, azaz az effektív lánchosszra. Minél kisebb hullámhossznál (nagyobb gerjesztési energiánál) jelenik meg, annál rövidebb ez a konjugáció. Ez függhet a szintézis körülményeitől, és különösen attól, hogy a láncban mennyi fej-láb-fej-láb kötésmódú egység van. A nagy regioszelektivitású polimerek esetében tapasztalják a legnagyobb konjugációs hosszat, mivel ez vezethet a planáris szerkezet kialakulásához, amely a konjugáció kialakulásának feltétele. A mi esetünkben $\lambda_{max} = 440$ nm lényegében megegyezik a mások által hasonló körülmények között (FeCl₃-as oxidáció) mért adattal^[98]. Az is látható, hogy a két spektrum nagyon hasonló, 470 nm fölött megegyezik, azaz a két minta gyakorlatilag azonos elektronszerkezettel rendelkezik. A kompozit oldatának esetében kicsit nagyobb elnyelést látunk 470 nm alatt, amely azzal magyarázható, hogy a maghemit ugyanebben a tartományban nem karakterisztikus, széles elnyeléssel rendelkezik^[60].



4.2. ábra POT és POT/maghemit minták híg kloroformos oldatának UV-Vis spektrumai

A szilárd minták molekuláris szerkezetéről további információt fotoakusztikus infravörös spektroszkópiával (PAS) szereztem. A tiszta polimer, valamint a kompozit anyag PAS spektruma a *4.3. ábrán* látható. Megfigyelhető, hogy a polimer esetében a sávok élesebbek, és nagyobb intenzitással jelentkeznek, míg a kompozit anyag esetében ugyanezen sávok kisebb intenzitással, és némileg elmosódottan látszanak. Ezzel a jelenséggel korábban már találkoztunk más vezető polimer alapú minták PAS vizsgálatánál, amikor azt tapasztaltuk, hogy minél jobb vezető egy minta, annál kevésbé kifejezett a spektrum.

A különböző rezgési sávokat mutatja a *4.1. táblázat*. A felsorolt rezgési sávok közül a két legérdekesebb talán a két szén-szén gyűrűrezgés, a v (C=C) szimmetrikus (1458 cm⁻¹), és a v (C=C) aszimmetrikus (1509 cm⁻¹) vegyértékrezgés. Korábban megmutatták, hogy ezen két sáv intenzitásának aránya (I_{szimmetrikus}/I_{aszimmetrikus}) közelítő becslést ad a láncmenti konjugáció hosszát illetően^[99]. A fent említett intenzitásarány növekedése a rövidebb konjugációs lánchosszat jelzi. Esetünkben ez az arány mindkét minta esetében 1,7 körül van, amely összhangban van a mások által meghatározott értékkel^[100], és kb. 5-6 monomeregységre kiterjedő konjugációhoz rendelhető. Meg kell jegyezni ugyanakkor, hogy a kompozit anyag esetén tapasztalt nagy háttérintenzitás hordoz magában némi bizonytalanságot, jóllehet a spektrumok még így is karakteresebbek és kifejezőbbek, mint az irodalomban találhatóak^[101].



4.3. ábra POT és γ-Fe₂O₃ – POT kompozitból készült pasztillák PAS FT-IR spektruma

A spektrumokon azt is megfigyelhetjük, hogy a kompozit esetében nem látunk a maghemitre jellemző többletsávokat. Ez nem meglepő, mert a maghemit infravörös aktív rezgéseinek moláris abszorpciós koefficiense kisebb, mint a szerves polimerre jellemző rezgéseké. Másrészt előzőleg említettem, hogy a beépült vas-oxid kb. 5 tömeg%-ban van jelen, így nem is várhatjuk a jelét a spektrumon, mivel az esetlegesen kis intenzitással megjelenő sávokat elfedi a viszonylag jelentős alapvonal.

Rezgés	Hullámszám / cm ⁻¹
Aromás C _β -H vegyértékrezgés	3055
Alifáe C H	2956
Allias C-A	2926
vegyettektezges	2855
Guűrűrezgések	1509
Oyururezgesek	1458
Metil-deformációs rezgés	1377
Aromás C _β -H vegyértékrezgés (síkra merőleges)	824

4.1. táblázat A 4.3. ábra sávjainak hozzárendelése a POT rezgéseihez

4.1.4. Szupramolekuláris szerkezet

Közismert tény, hogy a különböző polimer mintáknak mindig van kristályos, és amorf része. Ezen fázisok aránya a polimer önrendeződő sajátságától függ, és lényegesen befolyásolja a fizikai tulajdonságokat. A különböző poli(alkiltiofének) hajlamosak rendezett szupramolekuláris szerkezet képzésére, és ez a sajátság annál kifejezettebb, minél hosszabb az alkil-oldallánc, és minél nagyobb regioszelektivitású a polimer^[102].

A felvett diffraktogramok a 4.4. ábrán láthatóak.



4.4. ábra A polimer és a kompozit összehasonlító röngtendiffraktogramja

Megfigyelhetjük, hogy a tiszta polimer nagyrészt kristályos, a rendezett szerkezethez tartozó négy határozott diffrakciós csúcsot látunk, míg egy széles "domb" a 15-25 °-os 2θ tartományban az amorf fázishoz rendelhető. A legnagyobb intenzitású $2\theta = 4$ °-os szögnél jelentkező legnagyobb csúcs, valamint az azt követő két kisebb a polimer jól rendezett, lamelláris szerkezetét jelzi. A negyedik csúcs ($2\theta = 23,5$ °) pedig az egymás felett elhelyezkedő rétegek közötti távolsághoz, másként az egymás felett elhelyezkedő töltéssel rendelkező láncrészek közötti, – a szakirodalomban polaron-polaron vagy π -stack-nek nevezett – kölcsönhatáshoz kapcsolható. A fent említett csúcsok helyéből meghatározható a szupramolekuláris szerkezet interlamelláris távolsága, valamint az egymás felett elhelyezkedő láncok közötti távolság. Látható, hogy a kompozit esetében az összes csúcs némileg eltolódott a nagyobb szögek irányába. Ez jelentkezik a meghatározott távolságértékekben is, amelyeket a *4. 2. táblázat* tartalmaz.

	d ₁ / Å	d ₂ / Å
Polimer	3,79	21,53
Kompozit	3,68	20,06

4.2. táblázat A szupramolekuláris szerkezetet jellemző távolság értékek

Az adatokból megállapíthatjuk, hogy mind az egymás felett elhelyezkedő láncok közötti távolság, mind az interlamelláris távolság kisebb a kompozit esetében. Ez azt jelenti, hogy egy tömörebb, kompaktabb szerkezet alakul ki a maghemit részecskék beépülésének hatásaként. E lecsökkent távolságnak a minták vezetésében is kitüntetett szerepe van, hiszen a makroszkopikusan mérhető vezetést részben a láncok közötti elektronátugrás valószínűsége határozza meg, az pedig a távolság (d₁) csökkenésével növekszik. A szupramolekuláris szerkezetet, valamint a fenti adatokat illusztrálja a következő, *4.5. ábra*:



4. 5. ábra A POT szupramolekuláris szerkezetének sematikus ábrázolása

További különbség a két diffraktogram között, hogy a kompozit esetében az amorf fázishoz rendelhető domb nagyobb, mint a tiszta polimer esetében. Látható az is, hogy a maghemitre jellemző csúcsok nem jelentkeznek a diffraktogramon. Ez nem meglepő annak a tapasztalatnak a tükrében, hogy a szintézis során keletkező nanorészecskék olyan kicsi méretűek, hogy nem alkotnak önálló kristályos fázist. Ez megfigyelhető az ilyen méretű nanorészecskék röntgendiffraktogramján is, amelyen egy széles nem karakterisztikus jel látható^[103].

4.1.5. Morfológia

A polimer valamint a kompozit anyag részecskéinek alakját és morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk (SEM). A 3 különböző nagyítás mellett készült összehasonlító felvételek a 4.6-8. ábrákon láthatóak. Azt rögtön észrevehetjük, hogy a két minta jellege nagymértékben különbözik. Míg a tiszta poli(3-oktiltiofén) polimernek egy összefüggő – jóllehet

nem tömör – szerkezete van, addig a kompozit jól láthatóan különálló részecskékből áll. A polimer esetén egy hálózatos, fraktálszerűen növekedett koherens szerkezet látható.



4.6. ábra 400 × nagyítás mellett készült SEM felvételek, A: polimer, B: kompozit

A nagyobb nagyítású felvételeken észrevehetjük, hogy a kompozitot alkotó, gyakorlatilag különálló gömb alakú részecskék különböző méretűek, több felvételt tanulmányozva azt tapasztaltuk, hogy azok átmérője 1-30 µm között alakult. Azt is megállapíthatjuk, hogy a kompozit gömb alakú mikrorészecskéi sokkal kompaktabbak, tömörebbek, mint a polimer hálózatos szerkezete.



4.7. ábra 2000 × nagyítás mellett készült SEM felvételek, A: polimer, B: kompozit

A nagymértékű eltérés okaként valószínűnek tartjuk, hogy a tiszta polimer szintézise során nem voltak gócok, ahová a növekvő oligomerláncok leválhattak volna, ezért ha valahol elkezdett növekedni a polimer, akkor az növekedett tovább véletlenszerű irányban, ahhoz "tapadt" az összes növekvő lánc, és ez eredményezte ezt a hálózatos, fraktálszerű szerkezetet. Ezzel szemben a kompozit szintézise során a jelenlévő, többé-kevésbé aggregálódott és ezáltal különféle méretű vasoxid nanorészecskék gócpontként szolgáltak a polimerláncok számára, így azok arra váltak le, majd pedig minden gócponton folyatódott a láncok növekedése. Ennek köszönhető az, hogy a kompozit különálló, gömbszerű részecskékből áll



4.8. ábra 5000 × nagyítás mellett készült SEM felvételek, A: polimer, B: kompozit

4.1.6. Elektromos tulajdonságok

A vezető polimer alapú anyagok talán legfontosabb sajátsága az elektromos vezetés. Ennek meghatározására – a módszereknél tárgyalt – impedancia spektroszkópiát használtuk. A mért adatokra a helyettesítő kapcsolás figyelembevételével függvényt illesztettünk, melynek paraméterei a mintákat jellemző tulajdonságok (kapacitás, ellenállás, stb.) értékei voltak. A modell helyességét igazolja a *4.9. ábra*, mely a POT, valamint a kompozit anyag impedancia spektrumát Bode-féle ábrázolásban mutatja. Látható, hogy a görbék jól illeszkednek a mérési eredményekre.



4.9. ábra A POT (A) illetve a kompozit anyag (B) impedancia spektruma

A fenti illesztésből meghatározott jellemzők nagymértékben eltérnek a két minta esetében. Mind az elektromos vezetés, mind a kapacitás jelentősen megnövekedett – közel hússzoros – értéket mutat a kompozit esetében. Ezt a változást illusztrálja a *4.10. ábra*.



4.10. ábra Az elektromos tulajdonságok összehasonlítása

Ennek a tapasztalatnak a magyarázatát a szerkezeti változásokban kell keresni. Már az irodalmi áttekintés során említettem (1.1.1. fejezet), hogy a vezető polimer alapú minták vezetését mind a molekuláris szerkezet (molekulatömeg, elektronszerkezet, oxidációs állapot), mind a szupramolekuláris szerkezet (rendezettség mértéke, interlamelláris távolság, stb.) befolyásolják. Ehhez jön még egy harmadik, méréstechnikai paraméter, a minta-előkészítés. Esetünkben a szintézis során előállított pormintákból (20 t tömegnek megfelelő) nyomás alkalmazásával 1 cm átmérőjű pasztillákat készítettünk, és annak mértük a vezetését. Ez a minta-előkészítés megegyezett mindkét esetben, így ez nem okozhatott különbséget. A molekuláris szerkezet vizsgálata során tapasztaltuk, hogy gyakorlatilag nincs jelentős különbség a tiszta polimer, és a kompozit anyag között. Ugyanakkor a szupramolekuláris szerkezet tanulmányozáskor láttuk, hogy a kompozit tömörebb, kompaktabb szerkezettel rendelkezik, valamint a kisebb, láncok közötti tiofén-tiofén gyűrűtávolság miatt nagyobb az elektron-átugrás valószínűsége. Másrészt a pasztillázás során alkalmazott nyomás arra elegendő ugyan, hogy a polimer, illetve a kompozit mikrorészecskéit közel vigye egymáshoz, de a részecskéket magukat nem tömöríti össze. A SEM felvételeken ugyancsak láttuk, hogy a mikrorészecskék a kompozit esetében tömörebbek. Mindezen tapasztalatok együttesen magyarázni tudják az elsőre különösnek tűnő tapasztalatot.

4.1.7. Következtetések I.

Vizsgálataink során igazoltuk a vas-oxid részecskék beépülését a polimerbe, utóbbit tapasztalatunk szerint kb. 5 tömeg %-ban tartalmazza a jellemzett kompozit. Megfigyeléseink azt mutatták, hogy a polimerizáció során jelenlévő nanorészecskék nem befolyásolták a polimerizáció lejátszódását, a képződött polimer elektronszerkezete, oxidációs állapota nem, vagy csak kis mértékben tér el a viszonyításként előállított tiszta poli-3-oktiltiofén esetén meghatározott értékektől.

A szupramolekuláris szerkezet vizsgálata során ugyanakkor több különbséget is felfedeztünk. A polimer esetében egy jól rendezett, lamelláris szerkezetet láttunk, míg kompozit esetében megmarad ugyan a réteges elrendeződés, de szerkezetet jellemző távolságok kisebbek. A morfológiai vizsgálataink megmutatták, hogy a két anyag részecskéinek jellege nagymértékben eltér. A polimer esetében egy összefüggő fraktálszerűen növekedett, porózus szerkezetet figyeltünk meg, míg a kompozit anyag különálló, gömb alakú mikrorészecskékből áll. Ennek oka véleményünk szerint az lehet, hogy a szintézis során jelenlévő nanorészecskék gócként működtek, és a képződő polimer azokra vált le. Ezt nevezzük mag-héj (core-shell) kompozitnak.

A szerkezeti változások az elektromos tulajdonságok jelentős változásában is tettenérhetőek. A kompozit anyag mintegy 20× jobb elektromos vezető, és mintegy 20× nagyobb kapacitással rendelkezik. A jelenség magyarázata a tömörebb szerkezetben rejlik, amely megkönnyíti a – vezetésben kulcsszerepet játszó – láncok közötti elektronátugrást.

4.2. Kemiszorpcióra képes vas-oxid nanorészecske és monomer

Az előző fejezetben bemutatott szintézis során sok értékes tapasztalatot szereztünk. Bebizonyosodott, hogy ha nagyobb mennyiségben szeretnénk beépíteni a vas-oxidot a vezető polimerbe, akkor másik polimert és nanorészecskét kell választanunk. Tennünk kell ezt azért, hogy a nanorészecskék felületének a monomerrel történő borításával lehetőség szerint elkerüljük az aggregációt, elősegítsük a beépülést. Választásunk a karboxil-csoporttal rendelkező tiofén-3-ecetsavra esett, és a felületi –OH csoportokkal borított magnetit nanorészecskékre esett.

4.2.1. Magnetit nanorészecskék előállítása

Az előállítás során egy 75 éves recept módosított változatát használtuk^[104-105]. Első lépésben a lehető legkoncentráltabb FeCl₃ és FeCl₂ oldatokat kell készíteni. A Fe(II)-sóból és a lúgból ~10% felesleget kell alkalmazni. A vas-só oldatokat közvetlenül a felhasználás előtt 0,2 μmes mikroszűrőn át kell szűrni. Ezt követően a tömény vas-só oldatokat össze kell keverni egy főzőpohárban. Ezzel egyidőben egy 2 literes főzőpohárban ~ 200 ml vizet tettünk és intenzív keverés (nem mágneses) mellett 0,2 cm³ tömény vas-só oldatot adtunk hozzá, majd néhány csepp lúgoldattal kicsaptuk (sárga és zavaros lesz). Ezután hozzáadtuk a tömény vas-só oldatokat és intenzív keverés mellett, lassan hozzácsepegtettük a lúgoldat ~ felét, ekkor vörösbarna csapadékos lett és melegedett. A lúg másik felét egyszerre hozzáadtuk, majd néhány perc keverés után a fekete csapadékot ~1 liter vízbe öntöttük. A kapott terméket desztillált vízzel semleges pH-ig mostuk, majd HCl-el pH~2-ig savanyítottuk, végül dializáltuk.

4.2.2. Magnetit nanorészecskék jellemzése

Az előzőekben leírt módon előállított vas-oxid nanorészecskék azonosítására röntgendiffrakciós méréseket végeztem.





A *4.11. ábrán* látható röntgendiffraktogramon 5 intenzív diffrakció látható, melyek pozícióját összehasonlítottuk (a JCPDS kártyák segítségével) a maghemit és a magnetit nanorészecskékre jellemző irodalmi értékekkel. Ezen összehasonlítás látható a *4.3. táblázatban*. Megfigyelhető, hogy a mért értékek a két vas-oxid formára jellemző adatok közé esnek, de sokkal közelebb a magnetithez. Így azt mondhatjuk, hogy az előállított vas-oxid döntően magnetit, de jelen lehet valamennyi maghemit is. Ez nem meglepő, annak a spontán oxidációs folyamatnak a tükrében, amelyben a magnetit részecskék fokozatosan maghemitté oxidálónak, ha a vizes szolból eltávolítjuk őket^[106]. Itt szeretném megjegyezni, hogy a dolgozat hátralévő részében ezen részecskék elnevezésére a magnetit kifejezést fogom használni, jóllehet tudom, hogy tartalmazhat maghemit fázist is.

2 0 /°			
Magnetit (JCPDS)	Maghemit (JCPDS)	Magnetit (használt)	
30,11	30,35	30,12	
35.47	35,75	35,44	
43,11	43,45	43,27	
57,01	57,49	57,12	
62,60	63,14	62,67	

4.3. táblázat A diffrakciós csúcsok azonosítása

A diffrakciós csúcsok kiszélesedéséből az átlagos részecskeméret megbecsülhető. Ezen számítást a legintenzívebb diffrakciót felhasználva a Scherrer-egyenlet segítségével ($d_{atl} = K \times 1/(B \times \cos \Theta)^{[107]}$), végeztük. Az így meghatározott primer részecskeméret 11,6 nm-nek adódott, amely jó összhangban van a korábbi tapasztalatokkal^[108].



4.12. ábra Az előállított Fe₃O₄ nanorészecskék TEM felvétele
Annak érdekében, hogy további, közvetlen bizonyítékot szerezzünk a magnetit részecskék méretéről, transzmissziós elektronmikroszkópiás méréseket végeztünk. Az *4.12. ábrán* láthatjuk, a nanorészecskéket, melyek méretét meghatározva megerősíthetjük az XRD-mérésekből számított értékeket, mely szerint a részecskék átlagos átmérője 12 nm.

4.2.3. Tiofén-3-ecetsav monomer tulajdonságai

Az elmúlt évtizedben egyre nagyobb érdeklődés irányul a funkcionalizált vezető polimerekre. Ennek oka alapvetően az, hogy különféle specifikus kölcsönhatások segítségével számos vegyület rögzíthető a polimerhez, és ezáltal alkalmazások széles köre nyílik meg^[109]. A karboxil-csoporttal rendelkező tiofénszármazékok, közülük is a tiofén-3-ecetsav az egyik leggyakrabban alkalmazott funkcionalizált monomer^[110]. Karboxil-oldallánca révén felületi –OH csoportokat tartalmazó nanorészecskékhez kapcsolható, ezt többek között TiO₂-al való kombinálás segítségével foto-elektrokémiai célok érdekében használták ki^[111].

A többi vezető polimer előállításához hasonlóan, a tiofén-3-ecetsavat is mind kémiai, mind elektrokémiai módszerrel lehet polimerizálni. Kémiai polimerizációját leggyakrabban FeCl₃-al végzik, míg elektrokémiai előállítása során galvanosztatikus és potenciosztatikus módszerekkel egyaránt találkozhatunk^[112-113]. Előkísérleteink azt mutatták, hogy a korábban már említettek miatt (*1.1.2. fejezet*) fokozott figyelmet kell fordítani az oldószer vízmentességére, mivel azon esetekben, amikor nem szorítottuk 30 ppm alá a víztartalmat, nem sikerült polimert előállítani.

4.2.4. A tiofén-3-ecetsav monomer kölcsönhatása a magnetit nanorészecskékkel

Ahogy azt korábban említettem, elektrokémiai módszerrel csak olyan esetben állíthatunk elő jelentősnek tekinthető magnetit tartalommal rendelkező kompozitot, ha valamilyen specifikus kölcsönhatás alakul ki a polimerizálni kívánt monomer és a beépítendő nanorészecske, vagy a polimer és a nanorészecske között. A magnetit felülete nagyszámú –OH-csoportot tartalmaz, nano mérettartományú részecskék esetében ez eléri az 5-6 darabot 1 nm²-nyi felületen^[114]. Ezen –OH csoportok a közeg kémhatásától függően deprotonált (–O⁻, részlegesen protonált (–OH), vagy teljesen protonált (–OH₂⁺) formában vannak jelen. Esetünkben a nitrobenzolos közegben a semleges forma jellemző. Szakirodalmi tanulmányok alapján ismert, hogy felületi –OH-csoportokkal rendelkező fém-oxidok karboxil-csoportot tartalmazó vegyületekkel szerves közegben is kölcsönhatásba lépnek, ionos "adduktok" keletkezése közben^[115]. Ezen gondolatmenetet követve kezdtem a tiofén-3-ecetsav monomerként történő alkalmazását.

A polimerizáció megkezdése előtt igazolni kívántuk a kölcsönhatás létrejöttét, ezért adszorpciós kísérletet végeztünk. Ennek során elkészítettünk 100 cm³ 0,1 M koncentrációjú tiofén-3-ecetsav nitrobenzolos oldatát, majd 5 g dm⁻³ koncentrációban magnetit nanorészecskéket diszpergáltunk benne, mivel ezek a paraméterek modellezik a polimerizációs körülményeket. Ezt követően 60 perc ultrahangos kezelés eredményképpen egy sötétbarna-fekete színű szolt kaptunk, amely hosszabb várakozás során is stabilnak bizonyult, nem tapasztaltuk a magnetit részecskék kiülepedését. Ezután ultracentrifuga segítségével 12000-es fordulatszámon 50 percig centrifugáltuk. Az elválasztott szilárd anyagot (a monomerrel kezelt magnetitet) elválasztottuk a felülúszó résztől, majd infralámpa alatt megszárítottuk. Az adszorpció igazolására az így kapott port, a tiszta magnetitet, valamint a tiofén-3-ecetsavat vizsgáltuk infravörös spektroszkópiával.

A *4.13. ábrán*, a monomer spektrumán megfigyelhető legnagyobb intenzitású sáv a karboxil-csoportban található szabad C=O csoport vegyértéknyújtási rezgése. Ezen túl azonosítható többek között az O–H vegyértéknyújtás, a karboxil-csoport szögdeformációs rezgése, és egyéb kombinációs rezgések^[116]. Az azonosított sávok adatait a *4.4. táblázat* tartalmazza.



4.13. ábra A tiszta magnetit, a tiofén-3-ecetsav és az adszorpciós kísérlet eredményeképpen kapott minta FT-IR spektruma. A beillesztett ábra a spektrum 900 – 1900 cm⁻¹ közötti részét mutatja.

A tiszta magnetit spektrumán 3500-3100 cm⁻¹ között megfigyelhető széles sáv a v (O-H) rezgéshez rendelhető. Tekintettel arra, hogy a mintát vizsgálat előtt vákuumban szárítottuk – így az vizet csak nyomokban tartalmazhat –, az intenzív O-H rezgési sáv a felületi hidroxil-csoportok

jelenlétét igazolja. Az 590 cm⁻¹ és 400 cm⁻¹ hullámszámoknál megjelenő intenzív sávok a magnetit rács Fe–O vegyértéknyújtási rezgéséhez kapcsolódnak. Ezen sávok nagyobb energiájú oldalaikon, 632 és 438 cm⁻¹ hullámszámoknál megjelenő kisebb intenzitású sávok, az úgynevezett "váll"-ak, a maghemit jelenlétéhez rendelhetők^[117], amely a nanorészecskék felületének spontán oxidációjával jön létre.

Hullámszám(cm ⁻¹)	Rezgés	Intenzitás	
3100-3000	ν О-Н	közepes	
2740-2540	ν C-H		
1690	v C=O	nagy	
1427-1402	β O-H + ν C-O	közepes	
1249-1217	ν C-O + β O-H	közepes	
1410-1400	CH ₂ CO szögdeformáció		

4.4. táblázat Infravörös rezgések azonosítása

Ha az adszorpciós kísérlet során kapott magnetit spektrumát összehasonlítjuk a tiszta anyag spektrumával, két jelentős különbség rögtön szembetűnik. Egyrészt az O-H vegyértékrezgési sáv intenzitása lecsökken, másrészt 1000 és 1900 cm⁻¹ között új sávok jelennek meg a tiszta magnetithez képest. A beszúrt ábrán az is megfigyelhető, hogy miközben a szabad karboxil-csoporthoz rendelhető v (C=O) rezgés relatív intenzitása jelentősen lecsökkent, két új sáv jelent meg. Az egyik 1625-1500 cm⁻¹ között (v_{as} CO₂⁻), a másik 1430-1340 cm⁻¹ (v_s CO₂⁻) között, amelyek a karboxilát-ion aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhetőek. Ez azt jelenti, hogy a monomer adszorpció előtti szabad karboxil-csoportja döntően karboxilát-ion formájában van jelen a magnetittel való kölcsönhatás után.





4.2.5. Következtetések II.

A fejezetben bemutattam, hogy az általunk alkalmazott szintézis eredményeképpen előállított vas-oxid döntően magnetit, és az átlagos részecskeméret 12 nm. A tiofén-3-ecetsav monomer adszorpciójának vizsgálatára infravörös spektroszkópiás méréseket végeztem, amely során a spektrumban bekövetkező változások közvetlen bizonyítékot jelentenek a monomernek a vas-oxid nanorészecskék felületén végbemenő kemiszorpciójára. Ez a kemiszorpció szemléletesen azt jelenti, hogy mivel a nanorészecskék felületét magával a tiofén-3-ecetsavval, a később polimerizálni kívánt monomerrel borítottuk, ezzel mintegy "hidat" képeztünk a magnetit részecskék és a polimer között.

4.3. Poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit nanokompozitok kémiai előállítása

Ebben a fejezetben bemutatom, hogy a korábbi tapasztalatokra építve (4.1. fejezet) hogyan állítottunk elő – szabályozott összetétellel – poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit hibrideket kémiai polimerizációval. Fontos megemlíteni, hogy ezzel a módszerrel jelentősen nagyobb mennyiségű vas-oxidot tudtunk beépíteni a polimer mátrixba, mint mások, a szakirodalomban fellelhető közleményekben. További előnyös tulajdonsága a kémiai szintézisnek, hogy egyszerre lényegesen nagyobb mennyiségű termék állítható elő.

4.3.1. Nanokompozitok előállítása kémiai polimerizációval

A fagyasztva szárított (liofilizált) magnetit nanorészecskéket 50 cm³ tiofén-3-ecetsav monomert tartalmazó nitrobenzolos oldatban 2×30 perces ultrahangos kezeléssel diszpergáltuk. Ezt követően cseppenként hozzáadtunk 50 cm³ FeCl₃ oldatot (nitrobenzolos), olyan módon, hogy a végső koncentrációk 0,1 M és 0,25 M voltak. A polimerizációs elegy nanorészecske-tartalmát 5 lépesben változtattuk 0,1 és 3 g dm⁻³ között (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; és 3,0 g dm⁻³). A polimerizációt 0 °C hőmérsékleten, folyamatos keverés mellett 6 órán keresztül folytattuk. A kivált kompozitot nitrobenzollal több alkalommal mostuk, egészen addig, amíg a szűrlet a Fe²⁺ és Fe³⁺ ionoktól mentes lett. Az így kapott terméket 24 órán keresztül infralámpa alatt, 70 °C-on szárítottuk.

4.3.2. A magnetit részecskék beépülése és hatása a szerkezetre

A magnetit nanorészecskék beépülésének igazolására röntgendiffrakciós méréseket végeztünk az öt kompozit esetében. A *4.15. ábrán* a kompozitok diffraktogramja mellett – a jobb összehasonlíthatóság érdekében szaggatott vonallal ábrázolva – a tiszta magnetit nanorészecskékre vonatkozó görbe is látható.

Megfigyelhető, hogy a polimerizációs elegy növekvő magnetit tartalma a magnetitre jellemző reflexiók folyamatos kifejlődését eredményezi. Ez azt jelzi, hogy egyre nagyobb mennyiségű magnetit épül be a polimerbe. Ezzel párhuzamosan a polimerre jellemző széles, dombszerű reflexió ($2\Theta = 10^{\circ} - 30^{\circ}$ között) intenzitása egyre csökken, beleolvadva az alapvonalba. Érdemes megjegyezni, hogy a magnetitre jellemző csúcsok félértékszélességei a kompozitokban a tiszta magnetitéhez képest csak kis mértékben csökkentek, ami azt jelenti, hogy nem történt nagymértékű aggregáció, különálló magnetit nanorészecskék épültek be a polimer mátrixba. A legintenzívebb reflexió ($2\Theta \approx 35,5^{\circ}$) félértékszélességéből számolva a Scherrer-egyenlet alapján az átlagos részecskeméret 20-30 nm-nek adódott, míg az eredeti magnetit esetén ez 11,6 nm volt.



4.15. ábra Az öt különböző magnetit tartalmú PTAA / Fe₃O₄ kompozit, valamint a nanorészecskék röntgendiffraktogramja

Ahogyan azt a 4.2. fejezetben megmutattam, a tiofén-ecetsav molekulák karboxil-csoportjai és a magnetit felszíni –OH csoportjai közt kialakuló kölcsönhatás révén a monomermolekulák kemiszorbeálódnak a nanorészecskék felületén. Célunk volt, hogy az ilyen típusú kölcsönhatásokat – és azok összetételfüggését – vizsgáljuk a kompozitokban, ezért fotoakusztikus infravörös spektroszkópiás (PAS FT-IR) méréseket végeztem. A vas-oxid részecskék jelentős nem karakterisztikus elnyeléssel rendelkeznek a vizsgált hullámszám tartomány legnagyobb részén. A spektrumok összehasonlíthatósága érdekében az összes spektrumot közös alapvonalra állítottam, méghozzá ott, ahol a magnetit elnyelése a legkisebb volt. Ezen eltolás lehetővé teszi a különböző spektrumokban mért elnyelési sávok intenzitásának összehasonlítását, kiküszöbölve a változó háttér hatását.

A 4.16. ábrán – a jobb átláthatóság kedvéért – az infravörös spektrumok néhány kiválasztott sávját mutatom be. Ha a spektrumok változását vizsgáljuk, nem meglepő, hogy a magnetit tartalom növekedésével a magnetitre jellemző sávok intenzitása növekszik (590 cm⁻¹ és 400 cm⁻¹ amelyek a magnetit rácsban megfigyelhető Fe–O vegyértéknyújtó rezgéséhez rendelhetők, a két váll 632 és 440 cm⁻¹ hullámszámoknál a maghemithez kapcsolódik).



4.16. ábra Az öt PTAA / magnetit kompozit PAS-IR spektruma

A kompozitok spektrumán érdemes észrevenni továbbá két tendenciát: egyrészt a szabad karboxil-csoportra jellemző v (C=O) rezgés (~1717 cm⁻¹) intenzitása csökken a növekvő magnetit tartalommal, másrészt ezzel egyidőben a karboxilát-anion rezgéséhez rendelhető sávok (~1600 cm⁻¹ (v_{as} CO₂⁻) és ~1410 cm⁻¹ (v_{s} CO₂⁻)) intenzitásai növekednek. A karboxilát forma – szabad karbonsav forma csökkenésével párhuzamos – növekedése a polimer –COOH csoportjai és a magnetit –OH csoportjai között fokozatosan egyre nagyobb számban kialakuló kölcsönhatásokra utal.

4.3.3. A kompozitok összetételének vizsgálata

Annak érdekében, hogy a kompozitok összetételét, és ezáltal a beépült magnetit mennyiségét meghatározzuk, különféle analitikai módszereket alkalmaztunk. Az *4.17. ábrán* az öt kompozit termogravimetriás görbéje látható. Megfigyelhető, hogy míg ~150 °C hőmérsékletig az oldószernyomok távoznak, ezt követően a polimer bomlása megy végbe két lépesben. A 370 °C-ig bezárólag bekövetkező tömegcsökkenés a dekarboxileződéshez, valamint a metilén-csoport elvesztéséhez kapcsolódik, míg a 370-450 °C közötti tartományban már a gyűrűben található C-C és C-S kötések hasadása történik. Ezeket a lépéseket megerősítette a mérés során egyidejűleg regisztrált hőáram görbe is. Az is egyértelműen látszik, hogy ~500 °C felett további tömegcsökkenés nem figyelhető meg, a minták tömegállandónak tekinthetők. Az értékelés szempontjából számunkra a maradék tömeg – és annak folyamatos növekedése a kompozitok

sorában– szolgáltat fontos információt, mivel ebből következtetni lehet a hibridek szervetlenanyag tartalmára. Ezen számítás elvégzéséhez ismernünk kell a tiszta polimer esetén visszamaradó tömeghányad értékét is, amely három különböző polimerminta bomlása során mért értékek átlagaként 20,5% \pm 3%-nak adódott. Az így számított magnetit tartalmak a 4.5. táblázatban láthatóak.



4.17. ábra Az előállított PTAA / Fe₃O₄ kompozitok TG görbéi, 10 °C / perc hőmérsékletváltoztatás mellett, oxigén atmoszférában

Amennyiben összehasonlítjuk az azonos körülmények között (a magnetit változó mennyiségének kivételével) előállított kompozitok tömegét, és összevetjük a polimerizációs elegyek magnetit-tartalmával, megbecsülhetjük a beépített nanorészecskék mennyiségét.

Az 4.5. táblázatban láthatóak az előállított kompozit minták tömegei, valamint a polimerizációs elegy magnetittartalmából meghatározott maximálisan elérhető tömeghányad. Természetesen ezek a magnetit arányok nem lehetnek valósak, hiszen azon a – nyilvánvalóan hamis – feltételezésen alapulnak, hogy a polimerizáció az összes jelenlévő nanorészecske beépül a polimerbe. Ennek ellenére érdemes kiszámítani őket, hiszen egy felső korlátként szolgálnak a beépíthető magnetit mennyiségére nézve. Ha ezen értékeket összehasonlítjuk a termogravimetriás mérésekből kapott adatokkal, láthatjuk, hogy előbbiek – bár jelzik a várt tendenciát – minden esetben nagyobb értéket adnak. Ez a nagyobb értékek irányba történő eltolódás azzal a ténnyel magyarázható, hogy a vas a polimer bomlástermékeivel különféle vegyületeket képez, amelyek még a vizsgált hőmérséklettartományban is stabilak^[118], ezért a tömegnövekmény nem kizárólag a beépült magnetithez rendelhető.

Kompozit	Fe ₃ O ₄	$m_{Fe_{3}O_{4}}$ (mg) a	m _{kompozit}	m/m%max	m/m%TG	m/m%ICP
sorszáma	(g/dm^3)	keverékben	(mg)	(Fe ₃ O ₄)	(Fe ₃ O ₄)	(Fe ₃ O ₄)
1	0,1	10	546	1,8	10,9	9,4
2	0,5	50	582	8,6	11,6	14,2
3	1,0	100	650	15,4	17,4	14,5
4	2,0	200	771	25,9	31,5	17,6
5	3,0	300	900	33,3	42,4	25,7

4.5. táblázat A különböző módszerekkel meghatározott összetételek összehasonla	ítása
--	-------

Annak érdekében, hogy pontosan meghatározhassuk a kompozitokban levő vas mennyiségét (függetlenül annak kémiai formájától, pl. FeCl₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄) atomspektroszkópiás (ICP-AES) méréseket végeztünk. Ennek végrehajtásához cc. HNO₃ / H₂O₂ elegyében történő forralással tártuk fel a kompozitokat.

Az eredmények a vastartalom folyamatos növekedését jelzik, ugyanakkor jelentős eltérések mutatkoznak az elméleti maximumtól (*4.5. táblázat*). Jól látható, hogy míg az első két kompozit esetében nagyobb értékeket kapunk, a 3-5 minták esetében egyértelműen kisebb a vas mennyisége. Ezt a látszólagos ellentmondást feloldhatjuk, amennyiben figyelembe vesszük, hogy a mintákban levő vas két helyről származik. Egyfelől a szintézis során használt FeCl₃, és az abból keletkező FeCl₂ maradványai, amelyeket minden igyekezet ellenére sem sikerült eltávolítani, másrészt a beépült vas-oxid. Hogy ezen két forrást elkülönítsük, és a beépült magnetit pontos részarányát meghatározzuk, Mössbauer spektroszkópiás méréseket végeztünk.



A 4.18/A. ábrán a poli(tiofén-3-Mössbauer spektruma látható, ecetsav) megfigyelhetjük amelyen a spektrum közepén jelentkező szimmetrikus dublettet, amely a nagy spinszámú Fe³⁺ jelenlétét jelzi $(\delta = 0.26 \text{ mm s}^{-1}, \Delta = 0.47 \text{ mm s}^{-1})$. Ez a jel egyértelműen az oxidálószerként használt vas(III) - klorid maradványok jelenlétére utal. A Fe²⁺ jelének hiánya összhangban van azzal a korábban már mások által is tapasztalt ténnyel, hogy a FeCl₂ mosással eltávolítható a polimer mátrixból^[119].



4.18. ábra A magnetit, a PTAA és a PTAA / magnetit Mössbauer spektruma

Az előállított vas-oxid minta Mössbauer spektruma a *4.18/B*. ábrán látható, amelyen megfigyelhető a mágnesesen felhasadt spektrum, a vas-oxidhoz rendelhető szextett. A spektrum paraméterei, $\delta = 0,338$ mind a Fe₃O₄, mind γ -Fe₂O₃ részecskékhez rendelhető, hiszen spektrumok nagyon hasonló, és ebben a mérettartományban (5-20 nm) spektrumaik nagymértékben módosulhatnak a részecskeméret csekély változására is^[117,120]. A legnagyobb magnetit tartalommal rendelkező kompozit spektruma látható a *4.18/C*. ábrán. Amennyiben kiszámítjuk az egyes alspektrumok alatti területeket (parciális rezonancia területeket), becslést adhatunk a mintában lévő összes vastartalom megoszlására a különböző kémiai formák között. Az összes mérési eredményt foglalja össze a *4.6. táblázat*, amelynek adatai koherensek, főleg amennyiben figyelembe vesszük a nanoméretű részecskék okozta vonalkiszélesedést és az abból eredő illesztési nehézségeket.

	PTAA	Magnetit	Komp 1	Komp 2	Komp 3	Komp 4	Komp5
Mágneses komponens		100%	kevés a meghatároz	kevés a meghatároz	48%	66%	80%
δ (mm s-1)		0,34	áshoz	áshoz	0,30	0,36	0,33
$H(\mathbf{T})$		48,0			45,7	44,7	47,0
Paramágneses komponens	100%		>80%	>80%	52%	34%	20%
$\delta (\text{mm s}^{-1})$	0,26		0,28	0,39	0,28	0,34	0,29
$\Delta (\text{mm s}^{-1})$	0,47		0,51	0,53	0,49	0,37	0,50

4.6. táblázat A Mössbauer spektroszkópiás eredmények összegzése

Az eredmények azt jelzik, hogy az 1. kompozit magnetit tartalma gyakorlatilag elhanyagolható, ami egyúttal azt is jelenti, hogy a (ICP-AES-sel meghatározott) teljes vastartalma az oxidálószer (FeCl₃) maradványa. A 3. kompozit közel 50-50%-ban tartalmazza mindkét formát, míg az 5. kompozitban már 80% a Fe₃O₄ aránya. Ezek az eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy a kompozitok magnetit tartalmát egészen 20 m/m%-ig tudtuk növelni (26 × 0,80).

4.3.4. Mágneses tulajdonságok

Az előállított magnetit nanorészecskék, valamint a kompozitok mágneses tulajdonságainak vizsgálatához mágnesezhetőségi görbéket vettünk fel. A *4.19. ábrán* a magnetit részecskékre 300 K hőmérsékleten mért görbe látható, amely szuperparamágneses viselkedést jelez, 67,5 emu g⁻¹ telítési mágnesezettség (M_s) értékkel (2 K-en 75,5 emu g⁻¹), amely tipikusnak tekinthető a nanoméretű (10-20 nm) magnetit részecskékre^[121-122]. A kompozitok esetében hasonló lefutású görbéket látunk, csak lényegesen kisebb mágnesezettségi értékekkel. Ezen telítési értékeket foglalja össze és mutatja be a magnetit-tartalom függvényében a *4.20. ábra*. Látható, hogy miközben a kompozitok Fe₃O₄ tartalma 1%-ról 20%-ra nő, a telítési mágnesezettség 0,7-ről 14,1 emu g⁻¹-ra változik.



4.19. ábra A magnetit nanorészecskék, valamint az öt kompozit mágnesezettségi görbéje

A fent meghatározott mágnesezettségi értékek kapcsán fontos felhívni a figyelmet arra a körülményre, hogy a legnagyobb magnetit tartalommal rendelkező kompozit esetében meghatározott 14,1 emu g⁻¹ telítési mágnesezettségi érték felhasználásával kiszámított 14,1 / 67,5 = 0,21 érték azt jelzi, hogy 21 tömeg% magnetit épült be a polimerbe, ezáltal megerősítve korábbi számításaink helyességét.



4.20. ábra Telítési mágnesezettség függése a kiindulási magnetit tartalomtól.

4.7. Táblázat

Meg kell megemlíteni ugyanakkor, hogy a mágnesezettség növekedésén túlmenően egy másik érdekes tendencia is kirajzolódik a 2 K-en történt mérések adataiból. Amint az a 4.7. táblázatban látható, a koercitív térerősség (H_c) fokozatosan növekszik a kompozitok sorában, sőt, a 4-es és 5-ös minta esetében még a tiszta magnetit esetében mért értéket is meghaladja. Ezen a jelenség hátterében vélhetően a magnetit nanorészecskék – a kompozitok képződése során bekövetkező – ferrimágneses rendeződése állhat^[123].

	H _c / T (2 K-en)
Fe ₃ O ₄	0,029
1 Komp	0,015
2 Komp	0,024
3 Komp	0,031
4 Komp	0,037
5 Komp	0,038

4.3.5. Elektrokémiai viselkedés

Az elektrokémiai tulajdonságok vizsgálatához módosított elektródokat készítettem felcseppentéses (dip-coating) módszerrel. Ennek során a kompozitokat feloldottam / diszpergáltam dimetil-formamid (DMF) oldószerben, majd az 1 cm² felületű Pt elektródra cseppentéssel felvittem. A ciklikus voltamogrammokat 0,1 M koncentrációjú Bu₄NBF₄ nitrobenzolos oldatában regisztráltuk. Megfigyelhető, hogy a rétegek redoxi aktivitása a vizsgált potenciáltartományban független a beépített magnetit mennyiségétől. Az *4.21. ábrán* látható voltamogrammok (amelyeket a 3. kompozit vizsgálata során rögzítettünk) a viszonylag vastag vezetőpolimer filmre jellemző formát mutatnak. Fontos megemlíteni, hogy ezen vizsgálatokkal célom kizárólag az volt, hogy igazoljam a kémiai módszerrel előállított kompozitok elektroaktivitását.

48



4.21. ábra A Pt elektródokon rögzített előzőleg kémiai polimerizációval előállított PTAA / Fe₃O₄ kompozit ciklikus voltammogramjai 0,1 M Bu₄NBF₄ nitrobenzolos oldatban 50 mV/s ciklizálási sebességgel

4.3.6. Következtetések III.

A fejezet során igazoltuk a nanorészecskék beépülését a szerves vezető polimer mátrixába, azaz sikerrel állítottam elő kémiai szintézissel poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit hibrideket. A kompozitok összetételének meghatározása során meghatároztuk a teljes szervetlen anyag tartalmat és az összes vastartalmat is, majd Mössbauer spektroszkópiás mérésekből becsültük a magnetit mennyiségét. Látható volt, hogy a hibridek összetétele függ a polimerizációs elegy összetételétől, és a magnetittartalom egészen 20 m/m%-ig növelhető. A kompozitok szuperparamágneses tulajdonságúnak bizonyultak, és a telítési mágnesezettségi értékek hangolhatóak a kiindulási magnetit mennyiséggel. A 2 K-en végzett mérések során meghatározott koercitív térerősségek adataiból a magnetit részecskék rendeződésére következtettünk. Az elektrokémiai vizsgálatok azt mutatták, hogy az előállított összetett anyagok elektroaktívak, így módosított elektródok összetevőjeként alkalmazhatók.

4.4 Poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit vékonyrétegek elektrokémiai előállítása

Annak érdekében, hogy közvetlenül módosított elektródként hasznosíthassuk a mágneses hibrideket, elektrokémiailag is készítettünk kompozit vékonyrétegeket. A *4.2. fejezetben* bemutatott specifikus kölcsönhatást kihasználva poli(tiofén-3-ecetsav) vékonyrétegekbe építettünk be magnetit nanorészecskéket különböző mennyiségben. Ezzel a módszerrel közvetlenül elektródfelületre választottuk le a mágneses nanorészecskéket tartalmazó poli(tiofén-3-ecetsav) réteget.

4.4.1. Előállítási módszer

A szintézisek előkészítéseként a liofilizált magnetit nanorészecskéket 60 perces ultrahangos kezelés segítségével diszpergáltuk, a monomert (tiofén-3-ecetsav) és a vezetősót (Bu₄NBF₄) egyaránt 0,1 M koncentrációban tartalmazó nitrobenzolos oldatban. Így egy barnás-fekete színű szolt kaptunk, amely viszonylag stabilnak bizonyult, nem tapasztaltam a részecskék kiülepedését.

A szintézisek során állandó, *i*=3 mA cm⁻² áramsűrűséggel végeztük a polimerizációt, amelynek során a munkaelektródként egy arannyal bevont kvarckristályt használtunk (A = 0,196 cm², $f_0=10$ MHz). A viszkoelasztikus hatások elkerülése érdekében a töltéssűrűséget 20 mC cm⁻²ben maximáltuk^[124]. Ha vastagabb rétegeket vizsgáltunk volna, az megnehezítené az EQCM eredmények kvantitatív értékelését, mivel nem feltétlenül lenne érvényes a Sauerbrey-egyenlet. A magnetit nanorészecskék kezdeti mennyiségét 0,0 és 5,0 g dm⁻³ között 9 lépésben változtattuk a polimerizációs elegyben (0,1; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 g dm⁻³). A röntgen elemanalitikai vizsgálatokhoz (EDX) vastagabb rétegeket állítottunk elő 100 mC cm⁻² töltéssűrűséggel.

4.4.2. Az összetétel szabályozása

Célunk volt, hogy változtassuk a vas-oxid nanorészecskék mennyiségét az előállított kompozit vékonyrétegekben. Ennek érdekében teljesen azonos körülmények között állítottuk elő a tiszta polimer, valamint a hibrideket, egyedül a magnetit jelenléte változott. Amint az a 4.22. ábrán jól látható, a galvanosztatikus polimerizáció teljesen hasonló potenciálon megy végbe a magnetit nanorészecskék jelenlétében és azok hiányában. Ebből a tényből arra következtethetünk, hogy a Fe_3O_4 nanorészecskék jelenléte nem befolyásolja érdemben a polimerizáció végbemenetelét.



4.22. ábra Magnetit hiányában (1), illetve jelenlétében (5 g dm⁻³) végzett galvanosztatikus polimerizáció során rögzített kronopotenciometriás (E-t) görbék

A minták elektrokémiai szintézise során *in situ* EQCM méréseket végezve következtetni tudunk a beépült magnetit mennyiségére. A polimerizáció során mért tömegnövekedés az idő előrehaladtával közel lineárisnak bizonyult, mind a tiszta polimer mind a kompozitok esetében. Ez az egyenletes növekedés egyúttal a töltéssel való lineáris változást is jelent, mivel állandó áramerősséggel dolgoztunk. Ez a linearitás egyrészt utal a polimer folyamatos növekedésére, másrészt a nanorészecskék időben egyenletes beépülésére.



4.23. ábra A *4.22.* ábrán leírt körülmények között végrehajtott polimerizációk során mért tömegváltozások

Az 4.23. ábrán a polimerizációk során alkalmazott (azonos) körülmények között hasonlítjuk össze a mért tömegváltozásokat 3 különböző esetben. Jól látható, hogy amikor nincs jelen monomer az elegyben, akkor gyakorlatilag nincs tömegváltozás, ami azt jelenti, hogy a magnetit önmagában nem adszorbeálódik az elektródon jelentős mértékben. A két polimerizációs eset összehasonlításából pedig egyértelműen látszik, hogy jelentősen nagyobb tömegváltozást mértünk, ha magnetit is jelen volt a kiindulási polimerizációs elegyben.

Mivel vékonyrétegeket választottunk le így azok ideálisan nem elasztikusan viselkednek. Ez azt jelenti, hogy a polimerréteg merevnek tekinthető, azaz együtt mozog a kvarckristállyal. Ez lehetővé teszi, hogy a mérési eredményeket kvantitatívan is kiértékeljük a Sauerbrey-egyenlet^[125] segítségével:

$$\Delta m = (4.417 \times 10^{11} \times \Delta f) / (f_o \times f)$$

A fenti összefüggés felhasználásával, valamint a polimerizációs áramsűrűség figyelembevételével meghatározható az egységnyi átvitt töltésre eső tömegváltozás, és ez a tiszta polimer esetében 0,811 μ g mC⁻¹-nak adódott. Ezen érték önmagában nem sokat mond, ezért az EQCM mérésekből származó eredményeinket kiegészítettük a polimerfilm összetételére vonatkozó modellszámítással. A nitrobenzolban történt polimerizáció alatt felvett Δ m-t görbe (4.23. *ábra*) meredekségéből, az alkalmazott áramerősségből és az oxidációs állapot (y, doping level) ismeretében az alábbi módon kiszámítható a leváló monomeregység tömege^[126]:

$$\overline{M}_{\text{kfsérleti}} = \frac{m_{\text{pol}}}{n_{\text{pol}}} = \frac{m_{\text{pol}} \cdot (2+y) \cdot F}{q_{\text{pol}}} = \frac{\Delta m}{i \times \Delta t} \times (2+y) \times F = 0.811 \mu \text{g/mC} \times (2+y) \times F = 174.49 \text{ g mol}^{-1}$$

ahol m_{pol} a polimerizáció alatt az elektródra leválasztott tömeg, q_{pol} a polimerizáció töltéssűrűsége, m_1 a Δm -t görbe meredeksége, *i* a polimerizáció áramsűrűsége és F a Faraday-állandó. Ha 100%-os áramhatásfokot feltételezünk fel, akkor a film redoxi átalakításait kísérő oxidációs töltés és a polimerizációs töltés ismeretében *y* számítható (feltételezve, hogy a film oxidáltsága a két esetben közel azonos):

$$\frac{Q_{pol}}{Q_{ox}} = \frac{2 + y}{y} \qquad \longrightarrow \qquad y = \frac{2 \times Q_{ox}}{Q_{pol} - Q_{ox}}$$

Így az egy monomeregységre jutó töltés értékére – az oxidáltság fokára – y = 0,23 értéket kaptam, amely jól egyezik a szokásos szakirodalmi értékkel ($y \approx 0,25$). Érdemes megjegyezni, hogy a voltammetriás görbék szimmetriájának köszönhetően (mely az elektrokémiai átalakulás reverzibilitását bizonyítja) a redukciós töltés értékével számolva is hasonló eredményre jutunk. Ezt behelyettesítve a fenti egyenletbe megkapjuk az oxidált polimer monomeregységének átlagos moláris tömegét, amely $\overline{M}_{kísérleti} = 174,49$ g mol⁻¹-nak adódott. Esetünkben a beépülő monomeregység átlagos (elméleti) moláris tömege az alábbi módon írható fel, ha csak tiofénecetsav egységek és a BF_4^{-} - anion beépülésével számolunk:

 $\overline{M}_{\text{elméleti}} = M_{\text{TAA-2H}^+} + y \times M_{\text{anion}} = (140, 18 + 0.23 \times 86.81) \text{ g/mol} = 160.15 \text{ g mol}^{-1}$

A kísérleti módszerrel meghatározott, valamint az elméleti számítások segítségével kapott adatok összehasonlításából megállapítható, hogy azok jó egyezésben vannak egymással. Ez egyúttal azt is jelent, hogy valószínűleg nem követtünk el hibát sem a 100%-os áramkihasználás feltételezésével, sem az elektrokémiai töltésadatokkal való közelítő számítás alkalmazásával. A kísérletileg kapott virtuális moláris tömeg kissé nagyobb értéke azt jelezheti, hogy a polimerizáció során oldószer is beépült a polimerfilmbe, amit kutatócsoportunkban már korábban is tapasztaltunk. Hasonló eredmény adódott polipirrol / dodecil-szulfát (PPy/DS) filmek esetén is, mikor az elektrokémiai polimerizációt követő relaxáció során nyitott áramköri potenciál mellett deszolvatációra lehetett következtetni^[127].

A magnetit beépülésének vizsgálata során a kiindulási polimerizációs elegy magnetit tartalmát 9 lépésben változtattuk, 0,0 és 5,0 g dm⁻³ között. Minden egyes Fe₃O₄ tartalom mellett három polimerizációt végeztünk, és meghatároztuk a $\Delta m - \Delta t$ egyenesek meredekségének átlagát.



4.24. ábra Az EQCM görbék meredeksége (Δm/t) a különböző magnetit tartalom mellett végrehajtott polimerizációk során. Minden ábrázolt pont három független polimerizáció során meghatározott érték átlagaként adódott.

Az így kapott értékek láthatóak a 4.24. *ábrán*, amelyen jól megfigyelhető, hogy a tömegváltozás / idő grafikonok meredeksége egy bizonyos pontig folyamatosan nő a kezdeti magnetit növekvő mennyiségével, majd telítési értéket vesz fel. Ez a maximum ~ 4-5 g dm⁻³

magnetit tartalomnál következik be, ami összhangban van azzal a megfigyelésünkkel, miszerint ezen koncentráció fölött a magnetit szol már nem stabil, a nanorészecskék aggregálódnak, és kiülepszenek a szolból.

Ha összehasonlítjuk a felületi tömegváltozások telítési értékét (~12,4 mg cm⁻² s⁻¹) a tiszta polimer esetében mért értékkel (~2,4 mg cm⁻² s⁻¹), akkor egyszerűen kiszámíthatjuk a kompozit réteg hozzávetőleges összetételét, feltételezve, hogy minden esetben ugyanakkora tömegű polimer vált le. Így azt kapjuk, hogy a hibridek vas-oxid tartalma 80 m/m%-ig növelhető, ami a szakirodalomban fellelhető értékekhez képest rendkívül nagy mennyiség. A kompozit összetételére vonatkozó személetes adat a térfogatszázalékos összetétel, amelyre becslést adhatunk a magnetit és a polimer sűrűségének ismeretében. A poli(tiofén-3-ecetsav) átlagos sűrűsége ~1,3 g cm⁻³ míg a Fe₃O₄ nanorészecskék esetében ez az érték ~5 g cm⁻³, így a legnagyobb magnetit tartalmú kompozit esetében meghatározott 80 m/m% nanorészecske tartalom mintegy 20 V/V%-ot jelent.

A kompozitok összetételére vonatkozóan közvetlen adatokat szerezés céljából EDX méréseket végeztem.



4.25. ábra 100 mC/cm² töltéssűrűséggel arany elektródra leválasztott PTAA / Fe₃O₄ vékonyréteg EDX spektruma

A 4.25. ábrán látható, hogy a hordozó aranyelektród jele domináns, és átfed a polimerből származó S jelével. Az arany hordozó jelének dominanciája nem meglepő, tekintetbe véve, hogy a leválasztott rétegeink vastagsága sokkal kisebb (<1 μ m), mint az a mélység ahonnan a módszer analitikai információt szolgáltat (~5 μ m). Így bár a beépült nanorészecskék mennyiségének kvantitatív meghatározását ezzel a módszerrel nem végezhettem el, a Fe és O csúcsok megjelenése egyértelműen jelzi a hibridek vas-oxid tartalmát.

4.4.3. Elektrokémiai tulajdonságok

A különböző összetételű hibrid vékonyrétegek alapvető elektrokémiai tulajdonságait ciklikus voltammetriával vizsgáltuk több ciklizálási sebesség mellett. A *4.26. ábrán* látható áram – potenciál görbék a tiszta polimer és a legnagyobb magnetit tartalmú kompozit viselkedését hasonlítják össze 25 mV s⁻¹ ciklizálási sebesség mellett. Jól látható, hogy a voltammogramok formája teljesen hasonló, jóllehet a szaggatott vonallal jelzett görbe esetében az elektródon jelen van a polimernél mintegy 4× nagyobb tömegű magnetit.



4.26. ábra A PTAA és a nanokompozit réteg ciklikus voltammogramjai, 0,1 M Bu₄NBF₄ nitrobenzolos oldatában 25 mV s⁻¹ ciklizálási sebesség mellett.

Ez a megfigyelés egyértelműen alátámasztja azt a korábbi feltételezésünket, hogy ugyanazon polimerizációs körülmények között, azonos töltés alkalmazásával teljesen hasonló viselkedésű vezető polimert kapunk, függetlenül attól, hogy azt magnetit nanorészecskék jelenlétében, vagy azok jelenléte nélkül állítottuk elő. Mindezen túl két további megállapítást tehetünk: egyrészt, a beépült vas-oxid nanorészecskék elektrokémiailag inaktívak a vizsgálati körülmények között (potenciáltartomány, oldószer). A második megfigyelésünk pedig – fordított gondolatmenetet alkalmazva – az lehet, hogy bár 80 tömeg%-nyi szervetlen anyag beépült a szerves vezető mátrixba, az megőrizte elektrokémiai tulajdonságait, így azt mondhatjuk, hogy a nagy mennyiségben beépült magnetit csak kis mértékben befolyásolta a film redoxi aktivitását és töltéskapacitását.

4.4.4. Morfológia

A tiszta polimer valamint a kompozit vékonyrétegek felületének morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. Ebben a kérdésben – szemben a közel azonos elektrokémiai tulajdonságokkal – már jelentős különbségek mutatkoztak, a különböző filmek szerkezete nagymértékben különbözik. Ahogy az a *4.27/A*. és *4.27/B*. ábrákon jól látható, a tiszta poli(tiofén-

3-ecetsav) esetében a jól ismert durva, érdes és véletlenszerű kitüremkedéseket tartalmazó felület figyelhető meg, bárminemű hosszabb távú rendezettség nélkül. Ezzel szemben a kompozit vékonyréteg (5 g dm⁻³) szerkezete teljesen eltérő. Jóllehet továbbra is megfigyelhetők a polimer gombolyagok, de megjelenik egy "másodlagos szerkezet" amely hosszanti, egymással párhuzamos sávokból áll, melyek szélessége ~1 μ m. Az így kapott mikrostruktúra csak a magnetit jelenlétének lehet a következménye, mivel minden más paraméter egyezik a rétegek szintézise során.



4.27. ábra A magnetit hiányában (A) és jelenlétében (5 g dm⁻³) (B) előállított vékonyétegek SEM képei 5000× nagyítás mellett



4.28. ábra A magnetit hiányában (A) és jelenlétében (5 g dm⁻³) (B) előállított vékonyétegek SEM képei 10000× nagyítás mellett

Ezen rendeződés oka nem egyértelmű, jóllehet több hasonló példát leírtak már a szakirodalomban^[128-129], ám ezek többségét külső mágneses tér jelenlétében tapasztalták. A magnetit részecskék láncokká rendeződésének magyarázata sem teljesen tisztázott, bár több szerző felveti a kooperatív aggregáció lehetőségét. Úgy gondoljuk, hogy a nitrobenzolban történő újradiszpergálás során a nanorészecskék részlegesen aggregálódnak, és ezen aggregáció irányítottan következik be, ezáltal kialakítva a láncokat. Ezt követően a polimerizáció során oldatfázisban képződő oligomerek a magnetit láncok felszínére válnak le, és ezt követően tapadnak

+

az elektród felszínére. Ezt támasztják alá az EQCM vizsgálatok is (*4.23. ábra*) amely szerint önmagukban a magnetit részecskék nem adszorbeálódnak az elektród felszínére, csak a polimerizáció során kerülnek oda. Mindezek alapján úgy gondoljuk, hogy a megfigyelt mikroszerkezet a magnetit nanorészecskék önrendeződésének, irányított aggregációjának következménye. Érdekességképpen említem meg, hogy a magnetit nanorészecskék láncokká történő önszerveződésére a természetben is találunk példákat, úgy a baktériumok világában, mint a madarak szervezetében^[130].



4.29. ábra Illusztráció a kompozitban található sávok képződésére a tiofén-3-ecetsav magnetit jelenlétében történő elektrokémiai polimerizációja során

4.4.5. Következtetések IV.

A fejezet során bemutattam egy elektrokémiai eljárást PTAA / Fe₃O₄ kompozit vékonyrétegek előállítására. A polimerizáció során mért tömegváltozások adataiból látható, hogy a polimerizációs elegy magnetit tartalmának változtatásával a kompozitok magnetittartalma szabályozható, maximálisan mintegy 80 tömeg%-ot sikerült beépíteni. Az rétegek elektrokémiai tulajdonságait vizsgálva elmondhatjuk, hogy a – vizsgált potenciáltartományban – beépült nanorészecskék inaktívak, és – bár nagy mennyiségben vannak jelen – nem zavarják a polimer elektroaktivitását. Bemutattuk, hogy a nanorészecskék beépülése egy különleges, párhuzamos sávokat tartalmazó mikrostruktúra kialakulásához vezet, amely a magnetitrészecskék önrendeződéséhez köthető.

4.5. Polipirrol / magnetit vékonyrétegek elektrokémiai előállítása és alkalmazása O₂redukciós reakcióban

A korábbi fejezetben leírt szerves közegű szintéziseket követően – folytatva az elektrokémiai szintézisek sorát – áttértünk polipirrol / magnetit rétegek vizes közegű elektrokémiai előállítására. Ennek oka az volt, hogy célul tűztük ki két, a laboratóriumunkban korábban vizsgált jelenségkör összekapcsolását ezekkel a rendszerekkel. Egyik ilyen kapcsolódási pont az elektrokémiai O₂-redukciós reakció vizsgálata, amely tüzelőanyagcellák katódfolyamataként történő alkalmazhatósága miatt az érdeklődés középpontjában áll, és amelyben különböző vezető polimerek jelentős katalitikus aktivitást mutattak^[131]. Mivel korábban igazolták a magnetitnek ezen folyamatra gyakorolt elektrokatalitikus hatását^[132-134], arra gondoltunk, hogy érdemes olyan kompozit rendszert előállítani, melynek mindkét komponense elősegíti a folyamatot.

4.5.1. Szintézismódszer

A magnetit tartalmú rétegeket (valamint összehasonlításként tiszta polimert) galvanosztatikus polimerizációval, 3 mA cm⁻² áramsűrűséget alkalmazva állítottuk elő. Munkaelektródként aranyelektródot (A=0,0717 cm²) és Pt-val borított kvarckristályt használtunk (f_0 =10 MHz, A = 0,1964 cm²). Minden polimerizációs oldat tartalmazott 0,1 M koncentrációban pirrolt, 0,05 M kálium-tetraoxalát elektrolitot. A magnetit tartalom 10,0 g dm⁻³ volt. Az EQCM mérések során 90 mC cm⁻², míg a többi esetben 300 mC cm⁻² volt az átvitt töltés.

4.5.2. A magnetit részecskék beépülésének vizsgálata

A kompozit rétegek összetételének meghatározása érdekében a polimerizáció során EQCM méréseket végeztünk. Amint az a 4.30. ábrán látható, a felületi tömegváltozás (Δ m) – átvitt töltés (Q) görbe mindkét rendszerre lineárisnak adódott. Az ábrán a tiszta polipirrolt, és a magnetit jelenlétében előállított réteget hasonlítom össze. Az adatsorok linearitása azt jelzi, hogy mind a polimer leválása, mind a nanorészecskék beépülése egyenletesen történik a szintézis teljes időtartama alatt. Ugyanakkor azonnal szembeötlik a meredekségek közötti különbség, amely igazolja, hogy a magnetit beépül a polipirrol mátrixba. Az adatsorokra illesztett egyenesek meredekségéből kiszámítható a beépült magnetit relatív mennyisége, amely 26,7 m/m%-nak adódott, összhangban az eljárást először alkalmazók által meghatározott értékkel^[80]. A beillesztett, a polimerizáció során regisztrált kronopotenciometriás görbék hasonló lefutása, és az oxidációs potenciálok közelsége a két folyamat hasonlóságát jelzi. Ez alapján megállapítható, hogy a szintézis során jelenlévő magnetit nanorészecskék itt sem zavarják a polimerizációt.



4.30. ábra Galvanosztatikus polimerizációk során regisztrált EQCM adatok. A beillesztett ábrán krono-potenciometriás görbék láthatóak

Annak érdekében, hogy információt nyerjünk a magnetitrészecskék beépülésének mechanizmusáról, FT-IR spektroszkópiás méréseket végeztünk. Először, a polimerizációs körülmények modellezésére 100 s-on keresztül 0,05 M-os kálium-tetraoxalát oldatban tartottuk a magnetit nanorészecskéket (10 g dm⁻³), majd az oldattól elválasztottuk. A *4.31. ábrán* a kezeletlen magnetit részecskék spektrumát hasonlítom össze a kezeléssel kapott részecskék spektrumával. A csupasz magnetit esetében a korábban már bemutatott sávokat láthatjuk 591 cm⁻¹ és 398 cm⁻¹ hullámszámoknál, amelyek a magnetit rács Fe–O vegyértéknyújtási rezgésekhez rendelhető. A két "váll" 629 és 437 cm⁻¹ hullámszámoknál a nanorészecskék spektrumát, akkor a különbség szembetűnő. Jól látható, hogy a nyilvánvalóan megjelenő, magnetithez tartozó korábban már említett sávokon túl több új sávot tartalmaz. Egyértelműen azt mondhatjuk, hogy a vezetősó jelenlétének köszönhetően a magnetit nanorészecskék felületén valamilyen új vegyület képződik.

A teljes spektrumot figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy a felületen képződő új vegyület vas-oxalát, precízebben $[Fe(II)ox_2]^2$, $[Fe(III)ox_2]^-$, $[Fe(III)ox_2]^-$ komplex ionok keveréke. A főbb elnyelési sávok az alábbiak szerint azonosíthatók: a 3320 cm⁻¹ körül látható széles sáv (az ábrán nem látható) az O–H vegyértéknyújtási rezgéshez tartozik. A kelát-komplex formában jelenlévő oxalát csoportokra jellemző szimmetrikus és aszimmetrikus v(C=O) vegyértékrezgést látjuk 1710 cm⁻¹, a β (O–C=O) síkdeformációs rezgést 798 cm⁻¹ hullámszám értéknél^[135]. Az 1396 cm⁻¹ és 1278 cm⁻¹ hullámszámnál lévő sávok pedig a v(C–O) vegyértéknyújtáshoz kapcsolódnak.



4.31. ábra A kezeletlen magnetit-, és a módosított felületű nanorészecskék FT-IR spektruma 400 - 2000 cm⁻¹ hullámszám tartományon

Általában igaz, hogy nem könnyű különbséget tenni a Fe(II)- és Fe(III)- oxalátok infravörös spektruma között, mivel a legtöbb sáv mindkét vegyülethez köthető. Különösen igaz ez akkor, ha felületen kötött anyagot vizsgálunk, melynek spektruma eltérhet a tömbfázisban mérttől. Ennek ellenére néhány jel arra utal, hogy mindkét vas-oxalát jele megtalálható a spektrumban (ahogy az a magnetit, mint vegyes vegyértékű vas-oxid esetén várható is). Az 1278 cm⁻¹ hullámszámnál nagy intenzitással megjelenő C–O vegyértéknyújtási sáv a Fe(III)-oxalátra jellemző, míg a széles O–H sáv helyzete a Fe(II)-oxalátra utalhat^[136-137].

Tekintve, hogy a mérés során a felületi rétegről informáló diffúz reflexiós infravörös mérést végeztünk, és az új sávok mellett még így is látszottak a magnetitre jellemző sávok, elmondható, hogy a savas oxalát vezetősó és a magnetit felülete között lejátszódó reakció eredményeképpen a nanorészecskék felületén *részben* vas-oxalát alakul ki, és ezáltal a felület negatív töltésű lesz. Ez teszi lehetővé, hogy az oxidatív polimerizáció során, a töltéskompenzáció részeként beépüljön a polipirrol mátrixba. Látva ezt a mechanizmust, nyilvánvaló, hogy miért nem sikerült beépíteni a nanorészecskéket a gyakran használt töltéskompenzáló ionok (pl. dodecil-szulfát) jelenlétében. Jogosan merülhet fel a kérdés, hogy az esetlegesen oldatfázisban is jelenlévő vas-oxalát komplexek nem vesznek-e részt a töltéskompenzációs folyamatban. Annak érdekébe, hogy elkerüljük a versengést a magnetit nanorészecskék és az oldatbeli vas-oxalát komplexek beépülése között, nagy koncentrációban alkalmaztuk a nanorészecskéket, és kis koncentrációban a PTO-t. Törekvésünk sikerét mind a transzmissziós-, mind a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek bizonyítják, igazolva a nanorészecskék beépülését. A képeket majd a *4.6.4. fejezetben* mutatom be.

4.5.3. Elektrokémiai viselkedés vizsgálata

Első lépésben a kompozit elektrokémiai viselkedését hasonlítottam össze a polipirrol réteg elektrokémiai viselkedésével. Minden mérést 0,5 M koncentrációjú, vizes közegű foszfátpufferben végeztem (pH=7). A N_2 - atmoszférában mért voltammogramok összevetéséből rögtön látható, hogy a kompozit esetében többletáramok látszanak, megjelenik egy új redukciós és oxidációs csúcs (4.32. *ábra*). Ezen többletáram egyrészt a magnetit kapacitív viselkedéséből eredhet, másrészt a Fe(II) / Fe(III) átalakulásból származik.



4.32. ábra Polipirrol és polipirrol / magnetit elektródok ciklikus voltammogramjai N_2 - atmoszférában 50 mV s⁻¹ ciklizálási sebességgel

Ezt követően a kompozit rétegek elektroaktivitásának tanulmányozására ciklikus voltammetriás méréseket végeztem öt különböző ciklizálási sebességgel. A N₂ - atmoszférában mért voltammogramok szimmetrikusnak bizonyultak, az oxidációs és redukciós töltések közel egyformának adódtak minden esetben. Szintén fontos megemlíteni, hogy az elektroaktivitás stabilnak bizonyult, folyamatos ciklizálás után sem tapasztaltunk jelentős degradációt.





4.5.4. Katalitikus hatás az O₂-redukciós reakcióban

Annak érdekében, hogy megismerjük kompozitok O_2 -redukciós reakcióban való viselkedését, oxigén atmoszférában is vizsgáltuk a voltammetriás viselkedést (*4.34. ábra*). Ennek során jelentős különbségeket tapasztalunk, a görbék aszimmetrikussá váltak, a redukciós töltés minden esetben meghaladta az oxidációs töltést. Azt is megfigyeltük, hogy ezen (az oxigén jelenlétéhez rendelhető) hatás a ciklizálási sebesség csökkenésével egyre kifejezettebbé válik. Ennek hátterében egyrészt az a tény áll, hogy a mérés során jelenlévő oxigén kémiailag oxidálja az általunk elektrokémiailag redukált filmet, ezért a redukcióra fordított töltésnek fedeznie kell a kémiai oxidáció által kialakított töltések megszűntetését is. Tekintettel arra, hogy az O_2 által kiváltott oxidáció lassú folyamat, annál jelentősebb a hatása, minél kisebb ciklizálási sebességgel vizsgáljuk a réteget. A többletáram másik összetevője a polimerfelületen adszorbeálódó O_2 közvetlen redukciója^[131].



4.34. ábra Polipirrol / magnetit elektród ciklikus voltammogramjai O_2 - atmoszférában 5-100 mV s⁻¹ közötti öt ciklizálási sebességgel

A jobb összehasonlíthatóság érdekében következő három ábrán három különböző ciklizálási sebesség mellett összehasonlítom a N₂-, O₂-atmoszférában sötétben mért görbéket, valamint szerepeltetem az O₂-atmoszférában, fehér fénnyel történő megvilágítás mellett felvett voltammogramot is. Ennek oka az, hogy kutatócsoportunk korábbi tapasztalatai alapján a vezető polimerektől – már önmagukban is – foto-elektrokatalitikus hatás várható^[50].





Már a 25 mV s⁻¹ ciklizálási sebesség mellett felvett voltammogramok összehasonlításából megállapítható, hogy mind az oxigén, mind pedig annak megvilágítással való kombinálása nagyban megváltoztatja a görbék lefutását. A méréseket a potenciáltartomány anódos végpontjából (+0,2)V) indítottuk. Megfigyelhető, hogy míg ~ 0,0 V-ig a görbék lefutása teljesen hasonló, azt követően az oxigén jelenlétében lényegesen nagyobb áramokat mértünk. Ha folytatjuk a pásztázást a negatívabb potenciálértékek felé, akkor észrevehetjük, hogy a sötét és a megvilágított körülmények között felvett görbék csak -0,15 V környékén válnak el egymástól. Ez azt is jelenti egyúttal, hogy a fotokatalitikus folyamat csak ebben a tartományban indul el. A három ábra összevetéséből az látszik, hogy a negatív áramok irányába való tolódás egyre jelentősebb, 5 mV s⁻¹-nél már szinte csak ez a folyamat látszik, és a voltammogram elveszti eredeti formáját. Azt is fontos megemlíteni, hogy a nagyobb negatív potenciálértékek felé haladva nem növekszik tovább az áramerősség, -0,4 - (-0,8 V) között telítési értéket ér el, és az azt követően elinduló újabb redukció már nem az oxigénhez kapcsolódik (mivel nitrogén atmoszférában is megjelenik).

A fenti megállapításokat megerősítendő a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ pásztázási sebességgel felvett voltammogramok redukciós szakaszait (+0,2 V – (-1,0 V)) kivontam egymásból. A sötétben, O₂- atmoszférában mért görbéből kivonva a N₂-atmoszférában mért görbét közvetlenül láthatjuk az oxigén hatását, míg az O₂-atmoszférában mért sötétben, illetve megvilágítás mellett felvett görbék különbségével a fény hatását jellemezhetjük (4.38. ábra).



4.38. ábra 10 mV s⁻¹ ciklizálási sebességgel regisztrált voltammogramok katódos ágaiból képzett különbségek (A: PPy / magnetit, B: PPy)

Az első dolog, amit megfigyelhetünk, hogy az O_2 -hez kapcsolódó katódos áram E = 0,0 V körül indul el. Ezt követően meredeken növekedni kezd, egészen -0,4 V potenciálig. Erre a tartományra elmondható, hogy az elektrokémiai átalakulás sebessége határozza meg az áramsűrűséget. Ezt követően az elektródpotenciál további csökkenésével az áram nem növekszik tovább, ellenkezőleg, csökkenést tapasztalunk. Ez két dolgot is jelent, egyrészt a diffúziógátolt tartományban vagyunk, és a túlfeszültség növelése nem gyorsítja tovább a reakciót, másrészt jelezte azt is, hogy az O_2 , valamint a megvilágítás a réteg saját elektrokémiájára is hatással van. Érdemes észrevenni a fény hatásában a polipirrol és a polipirrol / magnetit rendszer esetében mutatkozó különbséget. Látható, hogy míg a polimer esetében az oxigén hatásával párhuzamosan (már 0,0 V-tól kezdve) jelentkezik a fény hatása, addig a kompozit esetében csak -0,2 V potenciál után látható a fotokatalitikus hatás. Fontos megemlíteni, hogy ez a különbség minden pásztázási sebességnél megjelent.

A ciklikus voltammetriás mérés során mért anódos és katódos áramokat integrálva, meghatároztuk az oxidációs és redukciós töltéseket, amelyek segítségével a fenti tendenciákat számszerűsíteni lehet. Tekintve, hogy az oxidációs töltések megközelítőleg megegyeznek a N₂atmoszférában történő mérések esetén meghatározott értékekkel, az oxigén hatását szemléltethetjük a redukciós és az oxidációs töltések különbségével. Ezeket az összevetéseket (mind sötét, mind megvilágított esetben) mutatja a *4.39. ábra*. Megfigyelhető, hogy mind sötétben, mind megvilágítás mellett rendkívüli mértékben növekszik a redukciós töltéstöbblet a ciklizálási sebesség csökkenésével. Érdemes megfigyelni azt is, hogy a megvilágított esetben gyakorlatilag mindig kétszer akkora töltés rendelhető az oxigénredukcióhoz.



4.39. ábra Az O₂-hez rendelhető a ciklikus voltammogramok során meghatározott redukciós töltéstöbbletek a pásztázási sebesség függvényében

A potenciodinamikus méréseket követően (a réteg saját elektroaktivitásának hatását kiszűrendő) stacionárius méréseket is végeztem. Ennek során a diffúziólimitált tartományban (-0,5 V - (-0,7 V) között) vizsgáltam a kompozitot. Az *4.40. ábrán* két egymást követő lépcsőn mutatom be a fotokatalitikus hatást. Látható, hogy a kompozit elektród esetén mind a sötétáram, mind a fotoáram értéke lényegesen meghaladja a csak polimer esetében mért értékeket. Fontosnak tartom továbbá megjegyezni, hogy a kompozit elektród esetében a megvilágítás mellett meghatározott stacionárius áram értéke körülbelül kétszerese a megvilágítás nélküli értéknek.



4.40. ábra E= - 0,7 V –on regisztrált kronoamperometriás görbék a polipirrol és polipirrol / magnetit elektród esetén O₂-atmoszférában

A megvilágítás hatásának értelmezéséhez figyelembe kell vennünk, hogy mind a polimer, mind a beépített magnetit nanorészecskék félvezető tulajdonságúak, megvilágítás hatására bennük elektron-lyuk párok keletkeznek. Ezek az elektron-lyuk párok megszűnhetnek rekombinációval, vagy az elektród felületén lejátszódó töltésátviteli folyamat révén. Mivel az oldatban oxigén (potenciális elektron akceptor) van jelen, a gerjesztett elektronok távoznak az elektródról, fotoáramot létrehozva az áramkörben. Az a *4.38/A. ábrán* megfigyelhető körülmény, mely szerint a kompozit réteg esetében a fotoáram csak 0,2 V-al negatívabb potenciálon kezd el megjelenni, mint maga az oxigén redukciója, arra utalhat, hogy a fotoelektron esetleg nem csak magával az oxigénnel reagál, hanem a reakció valamely köztitermékével.

4.5.5. Katalitikus aktivitás H₂O₂-dekompozíciós reakciókban

Mivel a H₂O₂ keletkezése és elbomlása két fontos lépese az O₂-redukciós reakciónak, így a H₂O₂-dekompozíciós reakciót is tanulmányoztuk. Korábbi tapasztalatok arra utalnak, hogy a magnetit nanorészecskék katalizálják a hidrogén-peroxid elektrokémiai bontását. Ennek vizsgálatára 50 μ M koncentrációjú H₂O₂ oldatot készítettünk a foszfátpufferben, N₂ bevezetésével kizártuk az oxigéngázt a cellatérből, majd állandó, E = -0,3 V potenciálon kronoamperometriás méréseket végeztünk. Ahogy az a 4.41 *ábrán* látható, jelentős különbség mutatkozik a polipirrol és a polipirrol / magnetit elektródokon mérhető katódos áramok között. A háttér mindkét esetben azonosnak adódott, ugyanakkor a H₂O₂ bontásához rendelhető stacionárius áram a kompozit elektród esetében ~7,5-szeres. Ez a többletáram lehet az egyik oka az oxigén-redukciós reakcióban mért többletáramnak is (4.40. *ábra*), köszönhetően annak, hogy a köztitermékként keletkező hidrogén-peroxid nagyobb mértékben bomlik el a kompozit elektródon.



4.41. ábra E = -0,2 V-on regisztrált kronoamperometriás görbék, N₂-atmoszférában, H₂O₂ jelenlétében illetve jelenléte nélkül

Miután igazoltuk a magnetit katalitikus aktivitását, célunk volt annak tanulmányozása, hogy a H₂O₂-ra adott válaszjel mennyiben arányos annak koncentrációjával. Ennek vizsgálatára kalibrációs oldatsorozatot készítettünk, majd -0,2 V és -0,3 V potenciálokon kronoamperometriás méréseket végeztünk. A *4.42/A. ábrán* megfigyelhető a stacionárius áramok értékeinek folyamatos növekedése az egyre nagyobb H₂O₂-koncentrációk esetén. A stacionárius áramok értékét ábrázolva a koncentráció függvényében kapjuk a kalibrációs görbét (*4.42.B ábra*), amely -0,2 V-on és -0,3 Von egyaránt lineárisnak adódott. Ez egyúttal felveti egy esetleges szenzorként történő alkalmazás lehetőségét.





4.42. ábra PPy / magnetit elektródon mért kronoamperometriás görbék változó mennyiségű H₂O₂ jelenlétében, O₂ kizárásával (A). A B ábra a stacionárius katódos áramok segítségével meghatározott kalibrációs egyenest mutatja

4.5.5. Következtetések V.

A fejezetben vizsgáltuk a magnetitnek polipirrolba, kálium-tetraoxalát jelenlétében történő beépülését. Megmutattuk, hogy az oxidatív polimerizáció során a töltéskompenzáció részeként épülnek be a polimer mátrixba, mivel a nanorészecskék felülete – a vezetősóval való kölcsönhatás során képződő vas-oxalátoknak köszönhetően – negatív töltésűvé vált. Az így előállított kompozit rétegek elektrokatalitikus aktivitást mutattak O_2 -redukciós reakcióban, amely során megvilágítás mellett lényegesen nagyobb katódos áramok mérhetőek. A részletes vizsgálatok megmutatták, hogy a fotokatalitikus redukció folyamata eltér a megvilágítás nélküli folyamatétól. A H₂O₂ elektrokémiai redukcióját is vizsgáltuk, ebben a reakcióban a kompozit elektród a polipirrolhoz képest ~ 7,5-szeres katalitikus aktivitást mutatott. Ez a két megfigyelés arra utalhat, hogy míg a megvilágítás nélküli esetben döntően 2-elektronos reakció játszódik le, addig megvilágítva a 4 elektronos mechanizmus a domináns. Ezen túlmenően a H₂O₂ jelenlétéhez köthető áram egyenesen arányos annak koncentrációjával, így felmerül a szenzorként történő alkalmazás lehetősége is.

4.6 Polipirrol / magnetit / B12 hibrid kompozit elektród mint potenciális katód bioelektrokatalitikus folyamatokhoz

Különféle mediátorokat gyakran alkalmaznak bio-elektrokémiai folyamatokban, ahol elősegítik az elektronátmenetet az elektród felszíne és a bioaktív részecske (pl. enzim) között. Komplex redoxi viselkedéssel rendelkező Co centrumának köszönhetően a B12 vitamin az egyike a leggyakrabban használt mediátoroknak különféle elektrokatalitikus- és szenzoralkalmazásokban^[138-139]. Az elmúlt évek során több esetben sikerrel rögzítettek B12 vitamint vezető polimerek mátrixában. Ez azért érdekes, mivel ily módon



4.43. ábra A B12 vitamin szerkezete

egyúttal az elektród felszínhez is kötik. A polimerfilmben való feldúsítás ugyanakkor nem egyszerű feladat, vagy különleges oldalláncú polimer származékokat kell alkalmazni^[140], vagy pedig különleges töltéskompenzáló ionok használatát igényli^[141]. Az így készített összetett anyagok várhatóan alkalmasak lesznek bio-elektrokémiai folyamatok katalizálására.

Már a doktori munka kezdetén célul tűztük ki, hogy az előállított összetett rendszereinket megpróbáljuk felhasználni a kutatócsoportban korábban feltárt bio-elektrokatalitikus alkalmazásokban. Ezen munka egyik fontos lépése a B12 vitamin – redoxi mediátor – feldúsítása a vezető polimer rétegben. Mivel a magnetit nanorészecskék jelentősnek mondható fajlagos felülettel rendelkeznek, különféle nagy molekulák jól adszorbeálódnak a felületükön. Ily módon rögzítettek már magnetit nanorészecskék felületén hemoglobint, DNS-t valamint különféle enzimeket is ^[142-143]. Doktori munkám ezen fejezetében bemutatom, hogy a B12 vitamin magnetit nanorészecskék felületén történő adszorpcióját kihasználva hogyan lehet előállítani polipirrol / magnetit / B12 hibrid kompozit elektródokat.

4.6.1. B12 vitamin adszorpciója magnetit nanorészecskék felszínén

A B12 vitamin adszorpciójának vizsgálatához felvettük a B12 vizes oldatának UV-látható spektrumát a 0,2 mM – 0,02 mM koncentrációtartományban. Az így kapott spektrumok láthatók a *4.44. ábrán*, ahol a beillesztett ábra mutatja az abszorbancia koncentrációfüggésének linearitását (a Lambert- Beer törvény érvényességét) mind a λ_1 =362 nm, mind a λ_2 =551 nm hullámhosszon.



4.44. ábra B12 vitamin vizes oldatainak UV-Vis spektrumai (0,2 – 0,02 mM). A beillesztett ábra a két maximumon mért elnyeléseket (kalibrációt) mutatja

Ezt követően elkészítettünk hat B12-t tartalmazó oldatot (0,02 – 0,002 M), azzal a különbséggel, hogy mindegyik 10 g dm⁻³ mennyiségben magnetit nanorészecskéket tartalmazott. 24 órás várakozás után ultracentrifugával a magnetit részecskéket elválasztottuk az oldattól, majd az így kapott oldatoknak – megfelelő hígítás után – felvettük a spektrumát.

A 362 nm hullámhosszon mért abszorbancia csökkenéséből következtetni lehet a magnetit felületén adszorbeálódott B12 mennyiségére. Ezt minden egyes oldatra kiszámítva megszerkeszthető az adszorpciós izoterma, amely az adszorbeált anyag fajlagos mennyiségét adja meg az adszorptívum kiindulási koncentrációjának függvényeként.





Az 4.45. ábrán látható izoterma Langmuir-típusúnak tekinthető, ahol az adszorbeálódott mennyiség ~ 0,01 M koncentrációnál éri el telítési értékét. Bár az adszorpció mechanizmusának részleteinek tanulmányozása nem volt célunk, valószínűsíthető, hogy a tapasztaltak hátterében egy fiziszorpciós folyamat áll, melynek hajtóereje a B12 vitamin funkciós csoportjai és a nanorészecskék poláris felülete között kialakuló dipólus – dipólus kölcsönhatás. Ezen túlmenően a H-kötések kialakulásának is lehet szerepe, mivel a B12 amino-csoportjai előszeretettel alakítanak ki ilyen kötéseket^[144]. Ezen tapasztalatok ismeretében úgy döntöttünk, hogy a kompozit vékonyrétegeink elektrokémiai szintézise során 0,01 M koncentrációban alkalmazzuk a B12 vitamint, hiszen ez elegendő ahhoz, hogy a nanorészecskék a lehető legnagyobb mértékben borítottak legyenek a bioaktív komponenssel.

4.6.2. Bio-nano kompozit rétegek előállítása

A B12 vitaminnal borított magnetit tartalmú rétegeket (valamint összehasonlításként csupasz magnetitet tartalmazót és a tiszta polimert) az előző fejezetben előállított rétegekhez hasonlóan galvanosztatikus polimerizációval, 3 mA cm⁻² áramsűrűséget alkalmazva állítottuk elő. Munkaelektródként platinaelektródot ($A = 2,00 \text{ cm}^2$) és Pt-val borított kvarckristályt használtunk ($f_0=10 \text{ MHz}, A = 0,1964 \text{ cm}^2$). Minden polimerizációs oldat tartalmazott 0,1 M koncentrációban pirrolt, 0,05 M kálium-tetra-oxalát elektrolitot. A magnetittartalmat három lépésben változattuk, 2,5 és 10,0 g dm⁻³ között (2,5; 5,0; 10 g dm⁻³). A B12-vel borított magnetitrészecskék beépítése során az oldat tartalmazott még valamint 0,01 M koncentrációban B12-t is.



4.46. ábra A B12 / magnetit / polipirrol hibrid rétegek elektrokémiai előállításának vázlata

A rétegek vastagságát attól függően változtattuk, hogy milyen módszerrel kívántuk vizsgálni. Az előállított kompozit vékonyrétegeket és a szintézisek paramétereit foglalja össze az 4.8. táblázat.

Szeretném megemlíteni, hogy hasonló polipirrol / magnetit rétegeket az előző fejezetben is előállítottam, ugyanakkor a szintézisparaméterek eltérőek voltak, valamint a vizsgálati körülmények sem voltak teljesen egyformák, így az itt előállított rétegek esetében is bemutatom a polipirrol / magnetit rétegek tulajdonságait az összehasonlíthatóság érdekében.

Minta sorszáma	Magnetit (g dm ⁻³)	B12 (M)	$Q_{pol} (mC cm^{-2})$
1	0	0	90
2	10	0	90
3	10	0,01	90
4	0	0	300
5	10	0	300
6	2,5	0,01	150
7	5	0,01	150
8	10	0,01	60/150/300

4.8. táblázat Az alkalmazott koncentrációk és töltéssűrűségek összehasonlítása. A pirrol és a PTO koncentrációja minden esetben állandó volt, 0,1 M illetve 0,05 M.

4.6.3. A rétegek kémiai összetétele

Az elektrokémiai szintézisek során előállított rétegek összehasonlíthatósága érdekében fontos, hogy teljesen azonos körülmények között készüljenek. A *4.47. ábrán* hasonlítjuk össze a galvanosztatikus polimerizáció során regisztrált kronopotenciometriás görbéket. Megfigyelhető, hogy mind a három görbe hasonló lefutású, és a polimerizációs potenciálok 25 mV-os tartományon belül vannak. Ez alapján megállapítható, hogy a polimerizáció során jelenlévő magnetit nanorészecskék, valamint a B12 nem befolyásolják a szintézist.









A kompozit rétegek összetételének meghatározása érdekében a polimerizáció során EQCM méréseket végeztünk. A *4.48. ábrán*, a *4.30. ábra* kiegészítéseként, a korábban bemutatottakon túl az is látható, hogy a B12-vel borított magnetit jelenlétében polimerizálva a bioaktív komponenssel borított részecskék is beépülnek a polipirrol mátrixba. A rögzített B12 relatív mennyisége 15 m/m%-nak adódott, amely érték jelentősen nagyobb, mint azt a korábban meghatározott adszorbeált mennyiségből várhatnánk. Úgy gondoljuk, hogy a B12 vitaminnal borított magnetit részecskék beépülése elősegíti a szabad B12 molekulák rögzülését is a polimerrétegben.

Annak érdekében, hogy további (közvetlen) bizonyítékot szerezzünk a beépült komponensekről, EDX vizsgálatokat végeztünk. Jóllehet a Pt elektród jele domináns, a C, N, O és a Fe atomokra jellemző csúcsok jól láthatóak. Amennyiben a számunkra különösen érdekes területet jobban megvizsgáljuk, akkor (a beillesztett ábrán) látható, hogy a 6.9 keV-nál jelentkező csúcs – ha részben is – a Co-tól származik.





4.6.4. Szupramolekuláris szerkezet és morfológia

A vékonyrétegek felületének jellemzéshez pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket. Az 50.000 × nagyítással készített képeket mutatjuk be a 4.50/A. és 4.50/B. ábrán, ahol a tiszta polipirrolt és a magnetit / B12-t is tartalmazó hibridet hasonlítjuk össze.




Mindkét felület morfológiája hasonló, a korábban már többek által leírt globuláris jellegű, amelyen karfiolszerű struktúrákat figyelhetünk meg^[145]. Az is látható ugyanakkor, hogy a polipirrol esetében általában tapasztalt egyenetlen felszínhez képest az általunk előállított (oxaláttal adalékolt) réteg elég simának tűnik, még a mikrométeres léptékben is. Ha összehasonlítjuk a két képet, egy fontos különbséget észrevehetünk, miszerint a kompozit réteg esetén aggregálódott magnetit nanorészecskéket láthatunk a rétegből kiemelkedő polimerhez tapadva. Ez a kép azt bizonyítja, hogy a magnetit részecskék nemcsak a réteg belsejébe épülnek be a polimerizáció során, hanem a polimer felszínén adszorbeálódva is megtalálhatóak.



4.51. ábra A polipirrol / magnetit / B12 hibrid réteg (8. minta) TEM képe 19000 × nagyítás mellett (A), 130000 × nagyítás mellet (B)

A transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatokhoz nagyon vékony rétegeket készítettünk (20 mC cm⁻²). A 4.51.A és 4.51.B. ábrákon megfigyelhető sötét foltok a beépült vasoxid nanorészecskéket jelzik. Fontos megemlíteni, hogy jóllehet néhol megfigyelhetőek a primer részecskemérettel (~12 nm) jellemezhető, különálló részecskék, a legtöbb esetben azok aggregátumait látjuk. Ez a jelenség nem meglepő, ha tekintetbe vesszük, hogy a szintézis során semmilyen felületaktív anyagot nem alkalmaztunk (ami gátolhatta volna az aggregációt), annak érdekében, hogy elkerüljük annak kompetitív adszorpcióját.

4.6.5. Elektrokémiai tulajdonságok

Az előállított vékonyrétegek elektrokémiai sajátságait ciklikus voltammetriával vizsgáltuk, több különböző pásztázási sebességgel (10 – 100 mV s⁻¹). A 4.52. *ábrán* egyszerre mutatjuk be a három különböző rendszer (4.,5.,8. minta) két egymást követő voltammogramját.



4.52. ábra 50 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel felvett ciklikus voltammogramok a polipirrol (1. minta), polipirrol / magnetit (2. minta) és polipirrol / magnetit / B12 elektród esetében, 0,05 M PTO vizes oldatában.

A polipirrol réteg esetében mért görbe elég kis redoxi aktivitást jelez, valószínűleg a rossz minőségű réteg miatt. Ez a viselkedés magyarázható egyrészt a polimerizáció során jelenlévő töltéskompenzáló ion karakterével és az így létrejött polimer szerkezetével, másrészt tapasztalataink szerint a voltammetriás mérések során sem a legideálisabb elektrolit a PTO, hiszen korábban hasonló rendszerek foszfátpufferban nagy elektroaktivitást mutattak. A másik két esetben jobb elektroaktivitásra utaló voltammogramokat láthatunk, a B12-t tartalmazó esetben jelentékenyen nagyobb áramokkal. Mivel ezek - a polipirrol esetében mért értékekhez viszonyított - az áramtöbbletek a folyamatos ciklizálás során megmaradnak, azt mondhatjuk, megjelenésük hogy a beépült anyagok redoxi aktivitásához rendelhetőek^[146-148]. Korábbi tapasztalatok alapján, a beépített B12-höz rendelhető áramtöbbletek különböző mediált reakciókban használható^[149]. Amennyiben számszerűsíteni akarjuk az egyes voltammogramok közötti eltérést, azt legegyszerűbben a görbék alatti terület nagyságának (a ciklus alatt átvitt töltés) összehasonlításával

tehetjük meg. A magnetit beépülésével a rétegek töltéskapacitása 30-70%-al (a pásztázási sebességtől függően) növekszik két tényező miatt. Egyrészt valószínűleg megjelenik a magnetit felületén kialakult vas-oxalát ($4.5.2 \ fejezet$) redoxi aktivitásához (E = -0,3 - 0,0 V között redukció, illetve -0,2 - 0,2 V között oxidáció) kapcsolódó Faraday-féle töltés, másrészt figyelembe kell venni azon kapacitív töltést is, amely a vas-oxidokra közismerten jellemző. A kapacitív töltés hozzájárulásának bizonyítéka a többlettöltés fordított arány szerinti kapcsolata a pásztázási sebességgel^[150]. A B12-vel borított magnetit részecskék beépítése után további (30-40%), a B12 vitamin jelenlétéből fakadó többlettöltés jelentkezik. Ezen növekmény nagysága független a pásztázási sebességtől, amely azt jelzi, hogy Faraday-folyamathoz kapcsolódik, és a B12 komplex redoxi aktivitásához rendelhető.

Az előállított kompozit vékonyrétegek elektrokémiai viselkedésének jobb megismerése érdekében a ciklikus voltammetriás vizsgálatok során EQCM méréseket is végeztünk. Ez lehetőséget teremt az redoxi átalakítást kísérő ionmozgások felderítésére, továbbá információt szolgáltathat a kapcsolódó oldószermozgásokról is. A *4.53.A* ábrán a polipirrol (1. minta), a B ábrán a hibrid kompozit réteg (3. minta) esetében rögzített tipikusnak tekinthető voltammogramok és tömegváltozás görbék láthatóak.



4.53. ábra Egyidejűleg regisztrált ciklikus voltammogramok és tömegváltozási görbék a polipirrol (1. minta) és a hibrid kompozit réteg (3. minta) esetében, 50 mV s⁻¹ ciklizálási sebességgel 0,05 M PTO oldatban

A fenti ábrákon megfigyelhető az oxidációt kísérő folyamatos tömegnövekedés, míg a redukció során tömegcsökkenés történik. Ez mindkét rendszer esetében azt jelenti, hogy a töltéskompenzációban döntően anionok vesznek részt a teljes redoxi átalakítás során. Annak érdekében, hogy számszerűsítsük ezeket a folyamatokat, a fenti adatsorok felhasználásával elkészítettük $\Delta m - Q$ görbéket. Ezen adatsorokra illesztett egyenesek meredeksége megadja a töltéskompenzáció során mozgó részecske virtuális moláris tömegét. *A 4.54. ábrán* a 3. minta

esetében mért adatsorok láthatóak, három egymást követő ciklusra. A redukciós végponti résztől eltekintve mind az anódos, mind a katódos szakasz lineárisnak tekinthető. A meredekség ~94 g mol^{-1} –nak adódott, míg ugyanezen értékek a tiszta polipirrol esetében ~58 g mol^{-1} , a polipirrol / magnetit rendszer esetében ~95 g mol^{-1} voltak (ezek az adatok több rétegen történt számos mérés átlagaként adódtak).



4.54. ábra A 4.53/B. ábrán látható EQCM adatokból számított tömegváltozás – átvitt töltés görbék, három egymást követő ciklusra

Ha ezeket az értékeket összevetjük a H-oxalát anion moláris tömegével (89 g mol⁻¹), feltételezhetjük, hogy a magnetitet tartalmazó rétegek esetében az egyszeresen protonált oxalát-ion a mozgó részecske. A tiszta polipirrol esetében mért 58 g mol⁻¹ érték lényegesen kisebb, mint az anion moláris tömege. Ezt a tömeghiányt több tényező is okozhatja: a kationmozgás és az oldószermozgás hozzájárulása is elképzelhető^[151-153]. Jóllehet a kationmozgás gyakran részt vesz a töltéskompenzációs folyamatban, de a polipirrol vizes közegű vizsgálata esetében ez döntően pH = 3-4 fölött számottevő^[154]. Mivel esetünkben a pH mindvégig 2-nél kisebb volt, így nem valószínű a kationok részvétele. Ugyanezt támasztja alá a $\Delta m / Q$ görbe linearitása, amely a teljes potenciáltartományon folyamatos anionmozgást jelez. Elvileg esetlegesen a kétszeresen negatív töltésű oxalát-ion részvétele is elképzelhető lenne (töltésegységre, M = 44 g mol⁻¹), de a korábban már említett erősen savas pH miatt ez a speciesz relatíve kis koncentrációban van jelen. Jóllehet a doktori munkának nem volt célja az ionmozgások részletekbe menő vizsgálata, úgy gondolom, hogy a tapasztalt tömegkülönbségek a vízmolekulák (az anionon mozgásával ellentétes) mozgásához rendelhető, a különböző rendszerek közötti különbség pedig azok eltérő polaritásából / hidrofilitásából adódhat. 4.6.6. Következtetések VI.

A fejezetben bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy a B12 vitamin (dipólusdipólus kölcsönhatások, valamint hidrogénkötések segítségével) adszorbeálódik a magnetit felületén. Ezen eljárás révén mintegy 15 tömeg%-nyi B12-t sikerült rögzítenünk a polipirrol szerves vezető polimer mátrixába. Az elektronmikroszkópos felvételek bizonyították a nanorészecskék rögzülését mind a polimer belsejében, mind annak felületén. Az így előállított hibrid kompozit rétegek elektrokémiai vizsgálata során jelentősen nagyobb töltéskapacitást figyeltünk meg a polipirrolhoz és a polipirrol / magnetit kompozithoz képest. A filmek redoxi átalakításainak során mért tömegváltozások minden esetben igazolták az anioncserélő sajátságot, és egyúttal jelezték a rétegek eltérő hidrofil / hidrofób tulajdonságait is.

5. Összefoglalás

Ezen doktori munka során vezető polimerek mágneses nanorészecskékkel alkotott kompozitjait állítottam elő. Igazoltam, hogy ilyen típusú összetett anyagokat kémiai és elektrokémiai módszerrel egyaránt elő lehet állítani mind vizes, mind szerves közegben. Megmutattam, hogy a beépített szuperparamágneses vas-oxid részecskék mennyisége – és azon keresztül elsődlegesen a kompozit mágneses tulajdonságai – szabályozhatók. Ezen rendszerek alkalmazhatóságát vizsgálva bemutattam, hogy elektropolimerizációval az előállított vékonyrétegek hatékony katalizátornak mutatkoztak foto-elektrokémiai O₂-redukciós reakcióban, valamint, hogy a magnetit felületén B12 vitamint adszorbeáltatva az feldúsítható vezető polimer rétegben, és így a jövőben elektro-biotechnológiai folyamatokban hasznosítható elektród készíthető.

A doktori munka legfontosabb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

1. A szerves közegű polimerizációkhoz előtanulmánynak szánt vizsgálataink során igazoltam a maghemit nanorészecskék beépülését a poli(3-oktiltiofén) mátrixába, mintegy 5 tömeg % mennyiségben. Molekulaspektroszkópiai méréseim tanulsága szerint a polimerizáció során jelenlévő nanorészecskék nem befolyásolták a polimerizáció lejátszódását, a képződött polimer elektronszerkezete, oxidációs állapota nem vagy csak kis mértékben tér el a viszonyításként előállított tiszta poli(3-oktiltiofén) esetén meghatározott értékektől. A szupramolekuláris szerkezetben ugyanakkor különbséget tapasztaltam, míg polimer fraktálszerűen növekedett, egy összefüggő porózus szerkezetet kialakítva, addig a kompozit anyag különálló, gömb alakú mikrorészecskékből áll. A mag-héj szerkezetű részecskék kialakulásának hátterében szintézis során jelenlévő maghemit nanorészecskék állhatnak, melyek gócként működtek, és a képződő polimer azokra vált le. A szerkezeti változások – melyek mind a rétegek lamelláris szerkezetében, mind a polimerláncok közötti kölcsönhatásokban megmutatkoznak – az elektromos tulajdonságok jelentős változásában is tettenérhetőek, mivel a kompozit anyag mintegy 20-szorosan jobb elektromos vezető, és mintegy 20-szor nagyobb kapacitással rendelkezik.

2. Az előkísérletek tapasztalataiból kiindulva új nanorészecskét és polimert kerestünk a további vizsgálatainkhoz. Magnetit nanorészecskéket állítottunk elő, melyek átlagos részecskemérete röntgendiffrakciós és TEM mérések adataiból 12 nm-nek adódott. Annak érdekében, hogy a nanorészecskéket diszpergálni tudjam szerves közegben, felületüket tiofén-3-ecetsavval borítottam. Az adszorpció vizsgálatára infravörös spektroszkópiás méréseket végeztem, amely során a spektrumban bekövetkező változások közvetlen bizonyítékot szolgáltattak a monomernek a felületi –OH csoportokkal rendelkező vas-oxid nanorészecskék felületén történő

kemiszorpciójára. Szemléletesen fogalmazva azt mondhatjuk, hogy mivel a nanorészecskék felületét magával a tiofén-3-ecetsavval, a később polimerizálni kívánt monomerrel borítottuk, "hidat" képeztünk a magnetit részecskék és a polimer között.

3. A fenti adszorpciós kölcsönhatást kihasználva sikerrel állítottam elő kémiai szintézissel poli(tiofén-3-ecetsav) / magnetit hibrideket. Röntgendiffrakciós és Fotoakusztikus Infravörös spektroszkópiás mérésekkel igazoltam a magnetit nanorészecskék beépülését a szerves vezető polimer mátrixába. A kompozitok magnetittartalmának meghatározáshoz ICP-AES, TGA és Mössbauer spektroszkópiás méréseket végeztünk, amelyek alapján megállapítottam, hogy a hibridek összetétele függ a polimerizációs elegy összetételétől, és a magnetittartalom egészen 20 m/m%-ig növelhető. A kompozitok szuperparamágneses viselkedést mutattak, a telítési mágnesezettségi értékek pedig hangolhatónak bizonyultak a kiindulási magnetit mennyiséggel. Az elektrokémiai mérések során igazoltam, hogy az előállított összetett anyagok elektroaktívak, így módosított elektródok összetevőjeként alkalmazhatók.

4. Munkám következő részében bemutattam, hogy az általunk alkalmazott elektrokémiai módszer sikeresen alkalmazható PTAA / Fe_3O_4 kompozit vékonyrétegek előállítására. A polimerizáció során regisztrált tömegváltozások igazolták, hogy a polimerizációs elegy magnetit-tartalmának változtatásával a kompozitok magnetittartalma szabályozható, és mennyisége egészen mintegy 80 tömeg%-ig növelhető. Az elektrokémiai vizsgálatok megmutatták, hogy a beépült nanorészecskék – a vizsgált potenciáltartományban – inaktívak, ugyanakkor nem zavarják meg a polimer jól ismert elektroaktivitását. Megfigyeltük, hogy a nanorészecskék beépülése egy különleges mikrostruktúra kialakulásához vezet, amely a magnetitrészecskék önrendeződéséhez kapcsolható.

5. Egy a szakirodalomban megtalálható eljárás vizsgálata során felderítettem, miként épül be a magnetit polipirrolba kálium-tetraoxalát jelenlétében. Infravörös spektroszkópiás mérésekkel igazoltam, hogy a nanorészecskék felülete – a képződő vas-oxalátoknak köszönhetően – negatív töltésűvé vált, és ennek segítségével a töltéskompenzáció részeként épülnek be az oxidatív polimerizáció során. A polimerizáció során regisztrált EQCM adatok szerint ~27 tömeg% magnetitet sikerült rögzítenünk a polipirrol mátrixában.

6. Az így előállított kompozitrétegek voltammetriás vizsgálata során O_2 jelenlétében aszimmetriát tapasztaltunk. Ezen töltésaszimmetria vizsgálata során igazoltuk a kompozit elektrokatalitikus aktivitását az O_2 -redukciós reakcióban. Tapasztalataink szerint megvilágítás mellett lényegesen nagyobb (közel kétszeres) katódos áramok mérhetőek, a részletes vizsgálatok pedig megmutatták, hogy a fotokatalitikus redukció mechanizmusa eltér a megvilágítás nélküli

folyamatétól. A H_2O_2 -nak mint az O_2 -redukció köztitermékének elektrokémiai redukcióját is vizsgálva felderítettük, hogy ebben a reakcióban a kompozit elektród a polipirrolhoz képest ~ 7,5szeres katalitikus aktivitást mutat. Ezen túlmenően a H_2O_2 jelenlétéhez köthető áram – igen kis koncentrációk esetén is – egyenesen arányos annak koncentrációjával, így felmerül a szenzorként történő alkalmazás lehetősége.

7. Vizsgáltam a B12 vitamin magnetit felületén, dipólus-dipólus kölcsönhatások, valamint hidrogénkötések révén megvalósuló adszorpcióját. A B12 vitaminnal borított magnetit beépíthető a polipirrol szerves vezető polimer mátrixába, ezáltal a B12 feldúsítható az elektroaktív rétegben. Az EQCM adatok szerint, mintegy 15 tömeg%-nyi B12-t sikerült rögzítenünk. Az így előállított hibrid kompozit rétegek jelentősen nagyobb elektroaktivitást mutattak a polipirrolhoz és a polipirrol / magnetit kompozithoz képest: kis ciklizálási sebességek mellett a hibrid kompozit töltéskapacitása kétszerese a polimerének. Ezen katódos többletáramok lehetőséget teremthetnek a módosított elektródok bio-elektrokatalitikus folyamatokban történő alkalmazására. A filmek redoxi átalakításainak során mért tömegváltozások igazolták az anioncserélő sajátságot, és egyúttal jelezték a kompozitrétegek, illetve a tiszta polipirrol eltérő hidrofil / hidrofób tulajdonságait is.

6. Summary

In this dissertation, synthesis, characterization and two potential applications of conducting polymer based magnetic composites are shown. Our first goal was to demonstrate the feasibility of the preparation of such hybrids in organic media, via both chemical and electrochemical methods. Moreover we aimed to tune the magnetic iron-oxide content of the composites. In order to exploit the advantageous properties of the composites, we demonstrated *i*. their activity in electrocatalytic O_{2} - and H_2O_2 -reduction, *ii*. the possibility to immobilize vitamin B12 into PPy / magnetic layers.

The most important results of the dissertation can be summarized in the following points:

1. As a preliminary study, in the first chapter we demonstrated that electrically conducting poly(3-octyl-thiophene) – maghemite nanocomposite can be synthesized not only in aqueous solutions, where magnetic nanoparticles are generally prepared. Oppositely, we transferred maghemite nanoparticles to non-aqueous chloroform solution, where chemical polymerization of thiophene-type monomers can be performed. Modification of both short range and longer range interactions could be detected by XRD and SEM measurements, and they can be related more to structural than doping type changes, which latter would have caused alteration in PAS-FTIR and UV-Vis spectra. The built-in nanoparticles up to a concentration of 5 mass%, detected by both ICP-AAS and EDX, form seeds for the deposition of the polymer, leading to a globular, assumingly core-shell structure and a more compact polymer. The structural changes can be correlated with both increased π -stack and supramolecular side chain interactions, resulting in advanced electric properties such as an increased conductance and capacity of the composite.

2. In order to improve the ratio of the magnetic component in the hybrids, and to avoid the aggregation of the nanoparticles, we prepared magnetite nanoparticles through co-precipitation method. To achieve this task, magnetite nanoparticles have been redispersed in nonaqueous (NB) solution, which was performed so that the adsorbing TAA monomers themselves acted as the stabilizer. Based on the modifications in the FT-IR spectrum, we proved that the adsorption is a chemisorption, realized through a chemical interaction between the surface –OH groups of the magnetite nanoparticles and the –COOH groups of the monomers.

3. In order to prepare magnetic iron-oxide / conducting polymer composites, we exploited the above mentioned chemical interaction in an easy and large scale procedure by chemical polymerization. XRD and PAS-IR measurements gave evidences on the composite formation. The magnetite content was determined by ICP-AES, TGA and Mössbauer spectroscopic methods. This latter gave the opportunity to divide the total iron content between the magnetic component and the

residual oxidant (FeCl₃). This way we could estimate the iron-oxide content more accurately, which could be increased up to more than 20 m/m%. Magnetic data obtained from SQUID measurements proved that our composites show superparamagnetic behaviour. It is also demonstrated that magnetic moments depend on the magnetite content of the composites, which can be varied by the composition of the polymerization mixture. This way we could tune the magnetic behaviour of our hybrids by the initial synthetic parameters. It is important to point out that according to cyclic voltammetric studies – performed with the casted composites on Pt –, we obtained electrochemically active materials, which opens opportunity to use them as magnetically modified electrodes.

4. In the next part of the work, we have presented the successful electrosynthesis of PTAA-Fe₃O₄ nanocomposite layers. EQCM data acquired during the polymerization clearly showed that the incorporated amount of magnetite nanoparticles increases with the concentration of Fe₃O₄ in the polymerization sol, leading to a saturation pattern. This limiting value is equal to about 80 m/m % magnetite. Cyclic voltammetric results evidenced that the polymer formation depends only on the polymerization charge, and the electrochemical behaviour of the film is not disturbed by the presence of the different amount of iron-oxide. The presence of the built-in nanoparticles led to a novel morphology, where an aligned, band-like microstructure showed up, consisting of about 1 μ m wide stripes.

5. We investigated the mechanism of the incorporation of magnetite nanoparticles into polypyrrole, based on the procedure available in the literature. We evidenced the iron-oxalate formation on the nanoparticles surface – as a consequence of the interaction between the nanoparticles and the potassium-tetraoxalate electrolyte – by making diffuse reflectance FT-IR measurements. This surface reaction results in a negative surface charge, enabling the nanoparticles to incorporate into the polymeric film as part of the charge compensation during the polymerization. Electrochemical quartz crystal microbalance data indicated the incorporation of 27 m/m% magnetite.

6. The electrochemical studies proved that the voltammograms of the polypyrrole / magnetite layers became asymmetric in the presence of oxygen. We proved that the cathodic charge surplus is larger at lower sweep rates, and it is related to O_2 -reduction. We have shown that under illumination, significantly higher currents can be measured, and that under chrono-amperometric circumstances the photocurrent is the double of the dark current. The more thorough investigations showed that the mechanism of the O_2 -reduction is also different under illumination. The electrocatalytic decomposition of H_2O_2 (as the intermediate of the O_2 -reduction reaction) was also studied, and the composite layers showed 7,5 times larger catalytic activity compared to the neat

polypyrrole. Moreover, we proved that the chrono-amperometric currents are linearly proportional with the H_2O_2 concentration, even at very small concentrations, which may can be exploited in sensor application.

7. In the last chapter we showed how vitamin B12 covered magnetite nanoparticles have been incorporated into a conducting polypyrrole. This polymer was electrochemically synthesized in the presence of the B12-coated magnetite. The adsorption of B12 was demonstrated by the decrease in absorbance of the vitamin in the supernatant liquid, after B12 has been in contact with magnetite sol overnight. The composition of the layers was studied by the electrochemical quartz crystal microbalance technique during the polymerization. The slope of the mass change – charge curves indicated the incorporation of 15 m/m% B12. The redox transformation of the film in monomerand nanoparticle free solutions was also investigated by this method, and the difference in the virtual molar masses of the moving species was evidenced. The morphology and the composition of the layers were characterized by scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray microanalysis measurements, which latter proved the successful incorporation of the magnetic and bio-active components. The electrochemical behaviour of the films unambiguously showed the complex redox activity of the composites, and the current surplus was quantified by the redox capacity of the layers. These data show the doubling of the redox capacity in case of the hybrid material compared to the neat polymer. The successful enrichment of B12 can be exploited in the recently evidenced redox mediation process performed by a PPy/B12 film.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Inzelt, G., Kalandozások a kémia múltjában és jelenében 2003, Vince Kiadó, 31-46.
- [2] Dall'Olio, A.; Dascola, Y.; Varacca, V.; Bocchi, V.; Acad. Sci. Ser. 1968, 267, 433.
- [3] Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G., *Journal of Chemical Physics* **1978**, *69* (11), 5098-5104.
- [4] Http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/index.html, megtekintve:2010.01.21
- [5] Inzelt, G.; Chambers, J. Q.; Kinstle, J. F.; Day, R. W., Journal of the American Chemical Society **1984**, *106* (12), 3396-3401.
- [6] Schroeder, A. H.; Kaufman, F. B., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, *113* (2), 209-224.
- [7] Inzelt, G., Magyar Kémai Folyóirat **1999**, 105 (8), 293-303.
- [8] Doblhofer, K.; Rajeshwar K.; in *Handbook of conducting polymers* (szerkesztők: Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds. J.R.) **1998**, VI. fejezet, 531-588.
- [9] R. McCullogh, P.Ewbank .; in *Handbook of conducting polymers* (szerkesztők: Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds. J.R.) **1998**, IX. fejezet, 225-257.
- [10] McCullough, R. D., Advanced Materials 1998, 10 (2), 93-+.
- [11] Gospodinova, N.; Terlemezyan, L., Progress in Polymer Science 1998, 23 (8), 1443-1484.
- [12] Chen, T. A.; Wu, X. M.; Rieke, R. D., *Journal of the American Chemical Society* 1995, *117* (1), 233-244.
- [13] McCullough, R. D.; Williams, S. P.; Tristramnagle, S.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L., Synthetic Metals 1995, 69 (1-3), 279-282.
- [14] Roncali, J., *Chemical Reviews* **1992**, *92* (4), 711-738.
- [15] Jung, Y. J.; Singh, N.; Choi, K. S., Angewandte Chemie-International Edition 2009, 48 (44), 8331-8334.
- [16] Peintler-Kriván, E., Egyetemi Doktori értekezés 2002
- [17] Krivan, E.; Visy, C.; Kankare, J., *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (6), 1302-1308.
- [18] Niemi, V. M.; Knuuttila, P.; Osterholm, J. E.; Korvola, J., *Polymer* **1992**, *33* (7), 1559-1562.
- [19] Lagrost, C.; Lacroix, J. C.; Chane-Ching, K. I.; Jouini, M.; Aeiyach, S.; Lacaze, P. C., Advanced Materials **1999**, *11* (8), 664-+.
- [20] Inzelt, G., Magyar Kémikusok Lapja 2001, 56 (1-2), 26-28.
- [21] Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds. J.R., *Handbook of conducting polymers* **1998**, XXIX.- XXXIIX. fejezet, 823-1059.
- [22] Luo, X. L.; Cui, X. T., Electrochemistry Communications 2009, 11 (10), 1956-1959.
- [23] Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A.; Malinauskas, A., *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (27), 6025-6037.
- [24] Janata, J.; Josowicz, M., Nature Materials 2003, 2 (1), 19-24.
- [25] Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D., *Biosensors & Bioelectronics* **2002**, *17* (5), 345-359.
- [26] Pearce, T. C.; Gardner, J. W.; Friel, S.; Bartlett, P. N.; Blair, N., Analyst 1993, 118 (4), 371-377.
- [27] Tsumura, A.; Fuchigami, H.; Koezuka, H., Synthetic Metals 1991, 41 (3), 1181-1184.
- [28] Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., *Chemistry of Materials* 2004, 16 (23), 4556-4573.

[29]	Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M., <i>Applied Physics Letters</i> 1998 , <i>73</i> (1), 108-110.
[30]	Pei O B · Zuccarello G · Ahlskog M · Inganas O Polymer 1994 , 35 (7) 1347-1351
[31]	DeLongchamp, D. M.; Kastantin, M.; Hammond, P. T., <i>Chemistry of Materials</i> 2003 , <i>15</i> (8) 1575 1586
[32]	Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Solar Energy Materials and Solar Cells 2007, 91 (11), 954-
[33]	Makela, T.; Pienimaa, S.; Taka, T.; Jussila, S.; Isotalo, H., Synthetic Metals 1997 , 85 (1-3), 1325 1326
[2/]	1555-1550. Bauchman B. H. Sunthatia Matala 1006 78 (2) 220 252
[34]	Baughnian, K. H., Symmetric Metals 1990, 76 (5), 559-555.
[33]	Rudge, A.; Raistrick, I.; Gottesteid, S.; Ferraris, J. P., <i>Electrochimica Acta</i> 1994, <i>59</i> (2), 273-287.
[36]	Malinauskas, A., Synthetic Metals 1999, 107 (2), 75-83.
[37] [38]	Mandic, Z.; Duic, L., <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> 1996 , <i>403</i> (1-2), 133-141. Stejskal, J.; Quadrat, O.; Sapurina, I.; Zemek, J.; Drelinkiewicz, A.; Hasik, M.; Krivka, I.; Prokes, J., <i>European Polymer Journal</i> 2002 , <i>38</i> (4), 631-637.
[39]	Wang, L. X.; Li, X. G.; Yang, Y. L., <i>Reactive & Functional Polymers</i> 2001 , 47 (2), 125-139.
[40]	Ahmad, N.; MacDiarmid, A. G., Synthetic Metals 1996, 78 (2), 103-110.
[41]	Malinauskas, A.; Malinauskiene, J.; Ramanavicius, A., <i>Nanotechnology</i> 2005 , <i>16</i> (10), R51-R62.
[42]	Gomez-Romero, P., Advanced Materials 2001 , 13 (3), 163-174.
[43]	Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M., Journal of Materials Chemistry 2005, 15 (35-36), 3559-3592.
[44]	Baraton, M. I.; Merhari, L.; Wang, J. Z.; Gonsalves, K. E., <i>Nanotechnology</i> 1998 , <i>9</i> (4), 356-359.
[45]	Qi, Z. G.; Pickup, P. G., Chemical Communications 1998, (21), 2299-2300.
[46]	Vu, Q. T.; Pavlik, M.; Hebestreit, N.; Rammelt, U.; Plieth, W.; Pfleger, J., <i>Reactive & Functional Polymers</i> 2005 , <i>65</i> (1-2), 69-77.
[47]	Goodwin, J. W.; Harbron, R. S.; Reynolds, P. A., Colloid and Polymer Science 1990, 268 (8), 766-777.
[48]	Yonevama, H.: Shoji, Y.: Kawai, K., <i>Chemistry Letters</i> 1989. (6), 1067-1070.
[49]	Hable, C. T.; Wrighton, M. S., <i>Langmuir</i> 1991 , 7 (7), 1305-1309.
[50]	Bencsik, G.: Lukacs, Z.: Visy, C., Analyst 2010 , 135 (2), 375-380.
[51]	Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M., Journal of Materials Chemistry 2005 , <i>15</i> (35-36) 3559-3592
[52]	Shankar, K.; Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., <i>Langmuir</i> 2007 , 23 (24) 12445-12449
[53]	Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N., <i>Journal of Molecular Liquids</i> 1999 , 83 (1- 3) 233-242
[54]	Liu, Z. L.; Liu, Y. J.; Yao, K. L.; Ding, Z. H.; Tao, J.; Wang, X., Journal of Materials Synthesis and Processing 2002, 10 (2), 83-87
[55]	Casas L. I. Roig A. Molins E. Greneche I. M. Asenio I. Teiada I. Annlied Physics a-
	Materials Science & Processing 2002. 74 (5), 591-597.
[56]	Lee, H. S.; Lee, W. C.; Furubayashi, T., Journal of Applied Physics 1999, 85 (8), 5231- 5233.

[57]	Daou, T. J.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legare, P.; Bernhardt, P.: Leuvrey, C.: Rogez, G. Chemistry of Materials 2006 , 18 (18), 4399-4404
[58]	Veintemillas-Verdaguer, S.; Bomati-Miguel, O.; Morales, M. P., <i>Scripta Materialia</i> 2002 , 47 (9), 589-593.
[59]	Lee, D. K.; Kang, Y. S., <i>Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems</i> 2004 , 24 (1-2), 107-111.
[60]	Cornell, R. M.; Schwertmann, U., <i>The Iron Oxides</i> 2003 , Wiley-VCH
[61]	Blanco-Mantecon, M.; O'Grady, K., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2006, 296 (2), 124-133.
[62]	Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., <i>Chemical Reviews</i> 2004, 104 (9), 3893-3946.
[63]	Aphesteguy, J. C.; Jacobo, S. E., Physica B-Condensed Matter 2004, 354 (1-4), 224-227.
[64]	Chen, A. H.; Wang, H. Q.; Zhao, B.; Li, X. Y., Synthetic Metals 2003, 139 (2), 411-415.
[65]	Deng, J. G.; Ding, X. B.; Zhang, W. C.; Peng, Y. X.; Wang, J. H.; Long, X. P.; Li, P.; Chan, A. S. C., <i>Polymer</i> 2002 , <i>43</i> (8), 2179-2184.
[66]	Li, X.; Wan, M. X.; Wei, Y.; Shen, J. Y.; Chen, Z. J., <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 2006 , <i>110</i> (30), 14623-14626.
[67]	Zhang, X. Y.; Lee, J. S.; Lee, G. S.; Cha, D. K.; Kim, M. J.; Yang, D. J.; Manohar, S. K., <i>Macromolecules</i> 2006 , <i>39</i> (2), 470-472.
[68]	Long, Y. Z.; Chen, Z. J.; Duvail, J. L.; Zhang, Z. M.; Wan, M. X., <i>Physica B-Condensed Matter</i> 2005 , <i>370</i> (1-4), 121-130.
[69]	Tang, B. Z.; Geng, Y. H.; Lam, J. W. Y.; Li, B. S.; Jing, X. B.; Wang, X. H.; Wang, F. S.; Pakhomov, A. B.; Zhang, X. X., <i>Chemistry of Materials</i> 1999 , <i>11</i> (6), 1581-1589.
[70]	Zhang, Z. M.; Wan, M. X., Synthetic Metals 2003, 132 (2), 205-212.
[71]	Zhang, Z. M.; Wan, M. X.; Wei, Y., Nanotechnology 2005, 16 (12), 2827-2832.
[72]	Dey, A.; De, A.; De, S. K., Journal of Physics-Condensed Matter 2005, 17 (37), 5895-5910.
[73]	Yin, H. R.; Jiang, J. S., Journal of Materials Science 2005, 40 (11), 3013-3015.
[74]	Silva, R. A.; Santos, M. J. L.; Rinaldi, A. W.; Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M.; Santos, I. A.; Cotica, L. F.; Coellho, A. A.; Rubira, A. F.; Girotto, E. M., <i>Journal of Solid State</i>
	Chemistry 2007, 180 (12), 3545-3550.
[75]	Biden G: Inrigues O: Fruchart I M: Hennegert F. Advanced Materials 1004 6 (2)
[/0]	152-155.
[77]	Jarjayes, O.; Fries, P. H.; Bidan, G., Synthetic Metals 1995, 69 (1-3), 343-344.
[78]	Jarjayes, O.; Fries, P. H.; Bidan, G., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 1994, 137 (1-2), 205-218.
[79]	Pailleret, A.; Hien, N. T. L.; Thanh, D. T. M.; Deslouis, C., Journal of Solid State Electrochemistry 2007, 11 (8), 1013-1021.
[80]	Pyun, J., Polymer Reviews 2007, 47 (2), 231-263.
[81]	Gangopadhyay, R.; De, A., Chemistry of Materials 2000, 12 (3), 608-622.
[82]	Inzelt, G., <i>Kémia tanítása</i> 2001, <i>9</i> (5), 3-9.
[83]	Wang, Z. Z.; Bi, H.; Liu, J.; Sun, T.; Wu, X. L., Journal of Magnetism and Magnetic
	Materials 2008, 320 (16), 2132-2139.
[84]	Banhegyi, G., Müanyag és Gumi 2008, 45 (7), 263-266.
[85]	Gomez-Romero, P.; Chojak, M.; Cuentas-Gallegos, K.; Asensio, J. A.; Kulesza, P. J.; Casan-Pastor, N.; Lira-Cantu, M., <i>Electrochemistry Communications</i> 2003 , <i>5</i> (2), 149-153.

[86] Manuel, J.; Kim, J. K.; Ahn, J. H.; Cheruvally, G.; Chauhan, G. S.; Choi, J. W.; Kim, K. W., *Journal of Power Sources* 2008, 184 (2), 527-531.

86

+

- Riskin, M.; Basnar, B.; Huang, Y.; Willner, I., Advanced Materials 2007, 19 (18), 2691-+. [87] Amaya, T.; Nishina, Y.; Saio, D.; Hirao, T., Chemistry Letters 2008, 37 (1), 68-69. [88] [89] Tandon, R. P.; Tripathy, M. R.; Arora, A. K.; Hotchandani, S., Sensors and Actuators B-Chemical 2006, 114 (2), 768-773. [90] Lin, Y. Q.; Zhang, Z. P.; Zhao, L. Z.; Wang, X.; Yu, P.; Su, L.; Mao, L. Q., Biosensors & Bioelectronics 2010, 25 (6), 1350-1355. [91] Cheng, G. F.; Zhao, J.; Tu, Y. H.; He, P. A.; Fang, Y. H., Analytica Chimica Acta 2005, 533 (1), 11-16.[92] Park, D. H.; Oh, J. M.; Shul, Y. G.; Choy, J. H., Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2008, 8 (10), 5014-5017. [93] Zhao, D. L.; Zhang, H. L.; Zeng, X. W.; Xia, Q. S.; Tang, J. T., Biomedical Materials 2006, 1 (4), 198-201. [94] Pinter, E.; Fekete, Z. A.; Berkesi, O.; Makra, P.; Patzko, A.; Visy, C., Journal of Physical Chemistry C 2007, 111 (32), 11872-11878. Bobacka, J.; Grzeszczuk, M.; Ivaska, A., *Electrochimica Acta* 1992, 37 (10), 1759-1765. [95] [96] Nakanishi, T.; Iida, H.; Osaka, T., Chemistry Letters 2003, 32 (12), 1166-1167. [97] Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L., Journal of the Chemical Society-Chemical Communications 1986, (17), 1346-1347. McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L., Journal of Organic [98] Chemistry 1993, 58 (4), 904-912. [99] Furukawa, Y.; Akimoto, M.; Harada, I., Synthetic Metals 1987, 18 (1-3), 151-156. [100] Lere-Porte, J. P.; Moreau, J. J. E.; Torreilles, C., European Journal of Organic Chemistry **2001**, (7), 1249-1258. [101] Buzarovska, A.; Arsov, L.; Hebestreit, N.; Plieth, W., Journal of Solid State Electrochemistry 2002, 7 (1), 49-54. [102] McCullough, R. D.; Tristramnagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M., Journal of the American Chemical Society 1993, 115 (11), 4910-4911. [103] Iida, H.; Nakanishi, T.; Takada, H.; Osaka, T., *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (1), 292-296. [104] Elmore, W. C., *Physical Review* **1934**, *54* (309) [105] Illes, E.; Tombacz, E., Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 2003, 230 (1-3), 99-109. [106] Tombacz, E.; Illes, E.; Majzik, A.; Hajdu, A.; Rideg, N.; Szekeres, M., Croatica Chemica Acta 2007. 80 (3-4), 503-515. [107] Bartram, F. in: *Handbook of X-rays* (szerk. Kaelble, E. F.) **1967**, McGraw-Hill, New York, XVII. fejezet, 1-18. [108] Hajdu, A.; Illes, E.; Tombacz, E.; Borbath, I., Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 2009, 347 (1-3), 104-108. [109] Cosnier, S., Biosensors & Bioelectronics 1999, 14 (5), 443-456. [110] Kim, B. S.; Chen, L.; Gong, J. P.; Osada, Y., *Macromolecules* **1999**, *32* (12), 3964-3969. [111] Ding, H. M.; Ram, M. K.; Nicolini, C., Journal of Materials Chemistry 2002, 12 (12), 3585-3590. [112] Li, J. Q.; Aoki, K., Journal of Electroanalytical Chemistry 1998, 458 (1-2), 155-160. [113] Giglioti, M.; Trivinho-Strixino, F.; Matsushima, J. T.; Bulhoes, L. O. S.; Pereira, E. C., Solar Energy Materials and Solar Cells 2004, 82 (3), 413-420. [114] Illes, E.; Tombacz, E., Journal of Colloid and Interface Science 2006, 295 (1), 115-123. [115] Mehrotra, R. C.; Bohra, R. Metal Carboxylates, 1983, Academic Press, London, 19-53.
- [116] Zhang, F. X.; Srinivasan, M. P., Materials Chemistry and Physics 2008, 112 (1), 223-225.

[117]	Roca, A. G.; Marco, J. F.; Morales, M. D.; Serna, C. J., <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 2007 , <i>111</i> (50), 18577-18584.
[118]	Petkova, V.; Pelovski, Y., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, 93 (3), 847-852.
[119]	Hua, M. Y.; Yang, S. W.; Chen, S. A., Chemistry of Materials 1997, 9 (12), 2750-2754.
[120]	Woo, K.; Hong, J.; Choi, S.; Lee, H. W.; Ahn, J. P.; Kim, C. S.; Lee, S. W., <i>Chemistry of Materials</i> 2004 , <i>16</i> (14), 2814-2818.
[121]	Roca, A. G.; Morales, M. P.; O'Grady, K.; Serna, C. J., <i>Nanotechnology</i> 2006 , <i>17</i> (11), 2783-2788.
[122]	Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Semenov, V.; Tsakalakos, T.; Muhammed, M., <i>Langmuir</i> 2004 , <i>20</i> (6), 2472-2477.
[123]	Poddar, A.; Bhowmik, R. N.; De, A.; Sen, P. T., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2009, 321 (13), 2015-2020.
[124]	Skompska, M.; Jackson, A.; Hillman, A. R., <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> 2000 , 2 (20), 4748-4757.
[125]	Sauerbrey, G., Z. Physik 1959, 155 (206)
[126]	Inzelt, G.; Kertesz, V., <i>Electrochimica Acta</i> 1997 , <i>42</i> (2), 229-235.
[127]	Krivan, E.; Visy, C.; Kankare, J., <i>Electrochimica Acta</i> 2005, 50 (5), 1247-1254.
[128]	Lalatonne, Y.; Richardi, J.; Pileni, M. P., Nature Materials 2004, 3 (2), 121-125.
[129]	Novakova, A. A.; Lanchinskaya, V. Y.; Volkov, A. V.; Gendler, T. S.; Kiseleva, T. Y.; Moskvina, M. A.; Zezin, S. B., <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 2003 , 258, 354-357
[130]	Scheffel, A.; Gruska, M.; Faivre, D.; Linaroudis, A.; Plitzko, J. M.; Schüler, D., <i>Nature</i> 2006 , (440) 110-114.
[131]	Khomenko, V. G.; Barsukov, V. Z.; Katashinskii, A. S., <i>Electrochimica Acta</i> 2005, 50 (7-8), 1675-1683.
[132]	Vago, E. R.; Calvo, E. J., Journal of Electroanalytical Chemistry 1992, 339 (1-2), 41-67.
[133]	Vago, E. R.; Calvo, E. J.; Stratmann, M., Electrochimica Acta 1994, 39 (11-12), 1655-1659.
[134]	Vago, E. R.; Calvo, E. J., Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1995, 91 (15), 2323-2329.
[135]	Mathur, R.; Sharma, D. R.; Vadera, S. R.; Kumar, N., Acta Materialia 2001, 49 (1), 181-187.
[136]	D'Antonio, M. C.; Wladimirsky, A.; Palacios, D.; Coggiola, L.; Gonzalez-Baro, A. C.; Baran, E. J.; Mercader, R. C., <i>Journal of the Brazilian Chemical Society</i> 2009 , <i>20</i> (3), 445-450.
[137]	Su, W. C.; Iroh, J. O., <i>Electrochimica Acta</i> 1999 , 44 (19), 3321-3332.
[138]	Brown, K. L., Chemical Reviews 2005, 105 (6), 2075-2149.
[139]	Shimakoshi, H.; Nakazato, A.; Hayashi, T.; Tachi, Y.; Naruta, Y.; Hisaeda, Y., <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> 2001 , <i>507</i> (1-2), 170-176.
[140]	Fraga, R.; Correia, J. P.; Keese, R.; Abrantes, L. M., <i>Electrochimica Acta</i> 2005, 50 (7-8), 1653-1659.
[141]	Visy, C.; Csizi, I.; Krivan, E., <i>Electrochimica Acta</i> 2007, 53 (3), 1189-1194.
[142]	Katz, E.; Willner, I., Angewandte Chemie-International Edition 2004, 43 (45), 6042-6108.
[143]	Ahuja, T.; Mir, I. A.; Kumar, D.; Rajesh, Biomaterials 2007, 28 (5), 791-805.
[144]	Guo, Z.; Zhu, G. S.; Gao, B.; Zhang, D. L.; Tian, G.; Chen, Y.; Zhang, W. W.; Qiu, S. L., <i>Carbon</i> 2005 , <i>43</i> (11), 2344-2351.

[145] Martins, J. I.; Bazzaoui, M.; Reis, T. C.; Bazzaoui, E. A.; Martins, L., Synthetic Metals 2002, 129 (3), 221-228.

88

+

- [146] Wang, S. Y.; Ho, K. C.; Kuo, S. L.; Wu, N. L., Journal of the Electrochemical Society 2006, 153 (1), A75-A80.
- [147] Lexa, D.; Saveant, J. M., Accounts of Chemical Research 1983, 16 (7), 235-243.
- [148] Nagarajan, N.; Zhitomirsky, I., Journal of Applied Electrochemistry 2006, 36 (12) 1399-1405.
- [149] Markusova, K.; Fedurco, M., Analytica Chimica Acta 1991, 248 (1), 109-115.
- [150] Bard. A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, **2001**, Wiley, New York
- [151] Inzelt, G.; Kertesz, V.; Nyback, A. S., *Journal of Solid State Electrochemistry* **1999**, *3* (5), 251-257.
- [152] Plieth, W.; Bund, A.; Rammelt, U.; Neudeck, S.; Duc, L. M., *Electrochimica Acta* 2006, *51* (11), 2366-2372.
- [153] Visy, C.; Janaky, C.; Krivan, E., Journal of Solid State Electrochemistry 2005, 9 (5), 330-336.
- [154] Xie, Q. J.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *420* (1-2), 219-225.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Visy Csabának és Dr. Dékány Imrének**, a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék (2009-ig Fizikai Kémiai Tanszék) korábbi, és jelenlegi vezetőjének, amiért lehetővé tették számomra, hogy a tanszékükön végezhessem doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Visy Csabának**, hogy segítségemre volt, bármilyen kérdéssel fordultam hozzá, és hogy miközben teljes mértékben teret adott saját elképzeléseim megvalósításához mindig igyekezett megmutatni a helyes irányt. Köszönet illeti azért is, mert maximálisan elfogadta egyéb irányú elfoglaltságaimból eredő távolléteimet, és hozzájárult a rugalmas időbeosztáshoz.

Külön köszönet illeti Endrődi Balázst, aki előbb diákkörös hallgatóként, később szakdolgozóként a doktori munka több részében is részt vett. Peintler-Kriván Emesének valamint Bencsik Gábor és Tóth Péter Sándor doktorandusztársaimnak a laboratóriumban kialakított kiváló légkörért mondok köszönetet. Csákiné Dr. Tombácz Etelkának köszönöm, a folyamatos együttműködést és hogy lehetővé tette a magnetit szintézisének megismerését. Természetesen jár a köszönet a Tanszék minden dolgozójának, legkülönfélébb segítségükért.

Minden együttműködő partnernek köszönöm a közös munka lehetőségét, így Berkesi Ottónak, Sápi Andrásnak, Kovács Krisztinának és Milan Timkonak.

Köszönöm **szüleimnek**, hogy egyetemi és doktori tanulmányaim során mindvégig támogattak és nyugodt hátteret biztosítottak. Páromnak, **Dorinának**, hogy végig mellettem állt és a bölcs laikus nézőpontját képviselve hozzájárult munkámhoz.

Köszönöm **Meleg Istvánnak**, néhai középiskolai kémiatanáromnak, hogy a kémia iránti érdeklődésemet elmélyítette, és rávezetett a tudományos igényességgel való gondolkozásra.