

UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny



Badania porównawcze właściwości elektrochemicznych
polimerów fulerenów z kompleksami wybranych metali
przejściowych tworzonych chemicznie i
elektrochemicznie

Streszczenie

Ewa Brancewicz

Promotor pracy: prof. dr hab. Krzysztof Winkler

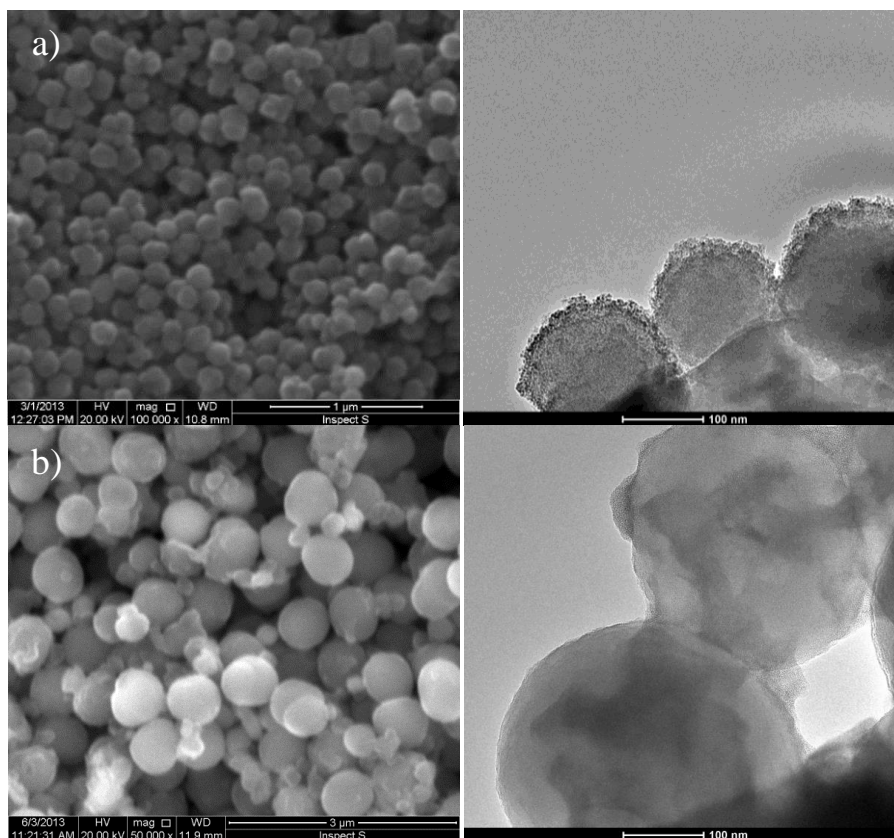
1.07.2015

BIAŁYSTOK

W związku z szybkim postępowaniem technologicznym wzrasta zapotrzebowanie na energię elektryczną. Niesie to za sobą konieczność tworzenia coraz bardziej wydajnych źródeł zasilania (baterii, ogniw paliwowych) i urządzeń magazynujących energię elektryczną (kondensatorów, superkondensatorów). Superkondensatory stanowią alternatywę dla akumulatorów stosowanych w tradycyjnych pojazdach i są podstawą napędu elektrycznego w samochodach hybrydowych. Podstawowym elementem wpływającym na jakość takich układów jest materiał elektroaktywny zastosowany przy ich konstrukcji, dlatego tak ważne jest prowadzenie badań nad tą grupą związków. Polimery fulerenowe $[C_{60}-M_x]_n$ oraz ich kompozyty dzięki swoim właściwościom dają duże perspektywy dla rozwoju innowacyjnego przemysłu elektrotechnicznego.

Głównym celem naukowym rozprawy doktorskiej było uzyskanie oraz charakterystyka porównawcza właściwości elektrochemicznych materiałów przewodzących zawierających cząsteczki fulerenowe C_{60} oraz metale przejściowe (M). Modyfikacja ich budowy, składu i właściwości tak, aby stanowiły konkurencję dla dotychczas stosowanych materiałów elektroaktywnych. Do chwili obecnej główne zainteresowanie naukowców ukierunkowane było na badania warstw $[C_{60}-M_x]_n$ uzyskanych w procesie elektropolimeryzacji. Metoda ta sprawdza się w produkcji cienkich warstw polimeru $[C_{60}-Pd_x]_n$, wymaga jednak stosowania kosztownych układów elektronicznych. Ilość uzyskiwanego materiału zależna jest od powierzchni elektrody pracującej, którą powstający polimer pokrywa ściśle przylegającą warstwą. Specyfika procesu elektropolimeryzacji utrudnia wykorzystanie jej w przypadku produkcji grubszych warstw na skalę przemysłową. Rozwiązaniem powyższych trudności może być opisana w tej pracy synteza chemiczna.

W trakcie realizacji prac badawczych przedstawionych w rozprawie przeprowadzono syntezę układów $[C_{60}-Pd_x]_n$, $[C_{60}-Pt_x]_n$ uzyskując polimery o strukturze różnej od uzyskiwanej dla materiałów polimeryzowanych elektrochemicznie. Morfologię syntetyzowanych materiałów zbadano z zastosowaniem technik mikroskopowych (SEM, TEM). Wiązania pomiędzy metalem a fulerenem w polimerze charakteryzowano z zastosowaniem spektroskopii Ramana i IR. Pomiary EDX posłużyły do potwierdzenia składu pierwiastkowego uzyskiwanych polimerów oraz ich kompozytów. Zbadano również ich trwałość termiczną (TGA). zasadniczą część pracy stanowią badania właściwości elektrochemicznych oraz pojemnościowych materiałów wytworzonych w wyniku chemicznych syntez.

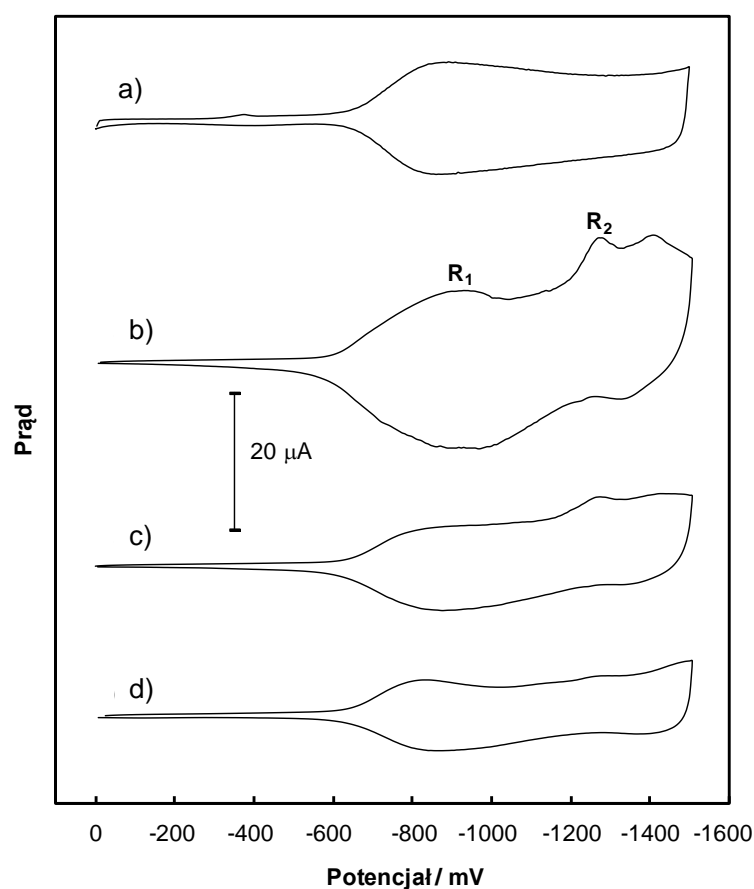


Rys 1. Zdjęcia SEM (lewy panel) oraz TEM (prawy panel) przedstawiające nanocząstki polimerów: a) $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ oraz b) $[C_{60}\text{-Pt}]_n$.

W przypadku polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_x]_n$, zmiana składu roztworu formującego, w którym prowadzono syntezę wpłynęła na morfologię uzyskanego materiału. W roztworze o stosunku $C_{60}:\text{Pd}$ niższym niż 1:3 uzyskano duże (20-80 μm) aglomeraty o gładkiej, jednorodnej powierzchni złożone z łańcuchów (1:1) bądź płatków polimerowych. W roztworach o stosunku $C_{60}:\text{Pd}$ 1:3 tworzone aglomeraty polimerowe są mniejsze i składają się z kulistych cząstek o rozmiarach rzędu nanometrów. Dalsze zwiększanie zawartości palladu w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do pojawienia się w materiale polimerowym dużej ilości metalicznych klasterów palladowych o średnicy około 5 nm. W przypadku polimeru tworzonego elektrochemicznie powstająca na powierzchni elektrody warstwa jest cienka (około 1 μm) i w zależności od ilości palladu bardziej lub mniej gładka. Warstwy chemicznie uzyskanego polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_x]_n$, naniesione na elektrody metodą odparowania z kropli, mogą mieć grubość do 50 μm .

Polimery $[C_{60}\text{-Pd}_x]_n$ bez względu na sposób syntezy (chemiczny lub elektrochemiczny) wykazują aktywność elektrochemiczną w ujemnym zakresie potencjałowym, co jest związane z redukcją sieci fulerenowych wbudowanych w polimer. Warstwy utworzone z polimerów

syntetyzowanych chemicznie wykazują znacznie niższe przewodnictwo niż warstwy uzyskane w wyniku elektropolimeryzacji. Procesy redukcji tych warstw cechuje niższa szybkość i wydajność. Pojemność warstwy polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ złożonego z dużych aglomeratów wynosi około 30 F/g, a maksymalny ujemny potencjał, przy którym polimer zachowuje trwałość to -1700 mV. Film złożony z polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_x]_n$, uzyskanego w procesie elektropolimeryzacji, wykazuje pojemność 85 F/g, przy trwałości elektrochemicznej do -1700 mV. Należy podkreślić, iż wartości te zostały wyznaczone dla różnych grubości warstw o odmiennej topografii powierzchni.



Rys. 2. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne uzyskane dla elektrody złotej pokrytej chemicznie syntetyzowanym polimerem $[C_{60}\text{-Pd}_x]_n$ umieszczonej w acetonitrylu zawierającym 0,1 M (n-But₄N)ClO₄. Szybkość zmian potencjału elektrody wynosiła 100 mV/s. Masa naniesionego polimeru była równa 0,5 μg. Polimery uzyskano z syntez: a) elektrochemicznej, oraz chemicznej (b) $[C_{60}\text{-Pd}]_n$, c) $[C_{60}\text{-Pd}_2]_n$, d) $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$). R₁, R₂ – piki redukcji fulerenu w sieci polimerowej.

Duże, ziarniste formy $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ są luźno związane zarówno ze sobą jak i z podłożem. Taka budowa warstwy nakładanej na powierzchnię elektrody powoduje, że jest ona nietrwała. Utrudniony jest również dostęp do wnętrza aglomeratów dla jonów elektrolitu z roztworu, co

znacząco spowalnia transport ładunku w warstwie. Mała powierzchnia styku poszczególnych ziaren ma również negatywny wpływ na właściwości elektrochemiczne takiego materiału.

Opracowanie metody separacji cząstek polimerowych na pojedyncze nanocząstki pozwoliło na poprawę właściwości zarówno mechanicznych jak i elektrochemicznych otrzymywanych materiałów. W zależności od warunków syntezy (czasu, stosunku substratów, temperatury oraz intensywności mieszania) nanocząstki C₆₀-Pd mogą przyjmować różne formy; od form nieregularnych ([C₆₀-Pd]_n), poprzez płatki ([C₆₀-Pd₂]_n), do regularnych kulistych nanocząstek ([C₆₀-Pd₃]_n), o średnicy zależnej od warunków syntezy (Rys. 1.a). Kształt nanocząstek w znaczący sposób zmienia właściwości pojemnościowe warstw. Wartości te dla polimeru [C₆₀-Pd]_n wynoszą 195 F/g, [C₆₀-Pd₂]_n – 125 F/g oraz [C₆₀-Pd₃]_n – 90 F/g i są wyższe od pojemności warstwy uzyskanej w wyniku polimeryzacji elektrochemicznej (85 F/g) przy zachowaniu tej samej masy polimeru pokrywającego elektrodę pracującą (55 mg/cm²). Maksymalna wartość pojemności tworzonego elektrochemicznie polimeru [C₆₀-Pd]_n opisana w literaturze wynosi 240 F/g, jest to jednak wartość uzyskana dla bardzo cienkiej warstwy (10 µg/cm²). Trwałość polimerów tworzonych dwiema drogami syntezy jest również porównywalna i wzrasta wraz z udziałem palladu w masie polimerowej. Oba polimery wykazują tę samą zmienność przewodnictwa, pojemności oraz szerokości okna potencjałowego, w którym mogą być stosowane bez rozpadu od wielkości kationu elektrolitu podstawowego domieszkującego warstwę. Zmiana wielkości jonu amoniowego w szeregu (Met)₄N⁺, (Et)₄N⁺, (*n*-But)₄N⁺, (*n*-Hx)₄N⁺ powoduje spadek przewodnictwa warstwy chemicznie tworzonego polimeru [C₆₀-Pd₃]_n ze 105 do 32 µS, pojemności właściwej ze 153 do 62 F/g, maksymalnego ujemnego potencjału warunkującego trwałość elektrochemiczną z -2000 do -1500 mV. Polimer [C₆₀-Pd_x]_n uzyskany na drodze procesu elektropolimeryzacji, reaguje na zmianę elektrolitu w podobny sposób (spadek pojemności ze 145 do 70 F/g, potencjału z -2200 do -1500 mV). Nanocząsteczkowy polimer [C₆₀-Pd_x]_n jest konkurencyjny w stosunku do filmów [C₆₀-Pd_x]_n elektropolimeryzowanych na powierzchni elektrody zwłaszcza, że ten pierwszy pozyskiwany jest w dużo większych ilościach. W przypadku elektrody złotej o średnicy 0,15 cm maksymalna ilość polimeru [C₆₀-Pd_x]_n pozyskanego elektrochemicznie to około 2 µg. W wyniku pojedynczej syntezy prowadzonej w czasie przedstawionych badań uzyskiwano ok. 10 mg proszku polimerowego.

W wyniku polimeryzacji chemicznej uzyskano również polimer [C₆₀-Pt]_n (Rys. 1.b). Polimer ten ma postać proszku złożonego z ziaren o różnej wielkości, podobnie jak w przypadku [C₆₀-Pd_x]_n. Po poddaniu materiału działaniu dezintegratora ultradźwiękowego

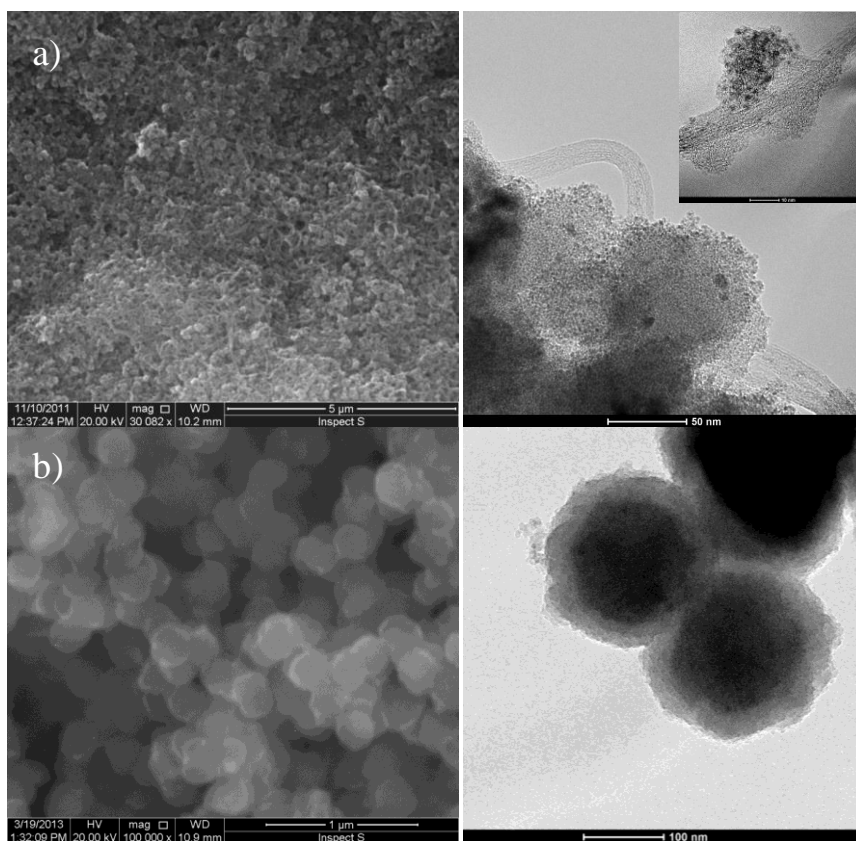
rozpadają się one na kuliste nanocząstki. Zmiana stosunku C_{60} :Pt w roztworze nie zmienia kształtu cząstki, wpływa jednak na ich średnicę. Zmienia się ona od 800 nm dla stosunku 1:1, przez 650 nm dla 1:2 aż do 180 nm dla stosunku 1:3. Zwiększenie zawartości atomów metalu w roztworze reakcyjnym powoduje ujednoczenie rozmiaru cząstek polimerowych. Wszystkie cząstki uformowane są z rozgałęzionych łańcuchów. Pomiary składu cząstek wykazały, iż stosunek atomów platyny przypadających na cząsteczkę C_{60} w przypadku wszystkich rozmiarów cząstek wynosi około 1:1.

Polimer $[C_{60}\text{-Pt}]_n$ uzyskany w wyniku polimeryzacji chemicznej wykazuje znacznie lepsze właściwości elektrochemiczne, niż jego odpowiednik polimeryzowany w warunkach elektrochemicznych. Na krzywych chronowoltamperometrycznych rejestrowanych dla $[C_{60}\text{-Pt}]_n$ uzyskanego elektrochemicznie nie obserwuje się wykształcenia typowych odwracalnych pików redukcji i utlenienia. Polimer ten redukuje się wolniej niż jego odpowiednik z udziałem palladu, a proces ten ma miejsce jedynie w powierzchniowych warstwach. Przyłożenie potencjału bardziej ujemnego niż -1400 mV do elektrody pokrytej elektropolimeryzowanym polimerem $[C_{60}\text{-Pt}]_n$ powoduje rozpad warstwy. W przypadku $[C_{60}\text{-Pt}]_n$ uzyskanego w wyniku syntezy chemicznej warstwa jest trwała w warunkach cyklicznej polaryzacji w zakresie potencjałowym do -1800 mV. Pojemności nanocząsteczkowego polimeru z udziałem platyny w zależności od zastosowanego elektrolitu podstawowego mieszczą się w przedziale 100-130 F/g, są więc niższe niż uzyskiwane dla polimeru $[C_{60}\text{-Pd}]_n$.

Znaczną część pracy poświęcono pokazaniu możliwości praktycznego zastosowania uzyskiwanych materiałów. W tym celu podjęto działania dążące do podniesienia ich przewodnictwa i pojemności oraz zwiększenia stabilności elektrochemicznej i mechanicznej, co jest niezbędne w konstrukcji superkondensatorów, baterii polimerowych i przetworników energii. Część badań ukierunkowano również na rozszerzenie okna potencjałowego, w jakim materiał wykazuje aktywność elektrochemiczną, polepszenie oraz modyfikację właściwości nanocząsteczkowego polimeru $[C_{60}\text{-Pd}]_n$, a co za tym idzie poszerzenie możliwości potencjalnych zastosowań osiągnięto poprzez syntezę kompozytów z jego udziałem.

W tym celu tworzono kompozyty polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ z jednościennejnanorurkami węglowymi (Rys. 3.a). Przeprowadzone analizy wykazały, iż materiał kompozytowy zawierający jedynie 18% polimeru, ma pojemność o 30% wyższą, niż czysty polimer $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$, co obniża koszt jego produkcji około pięciokrotnie (CNT są tańsze niż substraty potrzebne przy polimeryzacji $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$). Przy założeniu, że pojemność materiału związana

jest w głównej mierze z procesami redoks w składowej polimerowej kompozytu i przeliczeniu pojemności na jego masę w kompozycie osiąga ona wartość około 680 F/g. Polimer w postaci aglomeratów wykazuje pojemność właściwą równą 35 F/g. Dodatkowo elastyczne włókna węglowe zwiększają mechaniczną trwałość kompozytu i uodparniają go na tzw. „puchnięcie”. Zarejestrowane krzywe ładowania i rozładowania pokazały, że materiał zachowuje się stabilnie, a nawet w następstwie kolejnych cykli jego pojemność nieznacznie wzrasta. Nie stwierdzono również ograniczeń w wydajności redukcji polimeru przy wzroście grubości warstwy, co miało miejsce w przypadku czystego polimeru. W porównaniu z syntezą elektrochemiczną kompozytów C_{60} -Pd/CNT, metoda chemiczna nie wymaga stosowania kosztownego elektrochemicznego sprzętu (potencjostaty, elektrody itd.), a jednolity w całej swej objętości materiał może być produkowany w dużych ilościach. Możliwe jest również naniesienie go na duże powierzchnie o zróżnicowanym kształcie, poprzez zastosowanie metody odparowania rozpuszczalnika z kropli.



Rys. 3. Zdjęcia SEM (lewy panel) oraz TEM (prawy panel) przedstawiające a) kompozyt C_{60} -Pd/SWNCT oraz nanocząstki kompozytowe „core-shell” C_{60} -Pd@PPY.

Kulista forma nanocząstek $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ pozwoliła na wytworzenie cząstek typu „core-shell” (Rys. 3.b). Otoczenie elektrochemicznie aktywnego polimeru $[C_{60}\text{-Pd}_3]_n$ przewodzącym w odmiennym zakresie potencjałowym polipirolelem pozwoliło uzyskać nanokompozyt o właściwościach nanozłącza *p-n*. Niska średnica cząstki rdzeniowej oraz grubość płaszczka, którą można regulować w zależności od potrzeb, pozwala sądzić, iż cząstki „core-shell” $C_{60}\text{-Pd@PPY}$ znajdą zastosowanie w układach konwersji energii słonecznej. Dużo większa, niż w układach warstwowych lub standardowych heterozłączach objętościowych powierzchnia czynna styku polimerów *p* i *n* wchodzących w skład cząsteczki, może w znaczący sposób podnieść wydajność potencjalnych ogniw słonecznych.

Wykonano również szereg syntez kompozytów typu „core-shell”, w których kulista nanocząstka polipirolowa stanowiła rdzeń, natomiast polimer $[C_{60}\text{-Pd}]_n$ pełnił rolę otoczki. Pozwoliło to na rozszerzenie zakresu potencjałowego w którym cząstki są aktywne elektrochemicznie do prawie 2 V (od -1500 do 400 mV). Taka konstrukcja kompozytu sprawia, że materiał ten może w elektrochemicznych kondensatorach spełniać rolę zarówno katody jak i anody. Wykorzystując kompozyt $PPY@C_{60}\text{-Pd}$ skonstruowano i zbadano dwuelektrodowy układ symetryczny, będący modelowym układem rzeczywistej konstrukcji kondensatorów.