

A polipirrol/dodecil-szulfát rendszer tanulmányozása

egyetemi doktori értekezés

Írta:

Peintler-Kriván Emese

Témavezető:

Dr. Visy Csaba

egyetemi tanár

Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai Tanszék

Szeged, 2002

12-247



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.	1
1.1. A doktori munka célkitűzései, feladatai	2
1.2. A polipirrol filmek általános tulajdonságai az irodalom tükrében.	4
1.3. A pirrol/dodecil-szulfát rendszer bemutatása.	8
1.3.1. A pirrol jellemzése	8
1.3.2. A nátrium-dodecil-szulfát jellemzése.	8
2. Kísérleti rész	9
2.1. Alkalmazott vizsgálati módszerek.	9
2.2. Általános mérési elvek, körülmények	9
2.3. Adatértékelés mátrixrang-analízissel	12
2.4. Felhasznált vegyszerek	13
2.5. A PPy/DS filmek spektroelektrokémiai jellemzése.	13
2.5.1. Az elektrokémiai polimerizáció paramétereinek tanulmányozása . .	13
2.5.1.1 Kísérleti eredmények és értékelésük	14
2.5.2. Spektrális viselkedés a redoxi átalakítások alatt.	29
2.5.2.1 Kísérleti eredmények és értékelésük	29
2.6. Polipirrol filmek „redukciós zavarban”: a nyitott áramköri idő szerepe. . .	34
2.6.1. Kísérleti eredmények és értékelésük	34
2.7. Polipirrol filmek mint gázszenzorok	53
2.7.1. Kísérleti eredmények és értékelésük	53
3. Összefoglalás	62
4. Summary.	65
Irodalomjegyzék.	68

Táblázatok jegyzéke

2.1. A kezdeti SDS koncentráció vizsgálatához használt oldatok	14
2.2. Az I. kísérletsorozat a pirrol oligomerizációjának vizsgálatához	18
2.3. A II. kísérletsorozat a pirrol oligomerizációjának vizsgálatához	21

Ábrák jegyzéke

1.1. Öttagú gyűrűs vezető polimerek néhány típusa	2
1.2. A polaron, illetve a kis- és nagymértékben oxidált bipolaron átmenetei	5
1.3. A pirrol savkatalizált polimerizációja	5
1.4. A pirrol elektropolimerizációjának lépései	6
2.1. A spektroelektrokémiai cella vázlatos rajza	10
2.2. Az <i>ex situ</i> ellenállásméréshez használt szenzorlap vázlatos rajza	11
2.3. Különböző SDS koncentrációnál polimerizált filmek spektrális jellemzői	14
2.4. Különböző töltéssűrűséggel polimerizált, redukált filmek spektrumai	15
2.5. Különböző töltéssűrűséggel polimerizált filmek spektrumai	16
2.6. Polimerizáció alatti MRA eredményei	17
2.7. Redukció alatti MRA eredményei	17
2.8. A monomeroldatok 464 nm-en mért abszorbanciájának időbeli változása . . .	19
2.9. A monomeroldatok szakaszos besugárzása	19
2.10. Várakoztatott monomeroldatok spektrumai 1–6.	22
2.11. Várakoztatott monomeroldatok spektrumai 7–11.	23
2.12. Az oligomerizáció alatti MRA eredményei 0,005 M SDS koncentrációnál . . .	24
2.13. Az oligomerizáció alatti MRA eredményei 0,1 M SDS koncentrációnál	24
2.14. Megvilágítás mellett és anélkül tárolt monomeroldatok spektrumai	25
2.15. Polimerizáció utáni monomeroldatok spektrumai	26
2.16. Különböző ideig tárolt oldatokból készült filmek vezetése és spektruma	28
2.17. Ciklikus voltammogramok azonos katódos, különböző anódos végpontnál . . .	30
2.18. Ciklikus voltammetriás oxidáció alatt regisztrált „burkoló” spektrumok	31
2.19. Ciklikus voltammogramok alatti MRA eredményei (I.)	32
2.20. Ciklikus voltammogramok alatti MRA eredményei (II.)	32
2.21. Szabályos redukció alatti spektrumváltozások	35

2.22. Szabályos redukció alatti kinetikai görbék	35
2.23. Rendhagyó redukció alatti spektrumváltozások	36
2.24. Rendhagyó redukció alatti kinetikai görbék	37
2.25. A kétféle film ciklikus voltammogramja.	38
2.26. Abszorbanciaváltozások 800 nm-en a nyitott áramkörü idő függvényében	39
2.27. Abszorbanciaváltozások 800 nm-en a redukciós potenciál függvényében. . . .	39
2.28. Potenciodynamikus leválasztás és spektrális követése	40
2.29. Potenciodynamikus leválasztást követő redukció.	41
2.30. Nyitott áramkörü spektrális változások	42
2.31. Nyitott áramkörü vezetésváltozás.	43
2.32. A PPy/DS filmek viszkoelasztikusságának változása	44
2.33. Polimerizáció, redukció és nyitott áramkör alatti tömegváltozások.	45
2.34. Ciklikus voltammetria alatti tömegváltozás	46
2.35. Nyitott áramkör alatti pH-változás	47
2.36. Savas oldatból készült film redukciója	48
2.37. Polipirrol filmek ellenállásának változása különböző gázok/gőzök hatására . .	54
2.38. Ammónia hatására bekövetkező spektrális változások	55
2.39. Kén-hidrogén hatására bekövetkező spektrális változások	55
2.40. Kloridionnal adalékolt polipirrol film ellenállásának időbeli változása kén-hidrogén hatására.	56
2.41. Kloridionnal adalékolt polipirrol film spektrális változásai kén-hidrogén hatására	56
2.42. Ecetsavgőz hatására bekövetkező spektrális változások	57
2.43. Különböző pH-jú, savas pufferoldatban regisztrált spektrumok.	58
2.44. Különböző pH-jú, lúgos pufferoldatban regisztrált spektrumok.	59
2.45. A protonált polipirrol film lehetséges szerkezete I.	59
2.46. A deprotonált polipirrol film lehetséges szerkezete	60
2.47. A protonált polipirrol film lehetséges szerkezete II.	60
2.48. A film vezetésének változása különböző pH-jú pufferoldatokban	61

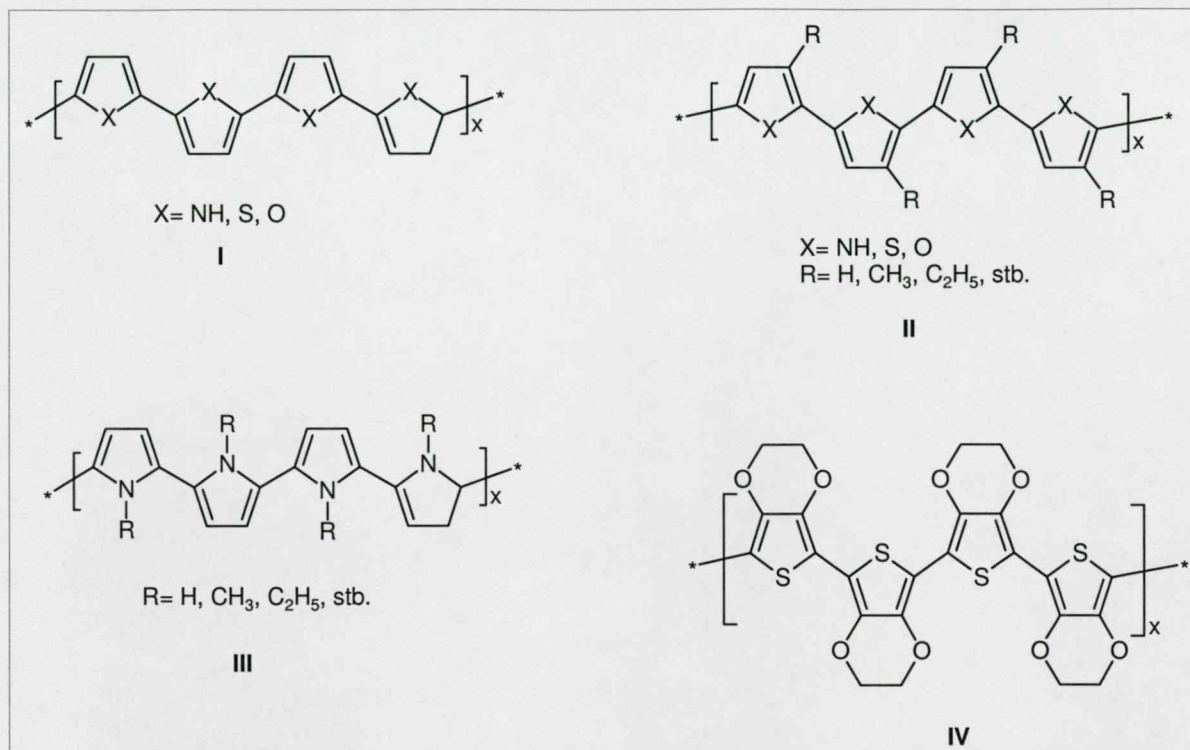
Bevezetés

A mesterségesen előállított szerves polimerek, hétköznapi nevükön műanyagok — mint például a PVC, teflon, bakelit, poliuretánok stb. — korunk szinte nélkülözhetetlen anyagai. Köztudottan jó szigetelő sajátsággal rendelkeznek, így az elektromos vezetés és a polimerek együttes említése sokáig paradox gondolatnak tűnt. A félvezetőkre jellemző vezetés és a műanyagokra emlékeztető mechanikai tulajdonságok együttes megléte egy anyagféleségben méltán kerülhetett a tudományos kutatások és az ipar érdeklődésének középpontjába.

Az e csoportba sorolható polimerszerű anyagok létezéséről — utólag visszatekintve — már régóta tudunk, hiszen első előállításuk több mint száz éve történt. 1862-ben Letheby számolt be az anilin kénsavoldatban történő anódos oxidációjáról. Mintegy száz évvel később, 1968-ban Dall' Olio és munkatársai hasonló körülmények között fekete, filmszerű polipirrolt választottak le, mely nagy ESR aktivitással rendelkezett.¹ A vezető polimerek felfedezésének konkrét előzménye lehet, hogy 1973-ban felismerték a szervesetlen poli(kén-nitridek) közel fémes viselkedését.² Az a tény, hogy e polimerek jó vezetése kapcsolatos a kén-nitrogén egységeken lévő párosítatlan elektron jelenlétével, valamint, hogy vezetőségük oxidálószer jelenlétében egy nagyságrenddel megnövelhető, merőben új lendületet adott a vezető polimerek további felkutatásának. A vezető polimerek felfedezése területén az áttörés 1977-ben történt, amikor hasonló eljárásokkal a később Nobel-díjas Heeger, MacDiarmid és Shirakawa jóddal adalékolt poliacetilén előállításával fémes vezetőségű polimert hozott létre.³ Az első stabil, jelentős fajlagos vezetőségű (100 S/cm) polimerfilmet azonban Diaz és munkatársai állították elő 1979-ben, a pirrol anódos oxidációjával.⁴ Azóta sikeres kísérleteket hajtottak végre a többi öttagú heteroaromás monomerrel is (tiofénnel, furánnal), illetve ezek szubsztituált származékaival (1.1. ábra).

A téma iránt ma is kibontakozó érdeklődést mutatja a tízezres nagyságrendű szerves vezető polimerekkel foglalkozó háttérirodalom, jelentőségét pedig a 2000-ben a vezető polimerek felfedezéséért és vizsgálatáért odaítélt kémiai Nobel-díj jelzi. A szerves kémia, biokémia vegyületeinek gazdagsága újabb és újabb lehetőséget kínál ezen polimerek specifikussá tételére, az alkalmazók körében pedig kimeríthetetlen az erre való igény.

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén közel másfél évtizede foly-



1.1. ábra. Az öttagú gyűrűs vezető polimerek néhány típusa: **I** polipirrol, politiofén, polifurán; **II** 3-szubsztituált származékok; **III** N-szubsztituált polipirrolok; **IV** poli(etilén-dioxi-tiofén) (PEDOT).

nak vezető polimerekkel kapcsolatos kutatások. A polipirrol filmek alapvető spektrális, elektrokémiai, vezetési sajátságainak vizsgálatába 1996 őszén kapcsolódtam be diplomamunkám kapcsán, majd ennek folytatásaként 1997-ben kezdtem el doktori munkámat.

1.1. A doktori munka célkitűzései, feladatai

Jóllehet az elmúlt két évtizedben nagy erőfeszítések történtek a polimerek alapvető elektrokémiai, szerkezeti és spektroszkópiai tulajdonságainak tisztázására, a terület mégsem tekinthető lezártnak. Ugyanazon polipirrol filmek esetén is gyakran találkozunk az irodalomban egymásnak ellentmondó eredményekkel. Ennek oka egyrészt a terület viszonylagos fiatalsága, másrészt az a tény, hogy a filmkészítés közege, módja, paraméterei alapvetően meghatározzák a polimer tulajdonságait, így sok esetben ugyanazon polipirrol név alatt valójában különböző minőségű filmek jellemzését gyanítjuk. Ennélfogva a polimerizáció eddig nem tanulmányozott körülményeinek tisztázása alapvető és igen fontos feladat. Egy másik vitatott kérdés a filmek redoxi átalakításainak reakciómechanizmusa. Tekintettel arra, hogy a polipirrol filmek különböző oxidációs állapotukban más-más színűek, a spektrofotometriás tanulmányozás alkalmas módszernek tűnik a filmek redoxi sajátságainak jellemzésére, oxidációs állapotuk azonosítására. A polipirrol filmek e módszerrel történő tanulmányozása során azonban az értékelést nagymértékben nehezíti, hogy

a széles körű kutatások ellenére sem ismeretes a különböző állapotú filmek (monomeregységre vonatkoztatott) moláris abszorbanciája. További nehézséget jelent, hogy az *in situ* képződő polimerfilm anyagmennyiségét csak becsülni tudjuk 100%-os áramkihasználás, zavaró reakciók (pl. oxigénfejlődés, felületre nem kiváló oligomerek képződése) elhanyagolhatósága és a monomeregységre eső oxidációsszám-változás feltételezésével. Ezen paraméterek pontos értékének hiányában nem tűnik könnyű feladatnak a polipirrol filmek spektrális változásaiból kvantitatív információt levonni, sőt, az egymással nagymértékben átfedő spektrumok miatt esetenként még kvalitatív információt sem kaphatunk. Következésképpen *csupán* a spektrális adatok ismeretében lehetetlen feladat a filmek redoxi átalakítására vonatkozó egzakt reakciómechanizmus felderítése. Erre a feladatra e doktori munka sem vállalkozik, viszont arra igen, hogy meghatározzuk egy nagyon fontos információ, a (lineárisan független) elnyelő anyagfajták számát a spektrofotometriás adatok mátrixrang-analízissel történő értékelésével.

A munka során célul tűztük ki a dodecil-szulfáttal adalékolt polipirrol filmek előállításának, redoxi átalakításainak és esetleges gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálatát elsősorban spektrális, vezetési és elektrokémiai szempontból, kiegészítve mindezt az elnyelő anyagfajták számának meghatározásával.

Első feladatunk volt optimalizálni a filmkészítés paramétereit, majd az ilyen körülmények között készült filmek spektrális adataiból meghatározni a polimerizáció, redukció és redoxi átalakítás alatti elnyelő anyagféleségek számát. Ez utóbbi eredmények értelmezéséhez azonban szükségessé vált a monomeroldatban lejátszódó homogén folyamatok alaposabb szemügyre vétele. A pirrol oligomerizációja vizes közegben mindeztidáig nem tanulmányozott az irodalomban annak ellenére, hogy a nemvizes közegű oligomerképződést már sokan sokféleképpen vizsgálták. Spektrális mérési eredményeink alapján célul tűztük ki az oligomerképződésre jellemző elnyelő részecskék számának meghatározását (2.5. fejezet).

A továbbiakban a polimerizációt követő redukció alatti változásokra koncentráltunk. Vizsgáltuk a filmkészítést követő, a redukciót megelőző nyitott áramköri idő hatását. Mivel a filmek sajátságaiban e várakozási időnek kulcsfontosságú szerepét ismertük fel, a rendelkezésre álló kísérleti technikákkal (EQCM, *in situ* vezetésmérés, pH-mérés, spektrofotometria) teljes körű információt igyekeztünk gyűjteni az ezidő alatti történésekről. A spektrális mérési adatok alapján itt is meg kívántuk határozni a megfigyelt szabályos és rendhagyó redukció alatti anyagfajták számát (2.6. fejezet).

A doktori munka utolsó fejezetében a polipirrol filmek és különböző gázok kölcsönhatásának jellegét vizsgáltuk egy kvalitatív kép erejéig. A témaválasztást motiválta, hogy e filmeket gyakran említik gázszenzorként is az irodalomban, ugyanakkor néhány gáz esetén ellentmondást találunk az észlelt kísérleti eredmények és a kölcsönhatást leíró magyarázat között. Ennek keretében követtük a polipirrol/dodecil-szulfát filmek spektrális és vezetési

változásait H_2S , NH_3 , HCl és CH_3COOH gőzének hatására, továbbá kitértünk a film pH érzékenységeinek vizsgálatára is (2.7. fejezet).

1.2. A polipirrol filmek általános tulajdonságai az irodalom tükrében

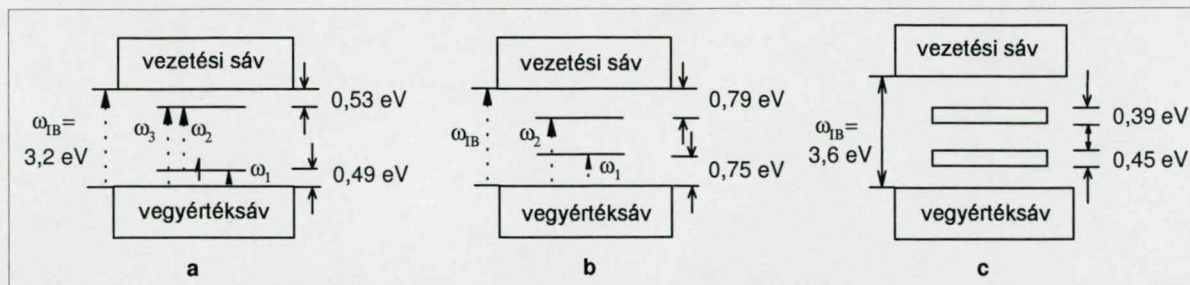
A polipirrol vezetési mechanizmusát tekintve a valódi elektronvezető polimerek csoportjába tartozik. Szerkezetét tekintve a polipirrol aromás vezető polimer, amelyben a kinoidális, illetve az aromás szerkezet energetikailag különbözik. E polimereket vezetésre alkalmassá az teszi, hogy polimerláncukban a több monomeregységre kiterjedő konjugáció biztosítja az oxidáció során kialakuló gyökkation pozitív töltésének és párosítatlan elektronjának a lánc mentén történő szabad elmozdulását. A párosítatlan elektront tartalmazó monokation (polaron) pozitív töltése és elektronja a polimerlánc 3–4 monomeregységén oszlik el.⁵ További oxidáció során a gyökkationból dikation is kialakulhat (bipolaron). Az elmúlt évtized kutatásai szerint a klasszikus bipolaron alternatívájaként két polaron dimerizálódásával is létrejöhet dikation (σ -dimer, π -dimer), oxidáltabb állapotban elképzelhető az ún. π -réteg (π -stack) képződése is, amely két polaronlánc összekapcsolódásával alakulhat ki.^{6–11} Egyes szerzők a polimerek erősen oxidált állapotára jellemző fémes vezetést ezeknek a bipolaron-analógoknak tulajdonítják, hiszen a láncközi kötések lehetőséget adnak a láncok közötti töltéselmozdulásra is, ezzel a kiterjedtebb vezetésre.

A polipirrol redoxi átalakításait kísérő optikai változást először Yakushi és munkatársai tanulmányozták.¹² Erre az a tény adott lehetőséget, hogy az elektrokémiai oxidáció során a polipirrol elektronrendszere, így színe megváltozik: szigetelő állapotban sárga ($\lambda_{\text{max}}=400\text{--}410\text{ nm}$), vezető állapotában pedig fekete színű.

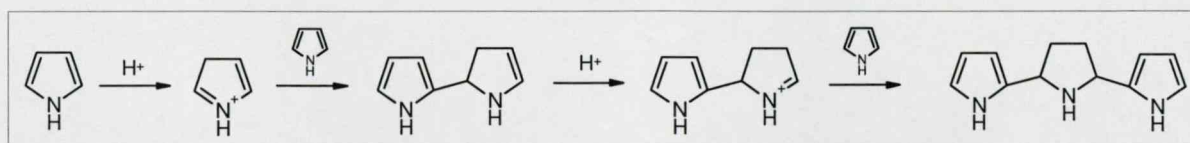
A spektroszkópai tapasztalatok magyarázatát Brédas adta meg: vezető polimerekben — az oxidáció mértékétől függően — a tiltott sávban új energiaszintek jelennek meg: polaron, illetve bipolaron energiasávok. Ezek az új szintek biztosítják, hogy a vegyértéksáv elektronjai kisebb energiával gerjeszthetők.^{13,14} Tanulmányai alapján a polaron négy lehetséges átmenettel rendelkezik (ω_{IB} , ω_1 , ω_2 , ω_3), míg a bipolaron — diamágneses részecske lévén — eggyel kevesebbrel (ω_{IB} , ω_1 , ω_2) (1.2. ábra). Az oxidált formák hasonló energiájú átmenetei természetesen egymással átfedve jelentkeznek.

Brédas tanulmányai alapján azonosíthatók az észlelt VIS-NIR sávok: a semleges polimer egyetlen abszorpciós sávja 400–410 nm (ω_{IB}), a polaronra jellemző átmenet (ω_2) 550 nm, míg a bipolaron jellemző átmenete (ω_1) a közeli infravörös tartományba átnyúlva, 1650 nm körül jelenik meg. Szintén Brédas nevéhez fűződik az oxidációs és redukciós potenciálok elméleti számítása, illetve ezen értékek konjugációs hosszal és a polimer növekvő kinoidális karakterével való csökkenésének becslése is.¹⁵

Az elmúlt évtizedek során a polipirrol filmek nemcsak elméleti számítások, hanem



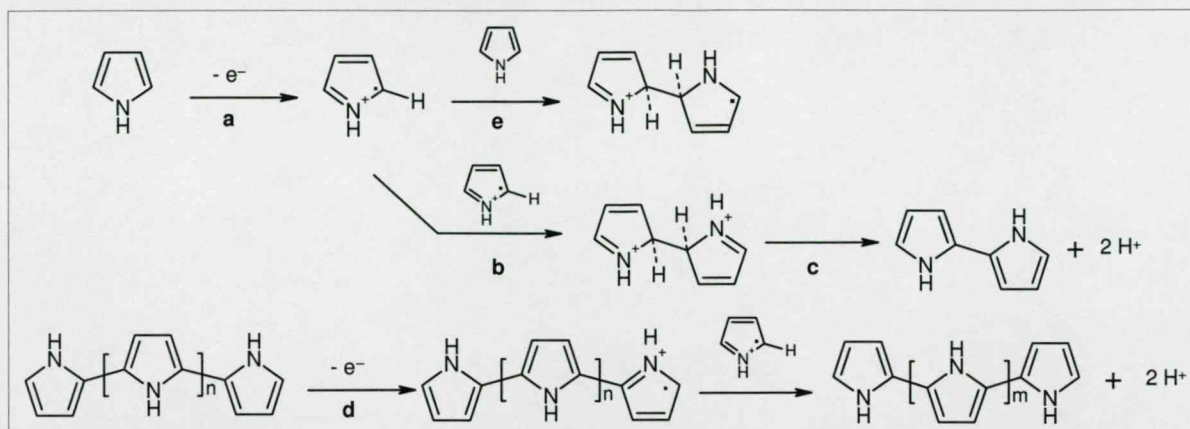
1.2. ábra. A polaron (a), illetve a kismértékben oxidált (b) és nagymértékben oxidált bipolaron (c) lehetséges átmenetei.



1.3. ábra. A pirrol savkatalizált polimerizációja, amely nem konjugált polipirrol keletkezéséhez vezet.

számos kísérleti módszer vizsgálati alanyává is váltak. Szerkezeti információk nyerhetők a filmek leválasztását és redoxi átalakításait kísérő optikai változások alapján UV-VIS,^{10,16–18} Raman^{19–21} és FTIR spektroszkópiával.^{22,23} Mivel a redoxi átalakítás során egy paramágneses köztitermék is képződik, az ESR spektroszkópia specifikus információt ad a polaron kinetikai szerepéről.^{10,20,24} A film tömegének változása — amely fontos információ a redoxi átalakítást kísérő ion- és oldószermozgás vizsgálatára — követhető elektrokémiai kvarckristály mikromérleg,^{25–27} lézersugárelhajlás²⁸ vagy radioaktív nyomjelzéses^{29,30} technikák segítségével. A filmvastagság meghatározására ellipszometriás módszerek,²³ a vezetésváltozás követésére *in situ* váltóáramú vezetésmérés^{31,32} használatosak. A filmek mint felületi rétegek vizsgálatára többféle felületvizsgálati módszer jöhet számításba: Auger-spektroszkópia³³ (AES), pásztázó alagútmikroszkópia³⁴ (STM), atomi térerő mikroszkópia^{33,35,36} (AFM), diffrakciós módszerek.³⁷ A leggyakrabban azonban elektrokémiai módszerek és az imént (teljesség igénye nélkül) felsorolt mérési technikák kombinált megvalósítása révén jutunk *in situ* kémiai információhoz. Több *in situ* technika együttes alkalmazása is lehetséges az elektrokémiai módszerek mellett, ilyen például az EQCM technika vezetésméréssel³⁸ vagy UV-VIS spektroszkópiával³⁹ való kombinációja.

Polipirrol filmek előállítása történhet kémiai vagy elektrokémiai oxidáció útján. A kémiai polimerizációt leggyakrabban Fe^{3+} , $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- , Ce^{4+} vagy H_2O_2 oxidálószerrel, vizes közegben végzik.⁴⁰ Természetesen kémiai polimerizáció útján nem csak diszperz polipirrol, hanem az oxidálószer vagy a monomer tetszőleges felületre rögzítésével elviekben bármilyen polipirrol bevonat is előállítható.⁴¹ A pirrol autopolimerizációra is hajlamos savas körülmények között, ilyenkor azonban a polimerlánc mentén nem alakul ki konjugált π -elektronrendszer, vagyis a képződő polipirrol nem vezető⁴² (1.3. ábra).



1.4. ábra. A pirrol elektropolimerizációjának lépései: (a) gyökkation képződés, (b) dimerizálás, (c) deprotonálódás, (d) oligomerláncok növekedése, (e) gyök-monomer kapcsolódás.

A polipirrol előállításának leggyakrabban alkalmazott módja a pirrol elektrokémiai oxidációja, melynek előnye a kémiai szintézissel szemben, hogy a film oxidációs állapota könnyen szabályozható. Bár az elektropolimerizáció részletei még nem teljesen tisztázottak, az bizonyos, hogy a legelső lépés a semleges monomer oxidációja gyökkationná (1.4. ábra, a). A monomer gyökkationok dimerizálódnak (b), majd deprotonálódással alakul ki a semleges forma (c). Tudjuk, hogy a dimer (és általában az oligomer, polimer is) könnyebben oxidálható, mint a monomer, ezért a dimer (oligomer) azonnal gyökkationná oxidálódik (d). A láncnövekedés a monomerkationoknak a már oxidált állapotú dimerrel, később oligomerekkel bekövetkező reakciójával jön létre. Az oligomerek az oldatból leválnak és az anódon filmet képeznek.^{5,9,43} Az említett gyök-gyök mechanizmus ECCE lépésekből tevődik össze, vagyis egy elektronátlépést két kémiai folyamat követ, majd ismét egy elektronátlépés következik. Az irodalomban fellelhető másik, gyök-monomer mechanizmus szerint a két gyökkation (monomer gyökkation és dimer (oligomer) gyökkation) közötti erős tasztítóerő miatt azok nem egymással, hanem egy semleges monomerrel reagálnak oligomer gyökkationná (1.4. ábra, e). Qiu és Reynolds szerint ilyen gyök-monomer láncmechanizmus szerint történik a pirrol ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- anionok jelenlétében történő polimerizációja.⁴⁴ Az általunk vizsgált pirrol/dodecil-szulfát rendszer polimerizációjára a gyök-gyök mechanizmus az elfogadott. Amint az a fenti mechanizmusból is látszik, a polimerizációt protonelimináció, így a monomeroldat pH-jának csökkenése kíséri.

A szintézis során képződő oxidált, vezető polimerfilm pozitív töltéseit az elektroneutralitás megtartása érdekében az oldatban lévő negatív töltésű ionok kompenzálják (anionos adalékolás). A film vezetési sajátságait ezen anion anyagi minősége alapvetően meghatározza. A kis méretű, mozgékony anionok (pl. Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , PF_6^-) jelenlétében készült film anioncserélő tulajdonságot mutat, hiszen a film redukciójakor ezek eltávozhathatnak a film csatornáin keresztül.⁴⁵ Alapvetően más a helyzet, ha a polimerizációkor nagy méretű, rögzülő anionok (pl. dodecil-szulfát (DS^-), benzolszulfonát stb.) épülnek

be a filmbe. Ekkor a film elsősorban kationcserélő membránként működik.⁴⁵ Olyan film is előállítható, ahol a polipirrol pozitív töltéseit egyrészt rögzülő dodecil-szulfát, másrészt mozgékony anion kompenzálja, s így a film reverzibilisen kapcsolható a kation- és anioncserélő állapota között.⁴⁶ Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg technikával elért eredmények szerint PPy/DS filmek esetén az alkálíkationok hidratációs szférájukat megőrzik mozgásuk során.²⁵ Emiatt a film redoxi átalakításait az ioncsere mellett szükség-szerű oldószermozgás is kíséri, amelynek következménye, hogy a film tömege, vastagsága esetleg viskoelasztikussága változik a ciklus alatt. Ez a méretváltozás megfelelő körülmények mellett mechanikai munkavégzésre is használható (pl. mesterséges izom).^{47–49} A filmek redoxi átalakításait kísérő oldószermozgás az alapja annak az elméletnek, melynek kidolgozói az elektrokémiailag stimulált konformációváltozás nevet adták. Otero és munkatársai⁵⁰ szerint a mozgékony anionok jelenlétében készült film teljesen redukált állapotában kompakt, tömör, elvileg nem tartalmaz ionokat. A filmben ekkor vonzó van der Waals kölcsönhatások uralkodnak, a film „kétdimenziós” méretű. Az oxidáció alatt a filmet ismét anionok és oldószermolekulák járják át, amelyek növelik a film méretét. Ekkor előtérben kerülnek a taszító kölcsönhatások, a film kiterjed, „háromdimenzióssá” válik. Christensen és Hamnett²³ részletes FTIR és ellipszometriai tanulmánya szerint viszont az oxidáció alatt a film vastagsága csökken, mivel az anionok beáramlása helyett protonok távoznak a filmből. Tsai, Jang és Rajeshwar⁵¹ hasonlóképpen az oxidáció alatti protonkiáramlást detektálta spektrofotometriásan egy sav-bázis indikátorral. Christensen és társa tanulmányában azt is megállapították, hogy az oldatból leváló oligomerek kb. 34 monomeregységből, a polaronok 12, a bipolaronok pedig csak 3 monomeregységből állnak. A polipirrol polimerizáció fokáról kevés információ található az irodalomban. Nazzari és Street⁵² α -helyzetben tríciummal jelzett, β, β' -dimetil-pirrolt polimerizáltak elektrokémiailag, majd ezt követő aktivitásmérés alapján következtettek a lánc hosszúságára. A 3-as és 4-es pozícióban lévő metilcsoportok biztosították, hogy a láncban csak α, α' kapcsolódás jöhetett létre. Ez alapján kb. 750 pirrolegységből áll a PPy/ ClO_4 lánc, 100 000 körüli relatív moláris tömeggel, bár jelentős függést állapítottak meg a szintézis feltételeitől és az adalékoló anion minőségétől.

Az irodalomban számos tanulmány jelent meg anionos felületaktív anyagok mint a film tulajdonságait javító anionok alkalmazásáról.^{16, 18, 22, 25, 27, 32, 33, 37, 46, 53–58} Ennek oka feltehetőleg az, hogy nagy méretük, illetve asszociációra való hajlamuk következtében rögzülnek a filmbe. „Tevékenységüket” már a polimerizáció előtt kifejtik, hiszen segítik a szerves monomer vizes közegben történő oldódását, annak szolubilizálása révén. Micelláikban a monomer nagyobb koncentrációban van jelen, s hatékonyabb tömegtranszportot biztosítanak a monomerek elektródfelülethez jutásához. Negatív töltéseik révén migrációjukkal is „szállítják” a monomert az anódos oxidáció alatt. Amellett, hogy a felületaktív anyagok növelik a filmek stabilitását és megfelelő vezetést, kedvező mechanikai

tulajdonságokat biztosítanak a polimereknek, könnyen hozzáférhető, olcsó és nem toxikus anyagok. Mindezek alapján indokoltnak tűnt a választás, hogy a polipirrol filmeket dodecil-szulfát anionnal adalékoljuk.

1.3. A pirrol/dodecil-szulfát rendszer bemutatása

1.3.1. A pirrol jellemzése

A pirrol (C_4H_5N , $M_r=67,09$) szerkezetét tekintve az öttagú, egy heteroatomot tartalmazó aromás vegyületek közé tartozik. Az aromacitás következtében a nitrogén heteroatom nemkötő elektronpárja a delokalizált elektronfelhő része, így nem tekinthető bázisnak ($pK_a=-0,27^{59}$ ill. $-3,8^{60}$). A nitrogénatom kismértékben pozitív töltésű, ennek következtében a N–H kötés polarizáltabb, s a pirrol vizes közegben gyengén savas karakterű. Aromacitásának további következménye, hogy elsősorban elektrofil szubsztitúciós reakciói a legjellemzőbbek, a részlegesen negatívabb 2-es és 5-ös pozícióban. A 2-es, illetve 3-as pozícióban szubsztituált származékai UV fény hatására könnyen izomerizálódnak.⁶¹ A tiszta pirrol színtelen folyadék, levegőn állás közben azonban sárgul, sav, hő és fény hatására könnyen polimerizálódik. Szerves oldószerekben jól oldódik, vízben kevésbé: oldékonysága 6 g/100 g H_2O ,⁶² de felületaktív anyagok, például nátrium-dodecil-szulfát segítségével könnyen szolubilizálható.

1.3.2. A nátrium-dodecil-szulfát jellemzése

A nátrium-dodecil-szulfát (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, $M_r=288,4$) vagy másnéven lauril-szulfát, az egyik legközismertebb, leggyakrabban használt anionos tenzid. Szerkezetét tekintve a kénsav dodecil-alkohollal alkotott félészterének nátrium-hidroxiddal képzett fél-sója.

A nátrium-dodecil-szulfát vízben jól oldódik, oldata erősen habzik. Kritikus micellaképződési koncentrációja (cmc) $8,1 \cdot 10^{-3} M$,⁶³ micelláiban az aggregációs szám (N) 64.⁶⁴ A micellák alakját illetően általánosan elfogadott, hogy kisebb koncentrációnál közelítőleg gömb alakúak, míg nagyobb koncentrációnál torzul a gömbi szimmetria, és szivarszerű micellák jönnek létre. Amfipatikus molekula lévén a cmc feletti koncentrációban képes szolubilizálni a vízben nem vagy csak rosszul oldódó szerves vegyületeket, így a pirrolt is. A micella méretét növeli, alakját módosíthatja a belsejében szolubilizálódott szerves anyag. Disszociációja révén a micella negatív töltésű, így segíti a monomer anódhoz jutását a polimerizáció során. A szolubilizáció révén a monomer lokális koncentrációja jelentősen nagyobb lehet a micella belsejében, így hatékonyabb tömegtranszportot biztosít a polimerizációhoz. Hosszú apoláris lánc stabilizálhatja a semleges állapotú polimert, míg poláris, töltött része kompenzálja az oxidált film pozitív töltéseit.

Kísérleti rész

2.1. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Tágabb értelemben a *spektroelektrokémiai* technika magában foglal minden olyan spektroszkópai módszert, amelyeknél megvalósítható, hogy a megfelelő spektroszkópai információt az elektrokémiai jellel egyidejűleg, *in situ* gyűjtsük (UV-VIS spektrofotometria, IR-, Raman- és ESR-spektroszkópia, ellipszometria, lézersugárelhajlás technika stb.). Szűkebb értelemben azonban csak az UV-VIS spektrofotometria elektrokémiai módszerekkel kombinált változatát értjük e címszó alatt.

A polimerfilmek elektrokémiai vizsgálata során egyaránt használtunk sztatikus és transziens módszereket. A filmkészítést általában galvanosztatikus (kronopotenciometria), míg a film redukcióját potenciosztatikus (kronoamperometria) technikával végeztük. A filmek elektrokémiai jellemzéséhez ciklikus voltammetriát használtunk, általában lassú 20–50 mV/s potenciálciklizálási sebességgel. Az elektrokémiai mérésekkel szinkronban rögzítettük a spektrális változásokat is a 330–820 nm-es tartományban.

Spektroelektrokémiai méréseink mellett vizsgálatainkat kiegészítettük *ex situ* vezetésmérési, *in situ* pH-metriás, valamint a Turku Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén végzett *in situ* vezetésmérési, elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (EQCM) és viskoelasztikussági mérésekkel.

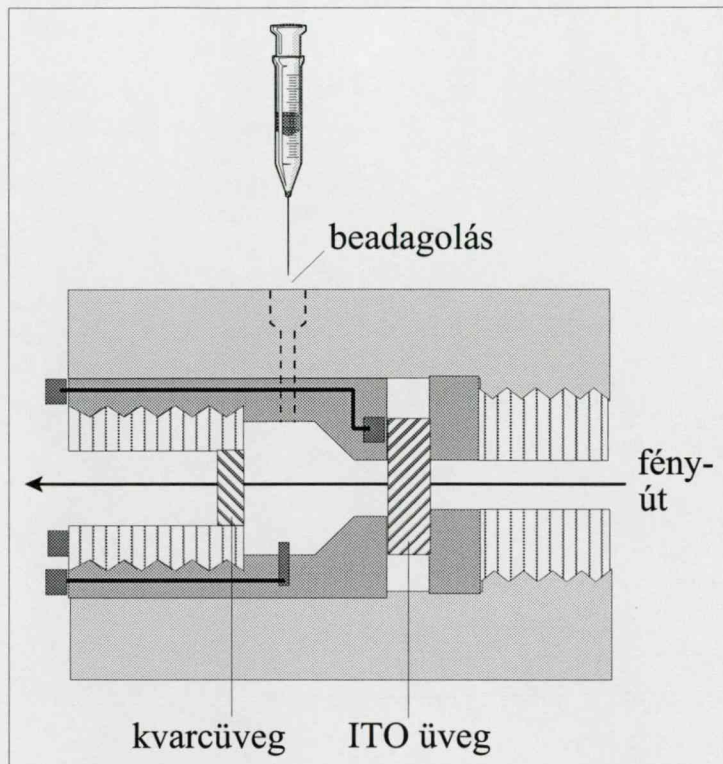
2.2. Általános mérési elvek, körülmények

Kísérleteink során általában 0,05 M pirrol és 0,05 M nátrium-dodecil-szulfát vizes oldatából végeztük a filmkészítést. Az oldatok elkészítésénél az alábbi sorrend szerint jártunk el: a MilliQ minőségű ioncserélt víz oxigéntartalmát kb. 20 percig tartó nitrogéngáz átvezetésével csökkentettük. A nátrium-dodecil-szulfát (SDS) teljes feloldását követően adtuk az oldathoz a vákuumdesztillálással tisztított pirrolt, majd az oldatot 5 percig ultrahanggal kezeltük.

Az elektropolimerizációt minden esetben galvanosztatikusan, 3 mA/cm² áramsűrűséggel végeztük. A további vizsgálatokhoz (ciklikus voltammetria, potenciálugrás technika)

a monomeroldatot lecseréltük a megfelelő elektrolitra, mely legtöbbször 0,05 M-es SDS oldat volt. Az elektrokémiai vizsgálatokhoz PGSTAT 10 (Autolab, Ecochemie) potenciosztát/galvanosztát berendezést használtunk.

Spektroelektrokémiai méréseinket egy speciális cellában végeztük (2.1. ábra), ahol a munkaelektród vezető indium-ón-oxid (ITO) bevonatú üveg ($0,28\text{ cm}^2$), a referenciaelektród ezüstsál vagy Ag/AgCl mikroelektród, míg az ellenelektród arany bevonatú rozsdamentes acél volt. A munkaelektrodot felhasználás előtt az alábbi módon tisztítottuk: mosószeres áztatás, ioncserélt vizes, majd acetonitriles mosás után az üveget 1,5 Torr nyomás mellett 10 percig oxigénplazmában kezeltük. Az optikai méréseket főként HP 8452A típusú diódasoros spektrofotométerrel, egy esetben Specord S10 Zeiss típusú fotométerrel végeztük. A teljes mérési tartományt (190–820 nm) a vezető üveg nagy UV elnyelése miatt nem használtuk ki, így az adatokat a 330–820 nm-es tartományban regisztráltuk. A spektrofotometriás adatokon végrehajtott mátrixrang-analízis során a vezető üvegen bekövetkező fényintenzitás-csökkenés miatt csak a 370–770 nm-es tartományt értékeltük. Kivételt képez ezalól az az eset, amikor a kis hullámhosszak elhagyása láthatólag lényeges kísérleti információ elvesztését is jelentette volna.



2.1. ábra. A spektroelektrokémiai cella vázlatos rajza.

A teljes mérési tartományt (190–820 nm) a vezető üveg nagy UV elnyelése miatt nem használtuk ki, így az adatokat a 330–820 nm-es tartományban regisztráltuk. A spektrofotometriás adatokon végrehajtott mátrixrang-analízis során a vezető üvegen bekövetkező fényintenzitás-csökkenés miatt csak a 370–770 nm-es tartományt értékeltük. Kivételt képez ezalól az az eset, amikor a kis hullámhosszak elhagyása láthatólag lényeges kísérleti információ elvesztését is jelentette volna.

Ismert, hogy a mért abszorbancia és a koncentráció közti lineáris kapcsolatot leíró Lambert-Beer törvény csak valódi oldatok esetén érvényes. Esetünkben a dodecil-szulfát ionok asszociációjával létrejövő micelláris oldatban ez a feltétel nem teljesül. A micellák által okozott fényszórást a polimerizációt megelőzően a vezető üveg és a 0,05 M SDS+0,05 M pirrol monomeroldat háttér spektrumának figyelembevételével elimináltuk a mért spektrumokból. Kvarcküvetében történő mérés esetén a 260–820 nm-es tartományt regisztráltuk. A spektrofotométert a kinetikai, illetve az általános adatgyűjtési üzemmódban vezéreltük, az elektrokémiai berendezésekkel való szinkronizálás elektronikusan történt.

In situ vezetésmérésnél a munkaelektród egy $15\text{ }\mu\text{m}$ széles szigetelő réssel kettéosztott

Pt elektród volt ($A=0,005\text{ cm}^2$, $l=2\text{ mm}$). Ellenelektrodként Pt-t, referenciaként telített NaCl-ot tartalmazó kalomel elektródot használtunk. A mérés folyamatos N_2 átvezetés mellett zajlott. Az elektródot $6\text{ }\mu\text{m}$, majd $1\text{ }\mu\text{m}$ szemcseméretű gyémántpasztával, végül $0,1\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 -os szuszpenzióval csiszoltuk, végül ultrahangos tisztítással fejeztük be az előkészítést. Az elektródfelületek és a szigetelő rés tisztaságát mikroszkóppal ellenőriztük. Az alkalmazott töltéssűrűség $3\text{--}18\text{ C/cm}^2$, az áramsűrűség a szokásos 3 mA/cm^2 volt. A galvanosztatisztikus polimerizáció alatti vezetésnövekedésből az alábbi összefüggés alapján számítottuk a fajlagos vezetést (σ):

$$G \approx \frac{\sigma l}{\pi} \left(\ln \frac{8}{\pi a} + \ln g \right) \simeq \frac{\sigma l}{\pi} \left(\ln \frac{8fi}{\pi a} + \ln t \right),$$

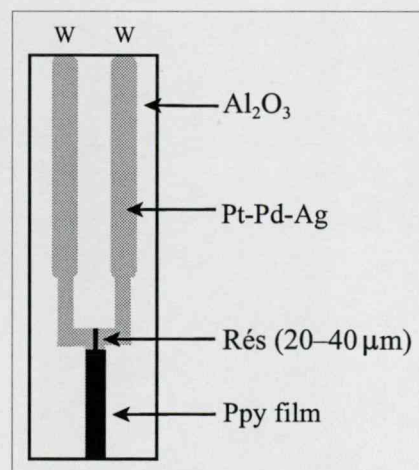
ahol σ a fajlagos vezetés, l a munkaelektrod hossza, g a filmvastagság, i az áramsűrűség, a a szigetelő rés félszélessége, f az egységnyi töltéssűrűsége eső filmvastagság és t a galvanosztatisztikus polimerizáció ideje. A $G\text{--}\ln(t)$ görbék lineáris szakaszának meredekségéből így σ könnyen számítható.³¹

Az *in situ* tömegváltozás mérésénél EG&G SEIKO QCA917 típusú frekvenciaanalizátort és $8,9\text{ MHz}$ sajátfrekvenciájú, platinaréteggel bevont kvarckristályt használtunk ($A=0,196\text{ cm}^2$). A kristályokat használat előtt három percre oxigénplazmában, majd egy percre hidrogénplazmában kezeltük. Az ellenelektrod platina, a referenciaelektrod Ag/AgCl mikroelektrod volt. A mért frekvenciaváltozásból a tömegváltozásokat a Sauerbrey-egyenlet⁶⁵ segítségével számítottuk. A méréseket 25°C -on, termosztálás mellett végeztük.

A viszkoelasztikusság mérésénél 10 MHz sajátfrekvenciájú, aranyborítású, fényesre polírozott kvarckristályt használtunk ($A=0,24\text{ cm}^2$). A kristály ellenállását és induktivitását a Butterworth–van Dyke helyettesítő kör összefüggései alapján számítottuk.

Az *in situ* pH-mérés során a polimerizációt elválasztott cellatérben, keverés közben végeztük. A pH-mérő elektród vékony, speciálisan kialakított, SENTEK P13 típusú üvegelektrod volt, amelyet a polimerfilm közvetlen közelében helyeztünk el.

Ex situ vezetésmérés esetén a munkaelektrod egy Pt-Pd-Ag pasztából kerámiára nyomtatott szenzor volt (2.2. ábra). A munkaelektrodot $20\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$ szélességű, lézerrel vágott, szigetelő rés osztotta ketté^{66,67} ($A=0,06\text{ cm}^2$). A két félelektrodot azonosan polarizálva



2.2. ábra. Az *ex situ* ellenállásméréshez használt szenzorlap vázlatos rajza.

a leváló film fokozatosan átnövi e szélesebb rést is, így az ellenállása mérhetővé válik. A váltóáramú ellenállásméréshez HAMEG 8011 típusú készüléket használtunk. A galvanosztatisztikus polimerizáció után a filmet MilliQ minőségű vízzel mostuk, majd szárítottuk.

Az *ex situ* vezetésmérésnél használt HAMEG készülék kivételével valamennyi készülék vezérlése, az adatok gyűjtése és értékelése számítógéppel történt.

2.3. Adatértékelés mátrixrang-analízissel

A mátrixrang-analízis többféle számítási módszere is használatos a színes részecskék számának meghatározásához.⁶⁸ A számolás nem igényli kémiai modell felállítását, alkalmazásának feltétele csupán annyi, hogy érvényes legyen a mért jel és a koncentráció közötti linearitás. A számítási módszerek nagy része a nem nulla értékű sajátértékek számításán alapul (pl. EFA, DEFA).^{69,70} Nagy adatmátrixok esetén azonban az elsődleges mérési adatok nagymértékű korrelációja, valamint a módszer által igényelt rengeteg számítás miatt a sajátértékszámításnál alkalmazott statisztikai módszerek téves rangszámhoz vezetnek, ezért egy újonnan kifejlesztett, eliminációs lépéseken alapuló számítási eljárást használtunk (MRA).⁷¹ Az MRA használata már bevált módszer az oldatkinetikai kutatások területén az elnyelő részecskék számának meghatározására.⁷² A meghatározás az alábbi algoritmus szerint történik:

- Feltételezzük, hogy az elnyelő részecskék száma n , majd kiszámítunk egy ún. maradékabszorbancia-mátrixot, amely egy esetleges $n+1$ -edik részecskéről tartalmaz információt.
- Ha n elnyelő részecske nem elegendő a kísérleti adatok leírásához, akkor a maradékabszorbancia-mátrix jelentős részében a számértékek nagyobbak lesznek a kísérleti hibánál, és szisztematikusan változnak a hullámhosszal vagy az idővel. Az így számított görbéknek nevezzük hullámhossz- vagy időfüggő maradékabszorbancia görbéknek (w-RAC, t-RAC).
- Amennyiben a maradékabszorbancia értékei nem magyarázhatók a kísérleti hibával, akkor $n+1$ részecskére a számításokat újból el kell végezni.

A kísérleti hiba és a maradékabszorbancia értéke egyaránt lehet pozitív vagy negatív, a továbbiakban mindig a maradékabszorbancia görbék abszolút értékét vettük figyelembe. A lineárisan független elnyelő részecskék számának meghatározása során tehát nem egy vagy több statisztikai paraméter alapján döntünk, hanem a maradékabszorbancia görbék hullámhossz- vagy időtartománybeli, a kísérleti bizonytalanságnál nagyobb, szisztematikusan eltérő menete alapján. A módszer azonban nemcsak a lineárisan független színes részecskékre érzékeny, hanem a spektrumokban megjelenő zaj jellegű hatásokra is (pl.

kiugróan nagy vagy kicsi fényintenzitás), így kísérleti adatainkat alapos szűrésnek kellett alávetnünk. A vezető üvegen bekövetkező jelentős fényintenzitás-csökkenés miatt az értékeléskor csak a 370–770 nm-es tartományt vettük figyelembe. Az értékelés során kihagytuk a lámpahiba miatt jelentkező, kiugró abszorbanciákat tartalmazó 652–656 nm-es tartományt. Azt is szükséges hangsúlyozni, hogy a fenti módszerrel csak a lineárisan független részecskék számát tudjuk meghatározni, azok minőségére nézve csak azt a hullámhosszat tudjuk megadni, ahol a maximális független kísérleti információ van róluk, s ez nem szükségszerűen az abszorpciós maximum helye. A módszer a lineárisan függő részecskék számára nem érzékeny, így például az azonos koncentrációarányban keletkező részecskék MRA szempontjából egy részecskének tekintendők.

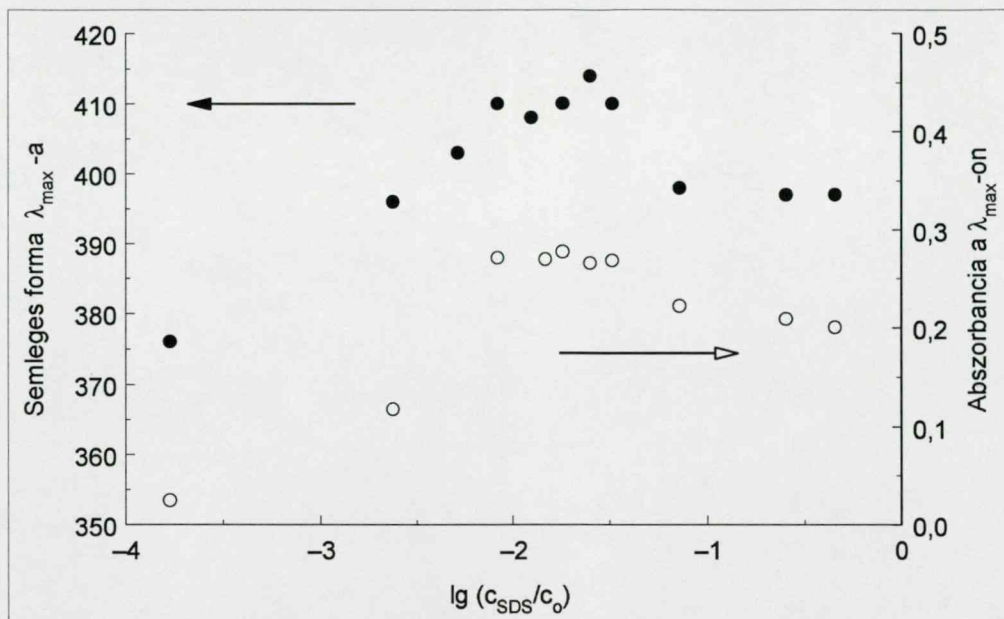
2.4. Felhasznált vegyszerek

- MilliQ minőségű ioncserélt víz
- pirrol (Sigma)
- nátrium-dodecil-szulfát, SDS (Sigma, Merck, $\geq 99\%$)
- NaCl (Reanal, a.l.t.)
- helyben előállított HCl (CaCl_2 -dal szárított)
- NH_3 (NaOH-dal szárított)
- CH_3COOH (Reanal) gőz (CaCl_2 -dal szárított)

2.5. A PPy/DS filmek spektroelektrokémiai jellemzése

2.5.1. Az elektrokémiai polimerizáció paramétereinek tanulmányozása

A vezető polimerekre irányuló kutatások kezdetén világszerte előállított polipirrol filmek közös jellemzője talán csak annyi volt, hogy valamennyi pirrol monomerből készült, morfológiai és elektrokémiai tulajdonságaikban jelentősen különböztek egymástól. Ma már tudjuk, hogy a képződő polimerfilm tulajdonságait nagymértékben meghatározzák az elektropolimerizáció olyan paramétere, mint az áram- és töltéssűrűség, az adalékolt anion anyagi minősége és koncentrációja, az oldat pH-ja, az oldószer anyagi minősége és természetesen a monomer koncentrációja. Ezen paraméterek legtöbbjének hatása már széles körben tanulmányozott az irodalomban,^{73,74} ám vizsgálataink kezdetén szükségesnek láttuk néhány változó optimalizálását a konkrét rendszerünkre. Ennek keretében változtattuk a monomeroldat kezdeti SDS koncentrációját és a spektrális szempontból megfelelő filmvastagság eléréséhez szükséges töltéssűrűséget.



2.3. ábra. A semleges film maximális abszorbanciájának (jobbra) és ehhez tartozó hullámhosszának (balra) változása az SDS koncentráció logaritmusától függvényében.

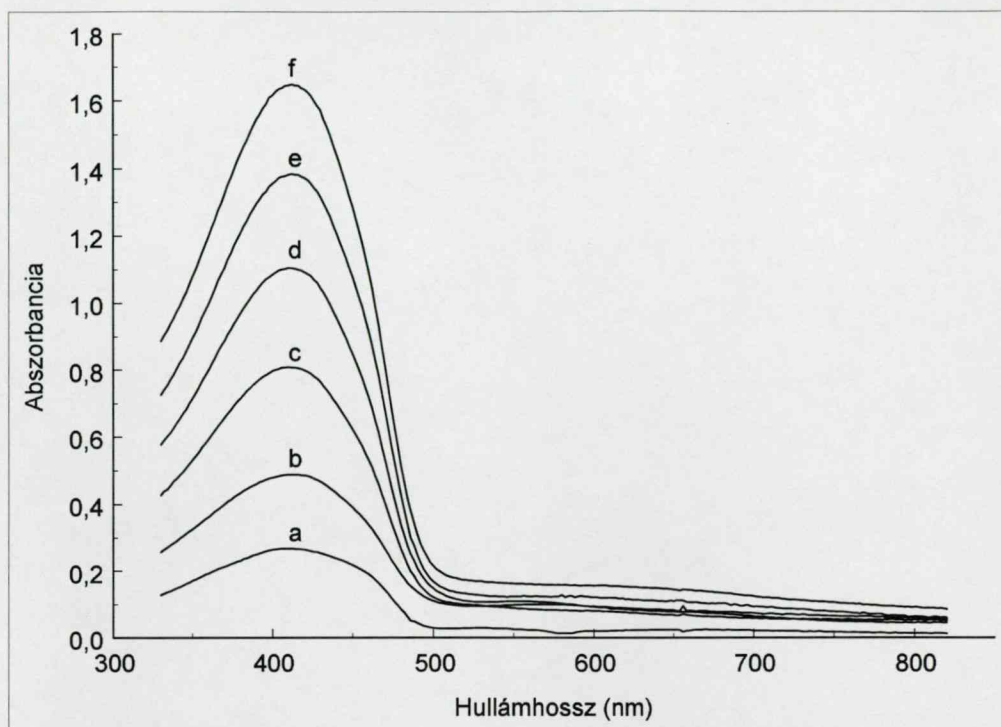
2.5.1.1. Kísérleti eredmények és értékelésük

Optimalizációs kísérleteink ezen részében kerestük azt az ideális SDS koncentrációt, amelynél a spektrális szempontból legjobb minőségű filmek készülnek. Ennek mércéjeként a redukált filmek maximális abszorbanciához tartozó hullámhosszát tekintettük. Mivel az SDS anionos felületaktív anyag, kritikus micellaképződési koncentrációja (cmc) felett asszociátumokat képez,

kíváncsiak voltunk arra, hogy ez a micellaképződés hat-e a filmképződésre. Ennek érdekében választottuk az alkalmazott SDS koncentrációkat a cmc alatti, közeli, feletti és jóval nagyobb értékre az $5 \cdot 10^{-4}$ –0,5 M koncentrációtartományban (2.1. táblázat), állandó pirrol koncentráció (0,05 M) mellett. A redukált filmek maximális abszorbanciája és ehhez tartozó hullámhossza ($\lambda_{\max}$) az SDS koncentráció függvényében 410–415 nm körül maximum jelleget mutat (2.3. ábra). Kis SDS koncentrációnál a redukált filmek spektruma kismértékű konjugációra utal. A $\lambda_{\max}$ – c_{SDS} görbe alakja kis koncentrációnál az oldat kis vezetésével hozható kapcsolatba. Nagyobb SDS koncentrációnál már nincsen vezetési probléma (a polimerizációs potenciál itt a legkisebb), a redukált film abszorpciós maximuma mégis kisebb. Úgy tűnik, a micellák nagyobb koncentrációja már nem kedvez

2.1. táblázat. A kezdeti SDS koncentráció hatásának vizsgálatához használt oldatok.

SDS koncentráció					
1.	$5 \cdot 10^{-4}$ M	6.	0,015 M	11.	0,050 M
2.	0,001 M	7.	0,020 M	12.	0,070 M
3.	0,005 M	8.	0,025 M	13.	0,100 M
4.	0,008 M	9.	0,030 M	14.	0,300 M
5.	0,010 M	10.	0,040 M	15.	0,500 M



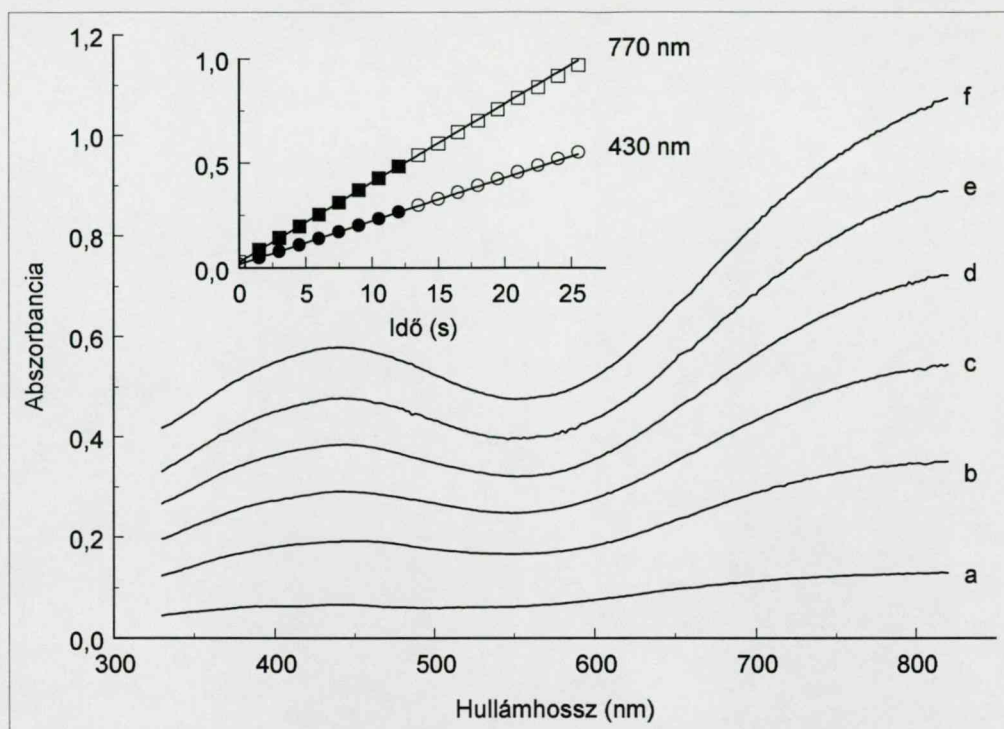
2.4. ábra. Különböző töltéssűrűséggel polimerizált, redukált filmek spektrumi: a, $13,5 \text{ mC/cm}^2$; b, $27,0 \text{ mC/cm}^2$; c, $40,5 \text{ mC/cm}^2$; d, $54,0 \text{ mC/cm}^2$; e, $67,5 \text{ mC/cm}^2$; f, $81,0 \text{ mC/cm}^2$.

a polimerfilm tulajdonságainak, így kiválasztottuk a $0,05 \text{ M}$ ($\lg c_{0,05\text{M}} = -1,3$) SDS koncentrációt, amelynél a redukált film abszorpciós maximuma $410\text{--}412 \text{ nm}$, az abszorbancia szintén maximális értékű, és ahol nem lép fel vezetési probléma.

Korrekt spektrofotometriás mérések kivitelezésének egyik feltétele a Lambert–Beer törvény teljesülésének — vagyis a koncentráció és az abszorbancia közötti linearitásnak — a biztosítása. Mivel a linearitás csak bizonyos abszorbancia értékig teljesül, az elérhető polimerfilm vastagság korlátozott. Kísérleteink ezen részében kerestük azt a maximális rétegvastagságot, amelynél a redukált filmre jellemző maximális abszorbancia nem haladja meg az $1,2\text{--}1,4$ -es értéket. Ennek érdekében különböző ($13,5$; $27,0$; $40,5$; $54,0$; $67,5$ és $81,0 \text{ mC/cm}^2$) töltéssűrűséggel, de állandó 3 mA/cm^2 áramsűrűséggel készítettünk filmeket. A 2.4. ábra a redukciók végén rögzített spektrumokat mutatja, amelyekből leolvasható, hogy a maximálisan alkalmazható töltéssűrűség értéke $60\text{--}70 \text{ mC/cm}^2$, amely $0,1\text{--}0,2 \mu\text{m}$ filmvastagságnak felel meg.³⁶

A polimerizáció során regisztrált spektrum (2.5. ábra) két jellemző maximummal rendelkezik: $\sim 430 \text{ nm}$ -nél és a NIR tartományba átnyúlva, $\sim 1650 \text{ nm}$ körül. A beékelte ábrán a legnagyobb töltéssűrűség mellett polimerizált film kinetikai görbéi is láthatók két hullámhosszon (430 nm és 770 nm), melyek kezdeti szakaszán az abszorbancia lineárisan növekszik az idővel, így a polimerizációs töltéssel.

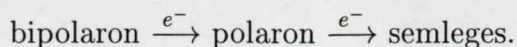
Célunk volt e spektrális adatokból a filmben jelenlévő, jellemző elnyelésű anyagfajták



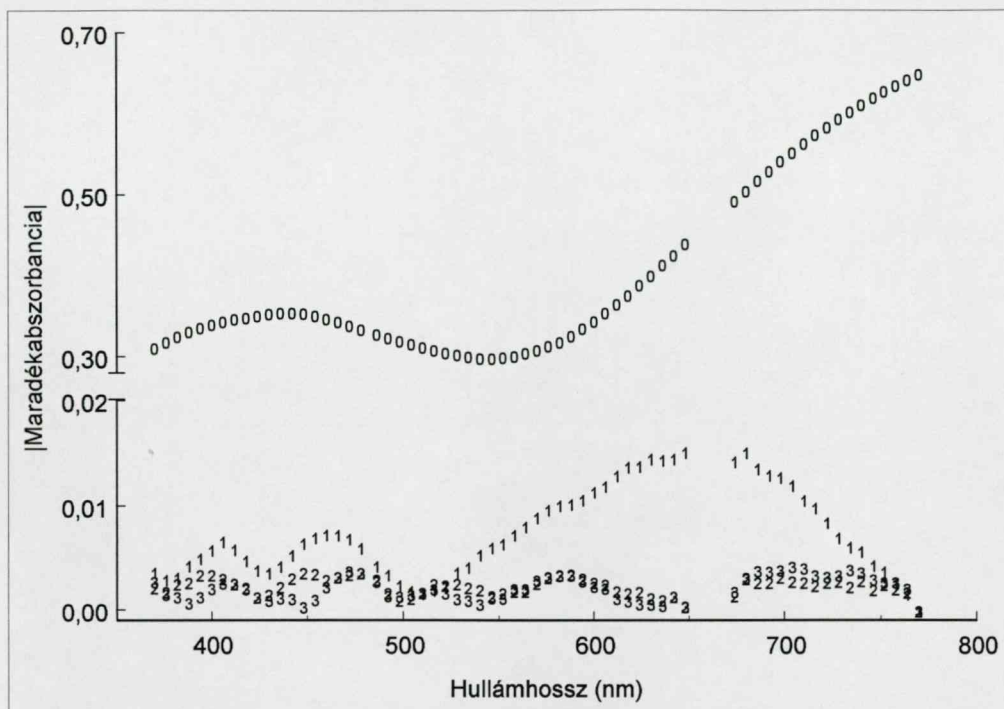
2.5. ábra. Különböző töltéssűrűséggel polimerizált filmek spektrumai: a, 13,5 mC/cm²; b, 27,0 mC/cm²; c, 40,5 mC/cm²; d, 54,0 mC/cm²; e, 67,5 mC/cm²; f, 81,0 mC/cm². A beékelt ábra a 81,0 mC/cm² töltéssűrűséggel polimerizált film kinetikai görbéit mutatja 430 nm-en és 770 nm-en. A tömör szimbólumok az egyenesillesztésben felhasznált adatokat jelölik.

számának a megállapítása, így a polimerizáció és a redukció alatt mért spektrumokon mátrixrang-analízist hajtottunk végre. Az értékelés eredményeként a különböző részecskeszám feltételezése mellett kapott maradékabszorbanciák abszolút értékeit ábrázoltuk a hullámhossz függvényében (2.6. ábra). Nulla részecske feltételezésével minden hullámhosszon a kísérleti adatmátrix legnagyobb elemeit (abszorbanciáit) kapjuk. Egy elnyelő részecske feltételezésével a kísérleti bizonytalanságnál jelentősen nagyobb maradékabszorbanciákat kapunk, melyek egy további részecske figyelembevételével a hibahatár közelébe csökkennek. A két részecskéről 770 és 644 nm-en kapjuk a legtöbb információt. Tekintettel arra, hogy a polimerizáció alatt két anyagfajta is detektálható, a polimerizáció alatti, illesztett adatokból (2.5. ábra) a moláris abszorbanciák nem határozhatók meg.

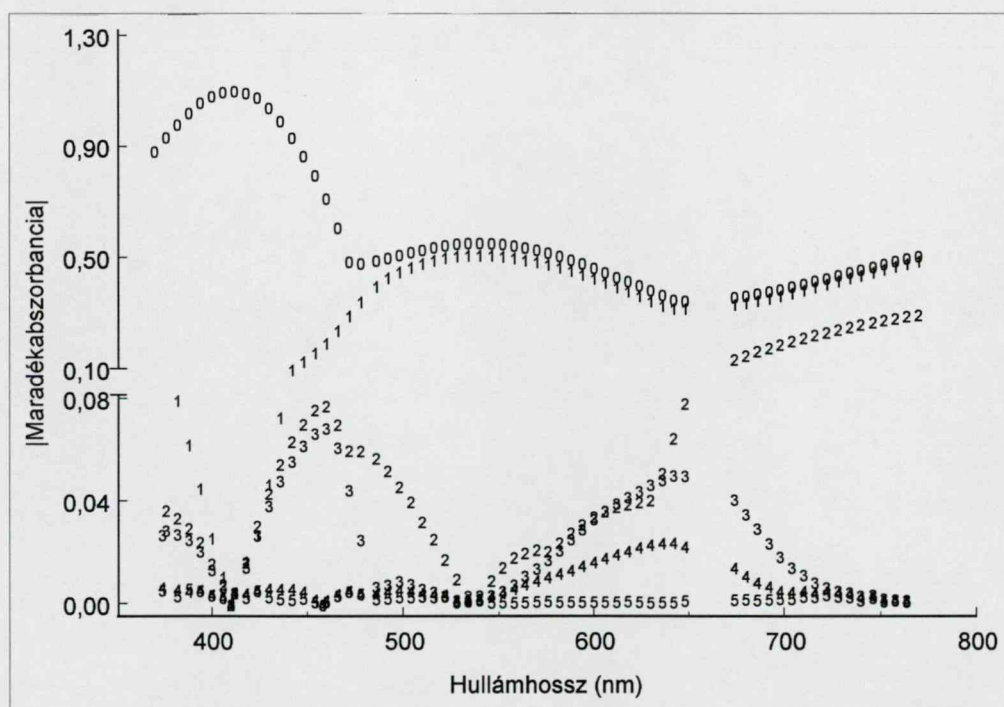
Hasonlóképpen elvégeztük a redukció alatti spektrumok MRA értékelését is, melyek eredményei a 2.7. ábrán láthatók. Egyértelműen öt lineárisan független jellemző elnyelésű szegmens jelenik meg a filmben a redukció alatt, melyekről a következő hullámhosszak tartalmazzák a legtöbb információt: 410, 542, 770, 462 és 646 nm. A hagyományos konszekutív redukciós mechanizmusban azonban csak három részecske szerepel:



Az öt részecskéből háromra jól egyeznek az MRA-val kapott, jellemző hullámhosszak



2.6. ábra. Polimerizáció alatti MRA eredményei. A 0, 1, 2, 3 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.



2.7. ábra. Redukció alatti MRA eredményei. A 0, 1, 2, 3, 4, 5 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.

az irodalomban elfogadott értékekkel (semleges: 400–410 nm, polaron: 550 nm, bipolaron: 800–1000 nm), de vajon milyen szerep és szerkezet tartozhat a 462 nm-es és a 646 nm-es

részecskéhez? Ez utóbbiról a polimerizáció alatt csak kevés információnk van, valószínűleg kis koncentrációban keletkező oxidált anyagfajta.

Tapasztalatból jól tudtuk, hogy a monomeroldatainkat mindig frissen desztillált pirrolból kell készítenünk a pirrol autopolimerizációja miatt. Azt is tudtuk azonban, ha az elkészített monomeroldatot hosszabb ideig tároljuk, akkor besárgul. E sárga részecske a kék színre jellemző hullámhossztartományban (470 nm körül) nyel el. Felvetődött a kérdés, hogy az MRA által megtalált 462 nm-en abszorbeáló részecskénk esetleg az „öregedést mutató” oldatban is megjelenő sárga részecske-e. E kérdés tisztázására részletesebben kezdtük vizsgálni a monomeroldatban lejátszódó folyamatokat. A kezdeti SDS koncentráció polimerizációra való hatásának vizsgálatából már tudtuk, hogy az oldatok színe az SDS koncentrációtól függő sebességgel változik, így különböző SDS, azonos pirrol koncentráció mellett, természetes fénynek kitéve követtük a „várakoztatott” oldatok UV-VIS spektrumait. Az oldatsorozat összetétele a 2.2. táblázatban látható.

2.2. táblázat. Az első kísérletsorozat a pirrol oligomerizációjának vizsgálatához.

	monomer	elektrolit
1.	0,05 M pirrol	$5 \cdot 10^{-4}$ M SDS
2.	0,05 M pirrol	0,001 M SDS
3.	0,05 M pirrol	0,005 M SDS
4.	0,05 M pirrol	0,010 M SDS
5.	0,05 M pirrol	0,050 M SDS
6.	0,05 M pirrol	0,100 M SDS
7.	0,05 M pirrol	0,300 M SDS

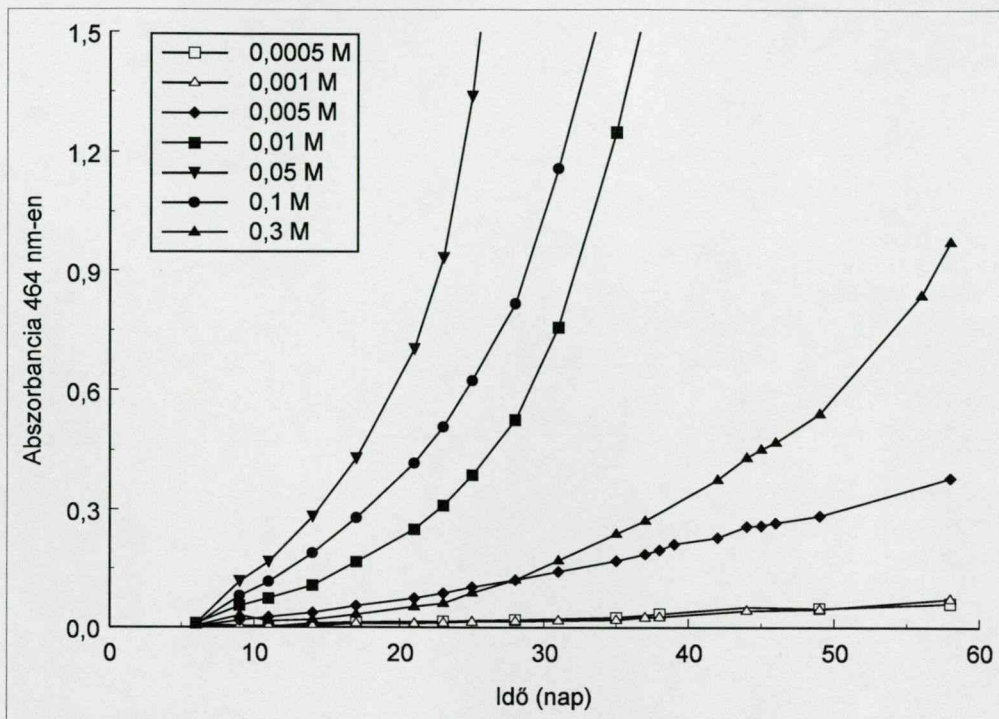
A kísérlet kezdetén rögzítettük a frissen készült oldatok spektrumait. A mért tartományban csak a pirrolnak van elnyelése az UV tartományban, az oldatok egyébként színtelenek. A spektrumokat naponta megmérve azt tapasztaltuk, hogy 464 nm-en jelenik meg egy sáv, amely időben növekszik. Kisebb, illetve nagyobb SDS koncentrációnál az oldatok színe nem, vagy csak kismértékben változott, míg a cmc körüli koncentrációnál (0,008 M) az oldatok már néhány nap elteltével megsárgultak (2.8. ábra).

Méréseink során az is kiderült, hogy a spektrofotometriás mérés alatt 464 nm-en szisztematikusan növekedett az abszorbancia. Szakaszos besugárzással vizsgáltuk valamennyi oldatunkat, s az effektus mindenhol jelentkezett. Minél nagyobb volt az oldatban a 464 nm-en elnyelő részecske koncentrációja, annál nagyobb volt a változás a besugárzás alatt (2.9. ábra).¹

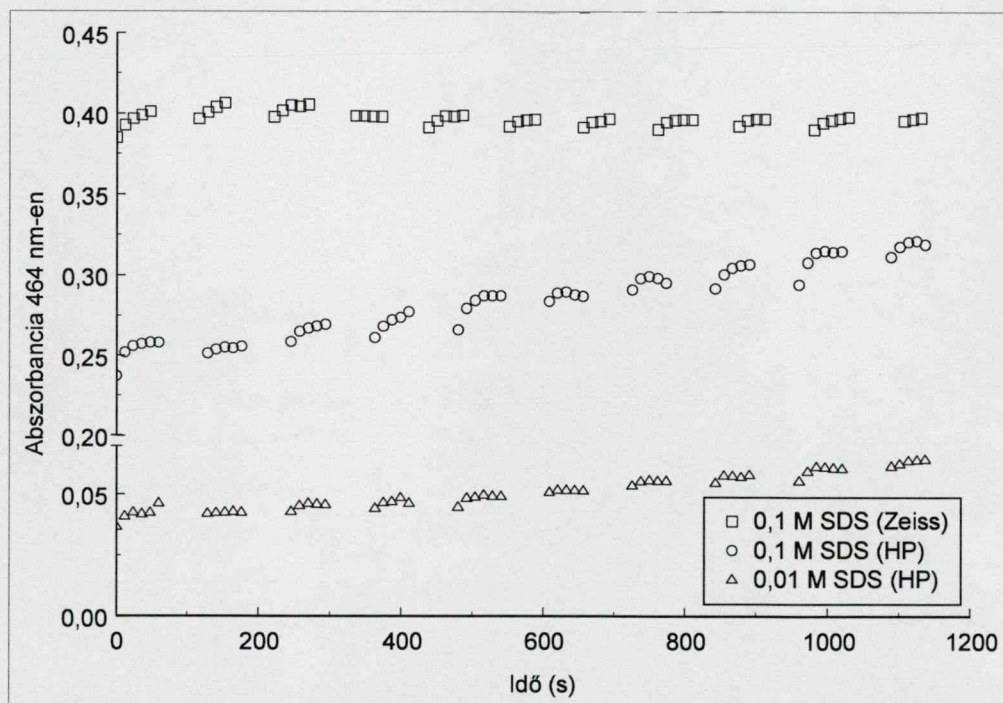
A pirrol fotokémiai reakciójának lehetősége nem számít újdonságnak, hiszen a heteroatomot tartalmazó, aromás rendszerek esetében gyakoriak a fotokémiai átalakulások. Több publikáció született a pirrol és származékainak fotokémiai izomerizációjáról, polimerizációjáról.^{75–78}

Wu és Heicklen⁷⁵ pirrol gőzét sugározták be 214 nm hullámhosszúságú fénnel, és a fotolízis eredményeként különböző szénhidrogének (metil-acetilén, allén stb.), valamint

¹A kétféle fotométerben a besugárzás azonos koncentrációjú oldatokkal történt, az abszorbanciában látható különbség a mérések között eltelt idő alatti változás következménye.



2.8. ábra. A monomeroldatok 464 nm-en mért abszorbanciájának időbeli változása különböző SDS, azonos (0,05 M) pirrol koncentrációjánál.



2.9. ábra. A 0,1 M, illetve 0,01 M SDS és 0,05 M pirrol koncentrációjú várakoztatott oldatok szakaszos besugárzása alatti kinetikai görbék 464 nm-en a Hewlett-Packard és Zeiss fotométerben: 60 s folyamatos besugárzás, 60 s megvilágítás nélkül.

fekete polimer képződött. Az UV fény hatására bekövetkező fotokémiai izomerizáció igen gyakori az N-szubsztituált 2,5-dialkil pirrolszármazékok esetében is.⁶¹ Rodríguez és Velasco⁷⁶ a pirrol napfény hatására bekövetkező fotopolimerizációjáról számolt be, melynek feltételezett mechanizmusa szerint pirrolgyökkationok képződnek és a semleges pirrolmolekulákkal polipirrolt adnak. Segawa és társai⁷⁷ ruténium bipiridil komplexének mint szenzibilizátornak a jelenlétében hajtották végre a fotopolimerizációt, melynek eredményeként gyökös mechanizmus szerint, kis vezetési (0,3 mS/cm) polimert kaptak. E fényindukált polimerizáció azonban jóval nagyobb intenzitású lézervfény hatására indult meg. Arra, hogy hasonló *fotokémiai reakció egy spektrofotometriás mérés közben is bekövetkezhet*, nem találtunk irodalmi említést. Kísérletünket megismételtük egy ZEISS típusú spektrofotométerben is, melynek fényforrása kb. egy nagyságrenddel kisebb intenzitású (2.9. ábra). Jól látható, hogy az effektus kisebb mértékű és a telítési abszorbancia sem emelkedik folyamatosan az egymást követő besugárzások alatt.

Ezek után felmerülhet a kérdés, hogy az elektrokémiai polimerizációt befolyásolja-e, ha egyidejűleg spektrofotométerrel is mérünk. Esetünkben a spektroelektrokémiai cellát lezáró ITO üveg nem kvarcból készült, így a hagyományos üveg UV fényszűrőként szolgál. Ezért *a polimerizációt folyamatos megvilágítás mellett követve nem tapasztaltunk eltérést a „sötétben” végzett (fotométer által nem megvilágított) polimerizációhoz képest*. Viszont minden olyan spektroelektrokémiai mérésnél, ahol a fény UV komponense kölcsönhatásba léphet a monomerrel, figyelembe kellene venni ennek hatását.

Visszatérve az autopolimerizáció SDS koncentrációtól való függésének kérdéséhez, a dodecil-szulfát szerepének tisztázására újabb kísérleteket terveztünk: a koncentrációfüggésen túlmenően független kísérletekben változtattuk

- a pirrol koncentrációját, úgy, hogy az megtartsa a korábban leggyorsabb „öregedést” mutató oldatban lévő pirrol/SDS koncentrációarányt,
- a monomert: N-metil-pirrolt használtunk SDS mellett,
- az elektrolitot: SDS helyett NaCl-ot használtunk pirrol mellett,
- az SDS minőségét: más cégtől vásárolt SDS-t használtunk,
- az oldat oxigéntartalmát: nem oxigénmentesített ioncserélt vizet használtunk.

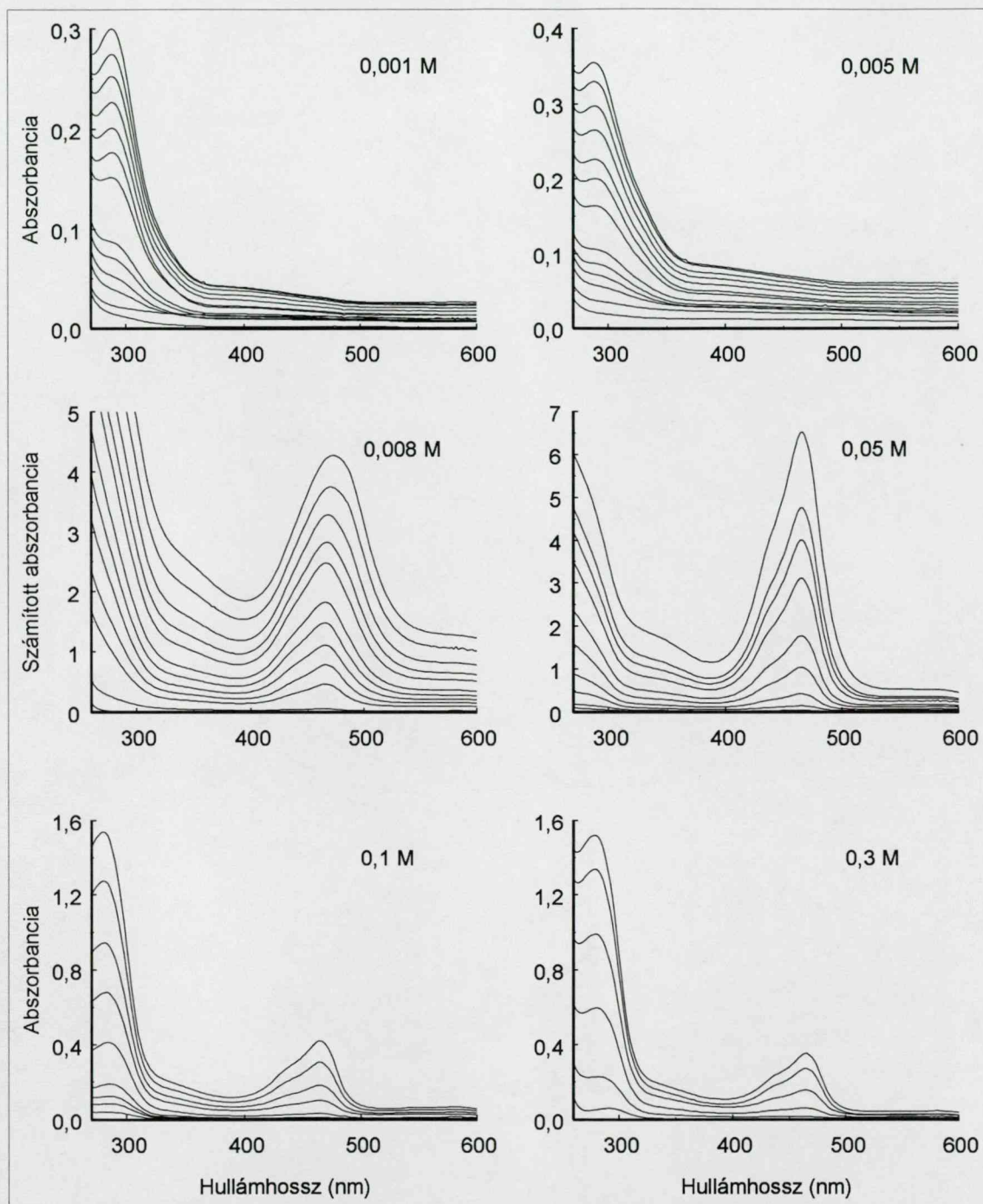
A tervezett kísérletek részleteit a 2.3. táblázat foglalja össze. Az 1–11-es sorszámú oldatok spektrumai a 2.10. és 2.11. ábrán láthatók. Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy az oldatok elnyelését csak 1–1,2 abszorbancia értékig mértük, az ennél nagyobb abszorbanciákat a hígítások figyelembevételével számítottuk. A spektrumokon egy új sáv növekedése is feltűnik 464 nm-es sáv mellett 290 nm-en. Egybevégezve a korábbi kísérletekkel, az SDS koncentrációnak maximum jellegű hatása van a pirrol oligomerizációjára. Ugyanakkor

2.3. táblázat. A második kísérletsorozat a pirrol oligomerizációjának vizsgálatához.

	monomer	elektrolit	megjegyzés
1.	0,05 M pirrol	0,001 M SDS	
2.	0,05 M pirrol	0,005 M SDS	
3.	0,05 M pirrol	0,008 M SDS	
4.	0,05 M pirrol	0,050 M SDS	
5.	0,05 M pirrol	0,100 M SDS	
6.	0,05 M pirrol	0,300 M SDS	
7.	0,05 M pirrol	0,050 M NaCl	elektrolit
8.	0,05 M N-metil-pirrol	0,050 M SDS	monomer
9.	0,005 M pirrol	0,005 M SDS	1:1 arány
10.	0,05 M pirrol	0,050 M SDS	O ₂
11.	0,05 M pirrol	0,050 M SDS	SDS (SIGMA)

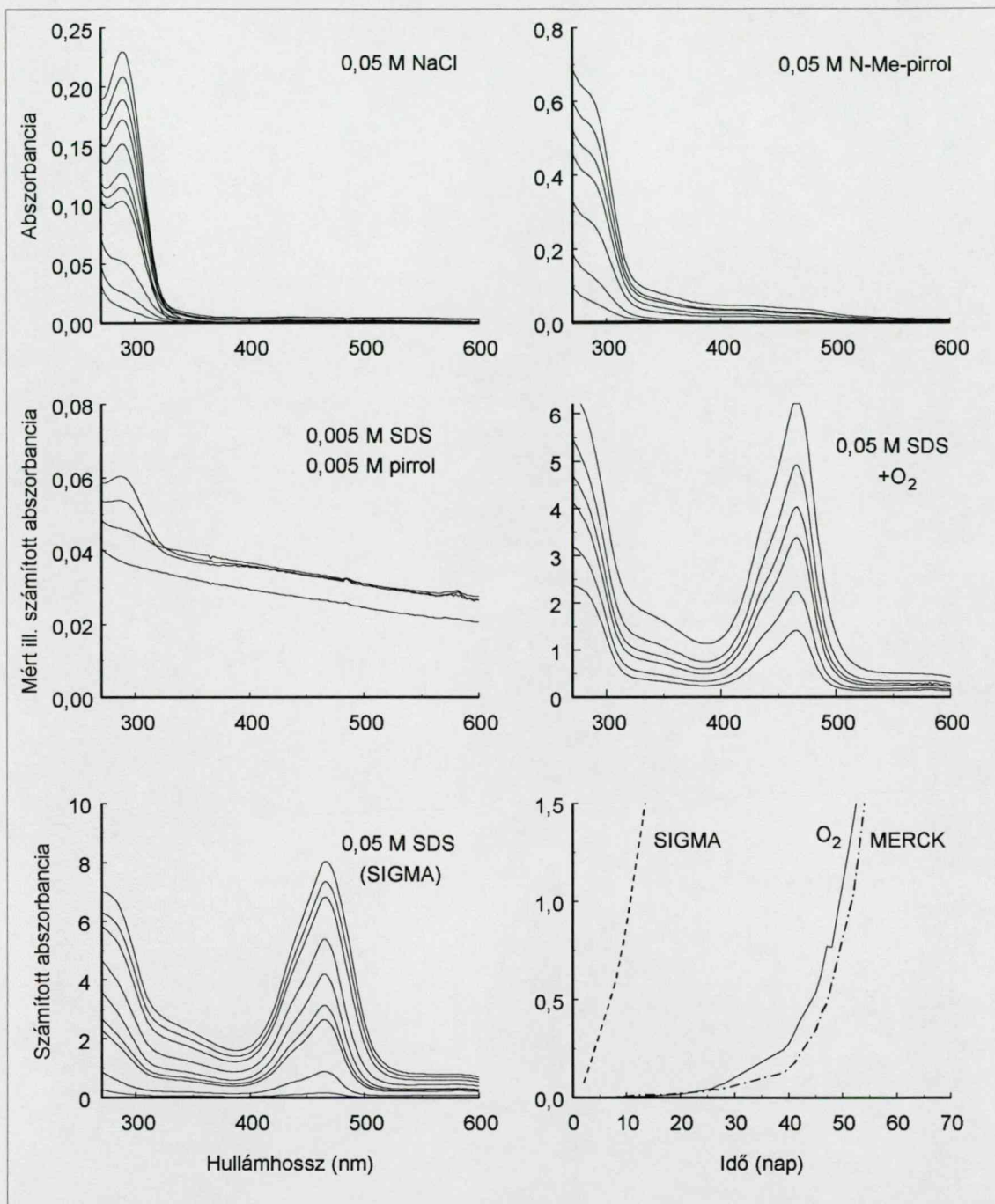
a 7-es kísérletből nyilvánvaló a dodecil-szulfát speciális szerepe, hiszen az azonos koncentrációjú NaCl mellett nem képződik színes részecske. Nyilvánvaló, hogy a 290 nm-en elnyelő részecske minden esetben képződött, függetlenül a jelenlévő elektrolittól, de az SDS koncentrációtól függő mennyiségben. A 464 nm-en elnyelő részecske azonban csak az SDS-tartalmú oldatokban képződött, annak koncentrációjától függően. Az SDS/pirrol 1:1 koncentrációaránya önmagában nem döntő jelentőségű, ha a koncentráció kicsi (9. kísérlet). A pirrol lassú oligomerizációja felgyorsult, ha nem oxigénmentesített ioncserélt vízzel dolgoztunk (10. kísérlet). Eltérően viszont a korábbi kísérletektől, az oligomerizáció jóval kisebb sebességgel zajlott (2.11. ábra kinetikai görbe). Ennek egyedüli okát abban láttuk, hogy az új oldatsorozatot más cégtől vásárolt SDS-ből készítettük. A 11-es kísérlet eredménye azt mutatja, hogy azonos koncentráció mellett, de az előző minőségű SDS-ből készítve az oldatot, a folyamat sebessége sokkal nagyobb (2.11. ábra kinetikai görbe). A kétféle, analitikai tisztaságú dodecil-szulfát lángfotometriás (ICP) vizsgálata kimutatta, hogy a kétféle SDS csak Ca²⁺-tartalmában különbözik egymástól (SIGMA: <0,01 ppm ill. MERCK: 0,37 ppm), így a vegyértékváltó fémionok által kifejtett katalízis kizárható. A kétféle SDS oldatban végzett pH-mérések azonban igazolták, hogy a folyamat sebessége közti különbség oka az oldatok különböző pH-ja lehet: a korábbi minőségű (SIGMA) SDS-ből készült oldat pH-ja 5,8–6,0, míg a későbbié (MERCK) 6,8–6,9 volt, tehát a savasabb oldatban gyorsabban ment végbe a pirrol oligomerizációja.

A várakoztatás alatti spektrális változásokat természetesen mátrixrang-analízissel is értékeltük az elnyelő részecskék számának meghatározásához (2.12. és 2.13. ábrák). Kis SDS koncentrációnál (0,005 M), egy nagyobb kísérleti hiba figyelembevételével három részecske mutatható ki: 288, 272 és 310 nm-en. Tekintettel arra, hogy 270 nm-től vettük



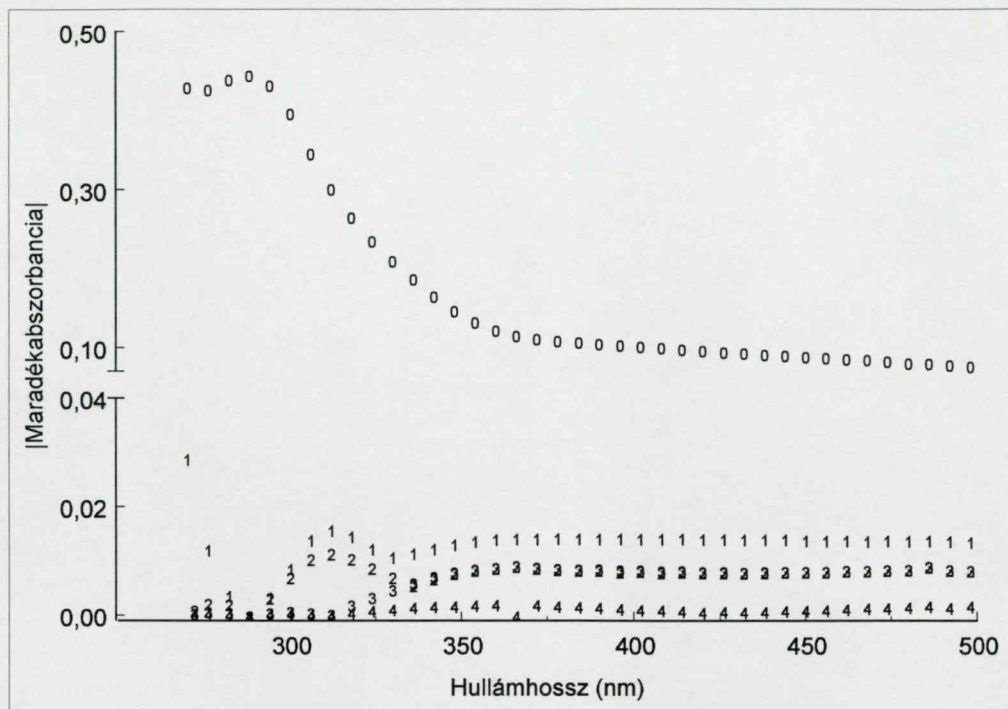
2.10. ábra. Eltérő SDS, azonos pirrol koncentrációjú (0,05 M) monomeroldatok spektrumának változása 70 nap alatt. Az ábrákon 290 nm-en és 464 nm-en jelentkező sávok növekedése figyelhető meg. Az oldatok összetétele a 2.3. táblázatban látható (1–6. oldatok).

figyelembe az adatokat, a második részecske a kisebb hullámhossznál (210 nm) elnyelő, de a mért tartományban is megjelenő pirrolnak tulajdonítható. A 0,1 M SDS koncentrációnál a lineárisan független részecskék száma (hasonló kísérleti hiba figyelembevételével) három, 278, 302 és 466 nm-en kapva a legtöbb információt róluk (2.13. ábra).

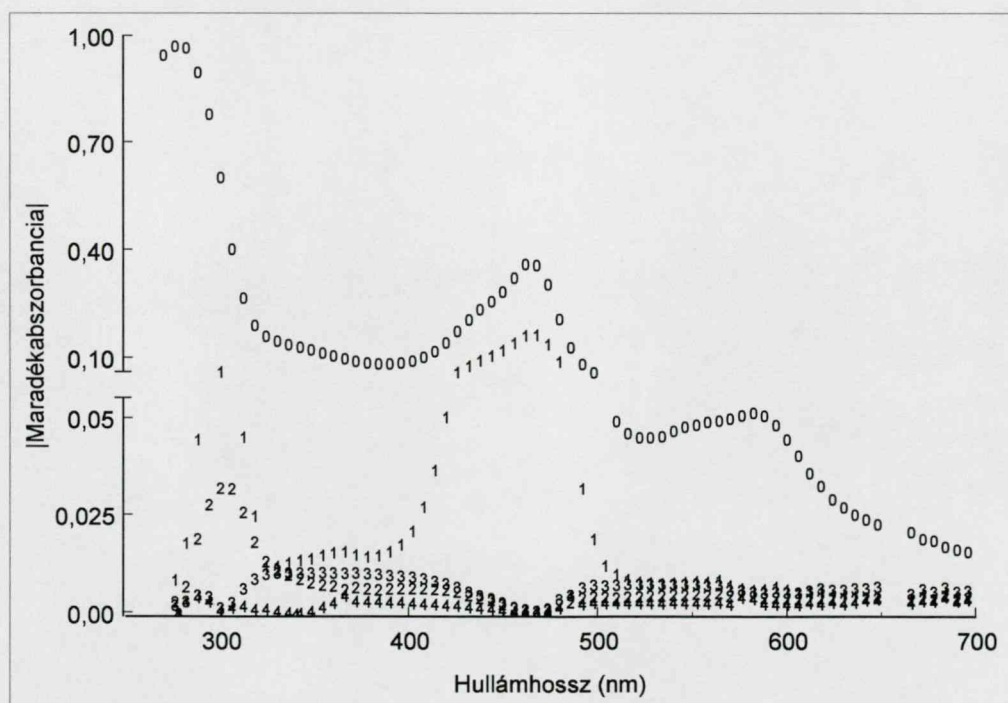


2.11. ábra. Különböző összetételű monomeroldatok spektrumának változása 70 nap alatt, alapesetben 0,05 M pirrol koncentrációnál. Az ábrákon a változtatott paraméterek vannak feltüntetve. Az oldatok összetétele a 2.3. táblázatban látható (7–11. oldatok). A kinetikai görbék a kétféle minőségű SDS-ből készült, valamint a nem oxigénmentesített oldatok abszorbanciaváltozásait mutatják 464 nm-en.

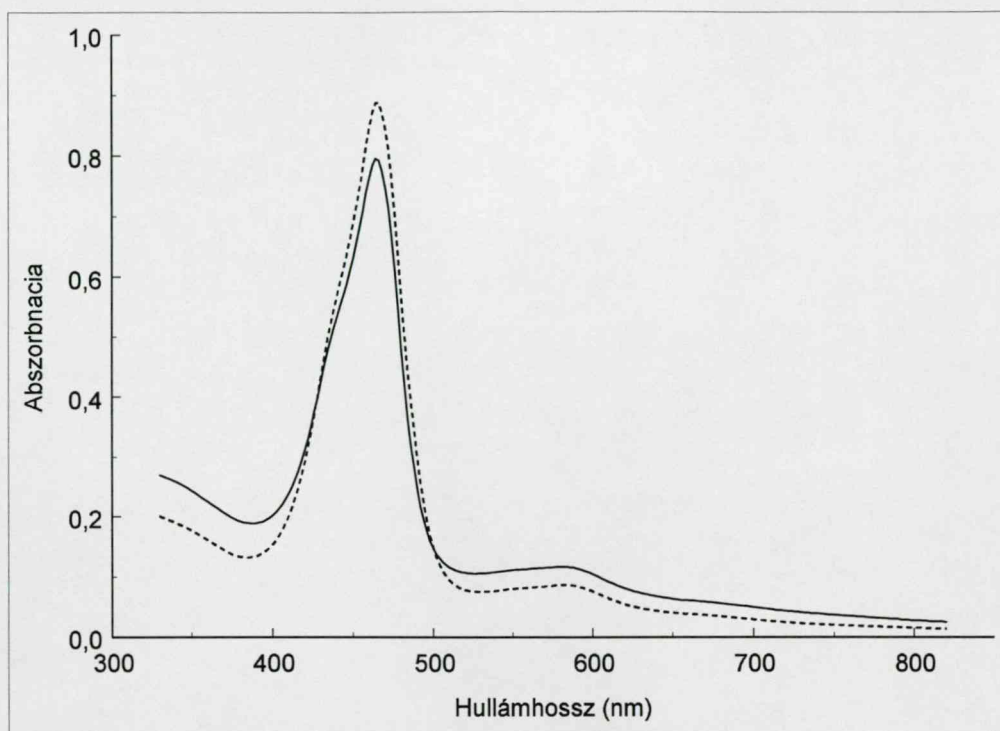
Felmerül a kérdés, hogy milyen folyamat állhat e reakció hátterében. A monomer fényérzékenysége felveti a fotokémiai oxidáció lehetőségét, amely során leggyakrabban pirrolgyökök vagy gyökkationok, majd később oligomerek képződnek. E gyökös folyamat egy stacionárius gyökkoncentrációt feltételezne. A fény hatásának tisztázására egy tel-



2.12. ábra. Az oligomerizáció alatti MRA eredmények 0,005 M SDS+0,05 M pirrol koncentrációjánál. A 0, 1, 2, 3, 4 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.



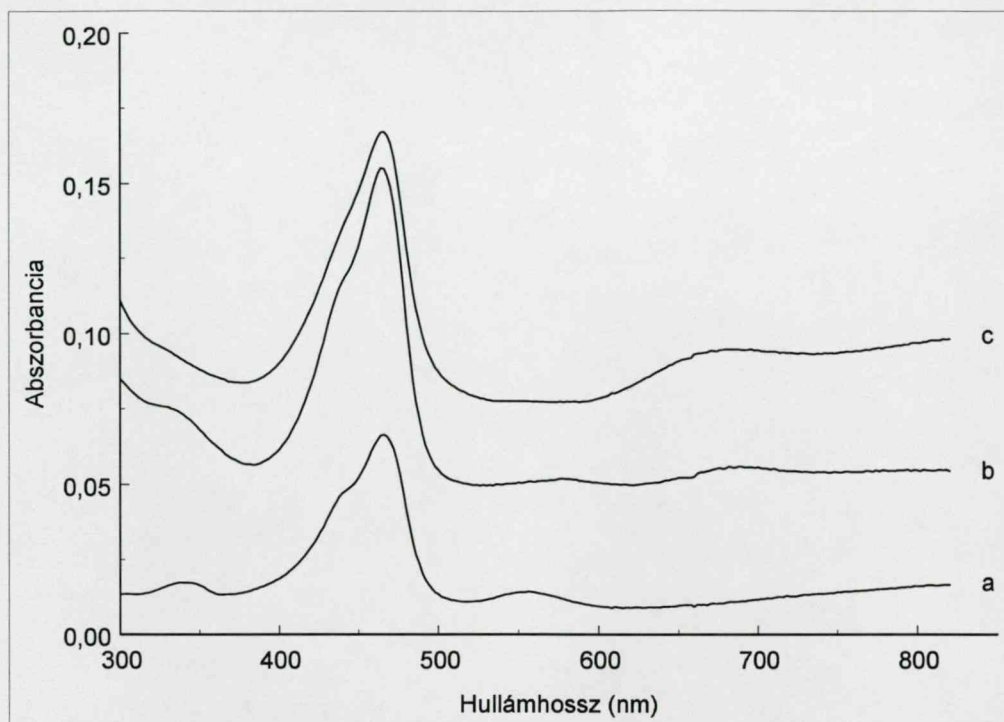
2.13. ábra. Az oligomerizáció alatti MRA eredmények 0,1 M SDS+0,05 M pirrol koncentrációjánál. A 0, 1, 2, 3, 4 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.



2.14. ábra. Megvilágítás nélkül (—) és megvilágítás mellett tárolt (- - -) monomeroldatok spektrumai 35 nap elteltével.

jesen frissen készített oldatot (megfelel a 2.3. táblázat 4. oldalának) sötétben tároltunk, míg egy ugyanolyan koncentrációjú oldatot természetes fénynek tettünk ki, és azonos idő elteltével (35 nap) rögzítettük a kétféle oldat spektrumát (2.14. ábra). Látható, hogy *az oligomerizációs folyamatot nem a fény váltja ki*, hiszen a sötétben tárolt oldatnak is jelentős az elnyelése 464 nm-en. Annak eldöntésére, hogy a 464 nm-es, illetve a 290 nm-es anyagfajták gyökök-e, e kétféle (sötétben ill. világosban tárolt) oldatot, illetve egy frissen készült, azonos koncentrációjú oldatot ESR vizsgálatnak vetettünk alá. A mérési eredmények szerint sem a frissen készített (290 nm), sem a már erősen sárga oldatunkban (464 nm) *gyök nem volt kimutatható*.

Az oldatok oligomerizációja reakciósebességének pH-tól való függése felveti a kationos láncpolimerizáció lehetőségét. Ezt erősíti meg az a független kísérleti tapasztalat, hogy savas oldatban a monomeroldat gyorsabban megsárgul, 464 nm-en adva jelentős elnyelést (2.15. ábra **b**). Ugyancsak 464 nm-en elnyelő anyagfajta detektálható, ha elválasztott cellatérben, hosszú ideig végezzük a monomeroldat elektrooxidációját (**a**). A magyarázat a polimerizáció mechanizmusa szerint könnyen értelmezhető, hiszen minden pirrolegység oxidációját két proton eliminációja is kíséri. Ennek következményeként a nem pufferelt oldatban végzett kísérletekben — a körülményektől függően — az oldat pH-ja jelentősen, akár 1–2 körüli értékre is csökkenhet. A pirrol savas polimerizációja pedig közismerten pirrolkationokat szolgáltat (ld. 1.3. ábra). Erősen savas monomeroldatból (pH=1,86) végezve a polimerizációt a monomeroldatban jelentősen megnövekszik a 464 nm-en elnyelő



2.15. ábra. Hosszú idejű, térben elkülönített polymerizáció utáni monomeroldat spektrum (a), pH=5 monomeroldat spektruma 3 nap állás után (b), savas (pH=1,86) monomeroldat spektruma a polymerizáció után (c).

oligomer koncentrációja, emellett a nagyobb hullámhosszakon elnyelő hosszabb oligomerek is megjelennek az oldatban (2.15. ábra c).

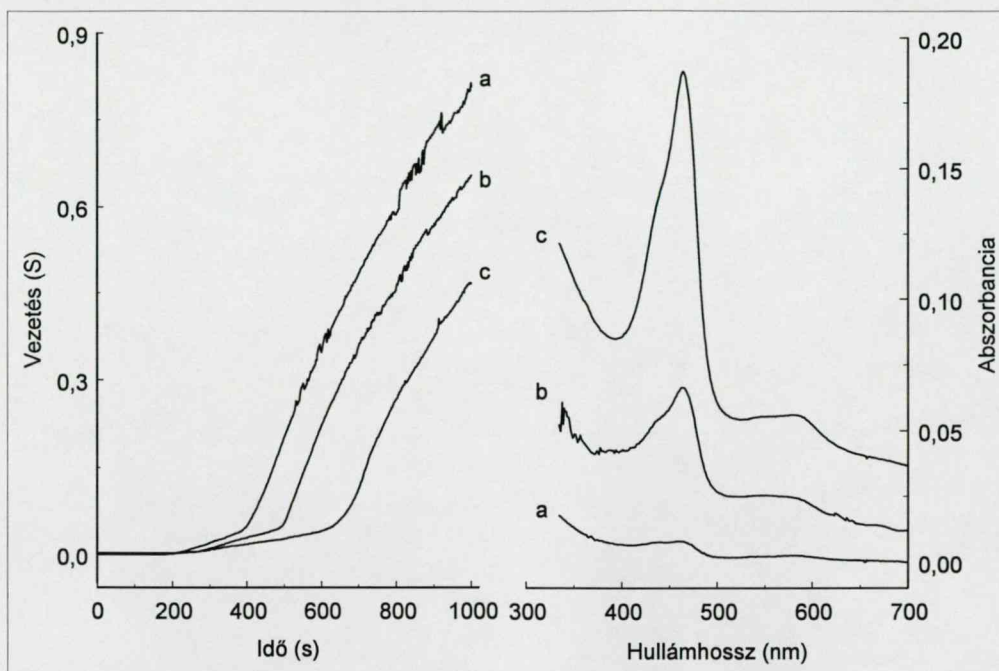
Itt meg kell jegyeznünk, hogy a pirrol savas közegben történő oligomerizációját sokan vizsgálták már 1957-től kezdve egészen napjainkig, de ezek a vizsgálatok szinte kizárólag nemvizes közegben történtek. Potts és Smith⁷⁹ 1957-es munkájában írta le először a savas polymerizáció termékeit. E mechanizmus szerint a protonálódott pirrol egy semleges pirrollal reagálva dimert, majd 2,2'-(2,5 dipirrolidinil)-dipirrol trimert ad (ld. 1.3. ábra). A telített pirrolidingyűrű — lévén igen erős bázis ($pK=11,35^{80}$) — nitrogénatomján azonnal protonálódik. Lamb és Kovacic⁸¹ FTIR, Raman, NMR és UV-VIS spektroszkópiai módszerekkel vizsgálta a dimer, trimer, oligomer és az ún. pirrol vörös („pyrrole red”) szerkezetét. Ez utóbbi egzakt szerkezete azonban továbbra is ismeretlen, egyes feltételezések szerint trimer egységekből áll, míg mások szerint nyitott pirrolgyűrű is található benne. Zerbi és társai⁸² nemvizes közegben tanulmányozták a tri-, penta- és heptapirrol oligomerek IR és Raman spektrumait. Otero és társai⁸³ szerint a pirrol nemvizes közegű elektrokémiai polymerizációja mellett, a melléktermékként képződő protonok hatására ilyen kémiai polymerizáció is történik. E kémiai reakció rontja a film minőségét, mivel pirrolidingyűrűket is tartalmaz a lánc, amelyek megszakítják a konjugációt. E kémiai polymerizációt inhiálja a víz, mivel ekkor a pirrol helyett az erősebb bázis, a víz protonálódik. Zhou és Heinze^{84,85} legújabb eredményei szintén megerősítik a vegyes

polimerizáció lehetőségét nemvizes közegben.

A nemvizes közegben mért, spektrális irodalmi adatokkal való összehasonlítás céljából a 0,05 M „öregített” oldatunkat szobahőmérsékleten beszárítottuk, majd acetonitrilben vettük fel az UV-VIS spektrumát a 240–820 nm-es tartományban. A vizes közegű mérési adatokhoz hasonlóan két sáv látható 274 nm-en és 462 nm-en. Az irodalmi adatokkal való összevetés azonban nem adott konkrét választ a kérdéses részecskék szerkezetére. A 462 nm-en elnyelő részecske feltehetőleg a pirrol vörösként emlegetett, ismeretlen szerkezetű, hosszabb oligomer, a 274 nm-en elnyelő anyagfajta pedig valamely rövidebb oligomer lehet. (A pirrol elnyelése ilyen tartományban, acetonitrilben nem látható.)

Bár az irodalom szerint ilyen kémiai polimerizációnak csak nemvizes közegben van jelentősége, mégis úgy gondoljuk, hogy nem zárható ki teljesen ez a folyamat vizes közegben sem. Erre a bemutatott kísérleti adatok adtak bizonyítékot, hiszen a protonálódással kialakuló pirrol vörös (464 nm) dodecil-szulfátot tartalmazó, vizes oldatban is megjelenik. Sőt, arra, hogy a vegyes polimerizációt nem lehet figyelmen kívül hagyni vizes közegű mérések esetén sem, arra a redukció alatti mátrixrang-analízis adatok adtak bizonyítékot. Amint azt már láttuk, a polipirrol filmek redukcióját kísérő spektrális változások alatt is kimutatható a 464 nm-es részecske jelenléte. Ez pedig igazolja, hogy a kémiai polimerizáció vizes közegben is szerepet játszik az elektropolimerizáció mellett, melynek a háttérében a filmképződéssel párhuzamosan, méghozzá annak helyén keletkező protonok állnak. A polimerizáció sebességétől függően ezek a protonok (oxóniumionok) részben kidiffundálhatnak a filmből, de akár protonálhatják is a pirrolt. Így a konjugált, vezető filmben pirrolidingyűrűt tartalmazó egységek jöhetnek létre, amelyek nitrogénje — lévén szekunder amin — azonnal protonálódhat. Ugyancsak protonálódhat az oxidált szegmens azon pirrolgyűrűje is, amely pozitív töltést nem hordoz. Kinoidális szerkezete folytán a nitrogénatom nemkötő elektronpárja felszabadulhat, és szekunder aminként protont köthet meg. E feltételezett szerkezet magyarázatot ad a polipirrol filmek pH-érzékenységére is, amellyel a 2.7. fejezetben foglalkozunk részletesebben. A kémiai polimerizáció során keletkező pirrolidinegységek jelenlétére indirekt bizonyítékot adott az a kísérlet, amelyben a különböző ideig várakoztatott monomeroldatból *in situ* vezetésmérés mellett polimerizáltunk filmeket. A 2.16. ábra jobb részén a 20, 30 és 40 napig várakoztatott oldatok spektrumai láthatók. Az ábra baloldali részén az ezekből az oldatokból készített filmek polimerizáció alatti vezetésének változása látható. Minél régebbi volt a monomeroldat, annál kisebb vezetést ért el a film azonos töltéssűrűség mellett polimerizálva.

Ha az eddigi okfejtésünk helytálló, és a film protonált, nem konjugált egységeket is tartalmaz, akkor felvetődhet a kérdés, hogy a 464 nm-en elnyelő anyagfajtaról miért nem kaptunk információt a polimerizáció alatti mátrixrang-analízis eredményeiben (770 nm, 644 nm). A 644 nm-re kiadott részecske nem lehet a 464 nm-en elnyelő egység, mivel a



2.16. ábra. Ugyanazon oldatból 20 (a), 30 (b) és 40 (c) nap után polymerizált filmek vezetés–idő görbéi és az aktuális monomeroldat spektrumok.

redukció alatti eredményekből tudjuk, hogy mindkét részecske külön jelenik meg². A polymerizáció alatt a 464 nm-es részecskére való MRA utalás hiánya azonban lehet, hogy csak látszólagos probléma, hiszen a mátrixrang-analízis csak a lineárisan független anyagfajták számát adja meg. Így ha a 464 nm-es részecske azonos koncentrációarányban keletkezik a 770 nm-es vagy 644 nm-es anyagfajttal, akkor lineárisan függő részecskeként az MRA nem diagnosztizálja új részecskeként. Az is elképzelhető, hogy a 464 nm-en elnyelő anyagfajta a polymerizáció pozitívabb potenciálján oxidálódik és oxidált formájáról 644 nm-en van a legtöbb információ.

Mindezen kísérletekből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- A vizes közegben 464 és 290 nm-en megjelenő sávok két anyagfajta-hoz rendelhetők. Mindkét részecske érzékeny az UV fényre, de keletkezésük nem köthető fotokémiai folyamathoz. Az oldatok ESR inaktivitásából arra következtettünk, hogy e részecskék nem gyökök.
- A 290 nm-en elnyelő részecske a jelenlévő elektrolit anyagi minőségétől függetlenül keletkezik hosszabb idő alatt. Szerkezeti azonosítása az irodalmi eredmények alapján nehézkes, mindenképpen rövid oligomer, talán bipirrol.⁸⁶
- A 464 nm-en elnyelő részecske feltehetőleg az ún. pirrol vörös, amely a pirrol protonok hatására végbemenő oligomerizációjával alakul ki. E folyamat jelentősen felgyorsul

²Emlékeztetőül: az MRA eredmények azt a hullámhosszat adják meg, ahol a legtöbb független információ van az adott részecskéről. Ez a hullámhossz más spektrális változások esetén máshol is kiadódhat ugyanarra a részecskére.

SDS jelenlétében, hiszen a hasonló pH-jú vizes NaCl-oldatban a tanulmányozott időskálán nem képződik színes részecske.

- A folyamat sebessége a dodecil-szulfát koncentrációjától maximum jelleg szerint függ. A micellaképződési koncentráció felett radikálisan felgyorsul, ami arra utal, hogy az SDS micellák katalizálják a folyamatot. A micelláris katalízis azon keresztül történik, hogy a negatív töltésű micellák felületén pirrolokationok kötődhetnek meg. A most már a felülethez kötött részecskék koncentrációja megnövekszik, s nagyobb valószínűséggel képződhetnek belőlük oligomerek. Nagyobb micellakoncentráció viszont a kationok felületi koncentrációjának csökkenésével jár. Továbbá a nagyobb SDS koncentráció, a szennyezés miatt nagyobb OH^- koncentrációt is jelentett (0,05 M SDS oldat pH-ja 6,7, míg a 0,3 M SDS oldaté 8,00), ami a protonálódott kationok koncentrációjának további csökkenését okozza.
- A várakoztatott monomeroldatokból polimerizált filmek vezetése egyértelműen mutatja, hogy az oligomerizáció folyamata káros a filmképződésre, mivel telített pirroldingyűrűk is beépülnek a láncba, így azok rontják a film effektív konjugációs hosszát. Ez a tény, valamint az, hogy a friss monomeroldatból polimerizált film redukciója és — amint azt a következő fejezetben is látni fogjuk — redoxi átalakításai alatt is kimutatható a 464 nm-es részecske jelenléte, bizonyítja, hogy az elektrokémiai polimerizáció mellett vizes közegben is figyelembe kell venni a kémiai polimerizáció szerepét.

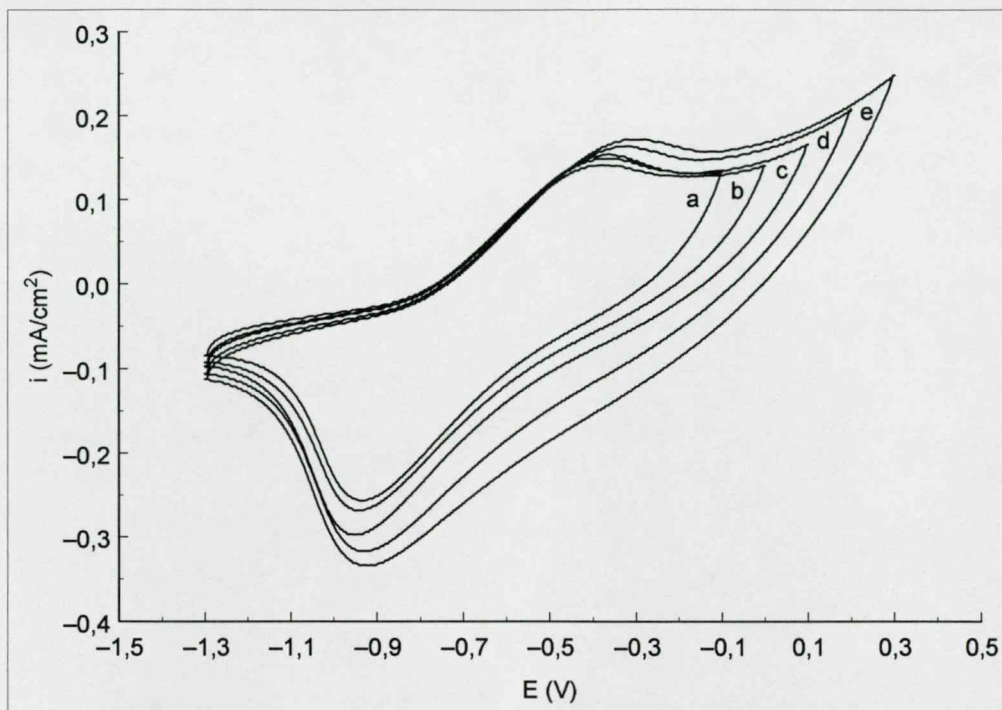
2.5.2. Spektrális viselkedés a redoxi átalakítások alatt

A továbbiakban a polimerfilm redoxi átalakításait kísérő spektrális változásokat elemezzük mátrixrang-analízis segítségével, a 0,05 M SDS oldatban, potenciálciklizálás alatt mért spektrumok alapján.

2.5.2.1. Kísérleti eredmények és értékelésük

Kísérleteinkben a polipirrol film redoxi állapotát ciklikus voltammetriával változtattuk, miközben rögzítettük a spektrális változásokat a 330–820 nm tartományban. A katódos végpotenciál állandó értéke mellett (–1,3 V, Ag pszeudoreferenciához képest) az anódos végpotenciál értékét egyre pozitívabb irányba terjesztettük ki (–0,1 V – +0,3 V, 2.17. ábra).

Amint az ábrából is látható, 0,1 V-ig az anódos ágak nem különböznek egymástól jelentősen, csak a katódos csúcsok kismértékű, negatív irányú eltolódását vehetjük észre (a, b, c görbék), amely a pszeudoreferencia elektród polarizációja miatt is lehet. Az anódos végpotenciál további növelésekor azonban újabb oxidációs folyamat megindulása látható (d és e görbék). Közismert, hogy túlságosan pozitív potenciálon a polimerfilmek redoxi aktivitása csökkenhet irreverzibilis túloxidációjuk következtében, amelynek egyik

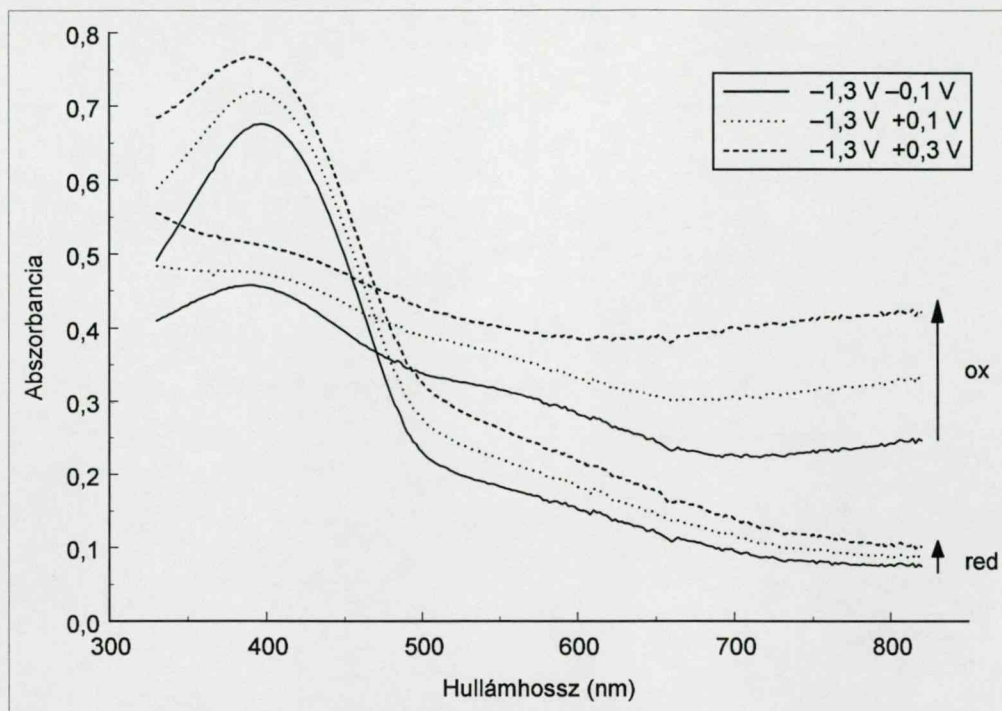


2.17. ábra. Ciklikus voltammogramok 0,05 M SDS oldatban, azonos katódos ($-1,3$ V), különböző anódos végpontoknál, 50 mV/s sebesség mellett. Az anódos végpontok: a, $-0,1$ V b, 0 V c, $0,1$ V d, $0,2$ V e, $0,3$ V.

következménye, hogy az oxidációs–redukációs töltésarány változik és értéke jelentősen eltér egytől. A mi esetünkben ennek szerepe kizárható, mivel ez a töltésarány változatlan marad az anódos potenciál növelésével és a spektrális változások is reverzibilisek.

A voltammetriás mérések közben regisztrált spektrumok szerint a pozitívabb anódos potenciálon meginduló oxidációs folyamat a film nagyobb adalékoltóságával kapcsolatos, hiszen minél pozitívabb az anódos végpotenciál, annál nagyobb abszorbanca mérhető 820 nm-en. A jobb láthatóság kedvéért a redoxi ciklusok oxidációs szakaszai alatti spektrumsorozatokból kiemeltük a legoxidáltabb és legredukáltabb állapotokhoz tartozókat három különböző anódos potenciál esetén (2.18. ábra). Kisebb hullámhosszaknál (<350 nm) megfigyelhető a spektrumokban egy „váll” kialakulása, amely egy rosszabbul konjugált szegmens megjelenésével hozható kapcsolatba. Jól látható, hogy a pozitív potenciál növelésével minden hullámhosszon egyaránt emelkedik az abszorbanca, mind a legoxidáltabb, mind a legredukáltabb állapotban. A spektrumok hiperkróm eltolódása a teljes tartományban a Lambert–Beer törvény értelmében három dolog következménye lehet.

1. Koncentrációnövekedés. Esetünkben ez a lehetőség nem merülhet fel, hiszen az alapoldat monomert nem tartalmaz. (Utópolimerizáció azért sem történhetne, mert a ciklikus voltammogram oxidációs szakasza alatt nem érjük el a monomer oxidációs potenciálját.) Az oxidált (redukált) forma koncentrációja pedig csak a redukált (oxidált) forma koncentrációjának rovására növekedhetne, így a kisebb (nagyobb)

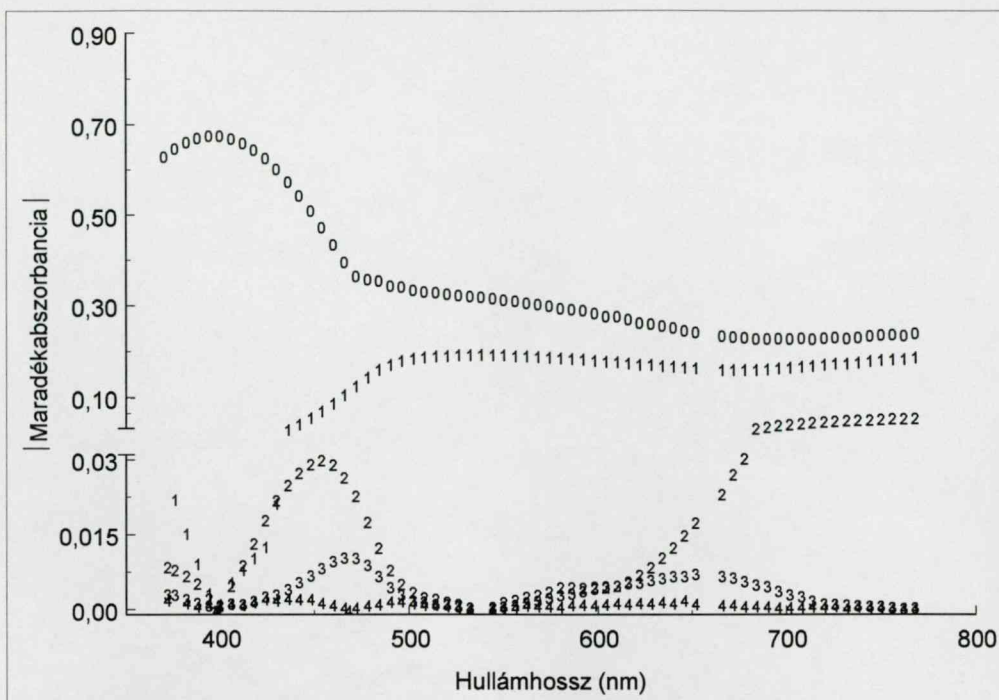


2.18. ábra. Ciklikus voltammetriás oxidációk alatti legoxidáltabb (ox) és legredukáltabb (red) spektrumok azonos katódos, különböző anódos végpontnál. A nyilak az oxidált és a redukált forma spektrumának egész tartományon jelentkező eltolódását jelzik.

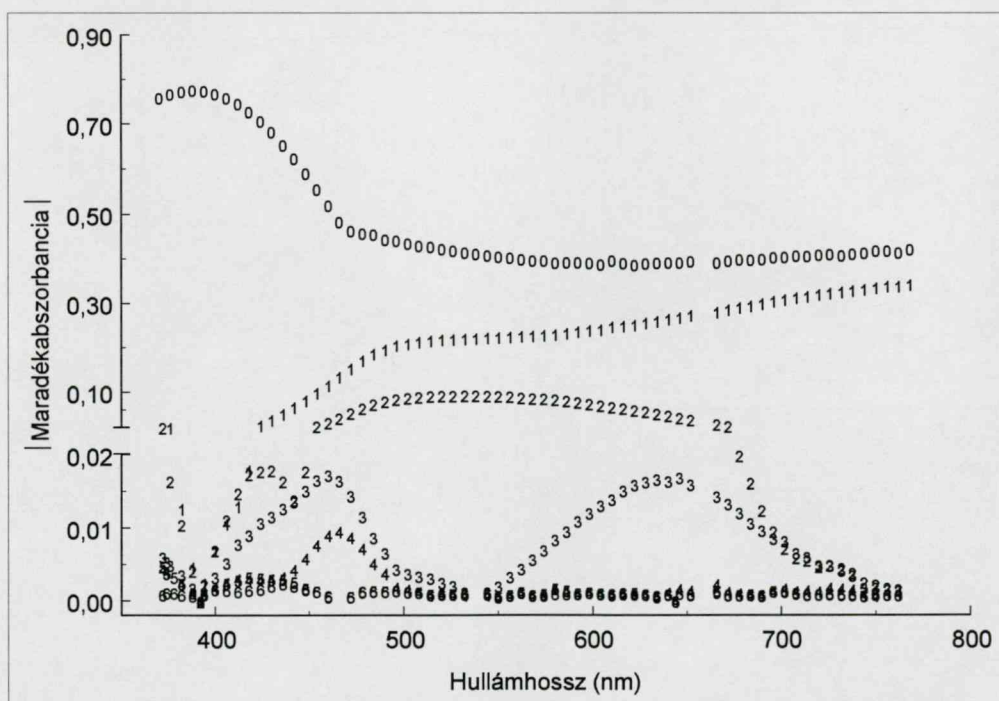
hullámhosszakon abszorbanciacsökkenést kellene tapasztalnunk.

2. Rétegvastagság növekedése. Ez a lehetőség szintén kizárható, hiszen az elnyelő réteg vastagsága az előző pontban leírtak miatt nem növekedhet. A film oldószer miatti duzzadása nem jár együtt az elnyelő réteg vastagságának növekedésével.
3. Moláris abszorbancia növekedése. Reális lehetőségként merül fel, hogy az abszorbancianövekedés oka a filmben bekövetkező szerkezeti változás (pl. polimer-oldószer kölcsönhatások miatt), melynek következménye lehet ϵ változása.

Végrehajtottuk a mátrixrang-analízist mind a korlátozott ($-1,3\text{ V} - -0,1\text{ V}$), mind a kiterjesztett ($-1,3\text{ V} - +0,3\text{ V}$) potenciáltartományra. A redukciós és oxidációs szakaszokra külön-külön elvégezve az értékelést, azonos eredményekhez jutottunk, így csak az oxidációs szakaszokra vonatkozó maradékabszorbancia görbéket mutatjuk be. A 2.19. ábrán a maradékabszorbancia görbék abszolút értékének a hullámhossz szerint való változását láthatjuk. A rövidebb potenciáltartományban legalább három elnyelő anyagfajta feltételezésével szisztematikus menetű maradékabszorbancia értékeket kaptunk. A maximális információt hordozó hullámhosszak: 398, 538 és 770 nm. Mivel egy újabb részecske feltételezésével a maradékabszorbanciák a kísérleti hibahatár alatti értéket vesznek fel, szórás-jellegű menettel, valószínűbb, hogy egy negyedik lineárisan függetlenül elnyelő anyagfajta



2.19. ábra. Ciklikus voltammogram oxidációs szakasza alatti MRA eredmények a $-1,3\text{ V} - -0,1\text{ V}$ tartományban. A 0, 1, 2, 3, 4 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.



2.20. ábra. Ciklikus voltammogram oxidációs szakasza alatti MRA eredmények a $-1,3\text{ V} - +0,3\text{ V}$ tartományban. A 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 jelölés az aktuálisan feltételezett részecskeszámra kapott maradékabszorbancia abszolút értéke.

is figyelembe kell vennünk (468 nm).

A kiterjesztett potenciáltartományban elvégzett mátrixrang-analízis eredményei a 2.20. ábrán láthatók. A kísérleti adatok a hibahatáron belül négy részecske feltételezésével írhatók le, az alábbi hullámhosszakon adva a maximális információt: 392, 768, 538 és 644 nm. Az előzőekhez hasonlóan maradékabszorbancia csökkenés látható egy ötödik elnyelő anyagfajta megengedésével, amelyről a legtöbb információ 466 nm-en van. (Az így kapott eredmények összhangban vannak a potenciosztatikus redukció alatt számítottakkal.) Egy hatodik anyagfajta figyelembevételével a kisebb hullámhosszaknál jelentkező váll is leírható (330 nm). Tehát a kiterjesztett potenciáltartományban meginduló új oxidációs folyamat során egy (illetve szigorúan véve két) új részecske jelenik meg. Ezek közül a 644 nm-es anyagfajta már a polimerizáció és az azt követő redukció alatt is előfordult. Az új anyagfajta olyan oxidált szegmens, amely csak pozitívabb potenciálon képződik, ezért csak a kiterjesztettebb potenciáltartományon jelenik meg. A 330 nm-en megtalált anyagfajta feltehetőleg egy rosszul konjugált szegmens, amelynek abszorpciós maximuma kívül esik a mért tartományon, így a figyelembe vett legkisebb hullámhosszon találjuk róla a legtöbb, de még így is kevés információt.

A kapott adatok alapján feltételezhető, hogy az anódos potenciál növelésével egy szerkezeti változás történik a filmben, amelynek következtében egy rosszabbul konjugált szegmens jelenik meg a filmben. A spektrális változásokból nyilvánvaló, hogy a kiterjesztett tartományban a film oxidáltsága növekszik. E folyamat kapcsolatos kell, hogy legyen vagy az anionos adalékoltóság növekedésével (DS^- , OH^- részvételével), vagy a filmben lévő kationok kiáramlásával (Na^+). Mivel a polimerizációs potenciál jóval magasabb, mint a voltammogram alatti anódos érték, feltehetjük, hogy a film a polimerizáció alatt a legoxidáltabb állapotában képződik, így elegendő mennyiségű kompenzáló dodecil-szulfát aniont tartalmaz, és nincs szükség további DS^- anionok beáramlására a voltammetriás oxidáció alatt. Ez a lehetőség az anion méretét tekintve sem lenne várható.

Egyéb anionok részvétele az oxidáció alatt szintén kizárható, hiszen a dodecil-szulfát anionok hidrolízise (erős sav-erős bázis félsója lévén) nem szolgáltathat OH^- -t sem.³ Így csak a kationok deszorpciója marad reális lehetőségként az oxidáció alatt, egyezően a rögzülő anionokkal készült film klasszikusan elképzelt szorpciós folyamataival. A hidratált alkálíkationok pedig jelentős mennyiségű oldószert is bevisznek magukkal a redukció alatt.⁴ Ennek megfelelően változik a film hidratáltságának mértéke a redoxi ciklusok alatt: semleges állapotban a réteg több oldószert tartalmaz, oxidált állapotban kevesebbet. A hidratált forma oxidációja pozitívabb potenciálon történhet, mivel a jól vezető állapothoz szükséges polimer-polimer kölcsönhatások kialakulását az oldószer jelenléte

³ Az oldat Sigma minőségű SDS felhasználásával készült, így az előző fejezetben említett OH^- szennyezést nem kell figyelembe vennünk.

⁴ Ezt az állítást a következő fejezetben bemutatott EQCM mérésekkel is igazoltuk: a redukció alatt legalább egy vízzel hidratált Na^+ szorpciójával írható le a tömegváltozás-töltés görbe.

gátolhatja. E hidratált szegmens létére utal a spektrumokban a kis hullámhosszaknál megjelenő „váll” és a mátrixrang-analízis eredménye (330 nm-es anyagfajta kialakulása). Ha elérjük azt a kellően pozitív potenciált, ahol a hidratáció akár csak részlegesen is megszüntethető, akkor ez a szegmens is át tud alakulni vezető formájába.

Ezen alfejezet legfontosabb eredménye, hogy bebizonyítottuk, *a redoxi átalakítások alatti spektrális változások — szemben az irodalomban elfogadott értékkel — mindenképpen több, mint három színes részecskével írhatók le.*

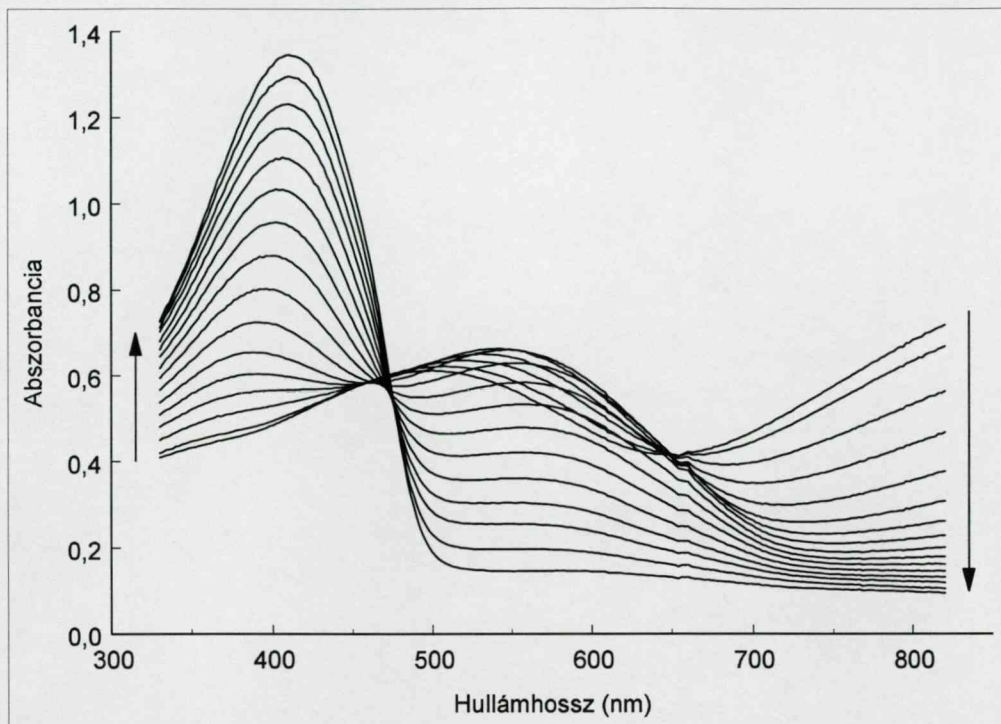
2.6. Polipirrol filmek „redukciós zavarban”: a nyitott áramköri idő szerepe

Már a bevezetőben is említettük, hogy a szintézis körülményeinek döntő jelentősége van a filmek tulajdonságaira. Ebben a fejezetben egy további paraméter hatását vizsgáltuk, nevezetesen a polimerizáció utáni nyitott áramköri idő szerepét. A téma előzménye az volt, hogy egy korábbi munkában poli(3-metil-tiofén) filmek vezetésének növekedését észlelték a nyitott áramköri idő alatt.⁸⁷ E nemvizes közegű mérések eredményei alapján arra lehetett következtetni, hogy a filmkészítést követően a jól vezető állapot egy nem-Faraday típusú folyamat eredményeként jön létre. Ez a jelenség azt sugallta, hogy polipirrol filmek esetében is létezhet ilyen polimerizáció utáni tényező, amely — mint azt hamarosan látni fogjuk — döntő jelentőséggel bír a film redoxi tulajdonságaira.

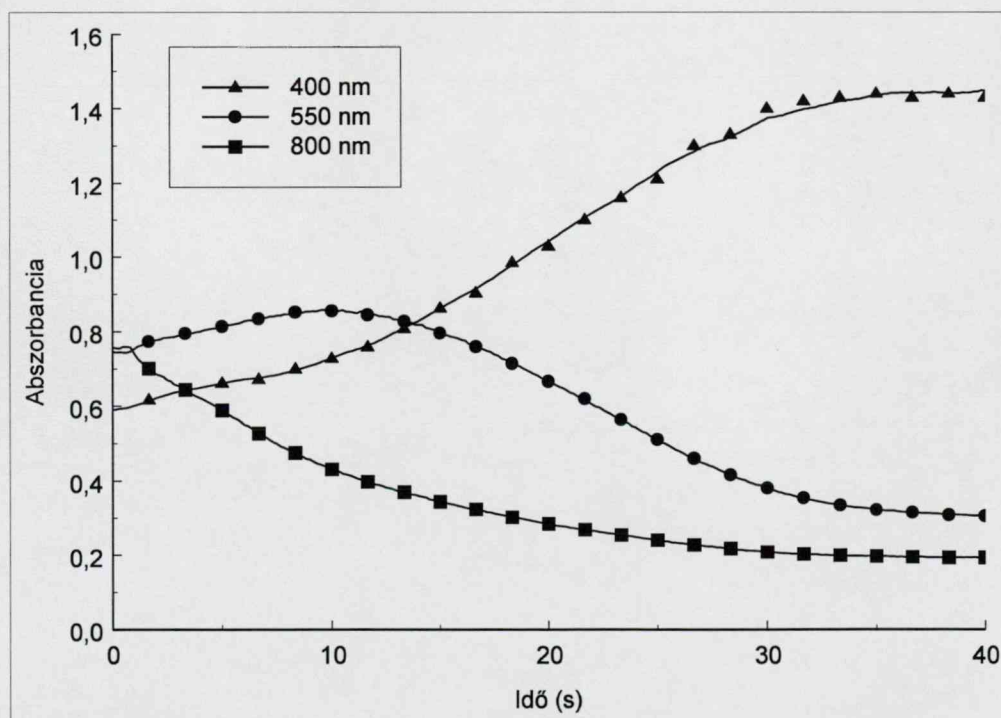
2.6.1. Kísérleti eredmények és értékelésük

E fejezetben a polimerizációt követő, a redukciót megelőző nyitott áramköri idő hatását vizsgáltuk. A szokásos filmkészítés során úgy jártunk el, hogy a polimerizációt követően megvártuk, hogy a film a monomeroldatban stabilizálódjon, majd a redukciót csak ezután indítottuk el. Ekkor a szokásos redukció alatti spektrális változásokat rögzíthettük (2.21. ábra). Az oxidált formákra jellemző hullámhosszakon (550 nm, 800 nm) abszorbanciacsökkenés indul meg, majd a redukció teljességét a semleges formára jellemző, 410 nm-en jelentkező $\pi^*-\pi$ átmenet abszorbancianövekedése jelzi.

Az abszorbanciák változását három karakterisztikus hullámhosszon a 2.22. ábra mutatja. Jól tudjuk, hogy polipirrolban előforduló anyagfajták spektrumai jelentősen átfednek, így az egyedi hullámhosszakon mért adatok nem köthetők közvetlenül egy-egy részecskéhez. Emiatt a kiemelt hullámhosszakon előállított kinetikai görbék sem feleltethetők meg egyértelműen koncentráció-idő görbéknek. Ezt szem előtt tartva, kellő óvatossággal azért levonhatunk néhány információt e kinetikai görbék menetéről. Elfogadva, hogy 800 nm-en főként a bipolaron, 550 nm-en a polaron, 400 nm-en pedig a semleges forma abszorbeál, láthatjuk, hogy a bipolaront leginkább jellemző kinetikai görbe a redukció elindítását követően azonnal csökken. Ezzel egyidejűleg mind 400 nm-en, mind

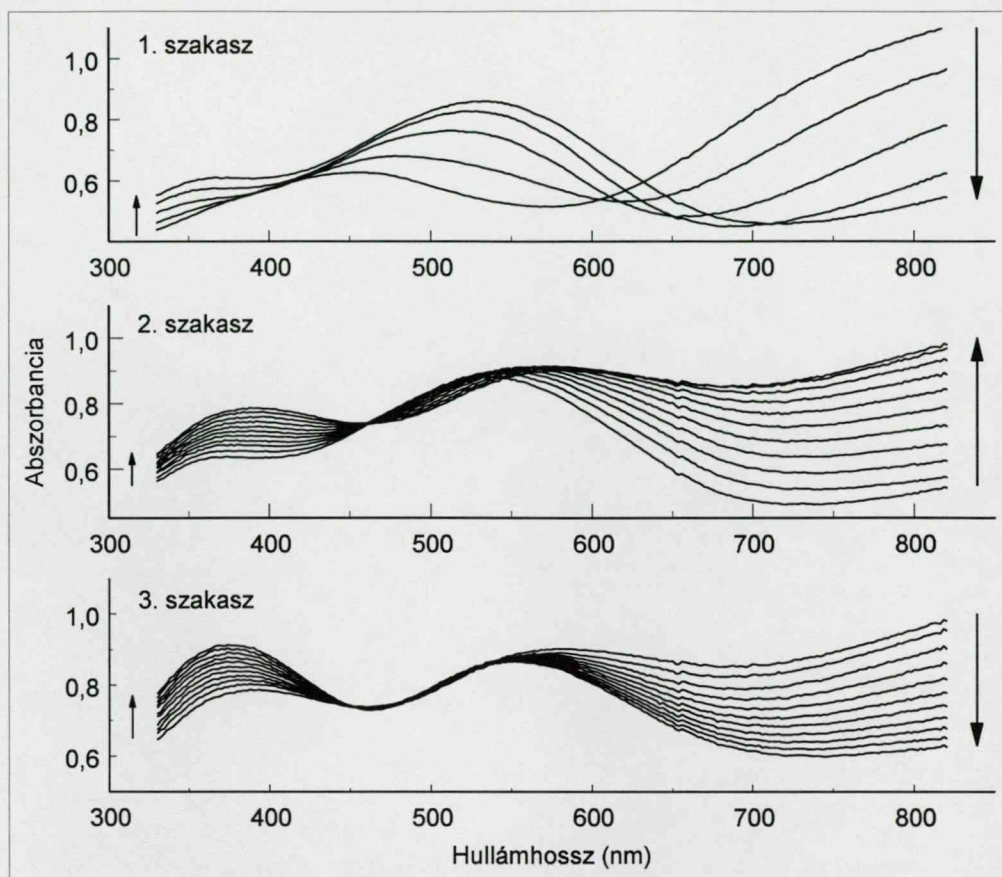


2.21. ábra. Szabályos redukció alatti spektrumváltozások.



2.22. ábra. Szabályos redukció alatti kinetikai görbék három hullámhosszon.

550 nm-en növekedésnek indul az abszorbancia. Az 550 nm-en futó görbe a polaron köz-titermék jellegére utal, míg a redukció végére a 400 nm-en elnyelő semleges forma alakul ki. E kinetikai görbék alakjából, mintha egy párhuzamos lépés, a bipolaron közvetle-

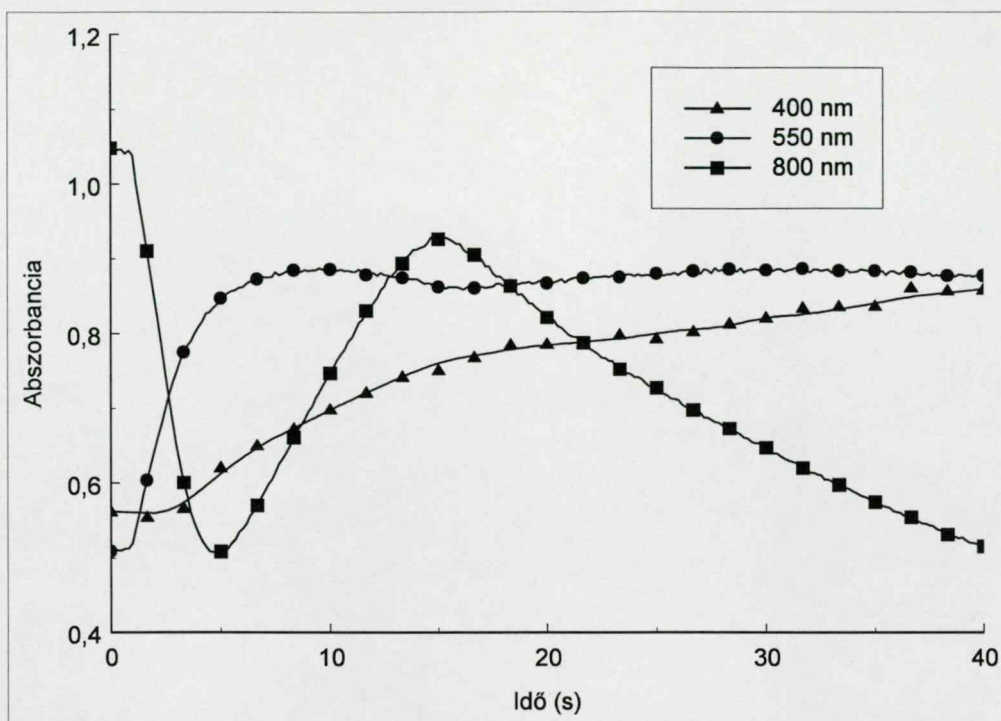


2.23. ábra. Rendhagyó redukció alatti spektrumváltozások három szakaszra bontva. 1. szakasz: 0–5 s, 2. szakasz: 6–15 s, 3. szakasz: 16–40 s.

nül semleges formává való alakulása is körvonalazódna a konszekutív lépések mellett. Bár a redukció mechanizmusára nézve a kétlépéses konszekutív kinetika az elfogadott ($\text{PPy}^{2+} \rightarrow \text{PPy}^+ \rightarrow \text{PPy}^0$), számos publikáció felveti e kételektronos átmenet⁸⁸ ($\text{PPy}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{PPy}^0$), illetve a polaron semleges formává és bipolaronná való diszproporcionálódásának^{10, 24, 89} ($2\text{PPy}^+ \rightarrow \text{PPy}^{2+} + \text{PPy}^0$) lehetőségét.

Ha a polimerizáció után nem várakozunk, hanem a redukciót közvetlenül utána hajtjuk végre, akkor a film nem redukálható teljesen a semleges formájába, annak ellenére, hogy az előző filmmel azonos módon készült. A redukció alatti összetettebb spektrális változások a 2.23. ábrán láthatók, a könnyebb áttekinthetőség kedvéért három szakaszra bontva. Az első szakaszon a várt csökkenés látható 800 nm-en párhuzamosan az 550 és 350 nm-en meginduló növekedéssel. A második szakaszon váratlanul növekedésnek indul 800 nm-en az abszorbancia, majd a harmadik lépésben ismét csökken. A spektrumok metszetei megkönnyítik a három szakasz elkülönítését: 1. szakasz 0–5 s-ig, 2. szakasz 6–15 s-ig és a 3. szakasz 16–40 s-ig tart (2.24. ábra). A redukció végére a film mintha egy oxidáltan maradt és egy redukálódott részből állna.

Természetesen a rendhagyó redukció alatt is elvégeztük a spektrális változások mátrix-

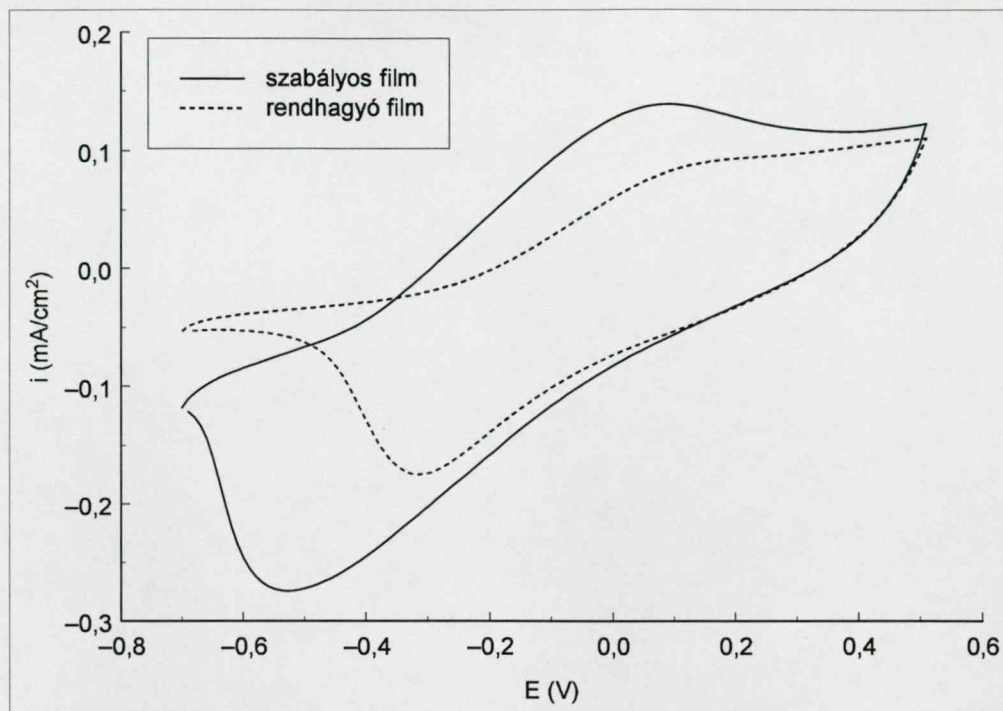


2.24. ábra. Rendhagyó redukció alatti kinetikai görbék három hullámhosszon.

rang-analízisét. Ennek eredményeként a szabályos redukcióhoz hasonlóan öt részecske írja le a spektrális változásokat, lényegében azonos hullámhosszakon kapva a legtöbb információt róluk: 770, 544, 370, 640 és 478 nm körül. Ebből arra következtettünk, hogy a rendhagyó redukció alatt ugyanazon részecskék között, de eltérő mechanizmus szerint történik a redukció.

A szokatlan redukciós jelenség további vizsgálata során független kísérletekkel meggyőződünk a következőkről:

- A rendhagyóan redukálódó film a későbbiekben sem redukálható teljesen: sem a szokásos ideig tartó (40 s) potenciosztatikus redukcióval, sem voltammetriás technikával.
- A film nem redukálható negatívabb potenciálon sem.
- Nem redukálható az eredeti redukciós potenciálon hosszabb idő alatt sem.
- Nincs jelentősége, hogy a film redukcióját monomeroldatban vagy monomermentes elektrolitban végezzük.
- A redukció során átfolyt töltés a rendhagyó redukció alatt jelentősen nagyobbak adódott ($-4,44 \text{ mC}$), mint a szabályos redukció alatti ($-3,20 \text{ mC}$), annak ellenére, hogy a film korántsem érte el semleges állapotát.
- A két típusú film elektrokémiai tulajdonságai a későbbiekben is eltértek egymástól: $0,05 \text{ M}$ SDS oldatban felvett ciklikus voltammogramjaik a 2.25. ábrán láthatók. A



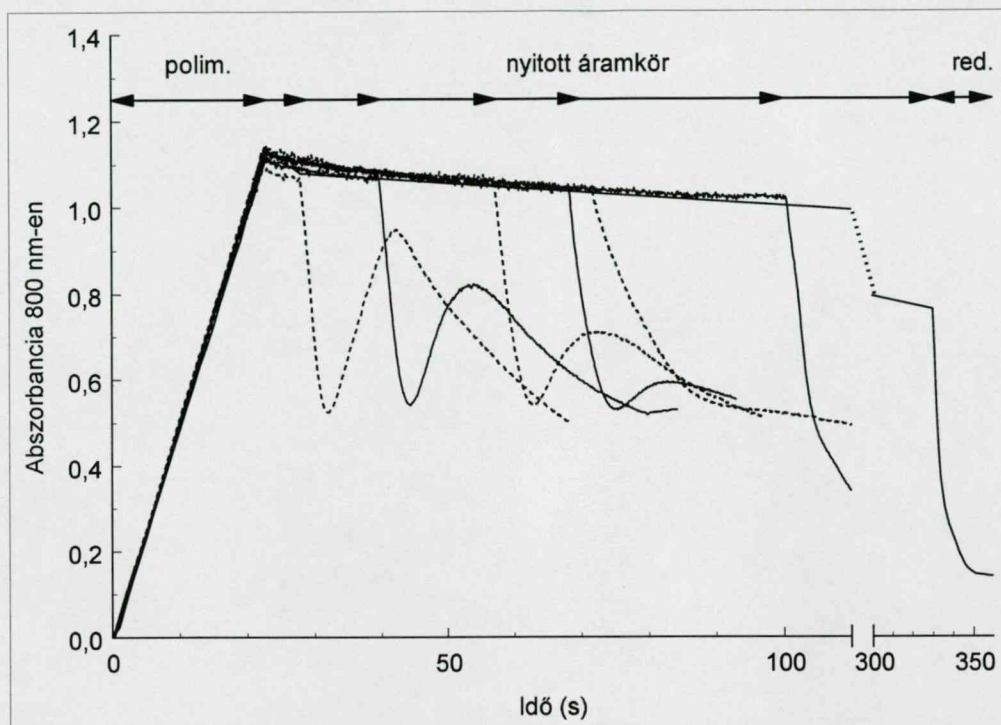
2.25. ábra. A kétféle film ciklikus voltammogramja 0,05 M-os SDS oldatban 20 mV/s sebességnél.

rendhagyóan redukálódó film redoxi aktivitása jelentősen kisebb, a film oxidációja csak nagyobb anódos potenciálon indul meg.

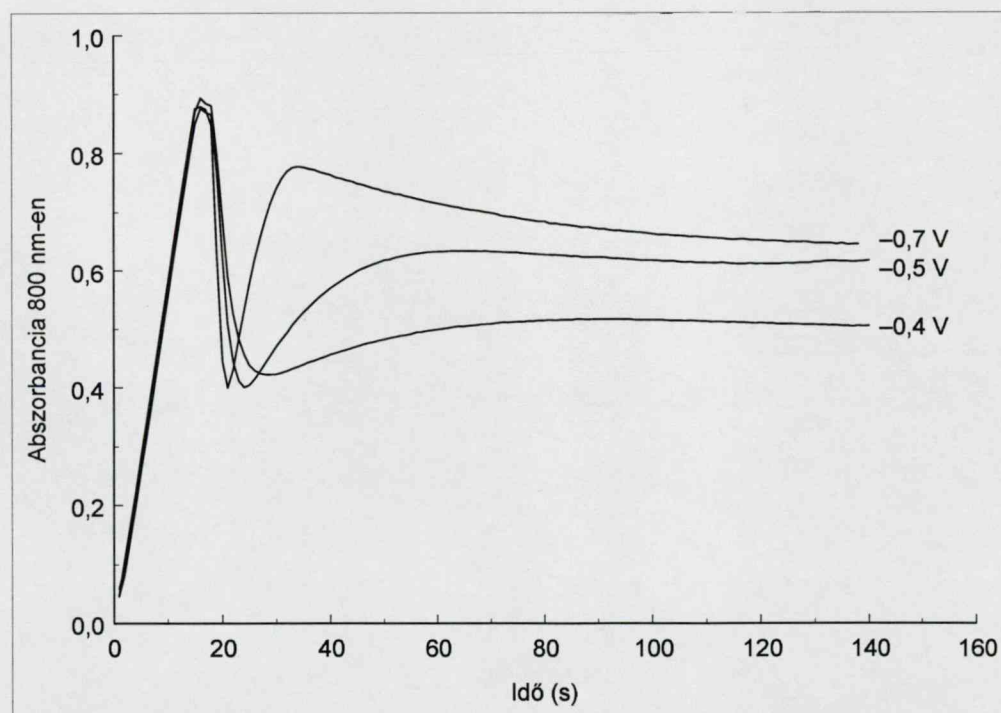
- *Ex situ* váltóáramú ellenállásmérési adataink szerint a rendhagyóan redukálható film ellenállása két nagyságrenddel nagyobb, mint a szabályosan redukálódóé.

Ezek után szisztematikusan változtattuk a nyitott áramkörön eltöltött időt (6–300 s), minden esetben új filmmel végezve a kísérletet. A kinetikai görbék 800 nm-en a 2.26. ábrán láthatóan alakultak. A görbék tartalmazzák a polimerizáció alatti, a nyitott áramköri, végül a redukció alatti spektrális változásokat. Jól látható, hogy minél rövidebb volt a nyitott áramköri idő, annál nagyobb volt az abszorbancia újbóli növekedése, vagyis annál egyértelműbben nyilvánul meg a rendhagyó viselkedés. Megfigyelhető az is, hogy az abszorbancia visszaugrása mindig azonos spektrális állapotból indul: a görbék minimuma azonos abszorbanciánál található függetlenül a nyitott áramkör idejétől. Elegendően hosszú nyitott áramköri idő (300 s) elteltével a film teljesen redukálható.

A következő független kísérletekben a redukciós potenciál értékét változtattuk (–0,4 V; –0,5 V; –0,7 V), hosszabb nyitott áramköri idő nélkül (2.27. ábra). Látható, hogy 800 nm-en megfigyelt szokatlan abszorbancianövekedés a redukciós potenciálnak is függvénye: minél negatívabb ennek értéke, annál kifejezettebb az abszorbancia újbóli növekedése. A redukció első szakaszának folyamatai kevésbé negatív potenciálon is zajlanak, míg a második szakasz folyamataihoz negatívabb potenciál szükséges. Az is sejthető, hogy létezik



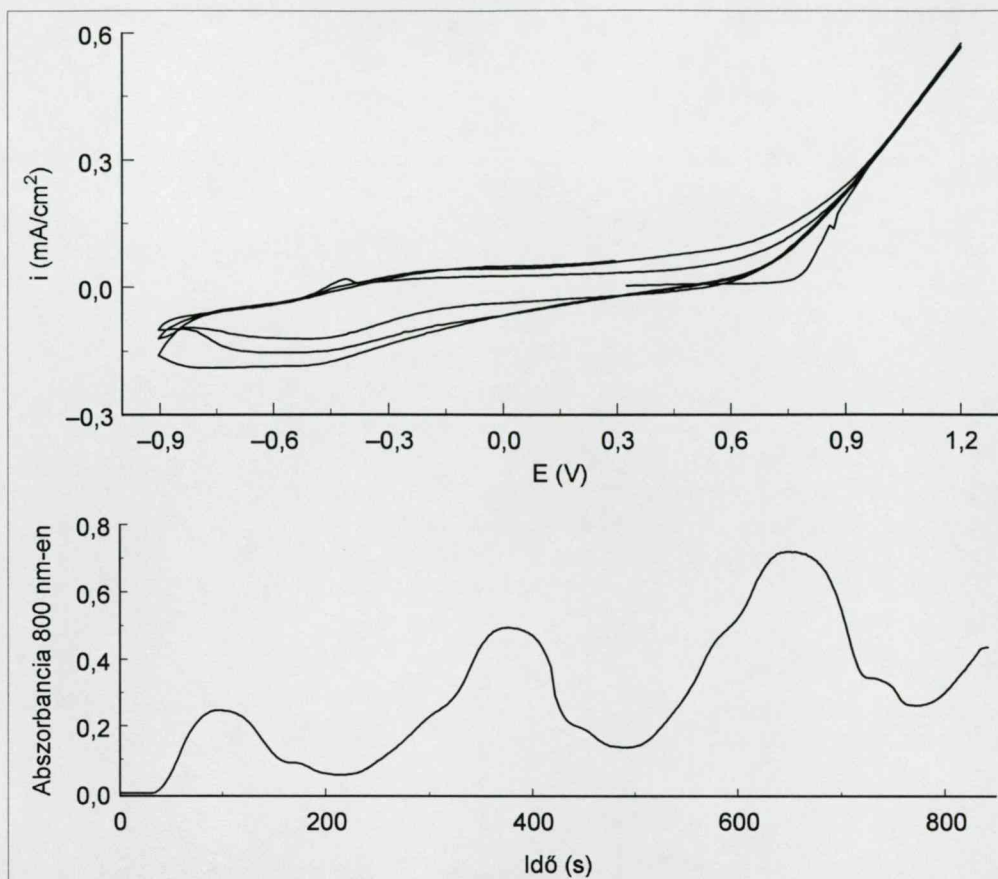
2.26. ábra. Abszorbanciaváltozások 800 nm-en a nyitott áramköri idő függvényében.



2.27. ábra. Abszorbanciaváltozások 800 nm-en a redukciós potenciál függvényében.

egy küszöbérték, amelynél negatívabb potenciálon jelentkezik csak a különös viselkedés.

Mindezen kísérleti tények alapján mondhatjuk, hogy *ha nem hagyunk elegendő nyi-*

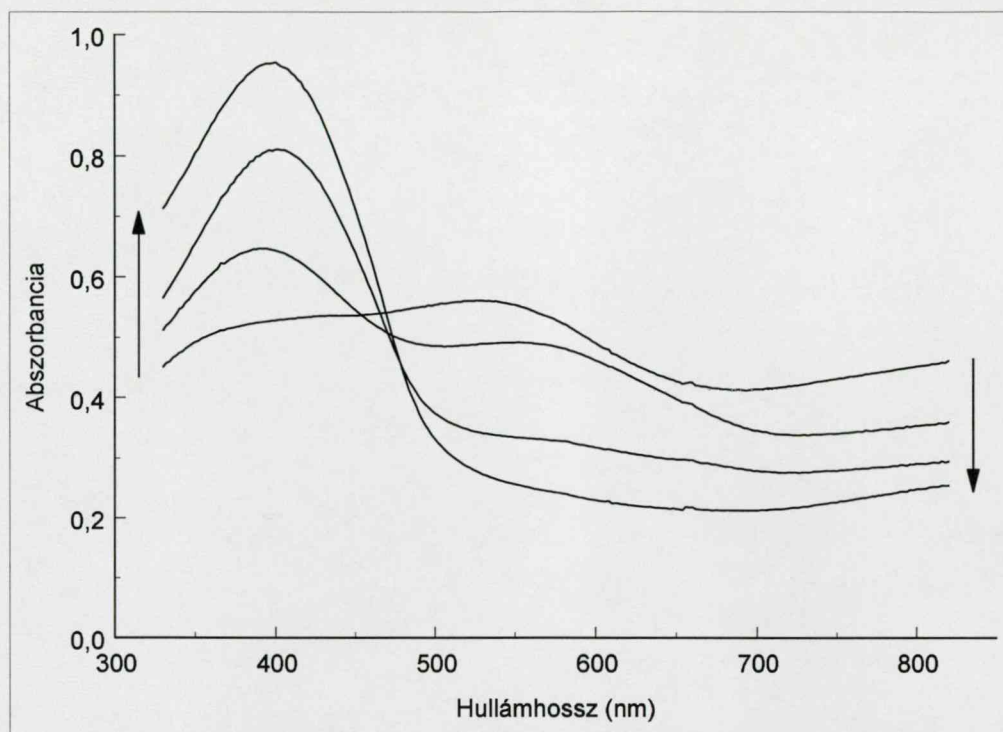


2.28. ábra. Potenciodynamikus leválasztás ciklikus voltammogramja (15 mV/s) (fent) és a közben mért abszorbanciaváltozás 800 nm-en (lent).

tott áramköri időt a filmkészítés után, akkor egy minden szempontból rosszabb minőségű filmhez jutunk, amely soha többé nem redukálható semleges állapotába!

Ezek után arra gondoltunk, hogy ha a polimerizációt követő nyitott áramköri időnek ilyen meghatározó szerepe van a film redukálhatóságában, akkor ennek az effektusnak, ha nem is ugyanolyan mértékben, de a potenciodynamikusan leválasztott filmek esetében is jelentkeznie kell. Ebben az esetben ugyanis az oxidációt követően a potenciálváltoztatási sebességtől függő idő alatt, de hosszabb várakozási idő nélkül semlegesítjük a filmet. A 2.28. ábra felső részén egy ilyen potenciálciklizálással készült film voltammogramját láthatjuk, míg a ciklusok alatti spektrális változást 800 nm-en az alsó ábra mutatja. Itt is észrevehető, hogy — ha nem is a korábbiakban tapasztalt mértékben — a görbék redukciós szakaszán az abszorbancia csökkenése megtorpan, majdnem emelkedésnek indul. A készítést követően potenciosztatikusan is redukáltuk a filmet (2.29. ábra), amely alatt azonban a film láthatóan nem érte el teljesen semleges formáját.

Az irodalomban nem találtuk nyomát sem a nyitott áramköri idő jelentőségét hasonló szempontból vizsgáló publikációnak, sem a rendhagyó redukció alatti spektrális változásra utaló mechanizmusnak. Odin és Nechtschein⁹⁰ poli(3-metil-tiofén) filmek relaxációs fo-

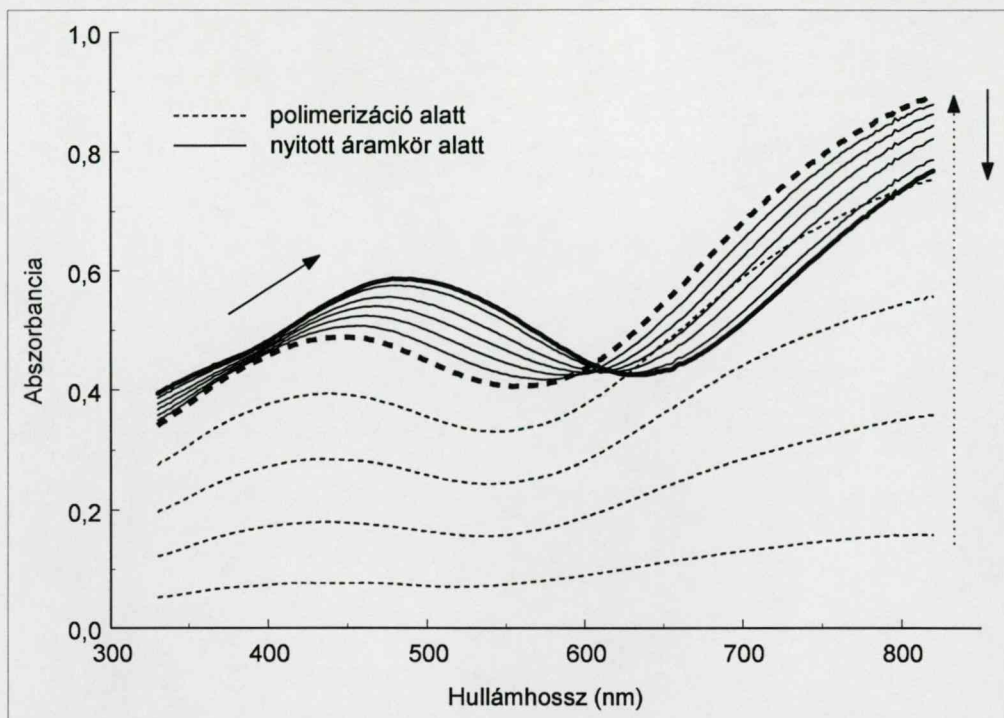


2.29. ábra. A potenciodynamikus leválasztást követő redukció ($-1,2\text{ V}$, 100 s) alatti spektrumváltozások.

lyamatait vizsgálták a film semlegesítését követően. Megállapították, hogy a nyitott áramkört követő ciklikus voltammogramok alatt az anódos csúcsáram és csúcspotenciál értéke logaritmikusan változik a relaxációs idővel. Minél hosszabb volt ennek a relaxációs időnek az értéke, annál nagyobb anódos áram és annál pozitívabb csúcspotenciál volt mérhető. Son és Rajeshwar⁸⁸ polipirrol/klorid filmek relaxációját vizsgálták, és arra a következtetésre jutottak, hogy mind a nyitott áramköri potenciál értéke, mind a redoxi átalakítások alatti spektrális változások lényegesen függenek az oldat O_2 -tartalmától. Szerintük oxigén jelenlétében a nyitott áramköri potenciál negatívabb érték és az oxidációs mechanizmus $\text{PPy}^0 \rightarrow \text{PPy}^{2+}$ folyamatra egyszerűsödik.

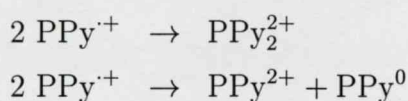
A következőkben arra a kérdésre próbáltunk választ keresni, hogy vajon mi történhet a filmmel ezalatt a kulcsfontosságú nyitott áramköri (relaxációs) idő alatt. Ennek érdekében igyekeztünk minél sokrétűbb információt gyűjteni a film sajátságairól, így rögzítettük a film nyitott áramkör alatti spektrumának, tömegének és vezetésének, valamint az oldat pH-jának változását a polimerelektrod környezetében.

Elsőként a relaxációs idő alatti spektrális változásokat vettük szemügyre. A film polimerizáció alatti és a nyitott áramköri spektrumváltozását mutatja a 2.30. ábra. Látható, hogy a 430 nm -es sáv 480 nm -re tolódik, a jól vezető állapotra jellemző 800 nm -es sáv intenzitása vagy a NIR-tartományba tolódik el, vagy pedig csökken. E sáv maximumának helyéről nincs információnk (kívül esik a fotométer mérési tartományán), az alábbi megfontolások azonban lehetőséget adnak a kérdés megválaszolására. A 2.5 fe-

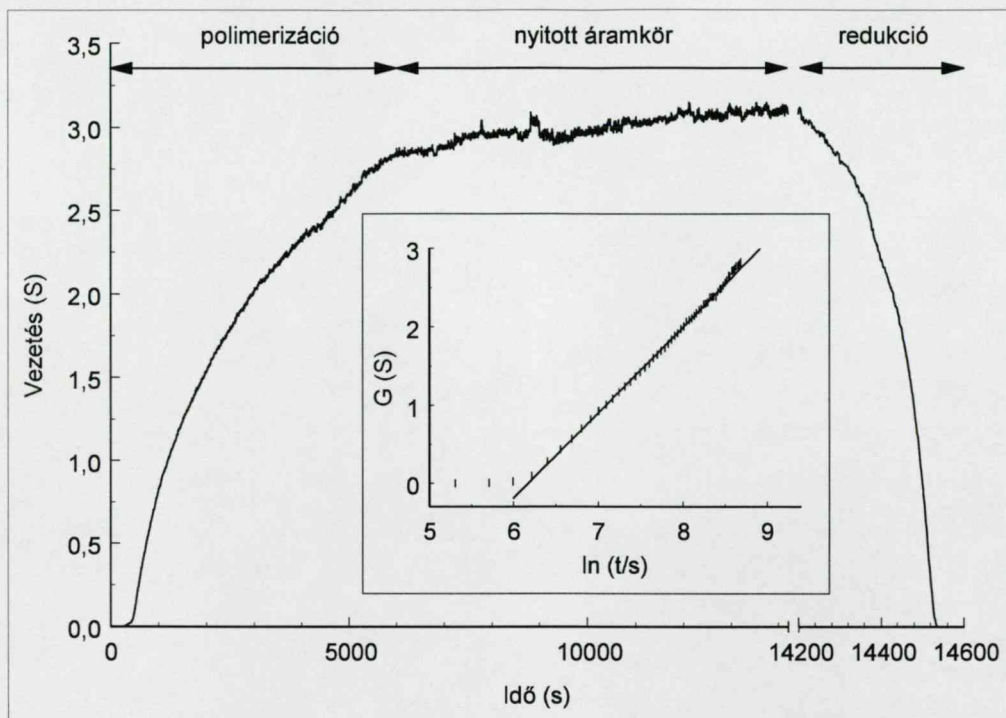


2.30. ábra. A polimerizáció alatti és nyitott áramköri spektrumváltozások.

jezetben megállapítottak szerint az oxidált állapotú film 430 nm-en és 800 nm-en mért elnyelése ugyanahhoz a részecskéhez rendelhető, így a 430 nm-es sáv eltolódásából következik, hogy a nagyobb hullámhosszaknál lévő sáv nem csökken, hanem ugyancsak a NIR tartományba tolódik el, vagyis kisebb energiával gerjeszthető állapot kialakulására utal. E változás pedig a polimerfilmben lévő konjugáció relaxációs idő alatti növekedésének következménye, vagyis a sáv vörös eltolódását észleljük. Hasonló következtetésre jutottak Cabala és társai,¹¹ akik elemezték a PPy/DS filmek nyitott áramköri spektrális változásait a filmkészítést követően. Eredményeinkkel összhangban, a relaxációs idő alatt láncközi és láncmenti kölcsönhatások kialakulását feltételezik a következő lehetséges egyenletek szerint:



Mátrixrang-analízissel értékelve a nyitott áramköri spektrumokat a lineárisan függetlenül elnyelő színes anyagfajták száma növekszik: a polimerizáció alatt megjelenő két anyagfajta mellett (430 nm, 770 nm) megjelenik egy harmadik is, amelyről a legtöbb információ 510 nm körül van. Az újonnan megjelenő anyagfajta nem lehet más, mint a konjugáció kiteljesedésével kialakuló új polimerszegmens, mely más abszorpciós maximummal, adott hullámhosszon más moláris abszorbanciával rendelkezik, így mátrixrang-analízis szem-



2.31. ábra. Polimerizáció, nyitott áramkör és redukció (beékelve) alatti vezetés változása.

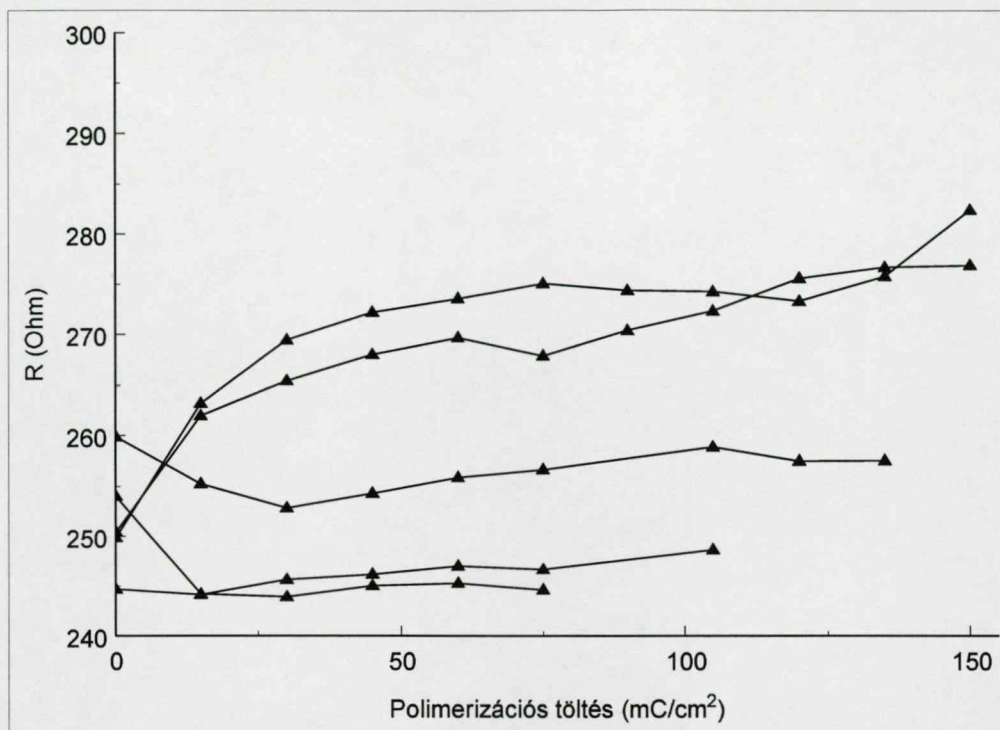
pontjából új részecskének tekinthető.

A konjugáció nyitott áramkör alatti javulásának bizonyítására megvizsgáltuk a film vezetésének változását ezidő alatt (2.31. ábra). (Az *in situ* vezetésmérési technika más követelményeket támasztott a film vastagságával kapcsolatban, mint eddig az UV-VIS spektrofotometria, így a $15\ \mu\text{m}$ szélességű szigetelő rés átnövesztéséhez nagyságrendekkel nagyobb töltéssűrűség ($3\text{--}18\ \text{C}/\text{cm}^2$) kellett, mint az eddig használt $60\text{--}80\ \text{mC}/\text{cm}^2$. A polimerizáció alatti vezetés-idő adatokból előállítottuk a $G\text{--}\ln(t)$ görbéket (2.31. ábrán beékelve), melyek meredekségéből a kísérleti részben leírtak szerint meghatároztuk a PPy/DS filmek fajlagos vezetését (σ):³¹

$$G = (1,096 \pm 0,027)\ \text{S} \cdot \ln(t/\text{s}) - (6,77 \pm 0,21)\ \text{S}, \quad \sigma = 17,22\ \text{S}/\text{cm}$$

A több meghatározásból kapott $17\text{--}22\ \text{S}/\text{cm}$ érték közelítőleg azonos, illetve nagyobb, mint az irodalomban fellelhető $12\text{--}16\ \text{S}/\text{cm}$ érték.^{25,31,32}

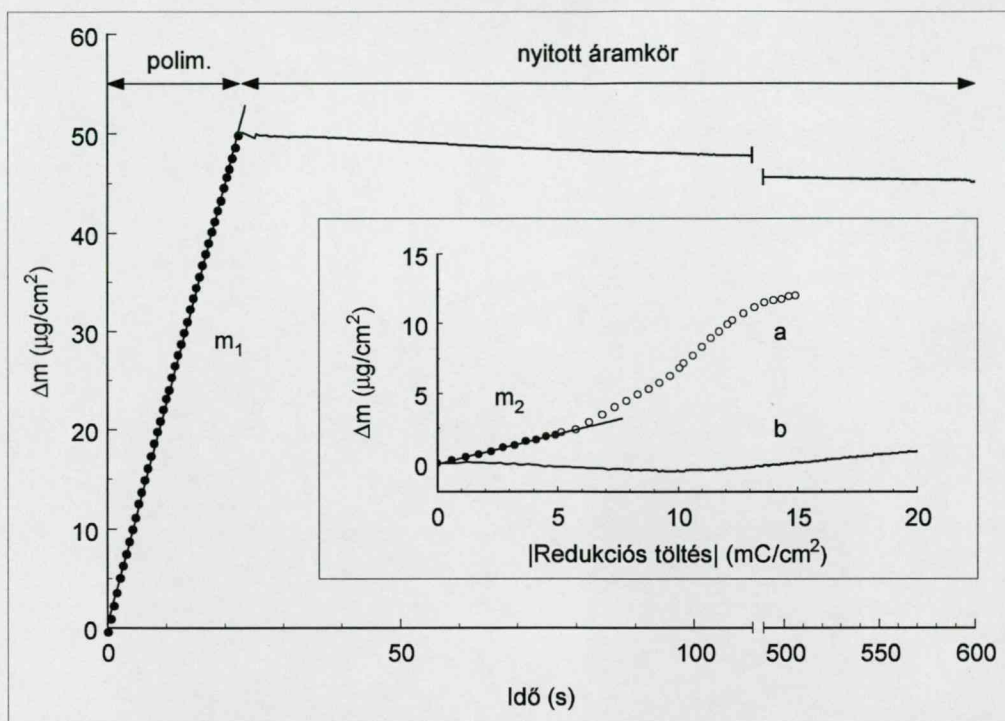
Az átnövesztést követően a rétegvastagság növekedésével korreláló, hosszú nyitott áramköri idő (140 perc) alatt a vezetés kis növekedését tapasztaltuk (a poli(3-metil-tiofén) filmekhez hasonlóan⁸⁷). Hogy az észlelt kismértékű (10%) növekedés (2.31. ábra) valóban a film sajátságainak változásából ered és nem cellában lévő oxigén lassú oxidáló hatásának eredménye, ezt a teljes mérési idő alatti nitrogén átbuborékolatással biztosítottuk. Az esetleges elektronikus hatás kizárhatóságáról pedig független kísérletekkel győződünk



2.32. ábra. A kristály rezonancia ellenállásának változása a polimerizáció alatt néhány megismételt kísérletben. E paraméter jelentős növekedése a film viszkoelasztikussá válására utal.

meg. A 2.31. ábra harmadik szakaszán látható, hogy a redukció alatt a vezetés gyorsan nullára csökken, jelezve, hogy a film elérte szigetelő állapotát.

A továbbiakban a filmek nyitott áramkör alatti tömegváltozásait vizsgáltuk. A tömegváltozás mérésének jól bevált módszere az elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (EQCM) technika. Az irodalomból is jól ismertek azonban azok a fenntartások, amelyek a kvarckristály mikromérleggel mért eredményekkel kapcsolatban felmerülnek. A problémát az okozza, hogy a kristály sajátfrekvenciájának változását nemcsak a leváló (adszorbeálódó) tömeg okozhatja, hanem a kristály ellenállásának változása is, így a jólismert Sauerbrey-egyenlet⁶⁵ segítségével a frekvenciaváltozás tömeggé való konverziója nem mindig ad megbízható eredményt. A kristály ellenállása változhat például a réteg viszkoelasztikussá válása esetén is.^{91–93} E szempontból a különféle anionnal adalékolt polipirrol filmeket számos szerző alaposan tanulmányozta.^{94–96} Ezért az EQCM eredmények felhasználása előtt meg kellett győződnünk arról, hogy a szokásosan vékony (60–80 mC/cm²) töltéssűrűséggel leválasztott, polipirrol/dodecil-szulfát filmek nem mutatnak viszkoelasztikus tulajdonságot. E célból a Turku Egyetemen készített, impedancia analízissel kombinált kvarckristály mikromérleggel dolgoztunk a kristály paramétereinek (ellenállásának, induktivitásának) meghatározása céljából. A polimerizáció alatt mértük a kristály impedanciáját és a módosított Butterworth–van Dyke helyettesítő kör összefüggései alapján számítottuk az ohmikus tagot. A kapott eredmények a 2.32. ábrán láthatók.



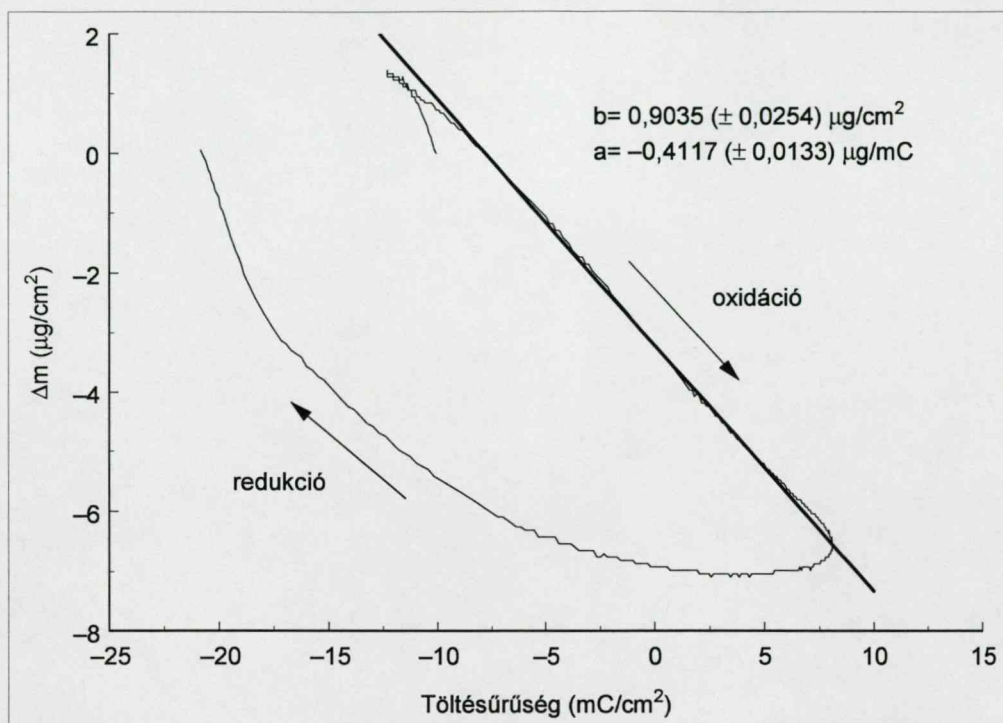
2.33. ábra. Polimerizáció, nyitott áramkör és redukció alatti tömegváltozások. A beékelte ábra a szabályos (a) és a rendhagyó redukció (b) alatti tömegváltozást mutatja a redukciós töltés függvényében. A tömör szimbólumok az egyenesléstésben felhasznált pontokat, míg az üres szimbólumok a kihagyott pontokat jelölik.

A rezonancia ellenállás elhanyagolhatóan kismértékű változása arra utal, hogy a film ilyen vastagság mellett nem mutat viszkoelasztikus viselkedést, így a Sauerbrey-egyenlet felhasználható a tömegváltozás számítására. Hasonló eredményre jutott Naoi és Oura is, akik azt találták, hogy a PPy/DS film $70 \text{ mC}/\text{cm}^2$ töltéssűrűség alatti vastagságnál nem mutat viszkoelasztikus viselkedést.⁵⁵ A 2.33. ábra a polimerizáció és az azt követő nyitott áramkör alatti felületegységre eső tömegváltozást mutatja. A spektroszkópiai vizsgálatoknál is alkalmazott $67,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ -es töltéssűrűség esetén a tömegváltozás–polimerizációs idő görbe (m_1), galvanosztatikus leválasztás esetén a tömegváltozás–polimerizációs töltés görbe (m) is lineáris, a következő paraméterekkel jellemezhető:

$$m = (0,743 \pm 0,019) \mu\text{g}/\text{mC} \cdot q + (0,376 \pm 0,760) \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

ahol q a galvanosztatikus polimerizációnál alkalmazott töltéssűrűség.

Megfigyelhető, hogy a relaxációs idő alatt a film tömege mintegy 10%-kal csökken ($\Delta m_{\text{relax}} \simeq -4,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). A szabályos redukció (beékelte ábra a görbe) alatt nő a tömeg ($\Delta m \simeq 11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), egyezően azzal az elvvel, hogy redukció alatt a filmkészítés során rögzült anionok mellé kationoknak kell a filmbe áramolniuk. A Δm – q görbéknek azonban csak a kezdeti szakasza (m_2) volt lineárisan leírható, a következő paraméterekkel:



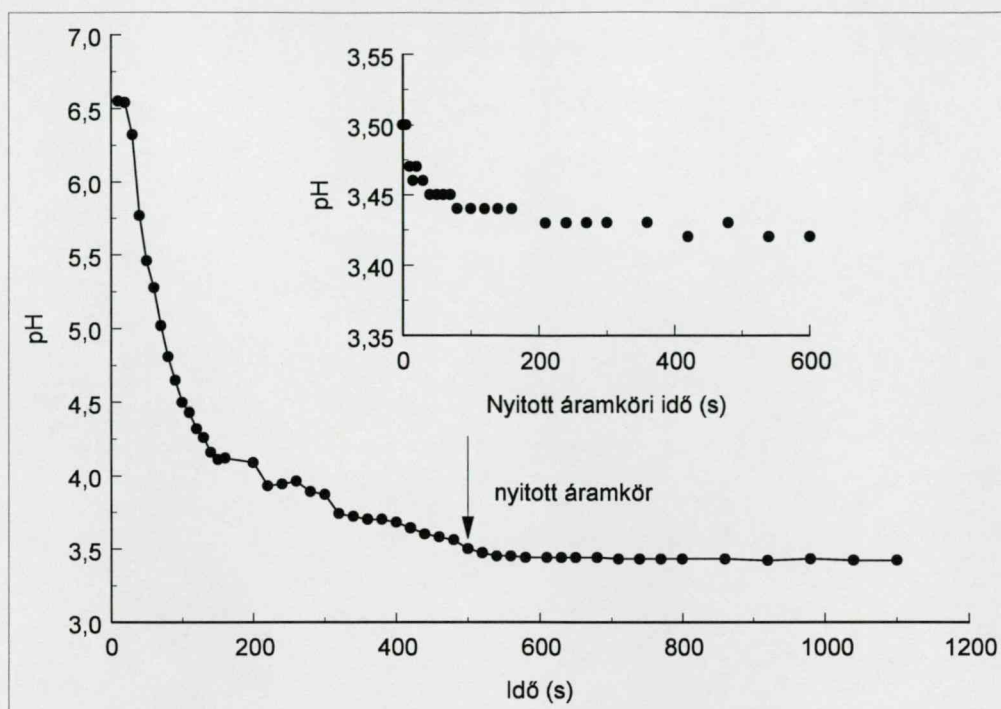
2.34. ábra. Egy szabályosan redukálódó film ciklikus voltammogramja alatt mért tömegváltozás a számított töltéssűrűség függvényében. A voltammogram 20 mV/s sebességgel készült, 0,05 M SDS oldatban, 0 V és -1 V potenciáltartományban.

$$m_2 = (0,427 \pm 0,022) \mu\text{g/mC} \cdot |q| - (0,064 \pm 0,072) \mu\text{g/cm}^2$$

A lineáris szakaszra (m_2) kapott meredekség abszolút értéke nagyobb, mint a csak Na^+ -ionok beáramlását figyelembe vevő elméleti érték ($0,238 \mu\text{g/mC}$), vagyis a redukciót minden bizonnyal oldószert beáramlás is kíséri, ahogyan azt Kupila és Kankare is megállapították.²⁵ Minden Na^+ -ionhoz egy H_2O molekulát rendelve a számított érték ($0,425 \mu\text{g/mC}$) jól egyezik az általunk meghatározott meredekséggel. Az EQCM görbék későbbi szakaszának meredeksége azonban folyamatosan növekszik, ami a beáramló nátriumionok hidratáltságának vagy a film oldószertartalmának egyéb okból történő növekedésére utal.

Ha az újonnan készített film redukcióját megelőző várakozási idő nélkül hajtjuk végre (beékelte **a** görbe), a tömeg nemhogy növekszik, hanem eleinte inkább csökken, majd csak kismértékben növekszik. Összességében alig észlelhetünk tömegnövekedést ($\Delta m \approx 2 \mu\text{g/cm}^2$) a redukció alatt, annak ellenére, hogy közben nagyobb redukciós töltés folyik, mint a szabályos redukció alatt.

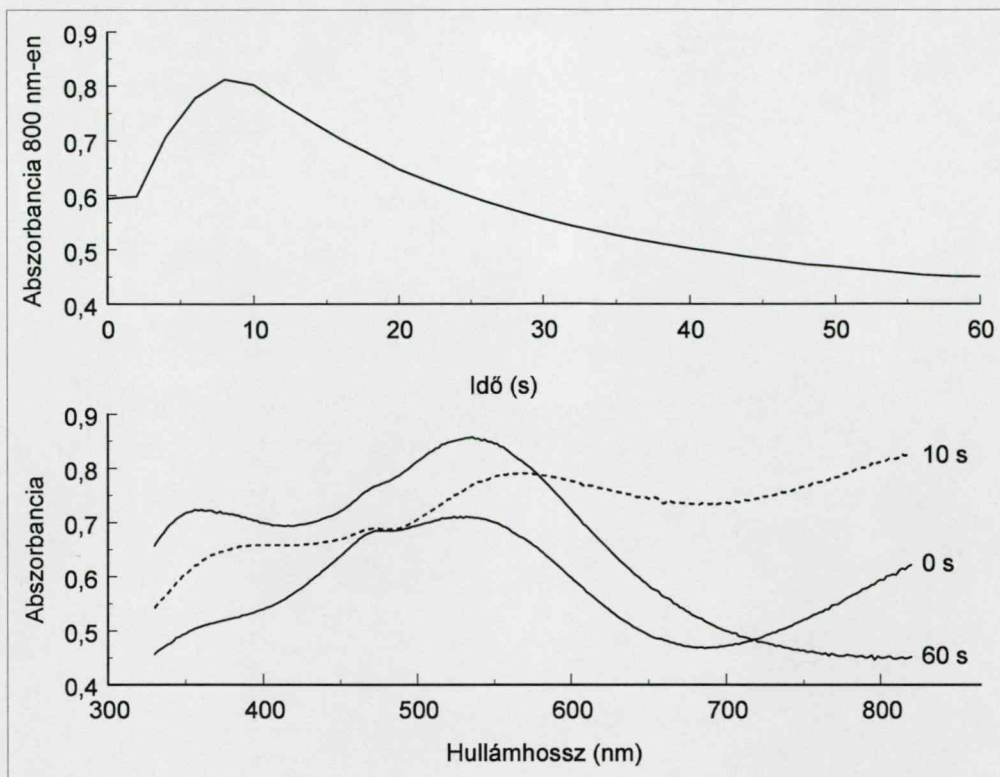
A következőkben a szabályosan redukálható film redoxi átalakításait kísérő tömegváltozásokat elemeztük (2.34. ábra). Lassú potenciálciklizálási sebességgel végzett voltammetria alatt rögzítettük az oxidáció és a redukció alatti tömegváltozásokat, majd



2.35. ábra. Polymerizáció és nyitott áramkör alatti pH-változás.

előállítottuk a ciklusok alatti tömegváltozás-töltés grafikont. Az első oxidációs görbén végzett lineáris regresszió eredménye szerint a $\Delta m-q$ görbe meredeksége ($r=0,9989$ illeszkedési paraméter mellett) $-0,4117 \mu\text{g}/\text{mC}$. Ez azt jelenti, hogy az oxidáció alatt a rögzülő aniont tartalmazó filmek esetében várt kationkiáramlás valósul meg. A kapott érték — a polymerizáció utáni redukcióhoz hasonlóan — egy Na^+ és egy H_2O figyelembevételével értelmezhető. A redukciós szakaszok összetettebb folyamatokat sejtetnek, amelyekről azonban elmondható, hogy a görbék meredeksége a redukciós lépés alatt folyamatosan növekszik. E jelenség értelmezése nem képezi értekezésem anyagát, ezért itt csak annak megállapítására szorítkozom, hogy a semleges polipirrol jelentős mennyiségű vizet is tartalmaz.

A 2.35. ábra a polymerizáció és az azt követő relaxációs idő alatti pH-változást mutatja a polymerfilm környezetében. Az effektus észleléséhez a polymerizációt elválasztott cellatérben, hosszú ideig, intenzív keverés mellett végeztük. A polymerizáció alatt megfigyelt pH-csökkenés oka könnyen értelmezhető a polymerizációt kísérő protoneliminációval, a nyitott áramkör alatt mért kismértékű pH-csökkenés viszont további protonkiáramlásra utal. A nyitott áramköri deprotonálódás feltételezésének helytállóságát a következő kísérlettel igazoltuk. Erősen savas monomeroldatból ($\text{pH}=1,86$) végeztük a polymerizációt egyébként teljesen azonos módon, majd a filmet a korábban szabályos redukciót lehetővé tévő 300 s-ig nyitott áramkörön hagytuk. A film redukcióját ezután indítottuk, a 800 nm-en mért kinetikai görbe a 2.36. ábra felső részén, míg a spektrális változások a redukció előtti (0 s), a kinetikai görbe maximumának elérése (10 s) és a redukció végének



2.36. ábra. A savas monomeroldatban készült film nyitott áramkört követő, redukció alatti spektrális változásai.

időpontjában (60 s) az ábra alsó részén láthatók. *A hosszú nyitott áramkörü várakoztatás ellenére a film redukciója rendhagyóan ment végbe!* E kísérlet azt bizonyítja, hogy közvetlenül nem a nyitott áramkörü idő hossza a meghatározó a film redukálhatóságának kérdésében, hanem egy bizonyos időt igénylő folyamat. E folyamat nagy valószínűséggel a film deprotonálódása, amely most nem tudott végbemenni az erősen savas monomeroldatban. Az előző kísérletek során az oldat pH-ja és a film belsejében kialakuló, lokális pH között jelentős lehetett a különbség, így a film deprotonálódásának csak időbeli korlátja volt. Ez utóbbi kísérletben viszont, ahol az oldat pH-ja is erősen savas, a film nem (vagy csak nagyon lassan) képes protonleadásra, a protonáltan maradt film redukciója pedig rendhagyó mechanizmus szerint történik.

EQCM mérési és pH-mérési eredményeinkből tehát a következő következtetésre jutottunk: a nyitott áramkör ideje alatt mind a film tömege (2.33. ábra), mind az oldat pH-ja (2.35. ábra) csökken. A korábban már említett okokból a frissen készült film minden bizonnyal protonálódott, nem konjugált szegmenseket is tartalmaz. Könnyű belátni, hogy a frissen polimerizált, sok pozitív töltést hordozó film, az oldat pH-jától függő mértékben, a nyitott áramkörü idő alatt teljesen vagy részlegesen deprotonálódhat. E deprotonálódással együtt anionok is távoznak a filmből, hiszen a töltésemlegességnek a filmre érvényesnek kell maradnia. Az anionok deszorpciója meglepően hangozhat, hiszen a dodecil-szulfát aniont nagy méreténél fogva rögzülő anionként tartjuk számon, így nem várunk jelen-

tős DS^- mozgást a redoxi átalakítások alatt. A relaxációs idő alatt minden bizonynyal tömbi dodecil-szulfát kiáramlással nem is lenne reális számolni, csupán a felülethez közeli, kevésbé beágyazott anionok kijövedele valószínűsíthető.

Az EQCM eredményeket kiegészítettük a polimerfilm összetételére vonatkozó néhány modellszámítással. A polimerizáció alatti $\Delta m-q$ görbe meredekségéből, az oxidáltság mértékének (y) ismeretében, az alábbi módon kiszámítható a beépülő monomeregység átlagos moláris tömege ($\bar{M}$):

$$\bar{M} = \frac{m_{\text{pol}}}{n_{\text{pol}}} = \frac{m_{\text{pol}} \cdot (2 + y) \cdot F}{q_{\text{pol}}} = \frac{m_1}{i} \cdot (2 + y) \cdot F, \quad (2.1)$$

ahol m_{pol} a polimerizáció alatt leválasztott tömeg, q_{pol} a polimerizáció töltéssűrűsége, m_1 a $\Delta m-t$ görbe meredeksége, i a polimerizáció áramsűrűsége és F a Faraday-állandó. A film redoxi átalakításait kísérő oxidációs töltés és a polimerizáció alatti töltés ismeretében y számítható (feltételezve, hogy a film oxidáltsága a két esetben közel azonos):

$$\frac{Q_{\text{pol}}}{Q_{\text{ox}}} = \frac{2 + y}{y} \rightarrow y = \frac{2 \cdot Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{pol}} - Q_{\text{ox}}}. \quad (2.2)$$

Elhanyagolva, hogy polimerizációs töltés olyan részecskékre is fordítódik, amelyek nem jelennek meg tömegként az elektródon, illetve olyan oligomeregységek is növelhetik a film tömegét, amelyekre nem fordítódott töltés, az oxidáltság mértéke 0,2524 értéknek adódott, amely jól egybeesik a szokásos irodalmi értékekkel. Ebből az oxidált polimer monomeregységének átlagos moláris tömege $\bar{M} = 158,44 \text{ g/mol}$. Próbáljuk meg felépíteni ezt a bruttó tömeget pirrolegységek és dodecil-szulfát anionok tömegeiből:

$$\bar{M} = M_{\text{py}-2\text{H}^+} + y \cdot M_{\text{DS}^-} = (65,07 + 0,2524 \cdot 265,4) \frac{\text{g}}{\text{mol}} \stackrel{?}{=} 158,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$132,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \neq 158,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (2.3)$$

$$\Delta m = 26,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}.$$

A kapott tömeghiány alapján triviálisnak tűnik a feltételezés, hogy oldószer is beépül a filmbe. A továbbiakban ennek mennyiségét szeretnénk volna megbecsülni. Ehhez a nyitott áramkörü tömegcsökkenés értékéből indultunk ki. Az előző fejezetben bemutatottak alapján a frissen készült film protonálódott egységeket, így dodecil-szulfát anion többletet is tartalmazhat a töltésszemlegesség biztosítására. Legyen a film protonáltságának mértéke z , ekkor a protonálódott film egységének átlagos moláris tömege a következőképpen írható fel:

$$\overline{M} = z \cdot M_{H^+} + M_{py-2H^+} + (y + z) \cdot M_{DS^-} = 158,44 \frac{g}{mol}. \quad (2.4)$$

Az egyenletet z -re megoldva azt kapjuk, hogy a film maximálisan 9,98 %-ban lehet protonált abban az esetben, ha oldószert egyáltalán nem tartalmaz. Ez nyilvánvalóan nem lehet reális eset, így a film protonáltsága ennél az értéknél csak kisebb mértékű lehet. Ha a film teljes mennyiségében deprotonálódik a nyitott áramkörü idő alatt, akkor z egyben a deprotonálódás mértéke is. Engedjük meg a film polimerizáció alatti hidratációját, a nyitott áramkörü tömegcsökkenésről pedig fogadjuk el, hogy deprotonálódás következménye, amely teljes egészében végbemegy. Próbáljuk meg e tömegcsökkenésből megbecsülni z értékét. Egyelőre feltételezzük, hogy oldószer nem, csak H^+ és DS^- távozik a filmből a deprotonálódási folyamat alatt.

$$n(H^+) = \frac{\Delta m_{relax}}{M(H^+) + M(DS^-)} = 3,457 \text{ nmol}, \quad z = \frac{n(H^+)}{n(py)} = 0,0567, \quad (2.5)$$

ahol Δm_{relax} a nyitott áramkör alatti tömegcsökkenés.

A kapott z értékkel újraszámolva a moláris tömeget a (2.4) szerint, a tömeghiány 11,42 g/mol, amely 0,635 mol víznek felelne meg pirrolegységenként, a dodecil-szulfát anyagmennyiségéhez viszonyítva $(y + z)$ pedig 2,05-szörös mennyiségű. E számolás szerint tehát minden dodecil-szulfát anionnal két molekula víz épül be a filmbe a polimerizáció során, a nyitott áramkörön viszont csak HDS távozik a deprotonálódás folyamata alatt. Valószínűnek tűnik azonban, hogy a deprotonálódás szolvatált ionok kiáramlásával jár, ezért a következő esetben H_3O^+ és DS^- ionok kiáramlásával számolunk.

$$n(H^+) = \frac{\Delta m_{relax}}{M(H_3O^+) + M(DS^-)} = 3,240 \text{ nmol}, \quad z = \frac{n(H^+)}{n(py)} = 0,0531 \quad (2.6)$$

Az új z értékkel számolt moláris tömeghiány 12,38 g/mol, amely 0,688 mol víznek felel meg pirrolonként, a dodecil-szulfát mennyiségéhez viszonyítva pedig 2,25-szörös. Vagyis egy mol dodecil-szulfáttal 2,25 mol víz épül be a polimerizáció alatt, és ebből a deprotonálódás alatt egy mol víz távozik.

A számítást egy DS^- és $H_3O^+ + H_2O$ kijövetele esetére is elvégezve azt kapjuk, hogy 2,43 mol víz épülhet be a filmbe egy dodecil-szulfátra vonatkoztatva, amelyből kettő mol távozik a relaxációs idő alatt. Egy dodecil-szulfát és három víz kijövetelének esete már irreális értékeket ad: több víz távozna, mint amennyi a polimerizáció alatt beépülhetett. E számítások szerint egy mol dodecil-szulfát anion kijövetelére 2,5 mol vizet számolva a polimerizáció alatt szintén 2,5 mol víz épülhet be a filmbe. A protonáltság mértéke erre az esetre 4,84 %-os, a monomeregység átlagos moláris tömege pedig az alábbi módon írható fel:

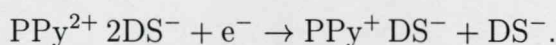
$$\overline{M} = z \cdot M_{H^+} + M_{py-2H^+} + (y + z) \cdot (M_{DS^-} + 2,5 M_{H_2O}). \quad (2.7)$$

E számítások szerint is reális a feltételezés, hogy a polimerfilmbe a készítés alatt oldószer is beépül, így van lehetőség a relaxációs idő alatt hidratált protonok távozására.

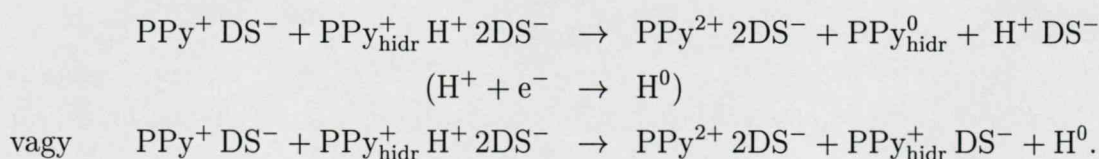
Összegezve ezen alfejezet eredményeit a film nyitott áramköri változásainak hátterében — feltételezésünk szerint — deprotonálódás és ezzel együttjáró dehidratálódás állnak. Ezzel lehetőség nyílik láncok közötti kölcsönhatások kialakítására, a töltések láncmenti ideálisabb eloszlására, a konjugáció kiteljesedésére, és a film elérheti jól vezető, kvázi fémes állapotát. Ha erre az átalakulásra nincs lehetőség rögtön a polimerizáció után, akkor ez a film már soha nem is juthat el ebbe az állapotába. A redukció alatt a láncok közötti kiterjedtebb konjugáció hiányában, elszigetelt vezető szegmensek maradhatnak hátra. Ezek a részek tartósan fennmaradnak, jelenlétüket a spektrumok félig oxidált, félig redukált jellege is bizonyítja. Ezek a tapasztalatok jól egybevágnek a poli(3-metil-tiofén) filmekkel kapcsolatos EQCM és vezetési eredményekkel, amelyek szerint a filmben a jól vezető állapot eléréséhez szükséges láncközi és láncon belüli kölcsönhatások kialakulásának feltétele szintén a film deszolvatációja.⁸⁷

Mindezen kísérleti tapasztalatok és számítási eredmények alapján az alábbi javaslatot tesszük a rendhagyó redukció mechanizmusára:

Kiindulási helyzetben a láncközi kölcsönhatásokkal nemigen rendelkező film túlnyomórészt bipolaronokat tartalmaz, melyek polaronokká redukálódnak (1. szakasz):

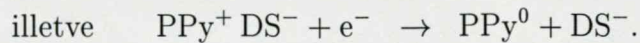


A polaronok a filmben fennmaradt protonált szegmensekkel reakcióba lépnek, és a bipolaron visszatermelődik (2. szakasz):

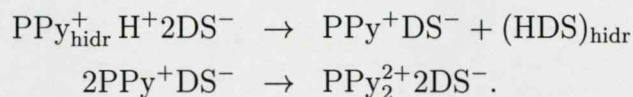


A 3. szakaszban a film elektronikusan kapcsolt részei redukálódnak:

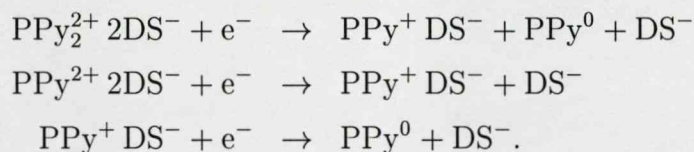




Ezzel szemben nyitott áramkör alatt a spektrális változások, a vezetésnövekedés a konjugáció továbbfejlődésére, tökéletesedésére, míg a tömeg- és pH-csökkenés a film deprotonálódására és dehidratációjára utalnak:

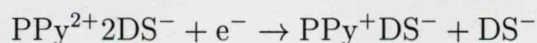


Így a szabályos redukció a láncok közötti kölcsönhatásokat már elért állapotból indul, és a film teljes redukciójához vezet:



Tekintsük át, hogy a javasolt mechanizmust alátámasztják-e a kísérleti tapasztalatok:

- Relaxációs idő hiányában nincs mód PPy_2^{2+} anyagfajta kialakulására, így a rendhagyó redukció első szakaszában a



folyamat zajlik.

- Nyitott áramkör alatt a film az észlelt tömeg- és pH-csökkenés alapján deprotonálódik, dehidratálódik. Ha erre nincsen lehetősége, akkor protonált, hidratált szegmensek maradnak a filmben, amelyek a rendhagyó redukció második szakaszában a polaronokkal egy diszproporcionálódási reakcióban újratermelik a bipolaront, és a semleges formát, vagy redukált protont (hidrogént) adnak. Így a nagyobb hullámhosszakon ismét növekszik az abszorbanca. E bipolaront aztán a harmadik szakaszban újra redukáljuk polaronná. Ezzel értelmezhetővé válik a nagyobb redukciós töltés a rendhagyó redukció alatt.

E fejezet konklúziójaként szeretnénk hangsúlyozni, hogy úgy tűnik, találtunk egy olyan

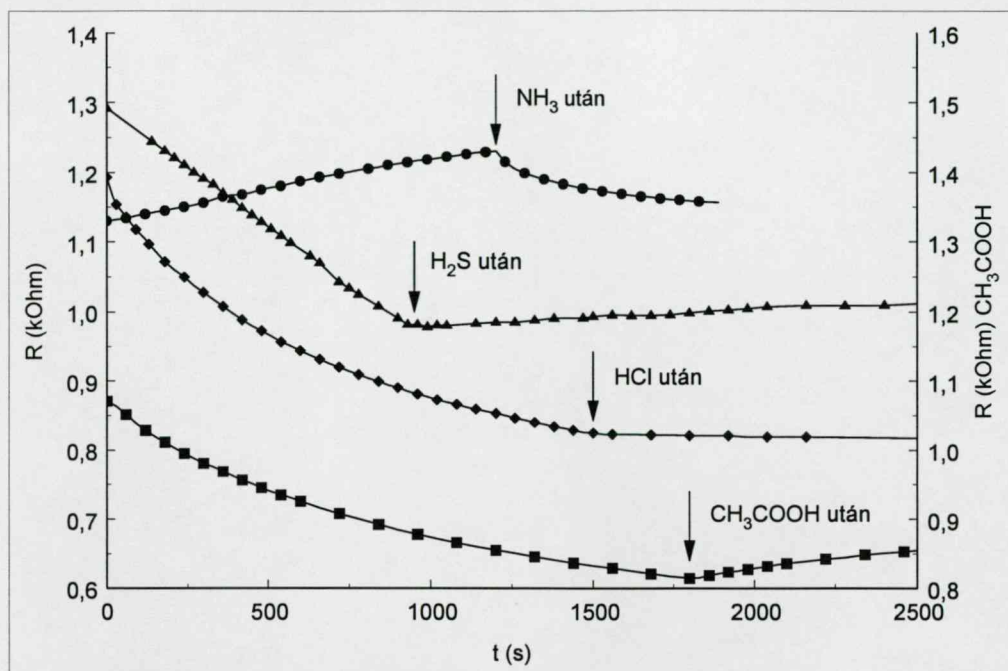
további fontos tényezőt, amely a készítés során alapvetően meghatározza a film sajátságait. Eszerint a várakozási idő biztosításával lehetőséget kell adni a frissen készült film deprotonálódására, különben egy elektrokémiai szempontból kevésbé jó tulajdonságú filmet kapunk.

2.7. Polipirrol filmek mint gázszenzorok

Az előző fejezetekben láttuk, hogy a polimerfilm vezetési, spektrális sajátságait a film oxidációs állapota alapvetően meghatározza. Mivel ezen paraméterek megváltozása egyszerűen detektálható, ígéretes lehetőségként merül fel, hogy ezeket a polimerfilmeket érzékelőként is alkalmazzuk azokban az esetekben, amikor a film és a meghatározni kívánt anyagfajta kölcsönhatásának eredményeként változik a film redoxi állapota, illetve ennek következményeként a vezetése vagy a spektruma. Az irodalomban számtalan tanulmány jelent meg a polimerfilmek gázérezékelőként való esetleges alkalmazásáról. A felhasználások alapelvének nagy része a jelezni kívánt gáz/gőz hatására bekövetkező vezetésváltozáson alapul. Az általánosan elfogadott nézet szerint a filmek és a gázok kölcsönhatásának alapját az az elv képezi, hogy elektrondonor gázok részlegesen kompenzálják a film pozitív töltéseit, ezzel csökkentik a szabad töltéshordozók számát, így a polimer vezetését is. Ezzel ellentétben elektronakceptor tulajdonságú, oxidáló hatású gázok növelik a film vezetését.⁹⁷ Az elv sok gáz esetében valóban helytállónak tűnt (NH_3 , NO_2), azonban ettől való eltérést tapasztaltunk H_2S esetében, ahol – lévén redukáló hatású gáz – a várt vezetéscsökkenés helyett annak növekedését mértük. E kísérleti tapasztalat hívta fel a figyelmünket arra, hogy az általános alapelv talán kiegészítésre szorul. E fejezetben egy kvalitatív kép erejéig vizsgáltuk a polipirrol filmek különböző gőzökre, gázokra való érzékenységet alapvetően a kölcsönhatás jellegének tisztázása céljából. Ennek keretén belül stabil, dodecil-szulfáttal adalékolt polipirrol filmek vezetési és spektrális sajátságait elemeztük NH_3 , H_2S , HCl gázoknak és CH_3COOH gőzének a hatására.

2.7.1. Kísérleti eredmények és értékelésük

A polipirrol filmek vezetésének érzékenységét különböző környezetvédelmi szempontból is érdekes gázokra (NO_2 , NH_3 , H_2S) Miasik és társai⁹⁸ az elsők között vizsgálták 1986-ban. Bár kén-hidrogén esetében megállapították a vezetés növekedését, nem adtak magyarázatot arra, hogy az ammóniához hasonlóan redukáló hatású gáz hatására miért nem csökken a film vezetése. Hanawa és Yoneyama⁹⁹ NO_2 , PCl_3 , SO_2 és a jódgőz hatását vizsgálták szintén polipirrol filmekben, és valamennyi gáz/gőz esetén a vezetés növekedését mérték. Magyarázatuk szerint az adalékoló anionnál nagyobb elektronaffinitású, elektronakceptor típusú gázok növelik a filmek vezetését. Számos szerző tanulmányozta a különféle oldószergőzök hatását is. Bartlett és társai^{100–102} alkoholok, aceton, toluol és éter hatását vizsgálták, és a vezetés csökkenését észlelték polipirrol, poli-N-metil-pirrol és polianilin



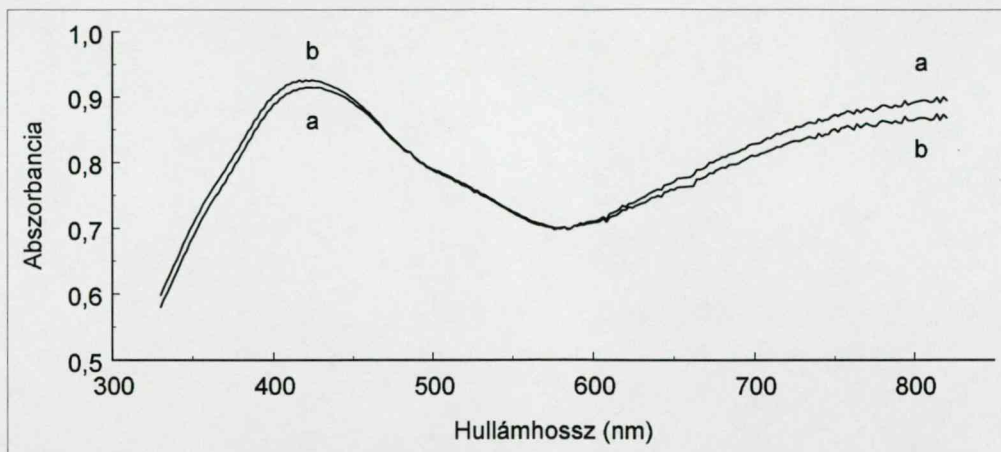
2.37. ábra. Polipirrol filmek ellenállásának időbeli változása NH_3 , H_2S , HCl gázoknak és CH_3COOH gőzének (jobb tengely) hatására.

filmeken. Hasonló eredményre jutott Kunugi,³⁸ Topart¹⁰³ és Dobay.¹⁰⁴ Miller és társai¹⁰⁵ azonban egy tiofén alapú dendrimer vezetésének és tömegének növekedését észlelték, ha víz, illetve különféle szerves oldószergőzök hatásának tették ki a filmet („vapoconductivity”). Magyarozatuk szerint a szorbeált oldószer megkönnyíti a filmben lévő elektron-transzportot. Ezzel ellentétben Ratcliffe¹⁰⁶ és a saját tapasztalatunk szerint is polipirrol filmeknél a vízgőz jelenlétében a film vezetése csökken. E zavaró hatás kiküszöbölése céljából valamennyi kísérletünket szárított filmmel és gázokkal végeztük.

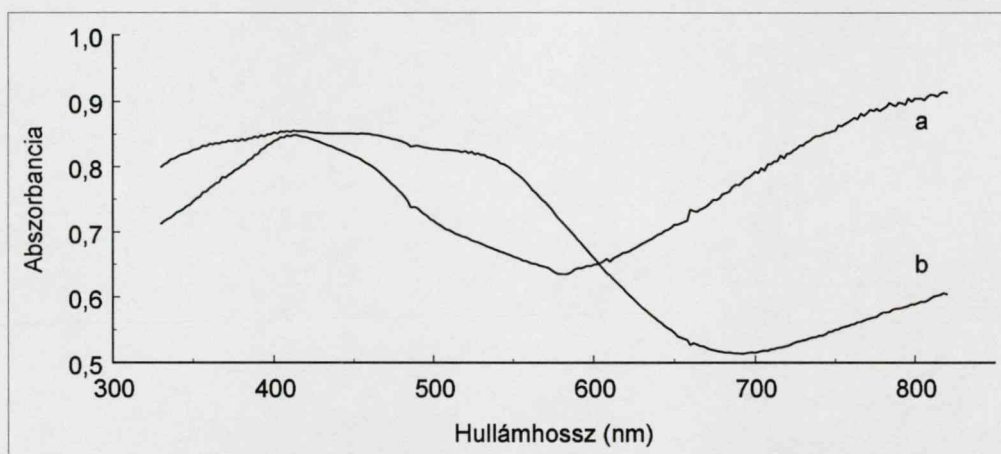
Ilyen irodalmi előzmények után kezdtük el vizsgálni a polipirrol filmek vezetésének ammóniára adott változását, majd független méréssel rögzítettük a bekövetkező spektrális változásokat is. A 2.37. ábrán az ammónia hatására bekövetkező mintegy 10 %-os relatív ellenállásnövekedést láthatjuk, amely az inert gázzal való öblítés után azonnal csökkenésnek indul.

Egy független kísérletben az ammónia hatására bekövetkező spektrális változásokat rögzítettük. Ennek során a korábbiakhoz hasonló módon készítettünk polipirrol filmet, majd megszárítottuk, és szárított ammóniát vezettünk a spektroelektrokémiai cellába. A 10 percig tartó ammóniakezelés után összevetettük a kiindulási és végállapot spektrumait (2.38. ábra). Látható, hogy a 800 nm-en mérhető abszorbancia csökken, 400 nm-en növekszik, vagyis a film részleges redukciót szenved.

Egy új kísérletben egy hasonlóan redukzív jellegű gáz, a kén-hidrogén hatását vizsgáltuk a film vezetésére (2.37. ábra). A várt növekedés helyett a film ellenállása mintegy 25–30 %-kal csökkent a gáz hatására, majd ennek megszüntetése után, hosszabb idő múlva



2.38. ábra. Ammónia hatására bekövetkező spektrális változások az oxidált filmen: ammóniaadagolás előtt (a) és után (b).

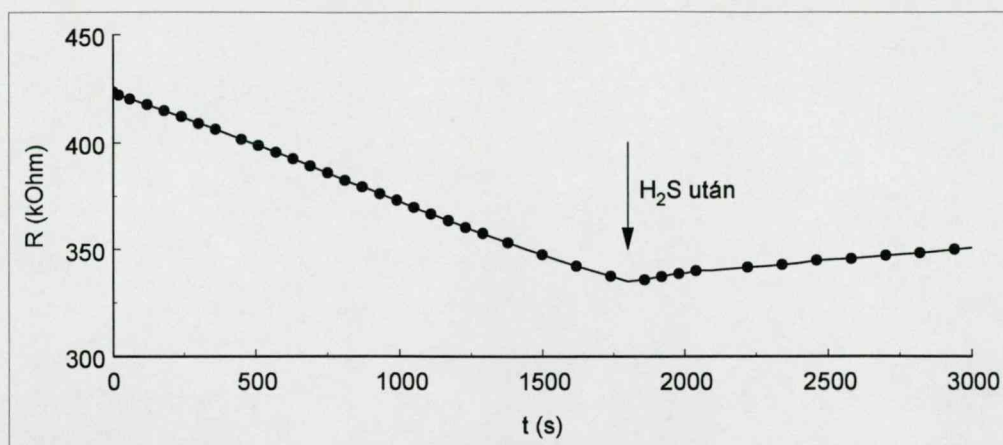


2.39. ábra. Kén-hidrogén hatására bekövetkező spektrális változások az oxidált filmen: kén-hidrogén adagolás előtt (a) és után (b).

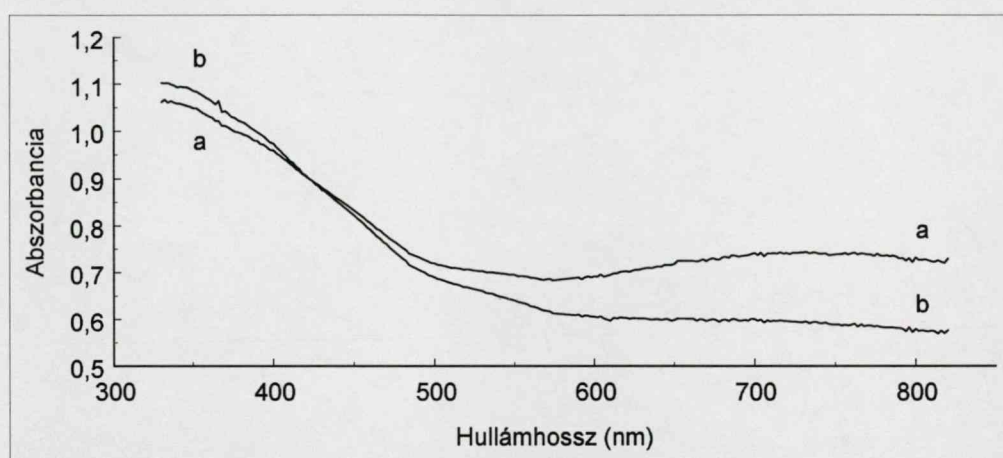
sem állt vissza a kezdeti értékre. A spektrumok felvételekor az ammóniánál észleltektől eltérő mértékű, de hasonlóan redukcióra utaló változásokat rögzítettünk, amelyek azonban összetettebbek (2.39. ábra). *A spektrális változás tehát redukciós, míg a vezetésváltozás oxidációs jellegű film-gáz kölcsönhatásra utalt!*

Kísérleteinket megismételtük egy más anionnal adalékolt polipirrol filmmel is, a dodecil-szulfát specialitásának kizárása érdekében. A mobilis anionnal, kloridionnal készült film ellenállása hasonlóan gyorsan, lineárisan és a tanulmányozott időskálán irreverzibilisen csökkent H_2S hatására (2.40. ábra). Az ábrán az is látható, hogy a kloridionnal adalékolt polimerfilm vezetése több nagyságrenddel kisebb, mint a dodecil-szulfáttal készült filmé.

E kloriddal adalékolt film spektrális változásai hasonlóképpen redukciós hatásra utaltak (2.41. ábra). A spektrumokból is látható, hogy a filmben lévő konjugációs hossz jóval rövidebb, mint a dodecil-szulfáttal készült filmnél, hiszen a film oxidált állapotá-



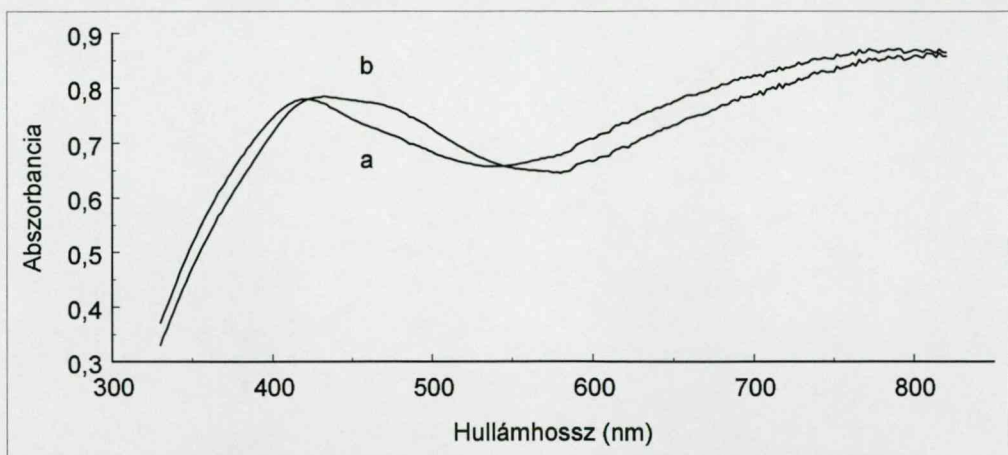
2.40. ábra. Kloridionnal adalékolt polipirrol film ellenállásának időbeli változása kén-hidrogén hatására.



2.41. ábra. Kloridionnal adalékolt, oxidált polipirrol filmen bekövetkező spektrális változások: H_2S előtt (a) és után (b).

ban is kisebb hullámhosszaknál mutat elnyelést. Tekintettel a kén-hidrogén gáz hatására bekövetkező változások azonos jellegére mindkét anion esetén, megállapítható, hogy az adalékoló anionnak nincsen különös szerepe a gáz–film kölcsönhatásban.

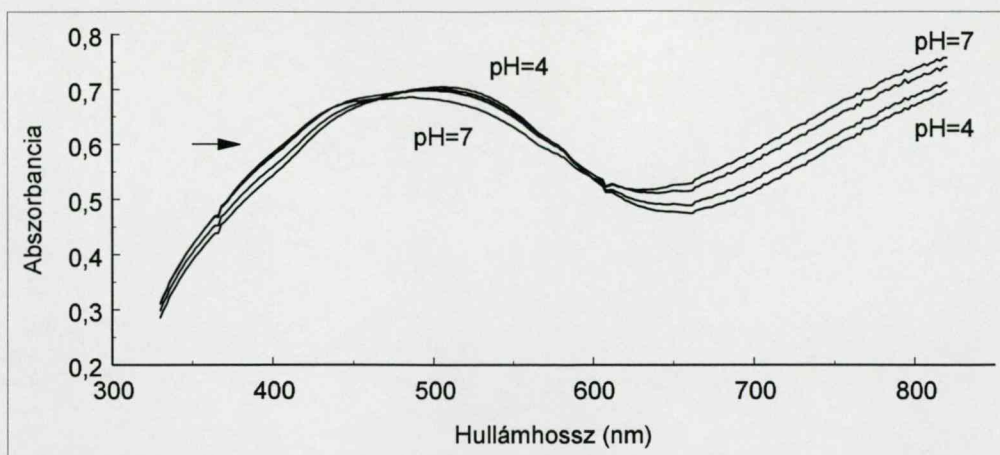
A vezetésben az ammóniára és a kén-hidrogénre bekövetkezett eltérő változások alapján arra következtettünk, hogy a polimerfilm–gáz kölcsönhatás nem magyarázható egyszerű redukciós–oxidációs elvvel. Az előző fejezetek tükrében, ahol a film képződés alatti protonálódását, majd nyitott áramköri idő alatti deprotonálódását állapítottuk meg, továbbá igazoltuk, hogy a filmben nem konjugált, erősen bázikus pirrolidingyűrűk is lehetnek, a polimer–gáz kölcsönhatásban a kén-hidrogén és az ammónia savas–bázikus karakterének is minden bizonnyal szerepe van. E feltételezést erősítette az a publikáció, amely polianilin filmek kén-hidrogénre való érzékenységét vizsgálta.¹⁰⁷ Agbor és társai a film vezetésének növekedését a kén-hidrogén disszociációjából származó protonoknak, majd a lánc protonálódásának tulajdonították. Bár a polipirrol és a polianilin szerkezete,



2.42. ábra. Ecetsavgőz hatására bekövetkező spektrális változások az oxidált filmen: ecetsavgőz adagolás előtt (a) és után (b).

redoxi átalakításainak mechanizmusa több tekintetben eltérő, a kén-hidrogénnel való kölcsönhatásnak mindkét film esetében e protonálódás lehet a közös háttere. E feltevésünk igazolásához a polipirrol/dodecil-szulfát filmeket savas karakterű gázoknak/gőzöknek tettük ki. Először egy a kén-hidrogénhez hasonlóan gyenge sav, az ecetsav gőzével hoztuk érintkezésbe a filmet. Amint a 2.37. ábrán (jobb oldali tengely) is jól látható, a film ellenállása jelentősen, mintegy 25%-kal csökkent. Az ecetsav gőzének hatására a film spektrális változásai kisebb mértékben ugyan, de szintén redukciós jelleget mutatnak (2.42. ábra). *Ecetsav gőzének esetében viszont kizárható a redukciós-oxidációs kölcsönhatás lehetősége, hiszen a film nem tudná oxidálni a karbonsavat!*

Kipróbáltuk egy kifejezetten erős sav, a hidrogén-klorid hatását is a film vezetésére. Amint a 2.37. ábrából is látható, jelentős és azonnali ellenálláscsökkenés volt mérhető, amely a kén-hidrogénnél észleltekhöz hasonlóan a tanulmányozott időskálán irreverzibilisnek tűnt. (Spektrális mérések hidrogén-klorid jelenlétében nem voltak kivitelezhetők a vezető üveg bevonatának erős savakra való érzékenysége miatt.) Mindezek után kézenfekvő a következtetés, hogy *a film protonálódása is okozhat látszólag a redukciós folyamatokhoz hasonló spektrális változásokat*. A következőkben szisztematikusan vizsgáltuk az oxidált állapotú filmek különböző pH-jú pufferoldatban mutatott spektrumait. E kísérletek során úgy jártunk el, hogy egy frissen készült, oxidált filmet pH=7 oldatba tettünk 10 percre, és közben rendszeres időközönként rögzítettük a spektrális változásokat. A pH=7-es oldat után a filmet 10–10 percre 6-os, 5-ös és 4-es pH-jú oldatokban áztattuk. A 10. percben mutatott, stacionárius állapotot tükröző spektrumokat ábrázoltuk valamennyi pH esetén (2.43. ábra). A filmet egyre savasabb oldatba téve megfigyelhetjük, hogy nagyobb hullámhosszaknál csökken az abszorbancia, míg 500 nm-en kissé növekszik, Pei és Qian eredményeivel¹⁰⁸ összhangban. Emellett a film vezetésének növekedése mérhető. Pei és Qian tanulmányában a látható tartomány mellett a közeli NIR tartományba is kiterjesztették méréseiket, amely alapján egyértelmű a 430 nm körüli sáv savkezelés

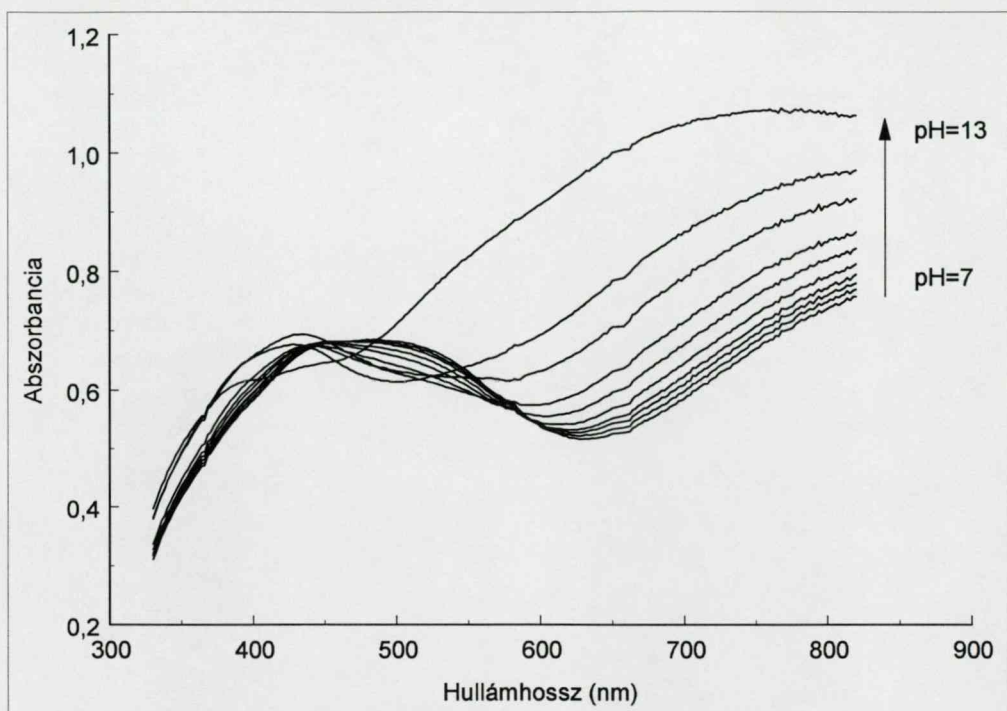


2.43. ábra. PPy/DS film pH=7, 6, 5, 4 pufferoldatban regisztrált, stacionárius spektrumai.

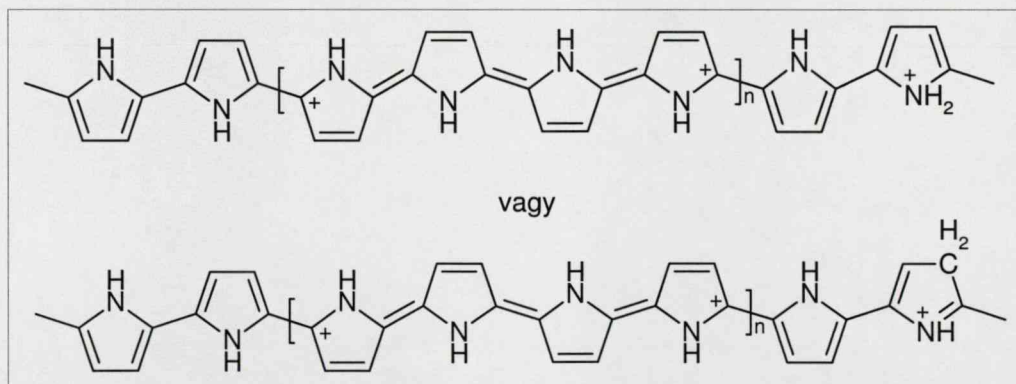
hatására bekövetkező vörös (batokró) eltolódása.

Ezt követően a lúgos tartományt egy másik, frissen készített filmmel vizsgáltuk pH=7–13 tartományban, különböző pufferoldatban. A kapott spektrumok a 2.44. ábrán láthatók. A filmet pH=7 oldatból egyre lúgosabb oldatba téve az abszorbancia 800 nm-en mért növekedése és 500 nm-en mért kis csökkenése látható, amely a sávok kék (hipszokró) eltolódására utal. Ezzel egyidejűleg lúgos oldatban a film vezetésének csökkenése mérhető. Láthatjuk tehát, hogy a film spektrumában nagyobb hullámhosszaknál mérhető nagy elnyelés nem szükségszerűen jár együtt a vezetés növekedésével és fordítva! A film spektrumában jelentkező pH-függés alapján De Marcos és Wolfbeis optikai pH érzékelőnek javasolja a polipirrol filmeket különösen a pH=6–12 tartományban adott, 600–900 nm között mutatott kék (hipszokró) sáveltolódás alapján.¹⁰⁹

A sav, illetve lúgkezelés hatására bekövetkező spektrális és vezetési változások egyértelműen a film protonálódásának/deprotonálódásának következményei. Hogy mindez a film szerkezetében hol okoz változásokat, erre a kérdésre válaszul több javaslat is fellelhető az irodalomban. Pei és Qian a protonálódás helyéül az aromás lánc nitrogénatomját vagy pedig 3-as helyzetben lévő szénatomot jelölik meg (2.45. ábra), a deprotonálódás helyeként pedig a pirrol nitrogénatomját javasolják, amely így imincsoporttá (=N⁻) alakul (2.46. ábra). Hasonlóképpen vélekednek Inganäs és társai is, akik szerint a reverzibilis deprotonálódás a nitrogén hidrogénatomján keresztül következik be, amelynek következménye a konjugációs hossz, így a vezetés csökkenése.¹¹⁰ Ezzel szemben Münstedt deprotonálódás helyett a pirrolgyűrű és a hidroxidion közti kovalens kötés kialakulását feltételezi.¹¹¹ Forsyth és Truong ¹³C-NMR vizsgálatokat végeztek polipirrol/dodecil-szulfát filmekkel és a 0,5 M NaOH kezelés hatására a nitrogénatomon bekövetkező deprotonálódást valószínűsítik. Töményebb lúgoldat használata esetén ilyen imin szerkezetre nem találtak bizonyítékot.¹¹² Véleményünk szerint az oxidált, pozitív töltést nem hordozó kinoidális láncrész nitrogénatomja lehet a protonálódás helye, mivel ekkor a nemkötő elektrópár



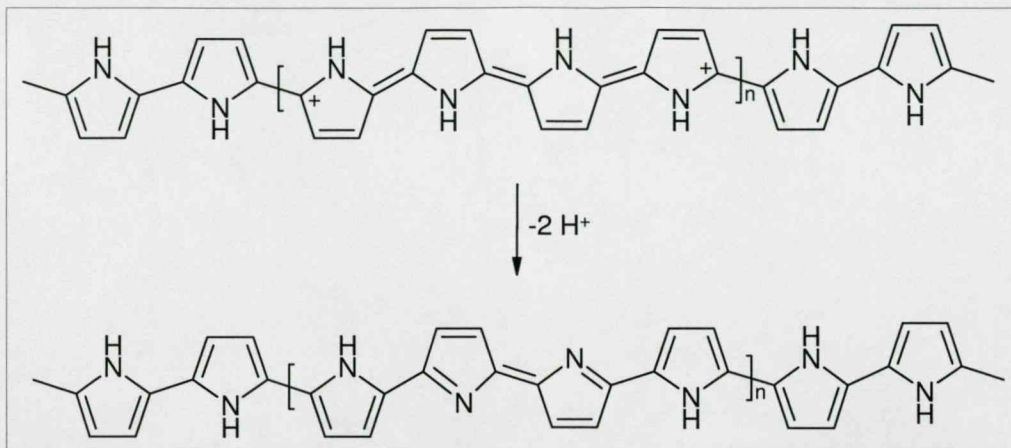
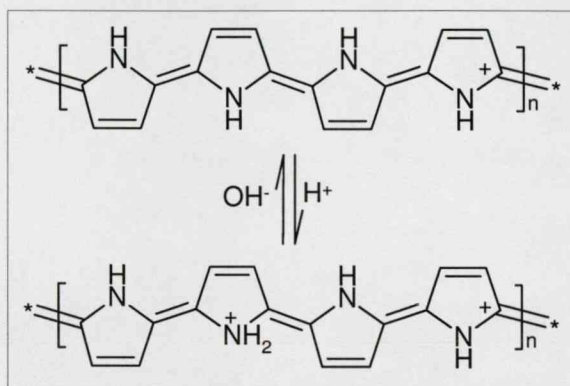
2.44. ábra. PPy/DS film pH=7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11 és 13 pufferoldatban regisztrált, stacionárius spektrumai.



2.45. ábra. A protonált film szerkezetére tett javaslat Pei és Qian szerint.¹⁰⁸

nem része az aromás gyűrűnek, így szekunder aminként potenciális protonkötő helyé válhat (2.47. ábra). Ez az egység felelős a film reverzibilis pH-érzékenységeért kevésbé bázikus pH-n.

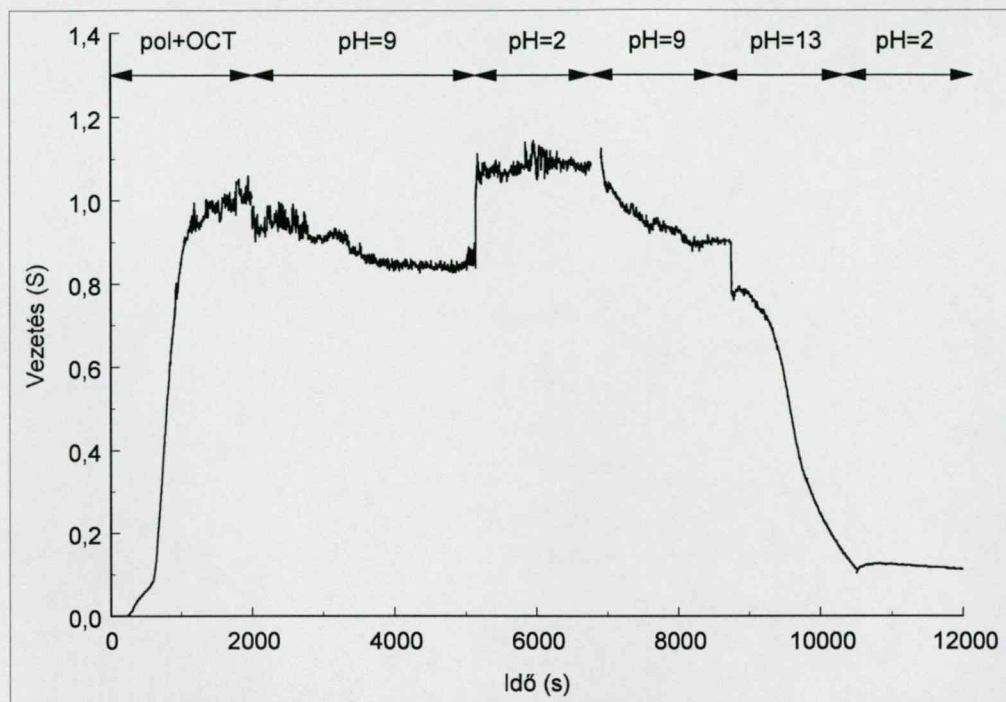
E reverzibilitás alátámasztását láthatjuk a 2.48. ábrán, ahol a filmet felváltva pH=9 és pH=2 pufferoldatokba tettük, és mértük a vezetés változását. Látható, hogy míg 9-es pH-jú oldatban a deprotonálódás reverzibilisen történik, addig erősen lúgos (pH=13) oldat esetén a vezetés irreverzibilisen csökken, sőt egy nap elteltével sem éri el kezdeti értékét. Látjuk tehát, hogy erősen lúgos oldatban a film vezetésében és spektrumában bekövetkező változások irreverzibilis folyamatokra utalnak. Ezen irreverzibilis és a film szerkezetét jelentősen befolyásoló változások mellett erősen lúgos közegben a korábban bemutatott

2.46. ábra. A deprotonált film szerkezetére tett javaslat Pei és Qian szerint.¹⁰⁸

2.47. ábra. A protonált film szerkezetére tett javaslatunk 25%-os adalékoltság mellett.

telített pirrolidinegységek deprotonálódása is szóba jöhet. A pirrolidin nitrogénatomja — erős bázis lévén — savak hatására biztosan protonálódott állapotban van, és csak nagyobb ($\text{pH} > 11\text{--}12$) pH-n deprotonálható.

Ezen irodalmi áttekintés alapján is mondhatjuk, hogy a polipirrol filmek pH érzékenysége nem új felismerés. Genies és Syed már 1984-ben közölte a polipirrol és poli-N-metil-pirrol filmek Pourbaix-diagramját, amely alapján — szerkezeti megjelölés nélkül — hatféle protonált/deprotonált, különböző oxidáltsági fokú anyagfajta előfordulását feltételezik a polipirrol filmben.¹¹³ Mindemellett a gázérzékelőkkel kapcsolatos irodalomban hiányzik ezen protonálódási/deprotonálódási lehetőségnek a figyelembevétele. A kölcsönhatások jellegének megítélésakor nemcsak a gázok oxidációs-redukciós karakterét kell számításba venni, hanem a polimerfilm pH-érzékenysége miatt azok savas/bázikus karakterét is. A savas tulajdonságú gázok/gőzök a film pórusaiban található oldószerben disszociálhatnak és az oxidált film protonálódását idézhetik elő. Ezzel megnövekszik a filmben lévő pozitív töltéshordozók száma, amelyek a konjugáció mentén elmozdulhatnak, és egy többletvezetést biztosítanak a filmben. Ezzel együtt az is előfordulhat, hogy a gáz redoxi



2.48. ábra. A film vezetéseinek változása különböző pH-jú (pH=9, pH=2 és pH=13) pufferoldatokban. Az ábrán a polimerizáció (pol) és a nyitott áramkör (OCT) alatti vezetés változása is látható.

és savi jellege a film vezetésére ellentétes hatással van. Így lehet ez a kén-hidrogén esetén is, ahol egy redukáló hatású, de savas karakterű gáz lép kölcsönhatásba a filmmel. Az észlelt vezetésváltozás e két hatás eredője.

Összefoglalás

E doktori munka során a polipirrol/dodecil-szulfát filmek alapvető spektrális és elektrokémiai sajátságait tanulmányoztuk vizes közegben. Mint a bevezetőben is említettük, a filmkészítés paraméterei döntőek az előálló filmek minőségére nézve. Egy új jelenség megismerése kapcsán e tényezők sorát egészítettük ki egy további paraméterrel, a frissen készült film redukcióját megelőző nyitott áramköri idő szerepével.

A korábban említett okok miatt e polimerek redoxi átalakításainak mind kvalitatív, mind kvantitatív leírása igen nehéz feladat. A kvalitatív jellemzéshez azonban — a bemutatott módon — sikerrel alkalmaztuk a mátrixrang-analízist.

A doktori munka legfontosabb eredményei az alábbi pontokban foglalhatók össze:

1. Az optimalizációs kísérletek során megállapítottuk, hogy a redukált filmek maximális abszorbanciája és az ehhez tartozó hullámhossz az SDS koncentráció függvényében maximum görbe szerint változik. A maximum a kritikus micellaképződési koncentráció felett jelentkezik. Az oldat megfelelő vezetését is figyelembe véve a 0,05 M SDS koncentrációt választottuk optimálisnak a polimerizációhoz. A spektrális szempontból megfelelő vastagságú polimerfilm előállításához a maximálisan alkalmazható töltéssűrűség értéke $60\text{--}70\text{ mC/cm}^2$, amelynél a redukált állapotú film maximális abszorbanciája 1,2–1,4.
2. Mátrixrang-analízissel meghatároztuk, hogy a polimerizáció alatt legalább két lineárisan független elnyelő polimerszegmens képződik, amelyekről 770 és 644 nm-en van maximális információ. A redukció alatt öt függetlenül elnyelő szegmens van jelen, melyekről a következő hullámhosszak tartalmazzák a legtöbb független információt: 410, 542, 770, 462 és 646 nm.
3. A monomeroldatban hosszabb várakoztatási idő alatt 290 és 464 nm-en elnyelő oligomerek jelennek meg. Az oligomerizációs folyamat sebessége azonos pirrolkoncentráció mellett az SDS koncentrációtól maximum görbe szerint függ, melynek hátterében a micelláris katalízis áll. A keletkező oligomerek érzékenyek az UV fényre, mennyiségük a spektrofotometriás mérés alatt is nő, de ESR aktivitásuk nincs. A 290 nm-en elnyelő részecske rövidebb oligomer, a 464 nm-en elnyelő részecske feltehetőleg a pirrol

vörösként ismert, még nem teljesen tisztázott szerkezetű oligomer. Az oligomerizációs folyamat sebessége a pH-tól is függ: minél kisebb az oldat pH-ja, annál nagyobb a reakciósebesség. A folyamat kationos mechanizmusú láncpolimerizáció, amelyre a dodecil-szulfát micellák katalizáló hatással vannak.

4. Megállapítottuk, hogy az elektrokémiai polimerizációval párhuzamosan kémiai polimerizáció is zajlik — az irodalmi adatokkal ellentétben — vizes oldatban is. Ennek eredményeként telített pirrolidingyűrűket tartalmazó, protonálható, nem konjugált egységek is beépülnek a filmbe, melyek rontják a film minőségét.
5. A ciklikus voltammetriás oxidáció alatti spektrális változások az alkalmazott potenciáltartománytól függően négy, illetve öt lineárisan független elnyelő szegmens felteleztetésével írhatók le. A $-1,3\text{ V} - -0,1\text{ V}$ tartományban 398, 538, 770 és 468 nm-en, míg a $-1,3\text{ V} - 0,3\text{ V}$ tartományban 392, 768, 538, 644, 466 nm-en kapjuk a maximális információt. A 644 nm-en megtalált anyagfajta egy pozitívabb potenciálon képződő, oxidált szegmens. A bemutatott eredmények alapján egyértelműen bizonyítottuk, hogy az irodalomban általánosan elfogadott mechanizmus szerint három színes részecskével (semleges, polaron és bipolaron) nem írhatók le a redoxi átalakítást kísérő spektrális változások.
6. Felismertünk egy új, az irodalomban eddig figyelembe nem vett tényezőt, mely szerint a frissen készült film redukálhatóságát és későbbi elektrokémiai viselkedését is alapvetően meghatározza a polimerizáció utáni, nyitott áramkörön eltöltött idő. Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg és pH-metriás mérésekkel igazoltuk, hogy ezalatt az idő alatt a film deprotonálódása és dehidratációja zajlik. A film vezetésének nyitott áramkörü növekedéséből és a spektrumokban észlelt batokróm (vörös) eltolódásból arra következtettünk, hogy a fimben a konjugáció tökéletesedik, láncközi kölcsönhatások kialakulására nyílik lehetőség. Mindezek hiányában film redukciója rendhagyó mechanizmus szerint történik, és soha nem alakítható át teljesen semleges állapotba. Javaslatot tettünk mind a rendhagyó redukció, mind a szabályos redukció mechanizmusára.
7. Megerősítettük a PPy/DS filmek fajlagos vezetésére található irodalmi adatot, mely a $G - \ln(t_{\text{pol}})$ görbék meredeksége alapján 17–22 S/cm értéknek adódott. EQCM eredmények alapján megállapítottuk, hogy a film oxidációját/redukcióját legalább egy vízzel hidratált nátriumionok deszorpciója/szorpciója kíséri. Modellszámításokat a végeztünk a nyitott áramkörü tömegcsökkenés részecskéhez rendeléséhez, így 1 mol H^+DS^- ionpár mellett 2,5 mol H_2O deszorpcióját valószínűsítettük. A polimerizáció alatt beépülő monomeregység átlagos moláris tömege 158,44 g/mol-nak adódott, a film oxidáltsága kb. 25,2%-os, protonáltsága pedig kb. 4,8%-os az adott mérési körülmények között.

8. Megállapítottuk, hogy a polipirrol filmek és különböző gázok kölcsönhatásának megítélésakor az irodalomban használatos oxidációs/redukciós elv mellett a polimerfilm pH-érzékenysége miatt a gázok savas/bázikus karakterét is figyelembe kell venni. A kialakuló vezetésváltozás e két hatás eredőjének a függvénye, ez a magyarázata annak, hogy a kén-hidrogén, bár redukáló hatású gáz, savas karaktere miatt mégis növeli a film vezetését.

Summary

In this dissertation the basic spectral and electrochemical properties of polypyrrole/dodecyl-sulfate films were studied in aqueous solution. It is well known that the quality of the forming polymer film is basically determined by the condition of the synthesis. The group of this parameters was completed by an additional important factor, namely the effect of the open circuit time insured before the reduction of the film.

As it was mentioned previously, it is difficult task to give the exact description of the redox properties of the polymers both quantitatively and qualitatively. However, as it was shown, the matrix rank analysis can be applied succesfully to the qualitative description. The most important results of the dissertation are summarized in the followings:

1. It was observed that the maximum values of the absorbances of the reduced polypyrrole films and the wavelengths belonging to these values show a maximum type curve as a function of the sodium dodecyl-sulfate (SDS) concentration. The maximum shows up a little above the critical micelle concentration. 0.05 M SDS concentration has been found as optimal value for the polymerization taking into account the conductance of the solution itself. In order to achieve the spectrally optimal thickness of the films, 60–70 mC/cm² maximum charge density has been found for the electropolymerization, which gives 1.2–1.4 value for the maximum absorbance of the reduced film.
2. It was determined by matrix rank analysis that at least two linearly independent absorbing species exist during the polymerization. The most information about them has been found at wavelengths 770 and 644 nm, respectively. During the reduction at least five absorbing species exist, the most independent information can be gained at around 410, 542, 770, 462 and 646 nm.
3. It was shown that during aging of the monomer solution two types of oligomer — absorbing at 290 and 464 nm — can be found in the solution. The dependence of the rate of the oligomerization on the SDS concentration at constant pyrrole concentration shows maximum, in the background of which the micellar catalysis may stand. The formation of the oligomers is UV light sensitive. Their quantity increases during the

spectrophotometric measurement, but they are not radicals. The species absorbing at 290 nm was identified as a shorter oligomer, while the other absorbing at 464 nm can be the "pyrrole red" mentioned several times in the literature. The rate of the oligomerization depends also on the pH of the solution: the lower the pH, the larger the rate is. The process has been described as a cationic chain polymerization with the catalytic effect of the micelles.

4. The oligomer species absorbing at 464 nm forms in acidic medium and their presence has been detected also during reduction. From these fact it has been established that in parallel with the electrochemical polymerisation a chemical polymerisation takes place also in aqueous solutions—in contrast with the results reported in the literature. Consequently, saturated, non-conjugated, protonable pyrrolidine units can be built in the pristine film.
5. It has been stated that the spectral changes during the cyclic voltammetric oxidation can be characterized by four or five species, depending on the applied potential range. The maximum information was found at around 398, 538, 770 and 468 nm in the range of $-1.3\text{ V} - -0.1\text{ V}$ and at 392, 768, 538, 644 and 466 nm in the range of $-1.3\text{ V} - +0.3\text{ V}$. The species found at 644 nm is an oxidized segment forming only at more positive potential. Based on these results, it has been clearly demonstrated that the spectral changes during the redox transformation of PPy films cannot be interpreted by three species only, as it is supposed in the mechanism widely accepted in the literature.
6. A new phenomenon has been recognized which has not been taken into account in the practice so far. The new factor is the open circuit time allowed to the film in the monomer solution after the polymerization before its reduction, which basically determines the reducibility and the electrochemical behaviour of the films. It was proven by EQCM and pH-metric measurements that a deprotonation and dehydration of the film takes place during this open circuit time. *In situ* conductance and spectrophotometric results have shown that as a consequence of the former processes further increase in the conductance can be achieved which is explained by intrachain interaction. In the lack of these processes, the reduction of the film follows an irregular way and the film cannot be totally reduced into its neutral state anymore. Mechanisms were proposed for both the regular and the irregular reductions.
7. From the EQCM results it was concluded that during the reduction/oxidation of the film sorption/desorption of at least monohydrated Na^+ ions took place. During open circuit relaxation time the mass of the film decreased. Some model calculations were carried out to identify the composition of the desorbing species during this relaxation. It has been found that the outcoming species are H^+DS^- ion pairs hydrated by 2.5 mol H_2O . Based on these calculations, in the given circumstances 158.44 g/mol average

molar mass of one monomer unit integrated into the layer, approx. 25.2% doping level and 4.8% protonation level were obtained for the film.

8. It was proved that the pattern of the interaction between PPy films and different gases cannot be interpreted by the used redox principle alone. Since the polymer is sensitive for the pH of the medium, it is necessary to take into account also the acidic/basic character of the gases. The observed conductance change is the function of the sum of both factors. Therefore, although H_2S is a reductive type gas, it still increases the conductance of the films because of its acidic character.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Dall' Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Acad. Sci. Ser, C* **267**, 433 (1968)
- [2] J. L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985)
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. McDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977)
- [4] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 635 (1979)
- [5] A. F. Diaz and J. Bargon in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, Vol. 1, p. 90, Marcel Dekker, New York, 1986
- [6] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau and B. Zinger, *Chem. Mater.* **4**, 1106 (1992)
- [7] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller and B. Zinger, *Chem. Mater.* **4**, 1113 (1992)
- [8] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller and J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2728 (1992)
- [9] P. Audebert and P. Hapiot, *Synth. Met.* **75**, 95 (1995)
- [10] P. Rapta, A. Neudeck, A. Petr and L. Dunsch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3625 (1998)
- [11] R. Cabala, J. Skarda and K. P.-Kamloth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3283 (2000)
- [12] K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke and G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **79**, 4774 (1983)
- [13] J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* **30**, 1023 (1984)
- [14] J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1005 (1984)
- [15] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **82**, 3808 (1985)

-
- [16] M. A. De Paoli, S. Panero, P. Prosperi and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **35**, 1145 (1990)
- [17] J. A.-Hernández and K. P.-Kamloth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1735 (1999)
- [18] D. Y. Kim, J. Y. Lee, D. K. Moon and C. Y. Kim, *Synth. Met.* **69**, 471 (1995)
- [19] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii and I. Harada, *Synth. Met.* **24**, 329 (1988)
- [20] C. J. Zhong, Z. Q. Tian and Z. W. Tian, *J. Phys. Chem.* **94**, 2171 (1990)
- [21] Y.-C. Liu and B.-J. Hwang, *Synth. Met.* **113**, 203 (2000)
- [22] R. G. Davidson and T. G. Turner, *Synth. Met.* **72**, 121 (1995)
- [23] P. A. Christensen and A. Hamnett, *Electrochim. Acta* **36**, 1263 (1991)
- [24] J. F. Oudard, R. D. Allendoerfer and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **241**, 231 (1988)
- [25] E.-L. Kupila, J. Lukkari and J. Kankare, *Synth. Met.* **74**, 207 (1995)
- [26] Q. Xie, S. Kuwabata and H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* **420**, 219 (1997)
- [27] R. M. Torresi, S. I. C. de Torresi, T. Matencio and M. A. De Paoli, *Synth. Met.* **72**, 283 (1995)
- [28] M. C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas and V. M. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **338**, 279 (1992)
- [29] G. Horányi and G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* **257**, 311 (1988)
- [30] G. Horányi and G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* **264**, 259 (1989)
- [31] J. Kankare and E.-L. Kupila, *J. Electroanal. Chem.* **322**, 167 (1992)
- [32] E.-L. Kupila and J. Kankare, *Synth. Met.* **55-57**, 1402 (1993)
- [33] M.-K. Song, J.-K. Park, I.-H. Yeo and H.-W. Rhee, *Synth. Met.* **99**, 219 (1999)
- [34] E. Chainet and M. Billon, *Synth. Met.* **99**, 21 (1999)
- [35] M. F. Suárez and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **462**, 211 (1999)
- [36] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm and R. G. Compton, *Synth. Met.* **93**, 59 (1998)
- [37] R. G. Davidson, L. C. Hammond, T. G. Turner and A. R. Wilson, *Synth. Met.* **81**, 1 (1996)
-

-
- [38] Y. Kunugi, K. Nigorikawa, Y. Harima and K. Yamashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 873 (1994)
- [39] J. M. Kim, S. M. Chang and H. Muramatsu, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4544 (1999)
- [40] A. Malinauskas, *Polymer* **42**, 3957 (2001)
- [41] G. P. Funkhouser, M. P. Arévalo, D. T. Glatzhofer and E. A. O'Rear, *Langmuir* **11**, 1443 (1995)
- [42] R. Livingstone, in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, edited by S. Coffey, Vol. IV, Part A, p. 335, Elsevier, Amsterdam-London-New York, 1973
- [43] G. G. Wallace, G. M. Spinks, P. R. Teasdale, in *Conductive Electroactive Polymers*, p. 34, Lancaster, Basel, 1997
- [44] Y.-J. Qiu and J. R. Reynolds, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30**, 1315 (1992)
- [45] G. G. Wallace, G. M. Spinks, P. R. Teasdale, in *Conductive Electroactive Polymers*, p. 86-87, Lancaster, Basel, 1997
- [46] C. Zhong and K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* **35**, 1971 (1990)
- [47] J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan, C. J. Brenan, I. W. Hunter, *Synth. Met.* **105**, 61 (1999)
- [48] A. S. Hutchison, T. W. Lewis, S. E. Moulton, G. M. Spinks and G.G. Wallace, *Synth. Met.* **113**, 121 (2000)
- [49] T. F. Otero and H.-J. Grande, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, Ch. 36, Marcel Dekker, New York, 1998
- [50] T. F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8525 (1997)
- [51] E. W. Tsai, G.-W. Jang and K. Rajeshwar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1776 (1987)
- [52] A. Nazzari and G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 83 (1984)
- [53] J. M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano and M. A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* **274**, 225 (1989)
- [54] R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M. A. De Paoli, S. Panero and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **38**, 869 (1993)
- [55] K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 417 (1995)
-

-
- [56] S. Shimoda and E. Smela, *Electrochim. Acta* **44**, 219 (1998)
- [57] G. E. Barr, C. N. Sayre, D. M. Connor and D. M. Collard, *Langmuir* **12**, 1395 (1996)
- [58] I. Berlot, P. Labbé and J.-C. Moutet, *Langmuir* **16**, 5814 (2000)
- [59] N. Naqvi and Q. Fernando, *J. Org. Chem.* **25**, 551 (1960)
- [60] Y. Chiang and E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2763 (1963)
- [61] J. M. Patterson, J. D. Ferry and M. R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4356 (1973)
- [62] R. E. Kirk, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, p. 340, Interscience, New York, 1953
- [63] R. J. Hunter, in *Foundations of Colloid Science*, Vol. I, p. 598, Clarendon, Oxford, 1987
- [64] G. Duplatre, M. F. F. Marques and M. G. Miguel, *J. Phys. Chem.* **100**, 16608 (1996)
- [65] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959)
- [66] S. Szatmári and F. P. Schafer, *Optics Comm.* **68**, 196 (1988)
- [67] S. Szatmári, *Appl. Phys. B* **58**, 211 (1994)
- [68] E. R. Malinowski, D. G. Howery, in *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York, 1980
- [69] J. Kankare, J. Lukkari and Cs. Visy, *Synth. Met.* **41**, 2839 (1991)
- [70] J. Kankare, J. Lukkari, T. Pajunen, J. Ahonen and Cs. Visy, *J. Electroanal. Chem.* **294**, 59 (1990)
- [71] G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I. R. Epstein and K. Kustin, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8013 (1997)
- [72] A. K. Horváth and I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7267 (1998)
- [73] J. Bácskai, G. Inzelt, A. Bartl, L. Dunsch and G. Paasch, *Synth. Met.* **67**, 227 (1994)
- [74] R. C. D. Peres, J. M. Pernaut and M. A. De Paoli, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **29**, 225 (1991)
- [75] E. C. Wu and J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3432 (1971)
- [76] I. Rodríguez and J. G. Velasco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 387 (1990)
-

-
- [77] H. Segawa, T. Shimidzu and K. Honda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 132 (1989)
- [78] L. Guyard, P. Hapiot and P. Neta, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5698 (1997)
- [79] H. A. Potts and G. F. Smith, *J. Chem. Soc.* 4018 (1957)
- [80] V. Frenna, N. Vivona and G. Consiglio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11*, 1865 (1985)
- [81] B. S. Lamb and P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 1759 (1980)
- [82] G. Zerbi, M. Veronelli, S. Martina. A. D. Schlüter and G. Wegner, *J. Chem. Phys.* **100**, 978 (1994)
- [83] T. F. Otero and J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.* **379**, 513 (1994)
- [84] M. Zhou, V. Rang and J. Heinze, *Acta. Chem. Scand.* **53**, 1059 (1999)
- [85] M. Zhou and J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8443 (1999)
- [86] D. E. Raymond and D. J. Harrison, *J. Electroanal. Chem.* **355**, 115 (1993)
- [87] Cs. Visy and J. Kankare, *Electrochim. Acta* **45**, 1811 (2000)
- [88] Y. Son and K. Rajeshwar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 605 1992
- [89] D. J. Fermín, H. Teruel and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **401**, 207 (1996)
- [90] C. Odin and M. Nechtschein, *Synth. Met.* **44**, 177 (1991)
- [91] M. A. M. Noel and P. A. Topart, *Anal. Chem.* **66**, 484 (1994)
- [92] H. L. Bandey, S. J. Martin, R. W. Cernosek and A. R. Hillman, *Anal. Chem.* **71**, 2205 (1999)
- [93] S. J. Martin, H. L. Bandey, R. W. Cernosek, A. R. Hillman and M. J. Brown, *Anal. Chem.* **72**, 141 (2000)
- [94] H. Muramatsu, A. Egawa and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.* **388**, 89 (1995)
- [95] P. A. Topart and M. A. M. Noel, *Anal. Chem.* **66**, 2926 (1994)
- [96] H. Yang and J. Kwak, *J. Phys. Chem. B* **101**, 774 (1997)
- [97] A. Guiseppi-Elie, G. G. Wallace and T. Matsue, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, p. 970-971. Marcel Dekker, New York, 1998
- [98] J. J. Miasik, A. Hooper and B. C. Toefield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **82**, 1117 (1986)
-

-
- [99] T. Hanawa and H. Yoneyama, *Synth. Met.* **30**, 341 (1989)
- [100] P. N. Bartlett, P. B. M. Archer and S. K. Ling-Chung, *Sens. and Actuators* **19**, 125 (1989)
- [101] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, *Sens. and Actuators* **19**, 141 (1989)
- [102] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, *Sens. and Actuators* **20**, 287 (1989)
- [103] P. Topart and M. Josowicz, *J. Phys. Chem.* **96**, 7824 (1992)
- [104] R. Dobay, G. Harsányi and Cs. Visy, *Electroanalysis* **11**, 804 (1999)
- [105] L. L. Miller, Y. Kunugi, A. Canavesi, S. Rigaut, C. N. Moorefield and G. R. Newkome, *Chem. Mater.* **10**, 1751 (1998)
- [106] N. M. Ratcliffe, *Anal. Chim. Acta* **239**, 257 (1990)
- [107] N. E. Agbor, M. C. Petty and A. P. Monkman, *Sens. and Actuators B* **28**, 173 (1995)
- [108] Q. Pei and R. Qian, *Synth. Met.* **45**, 35 (1991)
- [109] S. de Marcos and O. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **334**, 149 (1996)
- [110] O. Inganäs, R. Erlandsson, C. Nylander and I. Lundström, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 427 (1984)
- [111] H. Münstedt, *Polymer* **27**, 899 (1986)
- [112] M. Forsyth and V.-T. Truong, *Polymer* **36**, 725 (1995)
- [113] E. M. Genies and A. A. Syed, *Synth. Met.* **10**, 21 (1984/85)
-

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt témavezetőmnek, Dr. Visy Csaba tanszékvezető egyetemi tanárnak tartozom köszönettel a doktori munkám során nyújtott szakmai és emberi segítségért, támogatásáért. Szakmai tanácsai mellett egyéniségével is nagyban hozzájárult ahhoz, hogy munkámat kellemes légkörben végezhessem.

Köszönöm Jouko Kankare professzornak, hogy lehetőséget biztosított számomra a Turku Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén a doktori munka kiegészítéséhez.

Köszönöm Dr. Peintler Gábornak a mátrixrang-analízis elsajátításában nyújtott szakmai segítségét.

Végezetül, de nem utolsósorban hálásan köszönöm férjem türelmét és megértését, amit a doktori munka elkészítése alatt tanúsított.