

**SZILÁRD FÁZISÚ FULLERÉNEK  
ELEKTROKÉMIAJA ÉS  
BIOELEKTROKÉMIAI  
ALKALMAZÁSA**

**Doktori (Ph.D.) értekezés**

**Tézisek**

**CSISZÁR MARIKA**

**Témavezető:**

**Dr. Szűcs Árpád**

**Szegedi Tudományegyetem**

**Fizikai Kémiai Tanszék**

**Szeged, 2004**

## I. BEVEZETÉS

A szén új allotróp módosulatait, a fulleréneket 1985-ben fedezték fel. Tulajdonságaik megismeréséhez az elektrokémiai mérések a kezdetektől hozzájárultak, mert felfedezték, hogy egyes oldószerekben oldódnak, s reverzibilisen redukálhatók. Az elektrokémiai vizsgálatok skálája kibővült, amikor kiderült, hogy a fullerének szilárd fázisban, vezető felületekre leválasztott filmek formájában is aktívak elektrokémiailag. A redukció során az oldatban lévő kationok a filmbe kerülnek, miközben a filmek vezetése megváltozik a félvezetők „szennyezéséhez” hasonlóan.

A kezdeti elektrokémiai mérések nemvizes közegben és inert atmoszférában történtek, mert a redukációs folyamat egyes közttermékei víz és levegő jelenlétében gyorsan elreagáltak. Később azonban azt találták, hogy a fullerén filmek vizes oldatokban is redukálhatók. A vizes közegben való méréseknek számos előnye van. Mind a semleges, mind a redukált fullerének oldhatatlanok vízben, a film az elektródfelületen maradhat. A víz stabilitási tartománya a pH ill. az elektródanyag változtatásával szabályozható. Nagyon sok fémsó vízben oldható, így a redukált fullerén filmekbe beépülő ionok is szélesebb skálán változtathatók, új tulajdonságú fullerén filmek alakíthatók ki, kiterjesztve ezzel a szénalapú elektródok családját (grafit, üvegszén) számos új taggal. Az így kialakított fullerénelektródok valamiféle átmenetet képeznek a hagyományos elektródok és a felületmódosított elektródok között, s elektrokatalitikus hatásuk is lehet bizonyos folyamatokban.

Doktori munkám során a fullerén filmek vizes közegű tanulmányozásával, és a kialakított fullerénelektródok felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával foglalkoztam.

## II. CÉLKITŰZÉSEK

Elsődleges célunk a fullerén filmek tulajdonságainak megismerése volt vizes közegekben. Elektrokémiai vonatkozásban kevés adatot találtunk a szilárd fázisú  $C_{70}$ -re, ezért a  $C_{60}$  filmek vizes közegű mérési eredményeinek ismeretében a vizsgálatainkat kiterjesztettük erre a fullerénre is.

Kísérleti munkám elején célul tűztük ki a  $C_{60}$  filmek kialakításánál használt módszer alkalmazását egyenletes, kompakt  $C_{70}$  filmek kialakítására különböző elektródfelületeken. Vizsgálni akartuk mindkét fullerénél a rétegek morfológiájának, porozitásának és elektrokémiai aktivitásának változását a kialakítási mód függvényében. Fel akartuk deríteni befolyásolhatók-e ezek a tulajdonságok az elektród anyagával, a felület előkezelésével, a filmleválasztáshoz alkalmazott oldószerrel, ill. a leválasztott film utólagos átalakításával. Olyan módszert kerestünk, amellyel a porozitás vizsgálható és meg tudjuk becsülni a szabad felületarányt.

A  $C_{60}$  filmek alkálifém- és alkáliföldfém-ionokat tartalmazó vizes oldatokban redukálhatók voltak. A redukciós mechanizmus pontosításához vizsgálatokat akartunk végezni a tömbi redukciót megelőző potenciáltartományban is.

Célul tűztük ki alkálifém- és alkáliföldfém-ionok mellett átmenetifém ionok beépítését fullerén filmekbe. Mint ismeretes a mangán számos oxidációs állapotban létezik, amelyek közül néhány katalitikus tulajdonsággal is rendelkezik kémiai reakciókban. Érdekelt bennünket, hogy vajon  $Mn^{2+}$  beépíthető-e a  $C_{60}$  filmekbe, milyen tulajdonsággal rendelkeznek ezek a filmek és van-e valamilyen hasznos elektrokatalitikus tulajdonságuk.

A kialakított elektródokon vizsgálni akartuk elektrokatalitikus hatásukat a citokróm c esetében. Célunk az volt, hogy az elektródelőállítás optimális

feltételeit megtalálva a citokróm c reverzibilis elektrokémiai reakcióját valósíthassuk meg fullerén módosított elektródokon.

### **III. MÓDSZEREK**

A legtöbb vizsgálat ciklikus voltammetriával történt. Méréseinket álló arany, álló és forgó üvegszén korongelektródokon végeztük. Kronocoulombmetriát használtunk a fullerén filmmel borított elektródok szabad felületarányának meghatározásához. A leválasztott filmek homogenitásának és kompaktságának tanulmányozásához az elektrokémiai mérőmódszerek mellett fénymikroszkópos és nagyfelbontású AFM (erőmérő atommikroszkópia) vizsgálatokat is alkalmaztunk. A fullerén filmek félvezető tulajdonságainak jellemzésére fotoelektrokémiai méréseket végeztünk. A fotoelektrokémiai méréseket összevetettük a  $C_{60}$  és  $C_{70}$  oldat- és szilárd fázisú abszorpciós spektrumaival, amelyeket spektrofotometriásan detektáltunk.

## IV. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Méréseinkkel sikerült a szilárd fázisú  $C_{60}$  és  $C_{70}$  fullerének vizes közegű vizsgálatait kibővíteni és megerősíteni azt a feltételezést, hogy a detektált folyamatok jól elkülöníthetők a víz és oxigén reakciói mellett. Az eredményeket az alábbi pontokban lehet összefoglalni:

### 1. A fullerén filmek tulajdonságai

#### 1.1. A filmek kialakítása és morfológiai jellemzése

A  $C_{60}$  fullerén filmek kialakítási módszeréhez hasonlóan sikerült a  $C_{70}$  fullerének leválasztására is olyan oldatbepárlásos eljárást kidolgozni, amellyel egyenletes, jól reprodukálható elektrokémiai tulajdonságú filmek állíthatók elő arany- és üvegszén-elektrodokon. Megállapítottuk, hogy a filmleválasztáshoz használt oldószer, a vezető felületre felvitt oldatmennyiség, a felület anyaga mind hatással vannak a leválasztott filmek szerkezetére. Mindkét fullerén esetében az oldatkészítéshez használt oldószerek közül a diklór-metán bizonyult a legjobbnak. A filmekről készült nagyfelbontású AFM mérések azt igazolták, hogy a diklór-metános oldatból leválasztott filmekben még mikrométeres skálán sem jelennek meg különálló kristályos részecskék. Elektrokémiai mérésekkel igazoltuk, hogy a kis molekulák (pl. víz, oxigén) számára ezek a fullerén filmek átjárhatók. Két független módszerrel megbecsültük a szabad felületarányt. A filmek porozitását a felületre felvitt fullerén mennyisége ill. az elektród anyaga határozzák meg. A vékonyabb, valamint az üvegszénre leválasztott  $C_{60}$  fullerén filmek nyitottabbak, porozitásuk nagyobb volt.

## 1.2. A filmek fotoelektrokémiai tulajdonságai

Megállapítottuk, hogy a semleges  $C_{70}$  filmek belső félvezetőként viselkednek, sötétben szigetelők, fénnel megvilágítva fotooxidáció és fotoredukció is mérhető rajtuk. Kimutattuk, hogy a  $C_{70}$  fotoelektrokémiaailag eltérő viselkedést mutat a  $C_{60}$ -nal összevetve. A tiltott sáv szélesség energiája hasonló, ám a simasáv (flatband) potenciálja kb. 250 mV-al pozitívabb, mint a  $C_{60}$ -nál. Mindkét fullerén esetében a fothatékonyosság hullámhosszfüggése nagyon hasonló a filmek oldat és szilárd fázisú abszorpciós spektrumához, jelezve, hogy a kvantumhasznosítás meghatározója a filmek fényelnyelése.

## 2. A fullerén filmek elektrokémiai tulajdonságai

### 2.1. Parciális redukció

Speciális utókezelési technikával megoldottuk, hogy a kialakított fullerén filmek porozitása szabályozható legyen. Ilyen filmekben forgó korongelektrodot alkalmazva kimutattuk, hogy a filmek tömbi (egész filmet érintő) redukciója előtt végbemegy egy ún. „parciális” redukció. Ekkor az elektród|fullerén|oldat határfelületek mentén csak legfeljebb néhány molekulányi réteg redukálódik, ám ez már elegendő a film kationcsere tulajdonságának kialakulásához.

### 2.2. $C_{70}$ fullerén filmek redukciója

Megállapítottuk, hogy a  $C_{70}$  filmek is redukálhatók alkálifémiont ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) tartalmazó oldatokban. A redukciós görbék lefutása és a redukciós csúcspotenciál értéke nagymértékben változott az oldatban jelenlévő kation minőségének és mennyiségének változtatásával. Aranyelektrodon  $Na^+$  és  $K^+$ , üvegszénelektrodon ezen kívül még  $Li^+$ -ot

tartalmazó oldatban is detektálható volt redukációs folyamat. A redukció minden esetben irreverzibilis és pH-tól független (pH = 3–14 tartományban). Az eredményeket összevetve a C<sub>60</sub>-nál megismert sajátságokkal feltételeztük, hogy a C<sub>70</sub> filmek redukációs lépései egyes esetekben eltérnek a C<sub>60</sub>-nál tapasztaltakkal. C<sub>70</sub>-nél mind a három alkálifémion jelenlétében konszekutív egyelektronos lépéseken keresztül vezető tulajdonságú M<sub>3</sub>C<sub>70</sub> só keletkezik. Kimutattuk, hogy a redukált filmek stabilitása tág határok között változik, s egyes redukált filmek további mérésekhez is használhatók. Fotoelektrokémiai mérésekkel is alátámasztottuk, hogy a redukált C<sub>70</sub> filmek vezetővé válnak.

### 2.3. Mn<sup>2+</sup> beépítés

Vegyes kationtartalmú oldatokat alkalmazva átmenetifém iont, Mn<sup>2+</sup>-t építettünk be fullerén filmekbe. A méréseink azt bizonyították, hogy erre csak abban az esetben van lehetőség, ha az oldatban egy abszolút értékben kisebb hidratációs szabadentalpiájú kation is jelen van (Na<sup>+</sup> vagy K<sup>+</sup>). A keletkezett redukált film alkálifémiont és Mn<sup>2+</sup> iont is tartalmazott, s a filmbe beépülő kationarány az oldatbeli koncentrációval befolyásolható volt. Egy ioncserén alapuló mechanizmust javasoltunk a folyamat értelmezésére.

### 3. A filmek bioelektrokémiai alkalmazása

Különböző oxidációs állapotú fullerénelektrodokon vizsgálva a citokróm c reakcióját megállapítottuk, hogy a parciálisan redukált C<sub>60</sub> filmek nagyon jó reakciókörnyezetet jelentenek a fehérjemolekula számára, míg a semleges, redukált, ill. redukált majd oxidált filmek rossznak bizonyultak. Feltételeztük, hogy a parciálisan redukált filmek

biológiai membránokra emlékeztető szerkezete ill. a citokróm c reakcióban érvényesülő molekulaszűrő sajátsága révén alakulnak ki a kedvező reakciófeltételek.



## V. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

### Közlemények:

1. **M. Csiszár**, Á. Szûcs, M. Tölgyesi, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry of C<sub>70</sub> fullerene films in aqueous solutions; *J. Electroanal. Chem.*, 441, 287 (1998)  
**IF: 1.760; Hiv.: 9**
2. Á. Szûcs, M. Tölgyesi, **M. Csiszár**, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry on partially reduced fullerene films; *Electrochimica Acta*, 44, 613 (1998)  
**IF: 1.591; Hiv.: 6**
3. Á. Szûcs, M. Tölgyesi, **M. Csiszár**, J. B.Nagy, M. Novák: Manganese-doped fullerene film electrodes; *J. Electroanal. Chem.*, 442, 59 (1998)  
**IF: 1.760; Hiv.: 11**
4. **M. Csiszár**, Á. Szûcs, M. Tölgyesi, Á. Mechler, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemical reactions of cytochrome c on electrodes modified by fullerene films; *J. Electroanal. Chem.*, 497, 69 (2000)  
**IF: 1.960; Hiv.: 4**
5. Á. Szûcs, M. Tölgyesi, E. Szûcs, **M. Csiszár**, A. Loix, L. Lamberts, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry of C<sub>60</sub> films in aqueous solutions in "Fullerenes Volume 5: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials", K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Editors, p. 68-78, (1997)
6. Á. Szûcs, **M. Csiszár**, M. Tölgyesi, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry of C<sub>70</sub> fullerene films in "Fullerenes Volume 5: Recent

7. Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials", K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Editors, p.10-19, (1997)

**Összesített impaktfaktor: 7,071**

**Összshivatkozás: 30**

**Előadások, poszterek:**

1. Á. Szûcs, M. Tölgyesi, E. Szûcs, **M. Csiszár**, A. Loix, L. Lamberts, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry of C<sub>60</sub> films in aqueous solutions; 48<sup>th</sup> Meeting, International Society of Electrochemistry, Paris, France, 1997, Abstract No. 1367
2. Á. Szûcs, **M. Csiszár**, M. Tölgyesi, J. B.Nagy, M. Novák: Electrochemistry of C<sub>70</sub> fullerene films; 48<sup>th</sup> Meeting, International Society of Electrochemistry Paris, France, 1997, Abstract No. 1366
3. **Csiszár Marika**: C<sub>70</sub> fullerénfilmek elektrokémiai és fotoelektrokémiai viselkedése; XX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1997
4. **Csiszár Marika**: Fullerén-módosított felületek viselkedése a citokrómc elektrokémiai reakciójában; XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1999
5. **Csiszár Marika**: C<sub>70</sub> fullerénfilmek elektrokémiai és fotoelektrokémiai viselkedése; MTA, Elektrokémiai Munkabizottság ülése, Szeged, 1999

6. **M. Csiszár**, Á. Szûcs, M Tölgyesi, J. B.Nagy, M. Novák:  
Enhanced stability of the electrochemical behavior of cytochrom c on  
electrodes modified by partially reduced fullerene films, poster  
presentation, 50<sup>th</sup> Meeting, International Society of Electrochemistry,  
Pavia, Italy, 1999, Abstract No. 734