

UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU
WYDZIAŁ BIOLOGICZNO-CHEMICZNY



*Badanie elektrochemicznych właściwości polimerów fulerenu
C₆₀ z kompleksami metali przejściowych o potencjalnych
możliwościach zastosowania w elektrotechnologii*
(streszczenie)

Emilia Grądzka

Promotor pracy: prof. dr hab. Krzysztof Winkler

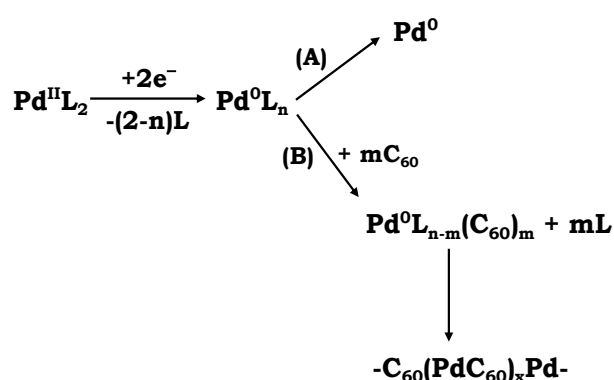
Recenzenci pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński (Uniwersytet Warszawski)
prof. dr hab. Zbigniew Figaszewski (Uniwersytet w Białymstoku)

BIAŁYSTOK 2010

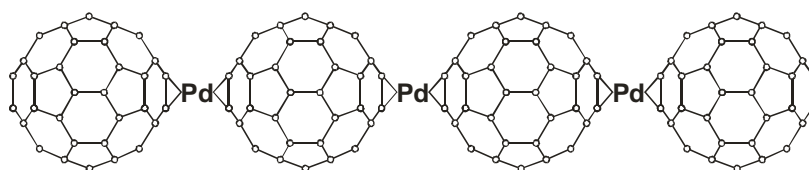
Założeniem prezentowanej rozprawy doktorskiej było zbadanie elektrochemicznych właściwości polimerów fulerenowych oraz kompleksów metali przejściowych w aspekcie wykorzystania ich jako układów magazynujących ładunek.

1. Tworzenie i struktura

Polimery fulerenów oraz kompleksów metali przejściowych tworzą się w wyniku elektroredukcji prowadzonej w roztworze zawierającym fuleren oraz kation metalu przejściowego. Dla układu C₆₀-Pd zaproponowano następujący mechanizm procesu elektrodowego prowadzącego do tworzenia polimeru:



W dwóch równoległych reakcjach tworzy się polimer oraz nanocząstki metalicznego palladu. Względna wydajność obydwu procesów zależy od stosunku prekursorów procesu polimeryzacji. W tworzącym się polimerze klatraty C₆₀ połączone są w łańcuch za pośrednictwem atomów palladu:



Podobnie tworzą się warstwy polimerowe w obecności kompleksu platyny. Mechanizmy tworzenia polimerów z udziałem kompleksów irydu i rodu są słabiej poznane. W układach tych jednostki fulerenowe łączą się ze sobą za pośrednictwem jonów tych metali, związanych dodatkowo z innymi ligandami (np. -Ir(CO)₂-).

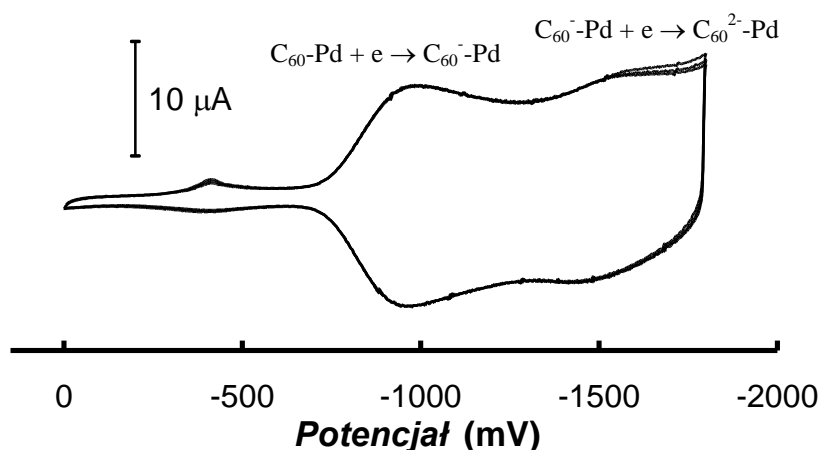
2. Właściwości elektrochemiczne polimerów fulerenów z kompleksami metali przejściowych

Elektrochemiczna aktywność polimerów przewodzących związana jest najczęściej ze zmianą ich elektrycznych właściwości zachodzących podczas przechodzenia polimeru ze stanu izolacyjnego do stanu przewodzącego. Redukcja polimeru jest bardzo złożonym procesem. Opis jej musi uwzględniać :

- (i) przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda / polimer,
- (ii) transport ładunku (elektronów) przez warstwę polimeru,
- (iii) domieszkowanie polimeru jonami elektrolitu podstawowego.

Każdemu z tych etapów towarzyszą zmiany strukturalne warstwy.

Poniższy rysunek przedstawia typową krzywą chronowoltamperometryczną uzyskaną dla polimeru C₆₀-Pd w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M nadchloran tetraetyloamoniowy.



Na przedstawionym chronowoltamperogramie wyróżnić można dwa obszary: obszar nieprzewodzący w zakresie potencjałów mniej ujemnych niż potencjały redukcji polimeru oraz obszar przewodzący w zakresie potencjałów bardziej ujemnych. W zakresie potencjałów mniej ujemnych niż potencjał redukcji polimeru szczytkowy prąd związany jest z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda / roztwór elektrolitu. Następnie prąd rośnie na skutek przebiegu reakcji elektrodowej, w tym przypadku redukcji polimeru C₆₀-Pd. Nadmiarowy ładunek ujemny łańcucha polimeru kompensowany jest przeciwjonami pochodzącymi z roztworu. Procesowi temu towarzyszy wzrost przewodnictwa warstwy polimerowej.

Elektrochemiczna aktywność polimeru zależy od wielu czynników. Główny z nich stanowi natura metalu lub jonu metalu przejściowego wiążącego sieci fulerenowe. Najbardziej odwracalny charakter procesów elektrodowych zaobserwowano w przypadku

polimerów, w których klatraty fulerenowe łączą się ze sobą za pośrednictwem atomów palladu. Odwrotną charakterystykę prądowo-napięciową wykazują również polimery C₆₀-Ir oraz C₇₀-Ir. W tym przypadku wydajność tworzenia warstwy jest jednak dość niska. Ładunek redukcji polimerów zależy od natury kationu elektrolitu podstawowego domieszkującego warstwę. W przypadku polimerów tworzonych z udziałem fulerenu C₇₀ obserwuje się nieco wyższe ładunki redukcji warstwy. Fakt ten może tłumaczyć wyższa porowatość polimeru fulerenu C₇₀ i tym samym efektywniejsze jej domieszkowanie przeciwjonami pochodzącymi z roztworu, co w konsekwencji daje wyższe wartości natężenia rejestrowanych prądów.

Omawiane układy mogą tworzyć się również w obecności fulerenów wyższych, co potwierdzają wstępnie przeprowadzone badania dla fulerenu C₈₄. Możliwości tworzenia polimerów z udziałem tej cząsteczki są jednak ograniczone ze względu na niską rozpuszczalność fulerenu oraz wysoki koszt tego odczynnika. Układ ten tworzy się z bardzo niską wydajnością. Ponadto uzyskane warstwy charakteryzuje bardzo mała trwałość elektrochemiczna.

3. Trwałość

W zakresie potencjałów ujemnych warstwy polimerów tworzonych przy udziale fulerenów oraz kompleksów metali przejściowych tracą swoją trwałość i są usuwane z powierzchni elektrody. Na takie zachowanie wpływ mogą mieć dwa czynniki. Po pierwsze, podczas redukcji warstwy zachodzi proces domieszkowania jej jonami pochodzącymi z roztworu. Procesowi temu towarzyszy transport cząsteczek rozpuszczalnika w głąb fazy polimeru. Domieszkowanie warstwy jonami elektrolitu podstawowego oraz zwilżanie jej rozpuszczalnikiem osłabia wiązania w polimerowym łańcuchu i między łańcuchami polimeru prowadząc do fragmentacji struktury polimerowej. Może ono też prowadzić do zmian strukturalnych polimeru i tym samym obniżenia jego trwałości. Drugim powodem utraty trwałości polimerów fulerenowych jest kulombowskie odpychanie pomiędzy ujemnie naładowanymi sieciami fulerenowymi. Efekt ten rośnie wraz ze wzrostem potencjału ujemnego i stopnia redukcji fulerenu.

Trwałość polimerów fulerenowych zależy w głównej mierze od rodzaju centrum metalicznego łączącego klatraty fulerenowe. Obserwuje się również wpływ składu roztworu użytego do procesu elektrosyntezy, a konkretnie stosunek stężeń prekursorów procesu polimeryzacji oraz wielkość kationu domieszkującego warstwę w procesie jej redukcji. Najwyższą trwałość wykazują polimery tworzone przy udziale kompleksu palladu. Dla tych układów obserwuje się najszersze okno potencjałowe stabilnego zachowania

elektrochemicznego oraz dużą trwałość w wysokich temperaturach. Na trwałość układów ma również wpływ obecność nanocząstek metalicznego palladu i platyny wbudowanych w strukturę polimeru.

4. Pojemność elektryczna

Polimery C₆₀-Pd oraz C₇₀-Pd w zależności od warunków w jakich są otrzymywane wykazują właściwości bądź kondensatorów redoks bądź kondensatorów warstwy podwójnej. Materiały tworzone w warunkach niskiego stosunku stężeń [Pd(ac)₂]/[C₆₀] zachowują się jak typowe kondensatory redoks. Pojemność takich układów wynika z magazynowania ładunku elektrycznego na skutek przebiegu reakcji elektrodowych, podczas których warstwy domieszkowane są przeciwjonami pochodzącymi z roztworu. Polimery tworzone w roztworach o niskim stosunku stężeń [Pd(ac)₂]/[C₆₀] charakteryzują się wysokimi wartościami pojemności właściwej, która zależy od natury rozpuszczalnika oraz rozmiaru kationu domieszkującego warstwę w procesie jej redukcji. Im większy kation elektrolitu podstawowego tym mniejsza jest pojemność badanego układu polimerowego. Polimer C₆₀-Pd jest układem elektrochemicznie aktywnym zarówno w protycznych jak i aprotycznych rozpuszczalnikach. W przypadku rozpuszczalników protycznych (np. woda, *n*-propanol) oraz niektórych aprotycznych (np. dichlorometan, 1,2-dichloroetan, węgiel propyleny, benzonitryl) proces redukcji polimeru przebiega bardzo wolno. Niemalże idealnie odwracalne zachowanie pojemnościowe zaobserwowano w acetonitrylu, *N,N*-dimetyloformamidzie, acetonie oraz dimetylosulfotlenku. Najwyższą wartość pojemności właściwej bliską 400 F/g uzyskano w roztworze acetonitrylu zawierającym CsAsF₆. Ta wartość pojemności właściwej stawia polimer C₆₀-Pd w gronie układów o bardzo dobrych właściwościach pojemnościowych, określanym jako superkondensatory.

Podwyższenie stężenia kompleksu palladu w roztworze stosowanym do elektrosyntezy polimeru prowadzi do powstawania warstw zawierających nanocząstki metalicznego palladu, dla których obserwuje się obniżenie odpowiedzi prądowej w zakresie potencjałów redukcji sieci fulerenowych. Niższe wartości natężenia prądu wynikają z dużo mniejszej porowatości tak otrzymanej warstwy. Uzyskuje się natomiast znaczne wartości prądu w zakresie potencjałów mniej ujemnych, którym odpowiada ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda / roztwór elektrolitu. W tym zakresie potencjałów, warstwa ta jest przewodząca. Nanocząstki palladu biorą bowiem udział w przenoszeniu ładunku. Wartości pojemności właściwej tych układów są stosunkowo niskie (C_s wynosi

około 25 F/g). Pojemność tych układów jest niezależna od elektrolitu podstawowego. Zaletą ich jest natomiast bardzo szeroki zakres potencjałów ich stosowania, od +800 do -2500 mV.

Poszerzenie okna potencjałowego dostępnego dla badań polimeru C₆₀-Pd uzyskać można w wyniku tworzenia kompozytów z udziałem polimeru oraz wielościennych nanorurek węglowych. Warstwy takie wykazują elektrochemiczną aktywność zarówno w obszarze potencjałów związanych z redukcją klatratów C₆₀ jak również w zakresie potencjałów mniej ujemnych, związanych z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Pojemność właściwa wyznaczona na podstawie masy C₆₀-Pd w kompozycie w roztworze acetonitrylu zawierającego (*n*-Bu₄N)ClO₄ jest w tym przypadku równa 425 F/g. Wartość ta jest około dwukrotnie wyższa od pojemności polimeru C₆₀-Pd osadzonego na czystej powierzchni złota. Na jej wielkość wpływ mają masa nanorurek obecnych w kompozycie oraz grubość warstwy polimerowej. Wraz ze wzrostem ilości nanorurek węglowych obserwuje się wzrost pojemności kompozytu. Spowodowane jest to większą porowatością i dobrze rozwiniętą powierzchnią takich układów, tym samym łatwiejszym ich penetrowaniem przez jony pochodzące z roztworu i w konsekwencji większym ładunkiem zmagazynowanym w warstwie.

Badania prowadzone z udziałem nanorurek węglowych napotykały problem mechanicznej trwałości warstw zbudowanych z tych materiałów. W celu poprawienia przyczepności węglowego materiału do powierzchni złota podjęto próby tworzenia warstw nanorurek węglowych unieruchomionych za pomocą bromku tetra(*n*-oktylo)amoniowego. Zastosowanie takiej procedury znacznie podwyższa trwałość mechaniczną warstw MWCNT. Warstwy te wykazują bardzo dobrą trwałość w środowisku wodnym nawet przy niewielkim udziale masowym (*n*-Oc₄N)Br w kompozycie. Pojemność takich układów rośnie wraz ze wzrostem ilości węglowego materiału w badanej warstwie. Pojemność właściwa wyznaczona dla masy nanorurek węglowych wynosi 18 F/g. Układy takie mogą być jednak stosowane jedynie w roztworach wodnych ze względu na dużą rozpuszczalność bromku tetra(*n*-oktylo)amoniowego w rozpuszczalnikach organicznych. Elektrody pokryte warstwą MWCNT+(*n*-Oc₄N)Br stosowane były więc do tworzenia kompozytów z polipirole, który jest polimerem typu *p*. W układach tych polipirol posiada kilkukrotnie wyższą pojemność właściwą w porównaniu z pojemnością polimeru osadzonego na gładkiej powierzchni elektrody złotej.

Podsumowując, badane przeze mnie układy mogą mieć duże znaczenie dla konstrukcji układów magazynujących ładunek i pracujących odwracalnie. Mogą być one z powodzeniem stosowane jako układy modelowe w tych badaniach.