# MÓDOSÍTOTT FELÜLETŰ ELEKTRÓDOK

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Budavári Viktória**

témavezetők:

Dr. Novák Mihály

Dr. Szűcs Árpád

Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai Tanszék

Szeged

2004

# I. Bevezetés

Régóta ismert, hogy ugyanaz az elektrokémiai folyamat különböző elektródfelületeken akár nagyságrendekkel különböző sebességgel játszódik le. Az elektród nemcsak a töltésátviteli folyamatban vesz részt, hanem katalitikus szerepe is van. Ennek megfelelően az utóbbi időben az elektrokémiai kutatások egyik fő célja új elektródok előállítása. Az elektródfelület módosítása jelentősen befolyásolja az elektród tulajdonságait, amelyet alapvetően a módosító réteg határoz meg, az alapelektród így csak hordozó és elektronközvetítő szerepet játszik. A kezdeti vizsgálatok új, módosított felületű elektródok kialakítására, jellemzésére irányultak, majd megkezdődött az alkalmazási lehetőségek feltárása. Az intenzív kutatások eredményeként ma már számos területen használnak módosított felületű elektródokat. Az egyik felhasználási terület a kémiai és biokémiai szenzorok alkalmazása, de módosított elektródokkal szintézisek jobb katalitikus hatása és szelektivitása érhető el. A felület módosításával korrózió elleni védelem is megvalósítható.

A módosítási eljárásokat az elektród és a felületi réteg közötti kapcsolat (fiziszorpció és kémiai reakció) alapján két csoportba oszthatjuk. A módosításra alkalmazott módszerek nagyon szerteágazóak, a választást a rögzítendő vegyület és a módosítandó felület együtt határozza meg. Fizikai adszorpcióval elsősorban nagy molekulákat, polimereket rögzíthetünk elektródfelületre. Kemiszorpcióval kisebb molekulák is megköthetők funkciós csoportjukon keresztül, amelyek a felület aktív helyeivel lépnek reakcióba. Az így kialakított módosított elektródok lehetővé teszik további anyagok felületi megkötését, ezáltal bővítve a módosítási eljárások körét.

Az SZTE Fizikai Kémiai Tanszék elektrokémiai kutatócsoportjában főként módosított felületű elektródokkal foglalkoznak. A csoportban folyó kutatások jól reprezentálják a fent említett kutatási és alkalmazási területeket. Vizsgálatok folytak/folynak vezető polimerek, korrózióvédelem, enzimelektródok, fullerén elektródok, önrendeződő rétegek területén. Doktori tanulmányaim során az utóbbi három témában dolgoztam.

## II. Célkitűzés

Egyik célunk olyan enzimelektród kialakítása volt, amelyben az enzim (glükóz-oxidáz) rögzítése az elektródfelületre fiziszorpcióval kötődött Nafion polimerbe ágyazással történt. Tanulmányozni kívántuk az enzim működését befolyásoló tényezőket, különös tekintettel a filmképző oldat összetételére, pl. a Nafion- és víztartalomra. Az enzimelektród alkalmazhatósága szempontjából célunk volt az enzim rögzítettségének, valamint az elektród ismételt felhasználhatóságának vizsgálata is.

További célunk volt olyan fiziszorbeált felületi rétegek vizsgálata, amelyek önmagukban is elektroaktívak, s elektrokémiai átalakításuk elektrokatalikus tulajdonságú felületek kialakításához vezethet. Ebből a szempontból doktori munkám során célul tűztük ki $C_{60}$ fullerén rétegek csökkentett víztartalmú rendszerekben való tanulmányozását különböző oxidációs állapotú $C_{60}$ filmek előállítása végett. Szintén célunk volt $C_{60}$ új, szilárd fázisú vegyületeinek

kialakítása, esetleges elektrokatalitikus aktivitásuk vizsgálata.

A harmadik fő célkitűzésünk olyan kemiszorbeált, önrendeződő rétegek kialakítása volt, amelyek esetén lehetőség adódik elektroaktív vegyületek felületre rögzítésére, s így esetlegesen hosszabb vezető láncok kiépítésére. Ilyen molekuláris "drótok" alkalmasak lehetnek különböző vegyületek, esetlegesen enzimek felületi megkötésére, biztosítva egyben az elektromos kapcsolatot is. Célul tűztük ki különböző aminotiol vegyületek aranyfelületen való kemiszorpciójának tanulmányozását (borítottság, rétegszerkezet), majd ezekre a módosító felületekre az aminocsoport és a kinon közötti reakcióval benzokinont szándékoztunk rögzíteni. Meg kívántuk határozni, mely aminotiol vegyületek legalkamasabbak a kinon erős rögzítésére, hogyan változik a reaktivitás a szerkezet függvényében, milyen hatással van a kinon elektrokémiájára a felületmódosító, rögzítő molekula. A molekuláris "drótok" kialakítása szempontjából vizsgálni szándékoztunk különböző diamino vegyületekkel történő lánctovábbépítést a minél hosszabb láncok kialakítása céljából.

## III. Vizsgálati módszerek

Elektrokémiai vizsgálatainkat (amperometria, voltammetria, coulombmetria) lehetőségeink szerint más technikákkal is kiegészítettük. Az enzimelektród sajátságait az enzim regenerálódása során termelődött hidrogén-peroxid potenciosztatikus technikával mérhető oxidációs áramának detektálásával követtük nyomon. Fullerén filmek sajátságait alapvetően ciklikus voltammetriával vizsgáltuk. A film szerkezeti változását infravörös spektroszkópiával (IR) is bizonyítottuk. A fullerén félvezető tulajdonságát fotoelektrokémiai vizsgálatokkal tanulmányoztuk. Az önrendeződő rétegek elektrokémiai vizsgálata szintén ciklikus voltammetriás módszerrel történt. Az aminotiol alaprétegek adszorpcióját kvarckristály mikromérleggel (QCM), atomi erő mikroszkópiával (AFM) és röntgen fotoelektronspekroszkópiával (XPS) is követtük. Az aminotiol réteg protonálódását impedancia spektroszkópiás mérések segítségével tanulmányoztuk. A kinonnal és diamino-propánnal történő réteg(tovább)építést infravörös spektroszkópiával is

vizsgáltuk.

## IV. Új tudományos eredmények

1. Enzimelektródok kialakítása és vizsgálata.

Egy egyszerű felületmódosító eljárással kialakítottunk egy glükóz-oxidázon alapuló glükóz szenzort. Az enzimet először pufferben oldva (I. típus), majd acetonnal (II. típus) és Nafionos oldattal elegyítve választottuk le egy üvegszénelektród felületére. A glükózmeghatározás alapja az enzimreakcióban keletkező hidrogén-peroxid oxidációs árama. Enzimelekródunkat alkalmazva a glükózadagolás gyors, a glükózkoncentrációval arányos áramlépcsőket eredményezett. Megállapítottuk, hogy a rétegképző oldat összetételének változtatása befolyásolja a detektálható áram nagyságát, az enzimelektród aktivitását. Méréseink szerint az enzimkoncentráció növelése a válaszáramok (az érzékenység) növekedését jelentette. Az elektród kialakításához használt

oldat Nafion koncentrációját változtatva azt tapasztaltuk, hogy a detektálható áram 0,9 % Nafion tartalomig nőtt, majd csökkent. A nagy Nafion tartalom a filmbeli transzportfolyamatokat rontotta, míg a kisebb Nafion tartalom esetén az enzimnek nem megfelelő a rögzítettsége az elektródon. A rétegképző oldat víztartalmának csökkentése acetonos Nafion oldat alkalmazásával megnövelte az enzim aktivitását, és az enzim rögzítettsége egy nagyságrenddel javult. A kialakított enzim-elektródok többszöri felhasználásra alkalmasnak bizonyultak, bár az ismételt mérések során az áram egyre zajosabbá vált, amit a rétegben felhalmozódó hidrogén-peroxid roncsoló hatásával értelmeztünk.

2. Fullerén filmekkel borított elektródfelületeket vizsgálata.

2.1. Megállapítottuk, hogy a fullerén filmmel borított elektróddal a vizes, $K^+$-t tartalmazó oldatokban mérhető három-elektronos redukció konszekutív egy-elektronos lépésekre bontható az oldat víztartalmának dimetil-formamiddal való részleges kicserélésével.

Kimutattuk, hogy ez a változás a $K^+$ és az oldatban jelenlevő Brønsted savak kompetíciójának következménye. Optimális feltételek mellett (dimetil-formamid tartalom, $[K^+]$, oxigénmentes közeg) megvalósítható volt a fullerén filmek szilárd fázisú reverzíbilis redukciója-oxidációja. Megállapítottuk, hogy ez együtt jár az alkálifémionoknak a filmbe való be- és kilépésével, a filmkészítés során becsapdázott diklór-metán eltávozásával, s így a film jelentős szerkezeti átrendeződése történik a folyamat során. Valószínűsítettük, hogy a film sokkal nyitottabbá válik már egy redukciós-oxidációs ciklus (előkezelés) után, s ez jelentős különbségeket okoz a film viselkedésében. Ilyen előkezelt filmeken a belső félvezetőként viselkedő $C_{60}$ aktivitása több mint egy nagyságrenddel megnövekedett aszkorbinsav fotoelektrokémiai oxidációjában.

2.2. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az előkezelt fullerén filmek savas oldatokban egy új fullerén származék kialakulása közben redukálhatók voltak. Így a fullerén film tömbfázisú

elektrokémiai hidrogénezése is lehetséges volt, különböző $H_xC_{60}$ ($1 \leq x \leq 3$) kialakítása közben. A hidrogéneződés mértéke az alkalmazott potenciáltartománytól, illetve az oldat savtartalmától függően változtatható volt. A fullerén-sav kialakítás irreverzíbilis, oxidációja csak nagyon pozitív potenciálokon játszódik le, ezzel lehetőséget biztosítva a hidrogénezett fullerén filmek elektrokémiai alkalmazására. Az oxidáció ugyanis nem a $C_{60}$-t adta vissza, a film túloxidációja, s így degradációja történt. Megállapítottuk, hogy a $H_xC_{60}$ film n-típusú félvezetőként viselkedik (sima sáv potenciálja 0,3 V-tal negatívabb, mint a belső félvezető $C_{60}$-é), s a hidrogénezett $C_{60}$ fotohatékonysága még nagyobb, mint a szerkezetileg átrendeződött $C_{60}$ filmé volt.

2.3. A fullerén filmek elektrokémiai átalakításai különböző oldószerekben lehetőséget biztosítottak különböző oxidációs állapotú fullerén származékok előállítására. Megállapítottuk, hogy ezek bizonyos elektrokémiai folyamatokban katalitikus hatást mutatnak. Dimetil-formamid+víz elegyben a redukció során kialakuló tranziens

$HC_{60}$ például katalitikus aktivitást mutat az oxigén elektrokémiai redukciójában. Ez a katalitikus hatás sokkal kifejezettebb szerkezetileg átrendeződött (előkezelt) rétegek esetén, amely a film porozitásának, így a reaktáns oxigén filmbe jutásának javulásával értelmezhető. A nagyobb víztartalmak esetén kialakuló szilárd fázisú $C_{60}^{2-}$-t tartalmazó felületek méréseink szerint formaldehid redukciójában mutattak katalitikus aktivitást. Feltételeztük, hogy a redukció terméke metanol volt. Megállapítottuk, hogy a fullerén filmek redukciója-oxidációja valamely olyan melléktermékет is szolgáltat, amely alkalmas pl. dimetil-amin, illetve $SO_3^{2-}$ katalikus oxidációjára. Tapasztalataink alapján legalább három ilyen melléktermék tételezhető fel.

3. Önrendeződő rétegek kialakítása és vizsgálata.

3.1. Különböző aminotiolokat rögzítettünk kemiszorpcióval aranyfelületen. Reduktív deszorpciós mérésekkel megállapítottuk, hogy az aromás aminotiolokkal a felületi borítottság egy kicsit nagyobb, mint az alifásokkal, de egyik sem éri el a maximális

borítottsághoz rendelhető értéket. Azt találtuk, hogy a rétegek elektrokémiai viselkedése mégis különbözött, amely a rétegek eltérő kompaktságának értelmezhető. Megállapítottuk, hogy az aminocsoportok protonálódásának függvényében a citokróm c elektrokémiai reakcióját az amino-alkántiolok gátolták, az aromás aminotiolok javították.

3.2. Megvizsgáltuk az egyes felületmódosítók, mint alaprétegek kinonnal való továbbépítésének lehetőségét. A vizsgált 11 aminotiol eszerint két csoportba osztható: egyik részük a kinont elsődlegesen kovalensen kötik meg, másik csoportjuk elsősorban nemkovalens kötést tudnak kialakítani vele. Az első csoportba az amino-alkántiolok és a 4-amino-tiofenol tartoznak. Ezeken a módosítókon háromféle kinon származékot detektáltunk. A di- és monoszubsztituált származék mellett kimutattuk nemszubsztituált kinon jelenlétét is. Igazoltuk, hogy a nemszubsztituált kinon részben a monoszubsztituált kinonhoz kötődött. A vizsgált többi aminotiol a második csoportba sorolható, mivel a jelenlétükben detektálható kinon nagy része

nemkovalensen kötődik, az aminocsoportjuk nem vesz részt reakcióban.

3.3. Megállapítottuk, hogy a felületen akár kovalensen, akár nemkovalensen rögzített kinon diaminovegyületekkel reagáltatható, s az így kialakított felületi aminocsoport és a kinon további reakcióját kihasználva több, a felülettől egyre távolabbi kinon egységet tartalmazó molekuláris láncok, "drótok" építhetők fel. Méréseink szerint ezek a láncok megfelelően átvezetnek, a különböző rétegekben levő kinonok oxidációs-redukciós sebessége hasonló értékű. Megállapítottuk, hogy a rétegépítés előrehaladtával a módosító alapréteg hatása a réteg tulajdonságaira csökken, azokat az építő egységek sajátságai határozzák meg. Megfigyeltük, hogy az egymást követő kinonos és aminos reakciók során az elektroaktív kinon egységek oxidációs, redukciós csúcspotenciálja szisztematikusan változik. A jelenséget a szabad (láncvégi) aminocsoportok protonáltságával, ezáltal a rétegben kialakuló pozitív töltésű réteg megjelenésével magyaráztuk. A redoxi potenciálok a

láncalkotó aminotiolok és diaminok megváltoztatásával is "hangolható". Különböző diaminok reakciókészségét összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a különböző lánchosszúságú α,ω-diamino-alkánok (n= 2-10) esetén nem volt lényeges eltérés, míg diamino-ciklohexánnal, vagy benzidinnel végezve a továbbépítést sokkal kisebb továbbépülést tapasztaltunk. Előbbi esetben a láncok esetleges megcsavarodása miatt nem volt érzékelhető a távolságnövelő hatás, ezáltal nem volt szisztematikus eltérés a ciklikus voltammogramokon. Utóbbi esetben viszont a merevebb szerkezet egyben sztérikus gátlást is jelenthet, ami a kinon felé mutatott kisebb reaktivitást okozta.

## V. Publikációs jegyzék

### Közlemények:

1. Á. Szűcs, **V. Budavári**, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemical behavior of $C_{60}$ films in dimethylformamide + water mixtures. *J. Electroanal. Chem.*, 528, 153 (2002); **IF: 2,027** (2002)

2. **V. Budavári**, Á. Szűcs, Cs. Somlai, M. Novák: Noncovalently bonded quinone on self-assembled molecular layers. *Electrochim. Acta*, 47, 4351 (2002); **IF: 2,078** (2002)

3. Á. Szűcs, **V. Budavári**, O. Berkesi, M. Novák: Electrochemical hydrogenation of $C_{60}$ fullerene films. *J. Electroanal. Chem.*, 548, 131 (2003); **IF: 2,027** (2002)

4. **Viktória Budavári**, Árpád Szűcs, Albert Oszkó and Mihály Novák: Formation and electrochemical behavior of self-assembled multilayers involving quinone. *Electrochim. Acta*, 48, 3499 (2003); **IF: 2,078** (2002)

**Összesített impaktfaktor: 8,210**

**Előadások, poszterek:**

1. Budavári V.: Nafionba ágyazott glükóz-oxidáz enzim elektrokémiai vizsgálata. XX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1997, Abstract 101. (előadás)

2. M. Novák, V. Budavári: Nafion based glucose oxidase sensor with organic solvent. 48th Meeting, International Society of Electrochemistry, Paris, France, 1997, Abstract No. 815 (előadás)

3. V. Budavári, M. Novák: Some properties of polyamino-quinone self-assembled films on gold. 50th Meeting, International Society of Electrochemistry, Pavia, Italy, 1999, Abstract No. 716 (előadás)

4. Budavári V., Novák M.: Poliaminokinon rétegek elektrokémiai tulajdonságai. XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1999, Abstract 60. (előadás)

5. Budavári V.: Poliaminokinon rétegek töltésátviteli sajátságai MTA, Elektrokémiai Munkabizottság ülése, Szeged, 1999 (előadás)

6. Á. Szűcs, V. Budavári, J. B.Nagy, M. Novák: Electrocatalytic reactions on the intermediates of the reduction of fullerene films. 53rd ISE Meeting, Düsseldorf, Germany, 2002, Book of Abstract 23 (poszter)

7. M. Novák, V. Budavári, Á. Szűcs: Structural effect on the electrochemical properties of self-assembled multilayers. 54th ISE Meeting, Sao Pedro, Brasil, 2003, Book of Abstract 15 (poszter)

8. M. Novák, V. Budavári, Á. Szűcs: Electrochemical hydrogenation of $C_{60}$ fullerene films. 54th ISE Meeting, Sao Pedro, Brasil, 2003, Book of Abstract 15 (poszter)