

A kutatás témája elektronvezető tulajdonságú polimer alapú összetett anyagok előállítása, tulajdonságaik tanulmányozása in situ kombinált elektrokémiai technikákkal. A kutatás munkaterve szerint a program kiterjedt fémet tartalmazó kompozitanyagokra, elsődlegesen nemesfémek beépítésére, az inhibitorokat tartalmazó polimerrétegek korrózióvédő hatására, nanoszerkezetű összetett anyagok szerkezetvizsgálatára, nanodiszperz fémekkel és oxidokkal adalékolt polipirrol és politiofén rétegek vezetési sajátságaira, biológiai hatásuk folytán fontos anyagok beépítésére és segítségükkel elektro-biotechnológiai folyamatok megvalósítására.

Eredményeinkről évi 2-3, összesen mintegy 10 nemzetközi folyóiratban közölt publikáció, nemzetközi konferenciákon elhangzó előadások, esetleg szabadalom benyújtása formájában terveztünk számot adni.

A polimer alapú összetett anyagok előállítására, tulajdonságaik befolyásolására és ezek jellemzésére, valamint antikorróziós hatásuk vizsgálatára irányuló kutatásaink a munkatervnek megfelelően haladtak. Az alább következő részletezés mutatja a fenti programpontokban elért eredményeket. A kutatások megvalósításában résztvevők körében csupán annyi változás következett be, hogy Pintér Enikő költségtérítéses doktori képzésben résztvevő hallgatói jogviszonya lejártával kivált a csoportból. Helyette graduális képzésben résztvevő hallgatók bevonására került sor. Egy kutató nem elhanyagolható időtartamot gyermekgondozással töltött.

A pénzügyi terv személyi juttatások egyes rovatainak felhasználása a személyi változások folytán módosult. A munkaadókat terhelő járulékok felhalmozódása folytán kértem átcsoportosítási engedélyt, melyet a KO-19340/2006 számú levélben megkaptam. Ebből csekély összegű részmunkaidős alkalmazásra, illetve alapbér-kiegészítésekre került sor, de végeredményben a személyi juttatások rovat eredő számadata egyensúlyba került. A tervezett dologi keret alapvetően kiegyensúlyozottan került felhasználásra, lényegesnek mondható eltérés a készletbeszerzésnek, illetve egyéb költségnek minősülő rovatok esetén látszik, ám e két rovat kiegyenlíti egymást. A befektetett eszközök keret felhasználásának módosítására szintén kérelmet nyújtottam be. Az ott felhozott indokok alapján történt jóváhagyást a KO-17502/2006 számú levélben kaptam meg. A módosítási kérelmeket, valamint az engedélyt tartalmazó leveleket másolatban csatolom a zárójelentéshez.

Szakmai-tartalmi rész:

1. Acél felületén kialakított polipirrol és politiofénfilmek korrózióvédő hatását elektrokémiai sajátságainak meghatározásával tanulmányoztuk. Az acélminta felületét enyhén lúgos előkezelésnek vetettük alá, majd vizsgáltuk az ezt követően rajta kialakított polimerfilmek,

polipirrol és poli(3-metiltiofén) – PMT – réteg korróziót csökkentő hatását. E vizsgálatokat összekapcsoltuk különböző – oxálsav, citromsav, borkósav, dioxán, rubeánsav és acetilénszármazékok – adalékok felületvédő hatásának felderítésével. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a korrózió sebességének csökkenése a lúgos közegben kialakuló passzív réteg kialakulásával kapcsolatos. Jóllehet, ennek tömörségét a jelenlévő adalékanyagok a dioxán kivételével hátrányosan befolyásolják, ám a passzív réteg hatékonyságát a diklór-metános oldatból a felületre diszpergált PMT növeli.

2. A kémiai polimerizációt követő impregnálással sikeresen készítettünk polipirrol-ezüst kompozitokat. Megállapítottuk, hogy a beépülő ezüst kémiai állapota attól függ, milyen anion jelenlétében történik a polimerizáció. Klorid jelenlétében az impregnálási eljárás során AgCl, míg nitrát esetén fém állapotú Ag épül be a polimerbe. Az ezüstrészecskék mérete a nanotartományba esik, melyek részecskeeloszlását transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekből meghatároztuk. Termogravimetriás mérésekkel vizsgáltuk, befolyásolja-e az ezüst jelenléte a polimer hőstabilitását. Eredményeink alapján erre nemleges választ adtunk, az összetett anyag – magához a polimerhez hasonlóan - kb. 180-200 °C-ig stabilis.

A polimer – ezüst típusú összetett anyagok előállítására irányuló munkánkat kiterjesztettük tiofénekre is. Ennek során új eljárás kidolgozására került sor, hiszen a politiofén szintézisét nemvizes közegben kell megvalósítani. A kidolgozott eljárás során vízmentes FeCl₃ oxidálószer alkalmaztunk, az ezüstrrel történő impregnálást szintén nemvizes nitrometán oldatban ezüst-perklorát segítségével végeztük. Eredményeink alapján megállapíthattuk, hogy az eljárás útján sikerült politiofén – ezüst összetett anyagokat előállítani, melyekben a polimer semleges szegmensei és az ezüst-ionok közötti redoxi kölcsönhatás lép fel. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a poli(oktil-tiofén) impregnálása során mind AgCl, mind Ag beépülés végbemegy. Az ICP-AAS és XRD eredmények összehasonlító elemzése alapján arra következtetünk, hogy az ezüsttartalom növekedésével az utóbbi részaránya növelhető. A transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek szerint a beépülő nemesfém tartalmú komponens mérete valamivel nagyobb, mint polipirrol esetében, de e kompozitokban is a nanoméretű tartományba esik.

A poli(oktil-tiofén)-ről – POT – megállapítottuk, hogy az anyag különleges termoelektromos tulajdonságú, hiszen termoelektromos együtthatója (Seebeck-koefficiense) a mV/K tartományban van! Ez az érték a jelenleg ismert legjobb anyagokhoz, pl. a bizmut-telluridhoz képest majdnem egy nagyságrenddel nagyobb! Az anyag hővezetési együtthatóját tekintve a 0.3 W/K.m érték csupán 15 %-a a bizmut-telluridénak, mely szintén kedvező. A gyakorlati hasznosítás szempontjából fontos ún. jósági tényezőben szereplő harmadik paraméter a

fajlagos vezetés, melynek befolyásolása az adalékolással történhet. POT-Ag nanokompozitok esetében az ellenállást mintegy 5 nagyságrenddel sikerült az adalékolás mértéke függvényében csökkentenünk.

3. Az irodalomban talált eljárás adaptálásával poli(3-oktil-tiofén), illetve polipirrol/vas-oxalát kompozit előállítására tettünk kísérletet. A mintákat elemanalízissel, FTIR spektroszkópiával, négyponos vezetésmérési módszerrel, röntgendiffrakcióval és Mössbauer-spektroszkópiával vizsgáltuk. Jóllehet mintáink vastartalma a kimutathatósági határ körül mozgott, és direkt bizonyítékot sem az ICP-AAS, sem az infravörös, sem az eddig külföldi laboratóriumban elvégzett Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok nem szolgáltatottak, a hordozó polimer sajátságainak változását mind a röntgendiffrakciós, mind a váltóáramú impedancia, mind indirekt IR vizsgálati eredmények jelezték. Polipirrol esetén a röntgendiffrakció alapján a vastartalmú komponens jelenlétét két csúcs megjelenése mutatta, a politiofén-származék esetében a hordozó polimer réteges szerkezetére utaló csúcsok gyengültek a kompozitban. Feltételezhető ez alapján, hogy az oktil-tiofén láncok rövidtávú és hosszabbtávú kölcsönhatásait egyaránt gyengítette a beépülő szerves komponens. Ezt a következtetést erősítették meg a négyponos vezetésméréssel kapott – vezetéscsökkenést mutató – eredmények is, amelyek összhangban van az XRD és az FT-IR eredményekkel, nevezetesen azzal, hogy az adagolás hatására a POT réteges szerkezete megváltozik, részlegesen megbomlik.

E témakörben folytatott munkánk másik részében vizsgálatainkat kiegészítettük a vas-oxalát tartalmú polipirrol kompozit in situ elektrokémiai előállításával is. A kapott eredmények azt bizonyítják, hogy sikerült elektrokémiai úton vas(II)-oxalát jelenlétében filmet előállítani. Mintáink igazolt vastartalma alapján fennáll a lehetősége annak, hogy a film töltéseit vas-oxalát komplex anion kompenzálja. Az újabb minták még folyamatban lévő Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatának eredményei várhatóan kiegészítik a kompozitok tulajdonságainak és valószínű összetételének teljesebb megismerését.

4. Vizsgáltuk a polimerfilmekben rögzülő anionok jelenlétében végzett elektrokémiai szintézissel kialakított összetett anyagok viselkedését, és további bizonyítékokkal támasztottuk alá azt a feltevésünket, miszerint a film redoxi átalakulását az oldószer mozgása is kíséri. Politiofénekkel végzett vizsgálataink során most ezt az adott filmnek oldószercsere útján több oldószerben meghatározott tömegváltozásai alapján láttattuk. Ennek során vizsgáltuk a nitrobenzolban, illetve acetonitrilben polimerizált 3-metil-tiofén filmek elektrokémiai sajátságait mind a készítéskor alkalmazott oldószerben, mind - az oldószer cseréjét követően - másik oldatban. Az elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg technikával

elvégzett összehasonlító vizsgálatok alapján sikeresen szétválasztottuk az oldószeres kettős hatását. Kimutattuk egy felől a polimerizáció során alkalmazott oldószernek a film szerkezetére gyakorolt hatását, ugyanakkor láttattuk az azonos oldószerben azonos módon készített két filmnek az oldatcserét követően megmutatkozó eltérő viselkedését is. A voltammetriás görbéken az oldószercsere során megjelenő aszimmetrikus viselkedést és a töltéseltolódást az új oldószerben történő újbóli szolvatációval értelmeztük. Mivel ezen többlettöltések a tömegváltozások nagyságának és szimmetriájának megtartása mellett jelentkeztek, a jelenség háttéréként a változó szolvatáció töltéskapacitásában megnyilvánuló hatását jelöltük meg.

5. Célul tűztük ki mágnese nanorészecske vezető polimer alapú kompozitjának szerves közegű előállítását és vizsgálatát. Választásunk a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – poli(3-oktiltiofén) kompozitra esett. A maghemit nanorészecskéket – egy korábbról ismert módszerrel – inverz micelláris rendszerben, egymást követő redukciós-oxidációs technikával állítottuk elő. Ezt követően az ebből készített kloroformos szolban polimerizáltuk a 3-oktiltiofén monomert. Vizsgálataink során igazoltuk a vas-oxid részecskék beépülését a polimerbe, utóbbi tapasztalatunk szerint kb. 5 tömeg %-ban tartalmazza a jellemzett kompozit. Megfigyeléseink azt mutatták, hogy a polimerizáció során jelenlévő nanorészecskék nem befolyásolták a polimerizáció lejárásodását, a képződött polimer moláris tömege, elektronszerkezete, oxidációs állapota nem vagy kis mértékben tér el a viszonyításként előállított tiszta poli-3-oktiltiofén esetén meghatározott értékektől.

A szupramolekuláris szerkezet vizsgálata során ugyanakkor több különbséget is felfedeztünk. A polimer esetében egy jól rendezett, lamelláris szerkezetet láttunk, míg kompozit esetében megmarad ugyan a réteges elrendeződés, de szerkezetet jellemző távolságok kisebbek. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a kompozit anyag tömörebb szerkezettel rendelkezik. A morfológiai vizsgálataink megmutatták, hogy a két anyag részecskéinek jellege nagymértékben eltér. A polimer esetében egy összefüggő fraktálszerűen növekedett, porózus szerkezetet figyeltünk meg, míg a kompozit anyag különálló, gömb alakú mikrorészecskékből áll. Ennek oka véleményünk szerint az lehet, hogy a szintézis során jelenlévő nanorészecskék gócként működtek, és a képződő polimer azokra vált le, és úgy nevezett mag-héj (core-shell) kompozit keletkezett.

A szerkezeti változások az elektromos tulajdonságok jelentős változásában is tetten érhetők. A kompozit anyag mintegy 20-szor nagyobb elektromos vezetést mutat, és ugyancsak mintegy 20-szor nagyobb kapacitással rendelkezik. A jelenség magyarázata a tömörebb

szerkezetben rejlik, amely megkönnyíti a - vezetésben kulcsszerepet játszó – láncok közötti elektronátugrást, illetve erősíti a láncok közötti kölcsönhatást.

6. Laboratóriumunkban az elmúlt évtizedben több szempontból tanulmányoztuk redukációs folyamatokat elősegítő töltésátvivő anyagok (mediátorok) polimerfilmekbe történő beépítését is. Ezen vizsgálatok eredményei hasznosultak jelen OTKA pályázat során. Megállapítottuk ugyanis, hogy az irodalomban PIPES-ként emlegetett piperazin–1,4-bis(di-etil-szulfonát) jelenlétében történő polimerizáció kedvező feltételeket biztosít a változó vegyértékű átmeneti fémek nitrogénnel koordinált komplexeinek polipirrol filmekbe való beépülésére. Elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg technika segítségével detektáltuk a cianokobalaminnak a film oxidációja mellett bekövetkező adszorpcióját. Elektrokémiai méréseink alapján megállapítottuk, hogy a B12 vitaminként ismert vegyület jelenlétében végzett polimerizáció során a kobalt szerves komplexe a rétegbe beépül, és megőrzi redoxi aktivitását. A Szegedi Tudományegyetem Biotechnológiai Tanszékével folytatott együttműködés során a beépült mediátor redukcióját hidrogenáz enzim katódos irányban történő működtetésének katalizálására kezdtük alkalmazni.

Összefoglalva úgy gondolom, hogy a kutatási célokat megvalósítottuk. Nemzetközi elfogadást már eddig elért publikációink összesített hatástényezője 19,29. Az eredmények elismerése a nemzetközi konferenciákon való szereplésekben is kifejeződik, melyek közül a közleményjegyzékben felsoroltak döntő többségének bemutatása előadás formájában történt, az 5. és 21. sorszámú esetén meghívott előadóként. Az eredmények alapján reálisnak ítélem a megkezdett irányban a kutatómunka folytatását, nemzetközi együttműködések kibontakoztatását, nem utolsósorban az eredmények alkalmazásorientált hasznosítását. A kutatásba bekapcsolódott hallgatók eredményeiket a XXVIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Kémiai és Vegyipari Szekciójában is bemutatják.