

A pályázat elnyerésekor a résztvevőként a témavezetőt, 3 csatlakozott kutatót, egy adminisztrátort és 2 később bekapcsolódó hallgatót jelöltünk meg. Kutsán György kutató tavaly nyáron nyugdíjba, az adminisztrációt végző Rózsahegyi Györgyi a karon más beosztásba került. Az utóbbi feladatkört Juhász Péterné vette át. A tervezett hallgatók az időközben felvételt nyert doktoranduszok, Tóth Péter Sándor, és Endrődi Balázs lettek. Rajtuk kívül a graduális képzésben tanulmányokat folytató hallgatók – Lukács Zsófia, Rácz Árpád, Kormányos Attila, Samu Gergely Ferenc, Ungor Ditta és Varga András is – részt vettek a munkában.

A vállalt feladatok teljesítése a munkaterv szerint haladt.

Az első évben a karbonsav-szubsztituált tiofének és az EDOT elektrokémiai polimerizációját vizsgáltuk, és mindkettőt sikerrel kombináltuk összetett anyagok előállítása céljából nanoméretű egyéb anyagokkal. A tiofén karbonsav-szubsztituált származékait alkalmasnak találtuk magnetit nanorészecskék stabilizálására. Vizsgáltuk azt is, miként befolyásolja az alkylcsoport hossza a polimer alapvető tulajdonságait, és összehasonlítottuk az ecet-, illetve a butánsavval szubsztituált tiofén polimerjeit. Megállapítottuk, hogy a butánsav-származék esetében igen stabil elektroaktív réteg készíthető.

Kialakítottuk a foto-elektrokémiai vizsgálatokhoz a technikai feltételeket, és az EDOT polimerizációját vas(II)-oxalát szolban elvégezve foto-elektrokatalitikus tulajdonságú vezetőpolimer réteget hoztunk létre.

A 2. év során tanulmányoztuk az összetett anyagok kialakításához szükséges nanorészecskék előállításának irodalomban leírt eljárásait, majd sikerrel valósítottuk meg magnetit nanorészecskék szerves közegbe történő átvitelét és stabilizálását. Stabilitásukat a karbonsavval szubsztituált tiofénnel biztosítottuk, mely – monomerként – egyúttal hídként szolgált a polimerrel történő bevonáshoz. A magnetit nanorészecskék felületén elhelyezkedő hidroxil- és a karboxil-csoport közötti kölcsönhatás kémiai jellegét FTIR vizsgálatokkal igazoltuk. E kompozit nemvízes közegben történő előállítását mind elektrokémiai, mind kémiai úton elvégeztük, és mindkét esetben nagy magnetittartalmú, hangolható mágneses tulajdonságú hibrideket kaptunk.

Kialakítottuk a külső mágneses térben kivitelezhető polimerizáció technikai feltételeit a tanszéken hozzáférhető hűthető elektromágnes üregében. Az eredmények azonban azt mutatták, hogy a mintegy 11 nm átmérőjű magnetit nanorészecskék beépülése önmagában is a mágnesességéből származóan mikro méretű sávós szerkezetet eredményezi.

Igazoltuk a PEDOT/vasoxalát polimer fotokatalitikus aktivitását, és ezen rétegek fotoelektrokémiai oxigénérzékelőként történő alkalmazhatóságát.

Az előállított kompozitokat átfogóan jellemeztük XRD, SEM, EDX, EQCM, ac impedancia, diffúziós reflexiós spektroszkópia technikák alkalmazásával, és a tervezett beruházás megvalósulása révén megkezdődhetett a szilárd minták és felületi rétegek ATR módban történő infravörös tartományú spektroszkópiai vizsgálata.

Kidolgoztuk két in situ elektrokémiai technika egyidejűleg történő alkalmazását, mellyel a vezető polimerek névadó sajátságának kifejlődését sikerült a különböző abszorbanciájú töltéshordozókhoz kapcsolni.

A 3. évben sikerrel valósítottuk meg további polimerek magnetit nanorészecskékkel alkotott kompozitjainak előállítását. A magnetit polimerekbe történő beépülését UV-látható spektroszkópiával és elektrokémiai kvarckristály nanomérleg (EQCN) technikával igazoltuk. Infravörös spektroszkópiával értelmeztük a beépülés mechanizmusát, bizonyítva, hogy a magnetitrészecskék felületén – kémiai kölcsönhatás révén – negatív töltést alakít ki a speciális vezető, melynek révén a mágneses anyag a töltéskompenzáció révén, folyamatosan épül be a képződő rétegbe. Tapasztalataink alapján sikerrel adaptáltuk a szintézismódszert újabb vezető polimerek esetén: magnetit nanorészecskéket építettünk be a poli(3,4-etilén-dioxitiofén) – PEDOT, illetve polianilin – PANI polimerekbe.

A magnetit nanorészecskék felületén megvalósított adszorpciója útján eredményesen építettünk be polipirrol elektródba B12 vitamint. A beépülést EQCN mérésekkel követtük. A módszer segítségével a biológiailag aktív anyagot több mint 10 m/m% mértékig sikerült feldúsítani. Elektrokémiai méréseinkkel bizonyítottuk, hogy a vitamin megőrizte elektrokémiai aktivitását a polimerrétegben is. Az eljárás – reményeink szerint – általános módszerként alkalmazható lehet egyéb biológiailag fontos molekulák, például enzimek elektroaktív rétegekben történő hatékony feldúsítására.

Vizsgáltuk az oxigén és a hidrogén-peroxid redukcióját az összetett elektródokon, valamint ezek fehér fényel történő megvilágítás hatására bekövetkező változásait. A fotóhatást tanulmányozva értelmeztük a foto-elektrokatalitikus folyamatokat. Megállapítottuk, hogy a magnetit beépítésével kapott hibrid elektród jelentősen megnöveli az oldatban oldott oxigén elektrokémiai redukciójának sebességét. E katalízis az oxigénredukció köztitermékeként keletkező hidrogén-peroxidnak hatékonyabb katódos átalakításával kapcsolatos.

Sikerrel folytattuk az irodalomban általunk elsőként bevezetett in situ spektroelektrokémiai és impedanciamérés szimultán alkalmazása technikát további polimerek redoxi átalakulásának vizsgálatára. Bizonyítottuk, hogy az elektromosan vezető polimerek névadó tulajdonsága egyfelől jól korreláltható az optikailag megkülönböztethető töltéshordozók valamelyik formájának képződésével, ugyanakkor – érdekes módon – a vezetés kialakulása egyes esetekben már közvetlenül a monokationok (a szakirodalomban sokszor polaronok), más esetekben viszont csak a később képződő töltéshordozók (bipolaronok, dikationok) képződésével következik be.

Eredményesen alkalmaztuk a pásztázó elektronmikroszkóppal kombinálható energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (SEM-ADX) nyújtotta analitikai lehetőséget a polimerfilmek oxidációs fokának és ioncsere-sajátságainak meghatározására. Az új technikával kapott eredményeket atomadszorpciós spektroszkópiával hitelesítettük.

Amerikai kutatócsoporttal indult együttműködésünk alapján titán-dioxid nanocső kötegre leválasztott PEDOT alkotta elektródot készítettünk, mely jelentős fotokatalitikus hatást mutat, kombinálva a szervesetlen komponens ultraibolya- és a szerves polimer látható tartományú elnyelését. Az együttműködés folytatására Janáky Csaba - doktori fokozatát megszerelve - az Európai Unió 3 éves Marie Curie Outgoing Fellowship ösztöndíját nyerte el, melyet 2011. július 1-én meg is kezdett a University of Texas at Arlington egyetemen.

A 4. évben tovább folytattuk a magnetit polimerek tulajdonságainak tanulmányozását, és eljutottunk a hidrogén-peroxid mérése alkalmas polipirrol/magnetit szenzorhoz. Ennek különlegességére rávilágítva megmutattuk, hogy a szenzor – hidrogén-peroxid távollétében oldott oxigénre történő előzetes kalibráció után – molekuláris oxigént tartalmazó oldatban is

A titán-dioxid nanocső kötegre leválasztott polimerreteg után szén nanocső/vezető polimer kompozitok előállítását is megvalósítottuk. Ennek során mind egyfalú, mind többfalú szén nanocső hibrideket készítettünk, melyeket elektronmikroszkópos, elemanalitikai, UV-látható és FTIR spektroszkópiai technikákkal sokoldalúan jellemeztünk. Fullerén alapú polimerkompozitok előállításának első lépéseként a szénvegyület funkcionálásának irányában tettünk lépéseket, mellyel annak vízoldhatóvá tételét céloztuk meg.

Az általában vizes oldatban stabilizált nanorészecskék tiofén polimerjeivel történő kombinálása céljából eljárást dolgoztunk ki a bitiofén vizes oldatból történő polimerizációjára. Ennek megvalósítására egy nem-ionos tenzid, a Triton X-100 jelenlétében került sor. A felületaktív anyag e kompozitba történő beépülésének igazolásával a későbbiekben arra is lehetőséget látunk, hogy az egyébként kiváló hordozónak mutakozó Triton X-100 segítségével további komponenst építsünk majd be a polimerbe abból a célból, hogy ezáltal új tulajdonságú elektródokhoz jussunk.

Rávilágítottunk a vizes közegben is polimerizálható PEDOT és a szintézis során jelenlévő klorid-ion különleges kölcsönhatására. A Bu_4NCl vezetősó jelenlétében képződött film kationcsere-sajátsága – meglepő módon – a hosszú szénláncú tetra-alkil-ammónium kationok mellett is bizonyítható volt, ami speciális kölcsönhatást jelzett a polimer és az anion között. Erre az elektrokémiai nanogravimetriás mérések, valamint az elméleti számításokkal történő megalapozás mellett – FTIR ATR technikával – kísérleti bizonyítékokat is feltártunk. Ezen eredmények, melyek az egyszerű coulomb-i kölcsönhatáson alapuló töltéskompenzáláson túlmenően kovalens kötéseknek a polimerizáció során történő kialakulását is igazolták, alapvető fontosságúak, mivel új megvilágításba helyezik az oxidált polimer – töltést kompenzáló anion kölcsönhatás hátterét, rámutatva annak speciális formáira.

Sikerrel folytattuk az irodalomban általunk elsőként bevezetett egyidejű in situ spektroelektrokémiai és impedanciamérés technika alkalmazását, melyet kiterjesztettünk a polianilinre is. Az erősen savas közegben protonált polimer esetén megfigyeltük, hogy az oxidáció első lépése során deprotonálódás is bekövetkezik, mely azonban nem jár a vezetőállapot kifejlődésével. Ezzel párhuzamosan kiterjedt, szisztematikus vizsgálsorozattal felderítettük, hogy azon korábbi megfigyelésünk, miszerint a vezető állapot kifejlődése egyes esetekben már a monokationok, más rendszerek esetén azonban csak a dikationok képződésével áll korrelációban, a polimerizáció során a rétegbe belépő töltéskompenzáló anionok későbbi „sorsával” kapcsolatos. Ha az anionok a rétegben immobilizálódnak, a redukció során kationok lépnek be az oldatból a filmbe. Az újabb redoxi átalakítás során a réteg ezen kationcsere-sajátsága folytán az oxidált állapotnak megfelelő eloszlásban tartalmazza az anionokat, így a vezetés már az oxidáció első szakaszában, a monokationok képződésének stádiumában ki tud alakulni. Ha az anionok nem rögzülnek a filmbe, a redukció során eltávoznak. Ilyenkor az ismételt oxidáció által létrehozott töltéshordozók az ellenionok oldatból történő beáramlását idézik elő. Ahhoz azonban, hogy az anionok a vezető állapothoz megfelelő eloszlást érhessenek el a réteg belsejében, szabad mozgásukra van szükség, mely állapot csupán a lánc menti töltések hálózata révén jön létre, azaz a dikationok megjelenéséig a film nem képes a vezetésre. E felfedezés – elméleti jelentőségén túlmenően - a gyakorlati felhasználás szempontjából is fontos, mivel arra világít rá, hogy nagy sebességgel bekövetkező szigetelő-vezető átmenetet igénylő polimer alapú eszközök kifejlesztésére csak immobilizált anionokat tartalmazó rendszerek esetén nyílik esély.

Előállítottuk a termoelektromos hatás szempontjából kiemelkedően kedvező tulajdonságúnak mutakozó 3-alkiltiofének homológjainak polimerjeit. Ezek a rétegek nagy Seebeck – együtthatóval rendelkeznek, mely paraméter négyzetesen befolyásolja a hasznosítás szempontjából mérvadó ún. jósági tényezőt. Az elegendően hosszú alkil láncsal szubsztituált származékok esetén a polimer megfelelő oldószererelegyben oldódik, és átkristályosítással nanoszálás szerkezetűvé alakítható. Az így létrehozott anizotróp szerkezetű polimerből az elektromos vezetés növelése érdekében – nemesfémek beépítése révén – nanoszálás kompozitokat alakítottunk ki. E vékony rétegek termoelektromos paramétereinek meghatározására a korábban kifejlesztett mérőeszközök azonban alkalmatlannak bizonyultak. A mérésekhez szükséges új eszközök kifejlesztése és kalibrációja az ősz folyamán megtörtént. Eredményeink megbízható módon reprodukálhatóak, és kellő alapot szolgáltatnak arra, hogy ezekből kiindulva termoelektromos eszközök kifejlesztése irányában továbbléphessünk.

A közleményjegyzékben felsorolt publikációkon túlmenően az elmúlt négy évben e munkákból három sikeren megvédett doktori értekezés és hét OTDK-n bemutatott pályamű (közülük 5 díjazott) született, hárman a tavaszi konferencián mutatják be eredményeiket. A kutatásokba bekapcsolódott hallgatók összesen 5 mesterszakos diplomamunkát és 8 alapszakos szakdolgozatot készítettek. A témavezető teljesítményét 2011 őszén Mestertanár Aranyéremmel, 2012-ben Polányi-díjjal ismerték el.