

A polipirrol/dodecil-szulfát
rendszer tanulmányozása

Doktori értekezés tézisei



Peintler-Kriván Emese

Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai Tanszék
Szeged, 2002

I. Bevezetés, előzmények

A mesterségesen előállított szerves polimerek (műanyagok) 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 került a tudományos kutatások és az ipar érdeklődésének középpontjába.

Az e csoportba sorolható polimerszerű anyagok létezéséről — utólag visszatekintve — már régóta tudunk, hiszen elsőként 1862-ben Lethely számolt be az anilin kénsavoldatban történő anódos oxidációjáról. 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. Az első jelentős fajlagos vezetőségű (100 S/cm) polipirrol filmet Diaz és munkatársai állították elő 1979-ben. Napjainkban már rutinszerűen állíthatók elő vezető polimerfilmek más, öttagú heteroaromás monomerekből is (tiofénből, furánból), illetve ezek szubsztituált származékaiból.

A téma iránt ma is kibontakozó érdeklődést mutatja a tízezres nagyságrendű szerves vezető polimerekkel foglalkozó háttérodalom, 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.

Az elmúlt két évtizedben nagy erőfeszítések történtek a vezető polimerek alapvető szerkezeti, elektrokémiai és spektroszkópiai tulajdonságainak tisztázására. Bár napjainkban a terület számára kihívást ezen polimerek biológiaiilag aktív vegyületekkel való specifikussá tétele jelenti, azért van

még néhány tisztázatlan kérdés szintézisüket, szerkezetüket, illetve redoxi átalakításaik mechanizmusát illetően. Ugyanazon polipirrol filmek esetén is gyakran találkozunk az irodalomban egymásnak ellentmondó eredményekkel. Ennek oka egyrészt, hogy viszonylag fiatal területről van szó, 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 jellemzése gyanítható. 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 állapotokban más-más színűek, a spektrofotometriás tanulmányozás alkalmas módszernek tűnik a filmek redoxi sajátosságainak 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 moláris abszorbanciája. További nehézséget jelent, hogy az *in situ* képződő polimerfilm anyagmennyiségét csak becsülni tudjuk 100%-os áramkihasználás, zavaró reakciók 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 Szegei Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén közel másfél évtizede folynak vezető polimerekkel kapcsolatos kutatások. A polipirrol filmek alapvető spektrális és elektrokémiai sajátosságainak vizsgálatába 1996 őszén kapcsolódtam be diplomamunkám kapcsán, majd ennek folytatásaként 1997-ben kezdtem el doktori munkámat.

II. Célkitűzések

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 anyagfeleségek számát. Ez utóbbi eredmények értelmezéséhez azonban szükségessé vált a monomeroldatban lejátszódó homogén folyamatok alaposabb szemügyre vétele. A pirrol oligomerizációja vizes közegben mindezidáig nem tanulmányozott az irodalomban annak ellenére, hogy a nemvizes közegű oligomerképződést már sokan sokféleképpen vizsgálták. Célul tűztük ki az oligomerképződésre jellemző elnyelő részecskék számának meghatározását is spektrális mérési eredmények alapján.

A továbbiakban a polimerizációt követő redukció alatti változásokra koncentráltunk. Vizsgáltuk a filmkészítést követő, a redukciót megelőző nyitott áramköri idő hatását. Mivel a filmek sajátágaiban 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.

A doktori munka utolsó fejezetében egy kvalitatív kép erejéig vizsgáltuk a polipirrol filmek és különböző gázok kölcsönhatásának jellegét. A témaválasztást motíválta, hogy e filmek alkalmazásaként gyakran említik őket mint gázszenzorok, ugyanakkor néhány gáz esetén ellentmondást találtunk az észlelt kísérleti eredmények és a kölcsönhatást leíró, redoxi elven alapuló 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 érzékenységének vizsgálatára is.

III. 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. 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 tranziens módszereket. A filmkészítést általában galvanosztatis (kronopotenciometria), míg a film redukcióját potenciosztatis (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 viszkoelasztikuság-mérési eredményekkel.

IV. Új tudományos eredmények

1. Az optimalizációs kísérletek során megállapítottuk, hogy a redukált polipirrol/dodecil-szulfát filmek maximális abszorbanciája és az ehhez tartozó hullámhossz az SDS koncentráció függvényében maximum görbe szerint változik. A maximum a kritikus micellaképződési koncentráció felett jelentkezik.
2. Mátrixrang-analízissel meghatároztuk, hogy a polimerizáció alatt legalább két lineárisan független elnyelő polimerszegmens képződik, melyekről 770 és 644 nm-en van maximális információ. A redukció alatt öt elnyelő anyagfajta 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 háttérében 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 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 feltételezésével 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 áramköri növekedéséből és a spektrumokban észlelt batokróm (vörös) eltolódásból arra következtettünk, hogy a fimbén a konjugáció tökéletesedik, láncközi kölcsönhatások kialakulására nyílik lehetőség. Mindezek hiányában a 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. EQCM eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a film oxidációját/redukációját legalább egy vízmolekulával hidratált nátriumionok szorpciója/deszorpciója kíséri. Modellszámításokat a végeztünk a nyi-

tott áramköri tömegcsökkenés részecskéhez rendeléséhez, így 1 mol H^+DS^- ionpár mellett 2,5 mol H_2O deszorpcióját valószínűsítettük. Mindezen számítások alapján, az adott kísérleti körülmények között a rétegbe beépülő monomeregység átlagos moláris tömege 158,44 g/mol, az oxidáció mértéke kb. 25,2%, a protonálódás mértéke pedig kb. 4,8%.

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.

V. Publikációs jegyzék

Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

1. Cs. Visy, E. Kriván, G. Peintler: *MRA combined spectroelectrochemical studies on the redox stability of PPy/DS films*
Journal of Electroanalytical Chemistry **462** 1 (1999) IF=1,700 (2000), független hivatkozások száma: 3
2. E. Kriván, Cs. Visy, R. Dobay, G. Harsányi, O. Berkesi: *Irregular response of the polypyrrole films to some vapours*
Electroanalysis **12** 1195 (2000) IF=1,972 (2000)
3. E. Kriván, Cs. Visy: *New phenomena observed during the electrochemical reduction of conducting polypyrrole films*
Journal of Solid State Electrochemistry **5** 507 (2001) IF=1,182 (2000)
4. Cs. Visy, E. Kriván and J. Kankare: *Observations supporting a modified common redox mechanism of conducting polymers*
Synthetic Metals **119** 299 (2001) IF=0,802 (2000)
5. E. Kriván Cs. Visy and J. Kankare: *Desolvation of pristine polypyrrole films*
Synthetic Metals, közlésre benyújtva
6. E. Kriván Cs. Visy and J. Kankare: *Deprotonation and dehydration of pristine PPy/DS films during open circuit relaxation—a neglected factor determining the properties of conducting polymers*
közlésre benyújtva

Egyéb közlemények

1. Cs. Visy, J. Kankare and E. Kriván: *EQCM and in situ conductance studies on the polymerisation and redox features of thiophene copolymers*
Electrochimica Acta 45 3851 (2000)
2. A. Berkó and E. Kriván: *Nanoscale fabrication on clean TiO₂(110) 1x2 surface by scanning tunnel microscopy*
Journal of Vacuum Science and Technology B 15 1 (1997)

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások, poszterek

1. Kriván E., Visy Cs.: *Vezető polimerek spektroelektrokémiai vizsgálata*
XXIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Pécs, 1997. április 4.
2. Kriván E., Visy Cs.: *Vezető polimerek spektroelektrokémiai vizsgálata*
XX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1997. október 13–15.
3. Kriván E., Visy Cs.: *A polipirrol/dodecil-szulfát film redoxi átalakításainak vizsgálata spektroelektrokémiai módszerekkel*
XXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1998. október 26–28.
4. E. Kriván, Cs. Visy: *Observation and consequences of structural modifications in PPy/DS film based on spectroelectrochemical studies*
50th Meeting of International Society of Electrochemistry, Pavia, 5–10 September 1999

5. E. Kriván, R. Dobay, G. Harsányi and Cs. Visy: *Irregular response of the polypyrrole films to some vapours*
An International Conference to Mark the 40th Anniversary of the Award of the Nobel Prize to Professor Jaroslav Heyrovsky, Sec, 19–23 September 1999
6. Kriván E., Visy Cs.: *A polipirrol/dodecil-szulfát film szerkezeti módosítása és gázokkal való kölcsönhatása*
MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülése, Szeged, 1999
7. Cs. Visy, E. Kriván and J. Kankare: *Observations supporting a modified common redox mechanism of conducting polymers*
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Gastein, 15–21 July 2000
8. E. Kriván, Cs. Visy: *New phenomena observed during the electrochemical reduction of conducting polypyrrole films*
Solid State Chemistry Conference 2000, Pragua, 3–8 September 2000
9. Kriván E., Visy Cs.: *Polipirrol alapú gázérzékelő spektrális és vezetési sajátosságai*
Kémiai szenzorok munkamegbeszélés, MTA Analitikai Bizottsága és Elektroanalitikai Munkabizottsága, Pécsi Akadémiai Bizottság Elektrokémiai és Kémiai Szenzorok Munkabizottsága, MKE Elektroanalitikai Szakcsoport ülése Pécs, 2001. november 22–23.
10. E. Kriván, Cs. Visy and J. Kankare: *Desolvation of pristine polypyrrole films*
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai, 29 June–5 July 2002

Egyéb előadások, poszterek

1. A. Berkó and E. Kriván: *Nanolithography on clean and Rh-covered TiO₂(110) 1x2 surface induced and studied by STM*
16th European Conference on Surface Science, Genova (Italy), 9–13 September 1996
2. Cs. Visy, J. Kankare and E. Kriván: *Ion and solvent movements coupled with the redox processes of thiophene co-polymers*
51st Meeting of International Society of Electrochemistry, Warsaw, 3–8 September 2000
3. Cs. Visy, E. Kriván J. Ósz, K. Kovács: *Properties of polypyrrole films and their optimization for possible enzyme immobilization*
52nd Meeting of International Society of Electrochemistry, San Francisco, 2–7 September 2001

