

Az újra felfedezett „elhanyagolt dimenziók világa”; elektródmodosítás kolloidokkal : nanokolloid kompozitokkal, radiokolloidokkal.

JOÓ Pál

DE TTK Kolloid-és Környezetkémiai Tanszék, 4026 Debrecen, Egyetem tér 1.

Az anyagtudomány rendkívül dinamikus fejlődése az ezredfordulót követően is folytatódik. Ez a helyzet a technika, különösen az elektronika rohamos fejlődése nélkül nem alakulhatott volna ki, ugyanakkor viszont az anyagtudomány eredményei nélkül elképzelhetetlen a technikai előrehaladás.

A XXI.század nagy problémáinak megoldása (ezek a népességnövekedés gyors üteme, a nyersanyagforrások kimerülése, a világ energiaínsége és a környezetvédelem terhei) minden bizonnyal csak az anyagtudomány, s ezen belül a „nanotudomány” segítségével lesz lehetséges. Fujishima és Honda 1972-ben végrehajtott első sikeres fotoelektrokémiai vízbontása óta (TiO_2 -félvezető alkalmazásával), a félvezető (nano)részecskékkel és olcsó, pórusos hordozókkal (pl. agyagásvány nyersanyagok) több elgondolás is sikeresen megvalósítható már napjainkban is. Ezek közül a legfontosabbak a napenergia átalakítása, a fotokatalitikus vízbontás és a vízszennyezők bontása, az elektrokatalitikus H_2O_2 -redukció, a szerves környezetszennyező anyagok (aminok, aldehidek, aromás alkoholok, hidrokionok, furánok, stb.) bontása, olcsó szerves szintézisek (pl. CO_2 -ből CH_4 előállítás) lehetőségének megteremtése

Az anyagtudomány fejlődéséhez a nemrégiben még az „elhanyagolt dimenziók világának” tartott *kolloidkémia*¹ ill. a *felületi kémia-és elektrokémia*² is jelentős mértékben hozzájárul. Egyebek között ugyanis az ún. kistrészecske kutatások³ egyik fő területe az a kolloid mérettartomány (1-500 nm) alsó határán található vezető és félvezető részecskék ($d < 20$ nm) különleges felületi fotokémiai-, elektrokémiai viselkedésének a fizikusok, biológusok, kémikusok részvételével folyó vizsgálata lett⁴. Ezek a kolloidális, szubmikroszkópos mérettartományba (1-500 nm) eső kolloidok közül az extrém kis méretű „nanokristályos anyagok”, az ún. *kolloidális* (fél)vezető Q-részecskék, a (fél)vezető *nanorészecskék*, „nanoszerkezetek”⁴.

Az ilyen félvezető és vezető fém részecskék, mint „mikroelektrodok”⁵ potenciálisan alkalmasak a napenergia elektromos ill. kémiai energiává történő átalakítására és tárolására⁶, továbbá kémiai környezetszennyező anyagok megsemmisítésére. A kolloid diszperziók (szolok) legkisebb méretű, néhány nm-es nanokristályos fém és félvezető részecskéinek kémiai, és fizikai sajátosságai, optikai, elektromos és katalitikus tulajdonságai alapvetően különböznek a megfelelő kristályos szilárd anyagétól⁷. Ennek oka egyrészt az ilyen rendszerek nagy diszperzítátsfoka (közelítően annyi atom, molekula van a felületen, mint a részecske belsejében), másrészt az, hogy az elektronoknak (és a félvezetők esetén a lukaknak) az ún. de Broglie hullámhossza összemérhetővé válik krisztallit méretével.

A nanométeres nagyságú részecskéknek ez az „embrionális” nagyméretű klaszter és kolloid állapota átmenetet jelent a kolloidális diszpergált állapot és a molekuláris (ionos, atomos) diszpergált állapot között.⁸ Ez a stádium a homogén rendszerekből éppen úgy kialakítható (ún. kondenzálással)⁹ a fázis-képződés során, mint ahogyan kialakul a részecskeméret csökkenésével (ún. diszpergálással) a mikroheterogén rendszerekből. Ez utóbbi esetén megfigyelhető az energiasávok (a „vegyértéksáv” és a „vezetési sáv”) diszkrét, kvantált szintekre történő felhasadása. A csökkenő részecskemérettel pl. a makrokristályos /mikrokristályos félvezető anyagra jellemző „tiltott sáv” szélessége is megnő néhány eV-al! Azok az extrém kis méretű részecskék, nanorészecskék, amelyek az anyagnak ebben az állapotában vannak, s amelyek ezt a *méret szerinti kvantálási hatást* mutatják, az ún. kolloidális félvezető Q-részecskék. A különleges fizikai-kémiai sajátosságokért, speciális katalitikus hatásokért¹⁰, stb. tehát a nanorészecske felülete és mérete együttesen felelős. Alkalmazásukkal lehetővé válik új típusú szubmikroheterogén „berendezések” szerkesztése, amelyekben pl. a fotóindukált töltések hatásosan szétválaszthatók, s amelyek természetes fotoszintetikus rendszerek mesterséges változataiként működhetnek.

A kistrészecskék elektrokémiai viselkedése (határfelületi elektrokémiája)¹¹ a velük „*módosított*” *elektrodokkal*, az ún. kolloid-módosított elektrodokkal¹² is tanulmányozható voltametrias módszerekkel.

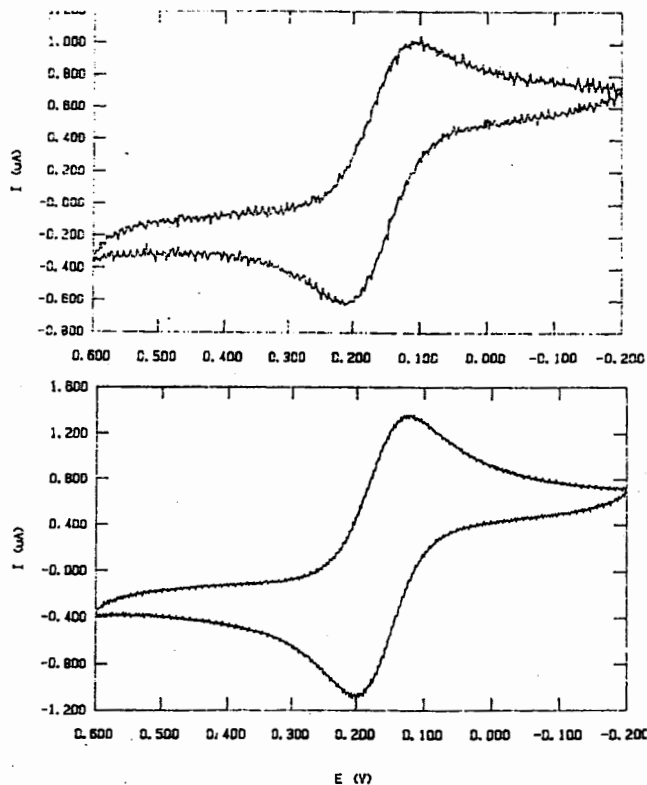
Elektródmodosítás diszperziós (nano) kolloidokkal

A határfelületi elektrokémiai kutatások egyik meghatározó területe az ún. módosított elektrodok előállításával, tulajdonságaik vizsgálatával és alkalmazási lehetőségeikkel kapcsolatos. Az *elektródmodosítás* az elektrodfelület adszorpcióval, kemisorpcióval, esetenként rétegek, filmek kialakításával történő megváltoztatásával az elektrod elektrokémiai viselkedését is megmáskítja, módosítja¹³. Az elektrodok ilyenféle „átalakítása” makromolekuláris kolloidokkal (szerves polimerfilmek),¹⁴⁻¹⁵ asszociációs kolloidokkal (ún. tenzid-módosított filmek) és kolloid *diszperziókkal* (szolok és durva diszperz rendszerek filmjei, *szervetlen „polimer”-filmek*) és ezek között természetesen a *nanokolloidokkal* egyaránt lehetséges.¹⁶⁻¹⁷

Az *egyedi részecskéket* tartalmazó ún. *inkoherens rendszerekből* előállított *koherens* filmek (gélek, **pórusrendszerek**, amelyek maguk is (nano) kolloidok **szubmikroszkópos méretű kapillárisaik**, pórusaik miatt) **elektrokémiai módszerekkel** történő vizsgálata a *kolloidokkal módosított elektrodok* tanulmányozásával valósítható meg.

Ismeretes az, hogy a szerves festékekkel érzékenyített félvezető elektrodok¹⁸ helyett az olcsó napenergia-cellák ígéretes érzékenyítői a Q-részecskék. Egy porózus makroszkópikus oxid-félvezető (pl. porózus TiO_2 , amely lényegében egy koherens pórusrendszer) elektrod érzékenyítése a pórusokban kötött CdS vagy PbS nanorészecskékkel az elektrod módosításával történik⁶. Q-részecskék előállítása a porózus TiO_2 -hoz hasonlóan egyéb heterogén hordozókban is lehetséges, így polimerfilmekben, micellákban, többrétegű membránokban, Langmuir - Blodgett filmekben, zeolitokban, agyagásványokban, stb.

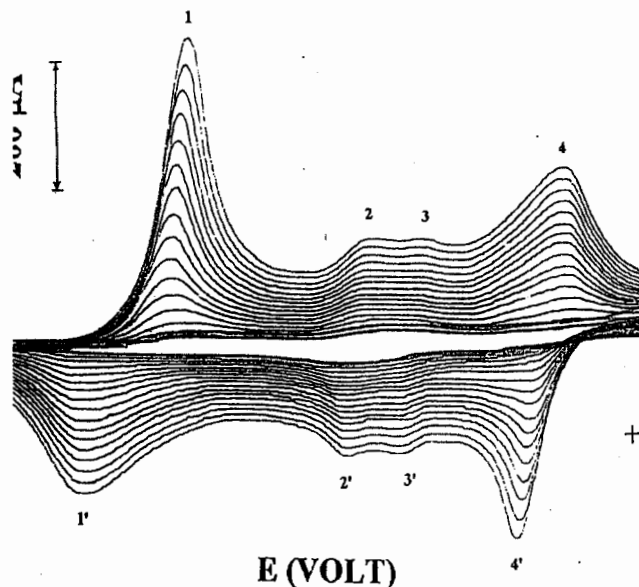
Ebben a fejezetben a montmorillonit agyagásvány szelvényből szárítással, ill. a montmorillonit gélekből közvetlenül készített agyagásványfilmekkel, valamint az agyagásvány kompozitok géljeiből készített vékony rétegekkel módosított elektrodokkal (ún. agyagásványmódosított - elektrodok)¹⁹ kapcsolatos néhány eredményt ismertetünk. A réteges szerkezetű, permanens negatív töltésű, duzzadó alumínium - hidroszilikát montmorillonitfilm makro ($d > 50 \text{ nm}$)-, mezo ($d = 2-50 \text{ nm}$)- és mikro ($d < 2 \text{ nm}$) -pórusain keresztül, a film tömörségétől, ill. átjárhatóságától függően juthatnak el a hordozó, pl. Pt-elektrodhoz az oxidálható-redukálható próbamolekulák vagy próbarészecskék is. Ez lehetővé teszi a megfelelő töltéslépési folyamatok lejátszódását és ciklikus voltammetriás mérések végzését. A film permeabilitásától függő transzport a voltammetriás csúcsáramokkal jellemezhető, ha a film állandó vastagságú.²⁰⁻²¹ Különböző pórus szerkezetű Na-, H-, Ca-montmorillonit hordozókban *in situ* állítottunk elő CdS és PbS koloidális szeretlen félvezető (nano) részecskéket, ill. elektropolimerizációval polianilin szerves félvezető (nano)szálakat²².



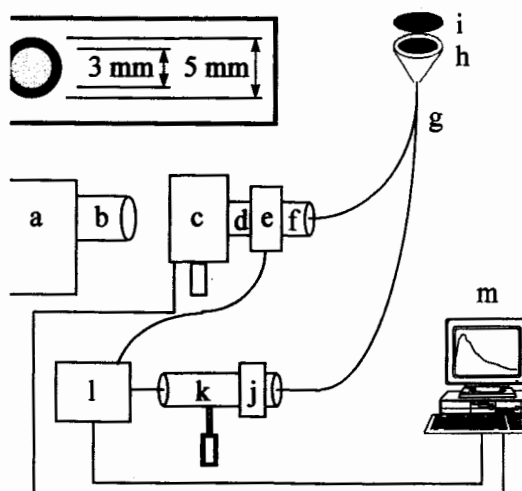
1. Ábra. Ciklikus voltammetriás görbék $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -0,1 M NaCl oldatban. a.) Na-montmorillonit módosított Pt elektrod, b.) *in situ* előállított CdS (nano) részecskéket tartalmazó Na-montmorillonit módosított Pt elektrod. (Polarizációsebesség: $v=25 \text{ mV/s}$).

Az 1. ábrán a Na-montmorillonitfilm és a CdS részecskéket tartalmazó Na-montmorillonitfilm ciklikus voltammogramja látható $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -0,1 M NaCl-os oldatban. Azt tapasztaltuk, hogy a (nano) részecskéket tartalmazó kompozitfilm a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ próbaionok részére átjárhatóbb. (Nagyobbak a csúcsáramok.)

Az agyagásvány réteg mikropórusos szerkezetétől függ a polianilin képződése is az elektropolimerizáció során. A CdS vagy PbS bevitelle a filmbe az elektropolimerizációt megelőzően, az összetett kompozit lassúbb képződését eredményezi. A 2. ábra a CdS-Na-montmorillonitfilm egymás utáni ciklikus voltammogramjait mutatja az anilin 1 M HCl-oldatában történő polimerizációjakor.



2. Ábra. Egymás utáni ciklikus voltammetriás görbék az anilinnak a CdS-Na-montmorillonit rétegbe történő elektropolimerizációja során, 1 M HCl-oldatban (Polarizációsebesség : $v=60 \text{ mV/s}$)

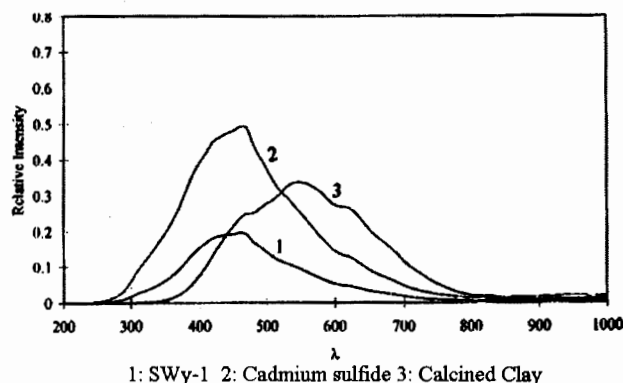


3. Ábra. Szál-optikás spektrofotométer a.) 75 W-os Xe-fényforrás, b.) kondenzátor lencsék, c.) monokromátor, e.) fénymegszakító, f.) szál-optikás kondenzátor -lencse, g.) szilícium fényvezető szál, h.) és i.) mérőfelszín és agyagréteg, j.) fókuszáló lencse, k.) fotonsokszorozó, l.) erősítő, m.) számítógép.

A nanorészecskék megnövelik a montmorillonitfilmben a rétegek közötti teret, ami egyfelől a próbaionok gyorsabb diffúzióját (nagyobb áramokat), másfelől a tömöttebb szerkezetű kompozitok (a lassú áramnövekedés jelzi) kialakítását teszik lehetővé. A (nano) részecskék és (nano) szálak képződése a teljes pórustérfogatban lehetséges. A kompozitoknak a polarizáció hatására bekövetkező színváltozása a gyakorlati felhasználást is elérhetővé teszi.

A 3. ábrán látható, Fitch, Joó és m. társaik által kifejlesztett szál-optikás spektrofotométerrel a (nano) részecskéket is tartalmazó filmek duzzadási-zsugorodási folyamatai vizsgálhatók²².

A nanorészecskék jelenléte mintegy átrendezi a rétegszerkezetet, a szabad pórustérfogat lecsökken, a visszavert fény intenzitása (a montmorillonit-víz határfületről) megnő, ami a látszólagos részecskeméret növekedését jelzi. (4. ábra, 1-2. görbék). A kihevített, zsugorított film spektruma (4. ábra 3. görbe) az ellentétes hatást illusztrálja.



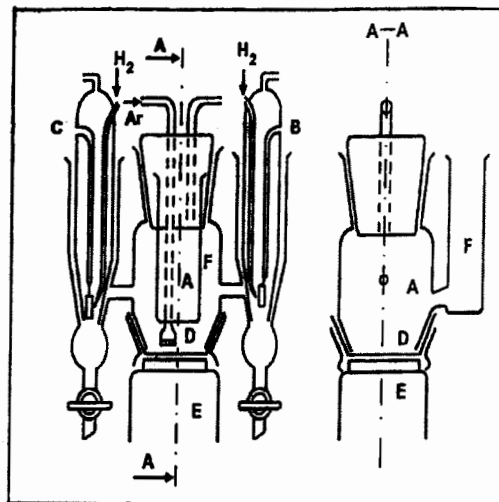
4. Ábra. 20 μl Na-montmorillonitfilm ($c=35 \text{ g/dm}^3$) fényintenzitásának hullámhossz-függése 1.) „üres”-film, 2.) CdS-ot tartalmazó film, 3.) kihevített film.

A PbS, CdS nanorészecskék jelenléte a film színváltozásával is jár, a film sárga ill. sötétbarna színű lesz. A visszavert fény intenzitásának maximuma a hosszabb hullámhosszak irányába tolódik némiképpen, ami szintén a részecskeméret, ill. a nanorészecske méretének növekedésére utal. ($d > 5,0 \text{ nm}$)³.

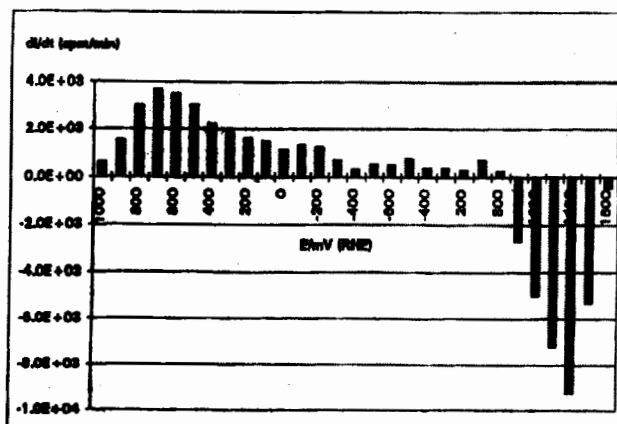
Radio (nano) kolloid „mikroelektrodok”

Elektrodmódosítás diszperziós radiokolloidokkal, pl. a fém radioszolgok elektroaggregációjával is lehetséges. Ezüst radioszolt választottunk le polikristályos aranyelektrodra az elektrod polarizációjával. A radioelektrokémiai méréseket az 5. ábrán bemutatott készülékkel végeztük.

A szolrészecskéknek az elektromos tér hatására történő felhalmozódása az elektrod/elektrolitoldat határretegben, majd adhezív koagulációval ún. adagulációval történő leválásuk, elektroaggregációjuk eredményeként módosított felületű aranyelektrod kapható. Az alkalmazott potenciáltól függően a fordított irányú folyamat, az elektro-dezaggregáció is bekövetkezik. (6. ábra).



5. Ábra. A radioelektrokémiai mérésekhez használt Horányi-féle mérőcella sematikus rajza: A-központi elektródtér, B-referenciaelektrod, C-segédélektrod, D-munkaelektrod, E-detektor, F-pH mérés.



6. Ábra. Az elektroaggregáció - dezaggregáció sebességének változása az elektródpotenciál függvényében.

A leválási folyamat során többrétegű ezüst „bevonat” alakulhat ki, ilyenkor az elektrod már természetesen ezüstelektrodként viselkedik. A kialakult réteges szerkezet azonban könnyen és gyorsan felbomolhat a dezaggregálás során és a szolrészecskék eltávolodhatnak az elektrod felületéről az oldatfázisba²³. Az eredmények is bizonyítják az elektrod-kolloid (nano) részecske közötti közvetlen elektronátadást²⁴ és ugyanakkor a radioelektrokémiai vizsgálatokkal a (nano) kolloid-stabilitás kutatásának új lehetőségét teremtettük meg. Az ezüst és egyéb fém nanokolloid „mikroelektrodok” a megfelelő hordozó anyagokba, mátrixokba való inkorporációjukkal²⁵ új típusú heterogén katalizátorok/elektrokatalizátorok kifejlesztését teszik lehetővé. (Ezek a vizsgálatunk folyamatban vannak.)

Összefoglalás

Az „új megvilágított dimenziók világa”, a kolloidkémia, a nanokémia révén az érdeklődés homlokterébe került. A nanokémia tartomány alsó határán található nanométeres részecskék és felvezető részecskék különleges fotokémiai

fotoelektrokémiai viselkedésének, ún. méret-kvantálási hatásának vizsgálata kiemelt jelentőségű.

CdS és PbS félvezető részecskéket, ill. polianilin félvezetőt, s ezek montmorillonit kompozitjait vizsgáltuk ciklikus voltametriás módszerrel, módosított elektródokkal. A filmek duzzadási-zsugorodási folyamatait szál-optikás spektrofotométerrel követtük nyomon. Az irodalomban elsőként vizsgáltuk a radioaktív nyomjelzős módszer segítségével az Ag radioszolok aggregációs-dezaggregációs folyamatait.

Köszönetnyilvánítás

A munka az OTKA T 049525 számú pályázat támogatásával készült.

Irodalom

- Ostwald, W. *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Verlag: Dresden 1915.
- Bockris, J. O'M.; Khan, S.U.M.. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*, Plenum Press: New York, London 1993.
- Henglein, A. *Chemical Reviews* 1989, 89, 1861-1873.
- Gyulai, J. *Magyar Kémikusok Lapja* 2001, 56, 169-173.
- Henglein, A. *J.Phys. Chem.* 1993, 97, 5457-5471.
- Weller, H. *Advanced Materials* 1993, 5, 88-95.
- Weller, H. *Angewandte Chemie* 1993, 32, 41-53.
- Schmid, G. *Chemical Reviews* 1992, 92, 1709-1727.
- Joó, P. *Kolloidika, mikrofázisok, micellák, makromolekulák; Rohrsetzer Sándor (szerk.) Tankönyvkiadó: Budapest* 1991, 276-282.
- Lewis, L. N. *Chemical Reviews* 1993, 93, 2693-2730.
- Joó P. *Határfelületi elektrokémia-különös tekintettel a félvezető kolloidokra. A felületi-és kolloidkémia aktuális problémái.* Hörvölgyi Z.; Csemesz F.; Pászli I. (szerk.) (MKE Továbbképző Tanfolyamai.) Magyar Kémikusok Egyesülete Budapest, 1994, 18-22.
- Joo, P. *Colloids and Surfaces* 1998, 141, 337-346.
- Bard, A. J. *J.Chem.Education* 1983, 60, 302-304.
- Inzelt, G. In: *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J. (Ed.) ; Dekker 1994, 18, pp. 89-241.
- Chidsey, C.E.D. *Science* 1991, 251, 919-922.
- Li, D.Chem, S. Zhao, S., Ma, H. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 273, 16-23.
- Brosseau C.L.; Roscoe, S.G. *Electrochimica Acta*, 2006, 11, 2145-2152.
- Kamat, P.V. *Chemical Reviews* 1993, 93, 267-300.
- Ghosh, P.K.; Bard, A.J. *Am.Chem.Soc.* 1983, 105, 56-91-56-93.
- Joó, P. *Colloids and Surfaces A* 2003, 229, 97-105.
- Joó, P. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 229, 107-119.
- Joó, P.; Fitch, A.; Mellican, S.; Macha, S. In: *Nanoparticles in Solids and Solutions: Fendler, J. H., Dékány, I. (Eds.); Dordrecht, Boston, London NATO ASI Ser., Ser.3. Kluwer Academic Publishers, 1996, pp. 529-541.*
- Joó, P.; Holló V.; Varga K.; Hirschberg G. *Magyar Kémiai Folyóirat* 2000, 106, 148-158.
- Joó, P.; Varga, K. *Colloids and Surfaces A*. 2001, 193, 161-173.
- Mogyorosi, K.; Farkas, A.; Dékány I.; Ilisz I.; Dombi A. *Environmental Science and Technology* 2002, 36, 3618-3624.
- Pernyeszi, T.; Dékány I. *Colloids and Surfaces A* 2002, 230, 191-199.
- Kun, R., Balázs, M., Dékány I. *Colloids and Surfaces A*, 2005, 265, 155-162.
- Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232-1237.
- Riley, D.J. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2002, 7, 186-192.

The rediscovered "world of neglected dimensions"; electrode modification using colloidal systems : nano-colloid composites and radiocolloids, as well. P. Joó

During the last decades, research on „The World of Neglected Dimensions” (Wolfgang Ostwald, 1915) has developed into a large interdisciplinary field in materials science. Small particle research is a new branch of Colloid Science too, where photochemical, electrochemical and (electro) catalytical methods and theories have applied.

Nanometer-sized metals and semiconductors show size quantization effect and are called as Q-particles or quantum dots.

The in situ formation and the surface electrochemistry of the clay -(nano) particle and clay (nano)wire composite-modified electrodes (u.a. montmorillonite clay-CdS, PbS-inorganic semiconductor (nano) composite particles; polyaniline organic

semiconductor (nano)wires) have been investigated. Fiber optic-based spectrophotometer was developed to monitor the hydration-dehydration processes. Electrochemical behavior and the swelling-drying phenomena as well, depend on the (nano) particle/wire determined structure of the composites.

The electroaggregation of the silver radio(nano) colloid particles on a polycrystalline gold electrode studied by radioelectrochemical method has also been presented. Results of time and potential dependence of electroattachment-detachment processes were discussed.

The radioelectrochemical investigation of the (nano) particle colloid stability is unique in the literature.