Egyidejű spektroelektrokémia és *in situ* vezetésmérési technika magvalósítása és alkalmazása a vezető polimerek redoxi átalakításainak vizsgálatára

Doktori (*Ph.D.*) értekezés

Szerző:

Tóth Péter Sándor

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Visy Csaba

egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ... 5

2. Irodalmi áttekintés ... 6

2.1. Vezető polimerek ... 6

2.1.1. Előállítási lehetőségek ... 9

2.1.2. Felhasználási területek ... 11

2.2. Vizsgálati módszerek, technikák ... 12

2.2.1. In situ technikák ... 13

2.2.2. Két in situ technika egyidejű kombinálása ... 19

3. Célkitűzés ... 22

4. Kísérleti háttér ... 23

4.1. Felhasznált anyagok ... 23

4.2. Mérési módszerek ... 24

4.2.1. Elektrokémiai vizsgálatok ... 24

4.2.2. Spektroszkópiai technikák ... 29

4.2.3. Az egyidejű spektroelektrokémia és in situ vezetésmérési technika ... 30

4.2.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) ... 32

4.2.5. Elméleti kémiai számítások ... 33

5. Eredmények ... 34

5.1. A kombinált technika alkalmazása ... 35

5.1.1. A vezető polimer filmek leválasztása a speciális elektród felületekre ... 35

5.1.2. A leválasztott filmek vizsgálata a redoxi átalakítás alatt ... 37

5.2. A vezetés kifejlődése és a töltéshordozók kialakulása közti kapcsolat ... 40

5.2.1. A monokation/polaron forma hatása a vezetés kialakulására ... 40

5.2.2. A dikation/bipolaron a felelős a vezetés kifejlődéséért ... 42

5.3. A monomer és oldószer hatásának vizsgálata 44

5.3.1. A különböző monomerek hatásának vizsgálata 44

5.3.2. Az oldószer hatásának vizsgálata 46

5.4. A Cl^- ion és a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) közötti speciális viselkedés 47

5.4.1. Elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel végzett mérések 48

5.4.2. Elméleti kémiai számítások, optimalizációk 51

5.4.3. A C-Cl kovalens kötés FT-IR spektroszkópiai bizonyítása 52

5.4.4. A klórtartalom elemanalitikai közvetlen bizonyítása 54

5.4.5. Kombinált méréstechnikai eredmények 57

5.5. A vezetősó hatásának vizsgálata 58

5.5.1. A vezetősót alkotó ionok hatásának vizsgálata 58

5.5.2. Az ionmozgások igazolása a tömegváltozások alapján 63

6. Összegzés 70

7. Summary 73

Irodalomjegyzék 77

Rövidítések jegyzéke

ac	váltóáram
AN	acetonitril
ATR	gyengített teljes reflexió (attenuated total reflexion)
CV	ciklikus voltammogram
EDOT	3,4-etilén-dioxi-tiofén
EDX	energiadiszperzív röntgenspektroszkópiai mikroanalízis
EIS	elektrokémiai impedancia spektroszkópia
EQCM	elektrokémiai kvarckristály mikromérleg
ESR	elektron spin rezonancia
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
HT	3-hexil-tiofén
ITO	indium-ón-oxid
MT	3-metil-tiofén
NB	nitrobenzol
OT	3-oktil-tiofén
$PIPESH_2$	piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav)
$PIPESNa_2$	piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav) dinátrium só
SDS	nátrium-dodecil-szulfát
SEM	pásztázó elektron mikroszkópia
TAA	tiofén-3-ecetsav
TBA	tiofén-3-butánsav
UV-Vis-NIR	ultraibolya-látható és közeli infravörös spektroszkópia

1. Bevezetés

Életünk létfontosságú alkotó részei azok az anyagok, amelyek körülvesznek mindennapjaink során, nélkülözhetetlenek a táplálkozási láncunkban, illetve szervezetünk alkotó elemei. Ezek természetes makromolekulák, mint például a nukleinsavak, a fehérjék, a poliszacharidok és a kaucsuk. Közös tulajdonságuk, hogy mind monomer egységekből épülnek fel.

Az általunk felépített mesterséges világ nélkülözhetetlen részei a műanyagok, melyek mesterségesen előállított makromolekulák. Ezen anyagokat polimerizációval állítják elő, monomer egységekből épülnek fel. Világszerte használunk polimereket, műanyagokat mindennapjaink során. A műanyagok felfedezése a 19. század közepére tehető, de a tényleges fejlődésük, illetve a felhasználásuk főként a 20. században, illetve annak második felében vált meghatározóvá. Számos kedvező tulajdonságuk tette ezeket az anyagokat létfontosságúvá: olcsó tömegtermeléssel előállíthatóak, kis sűrűségük miatt könnyűek, egy részük hőálló, hidegálló, víz,- sav,- és lúgállóak, míg a vegyszerállóságuk anyagfajtánkként eltérő.

Köztudott, hogy e műanyagok elektromosan szigetelők, számos felhasználási területen ezen tulajdonságukat alkalmazzák elektromos vezetékek és szerkezetek szigetelő burkolataként. Az 1970-es években azonban Alan G. MacDiarmid (Pennsylvaniai Egyetem, USA), Hideki Shirakawa (Tsukuba Egyetem, Japán) és Alan J. Heeger (Kaliforniai Egyetem, USA) poliacetilént állítottak elő, melyet halogén (klór, bróm, vagy jód) gázban/gőzben oxidáltak, aminek hatására a polimer fajlagos vezetése nagyságrendekkel megnőtt, illetve a fekete színe is megváltozott, ezüstös fényűvé vált, ezzel bizonyították, hogy ezen anyagok fajlagos vezetése megváltoztatható, és ezáltal vezetővé alakíthatók. 1977-ben jelent meg a megfigyelésüket igazoló tudományos dolgozat, ettől számítjuk a vezető polimerek tényleges megjelenését [1]. A témakörben folytatott kutatások száma ugrásszerűen megnőtt. A tudományterület, illetve ezen anyagok szerepének fontosságát mutatja, hogy 2000-ben a kémiai Nobel-díjat Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa és Alan J. Heeger kapták megosztva a vezető polimerek felfedezéséért és kidolgozásáért („for the discovery and development of conductive polymers”).

Előzményként meg kell említenünk, hogy már 1977 előtt is foglalkoztak ilyen tulajdonságú anyagokkal. Henry Letheby már 1862-ben leírta a polianilin elektrokémiai

szintézisét [2a]. 1968-ban Dall' Olio és munkatársai vékony polipirrol réteget választottak le [3], de csak 1979-ben Diaz és munkatársai állítottak elő tudatos elektrokémiai eljárással stabil, elektromosan vezető polipirrol filmet [4]. A vezető polimerek iránt mutatkozó tudományos érdeklődés a felfedezésük után 35 évvel is széles körű, és nagy lendülettel folyik, mind a vezetés kialakulásának mechanizmuskutatása irányában, mind ezen anyagok felhasználási területein. Az alapvető tulajdonságok megismerésén túlmenően ma már az alkalmazások irányában is jelentős kutatás-fejlesztés folyik.

2. Irodalmi áttekintés

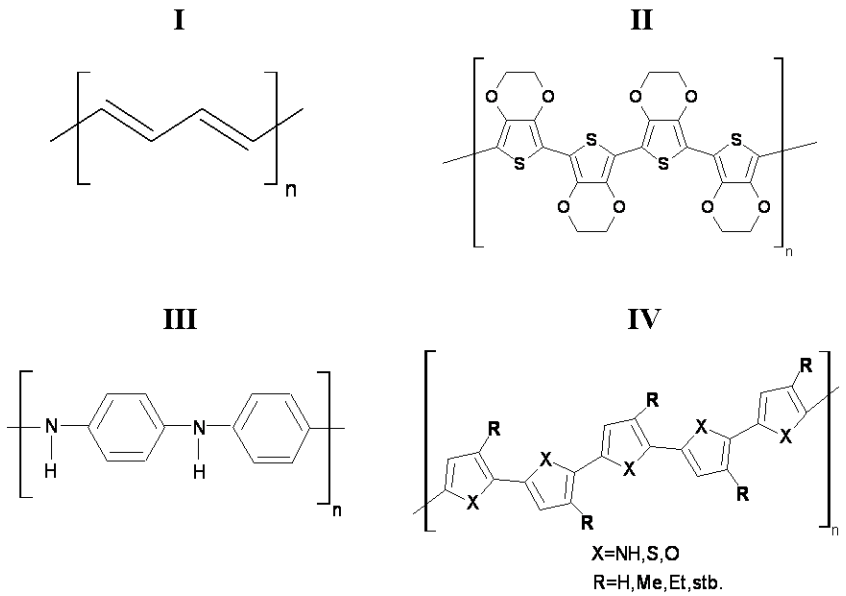
2.1. Vezető polimerek

A vezető polimerek egy gyűjtőnév, melyen belül három csoportot különböztethetünk meg. Az ionvezető polimerek csoportja, ahol egy semleges vázon belül az ionok elmozdulása biztosítja az elektromos vezetést, ilyen például a nafion, vagy a polisztirol-szulfonát [2b, 5]. A redoxi polimerek csoportjában a semleges polimer mátrixban vagy a mátrixhoz kovalensen kapcsolódva redoxi centrumok találhatók, amelyek szerves, vagy fémorganikus vegyületek (pl.: poliviologének, polivinil-ferrocén) [2b]. A vezetési mechanizmus ezen redoxi centrumok közti „elektron ugrással" (electron hopping) valósul meg [2b, 6, 7].

A harmadik csoportban az elektronvezető vagy tényleges elektronvezető polimerekről beszélünk. Ezen típusú anyagok saját szerkezetüknél fogva képesek az elektromos vezetésre (intrinsically conducting polymers), mivel a polimer szerkezetében a láncok mentén elhelyezkedő delokalizált elektronok által konjugáció alakul ki. Oxidációval ez átalakul, lyuk és elektron jön létre, és a vezetést ezen elektronoknak a láncok mentén kialakuló töltéshordozók, illetve a láncok közötti elmozdulása okozza.

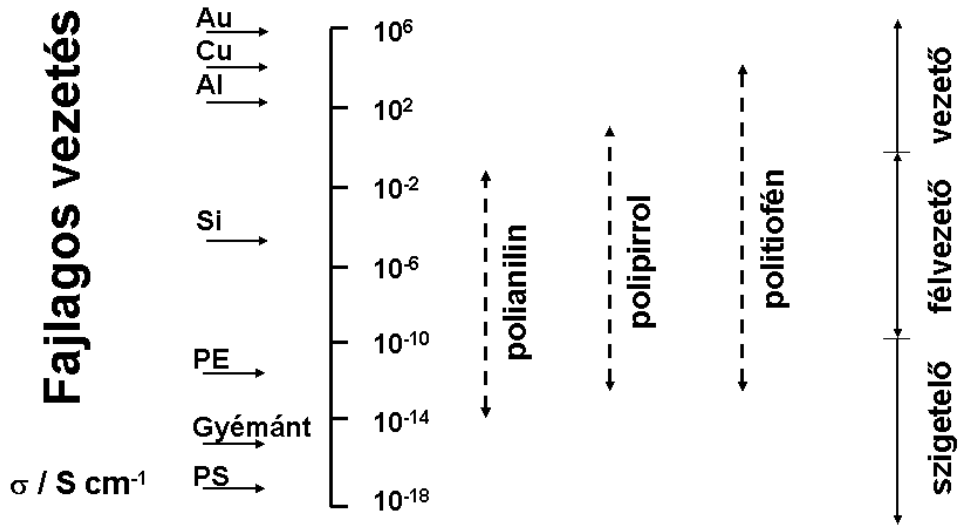
Tulajdonképpen az elektronvezető polimerek egyesítik mindhárom csoport vezetési mechanizmusát, mivel az elektronok vándorolhatnak a láncok mentén. Az oxidáció során a láncok bizonyos szakaszaiból egyszeresen vagy kétszeresen pozitív töltéshordozók alakulnak ki (2.3. ábra). Amennyiben az így kifejlődött töltéshordozók egymáshoz megfelelő távolságban helyezkednek el, akkor az elektronok „elektron ugrással" vándorolhatnak tovább, mint a redoxi polimereknél, illetve a töltéshordozók

miatt kialakuló pozitív töltés többletet az oldatban lévő anionok a polimer rétegbe történő beáramlással kompenzálják, mint az ionvezető polimerek esetében.



2.1. ábra Néhány vezető polimer szerkezeti képlete. I: transz-poliacetilén, II: poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén), III: polianilin, IV: 3-szubsztituált aromások.

A 2.1. ábrán bemutatok néhány elektronvezető polimert semleges (szigetelő) állapotban. A tényleges, elektronvezető polimereket vizsgáltuk munkám során, így a későbbiekben ezt a csoportot értem vezető polimerek alatt.



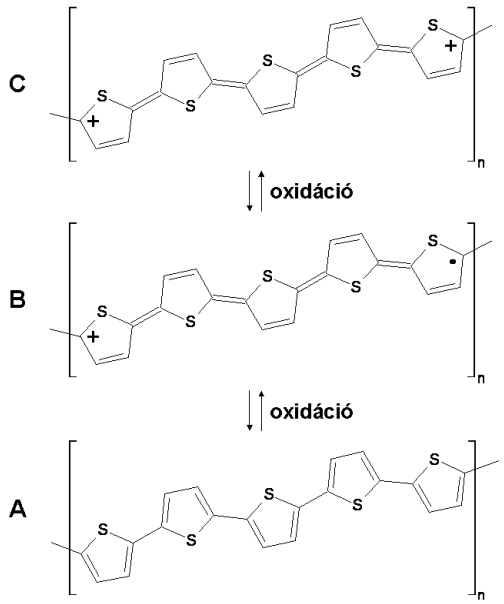
2.2. ábra A vezető fémek, a szigetelő műanyagok és néhány gyakran vizsgált vezető polimer (polianilin, polipirrol, politiofén) fajlagos vezetése.

A műanyagok, a polimerek fajlagos vezetésüket tekintve szigetelő tulajdonságúak, a vezető polimerek fajlagos vezetése megváltoztatható, így ezen

polimereknek létezik a szigetelő és a vezető/félvezető állapota is. A 2.2. ábrán bemutatom a fajlagos vezetés függvényében a vezető, a félvezető és a szigetelő anyagokat, tartományokat.

Az anyagok elektromos vezetését meghatározó fajlagos vezetés tartományai mellett, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a 2.2. ábrán bemutatok néhány jellemzően szigetelő műanyagot, a közismerten félvezető szilíciumot, jól vezető fémeket, és néhány a vezető/félvezető tartományba eső vezető polimert. Ezen polimerek oxidációs állapota egymásba átalakítható, egyszerű redoxi reakció során, a fajlagos vezetés így nagyságrendekkel változtatható [8, 9].

A 2.3. ábrán látható a politiofén példáján bemutatva ezen anyagok oxidált állapotai, melyekben vezető tulajdonságúak, illetve a redukált vagy semleges állapot (A), melyben szigetelők. Az oxidált állapotban kialakult töltéshordozók egyszeresen pozitív (monokationok/polaronok) (B), illetve kétszeresen pozitív töltésűek (dikationok/bipolaronok) (C) lehetnek [10].



2.3. ábra A politiofén öt monomer egységből álló szegmensei, redukált/semleges (A), illetve oxidált állapotban (B, C). Az oxidált állapotban megkülönböztetjük az egyszeresen pozitív töltésű monokationt/polaront (B) és a kétszeresen pozitív töltésű dikationt/bipolaront (C).

Az ábrán látható, hogy a töltéshordozóknál fellépő pozitív töltések miatt megbomlik a π elektron rendszer és az aromás szerkezet (2.3. ábra A) kinoidálissá rendeződik (2.3. ábra B, C) a konjugált láncban, ezért két lánc közötti „elektron ugrással” halad tovább a töltésáramlás [2b]. Az aromás és a kinoidális állapot energetikailag nem azonos. Azt a láncrészletet, pontosabban monomeregységek átlagos

számát, amin az elektron „ugrás” nélkül, szabadon elmozdulva haladhat tovább, nevezzük effektív lánchossznak [11, 12], ez általában négy és hat között van (a 2.3. ábrán öt monomer egységből álló láncrészletet mutatok be). Ezek a láncrészletek, ahol az elektron szabadon elmozdulhat, mezomer határszerkezetek, bárhol előfordulhatnak a lánc mentén. Amennyiben a lánc végtelen hosszan tartana, akkor a vezető polimer szupravezetőként viselkedne, de mivel ezen láncok véges hosszúságúak, ezért az egyes láncok között „elektron ugrással” haladhatnak tovább az elektronok, így már mérhetően nagyobb lesz a polimer ellenállása.

A vezetés szempontjából fontos tulajdonság a polimer szerkezete, mivel az „elektronugrás” akkor tud nagy valószínűséggel megvalósulni, ha a láncok egymáshoz közel vannak, ha a szerkezet lazább, a láncok messzebb találhatók egymástól, az ugrás kevésbé valósul meg. Természetesen a monokation/polaron, illetve dikation/bipolaron kérdéssel a szakirodalomban számos ponton foglalkoztak. Kezdetben elméleti síkon állítottak modelleket [13, 14], majd 1977 után kezdtek el foglalkozni a gyakorlati úton történő bizonyítással is, a töltéshordozók mibenlétének igazolásával [15].

2.1.1. Előállítási lehetőségek

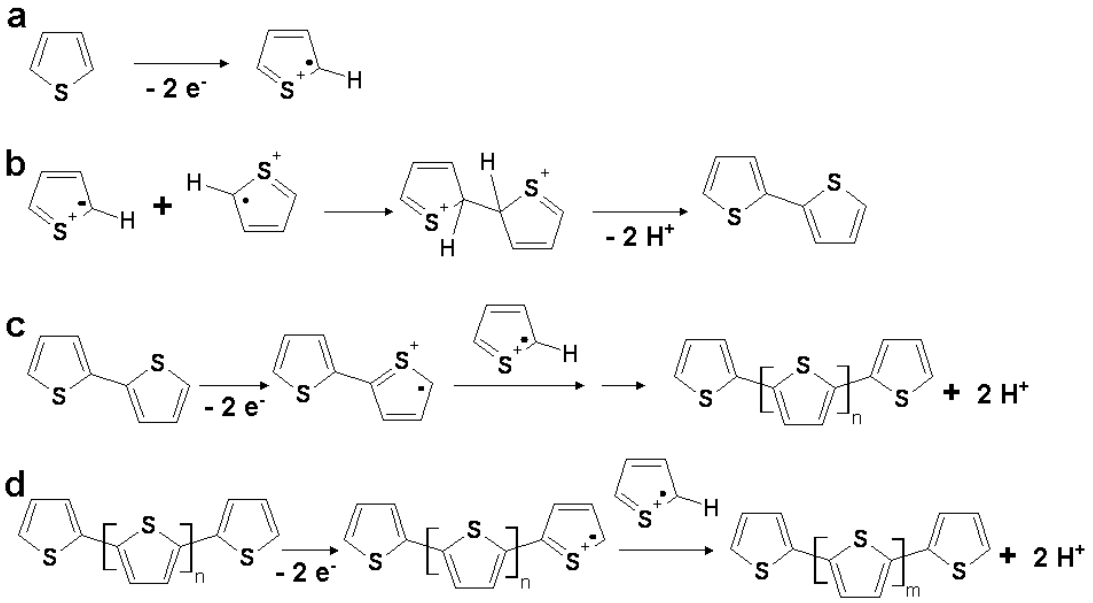
A vezető polimereket kémiai és elektrokémia módszerekkel is elő lehet állítani. Az előállítási eljárás megválasztásánál azt kell elsődlegesen figyelembe venni, hogy milyen felhasználáshoz van szükségünk a vezető polimerre.

A kémiai előállításnál valamilyen oxidálószert ($FeCl_3$, $K_2S_2O_8$, $KMnO_4$) alkalmaznak, és az oxidálószer által iniciált láncpolimerizáció során kezdeti lépésben kialakul a gyökkation, majd további monomer egységek kapcsolódnak hozzá [16], ilyen módszerrel általában nagyobb tömegű polimert szoktak előállítani. (A polimerek előállítására javasolt mechanizmus nagyban függ a monomertől és a polimerizációs módszertől, de a közös jellemző, hogy gyökkationon keresztül játszódik le a folyamat.)

Kémiai úton elő lehet állítani szabályosabb szerkezetű polimereket is, ezeket klasszikus szerves kémiai kapcsolásokkal (katalizátorok: Ni, Pd, Grignard-reagens) készítik [17], így nagy regioszelektivitású (fej-láb-fej-láb kapcsolódás) termékeket is kaphatunk [18]. Például az 1970-es években Shirakawa és munkatársai a poliacetilén filmek előállítására Ziegler-Natta féle polimerizációt használtak [19].

Az elektrokémiai eljárásokkal a polimer rétegeket közvetlenül az elektródok felszínén választjuk le, így módosított elektródokat alakítunk ki. Az elektrokémiai előállítási módszereknél megkülönböztethetünk dinamikus [20] és sztatikus

(potenciosztatikus, galvanosztatikus) módszereket [21]. A dinamikus módszereknél a monomer diffúziójának a sebessége nem limitálja a polimerizációt, miközben az elektród felületén, porózusabb szerkezetű polimerek képződnek. A sztatikus módszerek viszont jobban ellenőrizhetők, elkerülhető a túlzott oxidáció (overoxidation). Ami túlságosan pozitív potenciálon a vezető polimerek redoxi aktivitását csökkenti, ez visszafordíthatatlan, irreverzibilis folyamat, az oxidációs-redukciós töltésarány változik. A vezető polimerek reverzibilis redoxi átalakításokkor a töltésarány egy, a túloxidáció esetén ez az érték egynél kisebb lesz. A 2.4. ábrán bemutatom a politiofén képződésének példáján keresztül a polimerizáció lépéseit [11].



2.4. ábra A tiofén elektropolimerizációjának lépései: a) a monomer oxidációja, b) dimerizáció, c) oligomer képződés és deprotonálódás, d) a polimer leválása.

Első lépésben a monomer oxidációja történik gyökkationná (a), két gyökkation összekapcsolódásával létre jön egy kétszeresen pozitív töltésű dimer, amely két proton leadásával kerül semleges állapotba (b). A dimer oxidálásával dimer gyökkation keletkezik, mely egy gyökkationnal kapcsolódva trimer dikationt eredményez, amely további deprotonálódással válik semlegessé, ezek a lépések ismétlődései oligomereket eredményeznek (c). Az oligomerek oxidációja és kapcsolódása további gyökationnal, illetve a deprotonálódásuk jelentik a láncnövekedés lépéseit (d), de emellett az oligomerek is kapcsolódhatnak egymáshoz. A folyamat során a protonleadás az oldat pH-jának csökkenését eredményezi. Az elektródok felületére a vezető polimer vékony réteg formájában válik le, ezeket a későbbiekben polimer filmekként említem.

A polimerizáció során fontos az oldószer kiválasztása is, mivel a polimerizáció gyökkationon keresztül játszódik le, mely reagálhat az olyan nukleofil tulajdonságú anyagokkal, mint például a vízmolekula. Vizes közegben is lehet jó szerkezeti tulajdonságú, nagy fajlagos vezetésű vezető polimert előállítani, ilyen esetekben felületaktív anyagokat alkalmazunk [22-24]. A felületaktív anyagok (tenzidek) a jellemzően apoláris tulajdonságú monomer vízoldhatóságát elősegítik, illetve az anionos tenzidek esetében a nagyobb méretű anionok beépülhetnek a polimer mátrixba, annak stabilitását növelve. A 2.4. ábrán látható, hogy a polimerizáció során a polimer szerkezetében pozitív töltések keletkeznek, melyet az elektroneutralitás értelmében az oldatban lévő negatív anionok beépüléssel kompenzálnak. Az oldószer megválasztása mellett a vezetősó megválasztása is fontos, mivel a mozgékonyabb, kis méretű anionok (Cl^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, PF_6^-) a szakirodalom szerint a film redukciója során képesek távozni a filmből, így a polimer anioncserélőként [25-28] viselkedik. A felületaktív anyagok használatánál említett esetben a nagyobb anionok (dodecil-szulfát, dodecil-benzol-szulfonát) beépülnek a polimer mátrixba, javítva a polimer szerkezeti stabilitását, így redukció alatt a polimer alapvetően kationcserélővé [29-33] válhat. Speciális esetekben az ionmozgás vegyes is lehet, melyet a beépült nagyobb anion, és kisebb anionok együttes jelenléte is okozhat, illetve amikor a kation és anion is kisebbek, és egyaránt képesek ionmozgásra [34-38].

A monomert tartalmazó oldatok stabilitását illetően ezek az oldatok a – monomer fajtájától függően – néhány hét alatt képesek saját magukban polimerizálódni (auto polimerizáció), az oldat sötétebb lesz, oldatfázisban történik az oligomerizáció/polimerizáció [39]. De ezen polimerek szerkezetében a lánc mentén nem alakulnak ki töltések, a polimer nem lesz vezető.

2.1.2. Felhasználási területek

A vezető polimerek számos területen felhasználható anyagok. Gyakorlati jelentőségük legtöbb esetben azon alapul, hogy elektrokémiai vagy kémiai módszerekkel változtatható az oxidációs állapotuk. Az oxidációs állapotváltozás ezen anyagok esetében szerkezeti változással is jár, ami számos tulajdonság (optikai,- vezetési,- viselkedés és a térfogat) megváltozását okozza.

Az oxidációs állapot változásával a vezető és szigetelő állapotot változtatjuk, ezek bizonyos anyagokkal való kölcsönhatások során is változhatnak. Ezen változásokat

érzékelők kifejlesztésére használják. Az érzékelők közül fontos megemlíteni a vezetésváltozáson alapuló gázérzékelőket [40, 41].

A redoxi reakciót kísérő gyors színváltozás (kb. 10-100 ms alatt játszódik le) elektrooptikai kijelzők, sötétítő rétegek készítését teszi lehetővé [42, 43]. A polimerfilmek redoxi átalakulásait kísérő vezetési és spektrális tulajdonságok pontos ismerete a gyakorlati felhasználások szempontjából is igen fontos. Speciális alkalmazási területként említhetjük a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (pEDOT) és a polisztirol-szulfonát oldatok használatát, mint festékek, elektrooptikai egységek nyomtatására [44].

A redukált, illetve az oxidált állapotban a felületre leválasztott rétegek vezetési és optikai tulajdonságaik mellett a térfogatukban is eltérőek. Ezt a tulajdonságukat „mesterséges izmok" készítésére használják [45].

A redoxi állapotuk reverzibilis megváltoztathatóságával kapcsolatos töltéstároló képesség lehetővé teszi továbbá akkumulátorok és szuperkapacitások kialakítását [46, 47].

A vezető polimerek könnyen leválaszthatók résekben, üregekben, különböző mikrostruktúrák alakíthatók ki. A belőlük kialakított ionszelektív vagy molekulaspecifikus membránokat elektrolitoldatban lévő anyagok kimutatására és mennyiségi meghatározására alkalmazzák [48, 49].

Klasszikus alkalmazásuk lehet különféle rétegek kialakítása bevonatokként, ilyenek lehetnek vezető bevonatok [50], illetve szigetelő bevonatokat alkalmaznak korrózió védelemre [51, 52].

Számos biológiailag, élettanilag fontos molekula (glükóz, hemoglobin) mennyiségi meghatározását oldották meg vezető polimer, illetve vezető polimer/enzim rendszeren alapuló szenzor segítségével [53]. A vezető polimer membránok áteresztőképessége is szelektív és változtatható, így ionok esetében pl. méret szerint elválasztásra is alkalmazhatók [54], de ezen membránok mikro méretű pumpa alkotórészeként is használhatók [55].

2.2. Vizsgálati módszerek, technikák

A vezető polimerek vizsgálata során a molekulaszerkezeti tulajdonságokat spektroszkópiai módszerekkel, ultraibolya-látható (UV-Vis), Raman, FT-IR) határozhatjuk meg [56-59]. Ezen anyagok névadó tulajdonságuk vizsgálatára ac impedancia spektroszkópiai méréseket (EIS) [60, 61] és egyidejű (*in situ*) vagy *ex situ* vezetésmérési vizsgálatokat [62, 63] alkalmaznak. A polimerfilm tömegének

változására kvarckristály mikromérleget (QCM) [64], a filmvastagság meghatározására ellipszometriás módszereket [65, 66] használhatunk. A minták szerkezetére utaló morfológiáról különféle mikroszkópiai módszerekkel (atomerő (AFM),- pásztázó elektron (SEM),- pásztázó alagút (STM),- transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)) szerezhetünk információt [67-70]. Az elemi összetételt különféle módszerekkel gerjesztett, illetve kristályos szerkezetet mutató mintából a kilépő karakterisztikus röntgensugárzás (röntgendiffrakciós vizsgálat (XRD), energiadiszperzív röntgen spektroszkópia (EDX), röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)) segítségével állapíthatjuk meg [71-73]. A redoxi átalakítás során monokation/polaron képződik, ami paramágneses tulajdonságú, ezért elektron spin rezonancia (ESR) spektroszkópiával nyomon követhető [74, 56]. Az elektron spin rezonancia spektroszkópia rövidítése az angol „Electron Spin Resonance Spectroscopy" vagy „Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy"-ból ered, amit ESR, vagy EPR rövidítéssel szoktak jelölni. A továbbiakban az ESR rövidítést használom.

Mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiával legfőképp poliacetilének vizsgálatánál [75], illetve regioszelektív fej-láb-fej-láb kapcsolódású 3-szubsztituált politiofének karakterizálásakor találkozhatunk az irodalomban [76].

A fent említett technikák segítségével az elektrokémiától független információk nyerhetők a vizsgált rendszerről. Ezeket alkalmazva egyidejűleg, egyazon mintán valamilyen elektrokémia módszerrel kombinálva kapjuk az *in situ* elektrokémiai technikákat. Újabban arra is egyre több példa található az irodalomban, hogy két *in situ* technikát egyidejűleg alkalmaznak a polimerizációk közben, illetve a vizsgálatok alatt.

2.2.1. *In situ* technikák

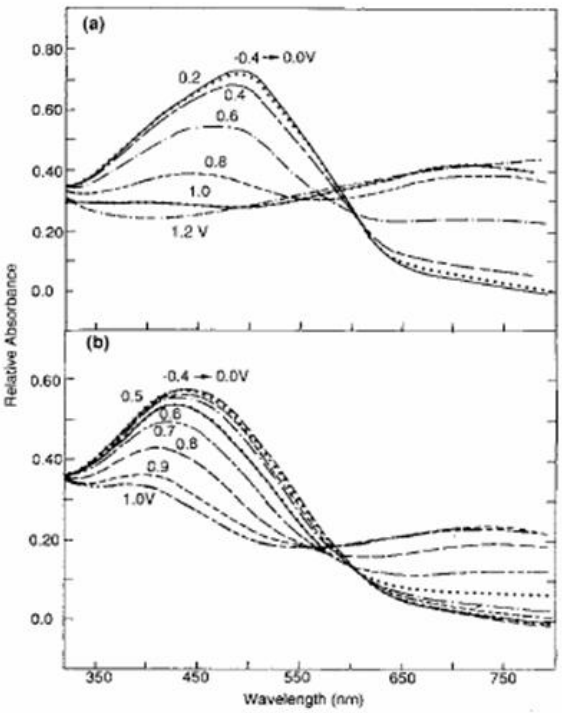
A munkám során *in situ* spektroelektrokémiai, *in situ* váltóáramú vezetés változási, illetve *in situ* EQCM méréseket végeztem. Ezért az irodalmi áttekintésben bemutatom egy-egy az általam hivatkozott szakirodalomban található publikációból vett ábra alapján (2.5-2.10. ábra) az adott méréstechnika elektromosan vezető polimerek vizsgálata során való alkalmazhatóságát. A kísérleti körülmények bemutatásakor (4.2. fejezet) majd részletesen ki fogok térni a technikák leírására, illetve az általunk alkalmazott feltételekre. Egy-egy ábrán bemutatok ciklikus voltammetriával kapott eredményeket, de a vizsgálati módszer leírását is később teszem meg.

***in situ* UV-Vis-NIR:**

Az *in situ* UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai méréstechnika az anyag UV, látható és közeli infravörös tartományban gerjeszthető elektronátmeneteinek vizsgálatára alkalmas módszer. A vezető polimerek spektroelektrokémiai vizsgálata speciális fém,- fém-oxid bevonatú, transzparens üveg elektródok segítségével lehetséges. Ilyen fém-oxid bevonat például ón-oxid, illetve az indium-ón-oxid (ITO) lehet.

A vezető polimerek szerkezetében a π-konjugáció meghatározó a láncok mentén, amely a semleges/redukált és az oxidált állapotokban is kimutatható. A spektrumban a nagy intenzitású sáv (2.5. ábra: 440-450 nm) a semleges polimer konjugált elektronjainak az alap (π) és a gerjesztett (π*) állapota, a π-π* közti átmenetét jelenti. A konjugáció mértéke, az effektív lánchossz [12] megbecsülhető a π-π* átmenet helyéből. Minél kisebb energiájú a π-π* átmenet (nagyobb hullámhossznál található a sáv), annál nagyobb a lánchossz.

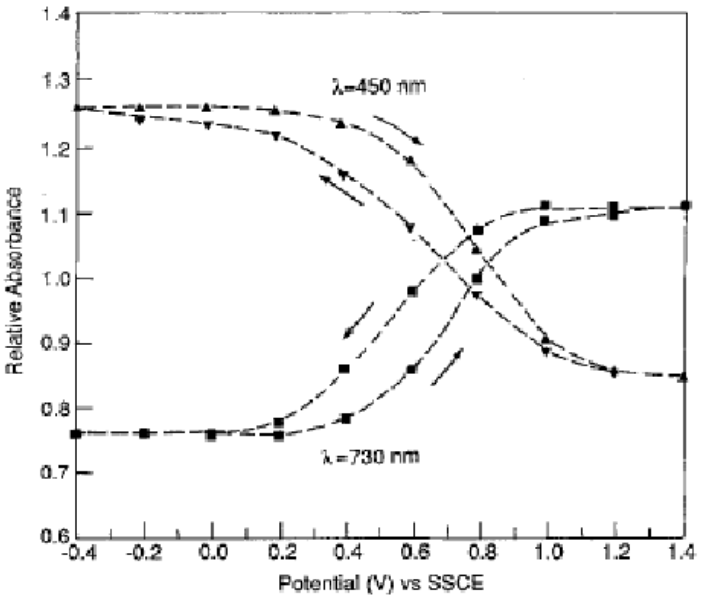
A 2.5. ábrán bemutatom a poli(3-metil-tiofén) (pMT) vezető polimer film redoxi átalakítása alatti spektrális változásokat, melyet F. J. Pern és A. J. Frank [77] vizsgáltak 1990-ben.



2.5. ábra A [77] hivatkozásban említett spektrumok a pMT film redoxi átalakítása alatt. (a): Et_4NBF_4 acetonitrilben, (b): $NaBF_4$ vízben.

A polimer filmet kétféle vezetősót tartalmazó oldatban vizsgálták, a 2.5. (a) ábrán tetraetil-ammónium-tetrafluoroborát (Et_4NBF_4) acetonitrilben, míg a 2.5. (b) ábrán nátrium-tetrafluoroborát ($NaBF_4$) vezetősót alkalmaztak vizes oldatban a ciklikus voltammetriával vizsgált redoxi átalakítás alatt. A spektrumban látható anyagfajták elkülöníthetők egymástól, az úgynevezett izoszbesztikus pont által (2.5. ábra: ~580 nm), ahol két kémiailag elkülöníthető anyagfajta moláris abszorbanciája egyenlő [78], vagyis az a pont a spektrumban, ami jelzi a két anyagfajta egymásba alakulásának helyét. Így az egyes hullámhossz tartományok, illetve ezek maximumai a polimer egy-egy fajta szegmensét jelentik a redoxi átalakítás során [79-82].

Az oxidációs/redukciós átalakítás következtében a polimer szerkezetében az egyes hullámhosszakhoz tartozó anyagfajtákat, szegmenseket alakítunk ki, illetve ezek átalakulnak egymásba (2.3. ábra). Megfigyelhető a 2.5. ábrán a redukált/semleges forma elnyelésének maximuma 440-450 nm hullámhossz tartományban, illetve a monokation/polaron töltéshordozó elnyelése látható 600 nm és 800 nm hullámhossz között. Látható, hogy -0,4 V és 0,0 V közti potenciálon nincs változás a spektrumban, a redukált/semleges forma elnyelése maximum értéket vesz fel, míg a töltéshordozó minimumot. Amikor a munkaelektród polarizációja során elérjük a +0,2 V potenciál értéket, a redukált/semleges anyagfajta abszorbanciája csökken, átalakul az egyszeresen pozitív töltéshordozóvá, melynek így növekszik az elnyelése.



2.6. ábra Az abszorbancia változás a potenciál függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. A [77] hivatkozásban bemutatott pMT film redoxi átalakítása közben Et_4NBF_4 vezetősót tartalmazó acetonitriles oldatban, a ciklizálási sebesség 50 mV/s.

Az elektródpotenciál függvényében ábrázolva a két anyagfajta abszorbancia maximumának változását (2.6. ábra), láthatjuk, ahogy az oxidáció során a 450 nm hullámhosszon maximális elnyelést mutató redukált/semleges forma abszorbanciája csökken, míg a monokation/polaron töltéshordozó (730 nm) abszorbanciája nő. A redukció alatt pedig ezen átalakulások fordítottja látható.

Így az *in situ* UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai technika alkalmas a vezető polimerekben a redoxi átalakítás alatt végbemenő szerkezeti átalakulások által kialakuló anyagfajták változásainak nyomon követésére.

***in situ* FT-IR és *in situ* Raman spektroszkópia:**

Az *in situ* FT-IR,- és *in situ* Raman spektroszkópiai vizsgálatokból a vezető polimerek IR- és Raman aktív rezgési-forgási átmenetei vizsgálhatók. Így a vibrációs spektroelektrokémiai módszerekkel a szerkezeti változások nyomon követhetők, mivel a redoxi átalakítással töltéshordózókat alakítunk ki, melyek hatással vannak a polimerlánc molekuláris szerkezetére [83-85]. A vékony rétegek és filmszerű bevonatok vizsgálatához az FT-IR spektrofotométerek bővíthetők gyengített totál reflexiós mérési elrendezéssel (ATR), így a mintát előkészítés nélkül vizsgálhatjuk, közvetlen a polimerizáció után [86].

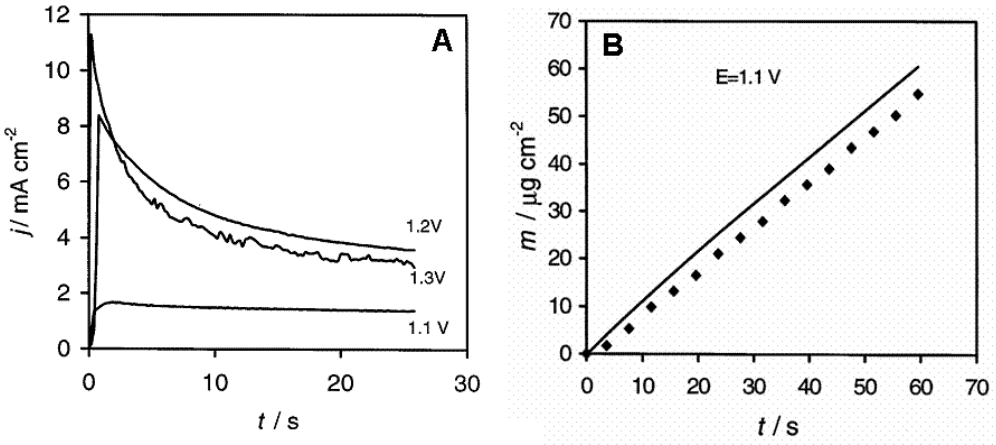
***in situ* ESR:**

A redoxi átalakítások során képződő paramágneses tulajdonságú monokation/polaron mennyisége nyomon követhető *in situ* ESR spektroelektrokémiával [87, 88]. Ezen méréstechnikát számos alkalommal használta R. Compton a különféle vezető polimer rendszerekben a monokation/polaron, dikation/bipolaron töltéshordozók kialakulásának vizsgálatára [89, 90]. Más *in situ* technikákkal is kombinálta az ESR spektroelektrokémiát, melyekre a későbbiekben részleteiben is kitérek (2.2.2. fejezet).

***in situ* EQCM:**

A kvarckristály mikromérleg elektrokémiai (EQCM) használata önmagában is *in situ*, mivel a tényleges munkaelektród egy piezoelektromos kvarckristályon található fém bevonat. A technikát a polimerizáció közben is alkalmazhatjuk, így a monomer koncentrációjának,- a különböző méretű aniont tartalmazó vezetősók,- illetve az oldószer molekulák szolvatációjának hatását vizsgálhatjuk [91].

A potenciosztatikus polimerizáció közben vizsgálták a kvarckristály elektródon leváló pEDOT film tömegének változását 2001-ben I. Efimov és társai [92]. A 2.7. ábrán bemutatom a polimerizáció alatti áramsűrűség változását az idő függvényében (2.7. ábra A), három különböző potenciálon (+1,1 V, +1,2 V, +1,3 V). Az ábra B részén láthatjuk a +1,1 V potenciálon történő leválasztással egyidejűleg rögzített felületegységre vonatkozó tömegváltozást, az adatokat/görbéket kétféle módszerrel illesztették. A görbék tendenciájának megfelelő növekedés a kvarckristály elektródon formálódó polimer filmet jelenti. A méréstechnika alkalmazása során, a kvarckristály elektródra választjuk le a polimer filmet, majd az így előállított réteget vizsgáljuk. A mért jel a kvarckristály rezgési frekvenciája, melyet a Sauerbrey-egyenlet [93] felhasználásával tudunk tömegre átszámolni. Az előállítás során a viszkoelasztikus hatások kiküszöbölésére azt találták, hogy a filmeket 60 mC/cm^2 töltéssűrűségig szabad leválasztani [94], így a film merevnek tekinthető, együtt mozog a kvarckristállyal. Ezek részletes alkalmazását az „5. Eredmények” című fejezetben fogom bemutatni.

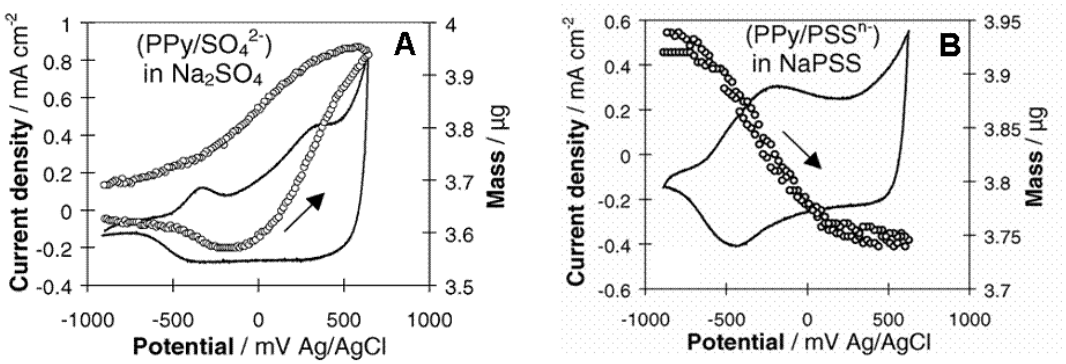


2.7. ábra A [92] hivatkozásban említett ábrák. A: Az áramsűrűség változása az idő függvényében, három potenciálon kondicionálva (+1,1 V, +1,2 V, +1,3 V). B: Az idő függvényében a felületegységre vonatkoztatott tömeg változása. 0,5 M $LiClO_4$, 30 mM poli(oxi-etilén-10-lauril-éter), 50 mM 3,4-etilén-dioxi-tiofén.

A leválasztás után a kvarckristály elektródon lévő polimer vékony réteg tömegváltozását is nyomon követhetjük a redoxi átalakítás alatt [95-97]. Az előállítási módszerek bemutatásakor (2.1.1. fejezet) már említettem, hogy fontos az oldószer, illetve az ebben oldott vezetősó megválasztása, mely oldódásakor anionok és kationok lesznek az oldatban. A nagyobb méretű anionok beépülhetnek a filmbe, immobillá válhatnak, így a kisebb méretű kationok szabadon mozoghatnak, a filmből ki- és beáramolhatnak. A film ebben az esetben úgynevezett kationcserélő [29-33]

tulajdonságú lesz. A nagyméretű kationokat és kisebb méretű anionokat tartalmazó vezetősó alkalmazásakor az oxidáció során kialakult pozitív töltéstöbbletet a kisebb méretű anionok kompenzálják a rétegbe áramlással, melyek a redukció során elhagyják a filmet, így úgymond anioncserélő [25-28] polimer filmet kapunk.

A vezető polimer filmek ioncserélő tulajdonságait C. Weidlich [98] és társai 2005-ben polipirrol vékony rétegeken vizsgálták az oxidációs/redukciós folyamatok során. A ciklikus voltammetriás vizsgálat során mért áramsűrűség- (vonallal jelölve) és a tömegváltozást (kis körökkel jelölve) a potenciál függvényében ábrázolva a 2.8. ábrán mutatom be. Az ábrákon jelzett polipirrol filmeket az adott vezetősó jelenléte mellett polimerizálták, illetve ugyanazt a vezetősót alkalmazva karakterizálták a filmeket a monomermentes oldatokban. A 2.8. ábra A részén a polipirrol film Na_2SO_4, jelenléte mellett mérték az anioncserélő film tömegváltozását, ahol az oxidáció során a tömeg növekedése tapasztalható a SO_4^{2-} ionok beáramlása következtében. Az ábra B részén a polipirrol réteget nátrium-polisztirrol-szulfát (NaPSS) vezetősót alkalmazva vizsgálták. A kationcserélő tulajdonságú rétegből a kationok (Na^+) kiáramlásakor a tömeg csökkenése látható az oxidáció alatt.



2.8. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram (az áramsűrűség változásával) és a tömegváltozás a potenciál függvényében, a [98] hivatkozás alapján. A: Anioncserélő, B: kationcserélő tulajdonságú polipirrol film vizes oldatokban, a ciklizálási sebesség 100 mV/s.

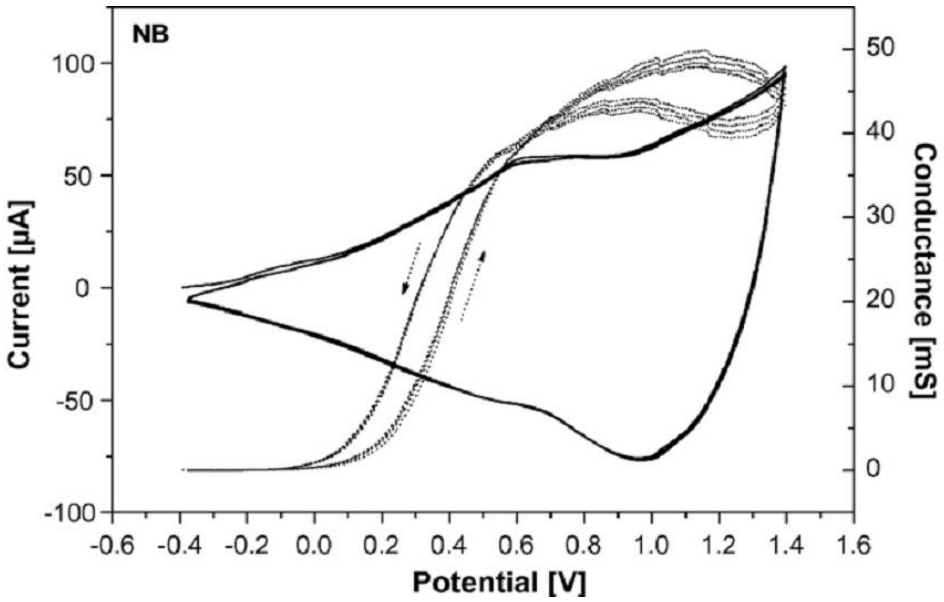
***in situ* EIS:**

Az *in situ* EIS spektroszkópiai mérésekkor a rendszer ac impedanciáját vizsgáljuk a frekvencia függvényében, a kapott függvényt elektrokémiai impedancia spektrumnak hívjuk. Ezen spektrum alapján a vizsgált rendszert jellemző kinetikai paramétereket határozhatunk meg: úgymint a vezető polimer ellenállását és kapacitását, illetve a kettősréteg kapacitását, a töltésátlépési ellenállást [2c, 99, 100].

***in situ* vezetésváltozási vizsgálat:**

Az EIS mérésektől különböző [2c] vizsgálati mérés során a váltóáramú ellenállás változását követjük adott frekvenciájú színusz függvény szerint változó potenciálnak az elektródpotenciálra történő szuperponálásával speciális, két részből álló, egymástól néhány mikrométer távolságban lévő elektródokon, így úgynevezett *in situ* váltóáramú vezetést kapunk [62, 96, 101, 102].

Ilyen típusú vezetés változási vizsgálatokat végeztek 2008-ban B. Meana-Esteban és társai [103] poli(2-metoxi-naftalin) filmeken szerves oldószeres oldatokban. A 2.9. ábrán bemutatom a redoxi átalakítás alatt mért áram- (vonallal jelölve) és az egyidejű vezetésváltozási görbéket (szaggatott vonallal jelölve). Az oxidáció során a vezetés megindulása a pozitív áram növekedésével egy időben +0,1 V potenciál értéknél látható. Így ezzel a méréstechnikával nyomon követhető, hogy a vezető polimerek névadó tulajdonsága, a vezetés hogyan alakul a redoxi átalakítás közben.



2.9. ábra A [103] hivatkozásból vett egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a vezetés változása a potenciál függvényében, a poli(2-metoxi-naftalin) film redoxi átalakítása alatt, három ciklust bemutatva. A ciklizálási sebesség 10 mV/s. 0,1 M koncentrációjú tetrabutil-ammónium-hexafluorofoszfát (Bu_4NPF_6) vezetősó nitrobenzolban.

2.2.2. Két *in situ* technika egyidejű kombinálása

Egy *in situ* elektrokémiai méréstechnika alkalmazásakor egy különálló technika kombinálásával az elektrokémiától független információt kaphatunk a vizsgált rendszerről. Két *in situ* technika egyidejű kombinálásával egyazon polimer filmet két további szempontból vizsgálhatunk. A két egymástól független méréstechnika által

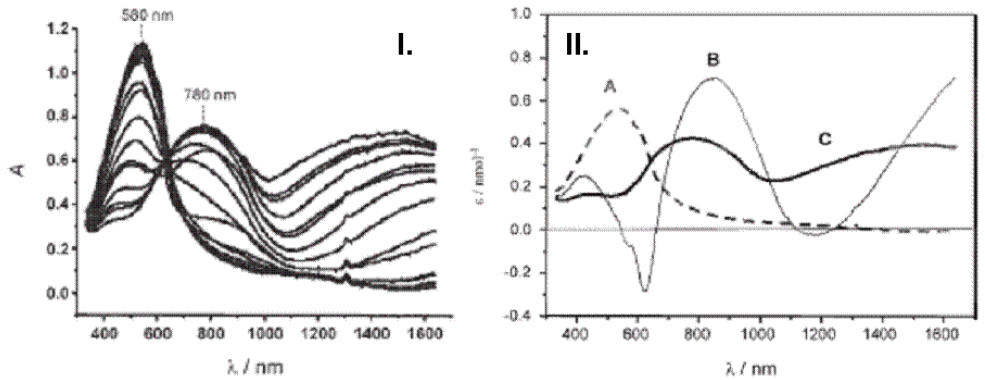
szolgáltatott adatokat a közös elektrokémiai vezérlés következtében korreláltathatjuk egymással. Fontos hangsúlyozni, hogy mivel ugyanazon vezető polimer filmen vizsgáljuk a filmben végbemenő különféle folyamatokat (optikai, vezetési, szolvatációs), sokkal megbízhatóbb következtetéseket tehetünk, mintha külön-külön végeznénk el ezeket a vizsgálatokat.

***in situ* ESR és *in situ* ac impedancia spektroszkópia:**

Az egyidejű *in situ* ESR és impedanciamérések során Richard Compton és társai azt tapasztalták, hogy a polipirrol esetében a dikation/bipolaron felelős a vezetésért. A monokation/polaron forma nem stabil állapot, továbbá a dikation/bipolaron képződéséhez szükséges energia megegyezik két monokation/polaron képződésének energiájával [104]. A szakirodalomban megtalálható a két méréstechnika közötti fizikai értelmű kapcsolat leírása is, mely elméleti- és modellszámításokkal igazolja a technika alkalmazhatóságát az olyan porózus szerkezetű rétegek vizsgálatára, mint a vezető polimer filmek [105].

***in situ* ESR és *in situ* UV-Vis-NIR:**

Az UV-Vis-NIR spektrumban azonosíthatók a töltéshordozók, melyek az *in situ* ESR spektroszkópiával a permanens mágneses momentumuk alapján két csoportba oszthatók és alakulásuk nyomon követhető. A redukált/semleges forma oxidációjával kialakul a monokation/polaron egyszeresen pozitív, ESR aktív töltéshordozó, amit tovább oxidálunk dikationná/bipolaronná, mely kétszeresen pozitív töltésű, így diamágneses [106-109].



2.10. ábra A [108] hivatkozás alapján, I: a pMT/Bu_4NBF_4/AN film redoxi átalakítás alatti abszorbancia változások a spektrumban. II: az átalakítás alatti három anyagfajta moláris mennyisége (ε) a hullámhossz függvényében (λ), melyet az ESR aktivitás alapján kaptak, A: semleges/redukált forma, B: monokation/polaron és C: dikation/bipolaron töltéshordozók.

A 2.10. ábrán bemutatom ezen két *in situ* technika kombinálásával kapott eredményeket [108], melyeket pMT filmeken végzett vizsgálatok alapján 0,1 M koncentrációjú tetrabutil-ammónium-tetrafluoroborát (Bu_4NBF_4) vezetősót felhasználva acetonitriles (AN) oldatban végeztek.

Ezek szerint, az ESR aktivitás követésével csak a megjelenő paramágneses monokation/polaront lehet azonosítani. Az *in situ* UV-Vis-NIR spektroszkópiáról leírtak (2.2.1. fejezet) alapján a redoxi átalakítás alatti UV-Vis-NIR spektrumok önállóan felhasználhatók a töltéshordozók azonosítására.

***in situ* EQCM és *in situ* UV-Vis-NIR:**

További kombinációkkal is találkozhatunk a szakirodalomban. Egy speciális ITO-bevonattal ellátott kvarckristály elektród segítségével egyidejűleg mérhető a tömeg,- és abszorbancia változás a redoxi átalakítás alatt [110]. Az ITO-réteggel bevont elektród felületén leváló vezető polimer oxidációs/redukciós változása során film a tömegének változását is követhetjük, mivel a kvarckristály felületén található az ITO-réteg, amelyen hajtjuk végre a polimerizációt, illetve az elektrokémiai méréseket, így egyidejűleg megfigyelhető a töltés kompenzáció miatt bekövetkező ionmozgás is.

***in situ* technikák alkalmazása érzékelőkként:**

Az *in situ* technikák kombinálásának speciális alkalmazásaként meg kell említenünk néhány esetet, ezek például különféle érzékelők, szenzorok. Az *in situ* váltóáramú impedancia spektroszkópiai vizsgálatokat végezhetjük a polimer film tömegváltozásának követése közben. Ilyen típusú mérésekkel szerves gázokat mutathatunk ki [111]. Az *in situ* piezoelektromos kvarckristály mérlegek rezonancia frekvencia változásának mérésén is alapulnak szenzorok, melyeket gázok és folyadékok érzékelésére egyaránt használhatunk [112].

3. Célkitűzés

A vezető polimerek leválasztásával, elektrokémiai, spektroelektrokémiai vizsgálataival foglalkozó, a Szegedi Tudományegyetemen folytatott kutatásba egy projektmunka keretében kapcsolódtam be 2007-ben. Ezután diplomamunkám során *in situ* spektroelektrokémiai és *in situ* váltóáramú vezetésmérési vizsgálatokat végeztem ezen polimereken. A mérési körülményeket optimalizálva bevezető lépéseket tettünk e két vizsgálati módszer egyidejű, kombinált alkalmazására.

A 2. fejezetben bemutattam az *in situ* technikák alkalmazásának előnyeit, illetve az UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai vizsgálati módszer és a vezetésváltozási vizsgálatok létjogosultságát, különleges „hozadékát" a vezető polimerek tanulmányozására. Ezen két *in situ* technika egyidejű kombinációjára eddig még nem volt példa, nincs említés rá a szakirodalomban. Találhatunk publikációkat, melyekben a két technikát más-más filmen alkalmazzák, az így kapott eredményeket mutatják be [113, 114], de ezeket a méréseket nem ugyanazon a polimer rétegen, nem egyidejűleg végezték, így az összekapcsolásuk, az együttes konklúzió levonása kevésbé megalapozott.

A doktori munka kezdetén azt a célt tűztük ki, hogy a diplomamunkám során összeállított kombinált méréstechnikával megbízható méréseket kapjunk, az elektromosan vezető polimerek szisztematikus, koherens vizsgálatát végezzük el. Az általunk összeállított kombinációval egyazon polimerfilm redoxi átalakítása közben kétféle független információt kapunk a rendszer vezetésének és a spektrális átalakulásának változásáról. Az így kapott önálló információkat a közös elektrokémiai vezérlés miatt korreláltathatjuk egymással.

Munkám közvetlen célja, hogy az egyidejű kombinált méréstechnika segítségével meghatározzuk, hogy a monokation/polaron, vagy a dikation/bipolaron töltéshordozó a felelős a vezetés kifejlődéséért. Ezeken túlmenően a filmekben végbemenő ioncsere folyamatokat *in situ* EQCM mérésekkel követjük. Meg kívánjuk mutatni, van-e összefüggés a vezető polimerekben a töltéshordozók megjelenése és az így kialakult pozitív töltéstöbblet kompenzációjakor fellépő ionmozgás között.

4. Kísérleti háttér

4.1. Felhasznált anyagok

monomerek:

- 3,4-etilén-dioxi-tiofén (EDOT, M_r=142,18), (Bayer AG)
- tiofén-3-butánsav (TBA, M_r=170,23), (Rieke Metals Inc.)
- 3-oktil-tiofén (OT, M_r=196,36), (Sigma-Aldrich)
- 3-hexil-tiofén (HT, M_r=168,29), (Sigma-Aldrich)
- 3-metil-tiofén (MT, M_r=98,17), (Sigma-Aldrich)
- tiofén-3-ecetsav (TAA, M_r=142,18), (Fluka)

vezetősók:

- tetrabutil-ammónium-tetrafluoroborát (Bu_4NBF_4, M_r=329,27), (Sigma-Aldrich)
- tetrabutil-ammónium-klorid (Bu_4NCl, M_r=277,92), (Sigma-Aldrich)
- tetrabutil-ammónium-fluorid (Bu_4NF, M_r=261,47), (Sigma-Aldrich)
- hexadecil-trimetil-ammónium-klorid (cetil-Me_3NCl, M_r=320,00), (Sigma-Aldrich)
- tetraetil-ammónium-hexafluorofoszfát (Et_4NPF_6, M_r=275,21), (Fluka)
- tetrabutil-ammónium-perklorát (Bu_4NClO_4, M_r=341,92), (Fluka)
- nátrium-klorid (NaCl, M_r=53,44), (VWR Int.)

szerves oldószerek:

- acetonitril (AN, M_r=60,10), (Sigma-Aldrich)
- nitrobenzol (NB, M_r=123,11), (Sigma-Aldrich)

felületaktív anyagok:

- nátrium-dodecil-szulfát (SDS, M_r=288,38), (Sigma-Aldrich)
- piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav) ($PIPESH_2$, M_r=302,37), (Fluka)
- piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav) dinátrium só ($PIPESNa_2$, M_r=346,33), (Fluka)

Minden felhasznált vegyszer analitikai tisztaságú volt. A vizes oldatokhoz MilliQ Plus (Millipore-Merck) víztisztító berendezéssel ioncserélt vizet használtam. A nitrobenzol és az acetonitril víztartalmát 3 Å zeolit molekulaszita (Sigma-Aldrich)

segítségével tartottam 30 ppm alatt, amit coulometriás Karl-Fischer titrálással ellenőriztem, egy Metrohm 684 KF Coulometer típusú készülék segítségével. A kombinált mérésekhez felhasználás előtt az ITO-réteggel bevont üvegelektródok (Abtech Inc.) felszínét egy HARRICK/PDC-32G típusú O_2-plazmát generáló készülékkel tisztítottuk. A vizes oldatokból történő leválasztások során az üvegelektródok felületének hidrofób jelleg növelésére 3-(2,3-epoxipropoxi)propil-trimetil-szilán ($C_9H_{20}O_5Si$, Mr=236,34, Sigma-Aldrich) általi előkezelést alkalmaztunk.

4.2. Mérési módszerek

Az általunk alkalmazott vizsgálati módszereket mutatom be. A különböző szintéziseket és kondíciókat az adott fejezetek elején írom le. A vizsgált polimereket vékony rétegek formájában választottam le, ezeket a későbbiekben polimer filmekként említem.

4.2.1. Elektrokémiai vizsgálatok

Az elektrokémia méréseinket minden esetben egy klasszikus három elektródos elektrokémia cellában végeztük egy potenciosztát-galvanosztát (AUTOLAB, PGSTAT 302) által. A referenciaelektród minden esetben egy Ag/AgCl/ 3M NaCl elektród volt, melynek elektródpotenciálja +0,210 V a standard hidrogén elektródhoz (SHE) viszonyítva. A továbbiakban az általam megadott potenciál adatok az Ag/AgCl/ 3M NaCl referencia elektród potenciáljához viszonyított érték. Ellenelektródként mindig a munkaelektródhoz, illetve a vizsgálati módszerhez alkalmasat választottunk. A kombinált mérésekhez egy speciális mintázattal nyomtatott, ITO-réteggel bevont üvegelektródot használtunk, ilyenkor az ellenelektród egy Pt drót volt. Az infravörös spektroszkópiai és az energiadiszperzív spektroszkópia mikroanalitikai mérésekhez a polimer filmeket egy 3*1 cm-es Pt elektródra választottuk le, de csak 2*1 cm^2 felületen. Ebben az esetben az ellenelektród egy 3*1 cm-es Pt lemez volt.

<u>EQCM mérések:</u>

Az elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel történő mérések során a munkaelektród egy kvarc kristályra leválasztott Au (f_0=6 MHz), illetve egy másik kvarckristályon lévő Au (f_0=10 MHz) réteg volt. A mérésekhez kétféle készüléket használtunk, az AUTOLAB saját EQCM-Oszcillátor modulját, illetve egy EQCM 5510 (Institute of Physical Chemistry, Warsaw, Poland) típusú készüléket. Az Autolab

EQCM rendszert ólom leválasztásával kalibráltuk, a kalibrációs állandó értéke -5,04 ng/Hz, melyet integrális érzékenységnek is neveznek (C_f). Az Au réteggel bevont kvarckristály átmérője 1,36 cm, a tényleges Au munka elektród felszíne 0,352 cm^2, ebben az esetben ellenelektródként egy Au drótból hajtogatott spirált alkalmaztunk A másik, Au réteggel bevont kvarckristály átmérője 1,40 cm, a tényleges Au munka elektród felszíne 0,196 cm^2, az ellenelektród egy Pt szál volt. Az EQCM 5510 rendszert ezüst leválasztásával kalibráltuk, a kalibrációs állandó -0,86 ng/Hz.

Az *in situ* váltóáramú vezetésmérési vizsgálatok:

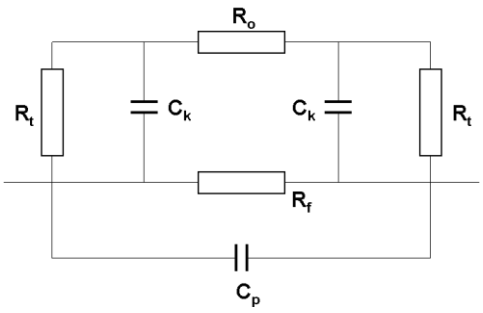
Vizsgálataink során a vezető polimerek névadó tulajdonságát a vezetést, illetve a vezetés változását mértük, ezt egy Stanford SR830 típusú fázisérzékeny erősítő (Lock-in amplifier) készülék, és egy Elektroflex EF497 típusú vezetésmérő egység segítségével végeztük el, melyek az AUTOLAB, PGSTAT 302 típusú potenciosztáttal álltak összeköttetésben. A vizsgálatok során az adatokat is a fázis érzékeny erősítő segítségével gyűjtjük. A vezetésméréshez alkalmazott elrendezésünk megegyezik a Finnországi, Turkui Egyetemen folytatott vezetésmérési vizsgálatoknál használt elrendezéssel, melyet Eeva-Liisa Kupila tudományos dolgozatai alapján alkalmaztunk [101, 115]. Ezek alapján a vezetésmérő egység a mért impedancia valós részének veszi a reciprokát, ami tulajdonképpen a váltóáramú vezetés, az admittancia (Y). A méréseinket 130 Hz frekvenciájú, 10 mV amplitudójú szinuszjelnek az elektródpotenciálra történő szuperponálásával hajtottuk végre.

Elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS):

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiai mérésekor a rendszer ac impedanciáját (ami az egyenáramú áramkörökben mérhető ellenállás mintájára használatos ellenállás, de váltóáramú körben) mérjük a frekvencia függvényében. A gerjesztő jel kis amplitúdójú szinusz forrás, a válasz pedig mind amplitúdójában mind fázisában eltérő áram. Az adatokat az általában Nyquist (az impedancia valós és képzetes részének változása a frekvencia függvényében) és Bode (az impedancia abszolút értéke a frekvencia függvényében) diagramokon ábrázoljuk. A mért rendszer elektromos tulajdonságait helyettesítő elektronikai kapcsolásokkal szokták modellezni, passzív tagokkal, ellenállással, kapacitással. Méréseink során egy Gamry típusú potenciosztátot (Gamry CMS 300 sorozatszámú mérőszoftverrel), illetve egy Stanford SR810 típusú Lock-in amplifer készüléket használtunk a speciális ITO-réteggel bevont

üvegelektród felületén lévő polimer réteg impedanciájának vizsgálatára. A méréseket potenciosztatikus kondicionálás mellett végeztük. A mérésekhez 0,01 M koncentrációjú EDOT monomert oldottunk vízben 0,05 M nátrium-dodecil-szulfát (SDS) felületaktív anyag segítségével. A pEDOT/SDS filmek EIS spektrumait redukált (-0,8 V), illetve oxidált (+0,4 V) állapotban is felvettük, melyek a 4.12. ábrán, illetve a 4.13. ábrán láthatók. A frekvenciát a 10 – 100 kHz közötti tartományban változtattuk, és 10 mV gerjesztő potenciált alkalmaztunk.

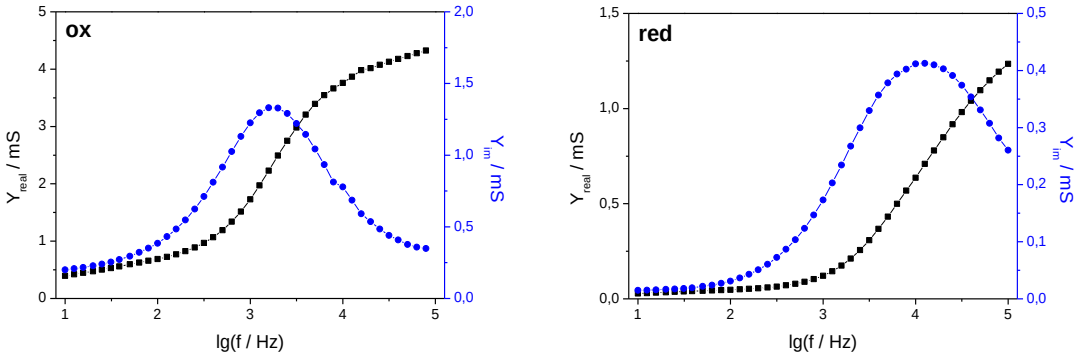
Az EIS mérések során a vizsgált rendszerek elektrokémiai viselkedését passzív elemekkel helyettesítik. Az általunk használt helyettesítő kapcsolást a 4.11. ábrán mutatom be. Ez a helyettesítő áramkör jól modellezi az általunk használt ITO-réteggel bevont speciális mikroelektród-pár felületén lévő pEDOT film elektrokémiai viselkedését. A töltésátviteli ellenállás (R_t) a polimer film és az oldat között léphet fel, esetünkben elhanyagolható, illetve a film ellenállásába (R_f) foglalható. A mikroelektród-pár két része között párhuzamos kapacitás (C_p), illetve a polimer film és az oldat között kettősréteg kapacitás (C_k) található. az oldat ellenállását az R_o elem jelöli. Az R_f, a polimer film tényleges ellenállása, akkor mérhető, ha a vizsgálat során alkalmazott frekvencia elég kicsi, hogy ezáltal az áram a C_p, illetve a két C_k elemek rövidre zárásával csak az R_f irányába folyhat, de nagyon kis frekvenciák (10 mHz-nél kisebb tartományban) esetén technikailag nehézkessé válik a mérés kivitelezése. Ha beállítjuk a megfelelően kis frekvenciát (a mi esetünkben 130 Hz), akkor a rendszerünket helyettesítő kapcsolás leegyszerűsödik a film ellenállásának (R_f) soros kapcsolásával, a párhuzamosan kapcsolt kettősréteg kapacitással (C_k) és az oldat ellenállásával (R_o) megadható mérőkörre.



4.11. ábra A vizsgált rendszer viselkedését modellező kapcsolási rajz. R_f: a film ellenállása, R_t: töltésátviteli ellenállás, a polimer film és az oldat között, R_o: az oldat ellenállása, C_p: a mikroelektród-pár két része között párhuzamos kapacitás, C_k: a polimer film, és az oldat közötti kettősréteg kapacitás.

Mindkét oxidációs állapotban lévő film mérésekor a váltóáramú impedanciát mértük, de mivel az *in situ* vezetés mérésekor ennek az impedanciának a valós értékének a reciprokát, a váltóáramú vezetést, az admittanciát (Y) mértük, ezért a bemutatott ábrákon is az admittancia értékek változását mutatjuk be.

A 4.12. ábrán az oxidált és redukált film admittanciájának valós (Y_{real}) és képzetes (Y_{im}) részének változását láthatjuk a frekvencia tízes alapú logaritmusának függvényében. Az *in situ* vezetésmérési vizsgálatainkat 130 Hz-en végeztük, ami a 4.12. ábrán a frekvencia logaritmusának a ~2,1 értékénél található ponthoz rendelhető. Ebben a tartományban az oxidált és redukált forma admittanciájának valós részénél egy vízszintes plató figyelhető meg (a redukált formánál kifejezettebben), ami azt jelenti, hogy az általunk vizsgált elrendezésből csak a film ellenállását, R_f (ebben az esetben a film vezetését) mérhetjük.

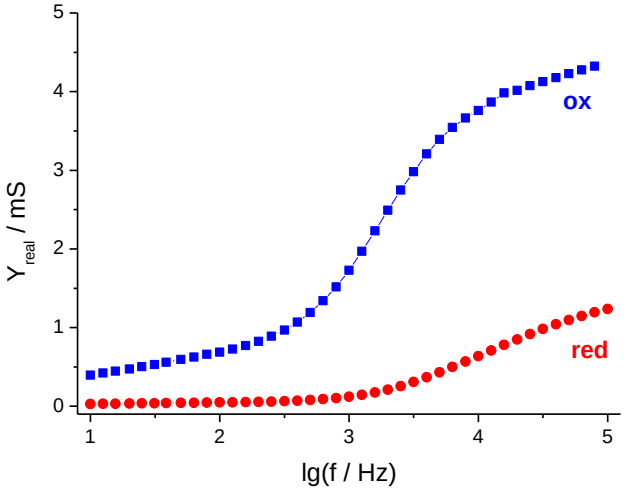


4.12. ábra Az oxidált és redukált forma admittanciájának változásai a frekvencia tízes alapú logaritmusának függvényében. Valós tag (Y_{real}), képzetes rész (Y_{im}).

A 4.13. ábrán csak az admittancia valós értékeit mutatjuk be. Nagyobb frekvencia értékeken (lgf = 5-4) a nagyobb vezetést az oldat vezetése okozza, a kisebb frekvenciák tartományában (lgf = 3-1) csak a film vezetése mérhető. Kifejezőbben látható a lgf = 2,1 érték körüli tartományban a telítési szakasz. Itt látszik a két forma vezetési viselkedésének különbsége, az oxidált alak nagyobb vezetése.

A redukált forma spektrumán egyértelműen észlelhető ez a szakasz, az oxidált alak görbéjének viselkedését tekintve viszont elmondhatjuk, hogy méréseink megbízhatósága leginkább a kvantitatív megfigyelések terén alkalmazható, minden esetre azonban az általunk választott 130 Hz megválasztása kellően indokolt volt a vezetés megjelenésének vizsgálata során. Az méréseink során nem a vezetés abszolút értékének meghatározása volt a célunk, a technikával a vezetés változását igyekeztünk

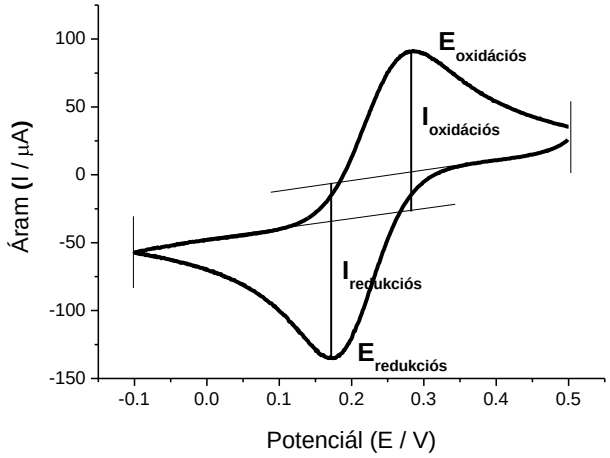
meghatározni, hiszen számunkra ennek kifejlődése volt fontos. A továbbiakban a vezetést, a G-vel rövidítem.



4.13. ábra Az oxidált és redukált forma admittanciájának valós részének (Y_{real}) változásai a frekvencia tízes alapú logaritmusának függvényében.

Elektrokémiai vizsgálati módszerek: ciklikus voltammetria és potenciosztatikus méréstechnika:

A munkaelektródra kapcsolt állandó potenciált alkalmazó vizsgálatokat kronoamperometriás módszereknek nevezzük. Ezen méréstechnikát a polimer filmek leválasztására, illetve a polimer filmek adott oxidációs állapotának beállítására használtuk.



4.14. ábra Egy tipikus ciklikus voltammogram (CV).

A potenciosztatikus leválasztás után a filmeket ciklikus voltammetriával vizsgáltam. A ciklikus voltammetria során a munkaelektród referenciához viszonyított potenciálját változtatjuk két feszültségérték között, állandó sebességgel. A 4.14. ábrán látható egy ciklikus voltammogram (CV), mely az áram változását mutatja be a potenciál függvényében. Az $E_{oxidációs}$, az oxidált állapot csúcspotenciálja, a hozzá tartozó csúcs áram az $I_{oxidációs}$. Az $E_{redukciós}$ jelöli, a redukált állapot csúcspotenciálját, a hozzá tartozó csúcs áram az $I_{redukciós}$. A későbbiekben a ciklikus voltammogramokat rövidítem CV-vel.

4.2.2. Spektroszkópiai technikák

UV-Vis-NIR spektroszkópia:

Az UV-Vis-NIR spektroszkópia az anyag UV, látható és közeli infravörös tartományban gerjeszthető elektronátmeneteinek vizsgálatára alkalmas módszer. A különböző anyagok elektronszerkezete eltérő, ezért elektronátmeneteik más-más energiával gerjeszthetők. Ebből következően a detektált spektrumból hiányzó hullámhosszak alapján a minta szerkezetéről kaphatunk információt. Az adott hullámhosszon a minta fényelnyelése korrelál az ezen hullámhosszon elnyelő részeket tartalmazó anyag koncentrációjával a Lambert-Beer törvény értelmében:

$$\mathbf{A_\lambda = \varepsilon_\lambda * c * l}$$

ahol $\mathbf{A_\lambda}$ az adott hullámhosszra jellemző abszorbancia, $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$ a moláris abszorpciós koefficiens adott hullámhosszon ($dm^3/mol\ cm^{-1}$), **c** az anyag koncentrációja (mol/dm^3), **l** a fény úthossza (cm).

Az ultraibolya-látható és közeli infravörös méréseinket egy UV-Vis-NIR diódasoros spektrofotométerrel (HP 8453A) végeztük. Az elektrokémiai cellát minden esetben egy megfelelően kiegészített 2 cm-es küvetta alkotta, a spektrumokat 350-1100 nm hullámhossz tartományon regisztráltuk.

Infravörös spektroszkópia (FT-IR):

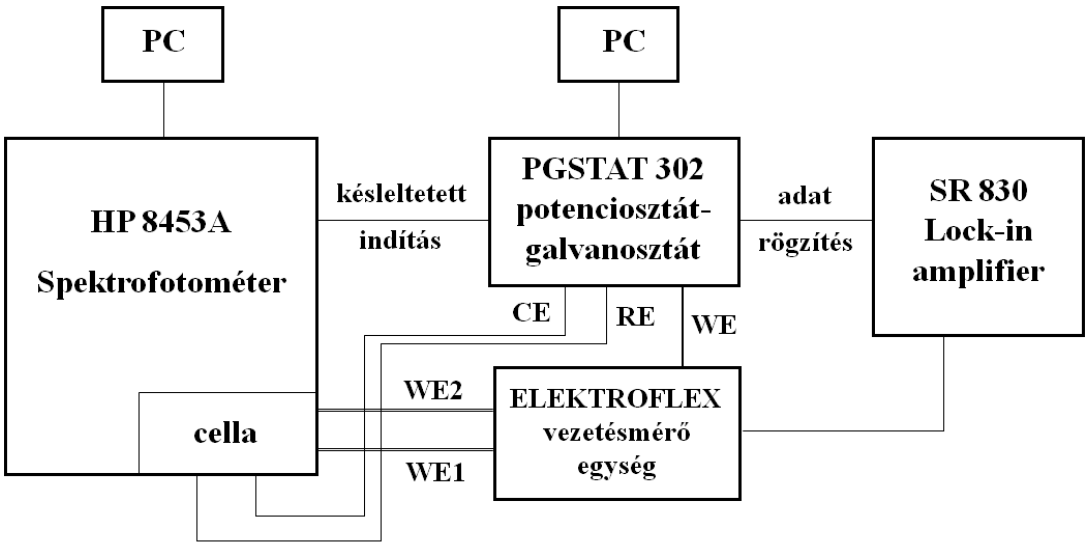
Az infravörös spektroszkópia az anyag dipólus momentummal járó rezgéseinek vizsgálatára szolgáló módszer. A spektrumból azok a hullámhosszak fognak hiányozni, amilyen energiájú infravörös, aktív gerjeszthető rezgési átmenetek vannak a mintában. A nem megbontható vékony rétegek és filmszerű bevonatok vizsgálatához nagyon

hasznos technika a gyengített totál reflexiós módszer (attenuated total reflectance, ATR), mivel nem igényel semmilyen előkészítést, és alkalmas átlátszatlan anyagok és üveghordozóra felvitt minták mérésére. A mintára egy nagy törésmutatójú egykristályt szorítunk, az infravörös fényt ennek túloldalába vezetjük be. Az IR fény a kristály optikai tulajdonságai miatt a mintával érintkező lapon teljes reflexiót szenvedve nem lép ki ugyan a kristályból, de az elektromágneses tere behatol a mintába, ezért a kristályból kilépő fény spektrumából már a mintára jellemző rezgési átmenetek hiányoznak, azaz a tiszta kristály színképével elosztva transzmissziós, illetve abszorpciós színképet nyerünk.

Infravörös spektroszkópiás méréseinket egy Harrick (Median® SplitPea Single Reflection Diamond ATR accessory) ATR feltéttel ellátott Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR spektrométer segítségével végeztük, 4000 és 400 cm^{-1} között 4 cm^{-1} felbontással. A bemutatott spektrumok 256 interferogram átlagolásával készültek.

4.2.3. Az egyidejű spektroelektrokémia és *in situ* vezetésmérési technika

Az általunk kiépített és alkalmazott egyidejű kombinált méréstechnika alapvetően két részből áll, az *in situ* UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai, illetve az *in situ* vezetésmérési vizsgálatokból. A műszerek vázlatos képe a 4.15. ábrán látható.



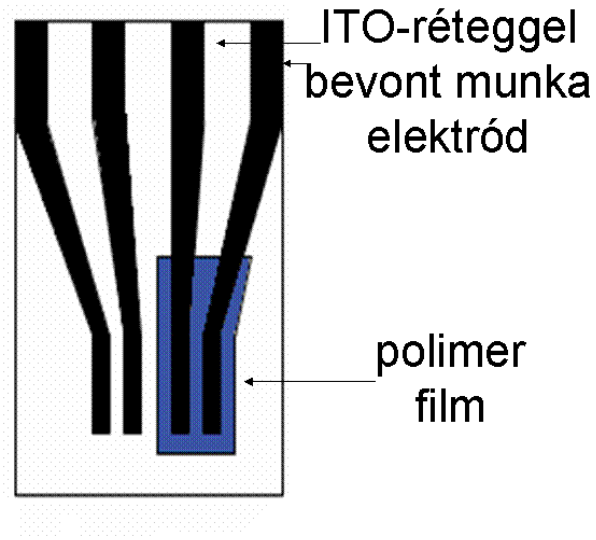
4.15. ábra A kombinált méréstechnika block diagramja.

Az *in situ* váltóáramú vezetést a fázisérzékeny erősítő, Stanford SR830 Lock-in amplifer készülék az Elektroflex típusú vezetésmérő egység segítségével végezte el (mellyel a két sávos mikroelektródok vezetését lehet követni). Ezek az AUTOLAB,

PGSTAT 302 típusú potenciosztáttal vannak összekapcsolva. A háromelektródos elektrokémiai cella a HP 8453A típusú UV-Vis-NIR spektrofotométer mérőegységében található 2 cm-es küvettában helyezkedik el.

A továbbiakban ezen technikát kombinált méréstechnikának nevezem, melynek szinkronizált vezérlését a késleltetett indítással (trigger jellel) összekapcsolt két számítógép végezte.

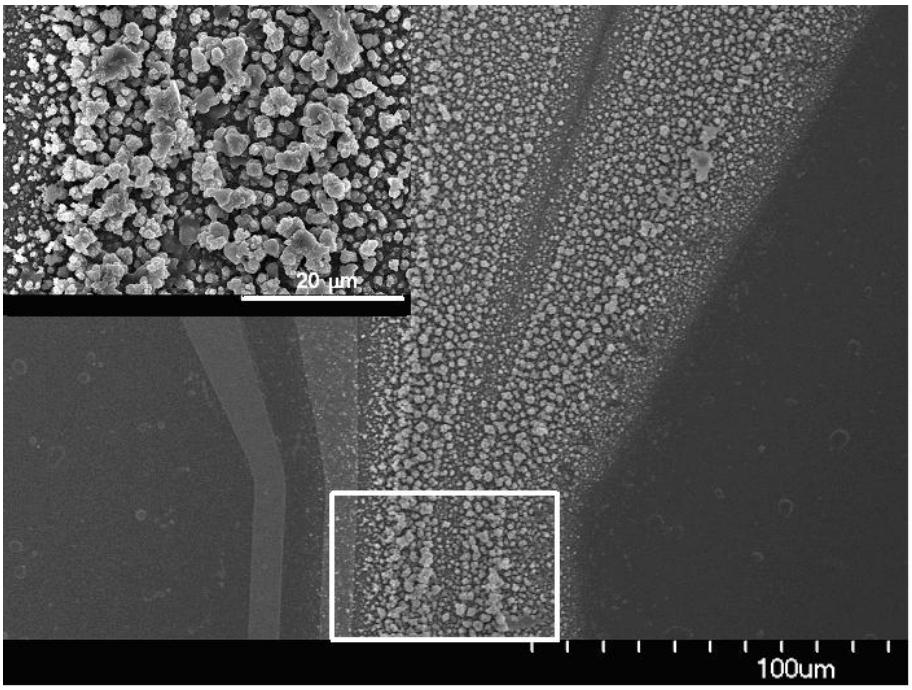
A kombinált méréstechnika „lelke” egy speciális mintázattal nyomtatott, ITO-réteggel bevont üvegelektród (Abtech Inc.) (4.16. ábra). Az ITO elektródrendszer eredetileg elektroanalitikai érzékelő kialakítása céljából készült, de a kombinált mérésekhez minden szempontból illeszkedett, hiszen a polimerizáció során leválasztott vezető polimeren is és utána, a film további elektrokémiai vizsgálata során is tudjuk alkalmazni a két *in situ* vizsgálati módszert.



4.16. ábra A speciális mintázattal nyomtatott, ITO-réteggel bevont üvegelektród.

A 4.16. ábrán látható a speciális mintázat, amely ITO-réteggel van bevonva, így hozva létre a transzparens elektród részeit. Az ábrán bejelölt két „ITO-réteggel bevont munka elektród”-ot használtunk egy méréshez (mérésenként két-két ilyen munka elektródot). Ezen elektród részek között található egy az alkalmazott elektródtól függően 10 vagy15 μm széles rés, melyet a polimer film átnőve biztosítja a két rész közti kontaktust, így mérhetővé válik a vezetés. Az ábrán kék színű téglalappal jelölt „polimer film” válik le az elektrokémiai polimerizáció során, amely a monomeres oldat lecserélése után pl. ciklikus voltammetriával vizsgálható.

A 4.17. ábrán bemutatjuk a speciális ITO elektródról készült pásztázó elektron mikroszkópiai felvételt, ahogy a poli(tiofén-3-ecetsav) (pTAA) polimer benőtte a két munkaelektród részt és a köztük található 10 μm széles rést (méréseink közül ez az egy eset, ahol 10 μm széles a rés). A beillesztett képen a fehér vonalú téglalappal bejelölt terület nagyított felvétele látható, melyen jól megfigyelhető a polimerrel benőtt két elektród rész, illetve az átnőtt rés.



4.17. ábra SEM kép a pTAA vezető polimerrel borított speciális ITO elektródról (10 μm széles a két munka elektród és köztük a rés).

4.2.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia segítségével elektromosan vezető, vagy bevonatképzéssel vezetővé tehető anyagok felületi morfológiáját határozhatjuk meg. A pásztázó elektronmikroszkópokban a kép létrehozásához fókuszált elektronsugarat alkalmaznak. A fókuszált elektronnyaláb és a minta között többféle kölcsönhatás lehetséges – elektron visszaszóródás, kisebb energiájú elektronok (Auger,- illetve másodlagos elektronok) emissziója, amely karakterisztikus röntgensugárzást okoz, fotonemisszió és a minta felmelegedése –, alkalmas detektorral a folyamatok külön-külön értelmezhetők. A SEM képeket egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal vettük fel 3-10 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva. Az energiadiszperzív spektroszkópiai (EDX) vizsgálatokhoz pedig a Hitachi S-4700 típusú

SEM készülékkel összekapcsolt Röntec-EDX detektort használtam, 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

4.2.5. Elméleti kémiai számítások

Az 5.4. fejezetben tárgyalt kísérleti módszerek mellett az eredményeket elméleti számolásokkal is igazoltuk. Ezeket a számításokat a Tartui Egyetem Technológiai Intézetében végezték, Észtországban. Két rendszerrel készítették el a számításokat, PM6 szemi-empirikus kvantumkémiai módszerrel [116], illetve a nagy molekulák számításához az egyik legelterjedtebben használt sűrűségfunkcionál-elméleti (DFT) módszerrel a Becke3-Lee-Yang-Parr funkcionállal (B3LYP) [117]. A számításokhoz Mopac 2009 [118], illetve Gaussian03 [119] programcsomagokat alkalmaztak. Az együttműködés keretében csak az eredményeket használtam fel doktori értekezésemben.

5. Eredmények

A doktori munka során célunk volt több vezető polimer rendszeren vizsgálatokat végezni, ehhez vizes és szerves közegből egyaránt választottunk le polimereket. A kutatócsoportunk nagy tapasztalatokkal rendelkezik vezető polimerek vizes közegű szintézisében [120, 121]. Első lépésben vizes közegben terveztünk méréseket pEDOT vezető polimeren, melyet SDS felületaktív anyag segítségével lehet vízben oldani. A PIPES rendszert (piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav), $PIPESH_2$, és a piperazin-1,4-bis(2-etán-szulfonsav) dinátrium só, $PIPESNa_2$) a kutatócsoportunkban már alkalmazták vezető polimer alapú módosított elektród készítéséhez, mely során biológiailag fontos molekulát, B12 vitamint rögzítettek a filmben [122]. Ezen eredményekből kiderült, hogy a PIPES rendszer hasonlóan az SDS tenzidhez, a filmkészítés során javítja a polimer réteg szerkezeti tulajdonságait.

A további vizsgálatokban nagy szerepet kapott a pEDOT vizsgálata különféle vezetősóval vizes és szerves oldatokban egyaránt, mivel az utóbbi évtizedekben folyó kutatások középpontjában áll, a kiemelkedő stabilitása és a vezető állapotában mutatott nagy fajlagos vezetési értéke miatt [44, 123]. A vizsgálatok kiterjesztésére további vezető polimereken végzett méréseket terveztünk, így a 3-szubsztituált tioféneket választottuk, melyeket szerves közegben szükséges leválasztani és vizsgálni.

A munkám során a legnagyobb megoldandó feladat a folyamatosan előkerülő nehézségek, az új mérési eredmények kiértékelése, illetve megértése volt, mivel ezen kombinált technika új volt, nem lehetett találni hasonló eredményeket, sem ábrákat.

A polimerfilmeket minden esetben potenciosztatikus körülmények közt, választottuk le a speciális ITO elektród, – Pt elektród, illetve Pt- és Au-réteggel bevont kvarckristály elektród – felületére. Az így leválasztott filmeket ciklikus voltammetria segítségével vizsgáltuk, illetve az adott oxidációs állapot beállításához potenciosztatikus kondicionálást alkalmaztunk, minden esetben a polimerizáció alatti ugyanolyan vezetősót tartalmazó, monomer mentes oldatban. Az 5.1. táblázatban bemutatom a mérések során alkalmazott oldatösszetételeket. A táblázat első oszlopa tartalmazza a monomerek koncentrációit, a második oszlop a vezetősók koncentrációit, a harmadik oszlop pedig a jelöléseket, ezeket a rövidítéseket használom a filmek, rendszerek említésekor. Az egyes fejezetekben egy-egy új rendszer tárgyalásakor be fogom mutatni

a pontos kísérleti körülményeket, és le fogom írni az összetételeket is az egyértelmű eligazodás érdekében.

5.1. Táblázat A vizsgált oldatok összetétele és az alkalmazott rövidítések.

monomer	vezetősó	a rendszer rövidítése
0,01 M EDOT	0,05 M SDS, 0,03 M $PIPESH_2$, 0,1 M $PIPESNa_2$ vízben	pEDOT/SDS, PIPES/víz
0,1 M OT	0,1 M Et_4NPF_6 acetonitrilben	pOT/Et_4NPF_6/AN
0,1 M TBA	0,1 M Bu_4NBF_4 acetonitrilben	pTBA/Bu_4NBF_4/AN
0,1 M TAA	0,1 M Bu_4NBF_4 acetonitrilben	pTAA/Bu_4NBF_4/AN
0,1 M OT	0,1 M Bu_4NBF_4 acetonitrilben	pOT/Bu_4NBF_4/AN
0,01 M EDOT	0,05 M Bu_4NCl vízben	pEDOT/Bu_4NCl/víz
0,01 M EDOT	0,1 M cetyl-Me_3NCl vízben	pEDOT/cetil-Me_3NCl/víz
0,01 M EDOT	0,05 M Bu_4NF vízben	pEDOT/Bu_4NF/víz
0,01 M EDOT	0,05 M SDS vízben	pEDOT/SDS/víz
0,01 M EDOT	0,025 M Bu_4NBF_4 vízben	pEDOT/Bu_4NBF_4/víz
0,1 M HT	0,1 M Et_4NPF_6 acetonitrilben	pHT/Et_4NPF_6/AN
0,1 M MT	0,1 M Et_4NPF_6 acetonitrilben	pMT/Et_4NPF_6/AN

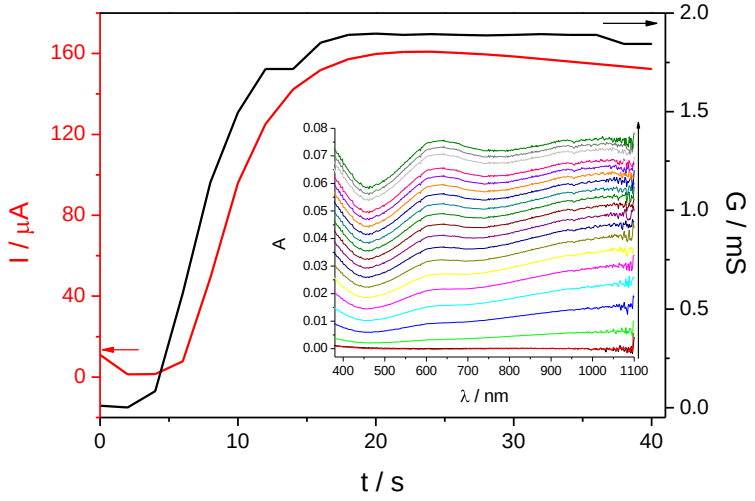
5.1. A kombinált technika alkalmazása

Első lépésként bemutatjuk a technika segítségével kapható elsődleges mérési adatokat, illetve a redoxi átalakítás alatt megjelenő szegmenseket. A speciális ITO elektród általunk használt tényleges munkaelektród felszíne pontosan nem volt ismert, de körülbelül 0,05 cm^2, ezért a polimerizáció során 100-150 mC/cm^2 töréssűrűségig választottunk le filmeket.

5.1.1. A vezető polimer filmek leválasztása a speciális elektród felületekre

A méréseink során alkalmazott speciális ITO elektród (4.16. ábra) felületére potenciosztatikusan választottunk le pEDOT filmet 0,05 M koncentrációjú SDS és adott koncentrációjú PIPES sót (a savi, $PIPESH_2$ és dinátrium sója, $PIPESNa_2$) tartalmazó 0,01 M koncentrációjú monomeres oldatából. Ezt a rendszert a **pEDOT/SDS, PIPES/víz** jelöléssel rövidítem (5.1. táblázat). A polimerizáció során különféle: +1,1 V, +1,2 V, +1,3 V potenciálokat alkalmaztunk. Az 5.18. ábrán bemutatjuk a polimerizáció során rögzített áram és vezetés változását, illetve a beillesztett ábrarészen az egyidejűleg felvett UV-Vis-NIR spektrumokat is. Látható, hogy a polimerizációs folyamat sebességét kifejező áram kezdetben igen kicsi, majd gyors növekedés után jelentősen

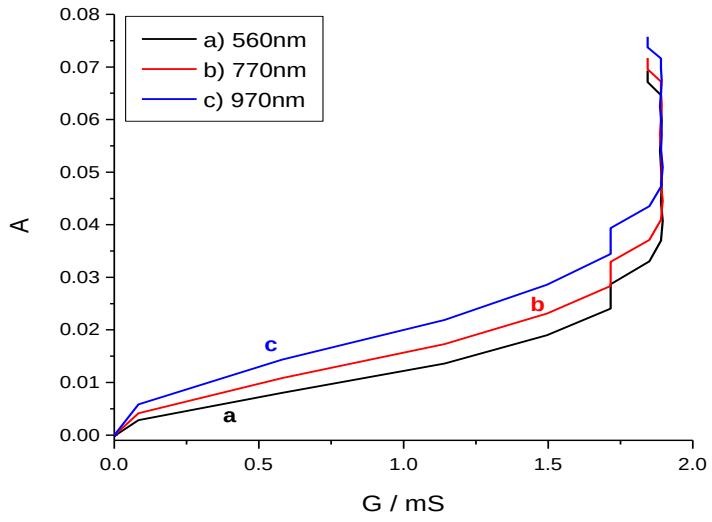
növekszik, és stacionáriussá válik. Ennek oka jól követhető a jobb oldali ordinátán feltüntetett vezetés alakulásán. A polimerizáció felgyorsulását a kezdetben leváló igen vékony réteg vezetővé válása váltja ki, majd az elektrokémiai folyamat sebessége a vezetés függvényében alakul. A beillesztett ábrán a függőleges nyíl irányában látható a spektrum változása, mely a réteg képződését jelzi a felületen. A spektrumok formája bizonyítja, hogy a pEDOT vezető állapotban képződik a felületen, mivel nagyobb hullámhossz tartományban (750 nm felett) látható az elnyelés növekedése a réteg leválásával.



5.18. ábra A potenciosztatikus polimerizáció alatti áram és vezetés változása az idő függvényében. A beillesztett ábrán az egyidejűleg rögzített spektrumok láthatók. pEDOT/SDS, PIPES/víz.

Az így kapott adatokból, ha ábrázoljuk a vezetés függvényében az abszorbancia változását a három karakterisztikus hullámhosszon, melyek a redukált/semleges (560 nm), a monokation/polaron (770 nm), és dikation/bipolaron (970 nm) formára jellemzőek (2.3. ábra, illetve 2.10. ábra), akkor megfigyelhetjük az 5.19. ábrán mindhárom hullámhosszon az anyagfajták mennyiségének növekedését. A polimerizáció alatt a három szegmens viselkedése a film vezetésének kialakulása szempontjából nem elkülöníthető. Mindhárom anyagfajta abszorbanciája növekedni kezd a vezetés növekedésével, ez jól igazolja, amit az 5.18. ábra spektrumán láthatunk, hogy a pEDOT film vezető állapotban képződik az elektród felületén.

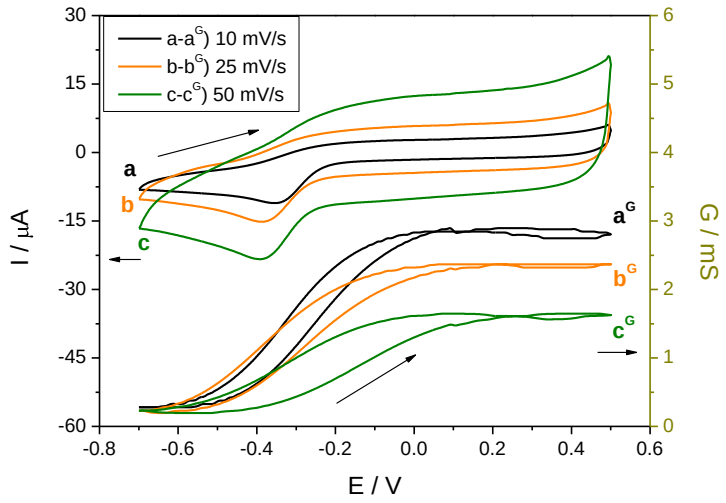
Megvizsgáltuk a redoxi átalakítás alatt az anyagfajták vezetésének változását, hogy elkülöníthessük azok viselkedését.



5.19. ábra Az 5.18. ábrán bemutatott polimerizáció alatti abszorbancia változás a vezetés függvényében a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 560 nm, b: 770 nm, c: 970 nm). pEDOT/SDS, PIPES/víz.

5.1.2. A leválasztott filmek vizsgálata a redoxi átalakítás alatt

A pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszer elektrokémiai viselkedését az 5.20. ábrán láthatjuk, bemutatva a CV-kat, illetve a vezetés változását tükröző ciklusokat is, több ciklizálási sebességet alkalmazva. A lassabb ciklizálási sebességgel nagyobb vezetési értékeket kapunk.

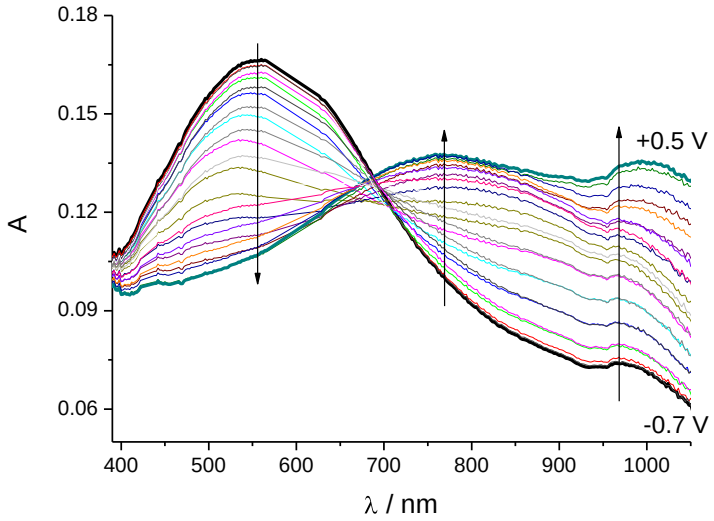


5.20. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a vezetés változása a potenciál függvényében a redoxi átalakítás alatt. A ciklizálási sebességek: a-a^G: 10 mV/s, b-b^G: 25 mV/s, c-c^G: 50 mV/s. pEDOT/SDS, PIPES/víz.

Az 5.20. ábrán látható a három különböző ciklizálási sebesség és a vezetési érték közötti összefüggés, hogy a polarizáció sebességének csökkentésével nő a beálló stacionárius állapot vezetése. Mindez megerősíti, hogy a vezető állapot kifejlődése nem kizárólag töltésátviteli folyamat, ami a potenciállal egyértelműen szabályozható.

Az így nyert adatokból a továbbiakban az 5.20. ábrán bemutatott CV-k közül az 50 mV/s ciklizálási sebességgel felvett ciklikus voltammogramok alatti spektrális változást az 5.21. ábrán mutatom be. A 10 mV/s mellett rögzített vezetési ciklus, illetve az ezzel egyidejűleg mért spektrális átalakulások az 5.22. ábrán láthatók. A 25 mV/s-os sebességgel felvett CV-ból származó áram- és vezetésváltozásokat majd az 5.2. fejezetben mutatom be.

Az 5.21. ábrán a teljes redoxi átalakítás (-0,7 V és +0,5 V között) alatti abszorbanciaváltozást mutatjuk be 50 mV/s ciklizálási sebesség mellett (hasonló a 2.5. és 2.10. ábrán látható a spektrumokkal). A spektrumsorozat izoszbesztikus ponton megy át, mely általában két anyagfajta egymásba való átalakulását jelzi. Sok esetben a spektrumokon két izoszbesztikus pont jelenik meg, mely három anyagfajta előfordulását jelentheti, de bizonyos esetekben csak egy izoszbesztikus pont található a spektrumon [21, 77, 108, 124].

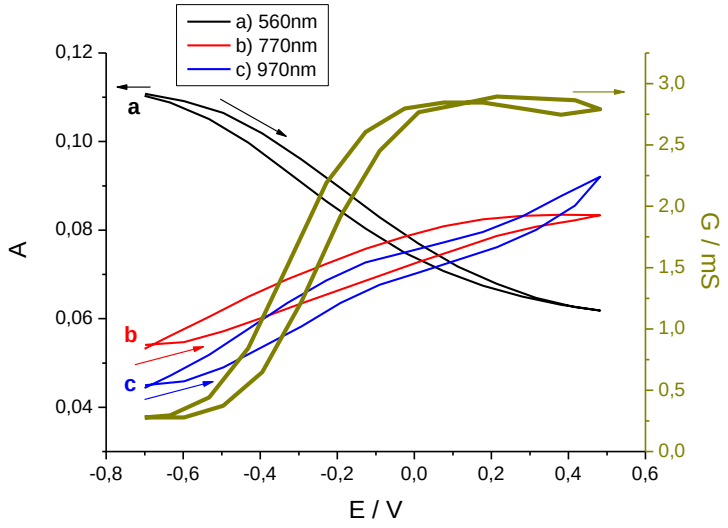


5.21. ábra A redoxi átalakítás alatti spektrumok. A ciklizálási sebesség 50 mV/s, a spektrumokat 100 mV potenciállépésenként ábrázoltuk. pEDOT/SDS, PIPES/víz.

A 2.5. és 2.10. ábra, illetve a 2.2. fejezetben leírt irodalmi adatok alapján bemutattuk [77, 108] a vezető polimerek redoxi átalakítása során spektrálisan detektálható három jellemző anyagfajtát. Az 5.21. ábrán látható pEDOT film

spektrumán is azonosíthatjuk a szegmenseket: a redukált/semleges forma, 560 nm-nél látszik a maximum érték, a monokation/polaron állapot 770 nm-es maximummal és dikation/bipolaron forma, melynek a csúcsértéke 970 nm-nél található. Ezek a hullámhosszak az adott anyagfajtához rendelhető elnyelés hullámhossztartományának maximumát jelentik, a továbbiakban ezekkel a csúcsértékekkel jelölöm a tartományokat.

Az anyagfajták mennyiségének növekedését és átalakulását a potenciál függvényében ábrázolva a vezetés változásának vizsgálatával együtt az 5.22. ábrán mutatjuk be. Az oxidáció során (-0,7 V-tól +0,5 V potenciálig) megfigyelhetjük az 560 nm-en elnyelő redukált/semleges forma abszorbanciájának csökkenését, mely a redukció alatt (+0,5 V-tól -0,7 V potenciálig) alakul vissza. A 770 nm-en, illetve 970 nm-en elnyelő oxidált anyagfajták mennyisége az oxidációs szakaszban növekszik, míg a redukció során visszaalakulnak semleges állapotba.



5.22. ábra Az abszorbancia és a vezetés változása a potenciál függvényében egy ciklus alatt a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 560 nm, b: 770 nm, c: 970 nm). A ciklizálási sebesség 10 mV/s. pEDOT/SDS, PIPES/víz.

Az 5.22. ábra alapján elmondhatjuk, hogy a redoxi átalakítás során a spektrális változások elkülöníthetők az egyes anyagfajtákra vonatkozóan. A különböző oxidált állapotú töltéshordozók, a monokation/polaron (770 nm), illetve a dikation/bipolaron (970 nm) és a redukált/semleges forma (560 nm) egymásba alakulnak át az oxidációs/redukciós folyamat alatt.

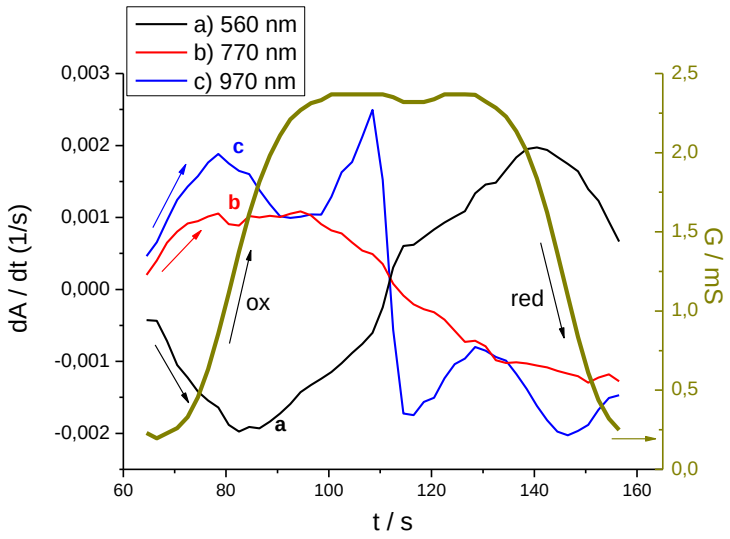
A két *in situ* technika kombinálásának alapvető célja, hogy a kialakuló töltéshordozók és a vezetés kapcsolatát kiderítsük, ehhez pedig a spektrális és vezetési változásokat egymás függvényében kell ábrázolnunk.

5.2. A vezetés kifejlődése és a töltéshordozók kialakulása közti kapcsolat

Az előző pontban bemutatott módszer alapján a vezető állapot kifejlődése során két különböző töltéshordozót tudunk azonosítani. Ezután azt kell meghatároznunk, hogy a vezető polimerekben melyik oxidált állapotban lévő forma felelős a vezetés kialakulásáért az oxidáció alatt. Vizsgálataink során két alapvető típus különült el, ezeket mutatom be ebben a fejezetben.

5.2.1. A monokation/polaron forma hatása a vezetés kialakulására

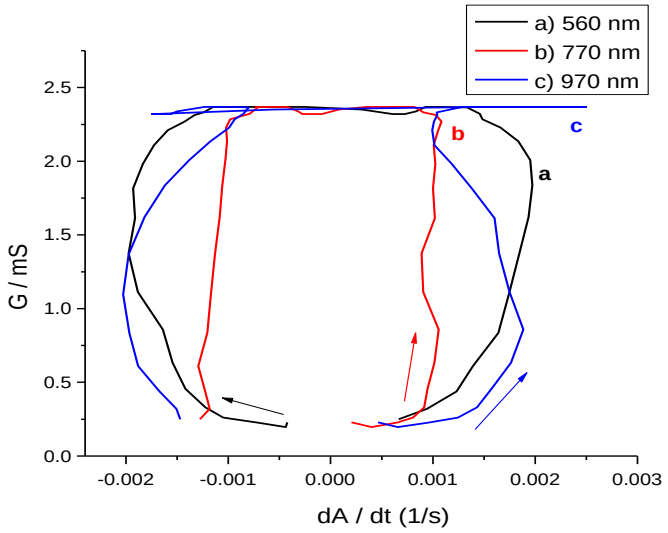
Ahhoz, hogy kimutathassuk, hogy melyik szegmens felelős a vezetés kialakulásáért, megvizsgáltuk az anyagfajták abszorbanciájának időbeni változását, ami a Lambert-Beer törvény ismeretében az anyagfajták koncentrációjának változásával, azaz képződési/fogyási sebességükkel arányos. A továbbiakban az abszorbancia változásának sebességét, dA/dt-t, az abszorbancia idő szerinti deriváltjait mutatjuk be a vezetés változása (G) mellett az idő függvényében az adott karakterisztikus hullámhosszakon.



5.23. ábra Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében egy ciklus alatt, a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 560 nm, b: 770 nm, c: 970 nm). A ciklizálási sebesség 25 mV/s, pEDOT/SDS, PIPES/víz.

A pEDOT/SDS, PIPES/víz film redoxi átalakítása alatti abszorbancia változásának sebessége és a vezetés változása az idő függvényében az 5.23. ábrán látható. Az 560 nm-en elnyelő semleges/redukált forma fogyását, illetve átalakulását figyelhetjük meg az oxidáció során, míg a monokation/polaron (770 nm), illetve a dikation/bipolaron (970 nm) képződése figyelhető meg. Ugyanakkor a monokation/polaron és a dikation/bipolaron viselkedése között lényeges különbség figyelhető meg, nevezetesen, hogy a dikation/bipolaron formának van egy második növekedése is (kb. 100-110 s között). A vezetés változása az oxidáció/redukció során megfelelően egy harang görbe szerint változik. A monokation/polaron, kezdeti növekedése után, egyenletesen változik ahogyan a vezetés is, míg a dikation/bipolaron második növekedése láthatóan nem okoz változást a harang görbe lefutásán.

A vezetés változásának és az abszorbancia változás sebességének egymás függvényében való ábrázolásakor az 5.24. ábrát kapjuk, amin még egyértelműbben látható a két töltéshordozó viselkedése közti különbség. A monokation/polaron (770 nm) képződésével növekszik a vezetés, míg a dikation/bipolaron (970 nm) kezdeti nagymértékű megjelenése nem eredményez vezetésnövekedést. Az oxidáció további szakaszában a dikation/bipolaron képződésének újbóli fokozódása csak egy vízszintes hurkot eredményez, a vezetés változása nélkül.



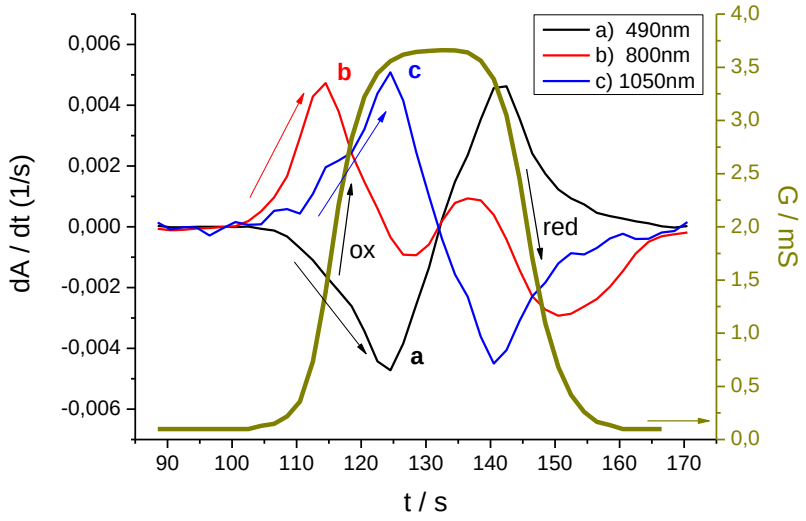
5.24. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 560 nm, b: 770 nm, c: 970 nm). A ciklizálási sebesség 25 mV/s, pEDOT/SDS, PIPES/víz.

Ezen megfigyelések alapján elmondhatjuk, hogy a pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszer redoxi átalakítása alatt döntően a monokation/polaron felelős a vezetés kialakulásért.

5.2.2. A dikation/bipolaron a felelős a vezetés kifejlődéséért

Az előző pontban tapasztaltak megerősítése, vagy megcáfolása érdekében további méréseket végeztünk, hogy megvizsgáljuk, vajon más vezető polimerek esetében is a monokation/polaron felelős a vezetés kifejlődéséért.

A speciális ITO elektród (4.16. ábra) felületére potenciosztatikusan választottunk le poli(3-oktil-tiofén) (pOT) filmet 0,1 M koncentrációjú tetraetil-ammónuim-hexafluorofoszfát (Et_4NPF_6) vezetősó 0,1 M 3-oktil-tiofén (OT) monomert tartalmazó acetonitril oldatából +1,7 V potenciálon. A **pOT/Et_4PF_6/AN** film esetén (5.1. táblázat) a CV-ok, a vezetési ciklusok, és a spektrumok tanulmányozása után készítettük el az abszorbancia idő szerinti deriváltjait, illetve ezek vezetésre gyakorolt hatását mutató ábrákat.

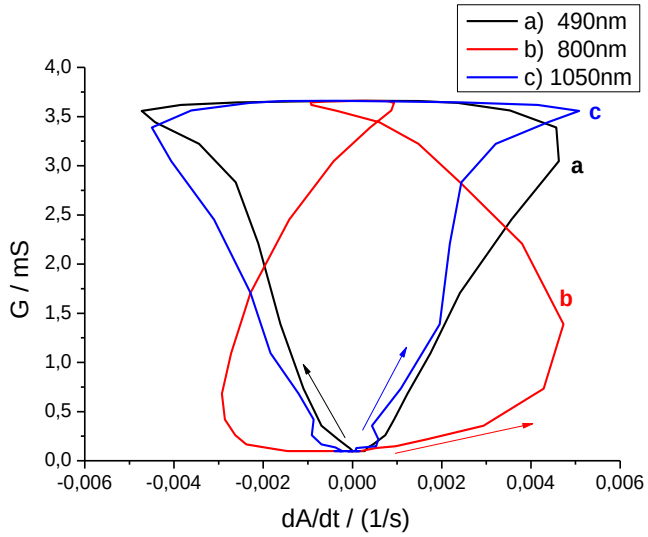


5.25. ábra Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében egy ciklus alatt a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 490 nm, b: 800 nm, c: 1050 nm). A ciklizálási sebesség 25 mV/s. pOT/Et_4NPF_6/AN.

Az 5.25. ábrán bemutatjuk a pOT/Et_4NPF_6/AN filmben a töltéshordozók átalakulását az oxidáció/redukció során. Az 1050 nm hullámhossznál megjelenő dikation/bipolaron forma képződési sebességének egy maximuma van a pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszerrel ellentétben, és növekedése együtt halad a vezetésével. Ezzel

szemben a monokation/polaron (800 nm) képződése időben megelőzi a vezetés megjelenését.

Ha megvizsgáljuk a vezetés változását az abszorbancia változás sebességének függvényében (5.26. ábra), láthatjuk, hogy a 800 nm hullámhossznál elnyelést mutató monokation/polaron forma nagy mértékű növekedése az oxidáció elején nem okoz vezetésváltozást, szemben a dikation/bipolaron (1050 nm) anyagfajtával, amelynek már kisebb mértékű megjelenése a vezetés azonnali növekedését váltja ki.



5.26. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a három karakterisztikus hullámhosszon (a: 490 nm, b: 800 nm, c: 1050 nm). A ciklizálási sebesség 25 mV/s. pOT/Et_4NPF_6/AN.

A pOT/Et_4NPF_6/AN filmben lejátszódó oxidáció során tehát a vezetés növekedése a dikation/bipolaron töltéshordozó kialakulásával hozható korrelációba.

A semleges/redukált forma viselkedése alapján elmondhatjuk, hogy az ábrákon megfigyelhető a vezető állapotokba való evidens átalakulása, a felvetett kérdés megválaszolására nincs hatással, ezért a továbbiakban csak a töltéshordózók alakulását mutatom be.

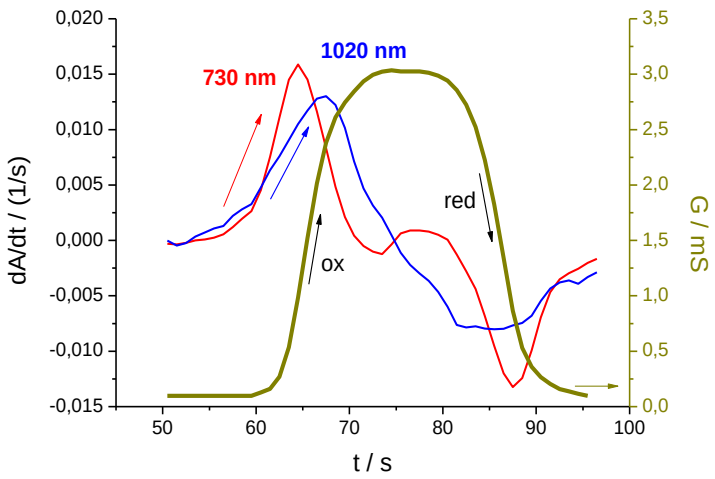
Az eddigiek alapján leszögezhető, hogy az általunk kiépített kombinált méréstechnika alkalmas arra, hogy a vezető polimer filmek vizsgálata során meghatározhassuk, hogy melyik kialakuló töltéshordozó felelős a vezetés kifejlődéséért. A kérdés a továbbiakban az, mitől függ, hogy melyik.

5.3. A monomer és oldószer hatásának vizsgálata

Munkánk során bebizonyosodott, hogy mindkét oxidált állapotú töltéshordozó felelős lehet a vezetés kialakulásáért. Annak érdekében, hogy kiderítsük, melyik töltéshordozó a felelős valójában, megvizsgáltunk többféle körülményt, melyek befolyásolhatják a vezető állapot kifejlődését. Munkám során méréseket végeztünk különféle monomerek, illetve oldószerek alkalmazásával készült filmek tanulmányozására. Ebben a fejezetben csak néhány példát mutatok be, de utalok a dolgozat egyéb részeire, ahol más-más szempontból vizsgáltuk a vezető polimer filmeket.

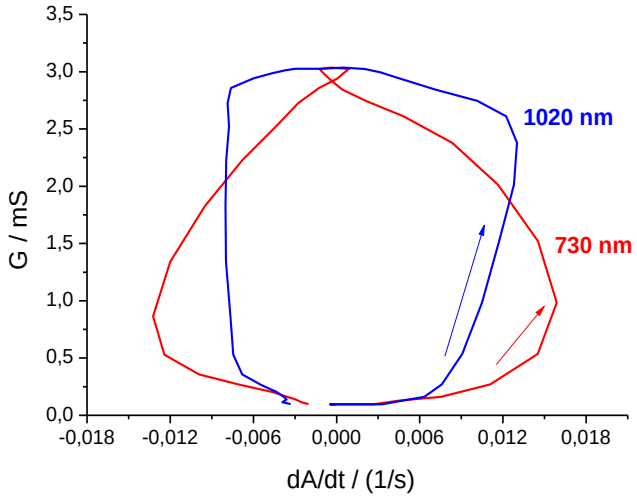
5.3.1. A különböző monomerek hatásának vizsgálata

A polimerizáció során a speciális ITO elektród felületére poli(tiofén-3-butánsav) (pTBA) filmeket választottunk le 0,1 M koncentrációjú tetrabutil-ammónium-tetrafluoroborát (Bu_4NBF_4) vezetősó 0,1 M tiofén-3-butánsav (TBA) monomert tartalmazó nitrobenzol (NB) oldatából +2,3 V potenciálon. A polimerizáció után a ciklikus voltammetriás méréseket acetonitril (AN) oldatban végeztük, monomermentesen ugyanazon vezetősó koncentrációt alkalmazva. A rendszert ezért a **pTBA/Bu_4NBF_4/AN** rövidítéssel jelöltem (5.1. táblázat). Az oldat lecserélésére a nitrobenzol látható tartományban való nagy elnyelése miatt van szükség, mivel nitrobenzolban vizsgált filmekről felvett spektrumok 500-600 nm hullámhossznál kisebb tartományban nem értékelhetők.



5.27. ábra Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pTBA/Bu_4NBF_4/AN.

Az 5.27. ábrán az abszorbancia változás sebességének és a vezetés változásának viselkedését tanulmányozva az idő függvényében láthatjuk, hogy a monokation/polaron forma (730 nm) a vezetés növekedése előtt megjelenik, míg a dikation/bipolaron (1020 nm) képződésével közvetlenül megindul a vezetésnövekedés.



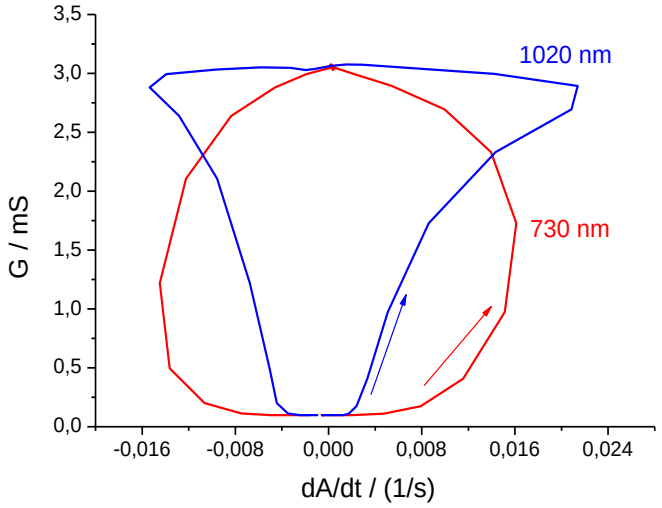
5.28. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pTBA/Bu_4NBF_4/AN.

Az abszorbancia változás sebességének függvényében vizsgálva a vezetés változását (5.28. ábra), egyértelműen látható, hogy a növekedését az 1020 nm-en elnyelő dikation/bipolaron képződése okozza, mialatt a monokation/polaron (730 nm) kezdeti gyors kifejlődésével nem tapasztalunk érdemi hatást a vezetés változására.

Egy másik karboxil szusztituált tiofén származékkal is készítettünk filmeket, pTAA vezető polimereket. 0,1 M koncentrációjú Bu_4NBF_4 vezetősó és 0,1 M tiofén-3-ecetsav (TAA) monomert tartalmazó nitrobenzol oldatából +2,5 V potenciálon választottuk le a polimer filmeket a speciális ITO elektródon. A **pTAA/Bu_4NBF_4/AN** (5.1. táblázat) filmeken ciklikus voltammetriás méréseket acetonitril oldatban végeztük, monomermentesen ugyanazon vezetősó koncentráció mellett.

Az 5.29. ábrán bemutatom a pTAA/Bu_4NBF_4/AN rendszerben a töltéshordózók viselkedését. Az 5.28. ábrán tapasztaltakhoz hasonlóan az 1020 nm hullámhossznál elnyelő dikation/bipolaron kis mennyiségének megjelenése meredek vezetésnövekedést okoz, míg a monokation/polaron forma (730 nm) nagyobb mértékű kialakulása nem vált ki gyors vezetésváltozást. Megfigyelhető, hogy a dikation/bipolaron által okozott

meredek vezetés növekedése egy határértékig tart (~3 mS), melyet egy „éles csúcs” jelez, melyet az 5.26. ábrán is láthatunk a pOT/Et_4NPF_6/AN filmek esetében (~3,5 mS).



5.29. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pTAA/Bu_4NBF_4/AN.

A két karboxil szubsztituált tiofén származék monomerrel leválasztott polimer filmek viselkedését vizsgálva láthatjuk, hogy a két rendszer esetén, mint a pOT/Et_4NPF_6/AN film esetén is, a dikation/bipolaron forma képződésével indul meg a vezetés növekedése. Az 5.5. fejezetben bemutatjuk, hogy ez a töltéshordozó felelős a pHT/Et_4NPF_6/AN és a pMT/Et_4NPF_6/AN rendszerek esetében is.

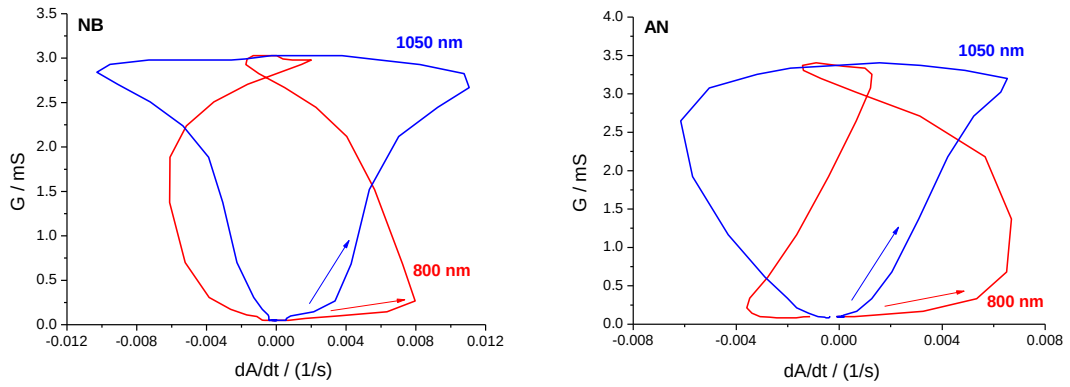
5.3.2. Az oldószer hatásának vizsgálata

Az előbbi fejezetben a polimerizáció után a pTBA és pTAA filmek vizsgálatához a nitrobenzol oldatokat acetonitril oldatokra cseréltük le, hogy a spektrális változásokat minél szélesebb hullámhossz tartományban rögzíthessük. Kiválasztottuk az OT monomert (0,1 M), melyet 0,1 M koncentrációjú Bu_4NBF_4 vezetősóval nitrobenzol (5.30. ábra NB), illetve 0,1 M koncentrációjú Et_4NPF_6 vezetősóval acetonitril (5.30. ábra AN) oldatából választottunk le +1,7 V potenciálon, ezután a monomermentes azonos vezetősót (a polimerizáció során alkalmazottal egyezőt) tartalmazó acetonitril oldatban vizsgáltuk. A rendszereket az 5.1. táblázat szerint rövidítjük: **pOT/Bu_4NBF_4/AN** és **pOT/Et_4NPF_6/AN**.

A filmek redoxi átalakításakor a töltéshordozók megjelenésén, illetve a vezetősót felépítő ionok mozgásán kívül az oldószer mozgását is nyomon követhetjük

az EQCM technikával. Kutatócsoportunkban már vizsgálták a NB és az AN oldószerek szolvatációs/deszolvatációs hatásait pMT filmek esetében [125].

Az 5.30. ábrán a vezetés változását mutatjuk be az abszorbancia változás sebességének függvényében. Az ábra alapján elmondhatjuk, hogy a dikation/bipolaron (1050 nm) megjelenése idézi elő a vezetés kifejlődését a 800 nm hullámhosszon elnyelést mutató monokation/polaron töltéshordozóval szemben. Az ábra mindkettő részén látható (NB, AN), hogy a dikation/bipolaron forma növekedése a vezetés egy határértékéig tart. Ez a nitrobenzolból leválasztott film esetében ~3 mS, míg az acetonitrilben polimerizált rétegnél ez az érték ~3,2 mS.



5.30. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt (25 mV/s), a nitrobenzolban (NB), illetve az acetonitriben (AN) leválasztott filmeket vizsgálva. pOT/Bu_4NBF_4/AN és pOT/Et_4NPF_6/AN.

A fejezetben bemutatott eredményekkel a különféle monomerek és az oldószerek alkalmazásával megvizsgáltuk, hogyan hatnak a töltéshordozók kialakulására. A pTBA/Bu_4NBF_4/AN, pTAA/Bu_4NBF_4/AN pOT/Bu_4NBF_4/AN és pOT/Et_4NPF_6/AN rendszerek esetében láthatjuk, hogy a vezető állapot kifejlődése a dikation/bipolaron töltéshordozó megjelenéséhez köthető.

5.4. A Cl^- ion és a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) közötti speciális viselkedés

Az *in situ* EQCM méréstechnika bemutatásakor már említettem, hogy a polimer film redoxi átalakítását követően mérhetővé válnak az ionmozgások (kation, illetve anion). A kombinált méréstechnika alkalmazásakor a polimerrendszerek vizsgálatakor

tapasztaltunk egy az általunk feltételezett modellel nem magyarázható viselkedést, ezért EQCM technikával kívántuk megvizsgálni a rendszereinkben zajló ionmozgásokat is.

Ebben a fejezetben az EDOT monomer és a tetrabutil-ammónium (Bu_4N^+), hexadecil-trimetil-ammónium (cetil-Me_3N^+) kationokat, illetve halogenid anionokat tartalmazó vezetősóval előállított polimer filmen végzett vizsgálatok eredményeit mutatom be.

5.4.1. Elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel végzett mérések

A nagyméretű kationt, illetve kisebb méretű aniont (pl.: Cl^-) tartalmazó vezetősóval készült polimer filmek esetében a kisebb anionok, hasonlóan a nagyobb méretű anionhoz (pl.: dodecil-szulfát (DS^-) a nátrium-dodecil-szulfát tenzid esetében) a polimerizáció alatt kialakuló pozitív töltéseket kompenzálva beépülnek a filmbe. A különbség, hogy a kisebb méretű anionok általában képesek elhagyni a filmet a későbbi átalakítások alatt. A 2.2.1. fejezetben bemutattam az *in situ* EQCM technikát, mellyel eldönthetjük, hogy az elektród felületén leválasztott vezető polimer film, illetve az elektrolit oldat között a kationok [29-33] vagy az anionok mozgása [25-28] a meghatározó. A későbbiekben az anionok mozgását/áramlását mutató filmet anioncserélőként, ha a kationok mozgását/áramlását láthatjuk a vizsgált vékony rétegen, akkor kationcserélőként említem.

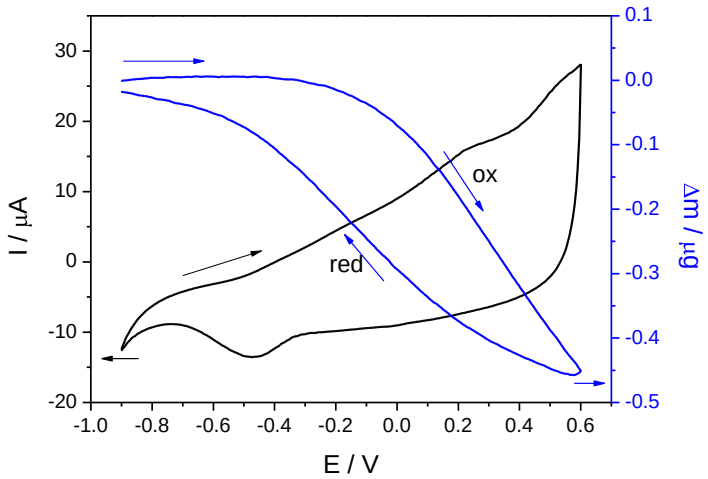
A **PEDOT/Bu_4NCl/víz** (5.1. táblázat) filmet 0,05 M koncentrációjú Bu_4NCl monomeres oldatából választottuk le állandó, +1,1 V potenciálon oxidálva, vizsgálatainkat ugyanezzel a koncentrációjú vezetősóval, monomermentes közegben végeztük. Az EQCM vizsgálatainkhoz készült filmet 60 mC/cm^2 töltéssűrűségig választottuk le, hogy elkerüljük a viszkoelasztikus hatásokat [94] (az *in situ* EQCM méréstechnika leírásakor a 2.2.1. fejezetben bemutattam ezeket a hatásokat, de itt a pontos kísérleti kondíciókat írom le). Munkánk során vékonyrétegeket, filmeket választottunk le, melyek merevnek tekinthetők, nem elasztikusnak, együtt mozognak a kvarckristállyal, így kvantitatívan is kiértékelhetjük az eredményeinket a már említett Sauerbrey-egyenlet [93] módosított alakját felhasználva:

$$\Delta m = -\Delta f / C_f$$

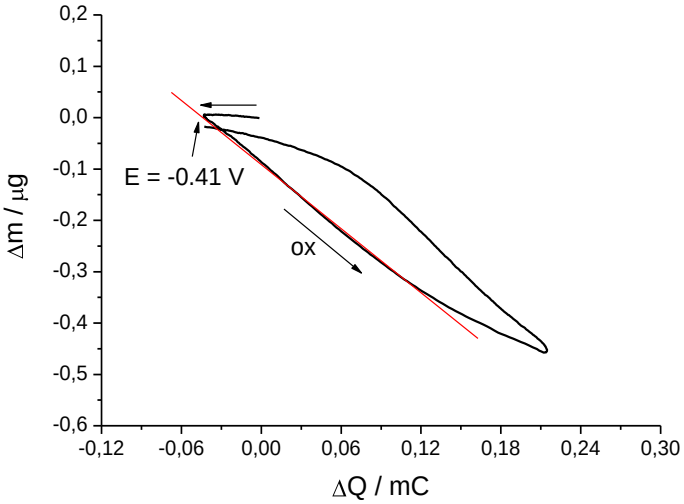
ahol Δm a tömegváltozás (ng), Δf a frekvenciaváltozás (Hz), C_f pedig az integrális érzékenység (a 4.2.1. fejezetben az EQCM méréseinkhez használt készülékek

ismertetésénél pontosan megadom ezeket az értékeket a kétféle kvarckristály elektródjaink esetében).

Méréseink során a szakirodalomban leírtakkal [25, 97, 98, 126] ellentétes viselkedést figyeltünk meg, a kis méretű, mozgékony Cl^- anion redukció alatti kiáramlása helyett a Bu_4N^+ kation mozgásra utaló viselkedést figyeltünk meg a ciklikus voltammetria alatt (5.31. ábra). A redukciós -0,9 V végpotenciáltól az oxidáció során +0,6 V potenciálig a kationok kiáramlása, az ellentétes irányú redukció során a kationok beáramlása látható, melyet előbb a tömeg csökkenése, majd a tömeg növekedése mutat.



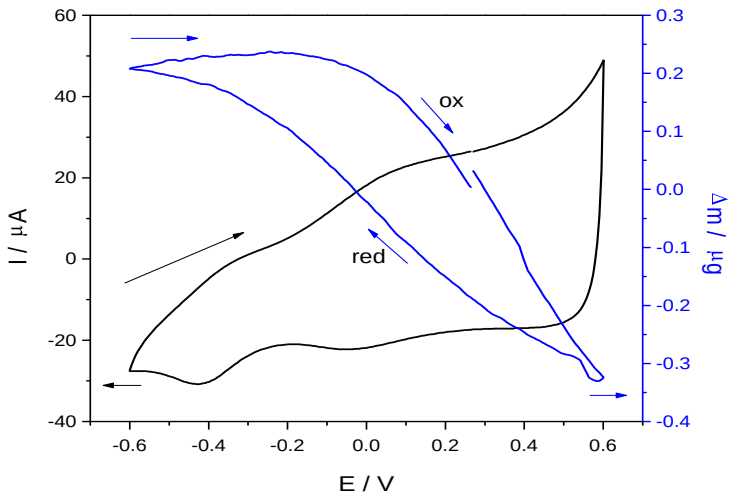
5.31. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. pEDOT/Bu_4NCl/víz.



5.32. ábra Az 5.31. ábrán látható EQCM ábra adataiból számolt tömegváltozás a redoxi átalakítás alatti töltés változás függvényében.

Az 5.31. ábrán látható, nem várt kation mozgást az átvitt töltés függvényében a tömegváltozást ábrázolva kapott görbét az 5.32. ábrán mutatjuk be. A redukciós végpont (a mérés kezdeti szakasza) környezetének kivételével mind az oxidációs, mind redukciós szakasz lineáris. Az adatsorra illesztett egyenes meredeksége megadja a redoxi ciklus alatt kialakuló pozitív töltések kompenzációjakor mozgó ion virtuális moláris tömegét. Több ciklizálási sebességgel felvett CV során illesztett egyenes meredekségéből számolt virtuális moláris tömegeket (M_v) mutatjuk be az 5.2. táblázatban. A lassabb ciklizálási sebességhez tartozó moláris tömegek egészen közel állnak az elméleti értékhez, melynek oka, hogy a lassabb pásztázási sebességek esetén jobban megközelítjük a stacionárius folyamatot.

Ezen nem szokványos ionmozgás megfigyelése után másik, hasonlóan nagyobb méretű kationt és kisebb méretű aniont tartalmazó hexadecil-trimetil-ammónium-klorid (cetil-Me_3NCl) vezetősóval választottunk le pEDOT filmet.



5.33. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. pEDOT/cetil-Me_3NCl/víz.

A cetil-Me_3NCl egy kationos tenzid, így anódos polimerizáció során nem tudjuk az elektród felszínén leválasztani, ezért 0,1 M koncentrációjú NaCl monomeres oldatból polimerizáltunk pEDOT filmet +1,1 V potenciál alkalmazásával, majd a ciklikus voltammetriás vizsgálat során a polimer film elektroaktivitását 0,1 M NaCl, majd 0,1 M cetil-Me_3NCl oldatban vizsgáltuk. A **pEDOT/cetil-Me_3NCl/víz** (5.1. táblázat alapján) rendszeren végzett EQCM mérést az 5.33. ábrán mutatjuk be. Az EQCM mérésekből kapott Δm – ΔQ görbékre illesztett egyenesek meredekségeiből számolt virtuális

moláris tömegeket az 5.2. táblázatban foglalom össze. A bemutatott görbe, és a táblázatban számolt virtuális moláris tömegek a polimerizáció utáni harmadik ciklikus voltammetriás vizsgálati sor eredménye. (A polimerizáció után először 0,1 M NaCl oldatban, ezt lecserélve másodszor 0,1 M cetil-Me_3NCl oldatban, illetve ezt lecserélve harmadszor friss 0,1 M cetil-Me_3NCl oldatban hajtottuk végre az EQCM méréseket.)

5.2. Táblázat A Δm – ΔQ görbék oxidációs szakaszaira illesztett egyenesek meredekségeiből számított virtuális moláris tömegek.

	Bu_4N^+	cetil-Me_3N^+
v (mV/s)	**M (g/mol)**	**M (g/mol)**
10	239,7	217,4
25	229,6	192,5
50	204,7	144,0
100	197,5	112,5
M (irodalmi)	**242,4**	**284,2**

Meglepő módon a nagyméretű cetil-Me_3N^+ kation viselkedése hasonló, mint a Bu_4N^+ kationé, az oxidáció során kiáramlik a polimer filmből, majd a redukció során beáramlik a rétegbe. Ez megerősíti azt, hogy a pEDOT/Bu_4NCl/víz film vizsgálatakor tapasztalt viselkedés nem egyedi eset, hanem egy olyan jelenség, ami megérdemel további tanulmányozást. Az így kapott eredményekből arra következtettünk, hogy mindkét esetben a Cl^- ion beépült a pEDOT rétegbe.

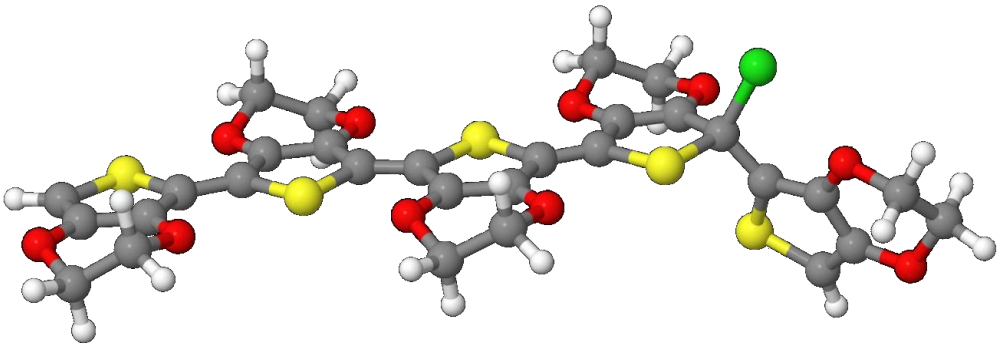
5.4.2. Elméleti kémiai számítások, optimalizációk

Az 5.4.1. fejezetben leírt eredmények reflexiójaként az észtországi Tartui Egyetem Technológiai Intézetében dolgozó Tarmo Tamm a pEDOT polimer és a Cl^- ion között tapasztalt nem szokványos viselkedést leíró elméleti kémiai kutatásokról számolt be. A következőkben csak Tarmo Tamm eredményeiből leszűrt összegzést mutatom be.

A PM6 szemi-empirikus kvantumkémiai számítások eredményei szerint, a klorid anion a polimer lánc mellett nagy valószínűséggel tartózkodik a S és a C atom mellett. A polimer lánc így komplex formában található, sík alkatúan. A lánc mentén elhelyezkedő Cl^- anion az alfa helyzetű C atomot támadja a tiofén gyűrűn, illetve az oxidált EDOT egységen (5.34. ábra) és kovalens kötést létesít a C atommal, amit a C atom hibridizációjának megváltozása mutat. A konjugációt jelentő sp^2 hibridizációjú C atom átalakul sp^3 állapotba, így a lánc elveszti a síkbeli alkatát. Összehasonlításul a kiszámított atomok közti C-Cl távolság a klórbenzol és a 2-klórpropán Cl-C távolság

között található. Hasonló kölcsönhatás figyelhető meg a tiofén gyűrű béta helyzetű C atomja és a Cl^- ion között, de ebben az esetben kisebb a potenciálisenergia-változás.

A feltehetőleg pontosabb sűrűségfunkcionál-elméleti, DFT módszerrel kapott eredmények kvalitatívabb, de nagyon hasonló eredményeket adnak. Amikor a vezető polimert redukált/semleges állapotba alakítjuk, a PM6 kalkulációk esetében a szigma komplex és a C atom sp^3 hibrid állapota sértetlen marad (a diéderes szögben tapasztalható némi változás), míg a DFT számítások szerint a klórtartalom egy része a filmben a Cl^- anionokból adódik. Ezek szerint a két számítási módszer eredményei kiegészítik egymást.



5.34. ábra Az öt EDOT monomerből álló egység. Az egyik EDOT tiofén gyűrűjén a klór a kén melletti szénnel kapcsolódik.

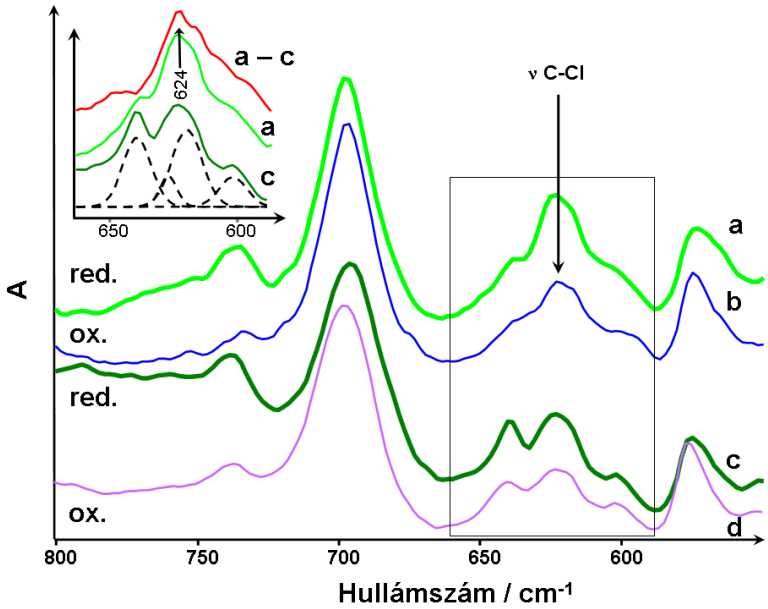
Az eredmények valószínűsítik, hogy öt EDOT egységhez kapcsolódik egy Cl atom kovalensen az sp^3 hibrid állapotú C atomhoz, illetve a Cl^- ionok egy része a filmbe csapdázódva immobilizálódik. Ezen eredmények arra utalnak, hogy a Cl^- anionok nem képesek mozogni a pEDOT filmek és az elektrolit között.

5.4.3. A C-Cl kovalens kötés FT-IR spektroszkópiai bizonyítása

Az elméleti számítások szerint tehát – melyek a Tartui Egyetemen készültek – a öt monomerből álló egységenként egy Cl atom kovalens kötéssel kapcsolódik az egyik monomerben lévő kén atom melletti C atomhoz. Ezért a C és Cl kovalens kötések vizsgálatára infravörös spektroszkópiát alkalmaztunk.

Az infravörös spektroszkópiai mérésekhez a PEDOT/Bu_4NCl/víz polimer filmeket egy 3*1 cm-es Pt elektródra választottuk le, de csak 2*1 cm^2 felületen, 300 mC/cm^2 töltéssűrűségig. Az infravörös spektrumban a C-Cl közötti rezgési átmenetek a 800-600 cm^{-1} tartományban észlelhetők [127], de a pEDOT gyűrűk síkra merőleges deformációs rezgései is ebben a tartományban találhatók [128]. Mivel a C-Cl kötés

rezgési átmeneteinek tartományában a polimer gyűrűrezgéseinek átmenetei is megtalálhatók, ez okból más halogenidet tartalmazó tetraalkil-ammónium vezetősóval is választottunk le rétegeket. Ezért 0,05 M koncentrációjú tetrabutil-ammónium-fluorid (Bu_4NF) vezetősó monomeres oldatából leválasztott filmeket vizsgáltunk. A C-F közötti rezgési átmenetet közép-infravörös tartományban azonosíthatjuk 1410-1000 cm^{-1} tartományban. Méréseinket mindkét rendszernél (**pEDOT/Bu_4NCl/víz** és **pEDOT/Bu_4NF/víz**) redukált (-0,8 V) és oxidált (+0,6 V) állapotban végeztük. A mérésekhez a polimerizáció után az elkészült filmeket a monomer mentes, vezetősót tartalmazó oldatban 3 percig tartottuk adott potenciálon.



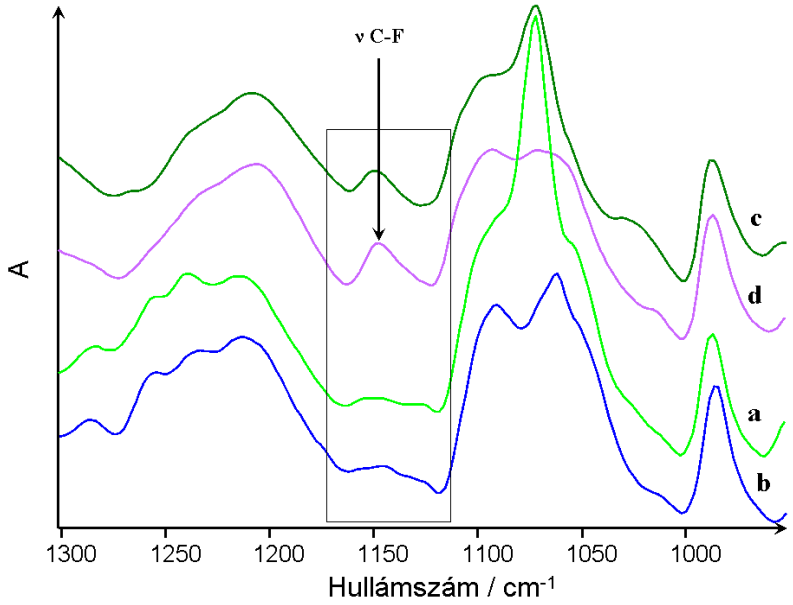
5.35. ábra A pEDOT/Bu_4NCl/víz (a és b) és pEDOT/Bu_4NF/víz (c és d) filmek FT-IR spektrumai. Az oxidált (b és d) és a redukált forma (a és c) spektrumai, illetve a beillesztett ábrán látható az a és a c spektrum különbség spektruma: a-c.

Az 5.35. ábrán a pEDOT/Bu_4NCl (a, b) és pEDOT/Bu_4NF (c, d) filmek oxidált (b, d) és redukált (a, c) formáinak spektrumait mutatjuk be. Mind a négy spektrumon látható egy rezgési átmenet 620 cm^{-1} körül, mely a pEDOT gyűrű síkra merőleges deformációs rezgéseivel átfed. A beillesztett ábrán az a és c spektrumra illesztett négy sávot láthatjuk, melyekre normáltuk a spektrumokat, így a C-Cl rezgési átmenet extra intenzitását láthatjuk az a spektrumon (624 cm^{-1}). A b és a d spektrum ezen részletének feldolgozásából is hasonló eredményt kapunk. Az a-c különbség spektrum, az a spektrum többlet tartalmát mutatja be a c spektrumhoz képest, ami 624 cm^{-1} hullámszámnál mutat egyértelmű maximumot, ami a C-Cl kötést jelenti. Látható az a-c különbség spektrumon, hogy 624 cm^{-1} hullámszám felett (~650 cm^{-1}) már nem

tartalmaz többlet sávot, mely igazolja, hogy a kivonás során eltüntettük a spektrumról a pEDOT gyűrű rezgéseit.

Az 5.36. ábrán az infravörös spektrum közép-infravörös tartományát mutatjuk be. Az 1148 cm^{-1} körüli sáv a c és d spektrumon C-F rezgési átmenetre utal.

Az ábrán a pEDOT/Bu_4NCl (a, b) és pEDOT/Bu_4NF (c, d) filmek spektrumai közötti különbséget figyelhetjük meg 1120-1020 cm^{-1} tartományban, mely az adott film oxidációs állapotai közötti különbséget mutatja, illetve a pEDOT gyűrűk rezgési átmenetinek eltéréseit. Ezzel az IR méréssel a C-F kovalens kötésen kívül bizonyítani kívántuk, hogy a C és egy a klórtól különböző halogén atommal is létrejöhet kovalens kötés, egy olyan tartományban, ahol nincs átfedés a pEDOT gyűrű rezgéseivel.



5.36. ábra A pEDOT/Bu_4NCl/víz (a és b) és pEDOT/Bu_4NF/víz (c és d) filmek FT-IR spektrumai. Az oxidált (b és d) és a redukált forma (a és c) spektrumai láthatók.

Az infravörös spektrumokon látható rezgési átmenetek a C és Cl atomok, illetve a C és F atomok közötti kovalens kötést bizonyítják.

5.4.4. A klórtartalom elemanalitikai közvetlen bizonyítása

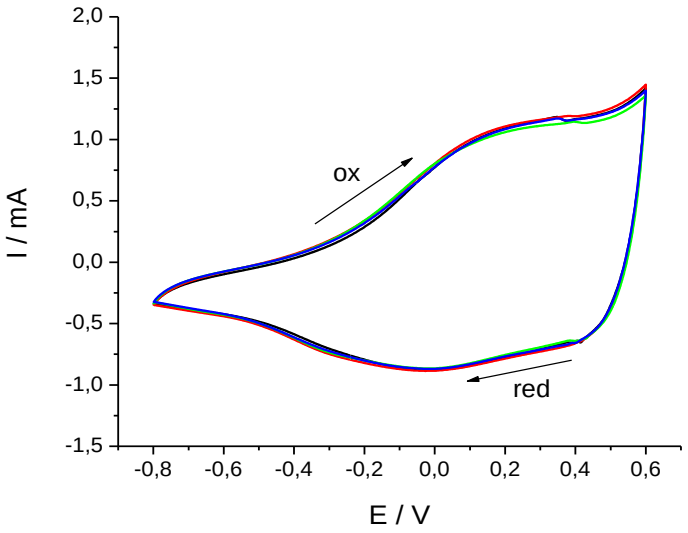
Az infravörös spektrumokon látható sávok arra utalnak, hogy a halogén atomok (Cl, F) beépültek a filmbe, kovalens kötéssel kapcsolódnak a polimer lánc EDOT egységeiben lévő C atomokhoz.

Egy közvetlen elemanalitikai módszerrel is igazolni kívántuk a Cl^- ion beépülését. Ezzel a független mikroanalitikai módszerrel direkt bizonyítható a polimer

filmjeink klór tartalma. A vezető polimer rétegeket különböző oxidációs állapotban vizsgálva látható, hogy az EDOT egységben lévő S és a Cl aránya állandó (5.38. ábra).

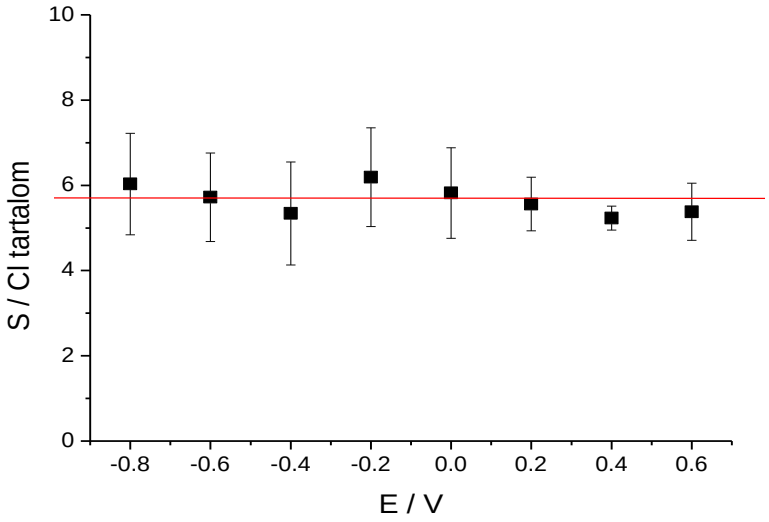
A méréseink során a pásztázó elektron mikroszkópia (SEM) méréstechnikát alkalmaztuk, amely össze van kapcsolva egy energiadiszperzív röntgen spektroszkópiai (EDX) mikroanalízis technikával, mely az elemek azonosítására alkalmas. A klór tartalom mérését különböző oxidációs állapotú filmek vizsgálatával végeztük.

Az infravörös spektroszkópiai mérések során használt polimerizációs körülményeket alkalmaztuk az elemanalízishez is. A polimer filmeket 3*1 cm-es Pt elektródra választottuk le, de csak 2*1 cm^2 felületen, 300 mC/cm^2 töltéssűrűségig. Nyolc egyforma pEDOT/Bu_4NCl/víz filmet választottunk le, melyeket az előállítás után monomermentes oldatban vizsgáltunk, először ciklikus voltammetriával, hogy igazoljuk a filmek egyforma elektrokémiai viselkedését. Az 5.37. ábrán bemutatom a nyolc film redoxi átalakítása során felvett CV-k közül szúrópróba szerint néhányat. Ezekhez hasonló elektroaktivitást mutat a többi filmről felvett CV is.



5.37. ábra Az áram változása a potenciál függvényében négy különböző pEDOT/Bu_4NCl/víz film esetén. Az első, a harmadik, az ötödik és a hetedik CV.

Ezután a filmeket potenciosztatikus körülmények között állítottuk be az adott oxidációs állapotra, melyeket a pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszer ciklikus voltammetriás vizsgálatai során (5.31. ábra) alkalmazott potenciál tartomány alapján választottunk ki. Ezek a következők voltak: -0,8 V, -0,6 V, -0,4 V, -0,2 V, 0,0 V, +0,2 V, +0,4 V, +0,6 V.



5.38. ábra A monomer egységben lévő S atom és a Cl atom aránya a pEDOT/Bu_4NCl/víz filmek esetében alkalmazott nyolc különböző potenciál függvényében.

Kutatócsoportunkban már sikerrel alkalmazott módszer szerint [129] a filmeket redukciós végpotenciáljuk (-0,8 V) alatti potenciálon -1,0 V-on tartottuk 1 percig, majd az adott potenciálon kondicionáltuk 3 percig. Az EDX méréseket 10 kV gyorsítófeszültség mellett végeztük. A bemutatott adatok a minták 3 különböző részén végzett mérések átlaga. Az 5.38. ábrán látható a S/Cl arány a nyolc alkalmazott potenciál függvényében. A S/Cl arány minden esetben átlagosan 5,65 érték, amely azt jelenti, hogy a monomer/anion arány nem változik a polimer filmek különböző oxidációs állapotaiban.

Az alábbi egyenlet szerint [130] kiszámítottam a különböző filmek oxidációs állapotát kifejező értéket, az oxidáltság fokát (y), mely az egy monomer egységre jutó töltés (doping level):

$$y = \frac{2 * Q_{ox}}{Q_{pol} - Q_{ox}}$$

ahol a Q_{pol} az oxidatív polimerizáció során leváló töltés, Q_{ox} a redoxi átalakítás alatt mérhető oxidációs töltés. Az EDX eredmények alapján az oxidációs állapottól független S/Cl arány átlagértéke 5,65, mely szerint y = 0,18. Ez az adat jó egyezést mutat az irodalomban található 0,15-0,30 közötti értékkel [131]. Az általunk bemutatott EQCM mérésekből (5.31. és 5.33. ábra) kapott töltések alapján kiszámítottam az y-t. A

pEDOT/Bu_4NCl/víz (5.31. ábra) esetén y = 0,053, illetve a pEDOT/cetil-Me_3NCl/víz filmre (5.33. ábra) y = 0,057 érték. Az y értékének csökkenése jelzi az elektroaktivitás csökkenését, melyet a Cl atomok beépülése okoz.

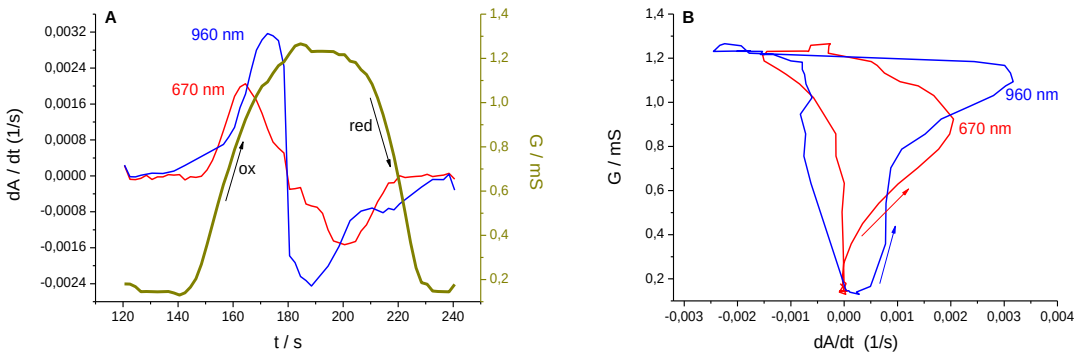
Az oxidációs állapotok értékei alapján kijelenthetjük, hogy a konjugáció mértéke csökkent, mivel a C atomok egy része sp^3 hibridállapotba került, mert a Cl atomokkal kovalens kötést létesítettek, ami a Cl^- ionok egy részének végleges beépülését jelenti a polimer filmbe.

5.4.5. Kombinált méréstechnikai eredmények

Az 5.4. fejezetben eddig bemutatott eredmények tükrében megvizsgáltuk a kombinált technika alkalmazásával, hogy ebben a speciális esetben hogyan alakul a vezetés változása a töltéshordózók megjelenésével.

A méréseink során alkalmazott speciális ITO elektród felületére potenciosztatikusan választottunk le pEDOT filmet 0,1 M koncentrációjú Bu_4NCl vezetősót tartalmazó 0,01 M koncentrációjú monomeres oldatából +1,1 V potenciálon.

Az 5.39. ábra A és B részén bemutatjuk a pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszerben a töltéshordozók hatását a vezetés változására. Az A ábrán látható, hogy a monokation/polaron forma (670 nm) növekedése hamarabb megindul, ezzel egyidejűleg a vezetés növekedése is, míg a 970 nm-en elnyelő dikation/bipolaron megjelenése késik. Az 5.39. B ábrát megvizsgálva elmondhatjuk, hogy monokation/polaron kismértékű megjelenése azonnali vezetésnövekedést eredményez.



5.39. ábra A: Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében, illetve a vezetés változás az abszorbancia változás sebességének függvényében (B) egy ciklus alatt. A ciklizálási sebesség 25 mV/s. pEDOT/Bu_4NCl/víz.

Az 5.4. fejezetben tárgyalt mérések eredményei szerint a Cl^- ion, illetve a F^- ion beépül a pEDOT filmbe. Az elektrokémiai vizsgálataink során a kisméretű anionokkal

szemben a nagyméretű kationok mozgását figyeltük meg, mely az anion rögzülésére utal a filmben. Az elméleti kémiai számítások, illetve az infravörös spektrumok alapján elmondhatjuk, hogy a halogén atomok a polimer láncok mentén a tiofén gyűrűben lévő kén atom melletti szén atomhoz kovalensen kapcsolódnak. Az EDX mikroanalízis technika segítségével kimutattuk, hogy a Cl tartalom a pEDOT filmekbe az oxidációs állapottól függetlenül állandó. Ezen eredmények szerint elmondhatjuk, hogy a klór a polimerizáció során beépül pEDOT filmbe, csökkenti a konjugációt, így az oxidáció fokát. A redoxi transzformáció során a filmben kialakuló pozitív töltések kompenzációjaként a nagyobb méretű kation áramlása figyelhető meg.

A nem várt kation mozgás alapján arra következtethetünk, hogy a vezetősót alkotó ionok mozgása/áramlása és a vezetés kialakulásáért felelős töltéshordozó között kapcsolat áll fenn, a töltéshordozók megjelenése folytán kialakuló töltéskompenzáció és a polimer rétegben végbemenő ionáramlás következményeképpen.

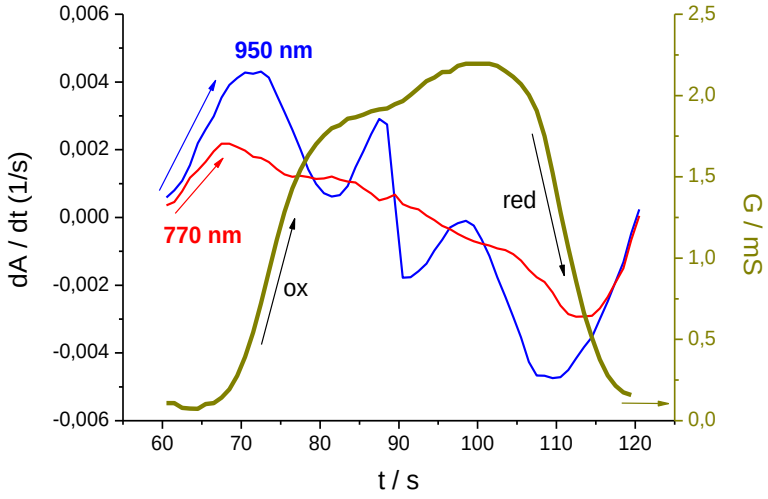
5.5. A vezetősó hatásának vizsgálata

5.5.1. A vezetősót alkotó ionok hatásának vizsgálata

A pEDOT polimer láncokhoz kovalens kötéssel kapcsolódó Cl atomok, illetve a filmben rekedt Cl^- ionok az immobil anionok, a rétegben rögzített helyzetűek. Az immobil anionok a vezető, oxidált állapotú polimer rétegbe a polimerizáció során épülnek be, a redukció után töltéskompenzáló szerepük megszűnik. Mivel azonban a filmből nem képesek távozni, töltésüket kationok semlegesíti, így alapvetően a kationok ki- és beáramlását figyelhetjük meg.

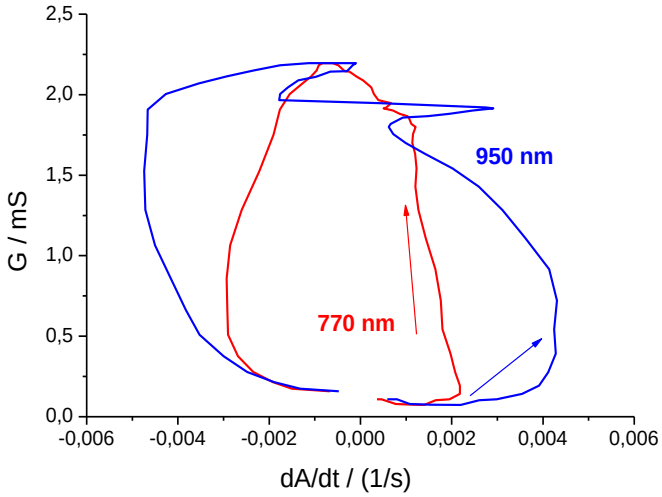
Ezt a jelenséget vizsgáltuk meg az 5.2.1. fejezetben tanulmányozott pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszerhez hasonló körülmények között, csak egyszerűbb körülmények között, PIPES rendszer nélkül, csak SDS tenziddel.

A dodecil-szulfát (DS^-) anion méreténél fogva a polimerizáció alatt beépül a polimer filmbe [132]. 0,05 M koncentrációjú SDS tenziddel 0,01 M EDOT monomert tartalmazó vizes oldatból választottuk le a polimer filmeket +1,1 V potenciálon a speciális ITO elektród felületre. Az így elkészült filmet **pEDOT/SDS/víz** rövidítéssel jelölöm az 5.1. táblázatnak megfelelően. A polimerizáció után a ciklikus voltammetriás méréseket monomermentesen ugyanazon SDS koncentráció mellett végeztük.



5.40. ábra Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pEDOT/SDS/víz.

Az 5.40. ábrán bemutatom a pEDOT/SDS/víz rendszerben a töltéshordózók abszorbancia és a vezetés változását az idő függvényében. Az 5.2.1. fejezetben vizsgált pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszerhez hasonló viselkedést figyelhetünk meg. A 950 nm hullámhossznál elnyelő dikation/bipolaron kétszeri növekedés figyelhető meg, míg a monokation/polaron (770 nm) monoton változik, egyszeri növekedése látható az oxidáció elején (~65 s-nál).



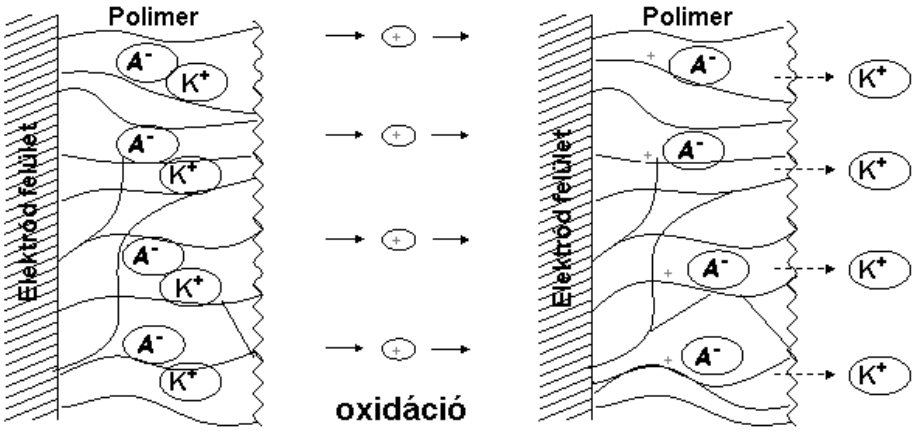
5.41. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pEDOT/SDS/víz.

Az 5.41. ábrán jól megfigyelhető, hogy a monokation/polaron (770 nm) kisebb mennyiségű keletkezése után növekszik a vezetés, míg a dikation/bipolaron (970 nm)

kezdeti nagymértékű megjelenése után nem látható jelentősebb vezetésváltozás, a töltéshordozó második, éles csúccsal járó növekedése sem eredményez további vezetésnövekedést.

Ebben az esetben, ahol a nagyobb dodecil-szulfát (DS^-) anion beépülhet a filmbe, így a kisebb, mozgékonyabb Na^+ kation áramlása lehetséges. A monokation/polaron forma a felelős a vezetés kialakulásáért, hasonlóan a pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszer esethez, ahol szintén a kation mozgását figyelhettük meg a redoxi ciklus alatt, bár a Bu_4N^+ kation nagyobb méretű, mint a Na^+.

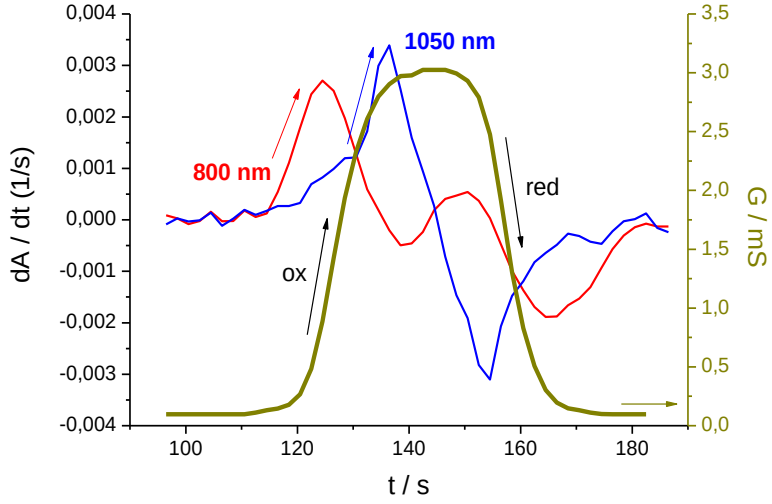
Az oxidatív polimerizáció során a filmben kialakuló pozitív töltéseket anionok kompenzálják. A leválasztás után a film redukciója során, mely alatt semleges állapotba kerül, a töltéstöbblet megszűnik. Ám a filmből az anionok nem tudnak kiáramlani, ezért a töltés neutralitás értelmében a kationok beáramlanak a filmbe. Így a redukált/semleges állapotú vezető polimer filmben anionok és kationok helyezkednek el. Az előbbiek alapján feltételezhetjük, hogy az oxidáció során, amikor kialakítjuk az egyszeresen pozitív monokation/polaron töltéshordozót, akkor a rögzült anion (DS^-, Cl^-) nem tud a filmből távozni, ellentétben a mozgékony (Na^+), illetve a nagyobb méretű (Bu_4N^+) kimozduló kationokkal. Ilyen esetben az 5.42. ábrán bemutatott vázlat alapján lehetséges a redoxi átalakítás, amely a kation kimozdulását/kiáramlását mutatja.



5.42. ábra A kation mozgását mutató vezető polimer film vázlata.

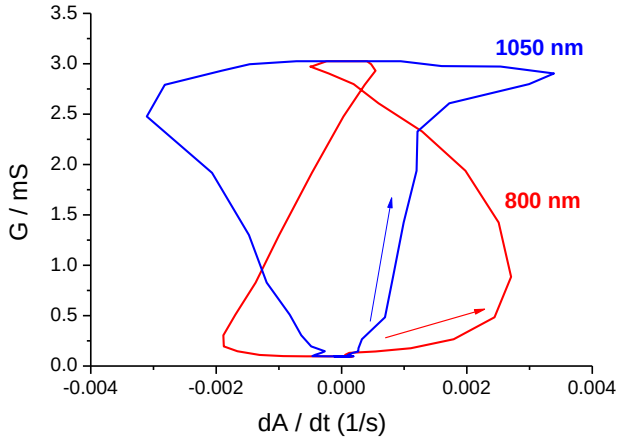
Ezek alapján a másik esetben, ahol a dikation/bipolaron a felelős a vezetés kialakulásáért (pOT, a pBTA, illetve a pTAA filmek esetében), ott a kation helyett az anion mozgását feltételezhetjük. További 3-szubsztituált politioféneket vizsgáltunk a kombinált méréstechnika segítségével. A 0,1 M koncentrációjú 3-hexil-tiofén (HT)

monomer és 0,1 M Et_4NPF_6 vezetősó acetonitriles oldatából választottunk le a speciális ITO üvegelektród felületére filmet, +1,7 V potenciált alkalmazva (**pHT/Et_4NPF_6/AN**).



5.43. ábra Az abszorbancia változás sebessége és a vezetés változása az idő függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pHT/Et_4NPF_6/AN.

Az 5.43. ábrán bemutatjuk a pHT/Et_4NPF_6/AN filmben a töltéshordózók átalakulását az oxidáció/redukció során. Az 1050 nm hullámhossznál megjelenő dikation/bipolaron forma növekedése együtt halad a vezetésével. Ezzel szemben a monokation/polaron (800 nm) képződése előbb látható a vezetéshez képest.



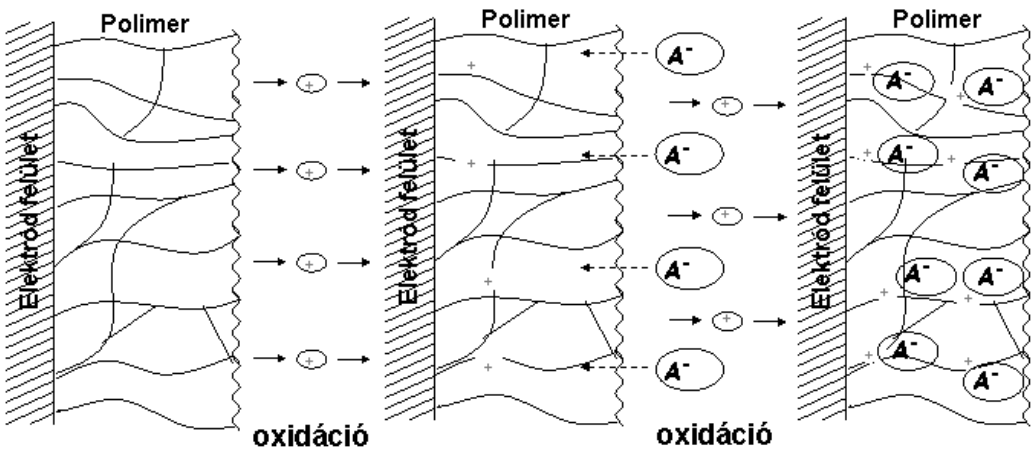
5.44. ábra A vezetés változása az abszorbancia változás sebességének függvényében egy ciklus alatt, a karakterisztikus hullámhosszakon. pHT/Et_4NPF_6/AN.

Ha megvizsgáljuk a vezetés változását az abszorbancia változás sebességének függvényében (5.44. ábra), láthatjuk, hogy a 800 nm hullámhossznál elnyelést mutató monokation/polaron forma nagy mértékű növekedése az oxidáció elején nem okoz

meredekebb vezetésváltozást, ezzel ellentétben a dikation/bipolaron (1050 nm) töltéshordozó, amelynek kisebb mértékű megjelenése a vezetés azonnali növekedését váltja ki.

A pHT/Et_4NPF_6/AN rendszer esetén a kétszeresen pozitív töltésü dikation/bipolaron töltéshordozó megjelenése kapcsolatos a vezetés kifejlődésével. Teljesen hasonló viselkedést tapasztaltunk a pMT filmek esetében is, ahol a MT monomert szintén Et_4NPF_6 vezetősó jelenléte mellett polimerizáltuk, a pHT leválasztásával megegyező feltételek mellett.

Ezek alapján ezekben az esetekben az 5.45. ábrán látható vázlat szerint mehet végbe a vezető polimer filmekben az oxidációs/redukciós átalakítás. Ellentétben az 5.42. ábrán bemutatott modellel, a polimerizáció utáni redukció során a kisebb méretű, nem rögzülő anionok kiáramolhatnak a rétegből. Az újbóli oxidáció megindulásával kialakítjuk az egyszeresen pozitív monokation/polaron töltéshordozókat, ekkor az anionok beáramlása is megkezdődik, de ezzel a film még nem válik vezetővé. Ez az állapot csak az oxidáció mértékének növelésével érhető el, megkésve mindaddig, amíg a negatív töltésű anionok teljesen eljutnak a filmben a töltéshordozókhoz. Ehhez az anionok szabad mozgására, a kétszeresen pozitív töréshordozók kialakulására, és ezek megfelelő filmbeli eloszlására van szükség. Ezen folyamatok szerint abban az esetben, amikor a dikation/bipolaron forma felelős a vezetés kifejlődéséért, a filmünk és az elektrolit oldat között az anion mozgása valószínűsíthető a töltéskompenzációs folyamatok során.



5.45. ábra Az anion mozgását mutató vezető polimer film vázlata.

A kombinált technika alkalmazásával kapott eredmények szerint a vezető polimerekben kialakuló töltéshordozókra, illetve ezen anyagfajtáknak a vezetés

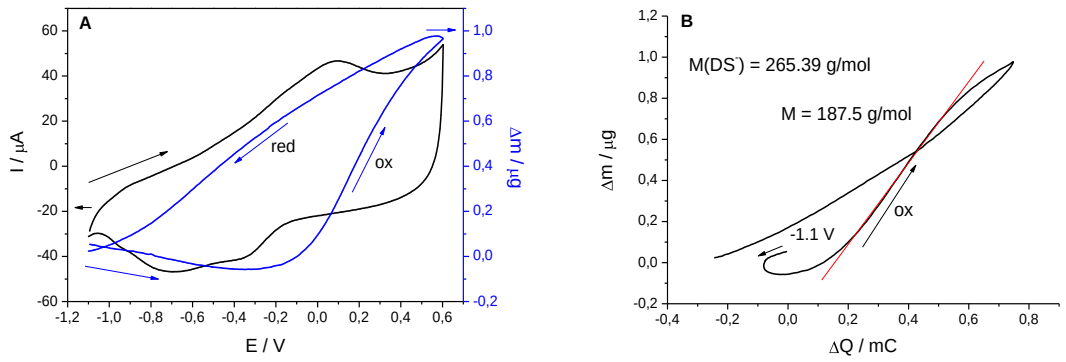
kifejlődésében betöltött szerepére következtethetünk. A töltéshordozók megjelenése összefügghet a filmben lejátszódó töltéskompenzációs folyamatok miatt végbemenő anionok/kationok ki- és beáramlásával. Ezen feltételezés igazolására az előbbi rendszerekben végbemenő ionmozgásokat EQCM segítségével vizsgáltuk meg.

5.5.2. Az ionmozgások igazolása a tömegváltozások alapján

Az 5.4. fejezetben tárgyaltak alapján a Cl^- ion beépül a pEDOT film szerkezetébe, ezzel a konjugáció mértéke csökken. Az EQCM mérések eredményei alapján kiderült, hogy a töltéskompenzációban a nagyobb méretű tetraalkil-ammónium kationok vesznek részt.

Az 5.5. fejezetben vizsgált kétféle rendszer esetén a redoxi átalakítás alatti töltéskompenzáció miatt a filmben és az oldatban lévő anionok/kationok áramlásával bekövetkezett tömegváltozást EQCM segítségével követtük. A filmeket potenciosztatikusan választottuk le, a pEDOT esetében +1,1 V, míg a pHT-t +1,7 V potenciált alkalmazva, az előzőekben leírt feltételekkel azonos koncentrációjú vezetősót, illetve monomert tartalmazó oldatukból. A ciklikus voltammetriás átalakításokat monomermentes oldatokban végeztük.

Az 5.46. ábrán a pEDOT/SDS/víz film vizsgálatakor a CV-t és a tömegváltozásokat mutatjuk be (5.46. A). Az ábra B részén az áram értékek integrálásával kapott töltés függvényében látható a tömeg változása.

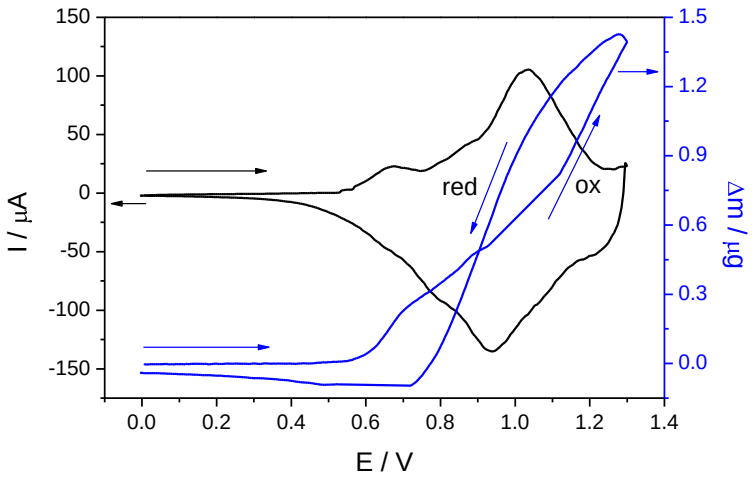


5.46. ábra A: Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. B: Az 5.46. A ábrán látható EQCM adatokból számolt tömegváltozás a redoxi átalakítás alatti töltés változás függvényében. pEDOT/SDS/víz.

A DS^- anion eddig említett beépülésével ellentétesen a tömegváltozási ciklus alapján nagyobb mértékben anion mozgása figyelhető meg. A tömegváltozásokat figyelembe véve az oxidáció elején -1,1 V és +0,2 V között kation kiáramlás, ezután pedig +0,2 V

és +0,6 V közötti tartományban anion beáramlás látható. Az ábra B részén látható görbe oxidációs szakaszára illesztett egyenes meredekségéből számolt virtuális moláris tömeg M_v = 187,5 g/mol. A DS^- anion moláris tömege (M = 265,39 g/mol) kisebb. A két moláris tömeg közti eltérést okozhatja a Na^+ kation kiáramlása, illetve egyéb szolvatációs hatások [133-135].

A pHT/Et_4NPF_6/AN rendszer esetében az áram– és tömegváltozásokat az 5.47. ábrán mutatjuk be. A folyamat elején nincs tömegcsökkenés, a tömeg nem változik, nincs ionmozgás, az anódos áramok megjelenésével viszont a tömeg növekedése látható, ami anion beáramlását jelenti, vagyis a PF_6^- anion beáramlása valósul meg. A töltés függvényében felvett tömegváltozási görbe oxidációs (M_v = 145,9 g/mol) és redukciós (M_v = 147,4 g/mol) szakaszára is illesztettünk egyenest. Ezen adatok és a PF_6^- anion moláris tömege, M = 144,97 g/mol jó egyezést mutatnak.

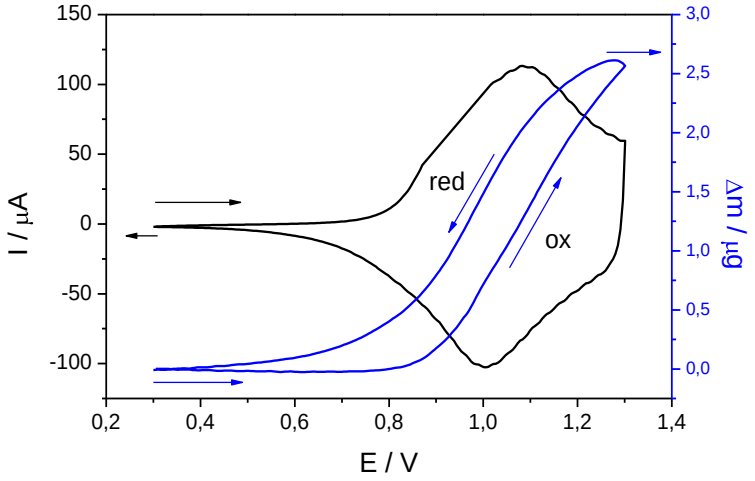


5.47. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. pHT/Et_4NPF_6/AN.

Az általunk előállított vezető polimer filmek esetén érvényes tehát a két modell (5.42. és 5.45. ábra). Ezek szerint, ha a kation kimozgása/kiáramlása az első lépés (5.42. ábra), akkor a kialakuló egyszeresen pozitív töltéshordozó a monokation/polaron és a polimer rétegben megfelelő arányban és eloszlásban lévő anionok alapján azonnal mérhetővé válik a vezetés. Ha az anionok nem rekedtek a filmben (5.45. ábra), akkor a töltéshordozókhoz viszonyított megfelelő mennyiségű anion beáramlására várni kell. Az oxidáció során meg kell várni azt a stádiumot, míg kialakulnak a kétszeresen pozitív dikation/bipolaronok. Ekkor az anionok mozgása szabaddá válik, és a vezetés kifejlődése megindul.

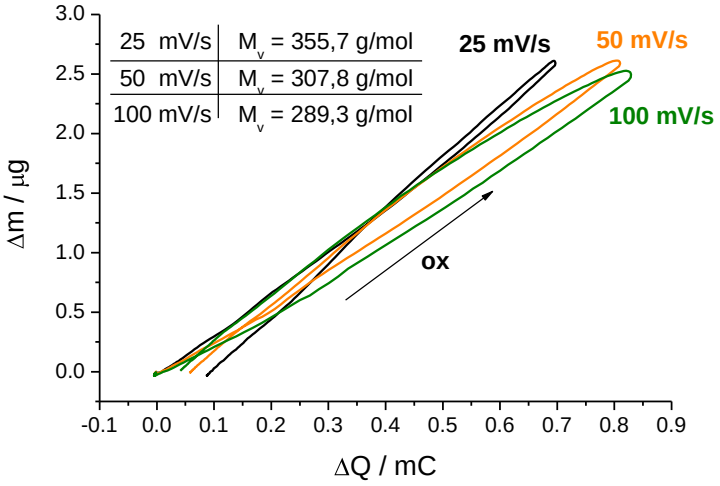
A munkám során eddig bemutatott többi rendszert is megvizsgálva, bebizonyosodott, hogy nem csak pEDOT/SDS/víz és a pHT/Et_4NPF_6/AN esetében igaz a következtetésünk a filmekben végbemenő ionmozgás és a töltéshordozók kialakulása közötti összefüggésről. A következőkben a korábbi rendszereken végzett ellenőrző mérések eredményeit mutatom be.

A 5.3.2. fejezetben már bemutatott pOT/Bu_4NBF_4/AN rendszerben is tanulmányoztuk a redoxi ciklus alatti tömegváltozást, melyet az 5.48. ábrán mutatunk be. Megfigyelhető, hogy az oxidáció során a tömegnövekedés, illetve a redukció alatt a tömegcsökkenés tapasztalható. Ez a viselkedés anion mozgásra utal, amely ebben az esetben a tetrafluoroborát anion (BF_4^-).



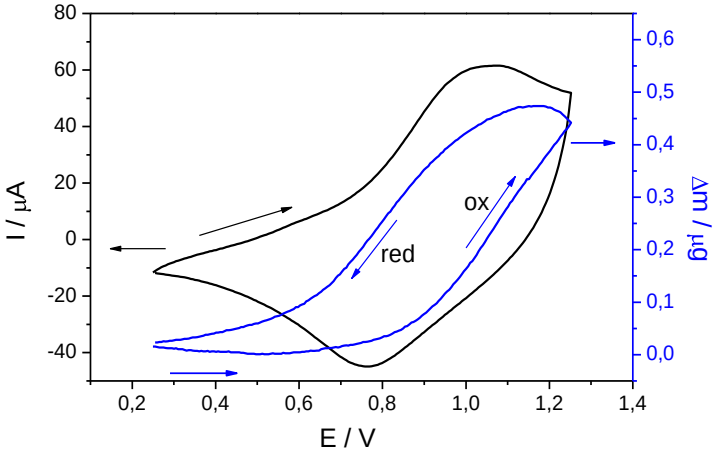
5.48. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. pOT/Bu_4NBF_4/AN.

A különböző ciklizálási sebességek (25, 50, 100 mV/s) mellett felvett ciklusok során mért EQCM adatokból ábrázolt tömegváltozásokat mutatjuk be a töltés függvényében az 5.49. ábrán, illetve táblázatosan megadjuk a virtuális moláris tömegeket (M_v). Az ábrán látható virtuális moláris tömegek nem pontosan egyeznek a BF_4^- anion moláris tömegével, M = 86,8 g/mol, erre magyarázatot adhat a szolvatációja [133-135], illetve a kvarckristályt bevonó fém anyagi minősége is hatással lehet a rétegben végbemenő folyamatokra [136].



5.49. ábra Az 5.48. ábrán látható EQCM ábra, illetve a két másik ciklizálási sebesség mellett felvett CV adataiból számolt látszólagos moláris tömegnek a redoxi átalakítás alatti kísérleti adatokból számolt értéke.

A 5.3.1. fejezetben bemutatott pTBA/Bu_4NBF_4/AN rendszerben is vizsgáltuk a tömeg változását a redoxi átalakítás alatt (5.50. ábra). Megfigyelhető, hogy az oxidáció során a tömeg növekszik, illetve a redukció alatt a tömeg csökken. Ezek alapján szintén anion mozgást valószínűsíthetünk. Több ciklizálási sebességgel felvett CV során illesztett egyenes meredekségéből számolt virtuális moláris tömegeket az 5.3. táblázatban mutatjuk be. Ezek az értékek kisebbek, mint a BF_4^- anion moláris tömege (M = 86,8 g/mol), ezt az eltérést okozhatja a szolvatáció hatása [133-135].



5.50. ábra Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. A ciklizálási sebesség 25mV/s. pTBA/Bu_4NBF_4/AN.

5.3. Táblázat A Δm – ΔQ görbék oxidációs szakaszaira illesztett egyenesek meredekségeiből számított virtuális moláris tömegek.

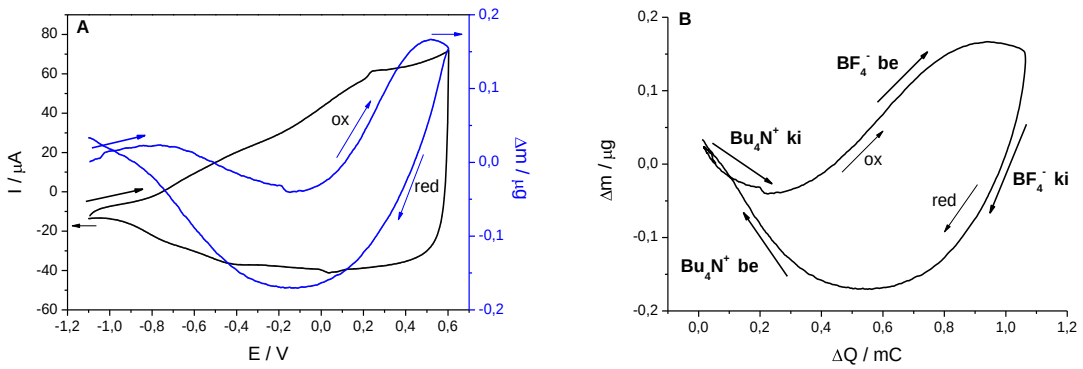
v (mV/s)	10	25	50	100
M (BF_4^-) (g/mol)	39,9	45,7	48,6	49,2

A pTAA/Bu_4NBF_4/AN rendszer esetén is hasonlóan anion mozgást tapasztaltunk.

A pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszernél tapasztalt speciális kölcsönhatás miatt a Cl^- anionok egy része a filmben kovalens kötéssel rögzült, másik része, bár megtartja töltését, a filmet nem képes elhagyni. Ezért a film redoxi átalakítása alatti tényleges töltés kompenzációt a filmben lévő Bu_4N^+ kationok áramlása biztosítja.

Ezen tisztán kationmozgáson alapuló rendszer esetében tehát a megjelenő töltéshordozók közül az egyszeresen pozitív monokation/polaron formát találtuk felelősnek a vezetés kialakulásában. Megvizsgáltuk ezért a pEDOT vezető polimer filmekben kialakuló töltéshordozók viselkedését, ha a rendszerben vegyes ionmozgás tapasztalható [137-139].

A Bu_4BF_4 vezetősó kis koncentrációban oldódik vízben, ezért a 0,01 M koncentrációjú EDOT monomert 0,025 M koncentrációjú Bu_4NBF_4 vezetősót tartalmazó vizes oldatából választottuk le +1,1 V potenciált alkalmazva.



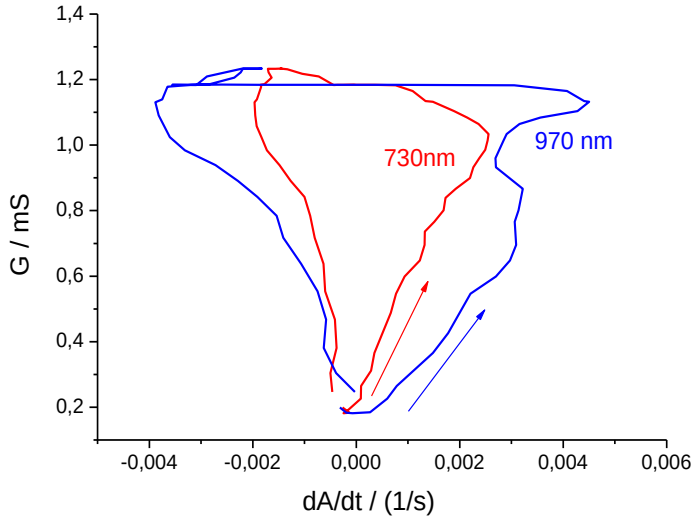
5.51. ábra A: Az egyidejűleg rögzített ciklikus voltammogram és a tömegváltozás a potenciál függvényében. B: Az 5.51. A ábrán látható EQCM adatokból számolt tömegváltozás a redoxi átalakítás alatti töltésváltozás függvényében. pEDOT/Bu_4NBF_4/víz.

Az 5.51. ábrán bemutatjuk a ciklikus voltammetra alatti tömegváltozást (A rész), illetve a töltés függvényében ábrázolt tömegváltozást (B rész). Mindkét görbe lefutása alapján látható, hogy a kation és az anion ki- és beáramlása is lejátszódik. Az 5.51. B ábrán a nyilakkal jelöljük, hogy az oxidáció legelején rövid ideig a Bu_4N^+ kation kiáramlása dominál a filmből, mely gyorsan átvált arra a szakaszra, ahol a pozitív töltés

kompenzációjakor döntően a BF_4^- anion áramlik be, majd a redukció során először az anion kiáramlása, majd a kation filmbe történő belépése figyelhető meg.

Ezek alapján, a megadott koncentrációjú oldatokból +1,1 V potenciálon választottunk le pEDOT filmet a speciális ITO üvegelektród felületre.

Az 5.52. ábrán bemutatjuk a pEDOT/Bu_4NBF_4/víz rendszerben a töltéshordozók viselkedését oxidáció/redukció alatt. Az 5.52. ábrát megvizsgálva elmondhatjuk, hogy a monokation/polaron kismértékű megjelenése okozza a vezetés növekedését. Ez a megfigyelés hasonló a pEDOT/Bu_4NCl/víz filmek esetében bemutatott viselkedéssel (5.31. és 5.39. ábra), ahol a kation kiáramlással kezdődik a töltéskompenzáció.



5.52. ábra A vezetés változása az abszorbanciaváltozás sebességének függvényében, egy ciklus alatt. pEDOT/Bu_4NBF_4/víz.

5.4. Táblázat A vizsgált rendszerekben az oxidáció során megfigyelt ionmozgás és a vezetés kifejlődéséért felelős töltéshordozók kapcsolata.

a rendszer rövidítése	meghatározó ionmozgás	töltéshordozó
pEDOT/SDS, PIPES/víz	kation kiáramlás	monokation/polaron
pOT/Et_4NPF_6/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron
pTBA/Bu_4NBF_4/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron
pTAA/Bu_4NBF_4/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron
pOT/Bu_4NBF_4/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron
pEDOT/Bu_4NCl/víz	kation kiáramlás	monokation/polaron
pEDOT/SDS/víz	kation kiáramlás	monokation/polaron
pEDOT/Bu_4NBF_4/víz	vegyes ionmozgás	monokation/polaron
pHT/Et_4NPF_6/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron
pMT/Et_4NPF_6/AN	anionmozgás	dikation/bipolaron

A vizsgálataink összegzéseként az 5.4. táblázatban mutatom be az általunk vizsgált rendszereket, azt, hogy melyik töltéshordozó felelős a vezetésért, illetve a film és az elektrolit oldat között végbemenő meghatározó ionmozgást.

Ezek alapján elmondhatjuk, hogy az egyidejű kombinált méréstechnikával meg lehet határozni, hogy melyik töltéshordozó felelős a vezetés kialakulásáért, a monokation/polaron, vagy a dikation/bipolaron. A méréseinket *in situ* EQCM méréstechnikai eredményekkel egészítettük ki. Így bizonyítottuk, hogy kapcsolat van a vezető polimer filmben kialakuló töltéshordozó vezetésben betöltött szerepe és a filmben végbemenő ionmozgás között. Ha a polimer rétegből először a kationok áramlanak ki, akkor a monokation/polaron, ha csupán anionok belépése kíséri a film oxidációját, akkor a dikation/bipolaron megjelenése hozható korrelációba a vezetés kifejlődésével.

6. Összegzés

Munkám céljául tűztük ki, hogy két *in situ* technika egyidejű kombinálását megvalósítsuk, és általa azonosítsuk a vezető polimerekben, hogy melyik töltéshordozó felelős a redoxi átalakítás alatt a névadó tulajdonság, a vezetés kialakulásáért. Vizsgálatainkat EQCM mérésekkel egészítettük ki, melyekkel a filmekben végbemenő ionáramlást vizsgáltuk. Így egyes rendszereknél kation-, míg másoknál anionmozgást állapítottunk meg: a filmek egy részénél az oxidáció megindulását a kationoknak a rétegből történő kiáramlása, más részénél az anionok beáramlása kíséri.

Doktori munkám során több vezető polimert állítottunk elő, különféle vezetősót és oldószert alkalmazva. Így 10-12 különböző rendszeren végeztünk méréseket, illetve vontunk le következtetéseket.

A doktori disszertációban bemutatott legfontosabb eredményeket röviden a következő pontokban foglalom össze:

1. Első lépésben a méréseink során alkalmazott speciális ITO elektród (4.16. ábra) felületére sikerrel választottunk le pEDOT filmet. A vezetés függvényében az abszorbancia változását a három karakterisztikus hullámhosszon ábrázolva (5.19. ábra) (a redukált/semleges (560 nm), a monokation/polaron (770 nm) és dikation/bipolaron (970 nm) forma), megfigyelhetjük mindhárom hullámhosszon az anyagfajták növekedését. A polimerizáció alatt a három szegmens viselkedése ezért a film vezetésének kialakulása szempontjából nem elkülöníthető.
2. Munkánk első fázisában a pEDOT filmeket tanulmányoztuk. Megvizsgáltuk a redoxi átalakítás alatt az anyagfajták abszorbanciájának változását abból a célból, hogy elkülöníthessük azok viselkedését. A vezető állapot kifejlődése során két különböző töltéshordozót tudunk azonosítani. Annak érdekében, hogy meghatározzuk, melyik oxidált állapotban lévő forma felelős a vezető polimerekben a vezetés kialakulásáért az oxidáció alatt, a két *in situ* technika kombinálásával a spektrális és a vezetési változásokat egymás függvényében vizsgáltuk.
3. Annak érdekében, hogy a kialakuló töltéshordozók és a vezetés kapcsolatára fényt derítsünk, azaz hogy megmutassuk mely szegmens felelős a vezetés kialakulásáért, megvizsgáltuk az anyagfajták abszorbanciájának időbeni változását, ami a Lambert-Beer törvény értelmében az anyagfajták koncentrációjának változásával, azaz képződési/fogyási sebességükkel arányos. A vezetés változásának és az abszorbancia

változás sebességének egymás függvényében való ábrázolásakor egyértelművé vált a két töltéshordozó megjelenése közti különbség.

Vizsgálataink során két eset derült ki: a pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszer redoxi átalakítása alatt a monokation/polaron felelős a vezetés kialakulásért, míg a vizsgálatok körébe bevont pOT/Et_4NPF_6/AN filmben lejátszódó oxidáció során a vezetés növekedése a dikation/bipolaron töltéshordozó kialakulásával hozható korrelációba.

4. Különféle rendszerek szisztematikus, többféle monomer és oldószer alkalmazására kiterjesztett vizsgálata során arra kerestünk választ, hogyan hatnak ezek a paraméterek a töltéshordozóknak a vezetés kialakulásában betöltött szerepére. A pTBA/Bu_4NBF_4/AN, pTAA/Bu_4NBF_4/AN, pOT/Bu_4NBF_4/AN és pOT/Et_4NPF_6/AN rendszerek esetében azt találtuk, hogy a vezető állapot kifejlődése a dikation/bipolaron töltéshordozó megjelenéséhez köthető.

5. Méréseink során a szakirodalomban leírtakkal ellentétes viselkedést figyeltünk meg, a pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszer esetén. A kis, mozgékony Cl^- anion oxidáció alatti beáramlása helyett a Bu_4N^+ kation mozgására utaló viselkedést figyeltünk meg. Az elektrokémiai kvarckristály mikromérleg segítségével kapott eredmények egyértelműsítették, hogy a Cl^- ion beépült a pEDOT rétegbe.

A Tartui Egyetemen kooperációban végzett elméleti kémiai számítások szerint öt EDOT monomerből álló egységenként egy Cl atom kovalens kötéssel kapcsolódik az egyik monomerben lévő kén atom melletti C atomhoz. A C-Cl kovalens kötések kimutatására infravörös spektroszkópiát alkalmaztunk. Az infravörös spektrumokon látható sávok alapján elmondhatjuk, hogy a halogén atomok (Cl) beépültek a filmbe, kovalens kötéssel kapcsolódnak a polimer lánc EDOT egységeiben lévő C atomokhoz. Hasonló viselkedést sikerült igazolni Bu_4NF jelenlétében készített filmek esetében is.

6. EDX elemanalitikai módszerrel is igazoltuk a Cl^- ion beépülését. A vezető polimer rétegeket különböző oxidációs állapotban vizsgálva egyértelműen bebizonyosodott, hogy a rétegben lévő S és a Cl aránya állandó, minden esetben átlagosan 5,65.

A film redoxi aktivitásának csökkenése alapján feltételezhetjük, hogy a konjugáció mértéke csökkent, mivel a C atomok hibridizációja sp^3 állapotba került, mert a Cl atomokkal kovalens kötést létesítettek, ami a Cl^- ionok egy részének a polimer filmbe történő végleges beépülését jelenti. A klorid ionok mintegy harmada megtartja töltését, a semleges filmben ezt beépülő kationok kompenzálják. A redoxi transzformáció során a filmben kialakuló pozitív töltések hatására e kationok kiáramlása

figyelhető meg. A pEDOT/Bu_4NCl/víz rendszerben a monokation/polaron kismértékű megjelenése azonnali vezetésnövekedést eredményez. Ezen eredmények alapján arra következtettünk, hogy alapvető összefüggés van a vezetés kialakulásáért felelős töltéshordozó és a vezetősót alkotó ionok mozgása/áramlása között.

7. A kombinált technika alkalmazásával kapott eredmények szerint tehát a vezető polimerekben kialakuló töltéshordozókra, illetve ezen anyagfajtáknak a vezetés kifejlődésében betöltött szerepére következtethetünk. A töltéshordozók megjelenésének a vezető állapotba való átalakulásban betöltött szerepe összefügg a filmben lejátszódó töltéskompenzációs folyamatok miatt végbemenő anionok/kationok ki- és beáramlásával. Az EQCM mérések eredményeinek figyelembe vételével a következőkben leírt (az 5.42. és 5.45. ábrán bemutatott) modell alapján játszódik le a töltéshordozók kialakulása, az így létrejött pozitív töltések kompenzációja és a vezető állapotba jutás kifejlődése.

Ha az oxidáció kezdeti szakaszán létrejövő töltéshordozók töltéseit a kation mozgása/kiáramlása kíséri (5.42. ábra), akkor a polimer rétegben visszamaradnak az anionok, melyek a vezető állapotban rögzültek a film belsejében, megfelelő arányban (a töltéshordozókhoz viszonyítva). Így a kialakuló egyszeresen pozitív töltéshordozókkal (monokation/polaron) egyidejűleg, azonnal mérhetővé válik a vezetés növekedése. Ha az anionok nem rögzültek a filmben (5.45. ábra), akkor az oxidáció során megfelelő eloszlásuk kialakulására mindaddig várni kell, míg a lánc menti töltések kialakulnak, és így mozgásukat szabaddá teszik. Ennek eléréséhez a kétszeresen pozitív dikationok/bipolaronok megjelenése szükséges, és csak ennek megvalósulásával, az előző esethez képest lassabban fejlődik ki a vezetés.

Fenti eredményeink általánosíthatóak: az általunk elsőként alkalmazott kombinált technika minden transzparens réteg esetében alkalmas arra, hogy redoxi átalakításuk során az optikailag elkülöníthető töltéshordozók közül eldönthessük, melyikük tehető felelőssé a vezetés kialakulásáért.

E kiterjesztésen túl, a vezető polimerek molekuláris szinten végbemenő redoxi viselkedésének ismerete új utat nyithat a gyakorlati szempontból fontos alkalmazások irányába. A rétegekben immobilizálódott anionok révén az oxidáció során a vezetés növekedése azonnal mérhetővé válik. Ennek felismerése alapján lehetőség nyílik polimer alapú eszközök tervezésére, például gyors-kapcsolású elektronikai vagy elektrooptikai egységek megépítésére.

7. Summary

Our aim was the realisation of the combination of two different *in situ* techniques – for the first time in the literature –, which makes possible the simultaneous monitoring of the development of the name-giving property conductance and the spectral changes during the redox transformation. As it will be demonstrated, the simultaneous monitoring gives a unique opportunity to distinguish whether the mono- or the di-cationic species are primarily correlated with the development of the conductance of the given polymer. We completed the simultaneous results with EQCM measurements and proved that in one part of the systems the formations of the charge carriers are in connection with the movement of the cations out, while in another with that of the anions in the layer.

My doctoral work involved the synthesis of several conducting polymers, with the application of numerous conducting salts and various solvents. The conclusions of the PhD dissertation are based on the investigation and discussion of 10-12 different systems.

The most important results of this PhD dissertation thesis can be summarized as follows:

1. pEDOT has been synthesized successfully onto an special ITO electrode (Fig. 4.16.) as a first step from buffered aqueous solution in the presence of solubilising sodium-dodecyl-sulfate (SDS). Fig. 5.19 presents the absorbance changes recorded at characteristic wavelengths *vs*. the simultaneous *in situ* conductance change during the electrochemical polymerization. The selected absorbance data represent and follow the formation of neutral (560 nm) and the two oxidized species, attributed to monocationic/polaronic (770 nm) and dicationic/bipolaronic (970 nm) forms. During the electrochemical deposition the absorbance of the film increases in the whole visible wavelength range. The observed parallel accumulation of the optically different segments expresses no specific or favoured role in the development of the conductance of the film.

2. In the first part of the work, we studied pEDOT films. The combination of the two *in situ* applied techniques makes possible to visualize the parallel spectral and conductance changes in function of a common parameter, the potential. The combined technique could identify two charge carriers. By the combination of the two *in situ*

methods, the correlation of the conductance and the formation/transformation of the different species can be revealed.

3. In order to elucidate the correlation between the conductance and the formation of the charge carriers, the derivative of the absorbance change by time of the species was studied, which – based on the Lambert-Beer law – is proportional with their formation rate. By plotting the conductance *vs*. the rate of absorbance change, the difference in the behaviour of the two charge carriers was cleared.

The redox transformation of pEDOT/SDS, PIPES/water and pOT/Et_4NPF_6/AN has been studied and compared by combining simultaneous *in situ* UV–Vis–NIR spectroelectrochemical and ac conductance techniques. These experimental results clearly evidenced that the conductance increase of pEDOT is in strict correlation with the rate of the increase (dA/dt) of the species absorbing in the medium wavelength range (770 nm—monocations). In contrast, the conductance of pOT does not increase with the fast formation of species absorbing in the medium wavelength range, but it can be perfectly correlated with the rate of the formation of species absorbing at 1050 nm. This absorbance range is assigned to dications (bipolarons), thus in pOT the development of the conducting state should be attributed to species considered as the dication form.

4. Systematic studies on the redox transformation of various conducting polymers (polymerised from different monomers) and in different solvents to elucidate the background of the different behaviours suggest that the observed difference can be connected to the different polymerization circumstances. In pTBA/Bu_4NBF_4/AN, pTAA/Bu_4NBF_4/AN, pOT/Bu_4NBF_4/AN and pOT/Et_4NPF_6/AN systems the conductance increased during the redox transformation with the formation of dicationic/bipolaronic species.

5. We found an anomalous behaviour for the chloride ion doped pEDOT, which result is about to change former perception, namely that the mobility of small spherical anions endows the films always with anion exchange property. As it is demonstrated, a strong interaction between the polymer and this anion leads to a film, which – in spite of the expectations – exhibits perfect cation exchange property. The amount of the chloride ion in the layer proved constant by the EQCM results, indicating only cationic movements during the redox transformation of the pEDOT/Bu_4NCl/aqueous film.

Semi-empirical and DFT calculations (performed at the University of Tartu) indicated that chloride ions interact with the alpha carbon atoms of the thiophene rings

of EDOT oligomers, creating sp^3 hybridized perturbations in the polymer chain. FT-IR spectra evidenced the appearance of C-Cl bonds. A similar pattern was proved with a film prepared in the presence of Bu_4NF.

6. Elementary analysis, performed by EDX spectroscopy with 8 polymer samples of different oxidation state clearly showed the permanent presence of constant amount of chlorine (S/Cl ~ 5.65), independently of the oxidation state of the pEDOT layer.

The formation of such bond may decrease the conjugation of the polymeric backbone, which was reflected in the smaller doping levels of the Cl-containing samples. Importantly, we proved that even without utilizing large/macromolecular anions, pEDOT can be forced to act as a cation exchanger. Further experiments with pEDOT/Bu_4NCl in water, where the development of the conducting state is directly related to the appearance of the first charge carriers, showed that the redox transformation starts with cation removal. Thus, the increase in the amount of monocatinic/polaronic forms seems to be correlated with the conductance.

7. Combined *in situ* spectral and conductance measurements proved the correlation between the development of the conducting state and the formation of the charge carriers. This behaviour is in connection with the fact that the charge transfer causes either the movement of the cations or anions.

Our EQCM results suggest alternative models (Fig. 5.42. and 5.45.) for the relation of the charge carriers and the moving cations or anions. In the case of immobilised anions the redox process starts with the migration of the cations out of the film, leaving back the anions in their proper position they occupied in the conducting state. Thus, the conductance increases most of all with the absorbance change at the monocatinic/polaronic form (Fig. 5.42.). In anion exchanging films, the charge transfer forces the flux of anions in, from the side of the film/solution interface, and the macroscopic conductance requires the proper berth of the anions (Fig. 5.45.). This stage can be achieved through a dense enough distribution of the charge carriers. Thus, the onset of the conductance is delayed, and it is a result of the interaction of charge carriers in a later stage of the redox transformation, after their significant charge density has been achieved. In this case the development of the conducting state is connected to the formation of the so called dicationic/bipolaronic species.

The *in situ* spectroelectrochemistry hyphenated with the ac conductance technique can be widely applied for studying the mechanism of the redox transformation of various transparent electroactive layers.

Beyond the extension of the general theoretical knowledge on the molecular level redox behaviour of conducting polymers, we believe that the results are important also from practical aspects, giving an orientation how to design optimally performing polymer-based devices, such as fast-switching electronic or electrochromic devices.

Irodalomjegyzék

[1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1977) 578-580.

[2] Inzelt, G., *Conducting Polymers,* Scholz, F., Springer-Verlag, (2008), a) **1.** fejezet, 1-6; b) **2.** fejezet, 7-65; c) **3.** fejezet, 67-122.

[3] Dall'Olio, A.; Dascola, Y.; Varacca, V.; Bocchi, V., *Acad. Sci. Ser. Paris C* **267** (1968) 433-435.

[4] Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1979) 635-636.

[5] Inzelt, G.; Pineri, M.; Schultze, J. W.; Vorotyntsev, M. A., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2403-2421.

[6] Charlesworth, J. M.; Partridge, A. C.; Garrard, N., *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 5418-5423.

[7] Diers, J. R.; Dearmond, M. K.; Guay, J.; Diaz, A.; Wu, R. L.; Schumm, J. S.; Tour, J. M., *Chemistry of Materials* **6** (1994) 327-332.

[8] Epstein, A. J., *Handbook of conducting polymers,* Skotheim, T. A., **29**. fejezet, (1986) 1041-1098.

[9] Doblhofer, K.; Rajeshwar K., *Handbook of conducting polymers,* Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds. J. R., **20**. fejezet, (1998) 531-588.

[10] Chance, R. R.; Boudreaux, D. S.; Brédas, J. L.; Silbey, R., *Handbook of conducting polymers,* Skotheim, T. A., **24.** fejezet, (1986) 825-857.

[11] Tourillon, G., *Handbook of conducting polymers,* Skotheim, T. A., **9.** fejezet, (1986) 293-350.

[12] McCullogh, R.; Ewbank, P., *Handbook of conducting polymers,* Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds. J. R., **9.** fejezet, (1998) 225-257.

[13] Pople, J. A.; Walmsley, S. H., *Molecular Physics* **5** (1962) 15-20.

[14] Salem, L., *Molecular Orbital Theory of conjugated systems,* Benjamin Kiadó (1966).

[15] a) Bishop, A. R.; Campbell, D. K.; Fesser, K., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **77** (1981) 253-264.; b) Campbell, D. K.; Bishop, A. R., *Nuclear Physics B* **200** (1982) 297-328.

[16] Lefebvre, M.; Qi, Z.; Rana, D.; Pickup, P. G., *Chemistry of Materials* **11** (1999) 262-268.

[17] Feast, J. W., *Handbook of conducting polymers*, Skotheim, T. A., **1.** fejezet, (1986) 1-44.

[18] McCullogh, R. D.; Lowe, R. D., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1992) 70-72.

[19] Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda S., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **12** (1974) 11-20.

[20] Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Savéant, J. M., *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 10158-10164.

[21] Chen, X.; Inganas, O., *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 15202-15206.

[22] Kudoh, Y.; Akami, K.; Matsuya, Y., *Synthetic Metals* **98** (1998) 65-70.

[23] Bazzaoui, E. A.; Aeiyach, S.; Lacaze, P. C., *Synthetic Metals* **83** (1996) 159-165.

[24] Sakmeche, N.; Bazzaoui, E. A.; Fall, M.; Aeiyach, S.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Aaronand, J. J.; Lacaze, P. C., *Synthetic Metals* **84** (1997) 191-192.

[25] Niu, L.; Kvarnström, C.; Dong, S.; Ivaska, A., *Synthetic Metals* **121** (2001) 1389-1390.

[26] Hillman, A. R.; Daisley, S. J.; Bruckenstein, S., *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 1316-1322.

[27] Plieth, W.; Bund, A.; Rammelt, U.; Neudeck, S.; Duc, L. M., *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2366-2372.

[28] Bund, A.; Neudeck, S., *Journal of Physical Chemistry* B **108** (2004) 17845-17850.

[29] Peres, R. C. D.; De Paoli, M. A.; Torresi, R. M., *Synthetic Metals* **48** (1992) 259–270.

[30] Paik, W.; Yeo, I. H.; Suh, H; Kim, Y.; Song, E., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 3833-3840.

[31] Li, C.; Imae, T., *Macromolecules* **37** (2004) 2411-2416.

[32] Sonmez, G.; Schottland, P.; Reynolds, J. R., *Synthetic Metals* **155** (2005) 130-137.

[33] Otero, T. F.; Martinez, J. G.; Hosaka, K.; Okuzaki, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **657** (2011) 23-27.

[34] Plieth, W.; Bund, A.; Rammelt, U.; Neudeck, S.; Duc, L. M., *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2366-2372.

[35] Syritski, V.; Idla, K.; Öpik, A., *Synthetic Metals* **144** (2004) 235–239.

[36] Hou, P.; Han, D.; Wang, Z.; Yang, G.; Xu, X.; Niu, L., *Synthetic Metals* **157** (2007) 779-783.

[37] Zhou, M.; Pagels, M.; Geschke, B.; Heinze, J., *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 10065-10073.

[38] Eliseeva, S. N.; Babkova, T. A.; Kondratiev, V. V., *Russian Journal of Electrochemistry* **45** (2009) 152-159.

[39] Peintler-Kriván, E., *Egyetemi Doktori értekezés*, SZTE (2002).

[40] Hanawa, T.; Kuwabata, S.; Hashimoto, H.; Yoneyama, H., *Synthetic Metals* **30** (1989) 173-181.

[41] Dogan, S.; Akbulut, U. Yalcin, T.; Surez, S.; Toppare, L., *Synthetic Metals* **60** (1993) 27-30.

[42] He, M.; Leslie, T.; Garner, S.; DeRosa, M. E.; Cites, J. S., *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 8731-8736.

[43] De Longchamp, D. M.; Kastantin, M.; Hammond, P. T., *Chemistry of Materials* **15** (2003), 1575-1586.

[44] Yoshioka, Y.; Jabbour G. E., *Handbook of conducting polymers*, Skotheim, T. A.; Reynolds. J. R., **3.** fejezet, (2007) 1-21.

[45] Baughman, R. H., *Synthetic Metals* **78** (1996), 339-353.

[46] Goward, G. R., Leroux, F.; Nazar L. F., *Electrochimica Acta* **43** (1998) 1307-1313.

[47] Belanger, D.; Ren, X.; Davey, J.; Uribe, F.; Gottesfeld, S., *Journal of the Electrochemical Society* **147** (2000) 2923-2929.

[48] Ge, H.; Zhang, J.; Wallace, G. G., *Analytical Letters* **25** (1992) 429-441.

[49] Schmidt, V. M.; Tegtmeyer, D.; Heitbaum, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **385** (1995) 149-155.

[50] Jonas F.; Morrison, J. T., *Synthetic Metals* **85** (1997), 1397-1398.

[51] Lu, W.; Elsenbaumer, R. L.; Wessling, B., *Synthetic Metals* **71** (1995) 2163-2166.

[52] Ahmad, N.; MacDiarmid, A. G., *Synthetic Metals* **78** (1996) 103-110.

[53] Bartlett, P. N.; Birkin, P. R., *Analytical Chemistry* **66** (1994) 1552-1559.

[54] Reynolds, J. R.; Pyo, M.; Qui, Y. J., *Synthetic Metals* **55-57** (1993) 1388-1395.

[55] Wu, Y. Z.; Wallace, G. G.; Spinks, G. M., *Smart Materials and Structures* **14** (2005) 1511-1516.

[56] Binder, M.; Mammone, J.; Schlotter, N. E., *Synthetic Metals* **39** (1990) 215-224.

[57] Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Lukkari, J; Pasanen, P., *Synthetic Metals* **84** (1997) 215-216.

[58] Davidson, R. G.; Turner, T. G., *Synthetic Metals* **72** (1995) 121-128.

[59] Mikat, J.; Orgzall, I.; Hochheimer, H. D., *Synthetic. Metals* **116** (2001) 167–170.

[60] Gabrielli, C.; Huet, F.; Keddam, M.; Haas, O., *Electrochimica Acta* **33** (1988) 1371-1388.

[61] Jüttner, K.; Schmitz, R. H. J.; Hudson, A., *Electrochimica Acta* **44** (1999) 4177-4187.

[62] Schiavon, G.; Sitran, S.; Zotti, G., *Synthetic Metals* **32** (1989) 209-217.

[63] Chiu, W. W., Travassejdic, J.; Cooney, R. P.; Bowmaker, G. A., *Synthetic Metals* **155** (2005) 80-88.

[64] Bruckenstein, S.; Michalski, M.; Fensore, A.; Li, Z.; Hillman, A. R., *Analytical Chemistry* **66** (1994), 1847-1852.

[65] Abrantes, L. M.; Correia, J. P., Electrochimica Acta **44** (1999) 1901-1910.

[66] Hamnett, A.; Hillman, A. R., Journal of the Electrochemical Society **135** (1988) 2517-2524.

[67] Kim, W. H.; Kushto, G. P.; Kim, H.; Kafafi, Z. H., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41** (2003) 2522–2528.

[68] Omastová, M.; Kosina, S.; Pionteck, J.; Janke, A.; Pavlinec, J., *Synthetic Metals* **81** (1996) 49–57.

[69] Bello, A.; Giannetto, M.; Mori, G., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **575** (2005) 257–266.

[70] Chao, F.; Costa, M.; Tian, C., *Synthetic Metals* **53** (1993) 127-147.

[71] Spanninga, S. A.; Martin, D. C.; Chen, Z., *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 14998-15004.

[72] Xing, K. Z.; Fahlman, M.; Chen, X. W, Inganas, O.; Salaneck, W. R., *Synthetic Metals* **89** (1997) 161–165.

[73] Niu, L.; Kvarnström, C.; Fröberg, K.; Ivaska, A., *Synthetic Metals* **122** (2001) 425-429.

[74] Rapta, P.; Neudeck, A.; Petr, A; Dunsch, L., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **94** (1998) 3625-3630.

[75] Mihály, L.; Pekker, S.; Jánossy, A., *Synthetic Metals* **1** (1980) 349-355.

[76] Sato, M.; Morii, H., *Macromolecules* **24** (1991) 1196-1200.

[77] Pern, F. J.; Frank, A. J., *Journal of the Electrochemical Society* **137** (1990) 2769-2777.

[78] Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition, IUPAC Recommendations, (2006) 359.

[79] Hillman, A. R.; Mallen, E. F., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **243** (1988) 403-417.

[80] Visy, C.; Lukkari, J.; Pajunen, T.; Kankare, J., *Synthetic Metals* **33** (1989) 289-299.

[81] Kankare, J.; Lukkari, J.; Pajunen, T.; Ahonen, J.; Visy, C., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **294** (1990) 59-72.

[82] Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A., *Electrochimica Acta* **44** (1999) 2739-2750.

[83] Zerbi, G; Radaelli, R.; Veronelli, M.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Zotti, G., *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 4531-4542.

[84] De Tacconi, N. R.; Son, Y.; Rajeshwar, K., *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 1042-1049.

[85] Efremova, A.; Regis, A; Arsov, L. J., *Electrochimica Acta* **39** (1994) 839-845.

[86] Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Ivaska, A.; Sariciftci, N. S., *Journal of Molecular Structure* **521** (2000) 271-277.

[87] Divisia-Blohorn, B.; Genoud, F.; Miiller, H.; Salhi, F., *Synthetic Metals* **101** (1949) 390-391.

[88] Nechtschein, M.; Decreux, F.; Genoud, F.; Vieil, E.; Perneaut, J. M.; Geneis, E., *Synthetic Metals* **15** (1986) 59-78.

[89] Albery, W. J.; Compton, R. G.; Jones, C. C.; *Journal of the American Chemical Society* **106** (1984) 469-473.

[90] Compton, R. G.; Coles, B. A.; Day, M. J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **200** (1986) 205-215.

[91] Damlin, P.; Kvarnström, C.; Ivaska, A., *Analytica Chimica Acta* **385** (1999) 175-186.

[92] Efimov, I.; Winkels, S.; Schultze, J. W., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **499** (2001) 169–175.

[93] Sauerbrey. G., *Zeitschrift für Physik* **155** (1959) 206-222.

[94] Skompska, M.; Jackson, A.; Hillman, A. R., *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2000) 4748-4757.

[95] Inzelt, G., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 3865-3876.

[96] Visy, C.; Kankare, J.; Kriván, E., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 3851-3864.

[97] Sezer, E.; Skompska, M.; Heinze, J., *Electrochimica Acta* **53** (2008) 4958-4968.

[98] Weidlich C.; Mangold, K. M.; Jüttner, K., *Electrochimica Acta* **50** (2005) 1547–1552.

[99] Poprikov, G. S.; Barkwkov, E.; Schindler, R. N., *Electrochimica Acta* **40** (1995) 1857-1862.

[100] Vyas, R. N.; Wang, B., *Electrochemistry Communications* **10** (2008) 416-419.

[101] Kankare, J.; Kupila, E. L., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **322** (1992) 167-181.

[102] Skompska, M.; Mieczkowski, J.; Holze, R.; Heinze, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **577** (2005) 9-17.

[103] Meana-Esteban, B.; Sundfors, F.; Espíndola, P.; Kvarnström, C.; Heinze, J.; Ivaska, A., *Electrochimica Acta* **53** (2008) 7988–7994.

[104] Waller, A. M.; Compton R. G., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **85** (1989) 977-990.

[105] Paasch, G.; Nguyen, P. H., *ACH-Models in Chemistry* **137** (2000) 299-323.

[106] Neudeck, A.; Petr, A.; Dunsch, L., *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 912-919.

[107] Fáber, R.; Dunsch, L.; Neudeck, A.; Nuyken, O., *Spectrochimica Acta A* **56** (2000) 357-362.

[108] Rapta, P.; Lukkari, J.; Tarábek, J.; Salomaki, M.; Jussila, M.; Yohannes, G.; Rekkola, M. L.; Kanakare, J.; Dunsch, L., *Physical Chemistry Chemical Physics* **6** (2004) 434-441.

[109] Guay, J.; Kasai, P.; Diaz, A.; Wu, R. L.; Tour, J. M.; Dao, L. H., *Chemistry of Materials* **4** (1992) 1097-1105.

[110] Kim, J. M.; Chang, S. M.; Lee, H. W.; Kwon, Y. S.; Oh, Y. H., *Synthetic Metals* **85** (1997) 1371-1372.

[111] Kunugi, Y.; Nigorikawa, K.; Harima, Y; Yamashita, K., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1994) 873-874.

[112] Chang S. M.; Muramatsu, H.; Nakamura, C.; Miyake, J., *Materials Science and Engineering C* **12** (2000) 111-123.

[113] Bilal, S.; Holze, R., *Electrochimica Acta* **52** (2006) 1247–1257.

[114] Sezer, E.; Skompska, M.; Heinze. J., *Electrochimica Acta* **53** (2008) 4958-4968.

[115] Kupila, E. L.; Lukkari, J.; Kankare, J., *Synthetic Metals* **74** (1995) 207-215.

[116] Stewart, J. J. P., Journal of Molecular Modeling **13** (2007) 1173-1213.

[117] a) Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5648-5652.; b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Physical Review B: Condensed Matter* **37** (1988) 785-789.

[118] Stewart, J. J. P., MOPAC2009; Stewart Computational Chemistry: Version 9.03CS, http://OpenMOPAC.net.

[119] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2004).

[120] Visy, C.; Kriván, E.; Peintler, G., *Electroanalytical Chemistry* **462** (1999) 1-11.

[121] Kriván E, Visy C., *Journal of Solid State Electrochemistry* **5** (2001) 507-511.

[122] Visy, C.; Csízi, I.; Kriván, E., *Electrochimica Acta* **53** (2007) 1189-1194.

[123] Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R., *Advanced Materials* **12** (2000) 481-494.

[124] a) Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Lukkari, J.; Pasanen, P., Synthetic Metals **84** (1997) 215-216.; b) Lapkowski, M.; Zak, J.; Kolodziej-Sadlok, M.; Guillerez, S.; Bidan, G., *Synthetic Metals* **135–136** (2003) 251–252

[125] Visy, C.; Janáky, C.; Kriván, E., *Journal of Solid State Electrochemistry* **9** (2005) 330-336.

[126] Akieh, M. N.; Price, W. E.; Bobacka, J.; Ivaska, A.; Ralph, S. F., *Synthetic Metals* **159** (2009) 2590-2598.

[127] Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons: New York, (1980).

[128] Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A., *Electrochimica Acta* **44** (1999) 2739-2750.

[129] Janáky, C.; Cseh, G.; Tóth, P. S.; Visy, C., *Journal of Solid State Electrochemistry* **14** (2010) 1967-1973.

[130] Janáky, C., *Egyetemi Doktori értekezés*, SZTE (2010).

[131] Chiu, W. W.; Travas-Sejdic, J.; Cooney, R. P.; Bowmaker, G. A., *Synthetic Metals* **155** (2005) 80–88.

[132] Li, C.; Imae, T., *Macromolecules* **37** (2004) 2411-2416.

[133] Hillman, A. R.; Daisley, S. J.; Bruckenstein, S., *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 1316-1322.

[134] Heinze, J.; Bilger R., *Physical Chemistry Chemical Physics* **97** (1993) 502-506.

[135] Vorotyntsev, M. A.; Vieil, E.; Heinze, J., *Russian Journal of Electrochemistry* **31** (1995) 1027-1035.

[136] Kurdakova, V. V.; Antonov, N. G.; Malev, V. V.; Kondratev, V. V., *Russian Journal of Electrochemistry* **42** (2006) 299–305.

[137] Hou, P.; Han, D.; Wang, Z.; Yang, G.; Xu, X.; Niu, L., *Synthetic Metals* **157** (2007) 779-783.

[138] Zhou, M.; Pagels, M.; Geschke, B.; Heinze, J., *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 10065-10073.

[139] Eliseeva, S. N.; Babkova, T. A.; Kondratiev, V. V., *Russian Journal of Electrochemistry* **45** (2009) 152-159.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. Dékány Imrének és Dr. Erdőhelyi Andrásnak, a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék korábbi, és jelenlegi vezetőjének, amiért lehetővé tették számomra, hogy a tanszékükön végezhessem a doktori tanulmányaim alatti kutató munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Visy Csabának, a doktori munkám során nyújtott szakmai segítséget, támogatását, hogy bármilyen kérdéssel fordulhattam hozzá, mindig ösztönző és a helyes irányt mutató tanácsot adott, így mindig kellemes légkörben dolgozhattam.

Külön köszönöm Dr. Berkesi Ottónak az infravörös spektroszkópiai mérések terén nyújtott segítségét, hasznos útmutatásait.

Köszönettel tartozom Dr. Szűcs Árpádnak az elektrokémiai impedancia spektroszkópiai vizsgálatok kivitelezéséért, illetve az elektrokémiai vizsgálati módszerek terén adott számos tanácsáért.

Hálával tartozom Janáky Csaba kollegámnak, eredményes észrevételeiért, a közös munka lehetőségéért. Külön köszönet illeti Bencsik Gábor kollegámat, aki rengeteg hasznos tanáccsal látott el és bármilyen kérdéssel fordulhattam hozzá munkám során. Peintler-Kriván Emesének valamint Endrődi Balázsnak a laboratóriumban kialakított kiváló légkörért mondok köszönetet.

Természetesen köszönöm a tanszék összes dolgozójának a legkülönfélébb segítséget, amelyet munkám során nyújtottak.

Köszönöm szüleimnek és családomnak, hogy egyetemi és doktori tanulmányaim során mindvégig támogattak és nyugodt hátteret biztosítottak. Köszönöm páromnak, Tündinek, hogy mellettem állt, hálás vagyok türelméért és megértéséért, amit a doktori munka elkészítése során mutatott.