

Polipirrol/magnetit kompozit vékonyrétegek szintézise és elektrokatalitikus tulajdonságaik jellemzése

ENDRŐDI Balázs,* KORMÁNYOS Attila, BENCSIK Gábor, PEINTLER-KRIVÁN Emese, JANÁKY Csaba és VISY Csaba

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Rerrich Béla tér 1., 6720, Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

A vezető polimerek 1970-es évek végén történt újkorifelfedezésüket követően hamar a tudományos és ipari érdeklődés középpontjába kerültek. Kedvező tulajdonságaiknak – így olcsó előállításuknak, fizikai és kémiai ellenálló képességüknek, valamint nagymértékben, reverzibilisen változtatható optikai és elektromos tulajdonságaiknak – köszönhetően számos alkalmazási területen indult meg kutatási és fejlesztési tevékenység. Napjainkra szerves fényemittelő diódák (OLED), napelemek, termoelektromos modulok, korrózió ellen védő bevonatok vagy akár mesterséges orrok aktív komponenseként is találkozhatunk velük.¹⁻⁵

Nanométeres méretű részecskékkel való „ötvözéssel” vezető polimer alapú nanokompozitokat állíthatunk elő. Ezáltal olyan összetett anyagokat hozhatunk létre, amelyeket elektródként alkalmazva szelektív válaszjelet kaphatunk bizonyos komponensekre, így alkalmasak lehetnek elektrokémiai szenzorokként. A kompozit tulajdonsága nagyban függ mind a polimer jellegétől, mind pedig a beépülő nanorészecske fizikai és kémiai tulajdonságaitól.⁶

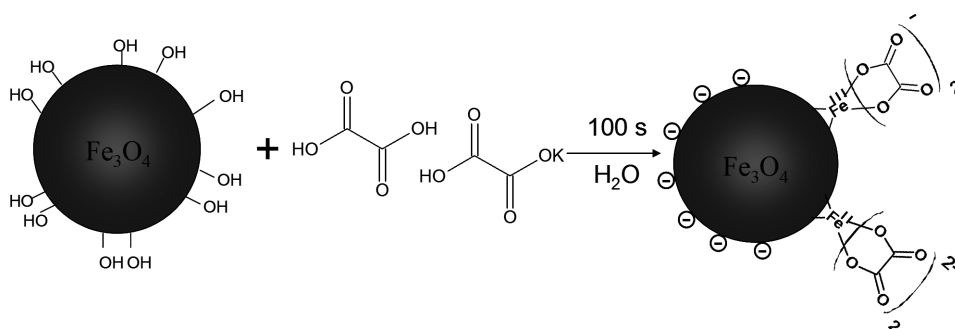
Elektroaktív, mágneses nanorészecskék vezető polimer mátrixba építésével olyan hibrid anyagokat hozhatunk létre, melyek mindkét komponens tulajdonságait magukban

hordozzák, ezáltal alkalmasak lehetnek többek között mágneses árnyékoló vagy mikrohullámot elnyelő bevonatok kialakítására.⁷ Ezen felül a redoxi aktív fémcentrumokat tartalmazó nanorészecskék, így például magnetit (Fe_3O_4) beépítése, nagyban hozzájárul a kompozit katalitikus tulajdonságaihoz.⁸⁻¹⁰ A kompozitban új tulajdonságok megjelenése, valamint a meglévő tulajdonságok felerősödése is várható (szinergia).

Munkánk során célul tűztük ki vezető polimer – magnetit nanokompozit vékonyrétegek elektrokémiai szintézisét, valamint analitikai alkalmazhatóságuk vizsgálatát.

2. Eredmények és értékelésük

Magnetit nanorészecskéket tartalmazó vezető polimer kompozit vékonyrétegeket legegyszerűbben az elektroaktív monomerek magnetit szolban történő elektropolimerizációja révén alakíthatunk ki. Ekkor azonban – specifikus hajtóerő híján – kis mennyiségű nanorészecske épül a polimerbe, ami nem növeli jelentősen a polimer katalitikus folyamatokban mutatott aktivitását. Így munkánk kezdetét egy olyan szintézismódszer kidolgozása jelentette, mely segítségével nagy mennyiségű magnetitot építhetünk be polipirrol mátrixba.

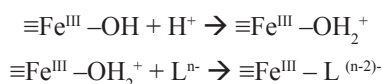


1. Ábra. A magnetit nanorészecskék felületének módosítása kálium-tetraoxalátos kezeléssel.

2.1. Magnetit nanorészecskék felületmódosítása és beépítése polipirrol mátrixba

A szakirodalomból ismert tény, hogy a savas oxalátok az ásványi oxidokat – így a magnetit is – feloldják.^{11,12} Az oldódás során vas(II)-, vas(III)-, valamint vegyes vas(II)vas(III)-oxalát képződik, annak megfelelően, hogy a kétféle oxidációs állapot egyaránt jelen van a magnetitben.

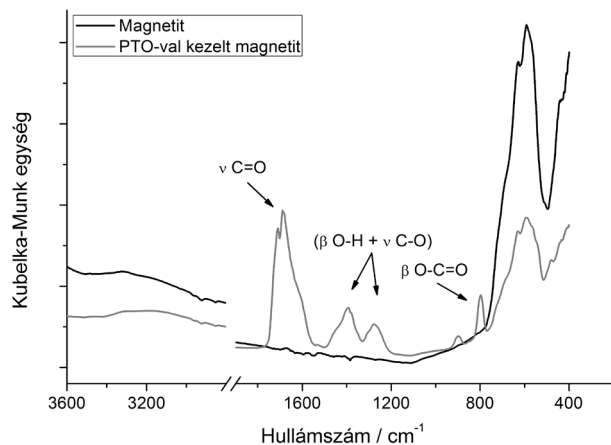
A fenti folyamat kezdetben a nanorészecskék felszínén megy végbe. Első lépésként a felületi hidroxil-csoportok protonálódnak, ami elősegíti a második lépést, az oxalátionok felületi megkötődését:



Ezt követi a nanorészecskék teljes oldódása, vas(III)- illetve vas(II)-oxalát formájában. Ha azonban a kezelést

* Tel.: (62) 544-111 ; fax: (62) 546-482 ; e-mail: endrodib@chem.u-szeged.hu

rövid ideig alkalmazzuk, a magnetit felülete oxalát-csoportokkal módosítható, ami negatív töltést kölcsönöz a nanorészecskéknek.



2. Ábra. A magnetit infravörös spektruma kálium-tetraoxalátos kezelés előtt és után.

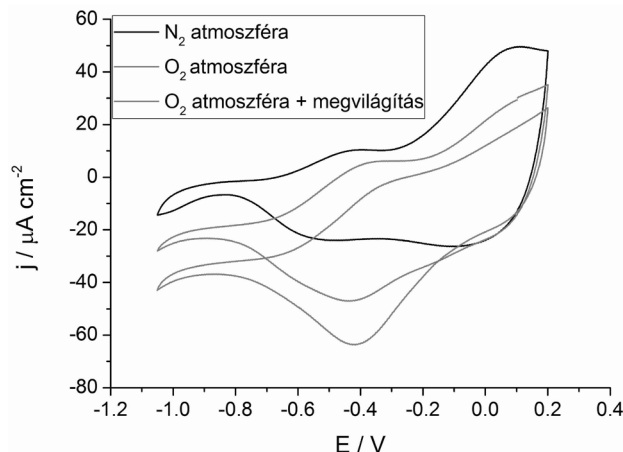
A fenti folyamat lejátszódását infravörös spektroszkópiás vizsgálatokkal bizonyítottuk. Ahogy a 2. ábrán látható, a polimerizációs körülményeket modellező, 100 másodperces kálium-tetraoxalátos (PTO) kezelés hatására a magnetit spektruma jelentős mértékben megváltozik. A megjelenő új csúcsok egyértelműen a felületen kialakuló oxalát-csoportokhoz rendelhetők.

A polipirrol/magnetit kompozit vékonyrétegeket galvanostatisztikus elektrokémiai polimerizációval állítottuk elő platina elektródon 0,1 M pirrol monomert, 0,05 M PTO vezetősót és 10 g/dm³ magnetitet tartalmazó vizes oldatokból, 3 mA/cm² áramsűrűséggel, 100 másodpercig. Ennek során az oxidált állapotban képződő polipirrol vékonyrétegben a jelen lévő negatív felületi töltésű magnetit részecskék a töltéskompensációs folyamatok részeként feldúsulnak.¹³ Elektrokémiai kvarckristály nanoméretű technikával végrehajtott méréseink szerint az így készült kompozitok kiemelkedő mennyiségű, mintegy 25 m/m% magnetitet tartalmaznak.

2.2. Magnetit tartalmú vezető polimer kompozitok viselkedése az elektrokémiai oxigénredukciós reakcióban

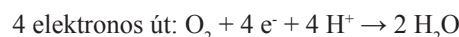
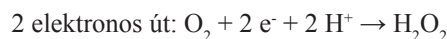
Kutatócsoportunk korábbi eredményei rámutattak, hogy a különböző, vastartalmú komponensek beépítése megnöveli a polimer oxigén redukciós reakcióban mutatott önmagában is jelentős katalitikus aktivitását.^{14,15} Ezt alapul véve, a magnetit tartalmú hibridek elektrokatalitikus sajátosságait is ebben a folyamatban kezdtük vizsgálni.

A polimer redoxi átalakításából eredő háttéráram elkülönítésére ciklikus voltammogramokat rögzítettünk oxigénmentes (nitrogénnel öblített), illetve oxigénnel telített oldatban. Ahogy a 3. ábrán látható, oxigénmentes körülmények között az oxidációs és redukciós töltések azonosak, oxigénnel telített oldatban nagy redukciós töltéstöbbletet tapasztalunk. Fontos tapasztalat volt továbbá, hogy az elektródot fehér fényrel megvilágítva a katalitikus aktivitás tovább fokozható.



3. Ábra. A polipirrol/magnetit vékonyréteg ciklikus voltammogramjai foszfát-pufferben (pH=7, c=100mM), 25 mV/s pásztázási sebesség mellett.

A sötétben, illetve megvilágítás mellett mért redukciós töltések közötti lényeges eltérést legegyszerűbben a folyamat eltérő mechanizmusával magyarázhatnánk. Jól ismert ugyanis, hogy a folyamat mind hidrogén-peroxid, mind víz terméket eredményezhet (2 és 4 elektronos út):



Ahogy az egyenletekből is jól látszik, a 4 elektronos reakcióút lejátszódása esetén nagyobb redukciós töltéseket regisztrálhatunk, a végtermék pedig víz lesz.

Ezzel szemben független analitikai módszerekkel kimutattuk, hogy megvilágítás esetén nagyobb mennyiségű hidrogén-peroxid keletkezik. Így a megvilágítás hatását nem az oxigén redukciós reakció mechanizmusának változásában, hanem éppen a képződő reaktív intermedier megvilágítás hatására történő fokozott termelésében, és annak elektrokémiai redukciójában kell keresnünk.¹⁶

2.3. Magnetit tartalmú vezető polimer alkalmazása hidrogén-peroxid koncentrációjának elektrokémiai meghatározására

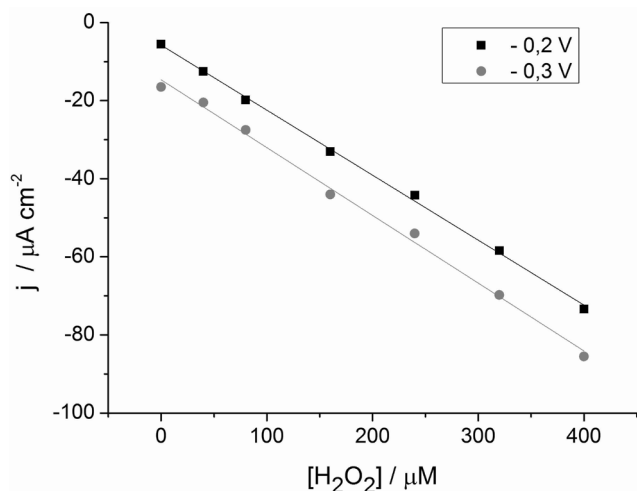
Megvilágítás hatására tehát nagyobb mennyiségű hidrogén-peroxid képződik, amit a gerjesztés során kialakuló fotoelektronok és a vízben oldott oxigén kölcsönhatásának tulajdoníthatunk. A regisztrált áram így (megfelelő potenciáltartományban) két elektrokémiai folyamatból tevődik össze:

- az oxigén elektrokémiai redukciója
- a képződő H₂O₂ elektrokémiai redukciója

Az utóbbi folyamat szerepét jól láthatjuk, ha elektrokémiai vizsgálatainkat hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatban, oxigénmentes körülmények között végezzük.

A magnetit tartalmú elektródot vizsgálva megállapítható, hogy -0,1 V potenciálon (vs. Ag/AgCl/3M NaCl) megindul a hidrogén-peroxid redukciója. Ahogy a 3. ábrán megfigyelhető, az oldott oxigén redukciója is hasonló potenciálon kezdődik. Ennél negatívabb potenciálokra

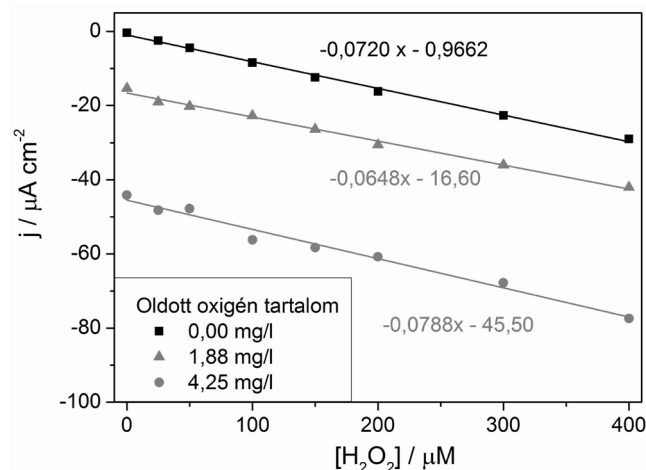
polarizálva az elektródot azon tehát minden esetben a két folyamat együttes lejátszódásával kell számolnunk.



4. Ábra. Polipirrol/magnetit elektród kalibrációja hidrogén-peroxidra, oxigénmentes körülmények között.

A kompozit hidrogén-peroxid elektrokémiai redukciójában mutatott aktivitását tovább vizsgálva kronoamperometriás módszer segítségével elvégeztük az elektród kalibrációját. A 4. ábra alapján a növekvő analit koncentráció folyamatosan, lineárisan növekvő áramokhoz vezet.

Ugyanezt a kalibrációt elvégeztük különböző mennyiségű oldott oxigént tartalmazó oldatokban is. Az 5. ábrán jól látszik, hogy – mivel a két folyamat elektrokémiaiilag nem különíthető el – a növekvő oxigén koncentráció egyre nagyobb háttéráramokat eredményez. A kalibrációs egyenesek meredekségére ez azonban nincs jelentős hatással. Így elmondható, hogy megfelelő kalibrációt követően (pl. standard addíciós kalibráció) a magnetit tartalmú polipirrol elektród alkalmas lehet hidrogén-peroxid koncentráció meghatározására akár oldott oxigén jelenlétében is.^{17,18}

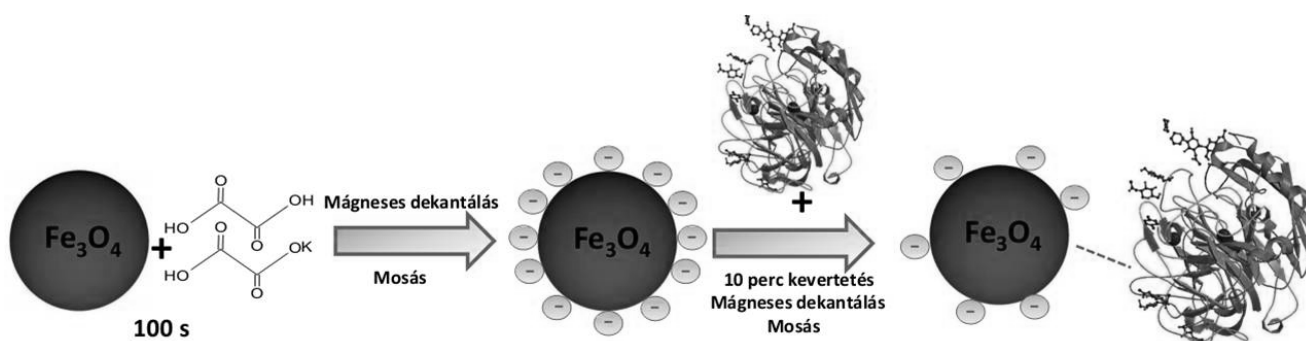


5. Ábra. Polipirrol/magnetit elektród kalibrációja hidrogén-peroxidra, különböző mennyiségű oxigént tartalmazó oldatokban ($E = -0,3$ V).

2.4. Lakkáz enzim beépítése vezető polimer mátrixba magnetit nanorészecskék segítségével

Az oxigén redukciós reakciót katalizáló elektródok legfontosabb felhasználási területét a H_2-O_2 tüzelőanyag cellák jelentik. Egy ilyen cellában ugyanis – megfelelő anyagú anód és katód használatával – oly módon nyerhetünk energiát, hogy a végtermék környezetre ártalmatlan, tiszta víz lenne. Ehhez azonban szükség van olyan elektródokra, melyek biztosítják a folyamatok megfelelő sebességét (áramsűrűség) és a cellában kialakuló megfelelő potenciálkülönbséget.

A gyakorlati felhasználás legfőbb gájtát napjainkban katód anyaga jelenti. Általános törekvés olyan elektródok előállítása, melyeken az oxigén redukció a lehető legpozitívabb potenciálon, a lehető legnagyobb sebességgel megy végbe. Ehhez egy lehetséges út olyan biomolekulák (enzimek) beépítése, melyek elősegítik az oxigén molekulák 4 elektronos redukcióját, valamint képesek az elektronokat



6. Ábra. A lakkáz enzim magnetit részecskék felületén való rögzítésének sematikus vázlata.

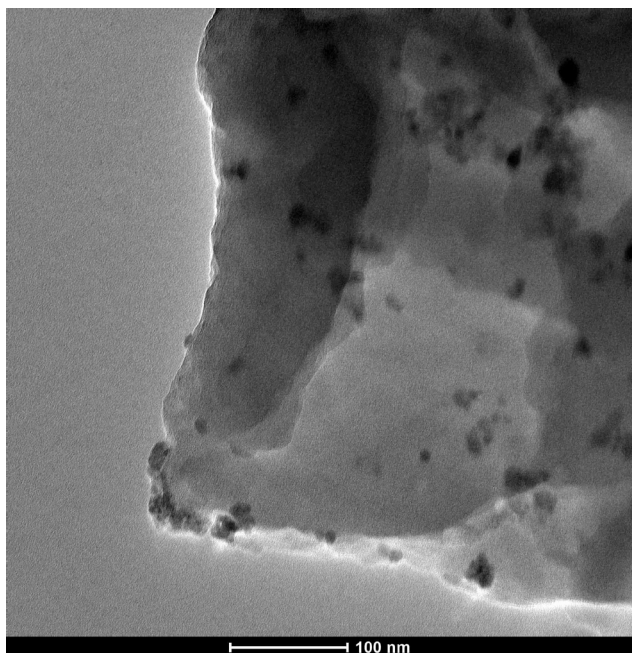
közvetlenül a rögzítő mátrixként használt polimernek átadni (ún. bio-tüzelőanyag cellák).

Munkánk során kidolgoztunk egy olyan módszert, mely segítségével sikeresen rögzítettünk lakkáz enzimet magnetit nanorészecskék felületén a következő két, gyors reakciólépésben (6. ábra):

- Oxalát funkció csoportok kialakítása a nanorészecskék felületén

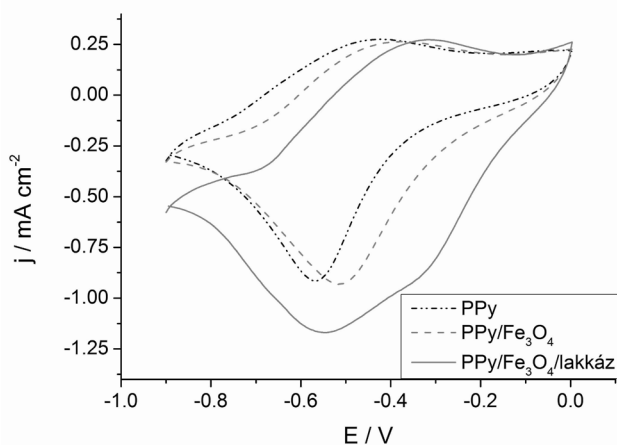
- Lakkáz enzim kémiai kölcsönhatása a módosított felületű magnetittel

Az így előállított, módosított nanorészecskéket sikerrel építettük be polipirrol mátrixba, melyet számos műszeres vizsgálati módszer segítségével bizonyítottunk. A kompozitból készített transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételen (7. ábra) látható, hogy a polimer mátrixba nanorészecskék épültek be, melyek aggregációja nem jelentős.



7. Ábra. A polipirrol/magnetit/lakkáz.transzmissziós elektronmikroszkópos képe, 88000x-es nagyítás

Az enzim beépüléséről és aktivitásának megőrződéséről ciklikus voltammetria segítségével szereztünk bizonyítékot. A biomolekulát is tartalmazó réteg voltammetriás viselkedését összehasonlítva a polimerrel, illetve a csak magnetitet tartalmazó polimer kompozittal jelentős eltéréseket figyelhetünk meg. Jól látható, hogy azonos geometriai elektródfelületek mellett a bionakompoziton számottevően nagyobb redukciós áram folyik. Megfigyelhető továbbá, hogy a lejátszódó elektrokémiai folyamat már kisebb túlfeszültség alkalmazása mellett, pozitívabb potenciálon indul el (katalitikus hatás), mint a lakkázt nem tartalmazó elektródok esetén.



8. Ábra. Polipirrol, polipirrol/magnetit és polipirrol/magnetit/lakkáz elektródok ciklikus voltammogramjai foszfát-pufferben (pH=7, c=100mM), 25 mV/s ciklizálási sebességgel.

A lakkáz enzim beépítésével tehát sikerült javítanunk a polipirrol/magnetit kompozit oxigén redukciós reakcióban mutatott aktivitásán, azonban még ennél is fontosabb eredmény, hogy sikerült kidolgoznunk egy olyan egyszerű módszert, mely segítségével biomolekulákat dúsíthatunk fel polimer mátrixban.¹⁹ Úgy gondoljuk, hogy ez a módszer

nem csupán magnetit nanorészecskék, hanem bármilyen, vizes közegben eloszlatott oxid nanorészecske esetén működőképes alternatívát jelent elektroaktív biokompozitok előállítására.

3. Összefoglalás

Munkánk során nagy magnetit tartalmú vezető polimer vékonyrétegek elektrokémiai szintézisét valósítottuk meg. Az így nyert elektródok katalitikus aktivitást mutatnak mind a vízben oldott oxigén molekulák, mind a hidrogén-peroxid elektrokémiai redukciójában.

Megmutattuk, hogy a polipirrol/magnetit vékonyréteg adott koncentráció tartományban alkalmas lehet vizes oldatok hidrogén-peroxid koncentrációjának elektrokémiai meghatározására. A kalibrációt különböző mennyiségű oxigén jelenléte mellett elvégezve rámutattunk, hogy a kalibráló egyenes meredeksége csaknem független az oxigén mennyiségétől, így az elektród megfelelő lehet hidrogén-peroxid szenzorként való alkalmazásra.

A korábban kidolgozott módszer segítségével módosítva felületüket, a magnetit nanorészecskéken sikerrel rögzítettünk lakkáz enzimet. Az így kapott részecskéket vezető polimer mátrixba építve jelentősen megnövekedett elektrokatalitikus aktivitást tapasztaltunk az oxigén redukcióban, amit egyértelműen a lakkáz enzimhez rendelhetünk. Az így kidolgozott módszer bármilyen, vizes közegben eloszlatott oxid nanorészecske esetén működőképes alternatívát jelenthet elektroaktív biokompozitok előállítására.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az OTKA PD105773 számú, „Vezetőpolimer-alapú kompozitok spektroelektrokémiai tanulmányozása”, illetve a „TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 „Új, funkcionális anyagok által kiváltott biológiai és környezeti válaszok” pályázatok keretein belül valósult meg, amiért a szerzők ezúton fejezik ki köszönetüket.

Hivatkozások

1. Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Mater Solar Cells*. **2007**, 91, 954-985.
2. Gangopadhyay, R.; De, A. *Chemistry of Materials*. **2000**, 12, 608-622.
3. Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D. *Biosensors and Bioelectronics*. **2002**, 17, 345-359.
4. Lange, U.; Roznyatovskaya, N. V.; Mirsky, V. M. *Anal Chim Acta*. **2008**, 614, 1-26.
5. Tallman, D.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2002**, 6, 73-84.
6. Janáky, C.; Visy, C. *Anal Bioanal Chem*. **2013**, 405, 3489-3511.
7. Håkansson, E.; Amiet, A.; Nahavandi, S.; Kaynak, A. *European Polymer Journal*. **2007**, 43, 205-213.
8. Xu, H.; Shao, M.; Chen, T.; Zhuo, S.; Wen, C.; Peng, M. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012**, 153, 35-40.
9. Netto, C. G. C. M.; Toma, H. E.; Andrade, L. H. *J Molec Catal B*. **2013**, 85-86, 71-92.
10. Endrődi, B.; Biró, A.; Janáky, C.; Tóth, I. Y.; Visy, C. *Synth Met*. **2013**, 171, 62-68.

11. Panias, D.; Taxiarchou, M.; Paspaliaris, I.; Kontopoulos, A. *Hydrometallurgy*. **1996**, *42*, 257-265.
12. Van Oorschot, I. H. M.; Dekkers, M. J. *Geophysical Journal International*. **2001**, *145*, 740-748.
13. Janáky, C.; Endrődi, B.; Berkesi, O.; Visy, C. *J Phys Chem C*. **2010**, *114*, 19338-19344.
14. Bencsik, G.; Lukács, Z.; Visy, C. *Analyst*. **2010**, *135*, 375-380.
15. Visy, C.; Bencsik, G.; Németh, Z.; Vértes, A. *Electrochim Acta*. **2008**, *53*, 3942-3947.
16. Janáky, C. PhD. thesis, University of Szeged, **2010**. <http://www.doktori.hu/index.php?menuid=193&vid=5043>
17. Bencsik, G.; Janáky, C.; Endrődi, B.; Visy, C. *Electrochim Acta*. **2012**, *73*, 53-58.
18. Bencsik, G. PhD. thesis, University of Szeged, **2012**. <http://www.doktori.hu/index.php?menuid=193&vid=9358>
19. Endrődi, B.; Kormányos, A.; Janáky, C.; Berkesi, O.; Visy, C. *Electrochim Acta*. **2014**, *122*, 282-288.

Preparation and characterization of magnetic nanoparticle containing conducting polymer nanocomposites

Our research group has been active in the field of conducting polymer based hybrid assemblies for the last decade. One of our specific interests is devoted to nanocomposites containing magnetic nanoparticles. Magnetic nanoparticles (e.g. γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoFe₂O₄, Ni, Fe, metal alloys) with typical size of 1-30 nm usually exhibit superparamagnetic features, but rarely ferri- or ferromagnetic properties can also be observed. Incorporation of these nanoparticles results in hybrid materials which can be used in many different fields, e.g., magnetic separation, microwave shielding, catalysis, and sensors. We are interested in developing synthetic strategies to assemble these hybrid materials with precisely controlled composition and morphology.

Such nanocomposites can be prepared via either chemical or electrochemical methods. The latter procedure results in modified electrode surfaces, exhibiting the properties of both components. In this study, we present a method for the preparation of conducting polymer nanocomposite thin layers with high magnetite (Fe₃O₄) content. Catalytic activity of the hybrids is presented towards the electrochemical reduction of hydrogen-peroxide and molecular oxygen as well.

As a first step, we investigated the mechanism of the incorporation of magnetite nanoparticles into polypyrrole, based on the procedure available in the literature. We evidenced the iron oxalate formation on the nanoparticles' surface as a consequence of the interaction between the iron-oxide nanoparticles and the potassium tetraoxalate electrolyte (Figure 1.) by performing diffuse reflectance FT-IR measurements. The formation of the surface oxalate species was univocally confirmed by the development of the characteristic vibrational bands (Figure 2.). This surface reaction results in a negative surface charge, enabling the nanoparticles to incorporate into the polymeric film as part of the charge compensation during the oxidative polymerization (note that the polymer is formed in the oxidized, doped state).

The electrochemical studies showed that the voltammograms of the polypyrrole/magnetite layers became asymmetric in the presence of oxygen, namely much higher cathodic current could be measured (Figure 3.). We proved that the cathodic charge surplus is larger at lower sweep rates, and it is related to O₂-reduction. We have shown that under illumination, even higher currents can be detected. Note that conducting polymers are p-type semiconductors, and oxygen

is an excellent e⁻ scavenger, therefore such cathodic photocurrents are not surprising.

Considering the fact that H₂O₂ is a possible intermediate of the O₂ reduction (ORR), its reduction was also studied on our hybrid electrode. Importantly, a linear relation was found between the chronoamperometric current response and the hydrogen-peroxide concentration in the studied concentration range (Figure 4.). By having the calibration performed in solutions containing different amount of dissolved oxygen, we concluded, that the slope of the calibration curve is just slightly affected by the presence of oxygen (Figure 5.). On the ground of the results we may conclude that the electrocatalytic activity of the iron oxide nanoparticles of the polypyrrole/magnetite hybrid electrode can be exploited, and the electrode may serve as a good starting-point to further studies towards the development of a sensor for the quantitative determination of hydrogen peroxide in aqueous solutions, especially in the low concentration range, up to ~400 $\mu\text{mol dm}^{-3}$.

A novel and simple two-step technique, developed for the specific binding of laccase enzyme on magnetite nanoparticles was proved to be successful. Laccase immobilization was carried out by following the sequence shown in Figure 6. To form strong chemical bonds between the magnetite and the enzyme, surface of magnetite nanoparticles was modified by potassium tetraoxalate treatment. The interaction between the as formed oxalate-functionalized oxide surface and the enzyme was monitored by ex situ ATR-FT-IR spectroscopy.

By fine tuning of the polymerization circumstances, laccase coated magnetite nanoparticles were successfully embedded into polypyrrole matrix. The incorporation of the nanoparticles was evidenced by several methods, including Transmission Electron Microscopy (TEM), which evidenced the presence of slightly aggregated nanoparticles in the polymer matrix (Figure 7.). The enhanced electrocatalytic activity of PPy/Fe₃O₄/laccase hybrid towards oxygen reduction was demonstrated (Figure 8.). In addition, appearance of a new reduction peak univocally confirmed the electroactivity of the enzyme molecules in the hybrid configuration. It is expected that the presented concept can be extended to other, similar bio-nano assemblies, and the elaborated method can generally serve as the appropriate platform for enzyme immobilization on hydroxyl-group covered oxide NPs.