

**Budowa i właściwości fizykochemiczne
cienkich warstw [C60]fulerenu, jego
wybranych pochodnych, lub jednościennych
nanorurek węglowych i przewodzących
polimerów fulerenowych**



Piotr Pięta

Praca doktorska

**wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
w Zakładzie Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**

Promotor: prof. dr hab. Włodzimierz Kutner

Warszawa, czerwiec 2009

H. N. K.
Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.418/09



90000000009112

*A-21-7
K-p - 185
K-p - 161*

<http://rcin.org.pl>



B. 418/09

Składam serdeczne podziękowania prof. dr hab. Włodzimierzowi Kutnerowi za wskazanie interesującej tematyki, cenne wskazówki i wszechstronną pomoc okazaną w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dziękuję prof. Francisowi D'Souzie (Wydział Chemii Uniwersytetu Stanowego Wichita, Wichita, USA) i prof. dr hab. Krzysztofowi Winklerowi (Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku) za pomoc w pracy badawczej.

Dziękuję koleżankom i kolegom z Zakładu Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych IChF PAN za okazaną pomoc i życzliwość.

Dziękuję rodzinie i przyjaciołom za pomoc, dobre rady, otuchę i nieustanną motywację.

Pragnę również podziękować:

- Prof. Lotharowi Dunschowi (Wydział Elektrochemii i Polimerów Przewodzących w Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research, Dresden, Niemcy) za umożliwienie pracy w kierowanym przez niego laboratorium w ramach dziesięcnomiesięcznego stażu naukowego i pomoc w pracy badawczej.
- Dr Andreasowi Petrovi i Frankowi Ziegswi (Wydział Elektrochemii i Polimerów Przewodzących w Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research, Dresden, Niemcy) za pomoc w pracy badawczej.
- Dr hab. inż. Robertowi Nowakowskiemu (Zakład VI IChF PAN, Warszawa) za wykonanie zdjęć AFM elektroforetycznie osadzonych warstw C₆₀.
- Dr hab. inż. Januszowi W. Sobczakowi (Zakład VI IChF PAN, Warszawa) za wykonanie badań XPS warstw elektroforetycznie osadzonych agregatów C₆₀ i kompozytów nanorurkowo-polimerowych.
- Dr hab. inż. Zbigniewowi Kaszkurowi (Zakład V IChF PAN, Warszawa) za wykonanie badań XRD warstw elektroforetycznie osadzonych agregatów C₆₀.
- Dr hab. inż. Andrzejowi Sadkowskiemu (Zakład VI IChF PAN, Warszawa) za pomoc w interpretacji wykresów impedancyjnych.
- Dr inż. Grażynie Z. Żukowskiej (Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej) za wykonanie widm Ramana warstw pyr-SWCNTs, C₆₀, C₆₀-O, C₆₀-Pd, pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd.
- Dr Ewie Utzig (Zakład II IChF PAN, Warszawa) za wykonanie badań TGA pyr-SWCNTs.
- Dr Adamowi Peszowi (Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa) za wykonanie zdjęć FE-SEM warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fe)-Pd.
- Mgr Emilii Grodzkiej (Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku) i mgr Magdalenie Warczak (Zakład VI IChF PAN, Warszawa) za pomoc w pracy badawczej.
- Dr Amy Lea McCarty i mgr Ganeshowi M. Venukadasula (Wydział Chemii Uniwersytetu Stanowego Wichita, Wichita, USA) za zsyntetyzowanie badanych związków.
- Dr Agacie Goździk za pomoc w przygotowaniu pracy doktorskiej.
- Fundacji im. M. Nowickiego i Fundacji Deutsche Bundesstiftung Umwelt za dziesięcnomiesięczne stypendium naukowe.

Niniejsza praca powstała dzięki finansowemu wsparciu

- Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt badawczy własny prof. dr hab. Włodzimierza Kutnera, nr N204 046 31/1214).
- Europejskiemu Funduszowi Rozwoju Regionalnego (projekt badawczy, pt.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie - Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, nr POIG.01.01.02-00-008/08-00)

Materiał zawarty w niniejszej rozprawie był częściowo przedstawiony przez autora rozprawy na następujących konferencjach:

1. W. Kutner, P. Pieta, R. Nowakowski, J. W. Sobczak, Z. Kaszkur, A. L. McCarty, F. D'Souza, „ERMIS 8, Electrode Reaction Mechanism and Interfacial Structure”, Freudenstadt-Lauterbad, Niemcy. Prezentacja ustna, pt.: „Preparation and selected properties of electrophoretic [C₆₀]fullerene films”.
2. W. Kutner, P. Pieta, R. Nowakowski, J. W. Sobczak, Z. Kaszkur, A. L. McCarty, F. D'Souza, „Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing, the 2nd International Workshop”, Kazimierz Dolny. Prezentacja plakatu, pt.: „Composition, Structure, surface topography and Electrochemical Properties of Electrochemically deposited fullerene films”.
3. P. Pieta, A. Petr, W. Kutner, L. Dunsch, „18th International Conference on Physical Organic Chemistry” Warszawa. Prezentacja ustna, pt.: „Mass Spectrometric and in situ ESR Vis-NIR Spectroelectrochemical investigations of the Mechanism of the C₆₀ Electropolymerization in the Presence of Dioxygen in Aprotic Solvents”.
4. P. Pieta, A. Petr, W. Kutner, L. Dunsch, „57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Edynburg, Szkocja. Prezentacja ustna, pt.: „In situ ESR Spectroscopic Detection on an Electrochemically Generated Superoxide Radical, O₂^{•-}, by Spin Trapping”.
5. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, M. Warczak, A. Sadkowski, G. Z. Zukowska, G. M. Venkatasula, F. D'Souza, W. Kutner, „Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing, the 3rd International Workshop”, Włodowice, Polska. Prezentacja plakatu, pt.: „Preparation and selected properties of composites of the C₆₀-Pd conducting polymer and single-wall carbon nanotubes”.
6. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, M. Warczak, A. Sadkowski, G. Z. Zukowska, G. M. Venkatasula, F. D'Souza, W. Kutner, „International Meeting on the Chemistry of Nanotubes: Science and Applications”, Sarragossa, Hiszpania. Prezentacja plakatu, pt.: „Electrochemical preparation of a composite of the C₆₀-Pd conducting polymer and single-wall carbon nanotubes, and its selected properties”.
7. P. Pieta, G. M. Venkatasula, F. D'Souza, W. Kutner, „XXIIIrd International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials Molecular Nanostructures”, Kirchberg, Austria. Prezentacja plakatu, pt.: „Preparation and selective properties of a new composite material for electrochemical capacitor built of single-wall carbon nanotubes coated with the mixed fullerene-palladium co-polymer and bithiophene polymer film”.

Materiał przedstawiony w pracy jest zawarty w następujących pracach:

- prace opublikowane

1. W. Kutner, P. Pieta, R. Nowakowski, J. W. Sobczak, Z. Kaszukur, A. L. McCarty, F. D'Souza. „Composition, structure, surface topography, and electrochemical properties of electrophoretically deposited nanostructured fullerene films”, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5635.
2. P. Pieta, A. Petr, W. Kutner, L. Dunsch. „In situ ESR spectroscopic evidence of the spin trapped superoxide radical, $O_2^{\bullet-}$, electrochemically generated in DMSO at room temperature”, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3412.
3. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner. „Preparation and selected properties of a composite of the C_{60} -Pd conducting polymer and single-wall carbon nanotubes”, *Phys. Stat. Solidi B* **2008**, *245*, 2292.
4. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, M. Warczak, A. Sadkowski, G. Z. Zukowska, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner. „Conductive, capacitive and viscoelastic properties of a new composite of the C_{60} -Pd conducting polymer and single-wall carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 6682.
5. P. Pieta, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner. „Preparation and selected properties of an improved composite of the electrophoretically deposited single-wall carbon nanotubes, electrochemically coated with a C_{60} -Pd and polybisthiophene mixed polymer film”, *J. Phys. Chem. C.* **2009** – praca przyjęta do druku 18.06.2009 r.

- prace w przygotowaniu

1. P. Pieta, G. Z. Zukowska, A. Petr, L. Dunsch, W. Kutner. „In situ ESR and vis-NIR spectroelectrochemical as well as mass spectrometric and Raman spectroscopy investigations of the mechanism of C_{60} electropolymerization in aprotic solvent solutions in the presence of dioxygen”.
2. P. Pieta, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner. „Photochemical, capacitive and impedance properties of the composite film of the electrophoretically deposited single-wall carbon nanotubes, electrochemically coated with fullerene-ferrocene-based polymer film”.

Zgłoszone patenty

P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, A. L. Balch, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner. „Materiał kompozytowy do budowy kondensatorów elektrochemicznych oraz sposób jego przygotowania”, zgłoszenie nr P 386921.

Wykaz skrótów i symboli	i
Wstęp	1
1 Część literaturowa	2
1.1 Fuleren C ₆₀ i nanorurki węglowe	2
1.2 Elektroforetyczne osadzanie C ₆₀ i CNTs.....	7
1.2.1 Wprowadzenie	7
1.2.2 Elektroforetyczne osadzanie agregatów C ₆₀	8
1.2.3 Elektroforetyczne osadzanie CNTs	10
1.3 Elektropolimeryzacja C ₆₀	16
1.4 Polimery przewodzące π-elektronowo	24
1.5 Warstwy kompozytowe zbudowane z polimerów przewodzących i nanorurek węglowych do budowy kondensatorów elektrochemicznych	26
2 Część doświadczalna	31
2.1 Odczynniki	31
2.2 Aparatura i techniki badawcze	32
2.2.1 Elektroforeza	32
2.2.2 Woltamperometria cykliczna (CV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) i mikrogravimetria piezoelektryczna (PM).....	33
2.2.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM).....	38
2.2.4 Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (FE-SEM)	39
2.2.5 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	40
2.2.6 Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD).....	40
2.2.7 Spektroskopia Ramana	41
2.2.8 Jednoczesna spektroskopia elektronowego rezonansu spinowego (ESR), światła widzialnego, bliskiej podczerwieni (vis-NIR) i woltamperometrii cyklicznej (CV).....	44
2.2.9 Analiza termogravimetryczna (TGA).....	46
2.2.10 Spektrometria mas (MS).....	47
2.3 Procedury badawcze	47
2.3.1 Elektroforetyczne osadzanie warstw C ₆₀ i badanie ich właściwości elektrochemicznych	47
2.3.2 Elektroforetyczne osadzanie warstw pyr-SWCNTs	49
2.3.3 Osadzanie warstwy polimeru palladowo-fulerenowego (C ₆₀ -Pd) oraz kompozytu pyr-SWCNTs i C ₆₀ -Pd (pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)).....	50

2.3.4	Osadzanie warstwy mieszanego polimeru palladowo-fulerenowego (C ₆₀ -Pd) i polibitofenu (PBT) oraz kompozytu pyr-SWCNTs, C ₆₀ -Pd i PBT (pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT).....	51
2.3.5	Osadzanie warstwy polimeru fulerenowo-tlenowego (C ₆₀ -O) oraz kompozytu pyr-SWCNTs (C ₆₀ -O)	51
2.3.6	Osadzanie warstwy polimeru zbudowanego z 2-(ferocenylo)fulereno[C60]pirolidyny (C ₆₀ -Fc) i palladu (Pd) oraz kompozytu pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd.....	52
3	Wyniki i dyskusja.....	53
3.1	Właściwości warstw agregatów C ₆₀ elektroforetycznie osadzonych na elektrodach stałych.....	53
3.1.1	Elektroforetyczne osadzanie warstw C ₆₀	53
3.1.2	Topografia powierzchni warstw elektroforetycznie osadzonych agregatów C ₆₀ ...	55
3.1.3	Zmiany w warstwie C ₆₀ towarzyszące jej procesom elektrodowym	59
3.1.4	Elektrochemiczne roztwarzanie elektroforetycznie osadzonej warstwy C ₆₀	66
3.1.5	Skład i struktura obojętnej, elektrozredukowanej, a następnie elektROUTLENIONEJ, elektroforetycznie osadzonej warstwy C ₆₀	67
3.2	Warstwy pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzone na elektrodach stałych	71
3.2.1	Termograwimetryczna analiza składu pyr-SWCNTs	71
3.2.2	Elektroforetyczne osadzanie pyr-SWCNTs.....	72
3.2.3	Topografia powierzchni elektroforetycznie osadzonych warstw pyr-SWCNTs ...	73
3.2.4	Elektryczne i viskoelastyczne właściwości elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs.....	76
3.3	Materiał kompozytowy zbudowany z polimeru fuleronowo-palladowego (C ₆₀ -Pd) i jednościennych nanorurek węglowych (pyr-SWCNTs)	78
3.3.1	Otrzymywanie i właściwości elektrochemiczne warstw C ₆₀ -Pd i pyr-SWCNTs C ₆₀ -Pd.....	78
3.3.2	Topografia powierzchni i względna szorstkość warstw C ₆₀ -Pd i pyr-SWCNTs C ₆₀ -Pd.....	80
3.3.3	Widma Ramana warstw C ₆₀ -Pd i pyr-SWCNTs C ₆₀ -Pd	82
3.3.4	Właściwości elektrochemiczne i viskoelastyczne warstw C ₆₀ -Pd i pyr-SWCNTs C ₆₀ -Pd.....	83
3.3.5	Impedancyjna charakterystyka warstw C ₆₀ -Pd i C ₆₀ -Pd pyr-SWCNTs	86
3.4	Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z mieszanych polimerów, takich jak fulerenowo-palladowego (C ₆₀ -Pd) i polibitiofenowego (PBT) oraz jednościennych nanorurek węglowych	92
3.4.1	Otrzymywanie i właściwości elektrochemiczne i viskoelastyczne warstw (C ₆₀ -Pd)-PBT i pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT	92
3.4.2	Topografia powierzchni warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT	98
3.4.3	Skład ilościowy warstwy (C ₆₀ -Pd)-PBT i pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT.....	100

3.4.4	Impedancyjne właściwości warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT	102
3.4.5	Badanie właściwości warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT za pomocą ładowania i rozładowywania jej w warunkach galwanostatycznych	106
3.5	Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru fulerenowo-tlenowego (C ₆₀ -O) i jednościennych nanorurek węglowych.....	108
3.5.1	Mechanizm elektropolimeryzacji C ₆₀ w obecności O ₂	108
3.5.2	Właściwości strukturalne C ₆₀ -O	117
3.5.3	Topografia powierzchni C ₆₀ -O i pyr-SWCNTs C ₆₀ -O	120
3.5.4	Elektrochemiczne i viskoelastyczne właściwości warstwy pyr-SWCNTs C ₆₀ -O.....	122
3.6	Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru 2-(ferocenylo)fulereno[C ₆₀]pirolidyny (C ₆₀ -Fc) i jednościennych nanorurek węglowych.....	127
3.6.1	Otrzymywanie i badanie właściwości elektrochemicznych i viskoelastycznych warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd za pomocą jednoczesnych pomiarów woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej	128
3.6.2	Badanie topografii powierzchni warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd za pomocą mikroskopii sił atomowych	133
3.6.3	Badanie składu warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej	134
3.6.4	Badanie właściwości elektrycznych warstw pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd za pomocą woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.....	137
4	Podsumowanie i wnioski	141
5	Proponowane kierunki dalszych badań.....	147
6	Bibliografia.....	148

Wykaz skrótów i symboli

Skrót	Znaczenie
(TBA)ClO ₄	nadchloran tetra(n-butylo)amoniowy
(TBA)PF ₆	sześciofluorofosforan tetra(n-butylo)amoniowy
bda	dibenzylidynoaceton
BT	bitiofen
C ₆₀ -Fc	2-(ferocenylo)fulereno[C ₆₀]pirolidyna
C ₆₀ -O	polimer fulereno-tlenowy
C ₆₀ -Pd	polimer fulereno-palladowy
CE	elektroda pomocnicza (ang. counter electrode)
CNTs	nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes)
CV	woltamperometria cykliczna (ang. cyclic voltammetry)
CVD	termiczne osadzanie chemiczne z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition)
D-A	diada donorowo-akceptorowa
DMF	dimetyloformamid
DMPO	5,5-dimetylo-1-pirolino- <i>N</i> -tlenek
EIS	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. electrochemical impedance spectroscopy)
EPD	osadzanie elektroforetyczne (ang. electrophoretic deposition)
ESR	elektronowy rezonans spinowy (ang. electron spin resonance)
fcc	układ regularny ściennie centrowany
FE-SEM	elektronowy mikroskop skaningowy z emisją polową (ang. field emission scanning electron microscope)
hcp	układ heksagonalny o największym upakowaniu
HiPCO	wysokociśnieniowy rozkład CO (ang. high-pressure CO decomposition)
HOPG	wysoce zorientowany grafit pirolityczny (ang. highly oriented pyrolytic graphite)
HRTEM	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. high-resolution transmission electron microscopy)
ITO	tlenek indowo-cynowy (ang. indium tin oxide)

LB	technika Langmuira-Blodgett (ang. Langmuir-Blodgett technique)
LS	technika Langmuira-Schaefera (ang. Langmuir-Schaefer technique)
MS	spektrometria mas (ang. mass spectrometry)
MWCNTs	wielościenne nanorurki węglowe (ang. multi-wall carbon nanotubes)
NMP	1-metylo-2-pirolidon
PA	poliacetylen
PBT	polibitiofen
Pd(ac) ₂	octan palladu(II)
PEO	polietylen
PLV	odparowanie za pomocą lasera impulsowego (ang. pulse-laser vaporization)
PM	mikrogravimetria piezoelektryczna (ang. piezoelectric microgravimetry)
PPY	polipirol
PT	pulsujące synchroniczne przesunięcie styczne atomów węgla pentagonu C ₆₀ (ang. pentagonal pinch)
PTP	politiofen
pyr-SWCNTs	jednościenne nanorurki węglowe niekowalencyjnie zmodyfikowane powierzchniowo za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego
pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd	kompozyt zbudowany z elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs pokrytej za pomocą elektropolimeryzacji warstwą (C ₆₀ -Fc)-Pd
pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT	kompozyt zbudowany z elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs pokrytej za pomocą elektropolimeryzacji warstwą C ₆₀ -Pd i PBT
pyr-SWCNTs C ₆₀ -P	kompozyt zbudowany z warstwy pyr-SWCNTs i C ₆₀ -Pd osadzonej za pomocą elektropolimeryzacji
RBM	drganie pulsujące radialnie (ang. radial breathing mode)
RE	elektroda odniesienia (ang. reference electrode)
SDBS	dodecylobenzosulfonian sodu (ang. sodium dodecylbenzenesulfonate)
SDS	dodecylosiarczan sodu (ang. sodium dodecyl sulfate)
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. scanning

	electron microscopy)
SWCNTs	jednościenne nanorurki węglowe (ang. single-wall carbon nanotubes)
TOF	czas przelotu (ang. time of flight)
UV-vis	nadfiolet i światło widzialne (ang. ultraviolet-visible)
vis-NIR	światło widzialne i bliska podczerwień (ang. visible-near infrared)
WE	elektroda pracująca (ang. working electrode)

Symbol	Znaczenie
ΔB_{pp}	szerokość połówkowa sygnału ESR, T
(n, m)	wskaźniki wektora hiralnego
\vec{a}_1, \vec{a}_2	wektory sieci heksagonalnej
A	powierzchnia, m^2
B	indukcja pola magnetycznego, T
C	pojemność, F
C_0	stężenie substancji elektroaktywnej, M
C_{dl}	pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, F
c_h	wektor hiralny
CPE_{dl}	eksperymentalna pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, F
CPE_r	eksperymentalna pojemność redoks, F
C_r	pojemność redoks, F
C_s	pojemność specyficzna, $F g^{-1}$
D	współczynnik dyfuzji, $m^2 s^{-1}$
d_k	średnica krystalitów, m
E	potencjał, V
E_B	energia wiązania elektronów w atomie (ang. binding energy), J
E_k	energia kondensatora, J
$E_{p/2}$	potencjał połówkowy pik, V
f_0	częstotliwość rezonansowa przetwornika kwarcowego, Hz
Δf	zmiana częstotliwości rezonansowej przetwornika kwarcowego, Hz
g	współczynnik rozszczepienia spektroskopowego
h	odległość między okładkami kondensatora, m
i	prąd, A
k	elektromechaniczna stała sprzężenia rezonatora, $A^2 s^2 cm^{-2}$
l	grubość warstwy, m
m	masa, kg
Δm	zmiana masy przetwornika kwarcowego, kg
n	liczba elektronów

N_A	liczba Avogadro, mol^{-1}
Q	ładunek, C
R	uniwersalna stała gazowa równa $8,314472 \pm 0,000015 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_{ct}	opór przeniesienia ładunku, Ω
R_{el}	opór omowy elektrolitu, Ω
R_{sa}	względna szorstkość
r_s	efektywny promień Stokesa, nm
R_{sa}	względna szorstkość powierzchni
ΔR	zmiana rezystancji dynamicznej, Ω
t	temperatura, $^{\circ}\text{C}$
U	napięcie, V
v	szybkość polaryzacji, V s^{-1}
V	objętość, m^3
w	ułamek objętościowy
z	ładunek jonu, C
Z_w	impedancja Warburga, Ω
Z'	część rzeczywista impedancji, Ω
Z''	część urojona impedancji, Ω

Symbol grecki
Znaczenie

λ	długość fali promieniowania elektromagnetycznego, nm
τ	stała czasowa dyfuzji przeciwjonów w warstwie, s
ε	przenikalność elektryczna, F m^{-1}
ε_0	przenikalność elektryczna próżni, F m^{-1}
$\varepsilon_{1,2}$	przenikalność elektryczna mieszanych dwóch rozpuszczalników
θ_h	kąt hiralny, stopień
ε_r	względna przenikalność elektryczna materiału
Δ	szerokość połówkowa refleksu XRD, stopień
θ	połówka kąta rozproszenia, stopień
Λ	pozorne przewodnictwo redoks, S m^{-1}

η	lepkość dynamiczna, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_q	moduł ścinający kwarcu, $\text{g s}^{-2} \text{cm}^{-1}$
ρ	gęstość, g cm^{-3}
ρ_q	gęstość kwarcu, g cm^{-3}
ω	częstość kołowa, rad s^{-1}

Wstęp

Światowy postęp techniki zawdzięczamy pracom badawczym, których celem jest opracowanie nowych rozwiązań technologicznych pozwalających osiągnąć większą wydajność, szybkość i niezawodność pracy urządzeń energetycznych, elektronicznych, hydraulicznych itp. Miniaturyzacja urządzeń, zwłaszcza w elektronice, z jednej strony charakteryzuje się niezaprzeczalnymi walorami estetycznymi, a z drugiej główną jej zaletą jest znaczne zmniejszenie zużycia energii w porównaniu do urządzeń tradycyjnych. Wśród tych prac znaczące miejsce zajmują badania zmierzające do wytworzenia i określenia właściwości nowych materiałów. Naprzeciw wymaganiom mniejszej energochłonności wychodzą nowoczesne nanomateriały. Do nich zaliczają się cienkie warstwy zbudowane z fulerenów i nanorurek węglowych. Dzięki swoim unikatowym właściwościom fizykochemicznym, fulereny i ich pochodne oraz nanorurki węglowe mogą być wykorzystywane do konstruowania zarówno urządzeń zdolnych do przetwarzania energii, jak i jej gromadzenia.

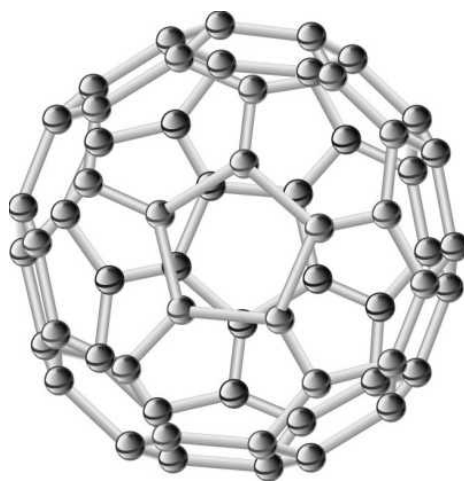
Głównym celem naukowym niniejszej rozprawy było przeprowadzenie badań podstawowych ukierunkowanych na zastosowanie praktyczne, zmierzających do wytworzenia nowych cienkowarstwowych materiałów zbudowanych z C_{60} lub jego pochodnych i powierzchniowo modyfikowanych jednościennych nanorurek węglowych o kontrolowanych właściwościach, umożliwiających ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach do magazynowania lub przetwarzania energii.

1 Część literaturowa

1.1 Fuleren C_{60} i nanorurki węglowe

Do niedawna grafit i diament były jedynymi znanymi odmianami alotropowymi węgla. Różnią się one hybrydyzacją orbitali atomowych, sposobem uporządkowaniem atomów w sieci krystalicznej i właściwościami fizycznymi. Orbitale atomowe węgla charakteryzują się hybrydyzacją sp^2 w graficie i sp^3 w diamencie. Dlatego grafit wykazuje strukturę warstwową o heksagonalnie ułożonych atomach węgla w warstwie, a grafit tetraedryczną. Okazało się jednak, że istnieją jeszcze dwie inne postacie alotropowe węgla, a mianowicie fulereny (ang. fullerenes) i nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes, CNTs). Zarówno grafit, jak i diament występują w postaci atomowej a wiązania ich brzegowych atomów w sieci krystalicznej są wysycone innymi pierwiastkami. Oznacza to, że węgiel w tych odmianach nie występuje w postaci czystej.

Fulereny są alotropową odmianą węgla czystego występującą w formie cząsteczkowej. Najczęściej spotykany jest fuleren, którego cząsteczka zbudowana jest z 60 atomów węgla, C_{60} , (Rys. 1), o strukturze klatkowej składającej się z 12 pierścieni pentagonalnych i 20 pierścieni heksagonalnych. Odkrycie w 1985 r. fulerenów przez Harolda W. Kroto (Uniwersytet Sussex w Wielkiej Brytanii), Richarda E. Smalleya i Roberta F. Curla (obaj z Uniwersytetu Rice w Houston, TX, U.S.A.) zostało uhonorowane nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 1996 r.



Rys. 1. Budowa przestrzenna fulerenu C_{60} .

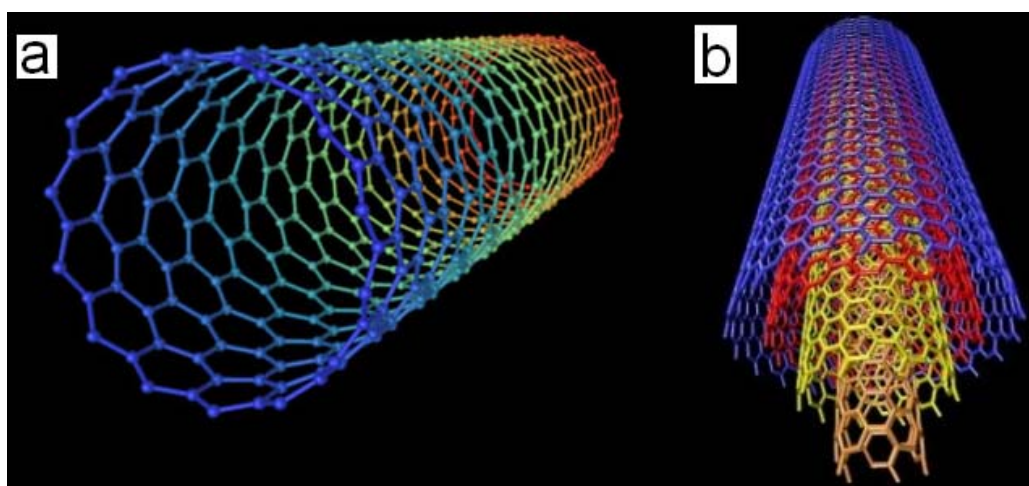
Fuleren C_{60} jest substancją występującą w przyrodzie, której cząsteczki charakteryzują się najwyższą symetrią, tj. symetrią ściętego na rogach dwudziestościanu foremnego (ikoseadru), I_h . Do C_{60} można kowalencyjnie przyłączać różne addendy tworząc różne pochodne. Co więcej, cząsteczki C_{60} są wysoce elektrododatnie, zdolne do przyłączenia nawet 6 elektronów. Są więc dobrymi akceptorami elektronów. Połączenie tych dwóch właściwości, tj. możliwości funkcjonalizacji i elektrofilowy charakter, wykorzystano do budowy diad donorowo-akceptorowych, D-A, o potencjalnej możliwości zastosowania w fotoogniwach [1]. W układach tych występuje oddziaływanie pomiędzy donorem elektronów, D, np. metaloporfiryną, i fulerem, pełniącym rolę akceptora elektronów, A [1, 2]. W wyniku tego sprzężenia może dojść do rozseparowania ładunku lub nawet całkowitego jego przeniesienia w stanie wzbudzonym donora.

Cienkie warstwy C_{60} są obiektem wielu badań ze względu na unikatowe właściwości mechaniczne, elektryczne i optyczne tego fulerenu. Opracowano wiele sposobów otrzymywania cienkich warstw fulerenów. Należy do nich: (i) sublimacja [3-7], (ii) odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu fulerenów [8-14], (iii) nanoszenie za pomocą wcierania [3, 4], (iv) elektrochemiczne utlenianie rozpuszczonych anionów fulerenowych [5, 6], (v) nanoszenie warstw Langmuira na podłoże stałe za pomocą techniki Langmuira-Blodgett, (ang. Langmuir-Blodgett technique, LB) [18-21] lub Langmuira-Shäfera (ang. Langmuir-Schaefer technique, LS) [7, 8], (vi) formowanie samoorganizujących się monowarstw [8, 9], (vii) elektroforetyczne osadzanie [10-22] i wiele innych [23-29]. Co więcej, właściwości warstw C_{60} zależą od sposobu ich przygotowania [30, 31]. Różne metody przygotowania prowadzą do otrzymania warstw zbudowanych z krystalitów C_{60} o różnej wielkości i różnym stopniu agregacji. Na przykład, jedne metody pozwalają otrzymać molekularnie gładką heksagonalnie upakowaną warstwę C_{60} [32, 33], podczas gdy inne prowadzą do osadzenia warstw niezwykle porowatych [10-13]. Wysoce zorganizowane, gęsto upakowane warstwy C_{60} nie znajdują zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych z uwagi na utrudniony transport przeciwnionów przez granicę faz warstwa|roztwór, skutecznie zmniejszając efektywne przeniesienie ładunku.

Fulereńy stosunkowo łatwo ulegają polimeryzacji tworząc uporządkowane cykliczne struktury łańcuchowe, powierzchniowe lub przestrzenne. Możliwa jest synteza dwóch rodzajów polimerów. Do jednej grupy należą homopolimery, których łańcuchy lub sieć przestrzenną tworzą cząsteczki C_{60} . Inną grupę stanowią heteropolimery, w których cząsteczki C_{60} są dołączone do głównych łańcuchów w postaci podstawników bocznych.

Cienkie warstwy polimerów C_{60} wykazują unikatowe właściwości elektryczne i optyczne, stwarzając potencjalne perspektywy zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki.

Nanorurki węglowe są czwartą odmianą alotropową węgla. Mogą być obiektami jedno- (ang. single-wall carbon nanotube, SWCNT) lub wielościennymi (ang. multi-wall carbon nanotube, MWCNT). SWCNTs zbudowane są z bezzwłocznie zwiniętych cylindrycznie grafenów, w których orbitale atomowe węgla wykazują hybrydyzację sp^2 (Rys. 2a). MWCNTs składają się z wielu grafenów zwiniętych cylindrycznie i ułożonych współosiowo jeden w drugim (Rys. 2b).



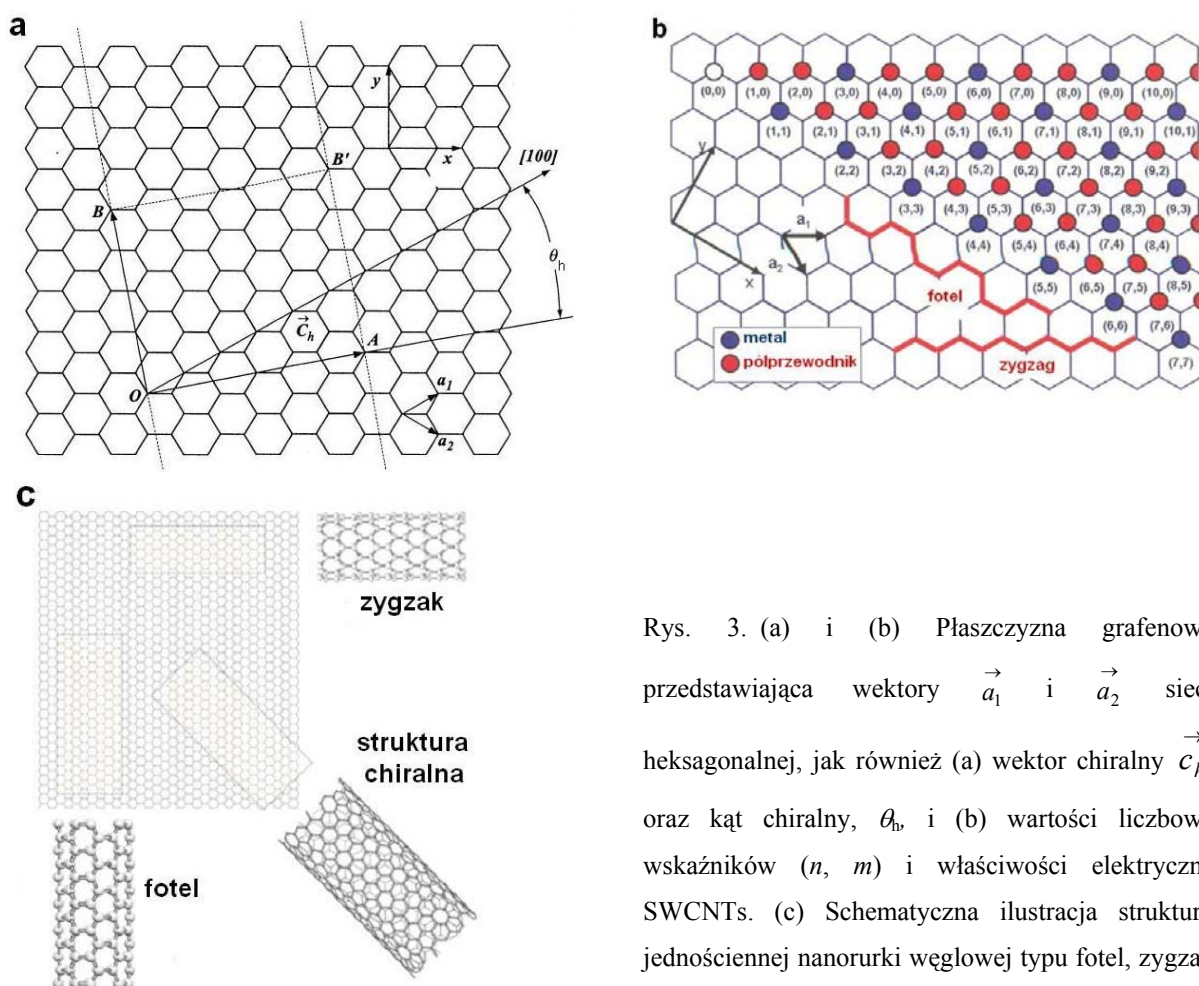
Rys. 2. Uproszczony wzór strukturalny (a) jednościennej, SWCNT, i (b) wielościennej nanorurki węglowej, MWCNT

Grafen jest izolowaną pojedynczą warstwą grafitu, o grubości jednego atomu. Zbudowany jest z regularnych sześciokątów, których wierzchołki zajmują atomy węgla (Rys. 3). Grafen zwinięty w pusty cylinder, to SWCNT. Nanorurki węglowe można określić jako jednowymiarowe przewody kwantowe (druty typu 1D) z uwagi na ich stosunek długości do średnicy wynoszący $\sim 10^2 - 10^3$. Długość nanorurek węglowych może przekraczać dziesiątki mikrometrów przy średnicy nie przekraczającej kilku nanometrów. W najczęściej otrzymywanych CNTs średnica zawiera się w granicach od 1,2 do 2,0 nm w przypadku SWCNTs do ponad 25,0 nm w przypadku MWCNTs. Przeciętna długość CNTs wynosi około 1 μm . Odległość pomiędzy sąsiednimi warstwami współosiowymi w MWCNTs, mierzona za pomocą mikroskopu HRTEM, wynosi $\sim 0,34$ nm i jest zbliżona do stałej sieci grafitu w kierunku osi c wynoszącej 0,33 nm [34, 35].

W zależności od średnicy i sposobu zwinięcia grafenu, SWCNTs wykazują różne właściwości elektryczne, np. mogą być przewodnikami lub półprzewodnikami. Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi strukturę nanorurek węglowych, a tym samym ich właściwości, są kąt chiralny, θ_h , oraz wektor chiralny, \vec{c}_h , (Rys. 3a) określony przez wskaźniki chiralne (n, m) zgodnie z zależnością:

$$\vec{c}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (1)$$

gdzie \vec{a}_1 i \vec{a}_2 to wektory sieci heksagonalnej (Rys. 3a i b).



Rys. 3. (a) i (b) Płaszczyzna grafenowa przedstawiająca wektory \vec{a}_1 i \vec{a}_2 sieci heksagonalnej, jak również (a) wektor chiralny \vec{c}_h oraz kąt chiralny, θ_h , i (b) wartości liczbowe wskaźników (n, m) i właściwości elektryczne SWCNTs. (c) Schematyczna ilustracja struktury jednościennej nanorurki węglowej typu fotel, zygzak i chiralnego [36]

Gdy $\theta_h = 0^\circ$, to SWCNT znajduje się w konfiguracji zygzaka, a gdy $\theta_h = 30^\circ$ - w konfiguracji typu fotel (Rys. 3b i c). Dla $0^\circ < \theta_h < 30^\circ$ SWCNTs są chiralne. Zjawisko

chiralności wpływa w istotny sposób na właściwości elektryczne SWCNTs. W zależności od wartości indeksów (n, m) SWCNTs mogą mieć właściwości metaliczne lub półprzewodnikowe (Rys. 3b).

Duże zapotrzebowanie na CNTs, jako materiał eksperymentalny do badań podstawowych oraz licznych prób ich zastosowań praktycznych, doprowadziło do opracowania kilku metod ich syntezy. Metody te umożliwiają wytwarzanie nanorurek, nie tylko w dużych ilościach, ale także w zadowalająco czystej, jednorodnej postaci. Jednakże żadna ze znanych metod nie pozwala na produkcję CNTs o całkowicie kontrolowanych parametrach (n,m) , jak również długości, chociaż opanowano już procedury ich otrzymywania przy kontrolowanym kierunku wzrostu. Wszystkie metody syntezy CNTs wymagają zastosowania wysokich temperatur. Wśród nich wymienić należy *(i)* katalityczną syntezę elektrołukową (ang. catalytic carbon arc discharge), *(ii)* odparowanie za pomocą lasera impulsowego (ang. pulse-laser vaporization, PLV), *(iii)* termiczne osadzanie chemiczne z fazy gazowej (ang. thermal chemical vapor deposition, CVD) oraz *(iv)* wysokociśnieniowy rozkład CO (ang. high-pressure CO decomposition, HiPCO).

Po około 15 latach prac badawczych, CNTs uznano za materiał, który może być wykorzystany do budowy nanoczuJNIKÓW, nanomateriałÓW kompozytowych, wyświetlaczy, urządzeń magazynujących i przetwarzających energię elektryczną czy też molekularnych urządzeń elektronicznych [37-40]. Wyjątkowe właściwości elektryczne i elektroniczne stawiają CNTs w kręgu zainteresowania nanotechnologii i nowoczesnej mikroelektroniki [40]. Co więcej, wysoka odporność elektrochemiczna, znacznie rozwinięta powierzchnia i niewielka gęstość pozwalają traktować CNTs jako materiał odpowiedni do budowy elektrod lub jako wypełniacz przewodzący prąd elektryczny w wielu elektrochemicznych urządzeniach magazynujących i generujących energię, takich jak kondensatory elektrochemiczne, baterie litowo-jonowe, ogniwa słoneczne i ogniwa paliwowe. CNTs zawdzięczają swoją ogromną trwałość bardzo silnym wiązaniom pomiędzy grafenowymi atomami węgla. Nanorurki węglowe charakteryzują się dużym modułem Younga, rzędu 10^{12} N/m², około pięć razy większym od modułu dla żelaza. Oznacza to, że nanorurki są bardzo wytrzymałe na rozciąganie i zginanie, a ich deformacje są sprężyste.

Zastosowanie CNTs do budowy wyżej wymienionych urządzeń najczęściej wymaga ich unieruchomienia na podłożu stałym w postaci cienkich, uporządkowanych i jednorodnych warstw. Warstwy te można przygotować na wiele różnych sposobów. Na przykład warstwy CNTs można osadzić bezpośrednio na powierzchni elektrody [41-45] za pomocą odparowania rozpuszczalnika z zawiesiny naniesionej na elektrodę [46-48], odfiltrowania

zawiesiny [49-51], nadrukowania atramentem wykonanym z zawiesiny CNTs [52, 53], kowalencyjnego związania grup funkcyjnych (dołączonych do powierzchni CNTs) z powierzchnią elektrody [54-59], zmieszania CNTs z roztworem zawierającym substancje wiążące [60], elektrostatycznego napylenie [61], techniki Langmuira-Blodgett lub elektroforezy [62].

1.2 Elektroforetyczne osadzanie C₆₀ i CNTs

1.2.1 Wprowadzenie

Elektroforetyczne osadzanie (ang. electrophoretic deposition, EPD) jest szeroko stosowanym, tanim sposobem otrzymywania cienkich warstw różnych materiałów głównie na podłożach przewodzących [62]. EPD jest powszechnie wykorzystywane do obróbki materiałów ceramicznych, produkcji warstw ochronnych i materiałów kompozytowych [63-65]. Jest to proces bardzo efektywny, zwłaszcza do wytwarzania warstw ochronnych. Warstwy te otrzymuje się z koloidów charakteryzujących się wysoką homogenicznością i gęstością upakowania. EPD umożliwia otrzymywanie zarówno bardzo cienkich, jak i bardzo grubych warstw zbudowanych z cząsteczek metali, polimerów lub mikrodrobin ceramicznych pokrywających powierzchnie płaskie o dowolnym kształcie, jak również materiały o strukturze porowatej lub włóknistej [64]. Zainteresowanie EPD nie wynika wyłącznie z przydatności zastosowania do otrzymywania warstw różnych materiałów lub ich kombinacji, ale także z jego prostoty. Osadzanie to jest bardzo wydajne; zwykle wymaga zastosowania prostego zestawu aparatury [62, 64].

EPD polega na migracji naładowanych mikro- lub nanoobjektów, zdyspergowanych w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników, w kierunku jednej z dwóch elektrod, pod wpływem przyłożonego stałego pola elektrycznego [62]. Obiekty te są osadzane na elektrodzie wskutek koagulacji prowadzącej do utworzenia porowatej warstwy na powierzchni elektrody. W odróżnieniu od wielu procedur stosowanych do przetwarzania koloidów, w EPD można stosować koloidy o stosunkowo niewielkim stężeniu. Tak więc, EPD może być stosowane do osadzenia praktycznie każdego, dokładnie rozdrobnionego ciała stałego tworzącego koloid lub zawiesinę, którego drobin nie przekraczają wielkości ~30 μm [62]. Przeważnie procedura EPD składa się z dwóch lub trzech etapów w zależności od właściwości osadzanego materiału. W przypadku takich materiałów jak C₆₀, najpierw nanoklastery C₆₀ rosną w roztworze wskutek oddziaływań hydrofobowych [16]. Oddziaływania te zaczynają odgrywać zasadniczą rolę po zmieszaniu roztworu C₆₀

w rozpuszczalniku niepolarnym z rozpuszczalnikiem polarnym. Drugi i trzeci etap jest wspólny dla każdego rodzaju zdyspergowanych cząsteczek. Zdyspergowane w cieczy drobiny są wprawiane w ruch postępowy pod wpływem przyłożonego między dwie elektrody napięcia stałego (etap drugi). Następnie drobiny łączą się wzajemnie na powierzchni elektrody przewodzącej najczęściej tworząc spójną i ciągłą warstwę. Za pomocą EPD można także pokrywać nieprzewodzący materiał, osadzony wcześniej na elektrodę przewodzącą, przez przenikanie [62]. W porównaniu z innymi metodami EPD ma wiele zalet, takich jak niski koszt, prostota, równomierność i jednolitość osadzonych warstw, możliwość łatwej kontroli grubości i topografii warstw, i inne [62]. Zalety te można z powodzeniem wykorzystać do przygotowywania warstw C_{60} i CNTs o kontrolowanej grubości i szorstkości.

1.2.2 Elektroforetyczne osadzanie agregatów C_{60}

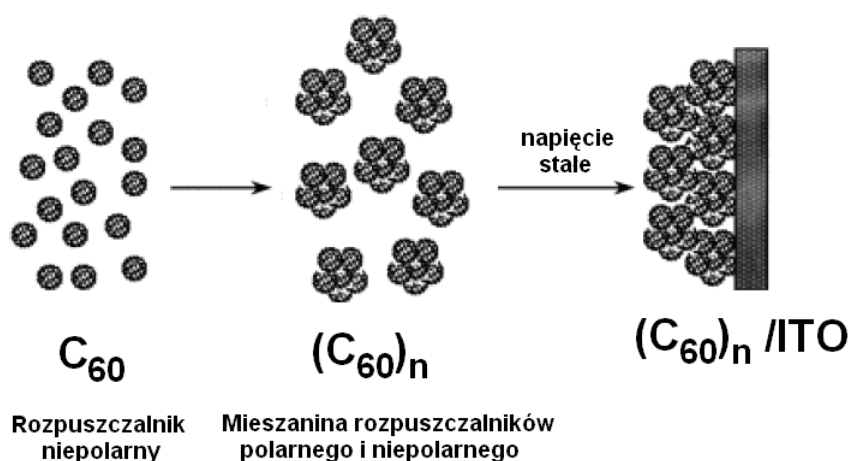
Agregaty C_{60} zwykle otrzymywane są poprzez rozpuszczenie C_{60} w rozpuszczalniku niepolarnym, a następnie dodanie do tak otrzymanego roztworu rozpuszczalnika polarnego w ściśle określonym stosunku objętościowym [14, 66]. W roztworze C_{60} w polarnym rozpuszczalniku aprotycznym, takim jak benzonitryl [18, 67], zaobserwowano powstawanie agregatów o wielkości $\sim 250 \mu\text{m}$ tylko dla stężenia C_{60} przewyższającego od $100 \mu\text{M}$. Tworzenie agregatów sprawia, że współczynnik ekstynkcji roztworu wzrasta, a widmo absorpcji UV-vis ulega znacznej zmianie [18]. Podobne zachowanie zaobserwowano także w przypadku innych rozpuszczalników [68, 69]. W roztworze niepolarnych cząsteczek C_{60} w polarnym rozpuszczalniku można wyróżnić następujące oddziaływania międzycząsteczkowe: (i) substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem; jest to słabe oddziaływanie typu van der Waalsa, (ii) rozpuszczalnika z rozpuszczalnikiem, które jest silnym oddziaływaniem pomiędzy dwoma polarnymi cząsteczkami oraz (iii) substancji rozpuszczonej z substancją rozpuszczoną, będące także słabym oddziaływaniem typu van der Waalsa [18]. Rozpuszczenie niepolarniej cząsteczki C_{60} w polarnym rozpuszczalniku zaburza strukturę rozpuszczalnika i destabilizuje cały układ poprzez zmniejszenie oddziaływania (ii). Oddziaływanie (i) nie jest w stanie skompensować tej destabilizacji, co prowadzi do dominacji oddziaływania (iii). Mechanizm ten zaczyna dominować, gdy stężenie C_{60} w benzonitrylu przekroczy $100 \mu\text{M}$. Dla niepolarnych rozpuszczalników aprotycznych, takich jak toluen lub benzen, zmniejszenie oddziaływań (ii) może być skompensowane przez oddziaływania (i). Dlatego C_{60} jest dobrze rozpuszczalny i nie agreguje w tych rozpuszczalnikach. Wynika stąd, że polarność rozpuszczalnika odgrywa decydującą rolę w tworzeniu agregatów C_{60} [18, 70]. Dlatego w celu otrzymania agregatów C_{60}

przygotowywane są roztwory mieszane dwóch rozpuszczalników, tj. polarnego i niepolarnego. Przenikalność elektryczna mieszanych dwóch rozpuszczalników, $\varepsilon_{1,2}$, wyrażona jest następującą zależnością [70]:

$$\varepsilon_{1,2} = w_1 \varepsilon_1 + w_2 \varepsilon_2 \quad (2)$$

gdzie wskaźniki 1 i 2 oznaczają, odpowiednio, rozpuszczalnik 1 i 2, a w to ich ułamek objętościowy. C_{60} tworzy agregaty w roztworze, którego przenikalność elektryczna wynosi $\varepsilon_{1,2} \geq 13$ [70]. Agregacja ta jest procesem odwracalnym, a agregaty C_{60} pozostają w równowadze dynamicznej z cząsteczkami niezagregowanymi C_{60} [70].

Elektroforetyczne osadzanie warstwy C_{60} można podzielić na trzy etapy (Rys. 4).



Rys. 4. Poglądowy schemat powstawania agregatów C_{60} w mieszaninie rozpuszczalników polarnego i niepolarnego, a następnie elektroforetycznego ich osadzania na elektrodzie ITO [10]

Wskutek oddziaływań hydrofobowych [16, 18] wywołanych zmieszaniem roztworu C_{60} z rozpuszczalnikiem polarnym w ściśle określonych proporcjach, najpierw w roztworze powstają nanoklastery C_{60} , które łącząc się wzajemnie tworzą agregaty. W zależności od czasu agregacji powstają agregaty C_{60} o różnej wielkości [22]. Co więcej, odpowiedni dobór warunków agregowania może doprowadzić do powstania w zawiesinie obiektów o strukturze fraktalnej [71]. Następnie po przyłożeniu napięcia stałego do dwóch równoległych względem siebie elektrod zanurzonych w zawiesinie agregatów C_{60} , następuje ich migracja w kierunku

elektrody dodatniej. Ruch agregatów w zewnętrznym polu elektrycznym ku elektrodzie dodatniej może świadczyć, że są one obdarzone ładunkiem ujemnym. Jednakże natura tego ładowania nie jest do końca wyjaśniona. Można jedynie przypuszczać, że elektrofilowy charakter cząsteczki C_{60} sprawia, że solwatuujące ją dipolowe cząsteczki polarnego rozpuszczalnika ustawiają się do niej swoimi dodatnimi biegunami sprawiając, że zewnętrzny cząsteczkowy ładunek utworzonego solwatu jest ujemny. Agregaty C_{60} , po dotarciu do elektrody, osadzają się na niej tworząc cienką warstwę. Okazuje się, że im napięcie przyłożone do elektrod jest większe, tym mniej porowata jest powstająca warstwa [10].

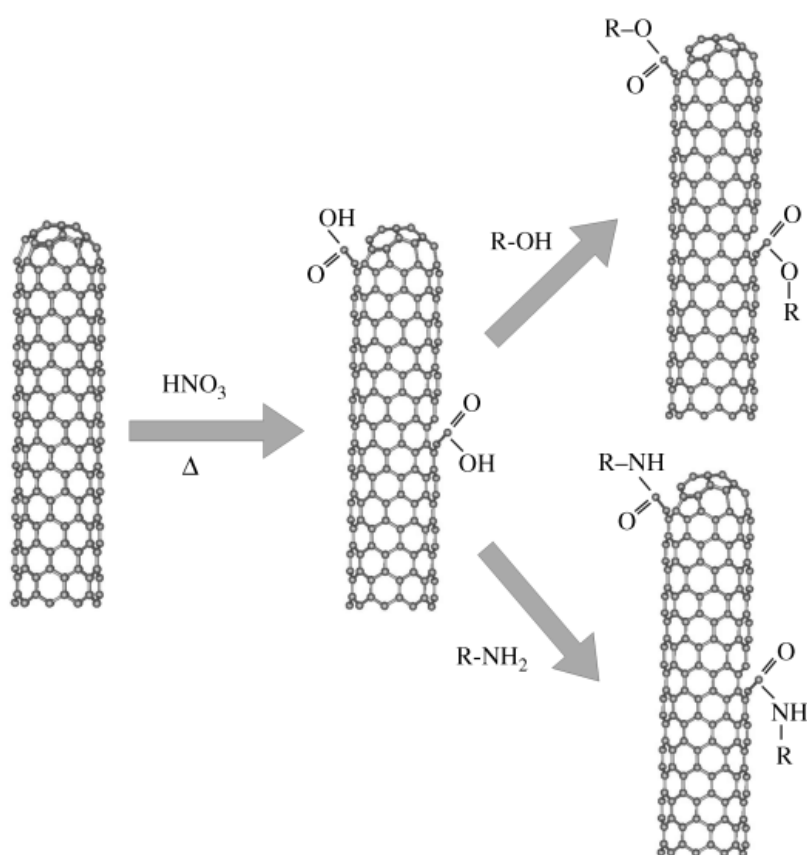
Warstwy fulerenów, elektroforetycznie osadzone z zawiesiny C_{60} [10-22], są obiecującym materiałem do modyfikowania elektrod stosowanych w różnych urządzeniach. Na przykład stosunkowo cienkie i porowate elektroforetyczne warstwy C_{60} efektywnie absorbują światło. Warstwy te mogą być wykorzystane w urządzeniach fotowoltaicznych [72]. Ponadto, elektrotlenianie metanolu jest bardzo wydajne na elektroforetycznie osadzonej warstwie C_{60} dodatkowo domieszkowanej nanocząstkami Pt [13]. Znacznie rozwinięta powierzchnia elektrody pokrytej tą warstwą pozwala na osiągnięcie wysokich prądów elektrotleniania metanolu umożliwiając miniaturyzację elektrod do budowy metanolowych ogniw paliwowych [13].

1.2.3 Elektroforetyczne osadzanie CNTs

Jednym z wyzwań w zastosowaniu CNTs do budowy różnych urządzeń jest opanowanie sposobu otrzymywania jednorodnych warstw CNTs o kontrolowanym ułożeniu nanorurek. Istnieje wiele sposobów otrzymywania cienkich warstw CNTs. Każdy z nich wymaga sporządzenia dobrze zdyspergowanej zawiesiny CNTs. CNTs trudno rozpuszczają się w większości rozpuszczalników organicznych. Z uwagi na silne oddziaływania van der Waalsa CNTs bardzo szybko łączą się ze sobą tworząc niestabilne zawiesiny, które ulegają sedymentacji. Główną przyczyną tego zachowania jest hydrofobowy charakter powierzchni CNTs. Zmiana charakteru tej powierzchni z hydrofobowego na hydrofilowy prowadzi do podwyższenia rozpuszczalności CNTs i stabilności tworzonych przez nie zawiesin. Powierzchnię CNT można modyfikować poprzez kowalencyjne [73-75] bądź niekowalencyjne dołączanie do niej różnych grup funkcyjnych.

Jedną ze stosowanych powszechnie procedur modyfikacji kowalencyjnej CNTs jest jednoczesne ich oczyszczanie, cięcie i funkcjonalizowanie w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i siarkowego [75-77]. W tak agresywnym kwaśnym środowisku zasklepione końce CNTs otwierają się, a także powstają ubytki na powierzchniach nanorurek. W wyniku

tego powstają krótsze, od 100 do 300 nm, CNTs z dołączanymi zarówno do ich końców, jak i do powierzchni, grupami karboksylowymi lub innymi grupami zawierającymi tlen [74]. Mniej agresywne metody powierzchniowego modyfikowania, polegające na wtórnej destylacji w kwasie azotowym, prowadzą do otrzymywania dłuższych CNTs z grupami funkcyjnymi jedynie na ich końcach i mniejszą liczbą defektów na ich powierzchni [78]. Dołączone do powierzchni CNTs grupy karboksylowe można wykorzystać do dalszej modyfikacji, przyłączając inne molekuly za pośrednictwem wiązań amidowych lub estrowych (Rys. 5) [59, 74].

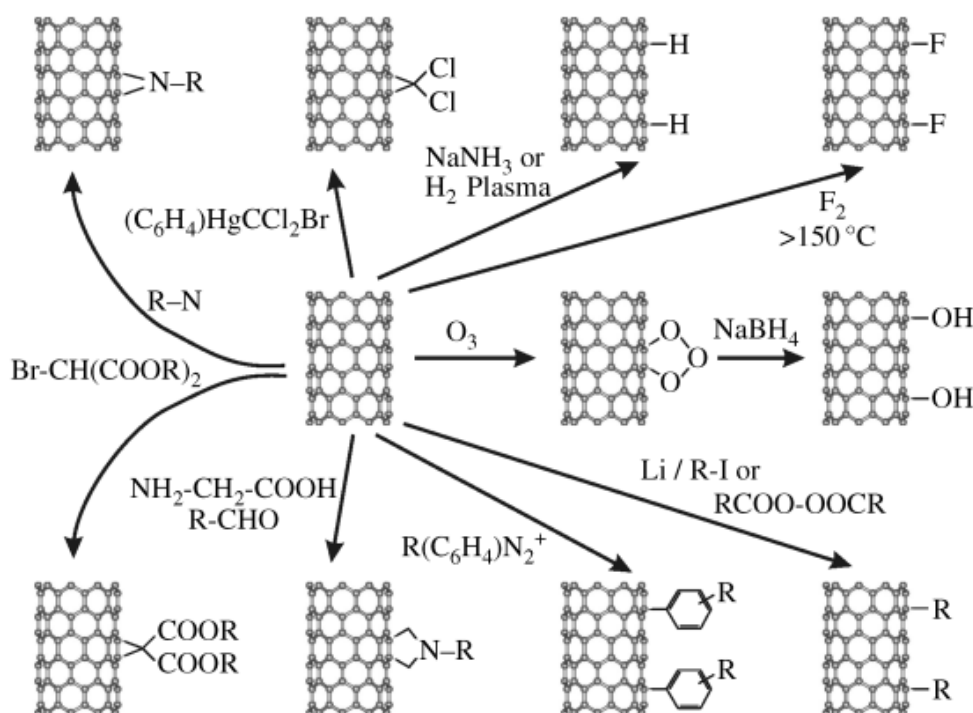


Rys. 5. Uproszczony schemat dwuetapowej chemicznej modyfikacji CNTs polegający na dołączeniu grup karboksylowych, a następnie innych cząsteczek za pomocą wiązania amidowego lub estrowego [74]

Obecność zdysocjowanych karboksylowych grup funkcyjnych na powierzchni CNTs w znacznym stopniu osłabia oddziaływania van der Wallsa pomiędzy nanorurkami. Ułatwia to otrzymywanie stabilnych, dobrze zdyspergowanych zawiesin CNTs [79]. Dodatkowo, grupy te sprawiają, że zmodyfikowana powierzchnia CNTs jest ujemnie naładowana, co umożliwia ich elektroforetyczne osadzanie. Miareczkowanie wykazało, że typowe stężenie

tak wprowadzonych na powierzchnię CNTs grup funkcyjnych wynosi $\sim 10^{21}$ na gram CNTs [77].

Dwustopniowa modyfikacja CNTs, polegająca na dołączeniu do ich powierzchni grup karboksylowych, a następnie poprzez wiązanie amidowe lub estrowe innych cząsteczek, tylko w nieznacznym stopniu zaburzą strukturę elektronową CNTs. Opracowane zostały także metody bezpośredniego przyłączania różnych grup funkcyjnych, z pominięciem grup karboksylowych (Rys. 6), które w znacznym stopniu zmieniają tę strukturę [74].



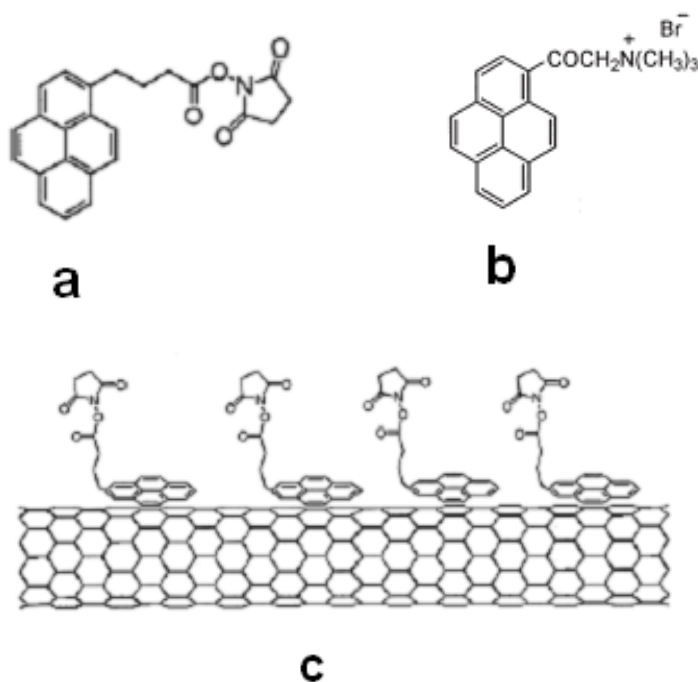
Rys. 6. Poglądowy schemat kilku możliwych reakcji modyfikacji powierzchni CNTs [74]

Metody elektrochemiczne pozwalają na selektywną i kontrolowaną modyfikację CNTs. W głównej mierze polegają one na przykładaniu stałego prądu (metoda galwanostatyczna) lub stałego potencjału (metoda potencjostatyczna) do elektrody pokrytej CNTs zanurzonej w roztworze odpowiedniego reagenta. Na skutek przeniesienia elektronu między CNTs a reagentem powstają wolne rodniki. Wiele organicznych rodników wykazuje zdolności reagowania z wyjściowym reagentem lub do samo-polimeryzacji prowadzącej do pokrycia CNTs polimerem. W zależności od rodzaju zastosowanych reagentów, polimer bądź inne grupy funkcyjne mogą pokrywać powierzchnię CNTs, tworząc z nią wiązania kowalencyjne [80-82] lub niekowalencyjne [74]. CNTs można także kowalencyjnie zmodyfikować

elektrochemicznie, na drodze addycji elektrofilowej, cząsteczkami C_{60} [83]. Otrzymane w ten sposób warstwy wykazują dużą stabilność i mogą być stosowane do elektrokatalitycznej redukcji O_2 lub hemoglobiny [83, 84].

Przedstawione powyżej przykładowe metody funkcjonalizacji CNTs prowadzą do przyłączenia do ich powierzchni różnych grup funkcyjnych za pomocą wiązań kowalencyjnych. W mniejszym lub większym stopniu wpływa to na zmianę hybrydyzacji sp^2 atomów węgla nanorurki, a tym samym na jej charakterystykę [74].

CNTs można także modyfikować niekowalencyjnie [85], co eliminuje wpływ dołączonych w ten sposób do powierzchni CNTs grup funkcyjnych na strukturę elektronową nanorurek. Jedną z metod prowadzących do takiej modyfikacji polega na wykorzystaniu cząsteczek zawierających w swojej budowie podstawniki poliaromatyczne, np. pirenowe, jak imidowa pochodna kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-im) (Rys. 7a) [85] lub bromku (2-okso-2-pirenylo-etylo)trimetyloamoniowego (pyr-am) (Rys. 7b) [86].

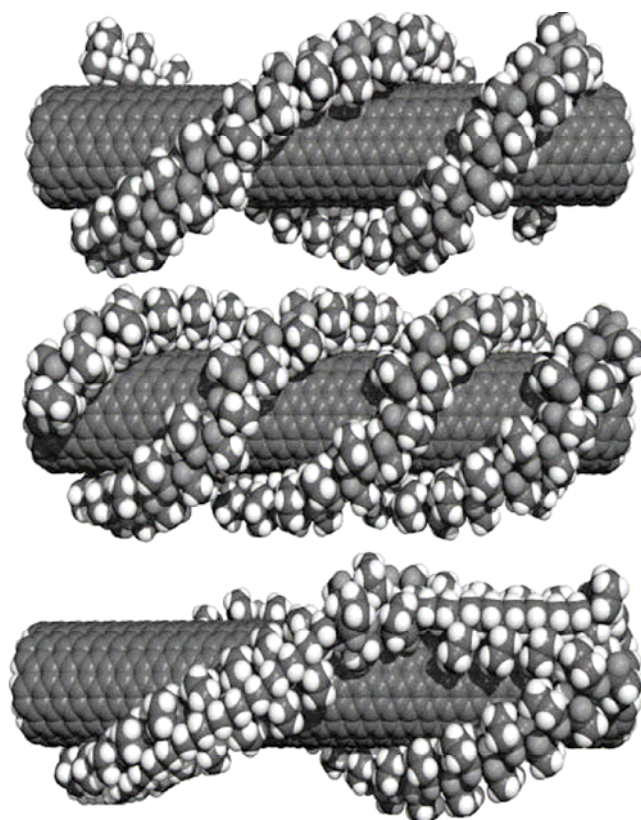


Rys. 7. Uproszczone wzory strukturalne (a) imidowej pochodnej kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-im), (b) bromku (2-okso-2-pirenylo-etylo)trimetyloamoniowego (pyr-am) oraz (c) SWCNT niekowalencyjnie modyfikowanej pyr-im [85, 86]

Cząsteczki pyr-im (Rys. 7a) nieodwracalnie adsorbują się na hydrofobowej powierzchni SWCNTs (Rys. 7c) w mieszaninie SWCNTs i pyr-im w rozpuszczalniku organicznym, np.

dimetyloformamidzie, DMF, lub w metanie, w temperaturze pokojowej. Po ~1 h funkcjonalizacji, często w polu ultradźwięków, otrzymany produkt przemywa się trzykrotnie za pomocą DMF lub metanu w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów [85]. Aromatyczne podstawniki pirenowe znane są z silnych oddziaływań typu π - π z płaskimi powierzchniami grafenowymi [87, 88]. Właśnie ta właściwość jest wykorzystana do unieruchomienia cząsteczek pyr-im i pyr-am na powierzchni SWCNTs. W ten sposób zmodyfikowane SWCNTs tworzą stabilną zawiesinę w roztworach wodnych, DMF, lub metanolu [85, 86].

Zawiesiny CNTs w rozpuszczalnikach wodnych można również otrzymywać poprzez niekwalencyjne modyfikowanie ich powierzchni surfaktantami, np. dodecylosiarczanem sodu (SDS), dodecylobenzosulfonianem sodu (SDBS) lub polimerami, np. poliwinylpirolidonem (PVP) (Rys. 8) [50, 51, 53]. W obecności cząsteczek SDBS łańcuch PVP owija się wokół CNTs w postaci helisy [53, 89].



Rys. 8. Model czasowy SWCNT owiniętej łańcuchem poliwinylpirolidonu [89]

Zmodyfikowane CNTs tworzą stabilne zawiesiny w takich rozpuszczalnikach jak woda destylowana [46, 90, 91] i dejonizowana [92], mieszanina acetonu i etanolu [93], etanol [94], izopropanol [95-98], *n*-pentanol [99], alkohol etylowy [100], tetrahydrofuran [101-104] oraz DMF [105, 106].

Morfologia warstw CNTs otrzymywanych na drodze elektroforetycznego osadzania w znacznej mierze zależy od stabilności i stopnia zdyspergowania zawiesiny CNTs. Badania przeprowadzone dla różnych rozpuszczalników wykazały, że warstwy osadzone z zawiesiny CNTs w wodzie destylowanej są gęściej upakowane niż warstwy przygotowane z zawiesiny tych samych CNTs w etanolu. Przyczyna tej różnicy upakowania wynika z różnego stopnia agregacji nanorurek węglowych w różnych rozpuszczalnikach [62]. W większości przypadków warstwy elektroforetycznie osadzonych CNTs mają charakter izotropowy. Nanorurki są w nich ułożone równolegle względem podłoża. Za pomocą silnego pola elektrycznego można również ustawić poszczególne CNTs prostopadle do podłoża, jednakże wymaga to zastosowania dodatkowych technik [98].

Dodanie odpowiednich soli do zawiesiny CNTs może w istotny sposób poprawić adhezję CNTs do powierzchni elektrody oraz zwiększyć szybkość ich osadzania [96, 97, 100, 107]. Sole te mogą także podwyższać stabilność elektrostatyczną zawiesiny. Kierunek migracji CNTs podczas elektroforezy zależy od ładunku zgromadzonego na ich powierzchni. Na przykład nanorurki z karboksylowymi bądź innymi tlenowymi grupami funkcyjnymi naładowane są ujemnie i migrują w kierunku elektrody dodatniej [90]. Zastosowanie odpowiednich soli może być wykorzystane do kontrolowanego ładowania nanorurek do zadanego ładunku, a tym samym do kontroli kierunku ich migracji. Badania wpływu obecności soli na elektroforetyczne osadzanie CNTs przeprowadzono dla czwartorzędowych soli amoniowych [101-104], chlorku alkilodimetylobenzyloamoniowego [96], NiCl₂ [97], Mg(NO₃)₂ [95, 99] i MgCl₂ [100]. Obecność tych soli prowadzi do osadzania CNTs na elektrodzie dodatniej (anodzie), podczas gdy w obecności czwartorzędowych soli amoniowych CNTs migrują w kierunku elektrody ujemnej (katody).

Przyłożenie zbyt niskiego napięcia (< 5 – 10 V/cm) do elektrod zanurzonych w zawieszynie CNTs prowadzi do niejednorodnego osadzenia nanorurek, a gęstość upakowania otrzymanej warstwy jest niewielka. Często warstwy te słabo przylegają do powierzchni elektrody. Przy napięciu przewyższającym 10 V cm⁻¹, adhezja CNTs do powierzchni elektrody znacznie poprawia się, prowadząc do uzyskania warstw, które pozostają na powierzchni elektrody w trakcie ich wyjmowania z zawiesiny [62]. Przyłożenie zbyt wysokiego napięcia prowadzi do osadzania na powierzchni elektrody agregatów, a nie

pojedynczych nanorurek lub ich wiązek [62]. Agregaty te tworzą zwykle niejednorodne warstwy [90].

Prowadzono także badania wpływu odległości elektrod na elektroforetyczne osadzanie CNTs [97]. Jednorodność pola elektrycznego pomiędzy dwoma równoległymi płaskimi elektrodami zależy od ich wzajemnej odległości. Dla elektrod oddalonych o 0,3 – 1,8 cm otrzymano warstwy jednorodne na całej powierzchni elektrody pracującej. W przypadku większej odległości największe natężenie pola elektrycznego występowało na ich krawędziach i tam gromadziła się większość CNTs [97].

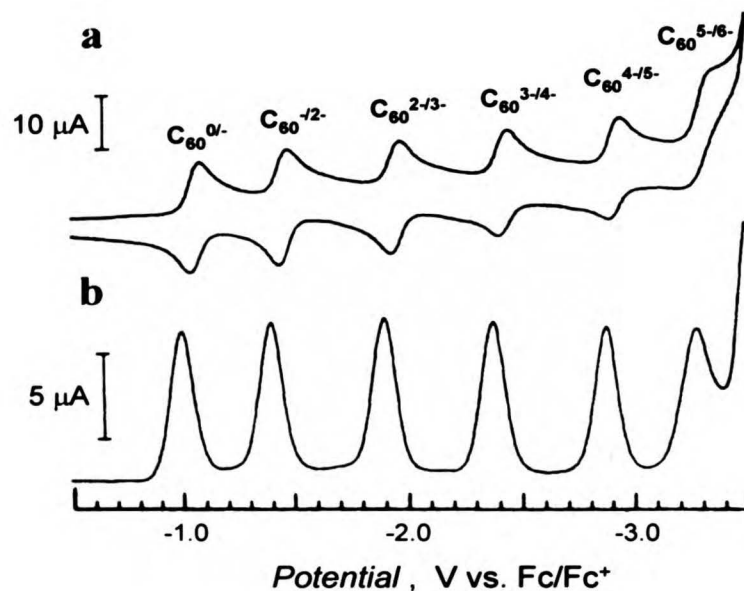
Elektroforetyczne osadzanie CNTs można wykorzystać do otrzymywania warstw nie tylko na powierzchniach płaskich. Metodę tę można także zastosować do osadzania CNTs na powierzchniach trójwymiarowych, takich jak powierzchnia mikrodrutu, materiału porowatego, struktury włóknistej itp. [62]. Cienkie warstwy CNTs to struktury przestrzenne o wysokiej gęstości upakowania wykazujące pewien stopień elastyczności [90]. Osadzenie ich na powierzchniach elektrod nie wymaga użycia dodatkowych substancji wiążących. Cechy te pozwalają umieścić elektroforetycznie osadzone cienkie warstwy CNTs w grupie materiałów o potencjalnych możliwościach wykorzystania do modyfikowania okładek kondensatorów elektrochemicznych [106].

1.3 Elektropolimeryzacja C₆₀

Elektrochemiczna polimeryzacja jest ugruntowaną i szeroko stosowaną metodą otrzymywania cienkich warstw przewodzących polimerów. Elektropolimeryzacja umożliwia kontrolę zarówno szybkości osadzania, jak i morfologię powstających polimerów. Dodatkowo, przykładając odpowiedni potencjał można sterować stopniem utlenienia polimeru, a przez to stopniem jego domieszkowania jonami elektrolitu podstawowego. Zaletą elektropolimeryzacji jest osadzanie polimeru bezpośrednio na powierzchni badanej elektrody. W przypadku polimeryzacji chemicznej kontrola szybkości polimeryzacji jest ograniczona, a struktura otrzymanych polimerów często trudna do określenia [108].

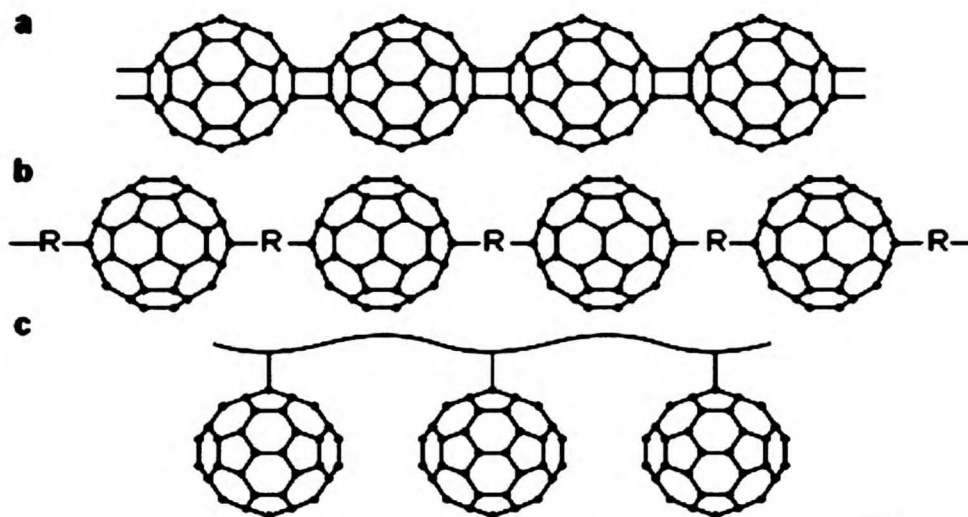
C₆₀ można polimeryzować zarówno chemicznie, jak i elektrochemicznie. Z uwagi na charakter niniejszej rozprawy dalsze rozważania na temat polimeryzacji C₆₀ będą ograniczone głównie do metod elektrochemicznych. Polimery C₆₀ są elektroaktywne w ujemnym zakresie potencjału, a ich przewodnictwo ma charakter redoks. Wynika to bezpośrednio z właściwości C₆₀ obecnych w sieci polimeru. Fuleren C₆₀ znany jest z tego, że jest w stanie przyjąć 6 dodatkowych elektronów. Przyłożenie odpowiednio wysokiego, ujemnego potencjału do elektrod zanurzonych w roztworze C₆₀ prowadzi do sześciu jednoelektronowych,

odwracalnych redukcji (Rys. 9) [109]. Przy odpowiednio wysokim dodatnim potencjale C_{60} można także utlenić [109, 110]. Należy podkreślić, że po spolimeryzowaniu cząsteczki C_{60} nie tracą swoich właściwości elektrochemicznych.



Rys. 9. Krzywa (a) woltamperometrii cyklicznej i (b) różniczkowej woltamperometrii pulsowej dla C_{60} w 0,1 M (TBA)PF₆ roztworze mieszanych rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu na 3-mm GC elektrodzie dyskowej w temperaturze -10 °C [109]

Rys. 10 przedstawia uproszczone wzory strukturalne trzech najczęściej spotykanych polimerów C_{60} [108].

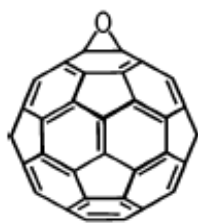


Rys. 10. Uproszczone wzory strukturalny (a) homopolimeru C_{60} , (b) polimeru typu „sznur pereł” i (c) polimeru typu „uroczej bransoletki” zwanego czasem „gałązką wiśni” [108]



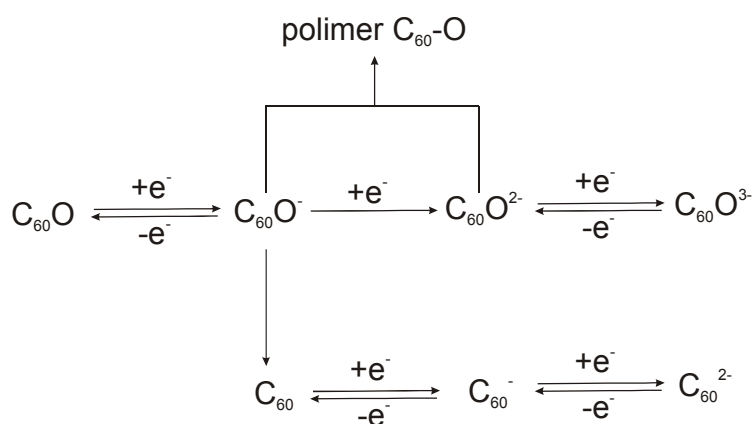
Homopolimer C_{60} (Rys. 10a) powstaje na drodze cykloaddycji pod wpływem naświetlania [111-113], wysokiego ciśnienia (> 6 Gpa) [114, 115], bombardowania plazmą argonową [116] lub elektronami [117]. Homopolimery te są jednak dość nietrwałe w podwyższonej temperaturze rozpadając się na monomery. Homopolimery C_{60} można także otrzymać w warunkach elektrochemicznych [118]. Synteza prowadzona jest wówczas w roztworze C_{60} elektrolitu podstawowego, takiego jak $LiClO_4$, mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 3 : 1 (v : v). Elektroredukcja C_{60} w obecności soli litu prowadzi do osadzania na powierzchni elektrody ujemnie naładowanego polimeru C_{60} interkalowanego przeciwjonami Li^+ [118].

Polimeryzacja elektrochemiczna epoksydu $C_{60}O$ (Rys. 11) prowadzi do polimeru, w łańcuchu którego jednostki C_{60} są połączone mostkami tlenowymi ($-C_{60}-O-C_{60}-O-$). Polimer ten jest przedstawicielem polimerów typu „sznur pereł”.



Rys. 11. Wzór strukturalny epoksydu $C_{60}O$

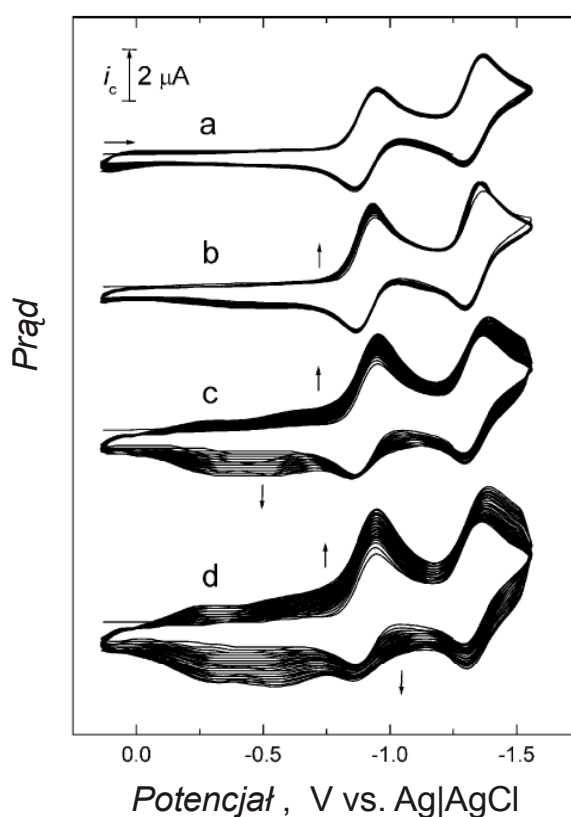
Mechanizm polimeryzacji $C_{60}O$ jest wielostopniowy [108]. Może być opisany za pomocą schematu przedstawionego na Rys. 12.



Rys. 12. Schemat elektropolimeryzacji epoksydu $C_{60}O$ [108]

Produkt drugiej elektoredukcji, $C_{60}O^{2-}$, jest prekursorem polimeryzacji, a szybkość osadzania polimeru na powierzchni elektrody silnie zależy od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika [119]. Prawdopodobnie związane jest to z różną rozpuszczalnością oligomerów powstających w początkowych etapach procesu w różnych rozpuszczalnikach [119].

Polimer analogiczny do polimeru otrzymanego przez elektropolimeryzację epoksydu $C_{60}O$ można otrzymać poprzez elektoredukcję C_{60} w obecności O_2 w warunkach woltamperometrii cyklicznej (Rys. 13) [120, 121].



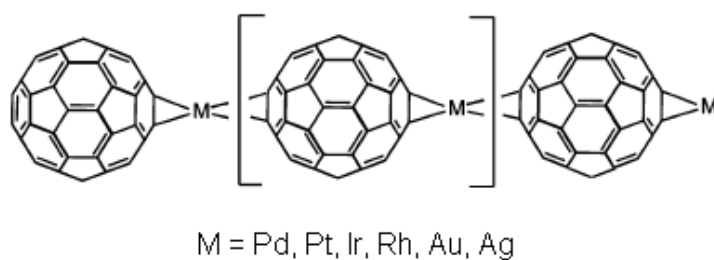
Rys. 13. Krzywe woltamperometrii cyklicznej elektropolimeryzacji C_{60} w roztworze 0,3 mM C_{60} , 0,1 M (TBA)ClO₄ oraz (1) 0, (2) 0,025, (3) 0,05, i (4) 0,11 mM O_2 mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na dyskowej elektrodzie platynowej o średnicy 1,5 mm. Szybkość przemieszczania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹ [121].

Wzrost prądu w kolejnych cyklach CV świadczy o osadzeniu warstwy elektroaktywnej na powierzchni elektrody. Efektywność tej elektropolimeryzacji zależy od stężenia rozpuszczonego w roztworze O_2 , na co wskazuje szybkość wzrostu prądów w kolejnych cyklach. Podobnie jak elektropolimeryzacja epoksydu, elektropolimeryzacja C_{60} w obecności

tłenu jest wieloetapowa, a jeden z jej proponowanych mechanizmów polega na wstępnej elektroredukcji O_2 do rodnika ponadtlenkowego, $O_2^{\bullet-}$. Następnie w wyniku nukleofilowego przyłączenia $O_2^{\bullet-}$ do C_{60} , powstaje produkt $C_{60}-O-O^{\bullet-}$, który reaguje z kolejną cząsteczką C_{60} tworząc cząsteczki $C_{60}O^{\bullet-}$ i $C_{60}O$. Najprawdopodobniej cząsteczki te są prekursorami dalszej polimeryzacji. Badania XPS wykazały obecność wiązań kowalencyjnych węgla i tlenu w polimerze. Zarówno warstwy polimeru utworzone na drodze elektropolimeryzacji $C_{60}O$, jak i elektroredukcji C_{60} w obecności O_2 wykazują elektroaktywność w ujemnym zakresie potencjałów. Właściwości elektrochemiczne tych polimerów zależą od rodzaju zastosowanego elektrolitu podstawowego. Wielkość przeciwjonów tego elektrolitu wpływa nie tylko na szybkość przeniesienia ładunku, ale również na przewodność tych warstw. Co więcej, elektrochemiczne właściwości polimeru, osadzonego na drodze elektroredukcji C_{60} w obecności O_2 , zależą od jego grubości. Im grubsze warstwy tego polimeru, tym mniejszą wykazują aktywność elektrochemiczną [122].

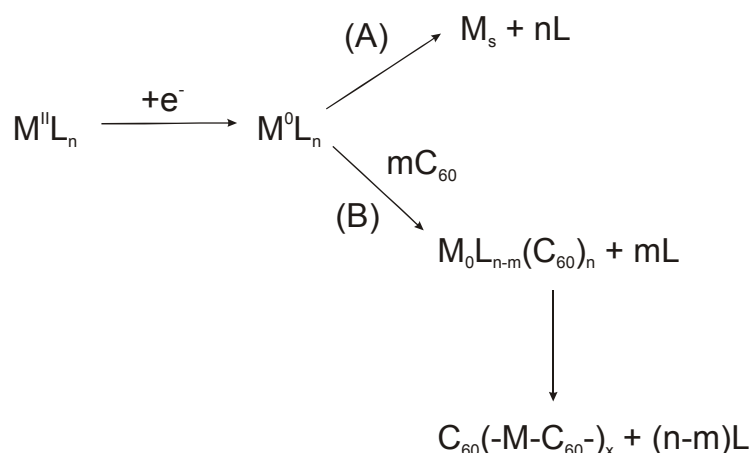
C_{60} i jego pochodne reagują z kompleksami niektórych metali przejściowych [123] tworząc metalofulereny. Właściwość ta została wykorzystana do otrzymywania polimerów zbudowanych z cząsteczek C_{60} połączonych jonami lub atomami metali, lub ich kompleksami (Rys. 14). Polimery te tworzą łańcuchy typu „sznur pereł”. Mogą też tworzyć zarówno struktury liniowe, dwuwymiarowe, jak i przestrzenne.

Polimer $C_{60}-Pd$ i $C_{60}-Pt$ najpierw otrzymano na drodze polimeryzacji chemicznej w reakcji C_{60} z kompleksami, odpowiednio, palladu(0), $Pd_2(dba)$, oraz platyny(0), $Pt_2(dba)$, gdzie dba oznacza dibenzylidynoaceton [124-127]. Zarówno struktura, jak i skład tych polimerów silnie zależą od stechiometrii prowadzonej reakcji. Podobne warstwy polimerowe można otrzymać na drodze reduktywnej elektropolimeryzacji C_{60} w obecności kompleksów platyny(II) lub palladu(II) w roztworze mieszanych rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu [108].



Rys. 14. Uproszczony wzór strukturalny łańcucha polimerowego C_{60} typu „sznur pereł”

Mechanizm powstawania tych polimerów przebiega wg schematu przedstawionego na Rys. 15 [128].

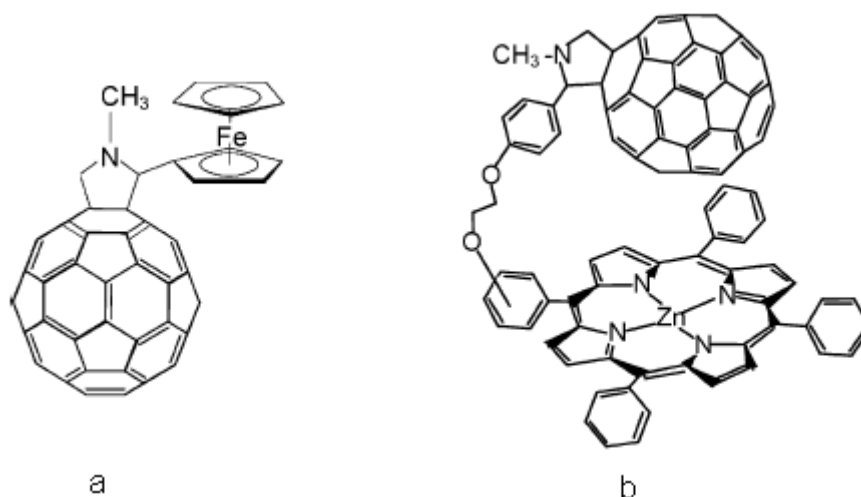


Rys. 15. Schemat mechanizmu elektropolimeryzacji C_{60} w obecności kompleksu metalu przejściowego, $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n$ [128]

Redukcja kompleksu $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n$ do kompleksu metalu na zerowym stopniu utlenienia (Reakcja A na Rys. 15) inicjuje wzrost polimeru $\text{C}_{60}\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Pd}$ lub Pt). Równocześnie z polimerem na powierzchni elektrody możliwe jest osadzanie nanocząstek metalu (Reakcja B na Rys. 15). Zmieniając wzajemny stosunku stężeń obu prekursorów, tj. C_{60} i $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n$, można kontrolować stosunek osadzonego polimeru do tych nanocząstek.

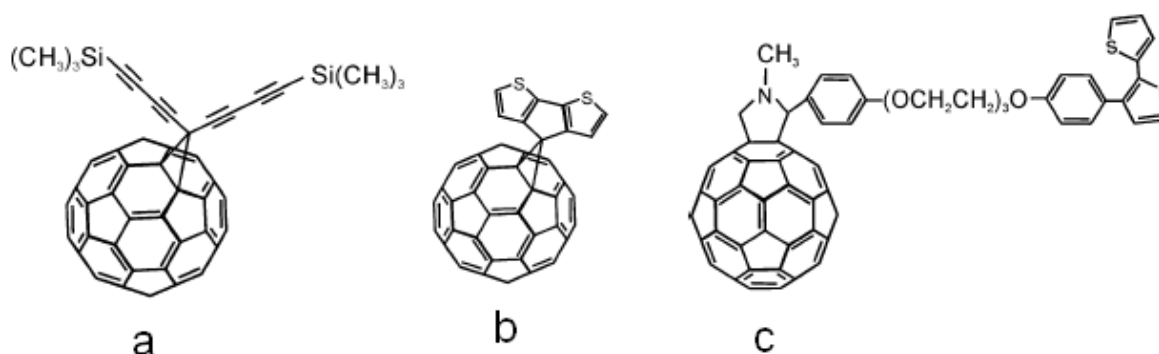
Polimery $\text{C}_{60}\text{-Rh}$ i $\text{C}_{60}\text{-Ir}$, podobnie jak $\text{C}_{60}\text{-Pd}$ i $\text{C}_{60}\text{-Pt}$, otrzymuje się na drodze reduktywnej elektropolimeryzacji podczas elektroredukcji C_{60} w obecności, odpowiednio, $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ i $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ [129]. Jednakże kompleksy irydu i rutenu są elektrochemicznie nieaktywne w zakresie potencjałów, w którym otrzymuje się te polimery. Dlatego w trakcie tej elektropolimeryzacji na powierzchni elektrody nie osadzają się ani nanocząstki Rh, ani Ir.

Jako prekursory elektroaktywnych polimerów mogą być także zastosowane chemicznie modyfikowane fulereny. Zarówno 2-(ferocenylo)fulerenowinylopirolidyna, $\text{C}_{60}\text{-Fc}$, (Rys. 16a) jak i mezo-(tetrafenylo)fulereno[C_{60}]porfiryra, $\text{C}_{60}\text{-ZnP}$ (Rys. 16b) to cząsteczki składające się z elektroaktywnych części donorowych i akceptorowych. Ich elektropolimeryzacja przebiega wg tego samego mechanizmu co elektropolimeryzacja prowadząca do osadzania warstw $\text{C}_{60}\text{-Pd}$, a otrzymane warstwy wykazują elektroaktywność zarówno w dodatnim, jak i ujemnym zakresie potencjałów [130].



Rys. 16. Uproszczone wzory strukturalne (a) 2-(ferocenylo)fulereno[C₆₀]pirolidyny, C₆₀-Fc, i (b) mezo-(tetrafenilo)fulereno[C₆₀]porfiryny, C₆₀-ZnP

Cząsteczki C₆₀ można także „podwiesić”, jako podstawniki, do głównego łańcucha polimeru, tworząc strukturę typu „bransoletki” (Rys. 10c). Opracowano dwie metody wytwarzania tego typu struktur. Można (i) poddać reakcji fuleren lub jego pochodną z uprzednio przygotowanym polimerem, albo (ii) spolimeryzować monomer z wcześniej dołączoną cząsteczką C₆₀ (Rys. 17). Przykładowe polimery typu „bransoletki” otrzymano za pomocą polimeryzacji monomeru metanowej lub pirolidynowej pochodnej C₆₀ (Rys. 17) [131-136].

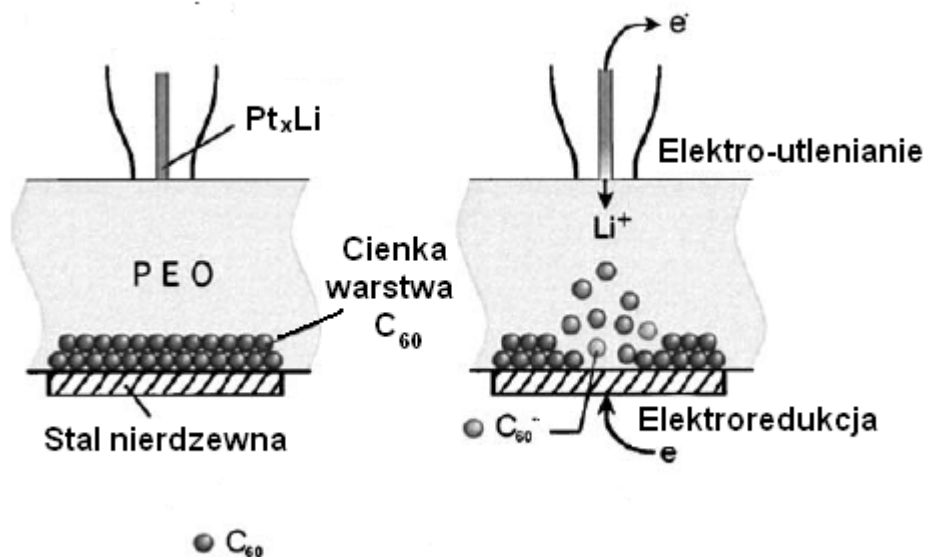


Rys. 17. Wzór strukturalny monomerów (a) (b) metanowej, i (c) pirolidynowej pochodnej C₆₀

Elektropolimeryzacja pirolidynowej pochodnej C₆₀ przebiega w warunkach woltamperometrii cyklicznej w dodatnim zakresie potencjałów. W trakcie przemiatańcia potencjału, tiofenowa część pochodnej ulega elektroutlenieniu, a na elektrodzie osadza się warstwa polimeru. Powstały polimer wykazuje elektroaktywność zarówno w dodatnim, jak i ujemnym zakresie potencjałów. W przypadku polimerów typu „bransoletki” nie obserwuje

się oddziaływania pomiędzy donorową i akceptorową częścią polimeru w ich stanie podstawowym. Jednakże, dla polimeru pirolidynowej pochodnej C_{60} stwierdzono fotoindukowane wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu pomiędzy donorową a akceptorową częścią meru [135].

Różne polimery można efektywnie domieszkować cząsteczkami C_{60} lub pochodnymi C_{60} . Typowa procedura przygotowywania cienkich warstw polimerów z unieruchomionymi w ich sieci cząsteczkami fulerenów polega na nanoszeniu roztworu tego polimeru i C_{60} na powierzchnię elektrody a następnie odparowaniu rozpuszczalnika [137-142]. W ten sposób otrzymano poli(3-alkilotiofen) [137] i polichlorostyren [138] domieszkowany C_{60} , które przez to uzyskały elektroaktywność w ujemnym zakresie potencjałów w wyniku elektrodukcji ich fulerenowej domieszki. C_{60} można także unieruchomić w trakcie polimeryzacji polipirolu [139]. W tym celu zawieszinę pirolu i C_{60} nanosi się na powierzchnię elektrody, a następnie odparowuje rozpuszczalnik. Tak zmodyfikowaną elektrodę można spolimeryzować elektrochemicznie w roztworze wodnym w warunkach potencjostatycznych. Inny sposób domieszkowania polega na przenikaniu elektrochemicznie generowanych anionów C_{60} przez warstwę polimeru [140]. Na przykład warstwę polietylenu, PEO, umieszczono pomiędzy anodą, wykonaną z Pt_xLi , i katodą ze stali nierdzewnej pokrytą warstwą C_{60} (Rys. 18).



Rys. 18. Schemat elektrochemicznego domieszkowania warstwy polietylenu anionami C_{60} [140]

Generowane podczas elektrolizy jony C_{60} dyfundując do warstwy PEO domieszkują ją. Aby zubożnić ujemny ładunek warstwy, dyfundują do niej także kationy Li_2^+ z anody.

Obecność cząsteczek C_{60} w sieci polimeru znacznie zmienia jego właściwości elektrochemiczne, np. zwiększa jego przewodnictwo [137, 138]. Domieszkowanie

polimerów cząsteczkami C_{60} to również jeden ze sposobów syntezy materiałów fotoprzewodzących o podwyższonym przewodnictwie [137, 141-145].

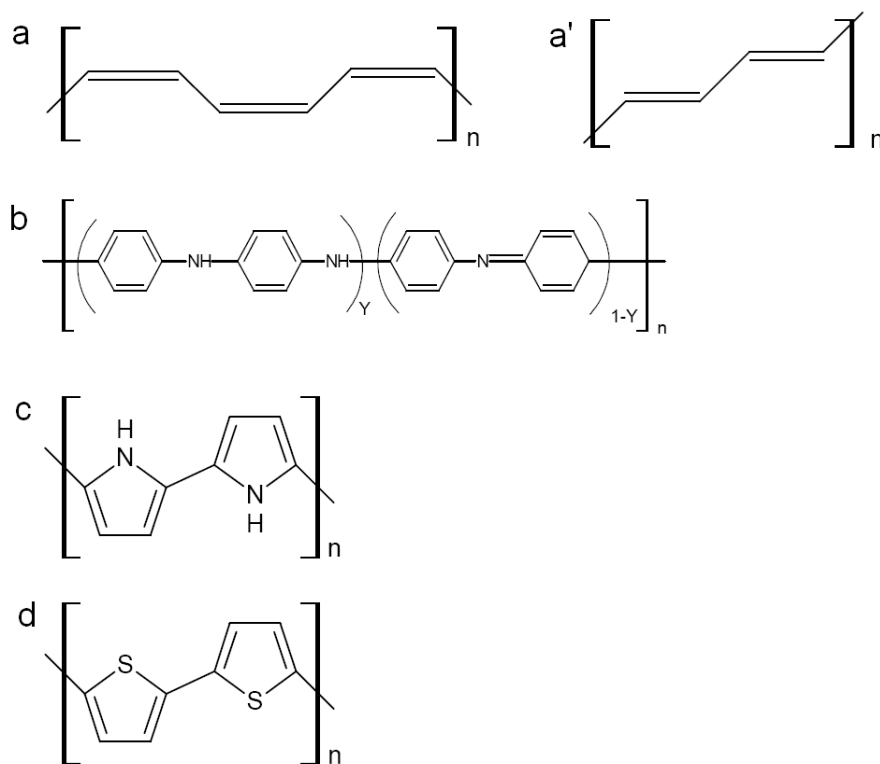
Elektrochemicznie przygotowane warstwy polimerów zbudowanych z C_{60} lub jego pochodnych mogą znaleźć szereg praktycznych zastosowań. Mogą być użyte jako materiał do gromadzenia energii elektrycznej w kondensatorach elektrochemicznych [146] lub jako elementy światłoczułe w ogniwach fotowoltaicznych [108, 147, 148]. Warstwy C_{60} -O lub warstwy innych polimerów typu „bransoletka” mogą okazać się przydatne m.in. do budowy baterii litowo-jonowych [149].

1.4 Polimery przewodzące π -elektronowo

Odkrycie w 1977 r. przez Alana J. Heegera, Alana G. MacDiarmida i Hideki Shirakawę przewodnictwa poliacetylenu poddanego działaniu par bromu lub jodu wywołało lawinowy wzrost zainteresowania polimerami wykazującymi przewodnictwo π -elektronowe, a ich odkrywcom przyznano Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 2000 r.

Polimer o przewodnictwie π -elektronowym ma w swej łańcuchowej strukturze ciąg sprzężonych wiązań podwójnych, umożliwiających swobodny przepływ elektronów. Do najważniejszych polimerów przewodzących z układami sprzężonych wiązań podwójnych typu π w łańcuchu głównym należą poliacetylen, PA, polianilina, PANI, polipirol, PPY, i politiofen, PTP (Rys. 19). Polimery te w stanie niedomieszkowanym są półprzewodnikami. Odpowiednie ich domieszkowanie sprawia, że ich przewodnictwo wzrasta nawet o kilka rzędów wielkości. W zależności od tego, czy część elektronów zostanie usunięta, czy też dodana do łańcucha polimerowego, np. w wyniku utleniania lub redukcji, polimer zaczyna przewodzić prąd elektryczny, wykazując przewodnictwo, odpowiednio, typu p lub n. Aby zachować elektroobojętność, do polimeru wnikają jony przeciwnego znaku niż ten wygenerowany za pomocą reakcji redoks, domieszkując go i tworząc kompleksy o ruchomym ładunku elektrycznym.

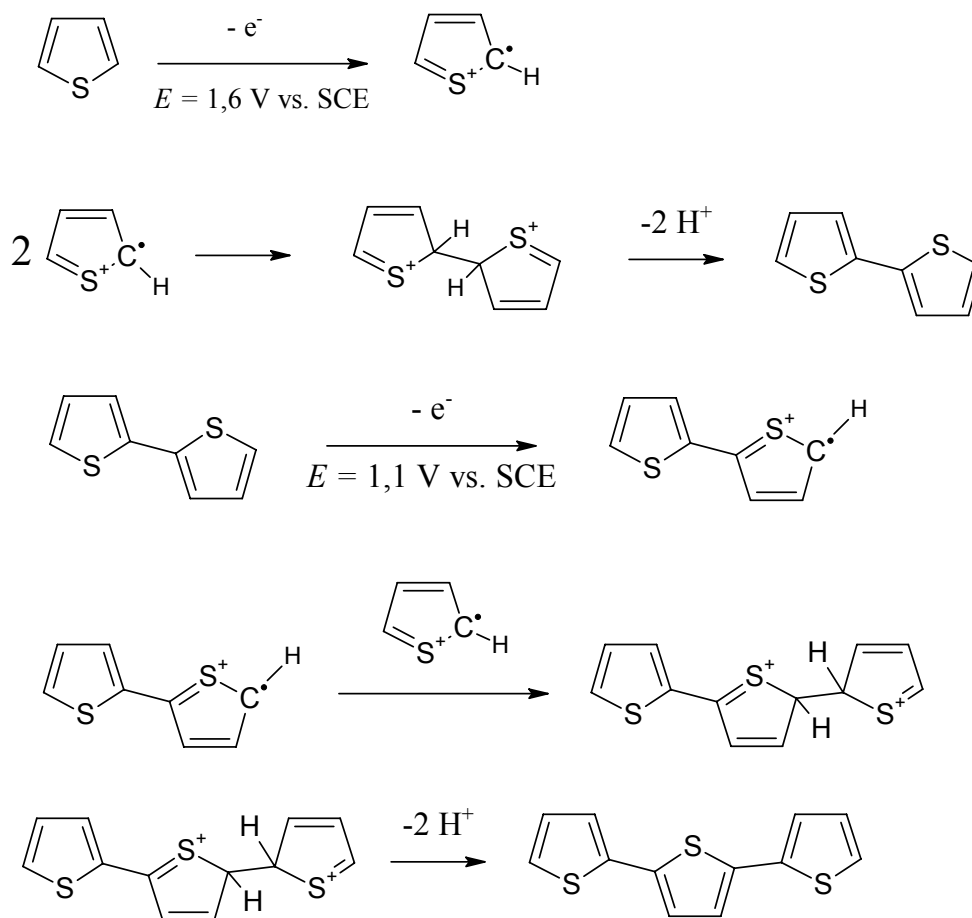
Polimery przewodzące π -elektronowo można otrzymać za pomocą polimeryzacji chemicznej lub elektrochemicznej. Elektrochemiczne otrzymywanie polimerów, podobnie jak polimerów fulerenowych, umożliwia kontrolowanie m.in. grubości warstwy polimeru, jej morfologii, stopnia utlenienia i domieszkowania przeciwjonami, jak i jonami o tym samym znaku. W trakcie polimeryzacji chemicznej często powstają produkty uboczne, a struktury otrzymywanych polimerów wykazują znaczny rozrzut długości łańcuchów, co sprawia, że warstwy są niejednorodne.



Rys. 19. Wzór strukturalny (a) *cis*-poliacetyleny, (a') *trans*-poliacetyleny, (b) polianiliny, (c) polipirołu oraz (d) politiofenu

Polimeryzacja elektrochemiczna inicjowana jest elektrootlenieniem monomerów w roztworze pod wpływem przyłożonego napięcia. Produktem tego elektrootleniania jest kationorodnik, który łącząc się z kolejnymi monomerami wydłuża łańcuch merów. Powstający w ten sposób nierozpuszczalny polimer osadza się na anodzie. Na Rys. 20 przedstawiono mechanizm elektropolimeryzacji tiofenu [150].

W pierwszym elektrochemicznym etapie elektropolimeryzacji monomer jest elektrootleniany do kationorodnika. Ponieważ reakcja przeniesienia ładunku jest znacznie szybsza niż dyfuzja monomerów z głębi roztworu, w pobliżu elektrody utrzymuje się duże stężenie tych rodników. W drugim etapie, chemicznym, kationorodniki reagują ze sobą tworząc podwójnie sprotonowany dimer kationorodnikowy, który po oddaniu dwóch protonów przekształca się w dimer. Dimer ten łatwiej ulega elektrootlenianiu niż monomer, co prowadzi do jego formy rodnikowej i następnie reakcji z rodnikiem monomeru. Proces ten jest kontynuowany do czasu, kiedy oligomer urośnie na tyle duży, że staje się nierozpuszczalny w roztworze przeznaczonym do elektropolimeryzacji. Wówczas wytrąca się na powierzchni anody [150].

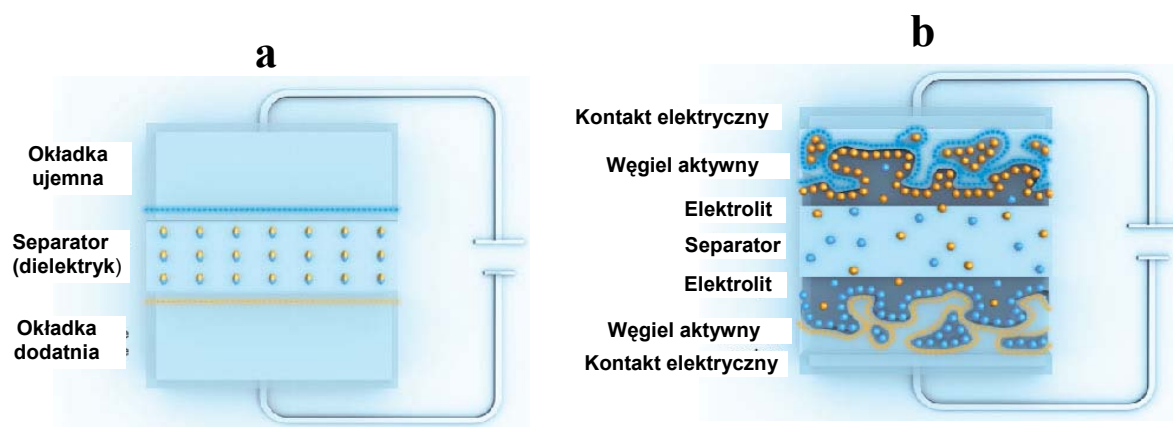


Rys. 20. Schemat mechanizmu elektrochemicznej polimeryzacji pięciocząłowego aromatycznego związku heterocyklicznego na przykładzie tiofenu [150]

Przewodzące polimery znalazły zastosowanie w nanotechnologii, np. do budowy czujników, jak i urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, takich jak wyświetlacze.

1.5 Warstwy kompozytowe zbudowane z polimerów przewodzących i nanorurek węglowych do budowy kondensatorów elektrochemicznych

Kondensatory magazynują energię elektryczną w postaci wzajemnie rozseparowanych ładunków elektrycznych o tej samej wartości, lecz przeciwnych znakach. Tradycyjny kondensator elektrostatyczny magazynuje energię w cienkiej warstwie dielektryka znajdującego się pomiędzy dwiema przewodzącymi okładkami (Rys. 21a).



Rys. 21. Schemat (a) elektrostacyjnego kondensatora płaskiego i (b) kondensatora elektrochemicznego

Energia zmagazynowana w kondensatorze opisana jest jako $E_k = \frac{1}{2} U C$, gdzie U to napięcie mierzone pomiędzy jego okładkami w woltach (V) a C - pojemność w faradach (F). Ładunek, Q , mierzony w kolumbach (C), zgromadzony w kondensatorze, opisany jest jako $Q = C U$. Z kolei pojemność kondensatora, określająca jego zdolność do gromadzenia ładunku, zależy od właściwości dielektrycznych materiału, jego grubości i powierzchni okładek, zgodnie z równaniem

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{h} \quad (3)$$

gdzie:

- ε_0 - przenikalność elektryczna próżni,
- ε_r - względna przenikalność elektryczna dielektryka,
- A - powierzchnia okładek kondensatora,
- h - odległość pomiędzy okładkami.

Kondensator elektrochemiczny składa się z dwóch odseparowanych od siebie elektrod zanurzonych w elektrolicie (Rys. 21b). Elektrody zbudowane są z materiałów porowatych o średnicy porów rzędu nanometrów. Dlatego rzeczywista powierzchnia tych elektrod jest o kilka rzędów wielkości większa od powierzchni okładek w tradycyjnym kondensatorze elektrostacyjnym i wynosi $\sim 500 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ładunek elektryczny gromadzony jest w porach na granicy faz elektroda-elektrolit. Odległość pomiędzy ładunkami przeciwnego znaku jest rzędu $0,2 - 0,10 \text{ nm}$. Wskutek rozwinięcia powierzchni elektrod i niewielkiej

odległości pomiędzy ładunkami o przeciwnych znakach pojemność kondensatorów elektrochemicznych jest znacznie większa niż elektrostatycznych.

Do budowy elektrod kondensatorów elektrochemicznych najczęściej stosowane są materiały węglowe, takie jak węgiel aktywny, aerożele, kselożele lub nanostruktury węglowe [151]. Do tych ostatnich zaliczane są także jedno- i wielościennie nanorurki węglowe. Zanurzenie węglowego materiału porowatego w roztworze elektrolitu sprawia, że na granicy tego materiału i roztworu powstaje elektryczna warstwa podwójna o grubości zależnej od mocy jonowej elektrolitu, najczęściej rzędu nanometra. Budowa tej warstwy przypomina budowę kondensatora płaskiego (Rys. 21b). Zasada działania kondensatorów elektrochemicznych polega na ładowaniu i rozładowywaniu tej warstwy. Na powierzchni niemodyfikowanej elektrody węglowej nie zachodzą żadne reakcje faradajowskie, tj. przeniesienia ładunku przez granicę faz elektrody i roztworu. Pojemność tego kondensatora jest pojemnością warstwy podwójnej, C_{dl} , i praktycznie nie zależy od przyłożonego napięcia [152]. Zmodyfikowanie elektrod węglowych przez wprowadzanie na ich powierzchnię elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych zwiększa pojemność elektrody o tzw. pojemność redoks, nazywaną także pseudo-pojemnością, C_r . Jej wartość zależy od rodzaju zachodzących procesów faradajowskich i różnicy potencjałów obu elektrod [151, 152]. Dlatego w wielu ośrodkach naukowych na świecie prowadzone są badania zmierzające do wytworzenia wysoce porowatej elektrody węglowej zmodyfikowanej polimerem przewodzącym [153].

Materiały przewodzące, ostatnio bardzo intensywnie badane pod tym względem to kompozyty nanorurek węglowych i polimerów o przewodnictwie π -elektronowym, takich jak PPY [41, 44, 60, 154-157], PANI [158-161] i PTP [162, 163]. Kompozyty te badane są pod kątem zastosowań m.in. w urządzeniach magazynujących energię elektryczną [151, 155, 157, 163-165], w urządzeniach fotowoltaicznych [166-168] czy sensorach [169].

Warstwę CNTs można unieruchomić na podłożu stałym na wiele różnych sposobów (patrz Rozdz. 1.1). Elektrody pokryte warstwą MWCNTs wykazują pojemność specyficzną, czyli pojemność przypadającą na jednostkę masy osadzonej warstwy, od 4 do 135 F/g [170, 171], a warstwa SWCNTs - aż 180 F/g przy gęstości mocy 20 kW/kg i gęstości energii 7 Wh/kg [172]. Za pomocą bezpośredniej syntezy CNTs na elektrodach Ni zbudowano kondensator o pojemności specyficznej $\sim 38,7$ F/g [173]. Krzywe CV dla tak przygotowanych elektrod miały kształt prostokątny nawet przy tak dużej szybkości polaryzacji jak 1 V s^{-1} . Elektrochemiczne utlenienie MWCNTs zwiększa pojemność specyficzną elektrod pokrytych nimi z 32,7 F/g przed modyfikacją do 335,2 F/g po ich modyfikacji [174, 175].

Elektrochemiczne utlenianie MWCNTs powoduje „odcinanie” ich sfunkcjonalizowanych końców prowadząc do zwiększenia powierzchni specyficznej. Kondensator wykonany z elektrod pokrytych gęsto upakowaną warstwą CNTs, naniesioną przez odparowanie rozpuszczalnika z zawiesiny, charakteryzuje się wysoką gęstością mocy osiagającą nawet 30 kW/kg [79, 176]. Wykorzystano także metodę elektrostatycznego napyłania wodnej zawiesiny MWCNTs modyfikowanych grupami karboksylowymi [61]. Z tak przygotowanych elektrod zbudowano kondensator o pojemności specyficznej 108 F/g, którego elektrolitem był roztwór H₂SO₄ [61]. Warstwa modyfikowanych za pomocą kwasu azotowego SWCNTs charakteryzuje się dużym rozwinięciem powierzchni. Pomiary adsorpcji-desorpcji azotu (BET) wykazały, że powierzchnia specyficzna tych warstw wynosi ~435 m²/g [177], a pojemność specyficzna w elektrolicie wodnym - ~105 F/g. Pojemność ta jest kombinacją pojemności warstwy podwójnej i pojemności redoks.

Elektrody kondensatorów elektrochemicznych pokryte warstwą kompozytu CNTs i dwutlenku rutenu wykazują większą pojemność specyficzną od elektrod pokrytych warstwą CNTs, z uwagi na pseudopojemność pochodzącą od nanocząstek RuO₂ [178]. Inne kompozyty, takie jak Ni(OH)₂|MWCNTs [179], MgO|MWCNTs [180], osadzano na elektrodach, które następnie stosowano jako elektrody dodatnie. Elektrodami ujemnymi były elektrody pokryte warstwą MWCNTs. Takie niesymetryczne elektrochemiczne kondensatory hybrydowe charakteryzują się gęstością energii rzędu 32,91 Wh/kg w 0,1 M LiClO₄.

Wprowadzenie CNTs do warstwy polimeru poprawia jej właściwości elektryczne i mechaniczne. Z kolei pokrycie CNTs warstwą polimeru, takiego jak PPY, PANI, lub PTP, znacznie zwiększa ich pojemność [154, 181]. Kompozytowe warstwy nanorurkowo-polimerowe można osadzić na powierzchni elektrody stałej przez (i) odparowanie rozpuszczalnika z zawiesiny polimeru i CNTs, (ii) chemiczną lub elektrochemiczną polimeryzację in situ w obecności CNTs oraz (iii) elektropolimeryzację danego monomeru na elektrodzie uprzednio pokrytej przez CNTs [161].

W przypadku rozpuszczalnych polimerów przewodzących często wykorzystywaną metodą otrzymywania warstw kompozytowych jest odparowanie rozpuszczalnika z zawiesiny tego polimeru i CNTs [166, 167, 182-189]. W ten sposób otrzymano wiele kompozytów, m.in. poli(3-heksylofien)|MWCNTs [183], poli(3-octylofien)|SWCNTs [167, 182], poli(1,4-fenylene winylu)|MWCNTs [166] i co-poli(fenylene winylu)|SWCNTs [184-189]. W kompozytach tych CNTs rozmieszczone są przypadkowo w matrycy polimeru. W przypadku nierozpuszczalnych polimerów przewodzących, takich jak PPY lub PANI, kompozyty tych polimerów i CNTs można otrzymać in situ. To znaczy, na drodze

chemicznej [157, 158, 164, 165, 190-192] lub elektrochemicznej [41, 92, 155, 157, 159, 163, 193, 194] polimeryzacji przeprowadzonej w roztworze danego monomeru zawierającym zdyspergowane CNTs. Elektrody do kondensatorów elektrochemicznych przeważnie przygotowuje się przez osadzenie na nich warstwy CNTs, a następnie chemiczne, lub elektrochemiczne pokrycie jej polimerem.

Elektrody pokryte warstwą SWCNTs|PPY lub MWCNTs|PANI wykazują większą pojemność specyficzną niż elektrody pokryte samą warstwą PPY lub SWCNTs [60]. Wykazano na przykład, że pojemność specyficzną elektrod pokrytych warstwą MWCNTs|PANI wynosi 201 F/g, podczas gdy warstwy samych MWCNTs tylko 52 F/g [195].

Ostatnio dużo uwagi poświęcono nowemu rodzajowi elektroaktywnych polimerów, takich jak polimery zbudowane z fulerenów [108, 196]. W przeciwieństwie do większości polimerów o przewodnictwie π -elektronowym, które przewodzą w dodatnim zakresie potencjałów, polimery C₆₀ są polimerami typu redox przewodzącymi w ujemnym zakresie potencjału.

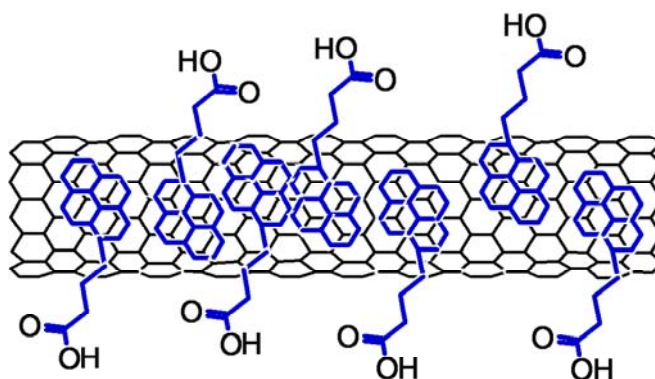
Połączenie polimeru fulerenowego o przewodnictwie redoks z polimerem wykazującym przewodnictwo π -elektronowe i osadzenie ich na elektrodzie pokrytej jednorodną warstwą CNTs może prowadzić do wytworzenia materiału kompozytowego, charakteryzującego się przewodnictwem w bardzo szerokim zakresie potencjałów, zarówno ujemnych, jak i dodatnich, dużą pojemnością i stabilnością. Badania takiego materiału zostały podjęte w niniejszej pracy.

2 Część doświadczalna

2.1 Odczynniki

W przeprowadzonych badaniach zastosowano następujące odczynniki:

- Fuleren C₆₀ (99,5 %) firmy M. E. R. (Tucson AZ, U.S.A.).
- Jednościenne nanorurki węglowe firmy Carbon Nanotechnology, Inc. (Houston, TX, U.S.A.) niekwalencyjnie zmodyfikowane powierzchniowo za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego firmy Aldrich, pyr-SWCNTs.



Rys. 22. Fragment uproszczonego wzoru strukturalnego jednościennej nanorurki węglowej niekwalencyjnie zmodyfikowanej powierzchniowo za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-SWCNTs)

- Octan palladu(II), Pd(CH₃CO₂)₂, (98 %), Aldrich Chem. Co., Pd(ac)₂.
- Toluen (bezwodny, 99,8 %), Aldrich Chem. Co., stosowany bez wstępnego oczyszczenia, TL.
- Acetonitryl (czysty, absolutny), Fluka, stosowany bez wstępnego oczyszczenia, ACN.
- 1,2-Dichlorobenzen (99,8%), Aldrich Chem. Co., stosowany bez wstępnego oczyszczenia, *o*-DCB.
- Chloroform (cz.d.a.), ChemPur (Piekary Śląskie), stosowany bez wstępnego oczyszczenia.
- Alkohol etylowy domieszkowany eterem, Linegal Chemicals Co. (Warszawa), stosowany bez wstępnego oczyszczenia, EtOH. Skład wagowy EtOH: alkohol etylowy rektyfikowany (96,3%) i eter dietylowy (3,7%).
- 5,5-dimetylo-1-pirolino-*N*-tlenek (minimum 97%, GC), Fluka (Buchs, Szwajcaria), DMPO. Przed użyciem był destylowany pod obniżonym ciśnieniem i przechowywany w $t = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Dimetylosulfotlenek (czysty, przechowywany nad sitami molekularnymi, $H_2O \leq 0.005\%$), Fluka, (Buchs, Szwajcaria), DMSO. Przed użyciem był destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem i przechowywany w komorze rękawicowej.
- Sole elektrolitów podstawowych, tj.: sześćiofluorofosforan tetra(n-butylo)amoniowy, (TBA)PF₆, nadchloran tetra(n-butylo)amoniowy, (TBA)ClO₄, Fluka (Buchs, Szwajcaria), były przechowywane w eksykatorze.
- Chlorek metylenu (cz.d.a.), Chempur (Piekary Śląskie).
- 1-Metylo-2-pirolidon, Aldrich Chem. Co., stosowany bez wstępnego oczyszczania, NMP.
- Argon "analizowany", do odtleniania roztworów, Multax S.C. (Stare Babice).

2.2 Aparatura i techniki badawcze

2.2.1 Elektroforeza

W badaniach elektroforetycznych stosowany był zestaw dwuelektrodowy. Składał się on z ujemnej elektrody pomocniczej, którą stanowiła blaszka platynowa o wymiarach 1 cm × 1 cm lub drut platynowy zwinięty w spiralę o średnicy zewnętrznej ~4 mm oraz dodatniej elektrody pracującej, którą stanowiła dyskowa elektroda złota lub platynowa, albo elektroda złota lub platynowa napyłona w postaci cienkiej warstwy na 5- lub 10-MHz kryształ kwarcu cięcia AT. Kryształ ten, wraz z napyłoną elektrodą, stanowił rezonator akustycznej fali objętościowej o grubościowym module ścinającym. Rezonator mocowano w oprawce elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej typu EQCM 5710 lub EQCM 5610 (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa) tak, że tylko jedna z jego dwóch elektrod, napyłonych na przeciwne strony kryształu, była zwilżana przez roztwór badany. W trakcie elektroforezy oprawka była ustawiona w pozycji pionowej lub poziomej.

Napięcie stałe przykładano do elektrod z zasilacza stabilizowanego, typ IZS-5/71, firmy INCO (Warszawa).

Zastosowanie w trakcie elektroforetycznego osadzania mikrogravimetrii piezoelektrycznej (PM) umożliwia pomiar in situ zmian częstotliwości rezonansowej rezonatora kwarcowego wywołanych osadzeniem na jego powierzchni agregatów C₆₀ lub pyr-SWCNTs. PM jest techniką stosowaną do pomiaru bardzo małych zmian masy cienkich warstw ciał stałych osadzanych na powierzchni elektrody rezonatora kwarcowego. Wykorzystuje ona odwrotne zjawisko piezoelektryczne, tj. zmianę częstotliwości rezonansowej rezonatora piezoelektrycznego, np. kryształu kwarcu, wywołaną zmianą jego masy [197]. Zmiana częstotliwości rezonansowej może być spowodowana także zmianą

właściwości wiskoelelstycznych otoczenia. Dlatego całkowita zmiana częstotliwości rezonansowej rezonatora opisana jest zależnością [198]:

$$\Delta f_{\text{total}} = \Delta f_{\text{mass}} + \Delta f_{\text{vis}} = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{A (\mu_Q \rho_Q)^{0.5}} + (-f_0^{1.5}) \left(\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_Q \rho_Q} \right)^{0.5}, \quad (4)$$

gdzie $\mu_Q = 2,947 \times 10^{11}$ ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$) to moduł ścinający kwarcu, $\rho_Q = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ to gęstość kwarcu, A (cm^2) to akustycznie czynna powierzchnia rezonatora, f_0 (Hz) to podstawowa częstotliwość rezonansowa, η_L ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) i ρ_L (g cm^{-3}) to, odpowiednio, lepkość dynamiczna i gęstość cieczy zwilżającej rezonator.

Wyznaczenie zmian masy rezonatora na podstawie pomiaru zmian jego częstotliwości, Δf_{total} , jest możliwe tylko wówczas, gdy osadzana warstwa w trakcie pomiaru jest sztywna, tj. gdy $\Delta f_{\text{vis}} = 0$. Wówczas masę warstwy można wyznaczyć stosując tylko pierwszy człon Równania (4), tj. równanie Sauerbrey'a.

Dla warstw wykazujących właściwości wiskoelastyczne, konieczny jest pomiar drugiej, niezależnej zmiennej, która ilościowo będzie określała jej właściwości wiskoelastyczne. Taką zmienną jest rezystancja dynamiczna rezonatora, R , [198]:

$$R = \frac{A}{k^2} (2\pi f_0 \eta_L \rho_L)^{0.5}, \quad (5)$$

gdzie $k^2 = 7,74 \times 10^{-3}$ ($\text{A}^2 \text{s}^2 \text{cm}^{-2}$) to elektromechaniczna stała sprzężenia rezonatora. Podstawiając Równanie (5) do drugiego członu Równania (4) otrzymuje się zależność Δf_{vis} od R :

$$\Delta f_{\text{vis}} = -\frac{k^2 R f_0}{\pi A (2 \mu_Q \rho_Q)^{0.5}}. \quad (6)$$

2.2.2 Woltamperometria cykliczna (CV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) i mikrogravimetria piezoelektryczna (PM)

Woltamperometria cykliczna (ang. cyclic voltammetry, CV) to technika elektroanalityczna polegająca na cyklicznej polaryzacji elektrody pracującej (ang. working

electrode, WE) liniowo narastającym, a następnie opadającym w czasie z taką samą prędkością lecz przeciwnym znakiem potencjałem i rejestracji odpowiedzi prądowej tej elektrody. W trakcie pomiaru CV rejestrowany prąd może mieć charakter faradajowski, pojemnościowy bądź stanowić ich superpozycję. Do przeprowadzenia pomiarów CV stosowane jest zwykle trójelektrodowe naczynko elektrochemiczne, w którym zamknięta jest elektroda pracująca (ang. working electrode, WE), elektroda odniesienia (ang. reference electrode, RE) oraz elektroda pomocnicza (ang. counter electrode, CE).

Prądy faradajowskie to prądy odpowiadające procesom heterogenicznego przeniesienia ładunku na elektrodzie badanej. Prądy te, rejestrowane w funkcji napięcia polaryzującego, przyjmują zazwyczaj kształt fal lub pików. Jeżeli badana substancja elektroaktywna jest rozpuszczalna, a jej proces elektrodowy jest odwracalny, to prąd pikowy opisuje równanie Randlesa-Ševčika [199]

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (7)$$

gdzie n to liczba elektronów biorących udział w procesie elektrodowym, A to pole powierzchni elektrody, D_0 to współczynnik dyfuzji, v to szybkość przemiatań potencjału, a C_0 to stężenie substancji elektroaktywnej. Równanie to przewiduje liniową zależność prądu pikowego od pierwiastka szybkości polaryzacji.

Dla procesu elektrodowego, w którym substancja elektroaktywna znajduje się na powierzchni elektrody pracującej w postaci cienkiej warstwy, prąd opisuje następujące równanie [199]

$$I_p = (9,39 \times 10^5) n^2 v V C_0, \quad (8)$$

gdzie V to objętość warstwy elektroaktywnej. Równanie to przewiduje liniową zależność prądu pikowego od szybkości polaryzacji.

Proces elektrodowy jest odwracalny, gdy najwolniejszym jego etapem jest dyfuzja substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody. Jednym z kryteriów odwracalności jest różnica potencjału pikowego katodowego i odpowiadającego mu anodowego. Dla procesu odwracalnego różnica ta w temperaturze 25 °C powinna w przybliżeniu wynosić

$$E_{p,a} - E_{p,k} = 2,22 \frac{RT}{nF} = \frac{0,058}{n} \quad (9)$$

Na granicy faz elektrody pracującej i roztworu wytwarza się podwójna warstwa elektryczna przypominająca kondensator płasko-równoległy. Zachowanie warstwy podwójnej podobne jest do zachowania kondensatora elektrostatycznego, którego ładunek jest określony przez niedobór lub nadmiar elektronów w materiale elektrody oraz (dla zachowania elektroobojętności) przez nadmiarowe kationy lub aniony w roztworze elektrolitu podstawowego. W trakcie pomiaru CV warstwa podwójna jest ładowana lub rozładowywana, a związany z tym prąd to prąd pojemnościowy. Podobnie jak prąd faradajowski elektrod pokrytych cienką warstwą substancji elektroaktywnej, jest on wprost proporcjonalny do szybkości przemieszczania potencjału. Dlatego voltamperometria cykliczna może także służyć do pojemnościowej charakterystyki elektrod przeznaczonych do budowy kondensatorów elektrochemicznych. Dla tego typu elektrod katodowa część krzywej CV jest zwierciadlanym odbiciem części anodowej. Jest to jedno z kryteriów odwracalności pojemnościowego lub pseudo-pojemnościowego ładowania i rozładowywania kondensatora elektrochemicznego. Wszelkie odstępstwa od prostokątnego przebiegu krzywej CV świadczą o występowaniu zjawisk nieodwracalnych w układzie bądź o złym doborze parametrów eksperymentalnych, które prowadzą do stanu odległego od stanu równowagi. Za pomocą CV można wyznaczyć pojemność specyficzną warstwy, C_s , zdefiniowaną jako pojemność przypadająca na jednostkę masy, wg równania:

$$C_s = \frac{i}{v m} \quad (10)$$

gdzie i to całkowity prąd przy danym potencjale, v to szybkość polaryzacji a m to masa warstwy osadzonej na powierzchni elektrody.

Analiza krzywych CV elektroaktywnych warstw osadzonych na elektrodzie pracującej prowadzi także do wyznaczenia ich pozornego przewodnictwa redoks za pomocą następującego równania [200]:

$$A = \left(\frac{l}{A} \right) \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E=E_{p/2}}, \quad (11)$$

gdzie l to grubość warstwy, A – jej powierzchnia, $\left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E=E_{p/2}}$ - największe nachylenie stycznej do wzrastającego zbocza krzywej CV dla piku katodowego lub anodowego, tj. przy potencjale połówkowym piku, $E_{p/2}$.

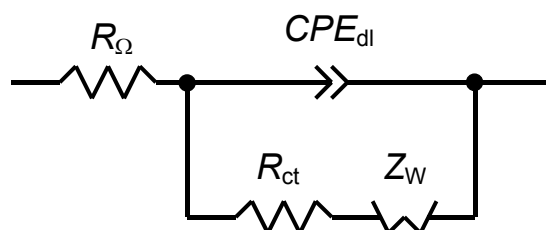
Równoczesne zastosowanie CV i PM dostarcza wiele istotnych informacji o procesach elektrochemicznych zachodzących w cienkich warstwach [197, 201]. Jeżeli elektroda rezonatora kwarcowego włączona jest w obwód naczynka elektrochemicznego jako elektroda pracująca, to mierząc zmianę częstotliwości rezonansowej i rezystancji dynamicznej możemy wyznaczyć zmiany jej masy i oszacować zmiany viskoelastyczności w trakcie pomiarów elektrochemicznych posługując się Równaniami (4)-(6).

Pozorny ładunek, przenoszony przez granicę faz warstwa|roztwór, można ilościowo wyznaczyć z zależności zmian masy od ładunku dla procesów redoks zachodzących w warstwie. W tym celu, na podstawie krzywych CV i Δf vs. E wykreśla się krzywą Δf vs. Q . Z nachylenia stycznej do opadającego zbocza krzywej Δf vs. Q , odpowiadającego potencjałowi podnoża pierwszego piku redoks na krzywej CV, wykorzystując prawo elektrolizy Faraday'a i Równanie (4) wyznacza się wartości pozornych równoważników elektrochemicznych dla przeciwjonów wnikaających do warstwy.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest techniką pomiarową często stosowaną do badania elektrycznych właściwości elektrod modyfikowanych [202-209]. Polega ona na pomiarze impedancji elektrody pracującej po przyłożeniu do niej napięcia zmiennego o niewielkiej amplitudzie. Impedancja elektrody mierzona jest bądź przy jej potencjale równowagowym, bądź w stanie spolaryzowanym przy pewnym ustalonym prądzie lub potencjale. Analiza wyników, zwykle przedstawionych graficznie w postaci zależności składowej urojonej impedancji (Z'') od składowej rzeczywistej (Z'), tzw. wykresy Nyquista, polega na dopasowaniu do punktów eksperymentalnych krzywych teoretycznych, których parametry stanowią elementy elektrycznego obwodu zastępczego, odzwierciedlającego procesy elektrodowe zachodzące w badanym układzie.

Elektrycznym obwodem zastępczym najczęściej wykorzystywanym w analizie impedancyjnej elektrod pokrytych cienkimi warstwami CNTs, polimerów przewodzących lub ich kompozytów jest zmodyfikowany obwód Randlesa (Rys. 23) [204, 209-213],

zaprezentowany na Rys. 23, gdzie R_{el} to opór omowy odpowiadający przewodności jonowej elektrolitu, R_{ct} to całkowity opór przeniesienia ładunku dla procesów faradajowskich, Z_w to impedancja Warburga opisująca dyfuzję jonów w warstwie, CPE_{dl} reprezentuje eksperymentalną pojemność warstwy podwójnej na granicy faz warstwa|elektrolit.



Rys. 23. Schemat elektrycznego obwodu zastępczego dla pokrytej warstwą elektroaktywną elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu podstawowego

Do ilościowego opisu impedancji Warburga stosowana jest często skrócona postać linii transmisyjnej:

$$Z_w = Z_0 \frac{\coth [(i \omega \tau)^{0.5}]}{(i \omega \tau)^{0.5}}. \quad (12)$$

Dla tego modelu, τ jest stałą czasową dyfuzji przeciwnionów w warstwie opisaną jako:

$$\tau = \frac{l^2}{D}, \quad (13)$$

gdzie ω to częstość kołowa, l to grubość warstwy, D to współczynnik dyfuzji jonów w warstwie. Parametr Z_0 opisany jest jako:

$$Z_0 = \frac{l^2 / D}{C_r}, \quad (14)$$

gdzie C_r jest całkowitą pojemnością redoks pokrytej warstwą elektrody mierzoną przy niskich częstotliwościach.

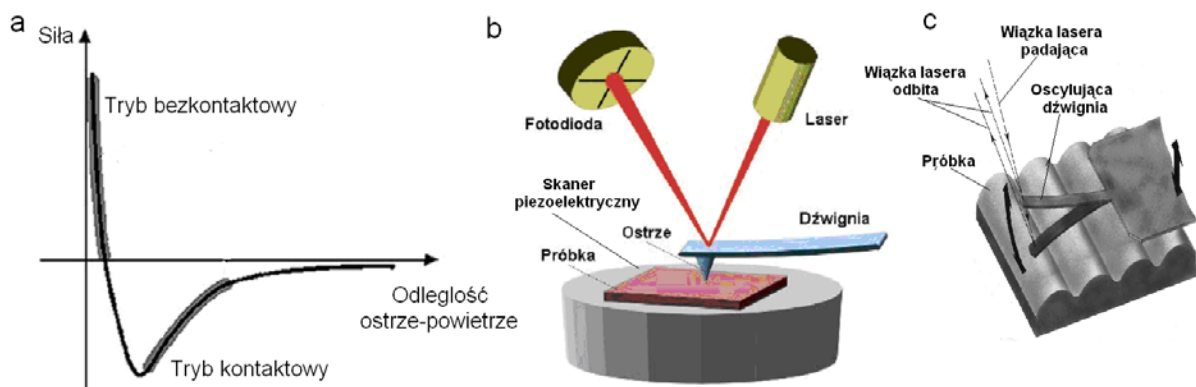
W niniejszych badaniach do pomiarów CV i EIS stosowany był skomputeryzowany zestaw elektrochemiczny AUTOLABTM firmy Eco Chemie (Utrecht, Holandia). Był on wyposażony w potencjostat PGSTAT 12 i rozbudowany o kartę FRA2 (ang. frequency response analyzer, FRA). Do sterowania tym zestawem i naboru danych stosowane było oprogramowanie GPES 4.9 dostarczone przez producenta. Pomiary EIS przeprowadzono przy 10-mV napięciu sinusoidalnie zmiennym i zakresie zmian częstotliwości od 10 kHz do 0,1 Hz przy różnych stałych potencjałach polaryzacji elektrody pracującej. Przed każdym pomiarem elektrodę pracującą polaryzowano przez ~120 s określonym napięciem stałym w celu ustalenia równowagi w układzie. Analizę wyników EIS przeprowadzono za pomocą oprogramowania Zplot 2.9c firmy Scribner Associates, Inc. (Southern Pines, NC, U.S.A.).

Równoczesne pomiary CV i PM prowadzone były w warunkach stacjonarnych za pomocą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej EQCM 5710 (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa) sprzęgniętej z potencjostatem EP-21 firmy Elpan (Lubawa). Stosowane były (i) płasko-płaskie o podstawowej częstotliwości rezonansowej 10 MHz oraz (ii) płasko-wypukłe o podstawowej częstotliwości rezonansowej 5 MHz niepolerowane rezonatory kwarcowe z naporowanymi elektrodami Au/Ti lub Pt wyprodukowanymi przez Instytut Tele- i Radiotechniczny (Warszawa).

W pomiarach wykorzystano typowe szklane, jednokomorowe, trójszczyjne naczynko elektrochemiczne o pojemności 20 mL. Elektrodę pomocniczą stanowił drut lub blaszka platynowa, a elektrodę pseudo-odniesienia – drut srebrny pokryty cienką warstwą AgCl.

2.2.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskop sił atomowych skonstruowany w 1986 r. przez G. Binniga, C. F. Quate'a i Ch. Gerbera [214], umożliwia uzyskanie obrazu badanej powierzchni z rozdzielczością atomową. W mikroskopie AFM znajduje się mikrometrycznej wielkości dźwignia z ostrzem skanującym na końcu. Zasada działania AFM polega na oddziaływaniu atomów ostrza z atomami badanej powierzchni. W zależności od odległości w jakiej ostrze znajduje się nad powierzchnią badanej próbki, mikroskop AFM może pracować w trybie kontaktowym, bezkontaktowym lub przerywanego kontaktu (ang. tapping mode) (Rys. 24a i Rys. 24c).



Rys. 24. (a) Zależność siły oddziaływania od odległości ostrza od powierzchni próbki, (b) poglądowy schemat zasady działania mikroskopu AFM oraz (c) zasada pracy AFM w trybie przerywanego kontaktu [215]

Siła oddziaływania atomów ostrza z atomami próbki jest mierzona za pomocą wiązki lasera zogniskowanej na dźwigni (Rys. 24b). Wiązka odbita od niej pada na fotoelement. Zamienia on zmianę położenia plamki lasera na impuls elektryczny, który po przetworzeniu przesyłany jest do komputera w postaci obrazu odwzorowującego badaną powierzchnię. Próbka poruszana jest w trzech płaszczyznach względem ostrza za pomocą skanera piezoelektrycznego.

W niniejszej pracy próbki były obrazowane przeważnie w trybie przerywanego kontaktu, w którym dźwignia z ostrzem oscylując z częstotliwością bliską swej częstotliwości rezonansowej zmienia amplitudę drgań w zależności od odległości od badanej powierzchni (Rys. 24c). Zbliżenie dźwigni na odpowiednią odległość sprawia, że ostrze zaczyna uderzać w próbkę, a zmiany amplitudy drgań tym spowodowane są rejestrowane przez fotodetektor.

Mikroskopia AFM pozwala nie tylko wizualizować topografię badanych warstw, ale także umożliwia wyznaczenie ich grubości i względnej szorstkości, R_{sa} . Miarą tej ostatniej jest stosunek trójwymiarowej powierzchni, A_{3D} , do dwuwymiarowej, A_{2D} .

Do obrazowania za pomocą AFM cienkich warstw, osadzonych na podłożu stałym, stosowano mikroskop Multimode NS3D firmy Digital Instruments/Veeco Metrology Group (CA, U.S.A.).

2.2.4 Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (FE-SEM)

Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (ang. field-effect scanning electron microscopy, FE-SEM) jest urządzeniem, w którym strumień ukierunkowanych elektronów, wytwarzany przez działo elektronowe z emisją polową, bombarduje badaną próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii. Pod wpływem wiązki elektronów próbka

emituje różne sygnały, takie jak: (i) elektrony wtórne, (ii) elektrony wstecznie rozproszone oraz (iii) charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego.

Do obrazowania za pomocą FE-SEM cienkich warstw, osadzonych na podłożu stałym, stosowano elektronowy mikroskop skaningowy z emisją polową Leo 1530 firmy Zeiss/Leo (Oberkochen, Niemcy).

2.2.5 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów jest techniką badawczą służącą do jakościowej i ilościowej analizy elementarnej warstw powierzchniowych badanych materiałów. W metodzie tej promieniowanie rentgenowskie padające na próbkę wybija elektrony powłok wewnętrznych (rdzenia) atomów wchodzących w skład analizowanego materiału [216]. Jest to możliwe, jeżeli energia tego promieniowania odpowiada energii wiązania danego elektronu. W rezultacie otrzymywane sygnały są charakterystyczne dla pierwiastków obecnych w badanych związkach. Co więcej, spektroskopia XPS umożliwia rozróżnienie zarówno stopnia utlenienia, jak i otoczenia chemicznego analizowanego atomu w cząsteczce.

W niniejszych badaniach pomiary XPS przeprowadzono za pomocą spektrometru Escalab-210 firmy VG Scientific (East Grinstead, U.K.) wykorzystując promieniowanie K_{α} ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) lampy Al. Ciśnienie wewnątrz komory spektrometru wynosiło $\sim 5 \times 10^{-9}$ mbar. Oś analizatora była ustawiona prostopadle do powierzchni próbki. Widma XPS analizowano za pomocą oprogramowania Avantage Data System firmy Thermo Electron (East Grinstead, U.K.) przyjmując, że stosunek kształtu pików w rozkładzie Gaussa do pików w rozkładzie Lorentza był stały i wynosił 0,3. Do korekcji widm względem tła wykorzystano metodę Shirleya [217].

2.2.6 Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD)

Rentgenowska dyfrakcja proszkowa jest techniką pomiarową, w której wiązka promieniowania rentgenowskiego oświetlając próbkę ulega dyfrakcji na obiektach będących elementami sieci krystalicznej badanego materiału [216]. Detekcja interferujących ze sobą rozproszonych fal rentgenowskich prowadzi do uzyskania obrazu przestrzennego rozkładu natężeń tego promieniowania nazywanego obrazem dyfrakcyjnym. Jego analiza pozwala

ustalić strukturę krystaliczną badanego materiału. Wielkość krystalitów badanej substancji, d_k , określana jest ze wzoru Scherrera:

$$d_k = \lambda / (\Delta \cos \theta), \quad (15)$$

gdzie λ to długość fali, Δ to szerokość połówkowa refleksu, wyrażonego w funkcji kąta rozproszenia, która podana w mierze łukowej, θ to połowa kąta rozproszenia.

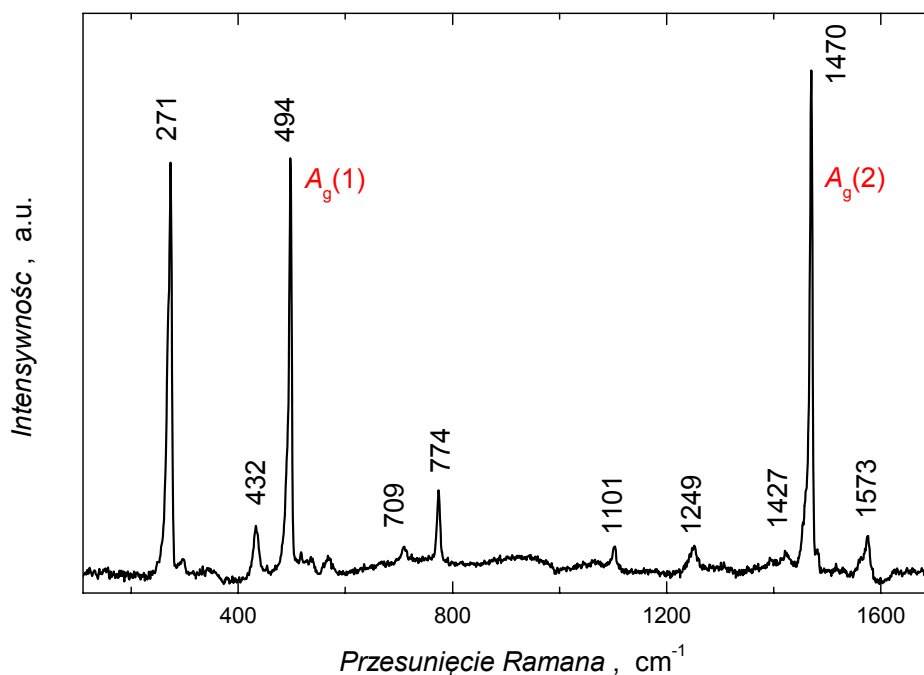
Pomiary XRD pozwoliły ustalić, że czysty fuleren C_{60} krystalizuje w układzie regularnym, ściennie centrowanym (fcc) o stałej sieciowej 1,417 nm [218]. W komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki C_{60} , których środki są od siebie odległe o 1,004 nm. Gęstość kryształu C_{60} wynosi 1,72 g/cm³. Możliwe jest także otrzymanie kryształu C_{60} o strukturze heksagonalnej największego upakowania (hcp). Kryształy te otrzymuje się głównie z C_{60} zanieczyszczonego resztkami rozpuszczalnika, śladami wyższych fulerenów lub innymi domieszkami [219].

Pomiary XRD przeprowadzono w niniejszej pracy za pomocą dyfraktometru proszkowego D5000 firmy Siemens-Brucker AXS z zastosowaniem promieniowania K_α ($\lambda = 0,154184$ nm) lampy Cu. Pomiary przeprowadzono w atmosferze He. Do pomiarów zastosowano geometrię niesymetryczną ze stałym kątem padania wiązki pierwotnej w celu maksymalnego zwiększenia natężenia promieniowania rozproszonego na cienkich warstwach C_{60} .

2.2.7 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest techniką spektroskopową polegającą na pomiarze promieniowania rozproszonego [216] w obszarze widzialnym i w nadfiolecie dostarczając informacji o oscylacjach elektronów w molekułach [220]. Spektroskopia Ramana jest podstawową techniką spektroskopową do badania widm oscylacyjnych C_{60} i CNTs. Metoda ta pozwala badać zmiany w strukturze tych cząsteczek pod wpływem otoczenia czy też zachodzących reakcji [218].

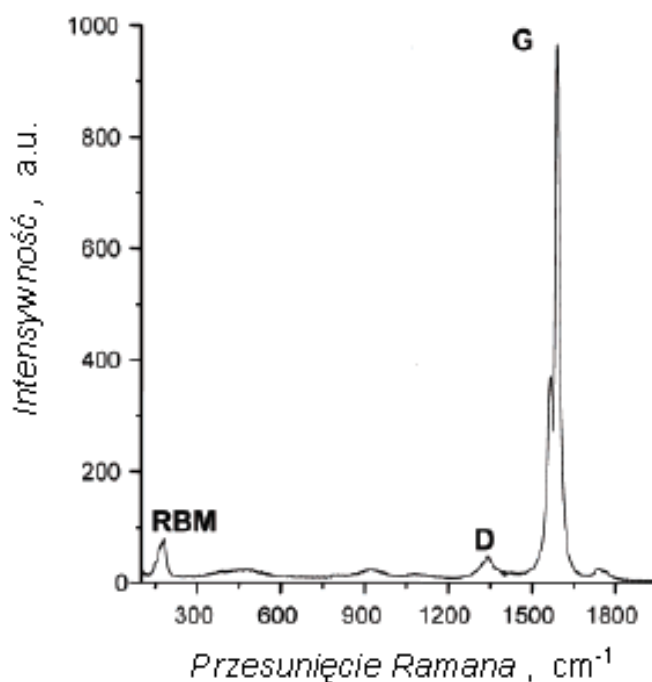
Widmo Ramana cząsteczki C_{60} (Rys. 25) zawiera 10 linii pochodzących od aktywnych drgań wewnątrzcząsteczkowych, tj. 8 linii H_g i 2 linii A_g [218].



Rys. 25. Widmo Ramana dla warstwy C_{60} odparowanej z roztworu toluenu (widmo wykonane w ramach badań objętych niniejszą pracą)

Pasmo przy przesunięciu 494 cm^{-1} , $A_g(1)$, pochodzi od drgania pulsującego cząsteczki C_{60} , w którym wszystkie atomy węgla wykonują zgodne w fazie i o jednakowej amplitudzie ruchy wzdłuż promienia fullerenu. Pasmo przy 1470 cm^{-1} jest określone jako drganie skurczu pentagonalnego (ang. pentagonal pinch, PT). Jest to pulsujące, synchroniczne przesunięcie styczne do powierzchni sferoidu C_{60} atomów węgla, któremu odpowiada kurczenie pięciokątów i towarzyszące mu pęcznienie sześciokątów [218, 219]. Utrata symetrii I_h molekuly C_{60} , spowodowana np. utworzeniem wiązań międzycząsteczkowych pomiędzy molekułami C_{60} w wyniku ich polimeryzacji, prowadzi do rozszczepienia pasm H_g i przesunięcia A_g , jak również do wzbudzenia nieaktywnych wcześniej drgań. Pasmem szczególnie wrażliwym na powstawanie wiązań kowalencyjnych na powierzchni C_{60} jest pasmo $A_g(1)$ [221], ponieważ położenie tego pasma zależy od liczby wiązań kowalencyjnych występujących na powierzchni C_{60} . Przesuwa się ono w kierunku mniejszych częstości o $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ dla każdego nowoutworzonego wiązania. Analiza zmian położenia i kształtu pików pozwala np. określić stopień usieciowienia powstałych polimerów [218].

Widmo Ramana dla warstwy SWCNTs składa się z dwóch charakterystycznych zakresów przesunięć (Rys. 26) [218].



Rys. 26. Przykładowe widmo Ramana SWCNTs [222]

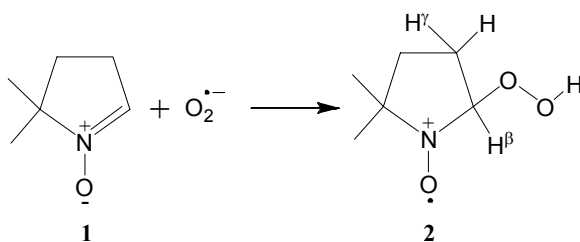
Jednym z nich jest zakres występowania tzw. radialnych pasm pulsujących (ang. radial breathing modes, RBM) pochodzących od radialnych drgań atomów C w CNTs. Jest on charakterystyczny dla przesunięć od ~ 100 do 400 cm^{-1} . Położenie tych pasm zależy od średnicy nanorurek jak również stopnia ich agregacji. Drugi zakres to zakres przesunięć od ~ 1200 do 1600 cm^{-1} charakterystyczny dla drgań atomów C wzdłuż osi CNT. Dwa piki widoczne w tym zakresie noszą nazwę pasm D i G (Rys. 26). Pasma D, które jest miarą defektów w strukturze CNTs, występuje przy $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$. Z kolei pasmo G widoczne jest przy przesunięciu $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ [218]. Zmiana jego położenia może być spowodowana powstaniem oddziaływań powierzchni nanorurki z najbliższym otoczeniem, np. powstaniem wiązań kowalencyjnych.

Analiza widm Ramana badanego materiału pozwala wyciągnąć wnioski dotyczące m.in. obecności CNTs, ich średnicy, występowania oddziaływań pomiędzy CNTs a otaczającym je środowiskiem i inne [223].

Widma spektroskopii Ramana wykonane zostały w niniejszej pracy za pomocą spektrometru Almega Raman firmy Nicolet (Madison, WI, U.S.A.) wyposażonego w konfokalny mikroskop Ramana i laser wzbudzający o długości fali $\lambda = 780\text{ nm}$, z rozdzielczością 2 cm^{-1} , w temperaturze 25°C .

2.2.8 Jednoczesna spektroskopia elektronowego rezonansu spinowego (ESR), światła widzialnego, bliskiej podczerwieni (vis-NIR) i woltamperometrii cyklicznej (CV)

Jednoczesne zastosowanie spektroskopii elektronowego rezonansu spinowego (ESR) i vis-NIR oraz CV jest doskonałym narzędziem do badania złożonych reakcji elektrochemicznych, w których biorą udział substancje paramagnetyczne typu redoks [224]. Spektroskopia ESR jest bardzo czułą techniką pomiarową dostarczającą informacji strukturalnych na temat cząsteczek i jonów zawierających niesparowane elektrony [216, 224]. Jest często wykorzystywaną metodą do detekcji krótkożyjących rodników, takich jak anionorodnik ponadtlenkowy, $O_2^{\bullet-}$, których czas połówkowego zaniku w temperaturze pokojowej wynosi $\sim 1 \mu s$ [225, 226]. Dlatego ich detekcja za pomocą ESR wymaga zastosowania substancji pułapkującej spiny (ang. spin trap). Typowym związkiem służącym do tego celu jest 5,5-dimetylo-piroliny-*N*-tlenek, DMPO **1** (Rys. 27), [227-233]. DMPO jest cząsteczką diamagnetyczną, a reagując z $O_2^{\bullet-}$, wg reakcji przedstawionej na Rys. 27, tworzy z nim stabilną cząsteczkę paramagnetyczną o charakterystycznym widmie ESR [234-237]. Pozwala to na identyfikację krótkożyjącego $O_2^{\bullet-}$. Widmo ESR adduktu DMPO- $\bullet OOH$ jest szczegółowo opisane w literaturze [236, 237]. Składa się ono z 12 charakterystycznych linii, których pochodzenie nie jest do końca wyjaśnione. Widmo to może pochodzić z oddziaływania spinowo-spinowego niesparowanego elektronu z atomem azotu, jednym atomem wodoru związanym z drugim atomem węgla, H^β , i jednym atomem wodoru związanym z trzecim atomem węgla, H^γ [234, 238, 239].



Rys. 27. Reakcja 5,5-dimetylo-1-pirolino-*N*-tlenku (DMPO) **1**, z anionorodnikiem ponadtlenkowym, $O_2^{\bullet-}$, prowadząca do powstania trwałego paramagnetycznego adduktu DMPO- $\bullet OOH$ **2**.

Drugim wyjaśnieniem natury widma ESR adduktu DMPO- $\bullet OOH$ spotykanym w literaturze jest tworzenie dwunastoliniowego widma jako nałożenie dwóch widm pochodzących od dwóch rodników o różnych konformacjach charakteryzujących się taką samą stałą sprzężenia a_N , lecz różnymi stałymi sprzężenia a_{H^β} . Co więcej, model ten nie zakłada występowania oddziaływania niesparowanego elektronu z wodorem H^γ [236, 237].

Stałe sprzężenia dla DMPO-•OOH w różnych rozpuszczalnikach niewodnych zostały wyznaczone i opisane w literaturze (Tabela 1). Okazuje się, że silnie zależą one od rodzaju rozpuszczalnika.

Tabela 1. Wartości literaturowe stałych sprzężenia adduktu DMPO-•OOH dla różnych rozpuszczalników organicznych

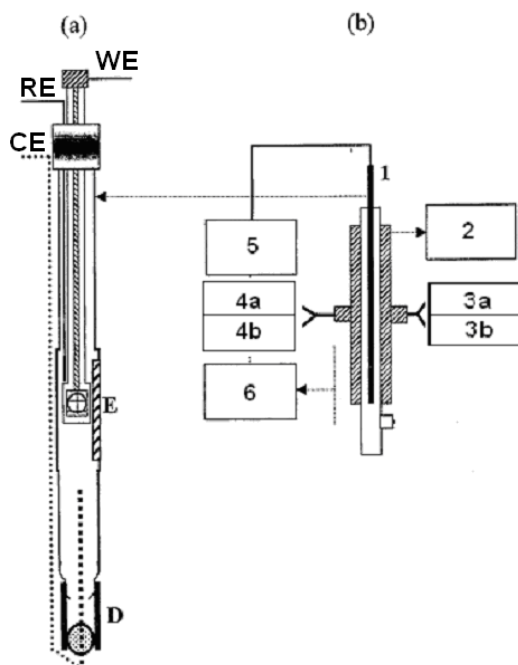
Rozpuszczalnik	a_N	a_H^β	a_H^γ	Źródło O ₂ •-	Ref.
Aceton	1,31	0,91	-	KO ₂ , eter koronowy, DMPO	[240]
Aceton	1,26	1,02	0,13	KO ₂ , eter koronowy, DMPO	[240]
Acetonitryl	1,30	1,03	-	KO ₂ , eter koronowy, DMPO	[241]
Benzen	1,28	0,69	0,17	Fotoliza UV benzoksaprofenu w obecności DMPO	[241]
Benzen/Toluen	1,26	1,04	0,13	KO ₂ , eter koronowy, DMPO	[240]
Dwumetylo-sulfotlenek	1,27	1,03	0,13	Fotoliza aminikinonu w obecności DMPO	[242],[243]
Heptan	1,29	0,68	-	Naświetlanie światłem widzialnym ftalocyjaniny lub CdS w obecności DMPO	[241]
Heptan	1,25	1,03	~0,12	KO ₂ , eter koronowy, DMPO	[240]
Toluen	1,28	0,60	0,20	KO ₂ , eter koronowy, DMPO w temperaturze -50 °C	[240]

Dodatkowe informacje pochodzące z optycznych pomiarów spektroskopowych vis-NIR, które pozwalają badać zarówno cząsteczki para- jak i diamagnetyczne biorące udział w reakcjach redoks, są pomocne w badaniach mechanizmów wielu reakcji [244]. Technika spektroelektrochemii ESR-(vis-NIR)-CV jest często wykorzystywana w badaniach mechanizmu różnych reakcji, np. rodnikowej dimeryzacji, elektropolimeryzacji itp. [244].

Jednoczesne pomiary ESR-(vis-NIR)-CV przeprowadzono w niniejszej pracy za pomocą wzajemnie sprzęgniętego spektrometru ESP 300E i spektrometru ELEXYS X-Band firmy Bruker (Rheinstetten, R.F.N.), spektrofotometru TIDAS firmy J&M (Aalen, R.F.N.) oraz potencjostatu PG 390 firmy HEKA GmbH (Lambrecht, R.F.N.). W celu uniknięcia niepożądanych ubocznych efektów fotochemicznych, w spektrofotometrze TIDAS zastosowano jedynie lampę halogenową.

Do badań ESR-(vis-NIR)-CV zastosowano spektroelektrochemiczne naczynko płasko-równoległe (Rys. 28) [224]. W części płaskiej naczynka, o wymiarach 0,3 × 0,4 × 40 mm³,

umieszczono laminowaną platynową elektrodę siatkową (WE) i cienki drut srebrny, pokryty warstwą AgCl (RE). Platynowa elektroda pomocnicza znajdowała się w części dolnej naczynka.



Rys. 28. (a) Schemat płasko-równoległego naczynka spektroelektrochemicznego: WE — laminowana siatkowa platynowa elektroda pracująca; RE — drut srebrny pokryty warstwą AgCl stanowiący elektrodę pseudo-odniesienia; CE — drut platynowy stanowiący elektrodę pomocniczą; D — elastyczna rurka teflonowa; E — kapilara szklana wypełniona tlenkiem magnezu ze śladową zawartością Mn^{2+} . (b) Schemat blokowy aparatury do jednoczesnych pomiarów ESR-(vis-NIR)-CV: 1 - naczynko spektroelektrochemiczne; 2 - rezonator optyczny ESR TE₁₀₂; 3a - lampa deuterowa; 3b - lampa halogenowa; 4 - spektrofotometr (a) UV-vis i (b) NIR; 5 — potencjostat; 6 — spektrometr ESR [224].

2.2.9 Analiza termograwimetryczna (TGA)

Termogravimetria (TGA) umożliwia wyznaczenie stopnia pokrycia powierzchni SWCNTs przez grupy funkcyjne. Technika ta polega na pomiarze zmian masy badanej substancji w trakcie stopniowego jej ogrzewania przy stałym gradiencie temperatur.

Pomiary TGA wykonane zostały w niniejszej pracy przy użyciu termogravimetrycznego analizatora TGA 951, sterowanego za pomocą Thermal Analyst 2100, firmy DuPont. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 25 do 1050 °C w powietrzu, podwyższając temperaturę z szybkością 10 °C min⁻¹

2.2.10 Spektrometria mas (MS)

Spektrometria mas to technika analityczna, której podstawą jest jonizacja cząsteczek lub atomów, a następnie pomiar stosunku ich masy do ładunku elektrycznego (m/z) [220]. Działanie spektrometru mas polega na oddziaływaniu strumienia zjonizowanych cząsteczek badanej substancji z polem magnetycznym lub elektrycznym. W wyniku tego oddziaływania każdej wartości m/z jonu odpowiada inny promień krzywizny toru lub czas przelotu przez komorę analizatora, co prowadzi do rozdzielenia jonów według ich wartości m/z .

Istnieje wiele metod jonizacji cząsteczek w spektrometrach mas. Do metod najczęściej stosowanych należą: jonizacja elektronami, elektrorozpylanie, termorozpylanie, jonizacja chemiczna, bombardowanie szybkimi atomami lub jonami, desorpcja laserowa i inne.

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki pomiarów otrzymane za pomocą spektrometru mas, w którym próbka była jonizowana za pomocą naświetlania intensywnym światłem lasera. Odmianą tej metody jest desorpcja laserowa zjonizowanej próbki z matrycy (ang. matrix assisted laser desorption ionisation, MALDI). Próbkę badanego materiału umieszcza się w tej metodzie w specjalnie przygotowanej matrycy. Odpowiedni dobór energii wiązki lasera jonizującego nie powoduje fragmentacji cząsteczek, lecz tylko ich wybijanie z matrycy. Do detekcji jonów zastosowano analizator czasu przelotu (ang. time of flight, TOF), którego zasada działania polega na pomiarze czasu od chwili przyspieszenia jonów impulsem elektrycznym do momentu ich detekcji.

Widma spektrometrii mas zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru Biflex MALDI-TOF firmy Bruker (Rheinstetten, R.F.N.) wyposażonego w laser pulsowy o długości fali $\lambda = 337,1$ nm.

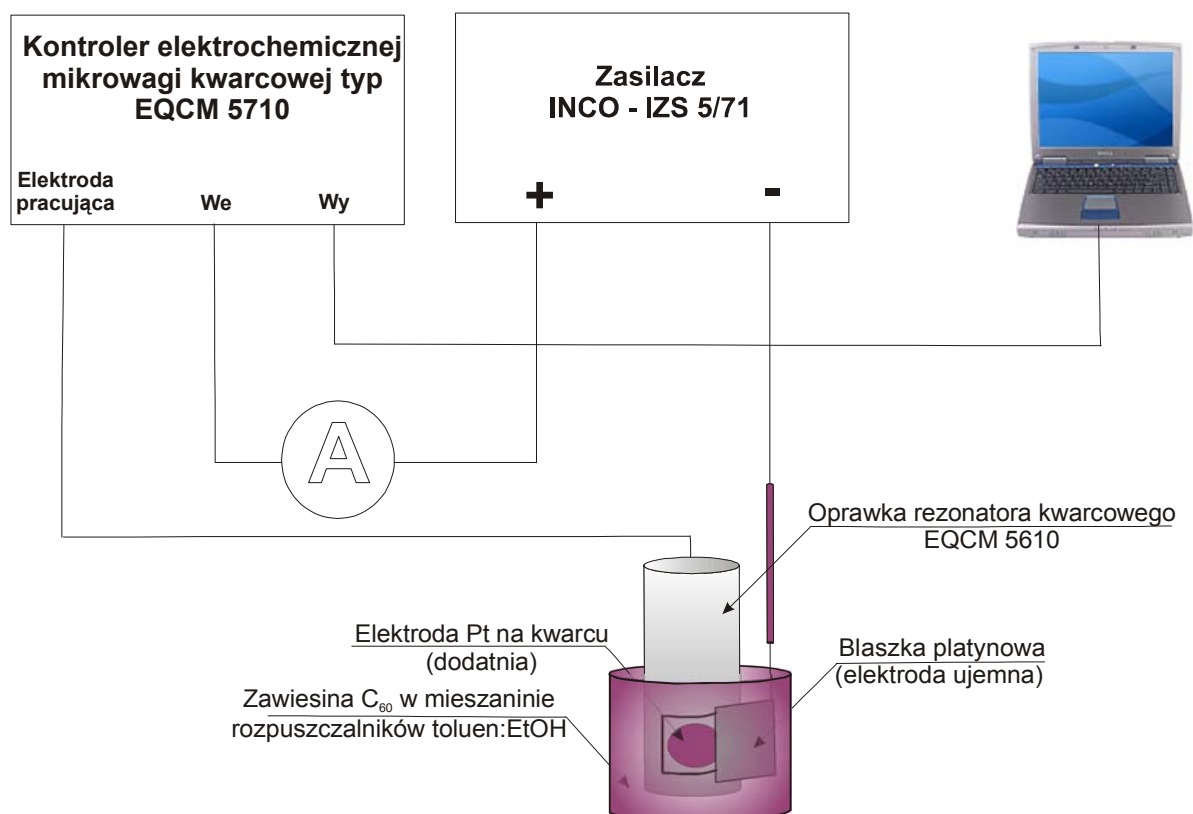
2.3 Procedury badawcze

2.3.1 Elektroforetyczne osadzanie warstw C_{60} i badanie ich właściwości elektrochemicznych

Elektroforetyczne osadzenie agregatów C_{60} wymaga przygotowania ich dobrze zdyspergowanej zawiesiny. W tym celu najpierw rozpuszczono C_{60} w polu ultradźwięków płuczki IS-3R firmy InterSonic (Olsztyn) w odtlenionym toluenie, uzyskując przezroczysty karmazynowy roztwór. Następnie do tego roztworu dodano rozpuszczalnik polarny, taki jak EtOH, w takiej ilości, aby końcowe stężenie C_{60} wyniosło 0,1 mM a stosunek toluenu do EtOHu wyniósł 1 : 10 ($v : v$). Po zmieszaniu toluenowego roztworu C_{60} z EtOH roztwór zmienił kolor na brunatny i zmętniał w wyniku agregacji C_{60} .

Za pomocą odpowiednio dobranych warunków prowadzenia elektroforezy, takich jak odległość pomiędzy elektrodami, wielkość przykładanego napięcia, czas osadzania lub stężenie C_{60} w roztworze, można regulować zarówno grubość, jak i szorstkość osadzanej warstwy C_{60} , a także jej stopień pokrycia powierzchni elektrody stałej.

Warstwy C_{60} nanoszono na elektrodę platynową napyloną na 5- lub 10-MHz kryształ kwarcu cięcia AT, który wraz z elektrodą stanowił rezonator akustycznej fali objętościowej o grubościowym module ścinającym. Rezonator ten zamocowano w oprawce elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej typu EQMC 5710, którą do elektroforetycznego osadzania warstwy C_{60} umieszczono w pozycji pionowej (Rys. 29). Pozwoliło to na prowadzenie, równocześnie z elektroforetycznym osadzaniem fulerenu, pomiarów PM. PM umożliwia monitorowanie zmian drgań rezonatora wywołanych zmianami jego masy, a tym samym pomiar in situ masy warstwy C_{60} osadzanej w trakcie eksperymentu. Przed osadzaniem, rezonatory kwarcowe zostały oczyszczone przez płukanie w roztworze o stosunku acetonitrylu do toluenu jak 3 : 1 (v : v) przez 12 h, a następnie w chlorku metylenu również przez 12 h.



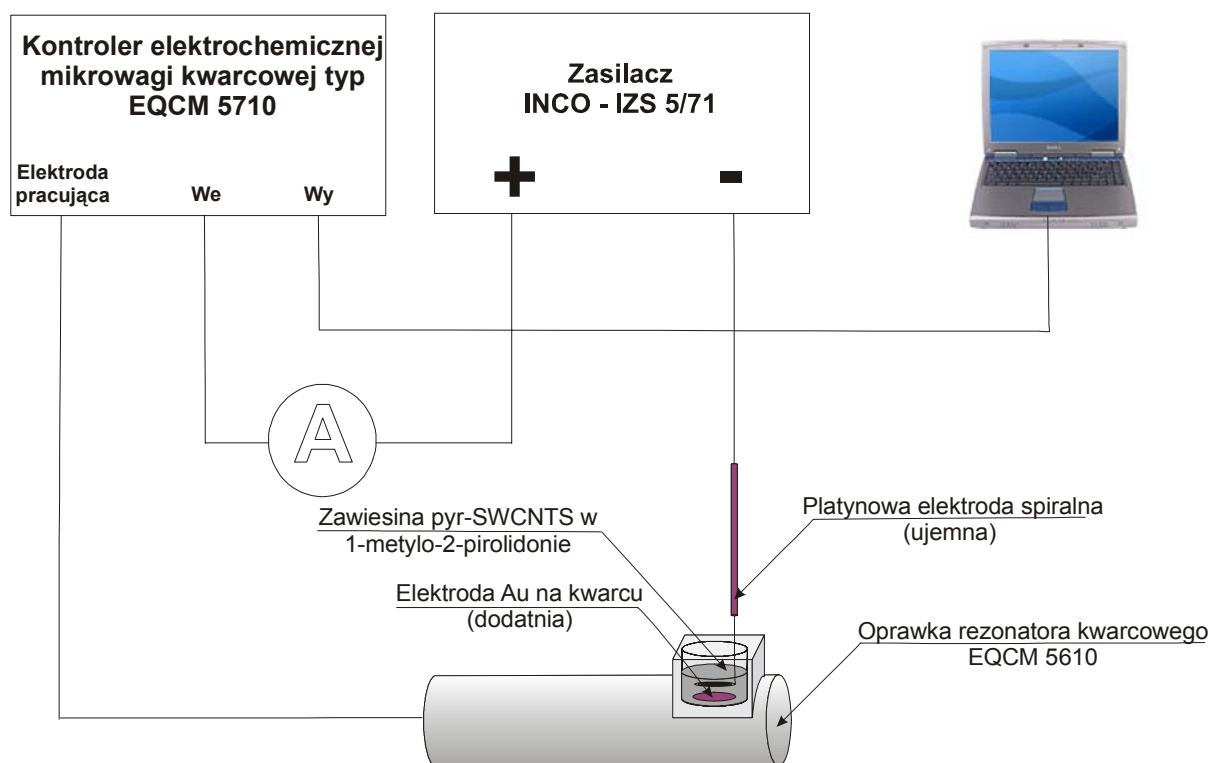
Rys. 29 Schemat blokowy zestawu aparatury do elektroforetycznego osadzania C_{60} na elektrodzie Pt napyłonej na kwarc i jednoczesnego pomiaru masy osadzanej warstwy za pomocą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej

Elektroforezę prowadzono przy napięciu stałym w zakresie od 50 do 100 V, polaryzując elektrodę pracującą dodatnio, a elektrodę pomocniczą - ujemnie (Rys. 29). Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Czas, od chwili zmieszania roztworów do rozpoczęcia pomiarów, wynosił ~1 min. W trakcie osadzania rejestrowana była zmiana częstotliwości rezonansowej.

Po zakończeniu elektroforetycznego osadzania warstwy C_{60} , elektrodę pokrytą tą warstwą przemyto mieszaniną rozpuszczalników o stosunku toluenu do EtOH wynoszącym 1:10 (v:v) i osuszono w strumieniu argonu. Następnie elektrodę umieszczono w acetonitrylowym roztworze 0,1 M (TBA)PF₆ w celu przeprowadzenia równoczesnych pomiarów CV i PM w warunkach beztlenowych.

2.3.2 Elektroforetyczne osadzanie warstw pyr-SWCNTs

Warstwy pyr-SWCNTs (Rys. 22) osadzano elektroforetycznie stosując taki sam zestaw doświadczalny jak w przypadku osadzania C_{60} (Rozdz. 2.3.1), z tą różnicą, że zastosowano oprawkę elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej typ EQMC 5610, którą w trakcie osadzania umocowano w pozycji poziomej (Rys. 30).



Rys. 30. Schemat blokowy zestawu aparatury do elektroforetycznego osadzania warstw pyr-SWCNTs

Takie położenie poprawia efektywność osadzania. Elektrodę pomocniczą (przeciwelektrodę) stanowił ujemnie spolaryzowany drut platynowy zwinięty w spiralę

o średnicy zewnętrznej ~ 4 mm, zaś elektrodą pracującą była dodatkowo spolaryzowana elektroda złota, napylna w postaci cienkiej warstwy na 10-MHz kryształ kwarcu cięcia AT. Odległość pomiędzy elektrodami, utrzymywana przy stałej wartości we wszystkich pomiarach, wynosiła ~ 6 mm. Do elektrod przyłożone było napięcie stałe w zakresie od 24 do 40 V. Roztwór pyr-SWCNTs otrzymano przez zdyspergowanie odpowiedniej ilości pyr-SWCNTs w NMP za pomocą 160-W płuczki ultradźwiękowej IS-3R firmy InterSonic (Olsztyn). Równocześnie z elektroforetycznym osadzaniem pyr-SWCNTs prowadzone były pomiary PM z zastosowaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej EQCM 5710. Mikrogravimetria piezoelektryczna umożliwiła m.in. monitorowanie zmian drgań rezonatora wywołanych zmianami jego masy, a tym samym in situ pomiar masy osadzanej warstwy pyr-SWCNTs.

2.3.3 Osadzanie warstwy polimeru palladowo-fulerenowego (C_{60} -Pd) oraz kompozytu pyr-SWCNTs i C_{60} -Pd (pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd)

Cienką warstwę C_{60} -Pd osadzono na elektrodzie badanej w warunkach CV z roztworu 0,34 mM C_{60} , 2,5 mM $Pd(ac)_2$ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v). Przed każdym osadzaniem roztwór odtleniano przez ~ 10 min za pomocą argonu.

Osadzenie warstwy C_{60} -Pd wymaga (i) przygotowania roztworu, w którym stosunek stężenia $Pd(ac)_2$ do C_{60} będzie nie większy niż 1 do 20, (ii) spolaryzowania, w warunkach CV, elektrody pracującej do potencjałów ujemnych, charakterystycznych dla elektroredukcji $Pd(ac)_2$ do kompleksu Pd na zerowym stopniu utlenienia [245]. Polaryzacja elektrody do potencjałów mniej ujemnych niż potencjał, przy którym zachodzi elektroredukcja jedynie C_{60} do C_{60}^- , nie prowadzi do osadzenia polimeru [108]. Z kolei zbyt wysokie względne stężenia $Pd(ac)_2$ sprawia, że na powierzchni elektrody tworzą się nanokrystality Pd [245].

Warstwa kompozytu polimerowego, składającego się z polimeru C_{60} -Pd i pyr-SWCNTs, była osadzana w warunkach CV z roztworu 0,34 mM C_{60} , 2,5 mM $Pd(ac)_2$, pyr-SWCNTs i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu wynoszącym 4 : 1 (v : v). Przed każdym osadzaniem roztwór był odtleniany za pomocą Ar przez ~ 10 min. Niewielkie stężenie soli elektrolitu podstawowego sprawia, że pyr-SWCNTs fluktuują, tworząc większe stałe obiekty widoczne gołym okiem. Dodatkowo, intensywne mieszanie roztworu za pomocą przepuszczanego przez niego Ar w celu usunięcia tlenu również przyspiesza fluktuowanie pyr-SWCNTs. Aby zapobiec gwałtownemu agregowaniu pyr-SWCNTs w trakcie odtleniania i elektropolimeryzacji, naczynko elektrochemiczne

umieszczono w łaźni ultradźwiękowej. Poddawanie roztworu działaniu pola ultradźwięków w trakcie odtleniania zapobiega pojawianiu się dużych, widocznych gołym okiem agregatów pyr-SWCNTs, które nie są w stanie szybko dyfundować z głębi roztworu do powierzchni elektrody pracującej, a stąd skutecznie wbudowywać się w strukturę polimeru fulerenowego.

2.3.4 Osadzanie warstwy mieszanej polimeru palladowo-fulerenowego (C_{60} -Pd) i polibitofenu (PBT) oraz kompozytu pyr-SWCNTs, C_{60} -Pd i PBT (pyr-SWCNTs|(C_{60} -Pd)-PBT)

Mieszana warstwę dwóch polimerów, (C_{60} -Pd)-PBT, składającą się z C_{60} -Pd i PBT, osadzano w warunkach CV z roztworu 0,27 mM C_{60} , 3,56 mM Pd(ac)₂, 2 mM bitiofenu (BT) i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v). Przed każdym osadzeniem roztwór odtleniano przez ~10 min za pomocą argonu.

Osadzenie warstwy C_{60} -Pd wymagało spełnienia warunków eksperymentalnych opisanych powyżej (Rozdz. 2.3.3). Warstwę PBT osadzono za pomocą elektrootleniania monomeru BT. Jednoczesne osadzanie mieszanej warstwy (C_{60} -Pd)-PBT wymaga spolaryzowania, w warunkach CV, elektrody pracującej do potencjałów ujemnych, charakterystycznych dla elektroredukcji Pd(ac)₂, a następnie do potencjałów dodatnich, aby utlenić monomer bitiofenu.

Warstwę pyr-SWCNTs|(C_{60} -Pd)-PBT przygotowano w dwóch etapach. W pierwszym etapie cienką warstwę pyr-SWCNTs osadzano na powierzchni elektrody stałej za pomocą elektroforezy wg procedury opisanej powyżej (Rozdz. 2.3.2). Drugi etap polegał na równoczesnym osadzaniu, za pomocą elektropolimeryzacji w warunkach CV, cienkiej warstwy zarówno C_{60} -Pd, jak i PBT na powierzchni elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs z roztworu zawierającego C_{60} , Pd(ac)₂ i BT wg procedury opisanej powyżej.

2.3.5 Osadzanie warstwy polimeru fulerenowo-tlenowego (C_{60} -O) oraz kompozytu pyr-SWCNTs|(C_{60} -O)

Osadzenie warstwy polimeru fulerenowo-tlenowego (C_{60} -O) wymagało spełnienia warunków opisanych w Rozdziale 1.3. Warstwę C_{60} -O osadzono w warunkach CV z roztworu 0,42 mM C_{60} i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników nasyconych O₂ o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v). Warstwy pyr-SWCNTs|(C_{60} -O) osadzono w dwóch etapach wg procedury opisanej w Rozdziale 2.3.4.

2.3.6 Osadzanie warstwy polimeru zbudowanego z 2-(ferocenylo)fulereno[C₆₀]pirolidyny (C₆₀-Fc) i palladu (Pd) oraz kompozytu pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd

Warstwę (C₆₀-Fc)-Pd osadzono w warunkach CV z roztworu 0,3 mM C₆₀-Fc, 4,56 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v). Przed każdym osadzaniem roztwór odtleniano argonem przez ~10 min. Osadzenie warstwy (C₆₀-Fc)-Pd wymaga spełnienia warunków eksperymentalnych opisanych powyżej (Rozdz. 2.3.3).

Warstwę pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd przygotowano w dwóch etapach wg procedury opisanej w Rozdziale 2.3.4.

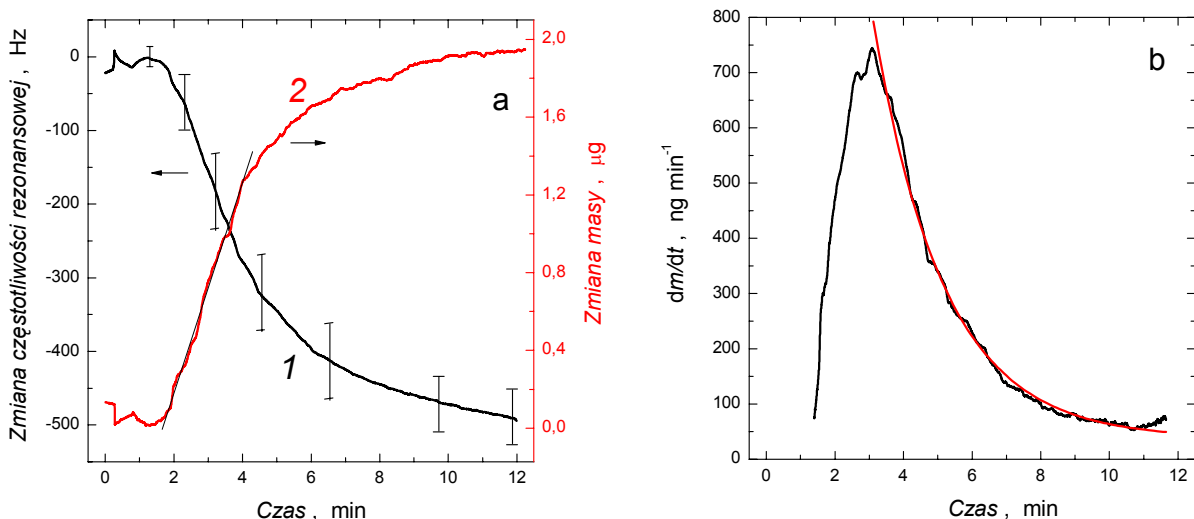
3 Wyniki i dyskusja

3.1 Właściwości warstw agregatów C₆₀ elektroforetycznie osadzonych na elektrodach stałych

Celem niniejszych badań było znalezienie optymalnych warunków elektroforetycznego osadzania warstw C₆₀ a następnie określenie składu dla różnych stopni utlenienia C₆₀ w warstwie oraz ich właściwości elektrochemicznych. W tym celu najpierw za pomocą elektroforezy przygotowano cienkie warstwy C₆₀ o kontrolowanym rozwinięciu powierzchni. Aby określić mechanizm osadzania, mierzono zmiany masy elektrody w trakcie osadzania za pomocą PM z zastosowaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. W celu wyznaczenia współczynnika szorstkości oraz określenia wielkości i morfologii osadzonych krystalitów w zależności od warunków osadzania, tzn. czasu agregowania oraz wielkości przyłożonego napięcia stałego, powierzchnię warstw zobrazowano za pomocą AFM. Trwałość i właściwości elektrochemiczne warstw określono za pomocą równoczesnych pomiarów PM i CV. Badania warstw (i) świeżo osadzonych (ii) zredukowanych i (iii) utlenionych, przeprowadzone za pomocą XPS i XRD umożliwiły określenie, odpowiednio, ich składu jakościowego i ilościowego oraz struktury.

3.1.1 Elektroforetyczne osadzanie warstw C₆₀

Do badania elektroforetycznego osadzania C₆₀ zastosowano mikrogravimetrię piezoelektryczną. Rys. 31a przedstawia uśrednioną krzywą osadzania i odpowiadającą jej krzywą zmian masy w trakcie elektroforetycznego osadzania warstwy C₆₀ na elektrodzie platynowej 5-MHz rezonatora. Po dodaniu roztworu C₆₀ w toluenie do alkoholu etylowego domieszkowanego eterem odczekano 15 s, aby utworzyły się agregaty C₆₀. W tym czasie obwód elektryczny pozostawał otwarty. Następnie do elektrod przyłożono napięcie stałe 50 V. Towarzyszył temu niewielki dodatni pik na krzywej zależności zmian częstotliwości od czasu (Krzywa 1 na Rys. 31a), po którym częstotliwość spadała aż do osiągnięcia niewielkiego minimum po ~75 s. Dopiero po ~100 s od chwili przyłożenia napięcia częstotliwość gwałtownie zmalała, świadcząc o osadzaniu warstwy C₆₀. Czas ~120 s, jaki upływa od chwili przygotowania roztworu do momentu rozpoczęcia osadzania warstwy C₆₀, to czas niezbędny do efektywnego elektroforetycznego osadzenia C₆₀. Prawdopodobnie w tym czasie powstające w roztworze agregaty osiągają minimalną wielkość, umożliwiającą im migrację w polu elektrycznym w kierunku elektrody pracującej.



Rys. 31. (a) Uśredniona krzywa mikrogravimetrii piezoelektrycznej osadzania warstw C_{60} na elektrodach Pt|kwarc oraz (b) pochodna Krzywej 2

Z wyznaczonych zmian częstotliwości rezonansowej podstawionych następnie do pierwszego członu Równania (4) (Patrz Rozdz. 2.2.1) obliczono zmianę masy rezonatora w trakcie osadzania (Krzywa 2 na Rys. 31a). Krzywa obrazująca zmianę masy w funkcji czasu wzrasta eksponencjalnie, co sugeruje, że powstające na powierzchni elektrody struktury agregatów C_{60} nie mają cech fraktalnych. Całkowita masa warstwy C_{60} osadzonej na elektrodzie po ~12 min wynosi ~1,7 µg. Zakładając, że grubość monowarstwy heksagonalnie upakowanych cząsteczek C_{60} jest równa ~0,87 nm, a jej gęstość $\sim 1,43 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ oszacowano, że średnia grubość osadzonej warstwy wynosi ~53 nm, a średnie pokrycie elektrody $\sim 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$. A więc warstwa C_{60} zbudowana jest z ~60 równoważnych monowarstw. W powyższych rozważaniach pominięto szorstkość powierzchni elektrody. Należy podkreślić, że oszacowana w ten sposób grubość warstwy C_{60} jest o około rząd wielkości mniejsza od grubości, wyznaczonej za pomocą AFM. Różnica ta wynika z tego, że agregaty C_{60} tworzą warstwę porowatą o znacznie mniejszej gęstości upakowania niż gęstość upakowania monowarstw heksagonalnie ułożonych cząsteczek C_{60} .

Początkowo szybkość osadzania gwałtownie wzrasta, w przybliżeniu liniowo, i po około 3 min osiąga wartość maksymalną $\sim 740 \text{ ng min}^{-1}$ (Rys. 31b). Następnie maleje eksponencjalnie tak, że w końcowym etapie szybkość osadzania zmniejsza się prawie o rząd wielkości i wynosi $\sim 68 \text{ ng s}^{-1}$. Średnia szybkość wzrostu masy warstwy, obliczona od około 2 min trwania pomiaru przez kolejne 10 min wynosiła $\sim 170 \text{ ng min}^{-1}$. Możliwe są przynajmniej dwie przyczyny zmniejszania się w czasie szybkości osadzania. Po pierwsze,

agregaty fulerenów mogą wzrastać w roztworze, co może doprowadzić do obniżenia ich ruchliwości, a stąd zdolności do osadzania na elektrodzie. Drugą przyczyną może być związana z postępującym wzrostem oporności elektrycznej elektrody pracującej wskutek wzrostu na jej powierzchni izolującej warstwy C_{60} . Może to prowadzić do zablokowania powierzchni elektrody. Wprawdzie warstwa C_{60} charakteryzuje się dość wysokim przewodnictwem redox, to jednak jest ona elektrycznym izolatorem. Dlatego efektywne natężenie pola elektrycznego, gradient którego jest termodynamicznym bodźcem migracji agregatów C_{60} z głębi roztworu do elektrody, może być znacznie zmniejszone wskutek spadku potencjału przy wysokim oporze warstwy C_{60} .

Efektywne współczynniki dyfuzji agregatów C_{60} zostały oszacowane z krzywej dm/dt vs. t (Rys. 31b). Wartości dm/dt przeliczono na jednostkę powierzchni (1 cm^2), przyjmując, że gęstość kryształu C_{60} o strukturze fcc wynosi $1,72 \text{ g cm}^{-3}$ [218]. Współczynnik dyfuzji agregatów C_{60} dla końcowej szybkości osadzania wynosi $D_{\text{kon}} = 3,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Posługując się równaniem Stokesa-Einstena [Równ. (16)] wyznaczono efektywny promień poruszającego się agregatu, r_s .

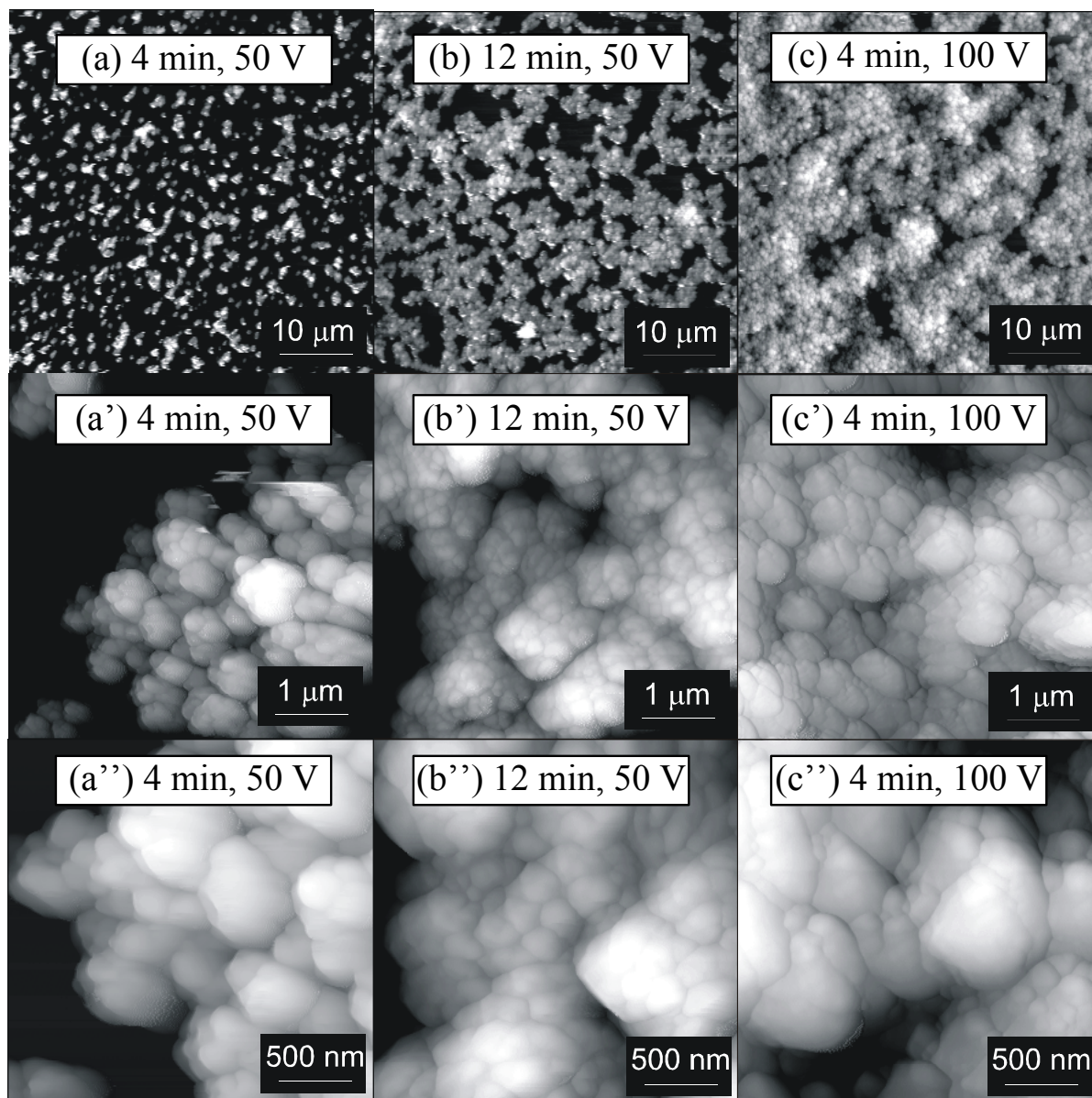
$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r_s N_A}, \quad (16)$$

gdzie η to lepkość dynamiczna roztworu, która dla etanolu wynosi $9,5 \times 10^{-4} \text{ kg cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, N_A to liczba Avogadro, T to temperatura, R to uniwersalna stała gazowa. Dla prędkości końcowej promień ten jest nie mniejszy niż $r_{s,\text{kon}} = 6,46 \text{ nm}$. Jeżeli pominąć solwatację agregatu i przyjąć promień cząsteczki C_{60} , z uwzględnieniem promieni van der Waalsa, jako równy $\sim 0,5 \text{ nm}$, to średnia liczba cząsteczek w agregacie wynosi ~ 2100 .

3.1.2 Topografia powierzchni warstw elektroforetycznie osadzonych agregatów C_{60}

Wykonanie zdjęć AFM elektroforetycznie osadzonych warstw agregatów C_{60} na powierzchni wysoce zorientowanego grafitu pyrolitycznego (HOPG) umożliwiło zbadanie wpływu czasu agregowania i wartości przykładanego napięcia do elektrod na kształt i wielkość osadzanych agregatów, stopień pokrycia powierzchni HOPG przez agregaty oraz wyznaczenie grubości i szorstkości otrzymanych warstw. Pomiary przeprowadzono dla warstw przygotowanych przy dwóch różnych czasach agregowania, nazwanych jako krótki (4 min) i długi (12 min) czas agregowania oraz dla dwóch wartości przykładanego napięcia, tj. 50 i 100 V (Rys. 32). Dla każdej z przedstawionych warstw widoczne są mikroskopijnie

rozdzielalne, sferoidalne obiekty o średnicy od 200 do 250 nm, nazywane dalej klasterami. Widoczne klasterki są większe od klasterów otrzymanych na drodze elektroforezy przez innych autorów [10-13] prawdopodobnie dlatego, że stosowany w niniejszych badaniach czas agregowania C_{60} w roztworze był dłuższy.



Rys. 32. Zdjęcia AFM warstw agregatów C_{60} elektroforetycznie osadzonych na powierzchni wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPG) dla (a, a' i a'' oraz c, c' i c'') krótkiego (4 min) i (b, b' i b'') długiego (12 min) czasu agregacji przy napięciu (a, a' i a'' oraz b, b' i b'') 50 V i (c, c' i c'') 100 V przy różnym powiększeniu.

Widoczne na zdjęciach AFM klasterki łączą się ze sobą tworząc większe obiekty, nazywane dalej agregatami. Prawdopodobnie ma to miejsce jeszcze w roztworze przed

osadzeniem na powierzchni elektrody. Tak więc, na powierzchni elektrody osadzają się utworzone w roztworze agregaty migrujące do dodatniej elektrody pracującej pod wpływem zewnętrznego stałego pola elektrycznego. Zaproponowaną w ten sposób kolejność tworzenia, a następnie osadzania agregatów C_{60} można wyjaśnić w oparciu o właściwości izolacyjne warstw C_{60} . To znaczy, spadek omowy potencjału przez przekrój poprzeczny warstwy zmniejsza wartość efektywnego pola elektrycznego w roztworze [246]. Dlatego szybkość migracji agregatów w roztworze w pobliżu osadzonych już agregatów maleje z czasem. W trakcie osadzania warstwy agregaty, pokrywając czystą powierzchnię elektrody, stopniowo łączą się ze sobą tworząc jeszcze większe obiekty, zwane dalej domenami.

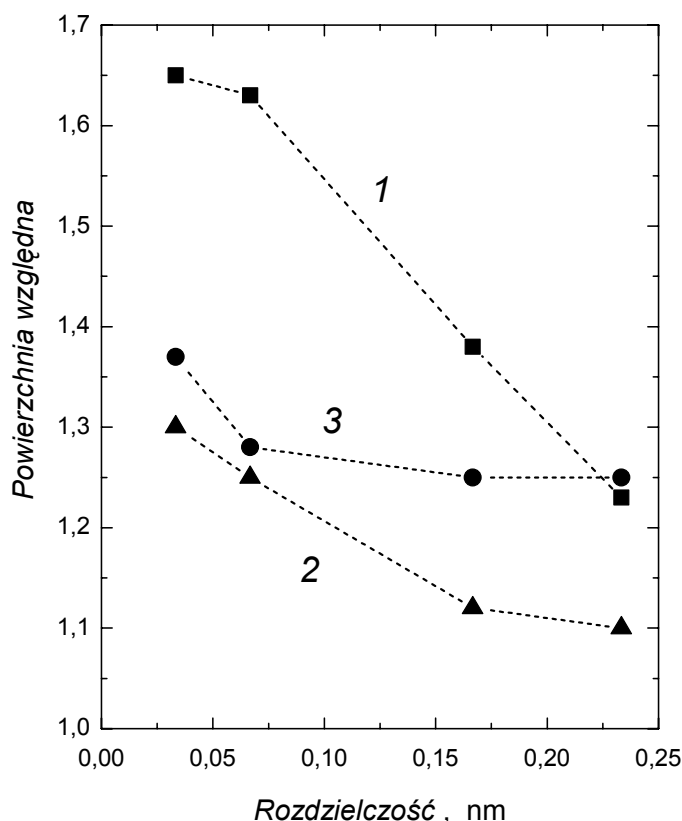
Dla warstw osadzonych przy napięciu 50 V średnia wielkość agregatów wynosi od 600 do 700 nm zarówno przy krótkim (Rys. 32a), jak i przy długim czasie agregacji (Rys. 32b). Jednak indywidualne klasterki są lepiej widoczne w agregatach otrzymanych przy długim czasie agregacji. Może to sugerować, że agregaty tworzą się raczej z klasterków wytworzonych w roztworze niż na powierzchni elektrody. Wysokość agregatów jest podobna dla obu warstw i wynosi ~440 - 550 nm. Średnia wysokość domen, traktowana również jako grubość warstwy, także jest podobna dla obu warstw i równa ~500 nm. Wskazuje to, że wytworzone warstwy są najprawdopodobniej mono- a nie wielowarstwami agregatów C_{60} . Warstwy różnią się między sobą stopniem pokrycia powierzchni elektrody. Dla krótkiego czasu agregacji agregaty C_{60} pokrywają ~50% powierzchni elektrody, a dla długiego - ~75%. Prawdopodobnie stężenie agregatów w roztworze jest kontrolowane przez czas ich powstawania, ale ich wielkość - przez wielkość przykładanego napięcia. Dlatego wielkość agregatów osadzonych na powierzchni elektrody przy napięciu 50 V jest taka sama, podczas gdy pokrycie elektrody zmienia się wraz ze zmianą czasu agregowania.

Analiza topograficzna zdjęć AFM umożliwiła także oszacowanie ilości domen przypadających na analizowaną powierzchnię elektrody. Okazało się, że dla napięcia 50 V na powierzchni $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ znajdowały się średnio 54 domeny w przypadku krótkiego czasu agregacji. Natomiast dla długiego czasu agregacji były tylko 3 domeny. Na powierzchni $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ znaleziono 210 i 13 domen, odpowiednio, dla krótkiego i długiego czasu agregacji. Liczba domen odzwierciedla zasięg procesu łączenia się ze sobą agregatów na powierzchni elektrody.

Dla osadzania przy potencjale 100 V i krótkiego czasu agregacji (Rys. 32c) agregaty są znacznie większe niż w przypadku agregacji przy 50 V (Rys. 32a), a ich średnica wynosi od 700 do 1500 nm. Prawdopodobnie większe pole elektryczne oddziałuje bardziej efektywnie

na większe agregaty powstałe w roztworze, powodując ich migrację w kierunku elektrody dodatniej. Skutkiem tej migracji jest powstanie niemal ciągłej warstwy o 95 % stopniu pokrycia powierzchni elektrody. Oszacowana na podstawie zdjęć AFM średnia grubość warstwy zawierała się pomiędzy 500 a 700 nm, co sugeruje, że agregaty najprawdopodobniej są obiektami spłaszczonymi.

Rys. 33 przedstawia wyznaczone wartości R_{sa} w funkcji rozdzielczości zdjęć (wielkości piksela) AFM.



Rys. 33. Krzywe zależności powierzchni względnej od rozdzielczości dla zdjęć AFM obrazujących elektroforetycznie osadzone warstwy agregatów C_{60} na wysoce zorientowanym graficie pirolitycznym (HOPG) dla (1) 4-min agregacji i 2-min osadzania przy 50 V, (2) 12-min agregacji i 2-min osadzania przy 50 V, (3) 4-min agregacji i 2-min osadzania przy 100 V

Zgodnie z oczekiwaniem, wartości R_{sa} dla elektrod o wysokim stopniu pokrycia elektrody i małej liczbie domen na jednostkę analizowanej powierzchni były mniejsze niż analogiczna wartość dla elektrod o niskim stopniu pokrycia i dużej liczbie domen powierzchniowych. W szczególności wartość R_{sa} była wysoka dla krótkiego czasu agregacji i napięcia 50 V (Krzywa 1 na Rys. 33), co świadczy o wytworzeniu warstwy porowatej. Jak przewidywano, zależność R_{sa} od rozdzielczości zdjęcia jest znacznie bardziej wyraźna dla warstw osadzonych przy krótkim czasie agregacji i niższym napięciu (Krzywa 1 na Rys. 33).

Najwyraźniej, po osadzeniu na powierzchni elektrody agregaty łączą się, tworząc domeny i pokrywając powierzchnię elektrody bardziej ciągłą i mniej porowatą warstwą przy dłuższym czasie agregacji i wyższym napięciu osadzania.

3.1.3 Zmiany w warstwie C_{60} towarzyszące jej procesom elektrodowym

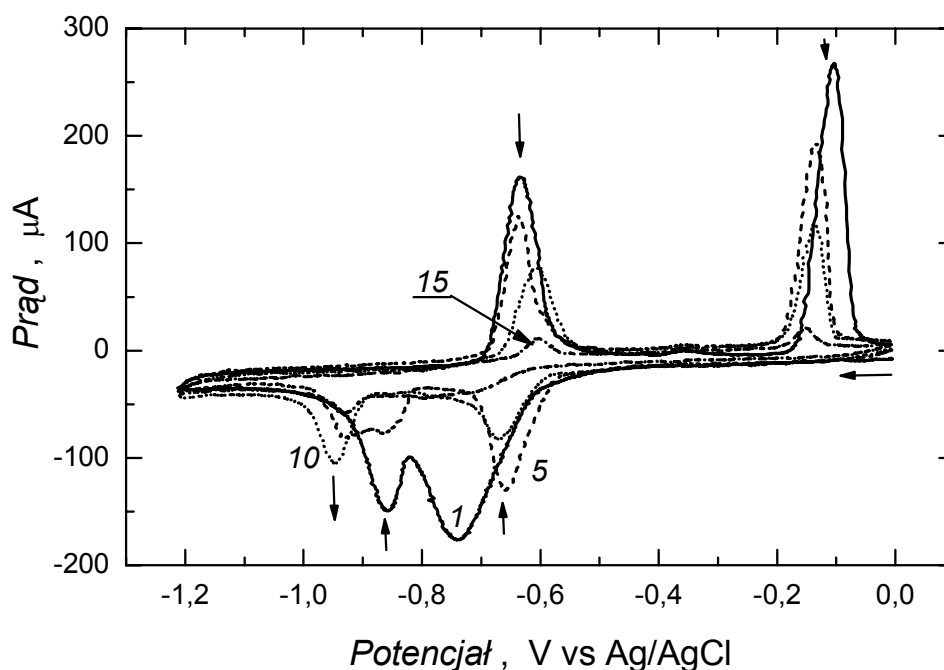
Elektroredukcji i elektROUTLENIANIU warstwy C_{60} osadzonej elektroforetycznie na platynowej elektrodzie rezonatora towarzyszy wnikanie do warstwy i usuwanie z niej zarówno przeciwjonów, w celu zachowania elektroobojętności warstwy, jak i obojętnej soli elektrolitu podstawowego, (TBA)PF₆, wraz z rozpuszczalnikiem. Zjawiska te mogą mieć wpływ na właściwości wiskoelastyczne warstwy. Można je oszacować mierząc zmiany rezystancji dynamicznej rezonatora kwarcowego, ΔR . Dlatego właściwości elektrochemiczne i wiskoelastyczne warstw C_{60} określono za pomocą 15 cykli CV jednocześnie rejestrując prąd, zmiany częstotliwości rezonansowej oraz zmiany rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału. Wiadomo, że wysoce zredukowane warstwy C_{60} są niestabilne i ulegają stopniowemu rozpuszczaniu w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych [6, 246], a C_{60}^{2-} łatwo rozpuszcza się, np. w dimetyloformamidzie [247], ale znacznie trudniej w acetonitrylu [6]. Dlatego do badań elektrochemicznych właściwości elektroforetycznie osadzonych warstw C_{60} zastosowano acetonitryl a pomiary wykonano w zakresie potencjałów pokrywających tylko dwa pierwsze piki elektroredukcji C_{60} (Rys. 34).

Pomiary wykazały, że właściwości voltamperometryczne warstw agregatów C_{60} nie zależą od sposobu ich przygotowywania. Dlatego do pomiarów właściwości elektrochemicznych posłużono się warstwą o grubości ~45 nm (odpowiada to ~52 równoważnym monowarstwom C_{60}), którą osadzano po ~2 min agregowania C_{60} w roztworze, przez 3 min przy napięciu 50 V.

Rys. 34 przedstawia krzywe CV dla rezonatora pokrytego warstwą agregatów C_{60} w 0,1 M roztworze (TBA)PF₆, w acetonitrylu. Zarówno zmiany prądu (Rys. 34 oraz Krzywa 1 na Rys. 35), jak i zmiany częstotliwości rezonansowej (Krzywa 2 na Rys. 35) i rezystancji dynamicznej (Krzywa 3 na Rys. 35) w funkcji potencjału dla pierwszego cyklu są zupełnie inne niż dla pozostałych cykli.

W pierwszym cyklu dwa piki katodowe pierwszej, C_{60}^0/C_{60}^- , i drugiej, C_{60}^-/C_{60}^{2-} , elektroredukcji C_{60} występują, odpowiednio, przy -0,74 V i -0,86 V. Pierwszy pik katodowy jest znacznie większy i szerszy niż drugi (Krzywa 1 na Rys. 34). Przedstawione w literaturze zachowanie CV warstw C_{60} otrzymanych zarówno na drodze elektrochemicznego osadzania,

jak i odparowania z nakroplonego roztworu [30, 31, 248] jest podobne do zachowania przedstawionego na Krzywej 1 na Rys. 34, podczas gdy zupełnie inne zachowanie CV wykazują warstwy C_{60} otrzymane na drodze sublimacji (widoczny jest wówczas tylko jeden szeroki pik katodowy będący połączeniem dwóch pików katodowych) [249] lub fulereny wprowadzone do membrany osadzonej na powierzchni elektrody (widoczne są wtedy trzy odwracalne piki katodowe) [23-29].



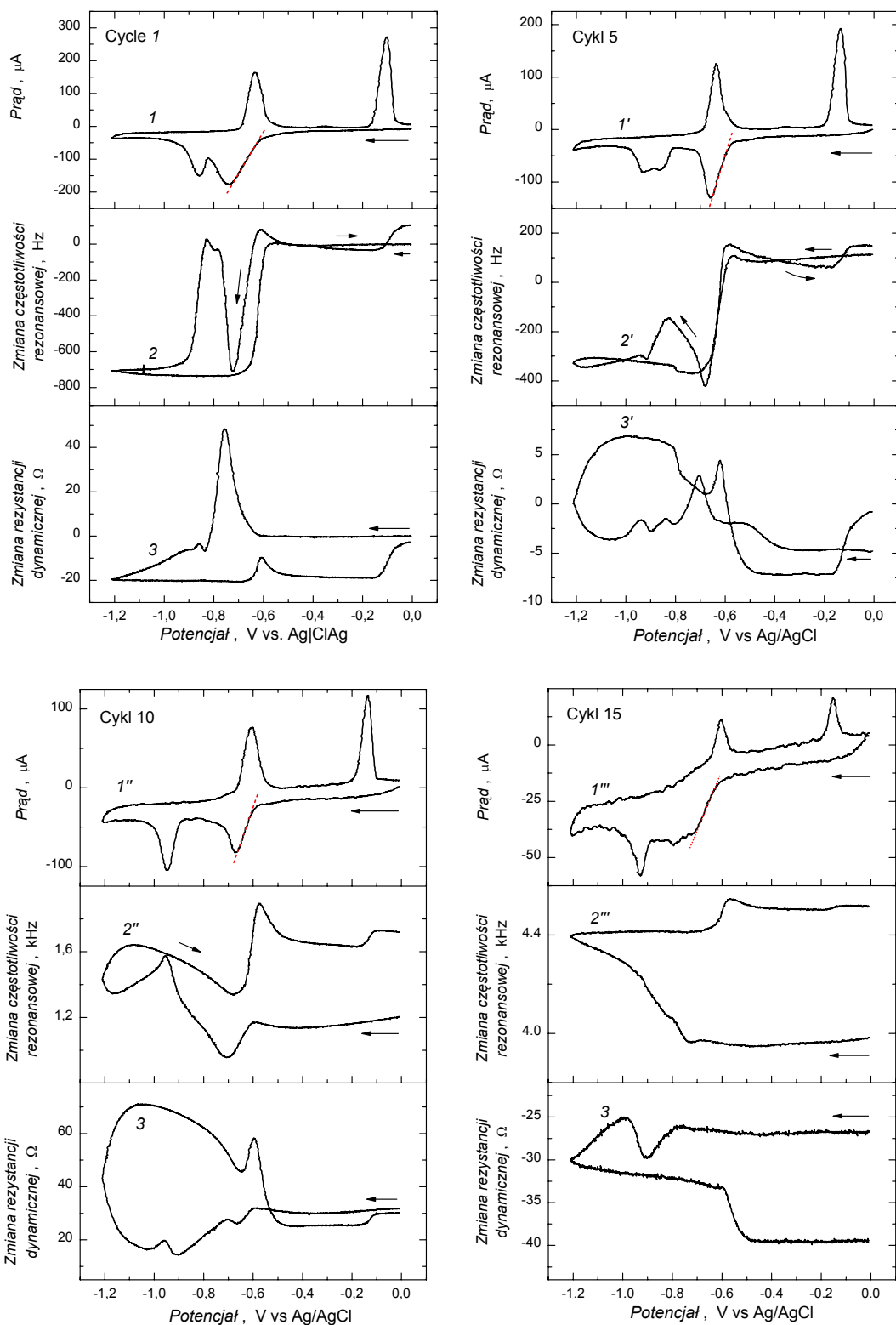
Rys. 34. Krzywe voltamperometrii cyklicznej dla warstwy C_{60} w 0,1 M (TBA)PF₆, w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹. Liczba przy każdej krzywej oznacza numer cyklu. Po ~1-min agregacji, warstwę osadzono na elektrodzie platynowej 10-MHz rezonatora w warunkach elektroforezy przykładając napięcie 50 V przez 3 min w mieszaninie rozpuszczalników o stosunku toluenu do etanolu jak 1 : 10 (v : v).

Po zmianie kierunku polaryzacji widoczne są dwa piki anodowe, przy -0,63 V i -0,10 V, odpowiadające opisanym powyżej dwóm pikom katodowym. Przeciwny, takie jak kationy tetraalkiloamoniowe [6, 250, 251] i kationy metali o większych promieniach [252, 253], są odpowiedzialne za stabilizację elektrochemicznie zredukowanych warstw C_{60} sprawiając, że proces elektrodowy jest wysoce nieodwracalny. Przejawia się to w postaci znacznego rozseparowania odpowiadających sobie pików: katodowego i anodowego. Dla pary redoks C_{60}^0/C_{60}^- i C_{60}^-/C_{60}^{2-} różnice te, dla elektroforetycznie osadzonych C_{60} , wynoszą, odpowiednio, 630 i 230 mV. W drugim cyklu, pierwszy pik katodowy jest przesunięty

w kierunku potencjałów dodatnich o około 0,08 V sugerując, że elektroredukcja C_{60}^0/C_{60}^- jest ułatwiona. Drugi pik katodowy nie jest przesunięty, ale jest mniejszy, a dodatkowo widoczny jest szeroki pik u podstawy jego opadającego zbocza. Dla kolejnych 14 cykli pierwszy pik katodowy stopniowo maleje, podobnie jak dwa piki anodowe. Również drugi pik katodowy maleje w kolejnych cyklach, ale towarzyszący mu dodatkowy pik przy potencjale $-0,95$ V wzrasta. Po 10 cyklach zachowanie to prowadzi do całkowitego zaniku drugiego piku katodowego. Pozostaje wówczas tylko nowopowstały pik katodowy, co może wskazywać na pewne zmiany strukturalne w warstwie, zachodzące w trakcie wielocyklicznego przemiatania potencjału. Następnie dla cykli od 11 do 15 nowopowstały pik katodowy maleje wraz z pozostałymi pikami, wskazując na powolne rozpuszczanie warstwy.

Z obrazowania za pomocą AFM wynika (Rozdz. 3.1.2), że pokrycie elektrody przez badaną warstwę wnosi ~ 50 %, a jej grubość - ~ 500 nm. Stąd wyznaczone za pomocą Równania (11) na podstawie krzywej CV pozorne przewodnictwo redoks wynosi $\Lambda \approx 4,3 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$. Ta wartość jest niższa od analogicznej wartości dla warstw C_{60} otrzymanych przez napylenie C_{60} częściowo domieszkowanych elektrochemicznie jonami TBA^+ [254] lub $\text{M}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{lub Os}$; $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridine) [255]. Te różnice w przewodnictwie mogą być związane z różną morfologią warstw, a tym samym różną szybkością dyfuzji przeciwjonów w każdej z nich.

Rys. 35 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe CV i PM dla warstwy agregatów C_{60} w 0,1 M (TBA)PF₆, w acetonitrylu. Zachowanie krzywych w pierwszym cyklu jest inne niż w następnych. Pierwszemu pikowi katodowemu towarzyszy ujemny pik na krzywej Δf vs. E przy potencjale $-0,73$ V (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl 1) i dodatni pik na krzywej ΔR vs. E przy potencjale $-0,75$ V (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 1). W szczególności zachowanie krzywej Δf vs. E dla warstwy C_{60} osadzonej w warunkach elektroforezy różni się znacznie od zachowania analogicznej krzywej dla warstwy C_{60} osadzonej na drodze elektrotlenienia C_{60}^{2-} w rozworze zawierającym CsAsF₆, KPF₆ lub Ca(PF₆)₂ bądź elektrotlenienia C_{60}^{3-} w rozworze zawierającym (TBA)ClO₄ w warunkach CV, na której widoczne są stopnie, a nie piki [256].



Rys. 35. Krzywe (1 , $1'$, $1''$ i $1'''$) voltamperometrii cyklicznej i zmian (2 , $2'$, $2''$ i $2'''$) częstotliwości rezonansowej oraz (3 , $3'$, $3''$ i $3'''$) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału dla elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60} na elektrodzie platynowej 10-MHz rezonatora w 0,1 M (TBA)PF₆ roztworze acetonitrylu. Szybkość polaryzacji wynosiła 100 mV s⁻¹. Warstwę osadzono po ~1-min agregowania przy 50 V przez ~3 min w mieszaninie rozpuszczalników o stosunku toluenu do etanolu jak 1 : 10 (v : v).

Spadek częstotliwości wraz ze wzrostem prądu dla pierwszego i drugiego pików katodowych C_{60} związany jest zarówno ze wzrostem masy warstwy C_{60} , Δf_{mass} , jak również ze zmianą jej właściwości viskoelastycznych, Δf_{vis} [Równ. (4)]. Przyczyną wzrostu masy osadzonej warstwy jest wnikanie do niej przeciwjonów TBA^+ . Przeciwjony te kompensują ujemny ładunek warstwy generowany w trakcie elektrodukcji C_{60} . Obserwowany wzrost ΔR i spadek Δf_{total} związany ze wzrostem prądu u podnóża pierwszego pików katodowych C_{60} można interpretować zarówno jako wzrost masy warstwy wywołany wnikaniem TBA^+ , jak i jednoczesnym jej pęcznieniem. Dla opadającego zbocza pierwszego pików katodowych C_{60} (Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl I) częstotliwość wzrasta (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl I), a rezystancja dynamiczna maleje (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl I). To zachowanie może być spowodowane wnikaniem do warstwy coraz większej liczby jonów TBA^+ przy jednoczesnym usuwaniu z niej jonów PF_6^- co sprawia, że warstwa usztywnia się zmniejszając swoją masę.

Drugiemu pikowi katodowemu towarzyszy spadek częstotliwości (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl I) spowodowany dalszym wnikaniem jonów TBA^+ , które kompensują ujemny ładunek warstwy generowany w trakcie drugiej elektrodukcji C_{60} . Prawdopodobnie dzięki temu warstwa ulega dalszemu usztywnieniu, jako że rezystancja dynamiczna maleje (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl I).

Ładunek związany z elektrodukcją C_{60}^{2-}/C_{60}^- i C_{60}^-/C_{60}^0 , wyznaczony z pola powierzchni pików anodowych, wynosi, odpowiednio, 250 i 290 μC . Jednakże całkowita zmiana częstotliwości związana z elektrodukcją C_{60}^{2-}/C_{60}^- , równa $\Delta f_{2-} = 972 \text{ Hz}$, jest znacznie większa od całkowitej zmiany częstotliwości związanej z elektrodukcją C_{60}^-/C_{60}^0 , która wynosi $\Delta f_{-0} = 139 \text{ Hz}$ (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl I). Prawdopodobnie drugiemu pikowi elektrodukcji towarzyszy nie tylko usuwanie przeciwjonów z warstwy, ale i rozpuszczalnika. Te dwa zjawiska mogą być także odpowiedzialne za powstawanie dodatniego pików na krzywej ΔR vs. E (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl I) przy potencjale $-0,61 \text{ V}$. Początkowy wzrost ΔR , czyli zwiększanie jej viskoelastyczności, przypisać można usuwaniu TBA^+ z warstwy. Po przekroczeniu potencjału $-0,61 \text{ V}$, ΔR nieznacznie spada, jak gdyby warstwa ponownie się usztywniała pod wpływem dalszego usuwania z niej przeciwjonów elektrolitu podstawowego i rozpuszczalnika. Następnie, aż do osiągnięcia potencjału elektrodukcji C_{60}^-/C_{60}^0 , tj. $-0,15 \text{ V}$, ΔR nie zmienia się. Przy tym potencjale na krzywej ΔR vs. E (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl I) widoczny jest dodatni stopień, znacznie wyższy od opisanego wcześniej pików związanego z elektrodukcją C_{60}^{2-}/C_{60}^- . Odpowiada mu niewielki dodatni stopień na krzywej Δf vs. E (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl I). Jest on

znacznie niższy od stopnia towarzyszącego elektrotlenianiu C_{60}^{2-}/C_{60}^- . Zaobserwowane zmiany rezystancji mogą być związane z dominacją ujemnego składnika Równania (4) przy bardziej dodatnich potencjałach. Człon ten opisuje zmiany wiskoelastyczne, wnosząc dla tych potencjałów większy wkład do całkowitej zmiany częstotliwości rezonansowej.

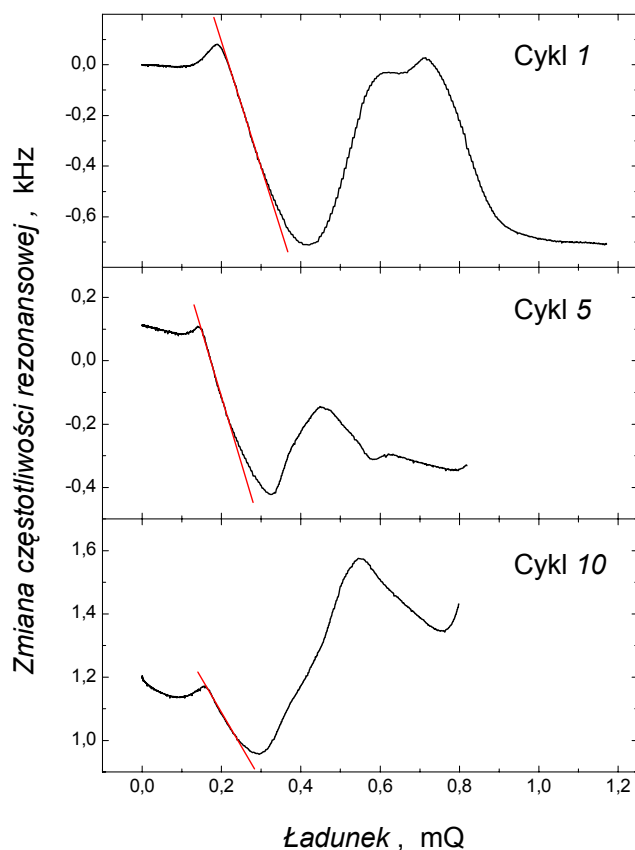
W Cyklu 5 pierwszemu pikowi katodowemu (Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl 5) towarzyszy ujemny pik na krzywej Δf vs. E (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl 5) i dodatni pik na krzywej ΔR vs. E (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 5). Zachowanie to jest podobne do zachowania krzywych w pierwszym cyklu z tą różnicą, że zbocza opadające obu pików w Cyklu 5 są wyższe. Drugi pik katodowy jest rozdzielony na dwa mniejsze piki (Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl 5). Związany jest z nim spadek częstotliwości (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl 5) i dwa dodatnie piki na krzywej ΔR vs. E (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 5) sugerujące, że wnikanie TBA^+ do warstwy powoduje dodatkowe jej spęcznienie rozpuszczalnikiem podwyższając jej wiskoelastyczność. Następnie, przy potencjałach bardziej ujemnych niż $-1,15$ V, ΔR rośnie zarówno dla katodowego jak i anodowego kierunku przemiatań potencjału (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 5). Zachowanie Δf vs. E i ΔR vs. E w trakcie anodowego przemiatań potencjału dla Cyklu 5 (Krzywe 2 i 3 na Rys. 35, Cykl 5) jest jakościowo podobne do zachowania tych krzywych dla Cyklu 1 (Krzywe 2 i 3 na Rys. 35, Cykl 1). Jednak dodatni pik na krzywej ΔR vs. E dla Cyklu 5 towarzyszący elektrotlenianiu C_{60}^{2-}/C_{60}^- jest dwa razy wyższy niż dodatni stopień tej samej krzywej związany z elektrotlenianiem C_{60}^-/C_{60}^0 (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 5).

W Cyklu 10 krzywe Δf vs. E i ΔR vs. E znacznie różnią się od odpowiadających im krzywym w Cyklu 1 (Rys. 35, Cykl 10). To znaczy, pierwszemu pikowi katodowemu (Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl 10) towarzyszy ujemny pik zarówno na krzywej Δf vs. E jak i ΔR vs. E (odpowiednio, Krzywe 2 i 3 na Rys. 35, Cykl 10). Z kolei drugiemu pikowi katodowemu (Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl 10) odpowiada dodatni pik na krzywej Δf vs. E i ujemny na krzywej ΔR vs. E (odpowiednio, Krzywe 2 i 3 na Rys. 35, Cykl 10).

W Cyklu 15 krzywe Δf vs. E i ΔR vs. E (Rys. 35, Cykl 15) całkiem różnią się od analogicznych krzywych zarejestrowanych w Cyklu 1 (Rys. 35, Cykl 1). Dla ujemnego kierunku przemiatań potencjału, przy potencjałach bardziej ujemnych od potencjału pierwszego pikow katodowego C_{60} , częstotliwość monotonnie wzrasta (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl 15). Na krzywej ΔR vs. E widoczny jest jedynie ujemny pik (Krzywa 3 na Rys. 35, Cykl 15) przy potencjale odpowiadającym drugiemu pikowi katodowemu C_{60} . Dla anodowego kierunku przemiatań potencjału obu pikom anodowym na krzywej CV

(Krzywa 1 na Rys. 35, Cykl 15) towarzyszą dodatnie stopnie na krzywej Δf vs. E (Krzywa 2 na Rys. 35, Cykl 15). Ujemny stopień na krzywej ΔR vs. E pojawia się jedynie przy potencjale elektrotleniania C_{60}^{2-}/C_{60}^- .

Rys. 36 przedstawia krzywe Δf vs. Q dla różnych cykli wykreślone na podstawie krzywych CV i Δf vs. E (Rys. 35).



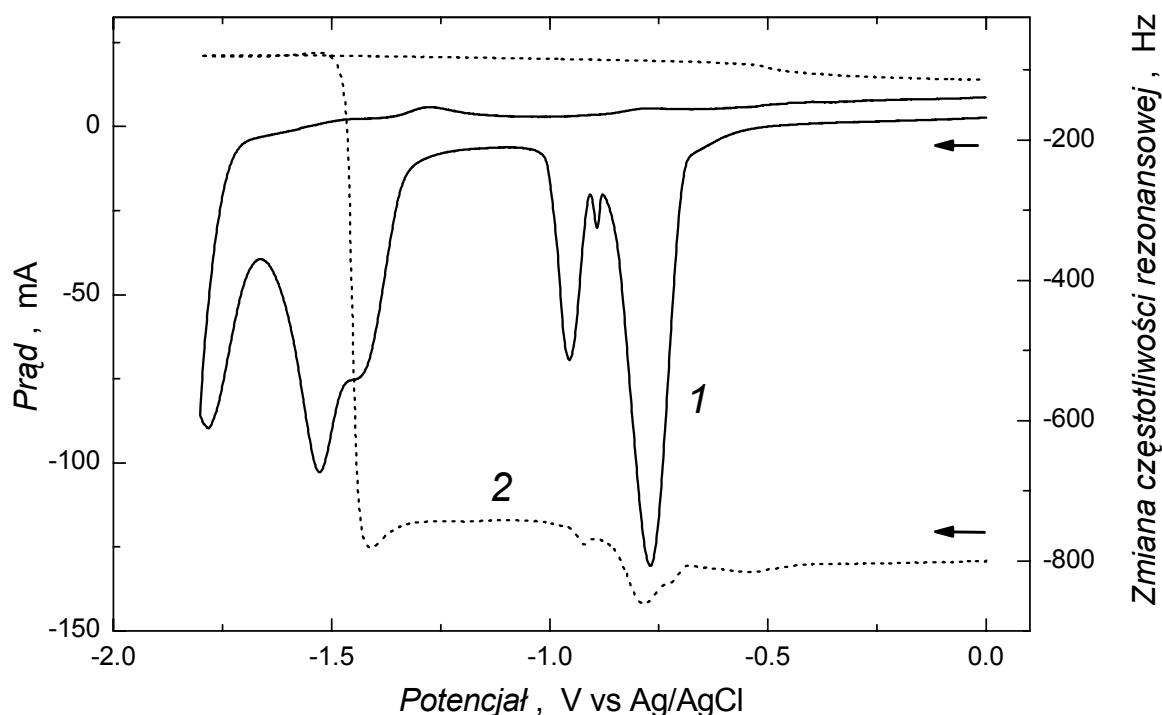
Rys. 36. Krzywe zależności zmiany częstotliwości rezonansowej od ładunku wykreślone na podstawie krzywych CV i Δf vs. E przedstawionych na Rys. 35

Wyznaczone na ich podstawie wartości pozornych równoważników elektrochemicznych dla przeciwjonów wnikaających do warstwy wynoszą odpowiednio, dla Cyklu 1 588, dla 5 – 513 i dla 10 – 256 g mol^{-1} . Ponieważ masa molowa TBA^+ wynosi 242,45 a dla PF_6^- - 144,95 g mol^{-1} można zaproponować, że w pierwszym cyklu wygenerowaniu jednego anionu C_{60}^- towarzyszy wnikanie do warstwy jednego przeciwjonu TBA^+ i jednej pary jonowej $TBA^+ \cdots PF_6^-$. Hipoteza ta została poparta wynikami badań XRD (patrz Rozdz. 3.1.5). Spadek wartości pozornego równoważnika elektrochemicznego w kolejnych cyklach wskazuje na wzrost energetycznej bariery przejścia jonów elektrolitu podstawowego przez granicę faz

warstwą|roztwów. Prawdopodobnie pewna ilość par jonowych $\text{TBA}^+\text{PF}_6^-$ wnikających do warstwy w trakcie jej elektroredukcji pozostaje w niej po każdym kolejnym cyklu.

3.1.4 Elektrochemiczne rozwarzanie elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60}

Na krzywej CV dla elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60} przy ujemnym kierunku przemiatańcia potencjałem widoczne są cztery piki katodowe odpowiadające czterem jednoelektronowym redukcjom C_{60} (Rys. 37). Zachowanie dwóch pierwszych pików katodowych jest opisane w Rozdziale 3.1.3. Podobnie jak dla warstwy C_{60} , osadzonej za pomocą elektrotleniania C_{60}^{2-} lub C_{60}^{3-} [256], również dla elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60} widoczny na krzywej CV pik katodowy odpowiadający elektroredukcji $\text{C}_{60}^{2-}/\text{C}_{60}^{3-}$, jest rozszczepiony na dwa nakładające się piki (Krzywa 1 na Rys. 37). Towarzyszący pierwszemu z tych dwóch pików gwałtowny wzrost częstotliwości przy potencjale około -1,40 V jest spowodowany znacznym spadkiem masy warstwy (Krzywa 2 na Rys. 37). Oznacza to, że przy potencjałach bardziej ujemnych warstwa niemal całkowicie rozpuszcza się.



Rys. 37. Jednocześnie zarejestrowane krzywe (1) CV i (2) zmian częstotliwości rezonansowej w funkcji potencjału dla elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60} na elektrodzie platynowej 10-MHz rezonatora w 0,1 M $(\text{TBA})\text{PF}_6$ roztworze acetonitrylu. Szybkość polaryzacji wynosiła 100 mV s^{-1} . Warstwę osadziło się po ~1-min agregacji przykładając napięcie 50 V przez ~12 min w mieszaninie rozpuszczalników o stosunku toluenu do etanolu jak 1 : 10 (v : v).

Widoczny na krzywej CV wzrost prądu w bardziej ujemnej części trzeciego pik katodowego (Krzywa 1 na Rys. 37), powstający w trakcie roztwarzania warstwy, może pochodzić od elektoredukcji rozpuszczonych w roztworze anionów C_{60}^{2-} . Dalsze przemiatanie potencjału w kierunku jeszcze bardziej ujemnych wartości nie wprowadza zmian na krzywej Δf vs. E , na której w tym zakresie potencjałów nie ma żadnych pików ani stopni (Krzywa 2 na Rys. 37). Natomiast na krzywej CV, przy potencjale $-1,80$ V, widoczny jest czwarty pik katodowy odpowiadający elektoredukcji C_{60}^{3-}/C_{60}^{4-} (Krzywa 1 na Rys. 37). Dla powrotnego, tj. dodatniego, kierunku przemiatania potencjału na krzywej CV obecne są słabo widoczne piki anodowe prawdopodobnie dlatego, że większość anionów C_{60} wygenerowanych w trakcie elektoredukcji odryfowała w głąb roztworu.

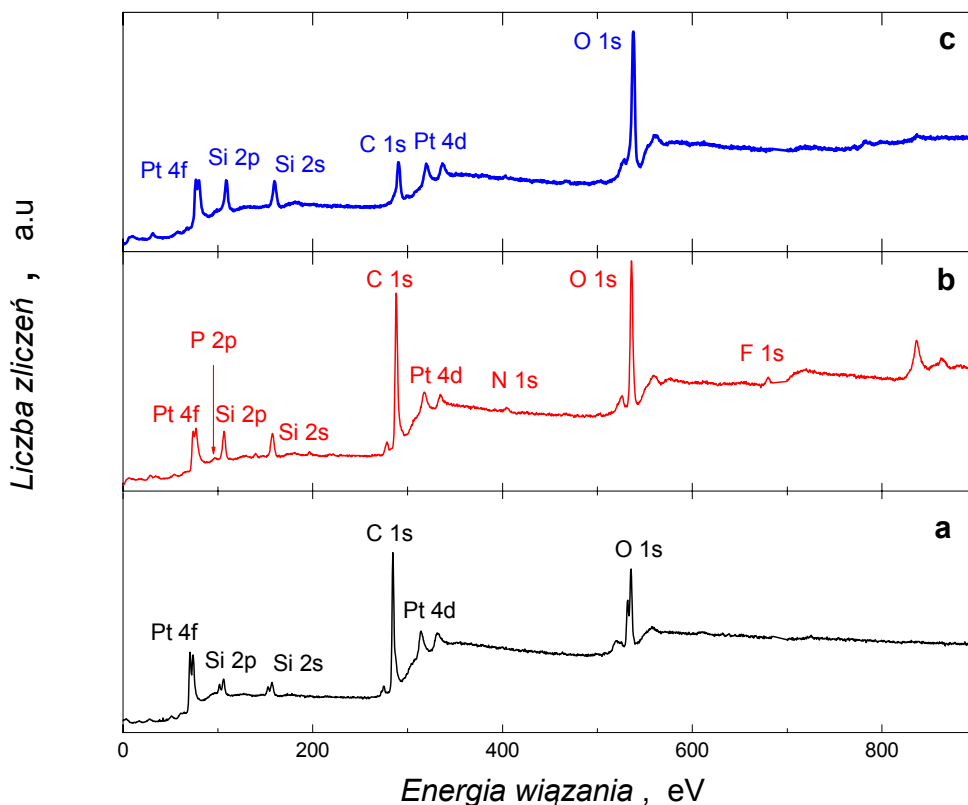
3.1.5 Skład i struktura obojętnej, elektrozredukowanej, a następnie elektrouklenionej, elektroforetycznie osadzonej warstwy C_{60}

Pomiary XPS i XRD przeprowadzono dla warstwy C_{60} (i) świeżo osadzonej w warunkach elektroforezy, następnie (ii) zredukowanej przy stałym potencjale, bardziej ujemnym o $\sim 0,10$ V od potencjału pierwszego pik katodowego C_{60} , po czym (iii) ponownie utlenionej do C_{60}^0 przy potencjale bardziej dodatnim o $\sim 0,10$ V od potencjału pik anodowego utleniania C_{60}^-/C_{60}^0 .

Pomiary XPS umożliwiły określenie składu jakościowego i ilościowego warstwy przy różnym stopniu utlenienia C_{60} .

Dla świeżo przygotowanej warstwy C_{60} , w widmie przeglądowym XPS (Rys. 38a) widoczny jest dominujący pik charakterystyczny dla energii wiązania elektronów C 1s w fulerenie oraz piki charakterystyczne dla elektronów w platynie, krzemie i tlenie pochodzących od podłoża, na którym osadzono warstwę C_{60} . W widmie XPS warstwy zredukowanej (Rys. 38b) obecne są zarówno te same piki, co w widmie warstwy świeżo osadzonej (Rys. 38a), jak również dodatkowe piki o energii wiązania charakterystycznej dla elektronów P 2p, N 1s i F 1s. Sugeruje to, że redukcji C_{60} w warstwie towarzyszy wnikanie do niej zarówno przeciwjonów, TBA^+ , jak również par jonowych elektrolitu podstawowego $TBA^+PF_6^-$. Z wyznaczonego pola powierzchni pod pikami C 1s, P 2p, N 1s i F 1s obliczono stosunek molowy $C_{60} : TBA^+ : PF_6^- \approx 1 : 2 : 1$. Wynik ten jest zgodny z pomiarami PM (Rozdz. 3.1.3) potwierdzając, że ładunek C_{60}^- generowany w trakcie pierwszej elektoredukcji jest kompensowany przez wnikający do warstwy jeden kation TBA^+ . Dodatkowo, procesowi temu towarzyszy wnikanie jednej pary jonowej $TBA^+PF_6^-$. W widmie XPS dla warstwy elektrouklenionej w celu powrotu do stanu, w którym warstwa ponownie jest elektroobojętna,

nie zaobserwowano pików świadczących o obecności w warstwie jonów elektrolitu podstawowego (Rys. 38c). Najwidoczniej elektrotlenianiu anionu fulerenowego towarzyszy całkowite usunięcie $(TBA)PF_6$ z warstwy.

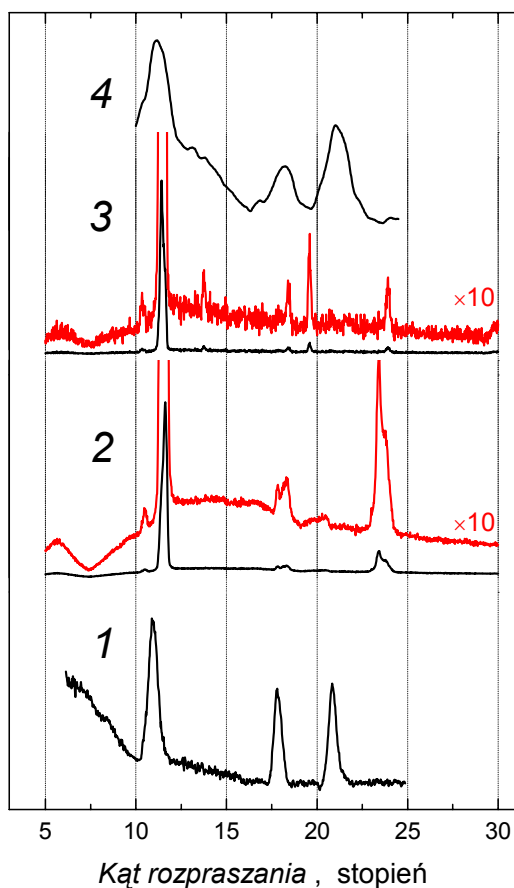


Rys. 38. Widmo XPS dla (a) warstwy C_{60} świeżo osadzonej w warunkach elektroforezy, (b) tej samej warstwy elektrochemicznie zredukowanej do C_{60}^- przez 2 min przy potencjale -0.8 V w $0,1$ M $(TBA)PF_6$ roztworze acetonitrylu, (c) warstwy jak w (b) po elektrotlenieniu do C_{60}^0 przez 2 min przy potencjale $0,1$ V w $0,1$ M $(TBA)PF_6$ roztworze acetonitrylu

W widmie XRD świeżo osadzonej cienkiej warstwy C_{60} widoczne są trzy refleksy przy kątach rozpraszania $10,95^\circ$, $17,85^\circ$ i $20,87^\circ$ (Krzywa 1 na Rys. 39). Ich położenie jest charakterystyczne dla struktury fcc komórki elementarnej kryształu fulerenu [254, 257-259]. Niewielkie przesunięcie refleksów w stronę kątów większych niż podane w literaturze wynika najprawdopodobniej z niedokładności ustawienia preparatu w osi goniometru. Z szerokości uzyskanych refleksów, po zastosowaniu równania Scherrera [Równ. (15)], wynika, że średnica uporządkowanych kryształitów wynosi $d_k \approx 15$ nm.

Widmo XRD warstwy C_{60} poddanej redukcji elektrochemicznej przy potencjale o $0,10$ V bardziej ujemnym niż potencjał piku katodowego odpowiadający pierwszej elektroredukcji C_{60}^0/C_{60}^- różni się od widma warstwy świeżo przygotowanej. Sekwencja

zarejestrowanych refleksów wykazuje analogię do struktury krystalicznej zastosowanej soli elektrolitu podstawowego, (TBA)PF₆ [260]. Elektroredukcji C₆₀ do C₆₀⁻ towarzyszy więc najprawdopodobniej zarówno wnikanie przeciwjonu TBA⁺ do warstwy w celu zubożenia wytworzonego anionu C₆₀⁻, jak i (TBA)PF₆ wraz z rozpuszczalnikiem. Tę hipotezę potwierdzają wyniki pomiarów wykonanych zarówno za pomocą PM (Rozdz. 3.1.3), jak i spektroskopii XPS (Rozdz. 3.1.5).



Rys. 39. Widmo XRD dla (1) warstwy C₆₀ świeżo przygotowanej w warunkach elektroforezy, (2) warstwy C₆₀ zredukowanej do C₆₀⁻ przez 2 min przy potencjale -0,80 V w 0,1 M (TBA)PF₆ roztworze acetonitrylu, (3) warstwy (TBA)PF₆ osadzonej na elektrodzie przez odparowanie z roztworu acetonitrylu i (4) warstwy C₆₀⁻ elektrooutlenionej do C₆₀⁰ przez 2 min przy potencjale 0,1 V w 0,1 M (TBA)PF₆ roztworze acetonitrylu

Kationy TBA⁺ wbudowują się w sieć krystaliczną C₆₀ zwiększając jej stałą sieciową, a (TBA)PF₆ pozostaje w przestrzeni międzykomórkowej spęczniając warstwę. Te dwa zjawiska sprawiają, że struktury krystaliczne warstwy przed (Krzywa 1 na Rys. 39) i po (Krzywa 2 na Rys. 39) elektroredukcji zasadniczo różnią się między sobą. Strukturę (TBA)PF₆ potwierdzono dla warstwy przygotowanej przez odparowanie acetonitrylu

z roztworu naniesionego na elektrodę platynową rezonatora kwarcowego (Krzywa 3 na Rys. 39).

W widmie XRD warstwy C_{60}^- poddanej elektroutlenieniu do C_{60}^0 przy potencjale o 0,10 V bardziej dodatnim niż potencjał pików anodowego C_{60}^-/C_{60}^0 widoczne są refleksy, w dość jednoznaczny sposób wskazujące na występowanie struktury C_{60} (Krzywa 4 na Rys. 39). Szerokość refleksów wskazuje na ponowne zmniejszenie obszarów koherentnie rozpraszających do ~7-9 nm. Elektroutlenianie warstwy $(TBA)^+C_{60}^-$ prowadzi więc do przywrócenia wyjściowej struktury krystalicznej, tj. struktury próbki przed elektroredukcją. W trakcie elektroutleniania warstwy agregatów C_{60} kationy TBA^+ są z niej całkowicie usuwane do roztworu. Podobnie usuwana jest również wtedy sól $(TBA)PF_6$.

3.2 Warstwy pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzone na elektrodach stałych

Celem niniejszych badań było znalezienie optymalnych warunków elektroforetycznego osadzania warstw pyr-SWCNTs, a następnie określenie ich wybranych właściwości elektrochemicznych, a zwłaszcza pojemnościowych. W tym celu najpierw termogravimetrycznie określono stopień pokrycia powierzchni SWCNTs przez cząsteczki kwasu 1-pirenobutanowego. Następnie za pomocą elektroforezy przygotowano warstwy pyr-SWCNTs. W trakcie osadzania mierzono zmiany masy elektrody za pomocą PM z zastosowaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. W celu wyznaczenia współczynnika szorstkości oraz określenia grubości i topografii osadzonych warstw w zależności od warunków osadzania, tzn. czasu osadzania oraz wielkości przyłożonego napięcia stałego, powierzchnię warstw zobrazowano za pomocą AFM. Trwałość i właściwości elektrochemiczne warstw określono za pomocą równoczesnych pomiarów PM i CV.

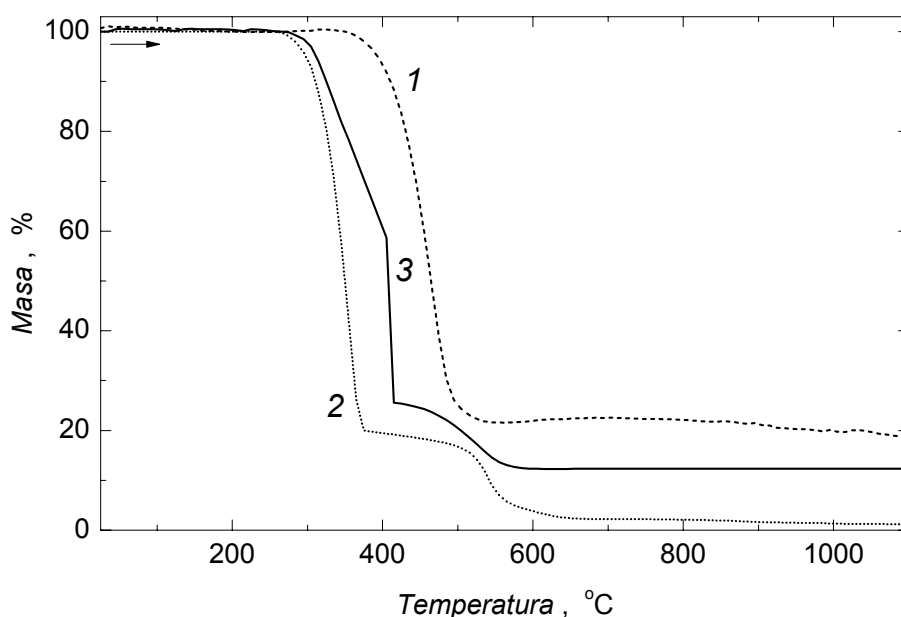
3.2.1 Termogravimetryczna analiza składu pyr-SWCNTs

Rys. 40 przedstawia krzywe TGA niemodyfikowanych SWCNTs (Krzywa 1), kwasu 1-pirenobutanowego (Krzywa 2) i pyr-SWCNTs (Krzywa 3).

W zakresie temperatur od 20 do 350 °C niemodyfikowane SWCNTs nie rozkładają się, tzn. na krzywej TGA nie obserwuje się spadku masy (Krzywa 1 na Rys. 40). Dopiero powyżej 350° C krzywa Δm vs. T gwałtownie opada, co świadczy o bardzo szybkim ubytku masy próbki SWCNTs. Na krzywej Δm vs. T dla kwasu 1-pirenobutanowego widoczne są dwa stopnie rozkładu próbki, tj. pierwszy przy ~275 i drugi ~510 °C (Krzywa 2 na Rys. 40).

Na krzywej TGA dla próbki pyr-SWCNTs widoczne są trzy stopnie rozkładu (Krzywa 3 na Rys. 40). Przez analogię do krzywych dla czystych składników, pierwszy z nich, przy ~275 °C, można przypisać usuwaniu kwasu 1-pirenobutanowego z powierzchni pyr SWCNTs, a trzeci, rozmyty, rozpoczynający się przy ~475 °C - jego rozkładowi. Drugi spadek, przy ~400 °C, może pochodzić od rozkładu SWCNTs. Ubytek masy próbki pyr-SWCNTs wynosi ~44,5 i ~45,5 %, odpowiednio, dla pierwszego i drugiego stopnia. Czyli na jedną cząsteczkę kwasu 1-pirenobutanowego przypada około 20 atomów węgla na powierzchni SWCNTs. Oznacza to, że prawie cała dostępna powierzchnia SWCNTs jest pokryta ciasno upakowanymi cząsteczkami kwasu 1-pirenobutanowego unieruchomionymi za

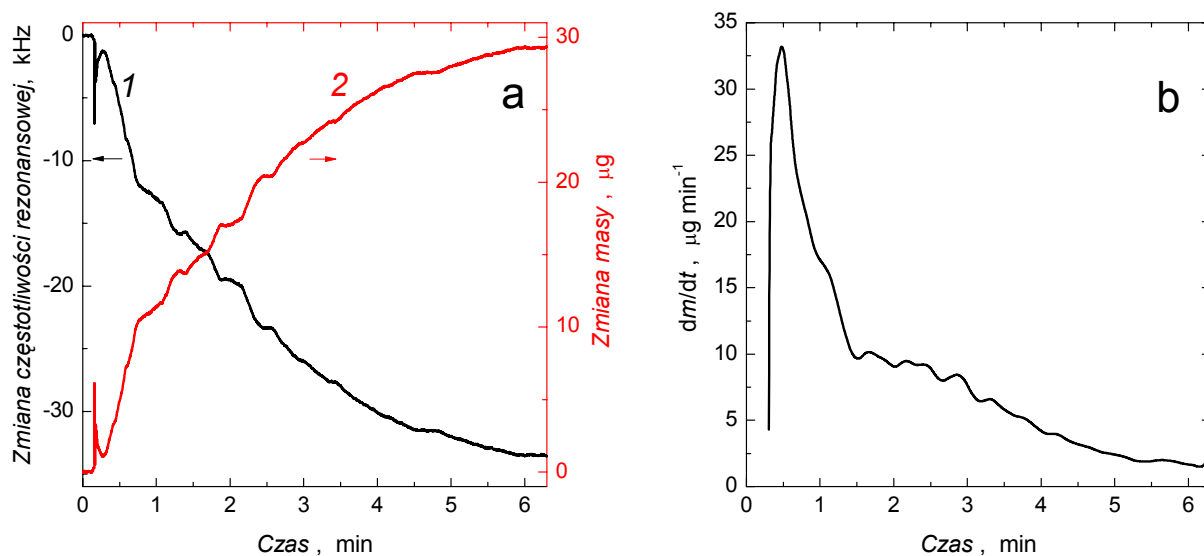
pomocą oddziaływań π - π z powierzchnią nanorurek, podobnie jak dla przypadku opisanego w literaturze [85].



Rys. 40. Krzywe TGA dla (1) SWCNTs, (2) kwasu 1-pirenobutanowego i (3) SWCNTs niekowalencyjnie modyfikowanych powierzchniowo za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego, pyr-SWCNTs; szybkość ogrzewania wynosiła $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; pomiar przeprowadzono w powietrzu.

3.2.2 Elektroforetyczne osadzanie pyr-SWCNTs

Rys. 41 przedstawia krzywą PM osadzania warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej rezonatora (Krzywa 1) i odpowiadającą jej krzywą zmian masy rezonatora (Krzywa 2). Po około 15 s od chwili przyłożenia do elektrod napięcia stałego 25 V częstotliwość rezonansowa zaczyna spadać, a elektroda złota pokrywać się szarym nalotem. Świadczy to o osadzaniu warstwy pyr-SWCNTs. Należy zauważyć, że zmiana częstotliwości zależy zarówno od zmian masy, jak i zmian viskoelastycznych [Równ. (4)]. Jednakże niewielka zmiana rezystancji dynamicznej, $\sim 10\ \Omega$, w trakcie osadzania warstwy wiąże się z zanedbywalnie małą zmianą częstotliwości. Dlatego całkowity spadek częstotliwości można przypisać zmianie masy warstwy. Odpowiada to pierwszemu członowi Równania (4), na podstawie którego wykreślono krzywą zmiany masy w czasie (Krzywa 2 na Rys. 41). Całkowita masa warstwy pyr-SWCNTs osadzonej na elektrodzie w ciągu 6 min wynosi $\sim 30\ \mu\text{g}$.

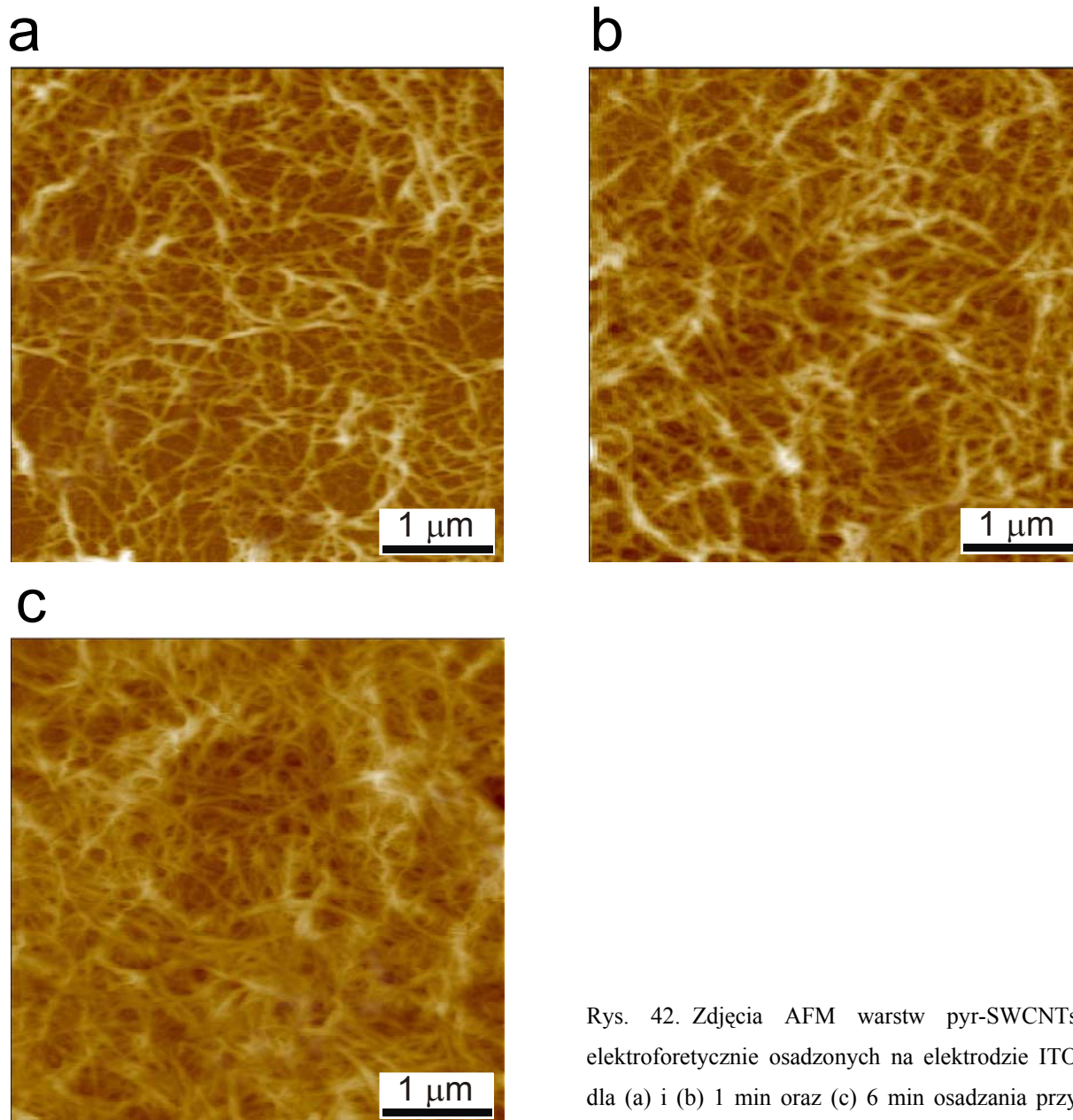


Rys. 41. (a) Krzywa mikrogravimetrii piezoelektrycznej osadzania warstw pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej 10-MHz rezonatora oraz (b) pochodna Krzywej 2. Elektroforezę przeprowadzono w $0,4 \text{ mg ml}^{-1}$ pyr-SWCNTs zawieszynie 1-metylo-2-pirolidonu.

Początkowa szybkość osadzania liniowo rośnie osiągając po $\sim 0,5$ min wartość maksymalną $\sim 20 \text{ } \mu\text{g min}^{-1}$ (Rys. 41b), po czym maleje. W końcowej fazie eksperymentu szybkość ta zmniejszyła się prawie o rząd wielkości i wynosiła $\sim 2 \text{ } \mu\text{g min}^{-1}$. Średnia szybkość wzrostu masy wynosiła więc $\sim 5 \text{ } \mu\text{g min}^{-1}$. Podobne zmiany szybkości osadzania zostały zarejestrowane dla elektroforetycznego osadzania C_{60} (Rozdz. 3.1.1). Spadek szybkości osadzania pyr-SWCNTs może być spowodowany blokowaniem powierzchni elektrody wskutek postępującego wzrostu warstwy pyr-SWCNTs. Po ~ 4 min osadzania prawie cała powierzchnia elektrody pokrywa się warstwą pyr-SWCNTs. Dlatego efektywne natężenie pola elektrycznego, które jest odpowiedzialne za migrację pyr-SWCNTs z głębi roztworu do elektrody, może być znacznie obniżone wskutek spadku potencjału na oporze warstwy pyr-SWCNTs.

3.2.3 Topografia powierzchni elektroforetycznie osadzonych warstw pyr-SWCNTs

Analiza zdjęć AFM powierzchni warstw pyr-SWCNTs, osadzonych elektroforetycznie na elektrodzie szklanej pokrytej warstwą tlenku indowo-cynowego (ang. indium tin oxide, ITO) w ciągu 1 min (Rys. 42a i Rys. 42b) oraz 6 min (Rys. 42c) przy napięciu 24 V (Rys. 42a i Rys. 42c) oraz 40 V (Rys. 42b) doprowadziła do określenia wpływu czasu osadzania i wartości przykładanego napięcia na grubość i szorstkość otrzymanych warstw.



Rys. 42. Zdjęcia AFM warstw pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzonych na elektrodzie ITO dla (a) i (b) 1 min oraz (c) 6 min osadzania przy napięciu (a) i (c) 24 V oraz (b) 40 V.

Osadzanie pyr-SWCNTs przez 1 min przy 24 V prowadzi do unieruchomienia na powierzchni elektrody ich wiązek o średnicy ~ 35 nm (Rys. 42a) tworzących jednorodną warstwę o grubości ~ 200 nm. W tym samym czasie, lecz przy 40 V, więcej wiązek pyr-SWCNTs, o średnicy ~ 50 nm, osadza się na elektrodzie ITO (Rys. 42b). Tworzą one 400-nm grubości warstwę równomiernie pokrywającą całą powierzchnię elektrody. Sześciominutowe osadzanie przy 24 V prowadzi do osadzenia warstwy zbudowanej z dużo większej liczby gęściej upakowanych wiązek pyr-SWCNTs o średnicy ~ 35 nm. Grubość tej warstwy wynosi ~ 460 nm. Masa elektroforetycznie osadzonych przez 1 i 6 min przy 24 V pyr-SWCNTs, wyznaczona na podstawie pomiarów PM wynosi, odpowiednio, 10 i 30 μg .

Przy założeniu, że gęstość SWCNTs w warstwie jest w przybliżeniu równa $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ [218], grubość 10- i 30- μg warstwy osadzonej na elektrodzie o średnicy 5 mm powinna wynosić, odpowiednio, ~ 37 i $110 \mu\text{m}$. Jednakże warstwy pyr-SWCNTs osadzone przy tych samych warunkach, ale na elektrodzie ITO są o trzy rzędy wielkości cieńsze. Przyczyną tak znacznych rozbieżności jest najprawdopodobniej różna natura powierzchni elektrod. Powierzchnia elektrody ITO jest znacznie gładka niż powierzchnia elektrody złotej napylonej na kwarc. Dlatego adhezja pyr-SWCNTs w trakcie ich elektroforetycznego osadzania jest znacznie lepsza w przypadku elektrody szorstkiej niż gładkiej. Jednakże znaczna szorstkość powierzchni elektrody Au|kwarc wyklucza możliwość obrazowania powierzchni warstw na niej osadzonych.

Szorstkość powierzchni, R_{sa} , (patrz Rozdz. 3.1.2) elektroforetycznie osadzonych warstw pyr-SWCNTs zależy od warunków przeprowadzania eksperymentu, tj. czasu osadzania i wysokości przykładanego napięcia. Wyznaczone wartości R_{sa} są zestawione w Tabeli 2.

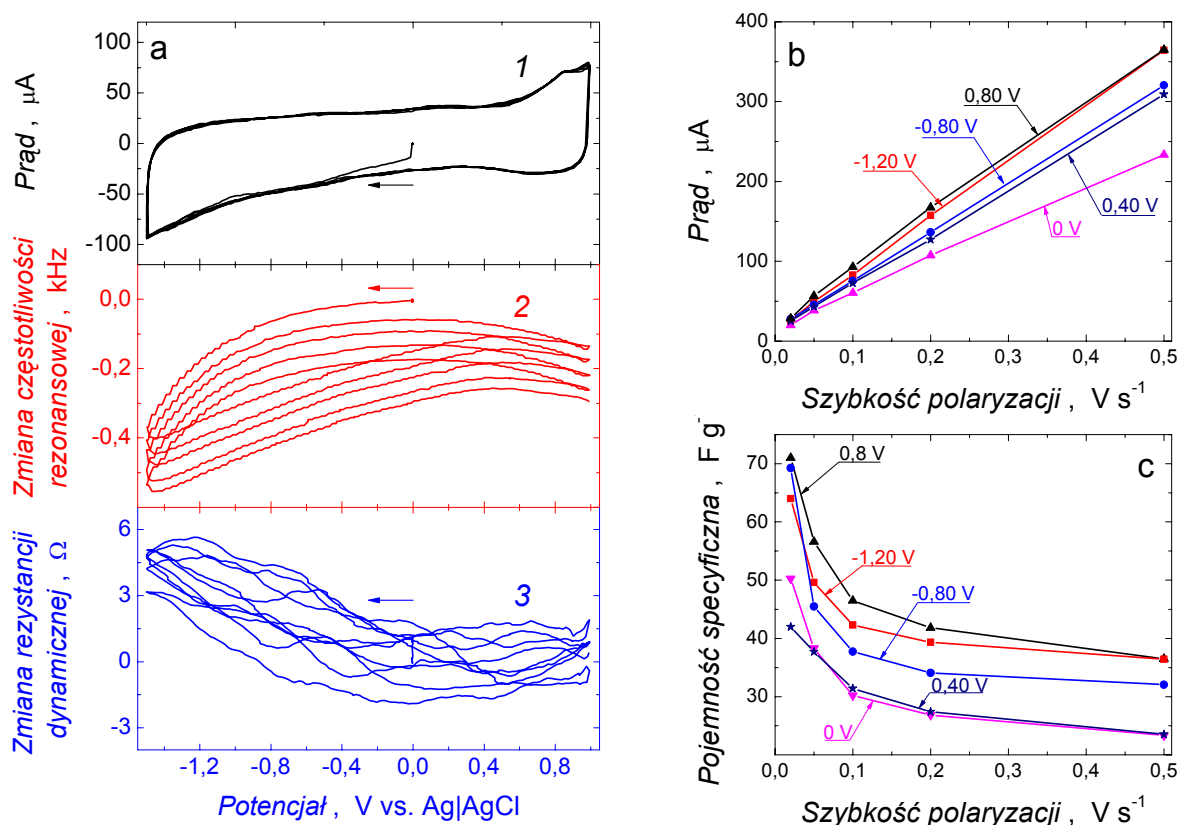
Tabela 2. Grubość i powierzchnia względna, R_{sa} , warstw pyr-SWCNTs otrzymanych na drodze elektroforetycznego osadzania

Warunki elektroforetycznego osadzania warstwy	Grubość warstwy (nm)	Powierzchnia względna ($R_{\text{sa}} = A_{3\text{D}}/A_{2\text{D}}$)
1 min, 24 V	200	1,9
1 min, 40 V	400	1,8
6 min, 24 V	460	2,3

Wartość R_{sa} dla warstwy pyr-SWCNTs osadzonej dłużej i przy wyższym napięciu, tj. w ciągu 6 min przy 24 V, jest większa niż dla warstwy osadzonej krócej. To znaczy, im dłuższy czas osadzania tym warstwa jest grubsza, a powierzchnia pokrytej przez nią elektrody większa (Tabela 2). Zwiększenie napięcia osadzania, przy zachowaniu tego samego czasu, prowadzi do osadzenia dwa razy grubszej warstwy. Jednakże jej szorstkość jest zbliżona do szorstkości warstwy osadzonej przy niemal dwukrotnie niższym napięciu. Wynika to stąd, że zwiększenie napięcia osadzania powoduje łączenie się pyr-SWCNTs w grubsze wiązki, które następnie migrując osadzają się na powierzchni elektrody.

3.2.4 Elektryczne i wiskoelastyczne właściwości elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs

Rys. 43a przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zależności prądu (Krzywa 1), zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywa 2) i rezystancji dynamicznej (Krzywa 3) od potencjału.



Rys. 43. (a) Krzywa (1) woltamperometrii cyklicznej oraz zmian (2) częstotliwości rezonansowej i (3) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału dla elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej 10-MHz rezonatora w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu. Szybkość polaryzacji wynosiła 100 mV s⁻¹. Elektroforezę przeprowadzono dla 0,4 mg mL⁻¹ zawiesiny pyr-SWCNTs w 1-metylo-2-pirolidynie. Zależność (b) prądu i (c) pojemności specyficznej od szybkości polaryzacji dla różnych potencjałów, podanych przy każdej krzywej, wyznaczonej na podstawie analizy Krzywej 1 na Rys. 43a.

Pseudoprostokątny kształt krzywej CV świadczy o pojemnościowym charakterze rejestrowanych prądów. Jednakże obserwowane w postaci niewielkiego piku anodowego tuż przed dodatnią granicą polaryzowalności pewne odstępstwo od idealnego kształtu prostokątnego może przemawiać za występowaniem reakcji faradajowskich. Całkowity prąd mierzony zarówno w zakresie ujemnych, jak i dodatnich potencjałów jest sumą prądów

pojemnościowych i faradajowskich. Zgodnie z oczekiwaniem [Równ. (8)], zależy on liniowo od szybkości polaryzacji (Rys. 43b).

W ujemnym zakresie potencjałów, tj. od 0 do $-1,50$ V, częstotliwość rezonansowa spada w trakcie katodowego przemiatańa potencjału (Krzywa 2 na Rys. 43a). Jednocześnie rezystancja dynamiczna wzrasta (Krzywa 3 na Rys. 43a). Wskutek katodowej polaryzacji elektrody pracującej warstwa jest ujemnie ładowana, co sprawia, że muszą do niej wnikać kationy (przeciwny) elektrolitu podstawowego w celu zachowania jej elektroobojętności. To przeniesienie przeciwników z roztworu do warstwy powoduje, że jej masa wzrasta (częstotliwość rezonansowa maleje) i jednocześnie warstwa staje się bardziej elastyczna (rezystancja dynamiczna wzrasta). Po zawróceniu kierunku polaryzacji, częstotliwość wzrasta, a rezystancja maleje (Krzywe 2 i 3 na Rys. 43a).

W trakcie anodowej polaryzacji w zakresie potencjałów od 0 do 1 V rezystancja dynamiczna prawie nie zmienia się (Krzywa 3 na Rys. 43a). Dodatni ładunek gromadzony w warstwie w trakcie jej utleniania jest kompensowany przez wnikające do warstwy przeciwny o przeciwnym (ujemnym) znaku. Dlatego masa warstwy wzrasta (częstotliwość maleje) (Krzywe 2 na Rys. 43a). Nie wpływa to jednak znacząco na jej sztywność. Zmiany częstotliwości rezonansowej są znacznie mniejsze przy przemiatańu potencjału w zakresie dodatnich niż ujemnych potencjałów. Warstwa jest trwała w trakcie wielocyklicznego przemiatańa potencjału, o czym świadczy powtarzalność krzywych CV w kolejnych cyklach.

Rys. 43c przedstawia zależność pojemności specyficznej elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs od szybkości polaryzacji, wyznaczoną dla pięciu różnych potencjałów. Pojemność ta jest różna w różnych zakresach potencjałów. Dla zakresu od $-0,40$ do $0,40$ V pojemność jest niższa niż dla potencjałów bardziej ujemnych od $-0,40$ V lub bardziej dodatnich od $0,40$ V. Ponadto, warstwa pyr-SWCNTs wykazuje wyższą pojemność specyficzną dla dodatniego niż dla ujemnego zakresu potencjałów. Dla szybkości polaryzacji nie większych niż $0,10$ V s⁻¹, C_s nieznacznie wzrasta (Rys. 43c). Gwałtowny wzrost C_s widoczny jest dla szybkości polaryzacji mniejszej niż $0,10$ V s⁻¹. Zachowanie to może świadczyć o bardzo szybkim transporcie ładunku w warstwie. Dopiero poniżej szybkości $0,10$ V s⁻¹ obserwuje się znaczną różnicę w ilości zmagazynowanego ładunku. Pojemność specyficzna elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs, uśredniona po całym zakresie potencjałów dla $0,10$ V s⁻¹, wynosi ~ 50 F g⁻¹.

Elektroforetycznie osadzone warstwy pyr-SWCNTs wykorzystano do otrzymywania kompozytów polimerowo-nanorurkowych przedstawionych w dalszej części niniejszej pracy.

3.3 Materiał kompozytowy zbudowany z polimeru fuleronowo-palladowego (C₆₀-Pd) i jednościennych nanorurek węglowych (pyr-SWCNTs)

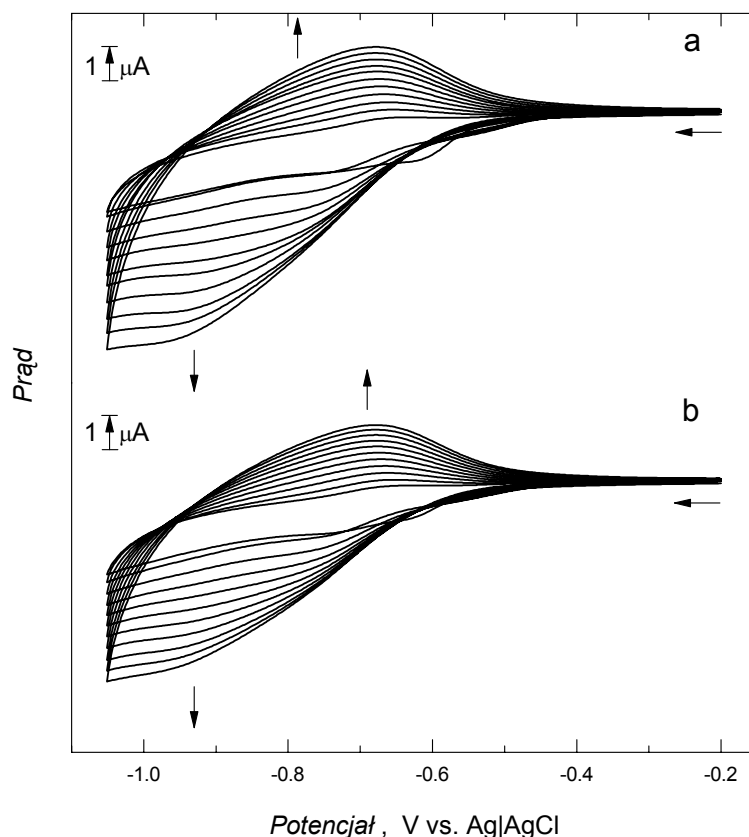
Celem niżej opisanych badań było znalezienie optymalnych warunków otrzymywania materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru C₆₀-Pd, w strukturę którego wbudowane są pyr-SWCNTs, a następnie zbadanie jego wybranych właściwości i porównanie ich z właściwościami niedomieszkowanego polimeru C₆₀-Pd. Kompozyt oznaczany będzie dalej jako pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd. Do otrzymania tego kompozytu wykorzystano metodę *in situ* polegającą na reduktywnej elektropolimeryzacji C₆₀ w obecności Pd(ac)₂ i pyr-SWCNTs (patrz Rozdz. 1.5).

Zarówno C₆₀-Pd jak i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd otrzymano w warunkach CV i zbadano ich zachowanie elektrochemiczne. Następnie, powtarzając tę samą procedurę, osadzono obie warstwy na ITO w celu ich obrazowania za pomocą AFM. Aby potwierdzić obecność pyr-SWCNTs w warstwie, wykonano pomiary spektroskopii Ramana. Jednoczesne pomiary CV i PM pozwoliły na porównanie pojemnościowych, przewodnościowych i wiskoelastycznych właściwości obu warstw. Wreszcie parametry elektryczne obu warstw, takie jak pojemność warstwy podwójnej i pojemność redoks, stała czasowa dyfuzji jonów w warstwie i rezystancja przeniesienia ładunku, zostały wyznaczone zarówno dla C₆₀-Pd jak i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd za pomocą EIS.

3.3.1 Otrzymywanie i właściwości elektrochemiczne warstw C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd

Elektroredukcja C₆₀ w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze mieszanych rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu w obecności Pd(ac)₂ prowadzi do tworzenia na powierzchni elektrody cienkiej, elektrochemicznie aktywnej, ciemnej warstwy polimeru. Rys. 44 przedstawia krzywe CV elektroosadzania warstwy C₆₀-Pd (Rys. 44a) i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd (Rys. 44b). Warstwę pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd osadzano w 0,34 mM C₆₀ i 2,5 mM Pd(ac)₂ roztworze rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) zawierającym pyr-SWCNTs. W takich samych warunkach otrzymano warstwę C₆₀-Pd z tą różnicą, że w roztworze nie było pyr-SWCNTs. Obserwowany wzrost prądu w kolejnych cyklach CV wskazuje na osadzanie elektroaktywnej warstwy na powierzchni elektrody. Krzywe CV dla elektropolimeryzacji C₆₀-Pd w nieobecności pyr-SWCNTs (Rys. 44a) nie różnią się od

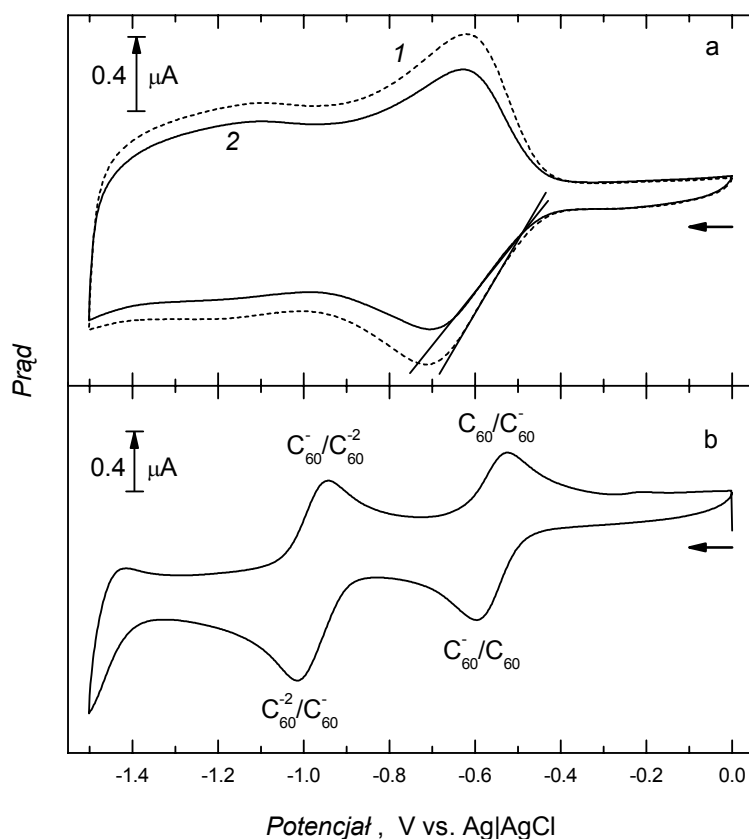
analogicznych krzywych zarejestrowanych dla roztworu zawierającego pyr-SWCNTs (Rys. 44b).



Rys. 44. Krzywe CV osadzania, na drodze elektropolimeryzacji, warstwy (a) C_{60} -Pd i (b) pyr-SWCNTs/ C_{60} -Pd w roztworze (a) 0,34 mM C_{60} i 2,5 mM $Pd(ac)_2$ oraz (b) 0,34 mM C_{60} , 2,5 mM $Pd(ac)_2$ i pyr-SWCNTs mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na dyskowej elektrodzie platynowej o średnicy 1 mm. Szybkość przemieszczania potencjału wynosiła 100 mV s^{-1} .

Po zakończeniu osadzania elektrodę z warstwą obmyto acetonitrylem, umieszczono w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu i przeprowadzono pomiary CV (Rys. 45a). Na krzywych CV (Krzywe 1 i 2 na Rys. 45a) dla obu elektrod pokazany jest katodowy zakres aktywności elektrodowej. Oznacza to, że przy potencjałach od -0,45 do -1,50 V obie warstwy są przewodzące. Jednakże zarówno prądy katodowe, jak i anodowe dla warstwy pyr-SWCNTs/ C_{60} -Pd (Krzywa 1 na Rys. 45a) są nieco większe niż analogiczne prądy dla warstwy C_{60} -Pd (Krzywa 2 na Rys. 45a). Te większe prądy mogą sugerować, że elektroda pokryta warstwą C_{60} -Pd domieszkowaną pyr-SWCNTs charakteryzuje się większą pojemnością i mniejszą rezystancją. Z nachylenia stycznej do krzywej CV dla wzrastającej części prądu katodowego, w zakresie potencjałów od -0,45 do -0,65 V, wyznaczono pozorne przewodnictwo redoks [Równ. (11)] obu warstw, które wynosi $2,9 \times 10^{-6}$ i $3,7 \times 10^{-6}$ S,

odpowiednio, dla warstwy C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd. Stąd wniosek, że przewodnictwo redoks warstwy C₆₀-Pd jest wyższe, jeżeli jest ona domieszkowana pyr-SWCNTs. Może być to związane zarówno ze zmianą struktury, jak i porowatości warstwy. Elektroredukcji C₆₀-Pd towarzyszy transport kationów z roztworu do warstwy [261], a obecność pyr-SWCNTs w warstwie C₆₀-Pd może ułatwiać wnikanie i poruszanie się w niej przeciwjonów elektrolitu podstawowego, a tym samym zwiększać przewodnictwo redoks tej warstwy w porównaniu do przewodnictwa niedomieszkowanej warstwy C₆₀-Pd.

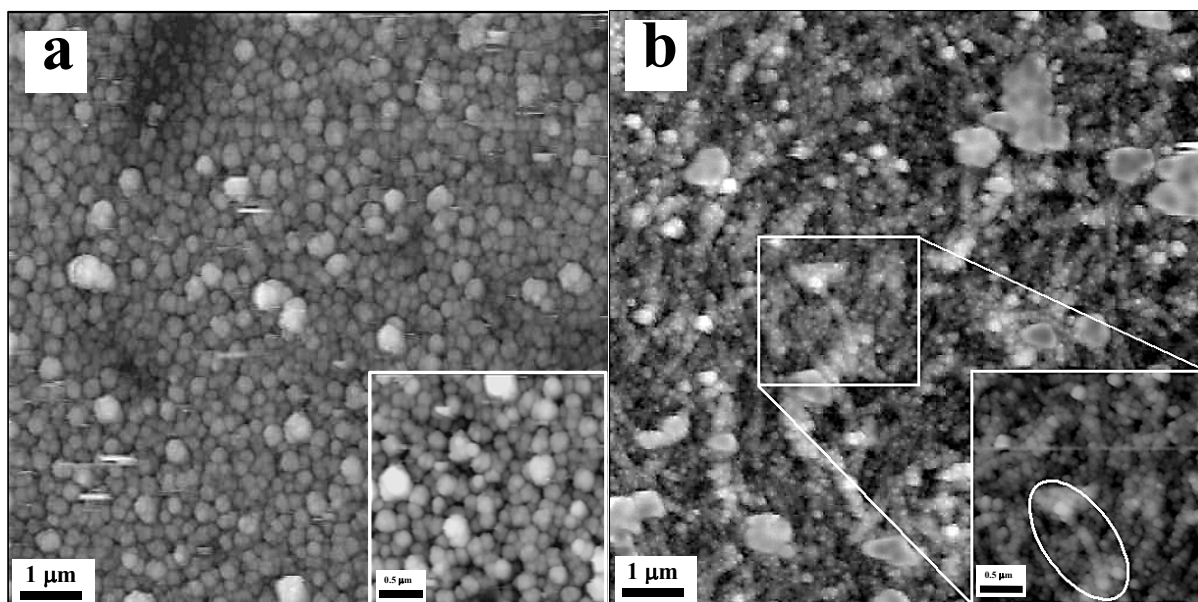


Rys. 45. Krzywe CV dla warstwy (1) pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd (2) C₆₀-Pd oraz (b) roztworu 0,34 mM C₆₀ i 0,1 M (TBA)ClO₄ w *o*-DCB. Warstwę (1) osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z 0,34 mM C₆₀, 2,5 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)PF₆ roztworu mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu równym 4 : 1 (v : v) zawierającym pyr-SWCNTs. Warstwę (2) osadzono z roztworu 0,34 mM C₆₀, 2,5 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)PF₆ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v). Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

3.3.2 Topografia powierzchni i względna szorstkość warstw C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd

Zdjęcia AFM powierzchni warstw C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd osadzonych za pomocą elektropolimeryzacji w warunkach CV (14 cykli CV, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) na elektrodzie ITO umożliwiły wyznaczenie grubości warstw oraz zbadanie ich topografii.

Obie warstwy osadzono w warunkach CV w roztworze 0,34 mM C₆₀ i 2,5 mM Pd(ac)₂ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu równym 4 : 1, (v : v) w obecności (warstwa pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd) i w nieobecności pyr-SWCNTs (warstwa C₆₀-Pd).



Rys. 46. Zdjęcia AFM powierzchni $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ warstw (a) C₆₀-Pd i (b) pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd osadzonych za pomocą elektropolimeryzacji na elektrodzie ITO. Wstawki przedstawiają powierzchnię $3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$. Warstwę (a) osadzono z roztworu 0,34 mM C₆₀, 2,5 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)PF₆ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu wynoszącym 4 : 1 (v : v). Warstwę (b) osadzono z 0,34 mM C₆₀, 2,5 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)PF₆ roztworu mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) zawierającym pyr-SWCNTs. Szybkość przemiatań potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹. Warstwy otrzymano dla 14 cykli CV.

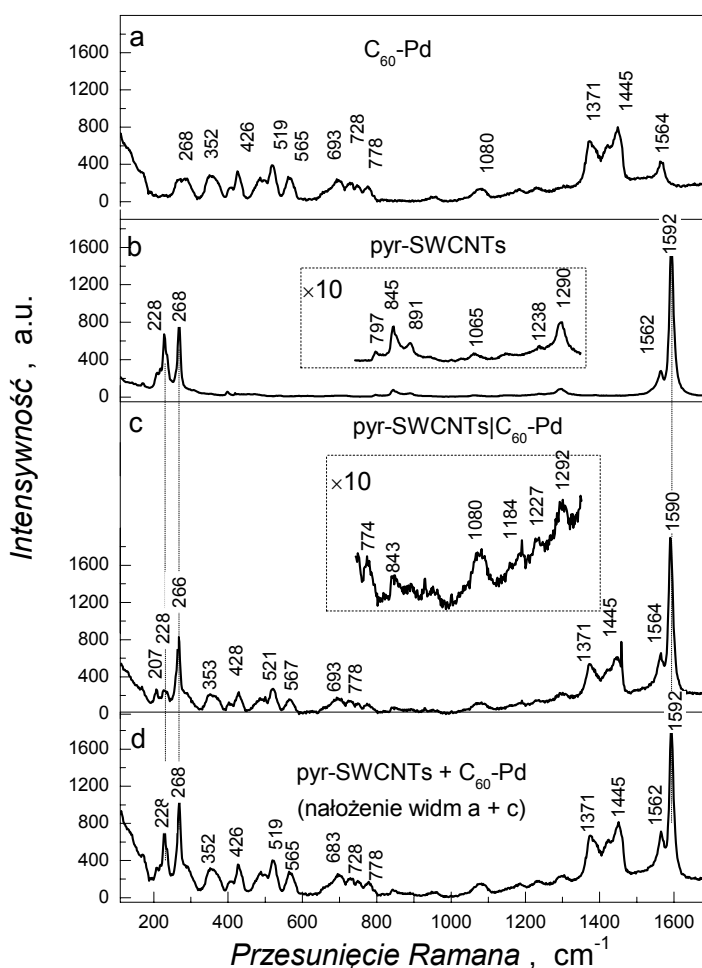
Rys. 46a przedstawia zdjęcie AFM warstwy C₆₀-Pd osadzonej na powierzchni ITO. Jest to warstwa dość jednolita, zbudowana z mikroskopowo rozróżnialnych sferoidalnych obiektów o średnicy od 180 do 220 nm. Są one ze sobą złączone tworząc warstwę o grubości ~100 nm niemal całkowicie pokrywającą powierzchnię elektrody.

Zdjęcie AFM przedstawione na Rys. 46b obrazuje powierzchnię warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd także osadzoną na elektrodzie ITO. Topografia tej warstwy jest zupełnie inna od topografii warstwy C₆₀-Pd (Rys. 46a). Na zdjęciu obrazującym warstwę pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd widoczne są wiązki pyr-SWCNTs splecione ze sobą i pokryte kulistymi obiektami o średnicy od 90 do 100 nm (Wstawka na Rys. 46b). Średnia grubość tej warstwy wynosi ~120 nm.

Szorstkość powierzchni, R_{sa} , wynosi 1,72 i 1,37, odpowiednio, dla warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd i C₆₀-Pd. Większa szorstkość powierzchni oznacza większą porowatość pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd, co potwierdza sformułowaną wyżej hipotezę, która wyższe przewodnictwo redoks warstwy przypisuje jej wyższej porowatości.

3.3.3 Widma Ramana warstw C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd

Badania spektroskopii Ramana posłużyły w niniejszych badaniach do wykazania tworzenia kompozytu zbudowanego z C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs (Rys. 47). W przypadku elektropolimeryzacji C₆₀ w obecności Pd(ac)₂, powstające nowe wiązania międzycząsteczkowe zarówno między molekułami C₆₀ jak i między C₆₀ i Pd są przyczyną zmian wewnątrzcząsteczkowych wiązań C-C w C₆₀ sprawiając, że zostaje utracona symetria I_h molekuly C₆₀.



Rys. 47. Widma Ramana dla (a) warstwy C₆₀-Pd, (b) warstwy pyr-SWCNTs odparowanej z roztworu CHCl₃, (c) warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd. Warstwy (b) i (c) otrzymano przez polimeryzację prowadzoną w warunkach CV z 0,1 M (TBA)ClO₄ w *o*-DCB. Widmo (d) jest nałożonym na siebie widmem (a) i (b).

Wynikiem tego jest rozszczepienie i przesunięcie 10 pików charakterystycznych dla niemodyfikowanej cząsteczki C_{60} (patrz Rozdz. 2.2.7). Dlatego widmo Ramana C_{60} -Pd (Rys. 47a) jest bardziej złożone niż widmo C_{60} (Rys. 25), co wskazuje na tworzenie polimeru.

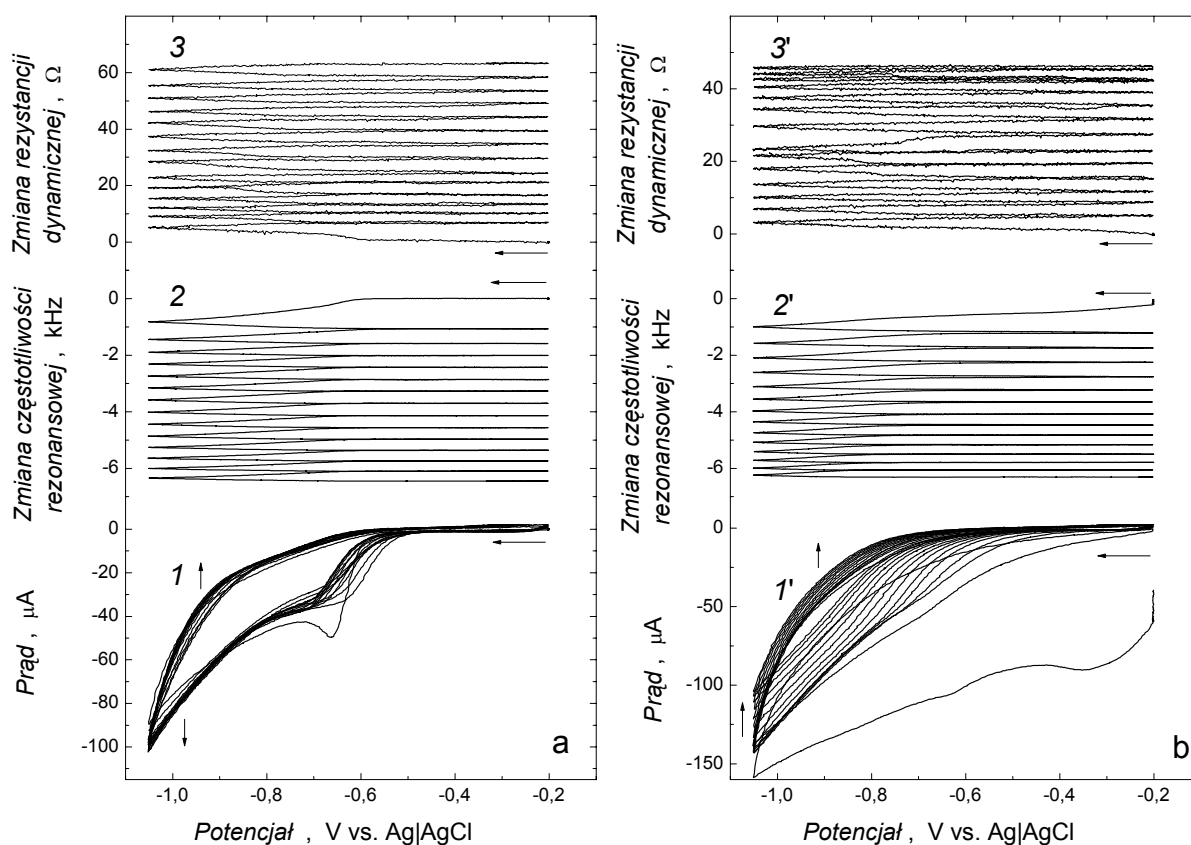
W widmie Ramana warstwy pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd widoczne są pasma charakterystyczne zarówno dla C_{60} -Pd jak i pyr-SWCNTs (Rys. 47c). Potwierdzeniem tego jest widmo przedstawione na Rys. 47d skonstruowane przez nałożenie na siebie widm Pd- C_{60} (Rys. 47a) i pyr-SWCNTs (Rys. 47b). Brak różnic zarówno w intensywności, jak i położeniu pasm D i G w widmie warstw samych pyr-SWCNTs i pyr-SWCNTs w warstwie C_{60} -Pd. Niezmieniona intensywność pasma D sugeruje, że unieruchomione na powierzchni pyr-SWCNTs cząsteczki C_{60} -Pd nie przyczyniają się do zwiększenia defektów w ich strukturze [262]. Jednakże pasma RBM warstwy niedomieszkowanych pyr-SWCNTs (Rys. 47b) różnią się od pasm w widmie pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd (Rys. 47c). W obu widmach widoczny jest intensywny pik przy przesunięciach w zakresie $\sim 266 - 268 \text{ cm}^{-1}$. Jest on charakterystyczny dla HiPCO SWNTs w znacznej mierze wzajemnie splecionych w grube wiązki [263]. Drugi pik RBM, widoczny w widmie niedomieszkowanych pyr-SWCNTs (Rys. 47b) przy przesunięciu Ramana 228 cm^{-1} , jest w widmie warstwy pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd rozdwojony na piki przy 208 i 228 cm^{-1} (Rys. 47c). Piki te są mniejsze niż pik w widmie pyr-SWCNTs. Ta zmiana intensywności może być spowodowana albo oddziaływaniem pyr-SWCNTs z otaczającym je polimerem, albo innym stopniem agregacji pyr-SWCNTs [263].

3.3.4 Właściwości elektrochemiczne i wiskoelastyczne warstw C_{60} -Pd i pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd

Rys. 48 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zmian prądu (Krzywe 1 i 1'), częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w zależności od potencjału w trakcie czternastocyklicznego osadzania, w warunkach CV, warstwy C_{60} -Pd (Rys. 48a) i warstwy pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd (Rys. 48b) na elektrodzie złotej 10-MHz rezonatora.

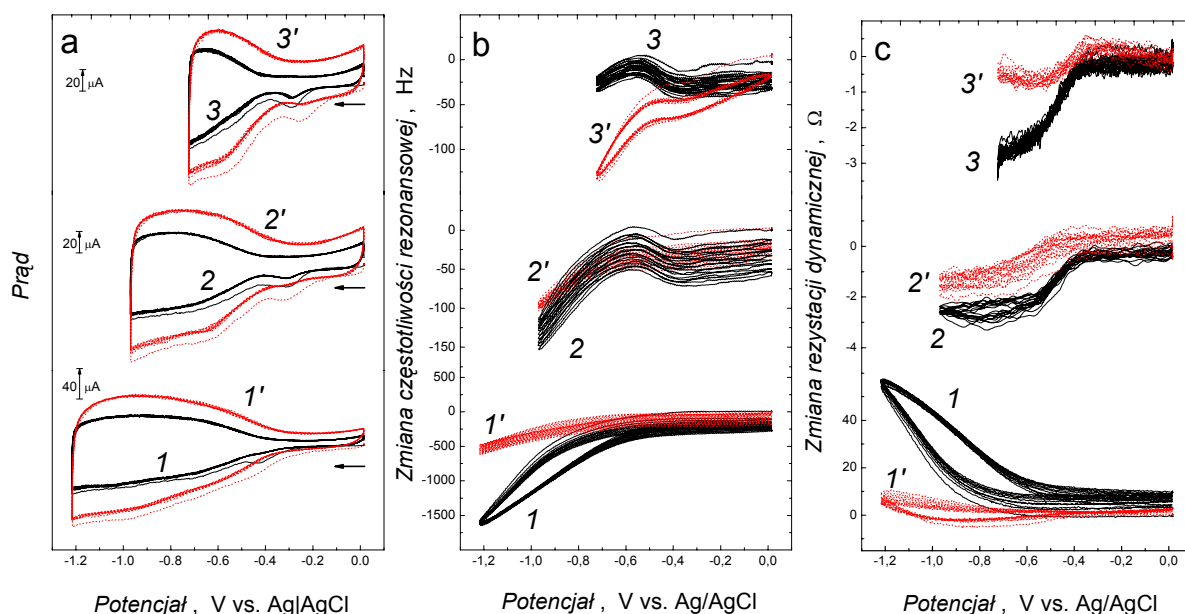
Osadzanie obu warstw śledzono mierząc zmiany częstotliwości rezonansowej (a tym samym zmian masy) rezonatora (Krzywe 2 i 2' na Rys. 48). Pomiarzy te umożliwiły osadzenie warstw o podobnej masie na obu elektrodach Au. Po 14-tu cyklach CV, zmiana całkowitej częstotliwości rezonansowej, Δf_{total} [Równ. (4)], dla warstwy C_{60} -Pd i dla warstwy pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd wynosiła, odpowiednio, 6,4 i 6,3 kHz. Pomimo osadzenia podobnych ilości polimeru i kompozytu na obu elektrodach, zmiana rezystancji dynamicznej była wyższa dla warstwy C_{60} -Pd (Krzywa 3 na Rys. 48) niż dla pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd (Krzywa 3' na

Rys. 48b) i wynosiła, odpowiednio, 63,1 i 46 Ω . Takie zmiany rezystancji dynamicznej odpowiadają zmianom częstotliwości rezonansowej [Równ. (6)], Δf_{vis} , 6,3 i 4,6 Hz, odpowiednio, dla C_{60} -Pd i pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd i są stosunkowo niewielkie w porównaniu z wartościami Δf_{total} . Oznacza to, że osadzone na powierzchni rezonatora warstwy wykazują niewielką zmianę wiskoelastyczności i są dość sztywne. Niższa rezystancja dynamiczna warstwy pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd niż warstwy C_{60} -Pd sugeruje, że obecność pyr-SWCNTs w kompozycie usztywnia go. Po uwzględnieniu wkładów spowodowanych zmianami wiskoelastyczności do całkowitych zmian częstotliwości rezonansowej [Równ. (4)] obliczono masę osadzonych warstw. Wynosiła ona 5,58 μg i 5,46 μg , odpowiednio, dla warstwy C_{60} -Pd i pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd.



Rys. 48. Krzywe (I i I') CV oraz zmian (2 i $2'$) częstotliwości rezonansowej i (3 i $3'$) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie osadzania za pomocą elektropolimeryzacji warstwy (a) C_{60} -Pd i (b) pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd z roztworu 0,1 M (TBA)ClO₄ i (a) 0,27 mM C_{60} , 3,56 mM Pd(ac)₂, (b) pyr-SWNT, 0,27 mM C_{60} , 3,56 mM Pd(ac)₂ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 ($v : v$) na elektrodzie Au 10-MHz rezonatora. Szybkość przemieszczania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

Rys. 49 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe CV (Rys. 49a) oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Rys. 49b) i rezystancji dynamicznej (Rys. 49c) w funkcji potencjału dla elektrody pokrytej warstwą C₆₀-Pd (Krzywe czarne) i elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd (krzywe czerwone) dla różnych wartości zmian kierunku polaryzacji.



Rys. 49. Krzywe (a) CV oraz zmian (b) częstotliwości rezonansowej jak i (c) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału dla warstwy C₆₀-Pd (Krzywe 1-3) oraz warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd (Krzywe 1'-3') w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

Obie warstwy wykazują elektroaktywność przy potencjałach bardziej ujemnych niż -0,40 V. W tym zakresie zarówno prąd katodowy, jak i anodowy jest niemal dwukrotnie wyższy dla warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd niż C₆₀-Pd (Rys. 49a). Przyczyną tej różnicy są zmodyfikowane powierzchniowo nanorurki, których obecność znacznie zwiększa pojemność specyficzną elektrody. Zarówno dla niedomieszkowanego C₆₀-Pd, jak i kompozytu częstotliwość rezonansowa i rezystancja dynamiczna początkowo nie zmieniają się. W zakresie potencjałów od -0,60 V do -0,80V występuje niewielkie maksimum częstotliwości (Krzywe 2, 2', i 3, 3' na Rys. 49b). Tym maksimum częstotliwości towarzyszy spadek rezystancji dynamicznej (Krzywe 2, 2', i 3, 3' na Rys. 49c). Zmiany te dla obu warstw są ze sobą porównywalne (różnica między nimi nie przekracza 10%). Duże różnice w zmianach częstotliwości rezonansowej i rezystancji dynamicznej między warstwami widoczne są dopiero dla krzywych zarejestrowanych przy potencjałach bardziej ujemnych od -0,90 V. W trakcie katodowego przemiatania potencjału, gdy potencjał osiąga wartość -0,90 V, widoczny jest dla warstwy C₆₀-Pd gwałtowny spadek częstotliwości i wzrost

rezystancji (Krzywa I , odpowiednio, na Rys. 49b i Rys. 49c). Dla warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd zmiany częstotliwości i rezystancji są około trzy razy mniejsze od zmian dla C₆₀-Pd (Krzywe I , I' , odpowiednio, na Rys. 49b i Rys. 49c). Zachowanie to sugeruje, że dla potencjałów bardziej ujemnych od -0,90 V warstwa pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd jest bardziej sztywna od warstwy C₆₀-Pd. Świadczy to o tym, że domieszkowanie warstwy C₆₀-Pd, za pomocą pyr-SWCNTs nie tylko zwiększa jej pojemność specyficzną, która dla kompozytu wynosi ~139 F g⁻¹, a dla niedomieszkowanego polimeru - ~80 F g⁻¹, ale także poprawia jej właściwości mechaniczne.

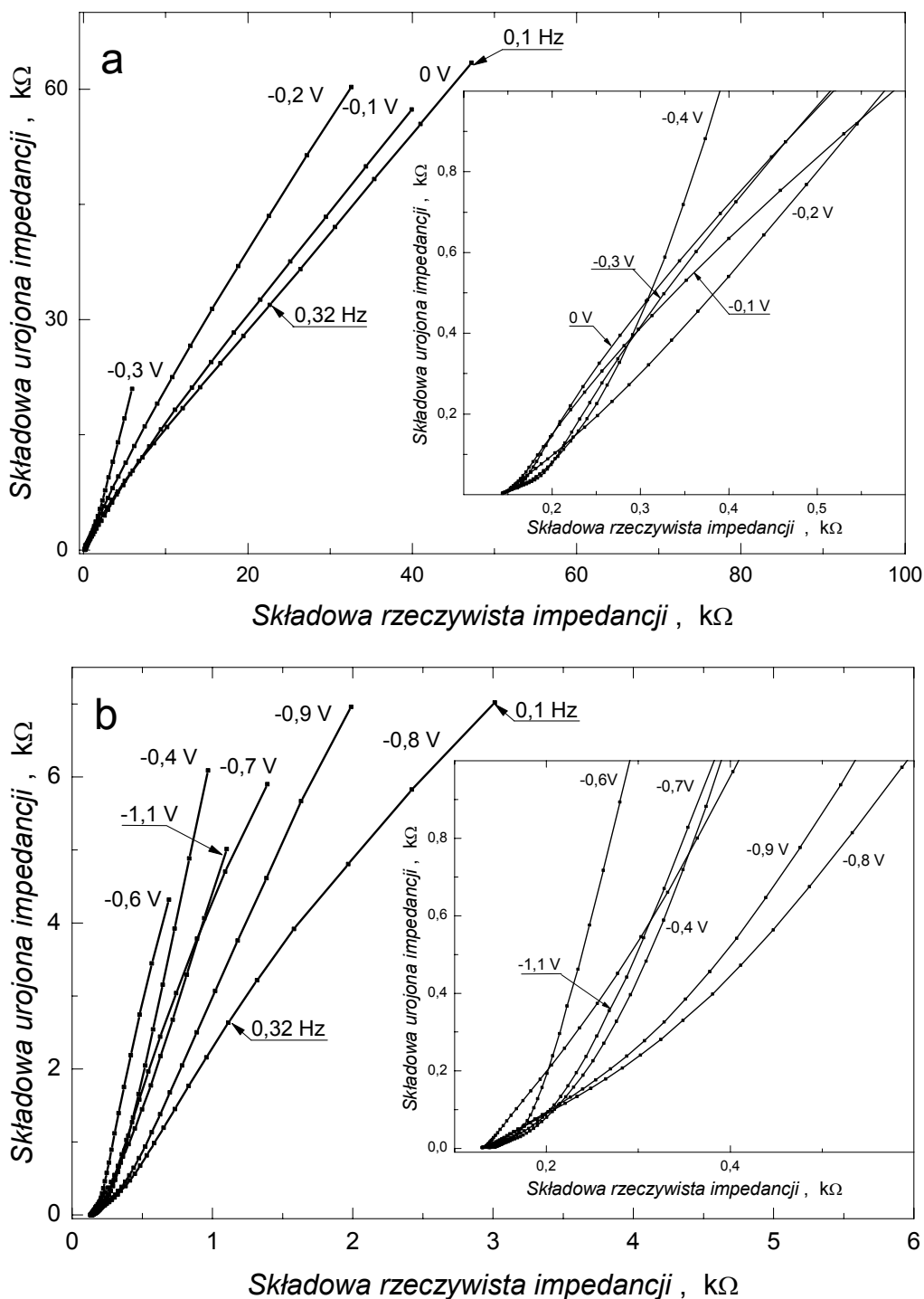
3.3.5 Impedancyjna charakterystyka warstw C₆₀-Pd i C₆₀-Pd|pyr-SWCNTs

EIS jest często stosowaną techniką do badania elektrycznych właściwości elektrod modyfikowanych [202-209]. W niniejszej pracy EIS posłużyła do zbadania właściwości impedancyjnych elektrody pokrytej zarówno warstwą C₆₀-Pd, jak i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd. Rys. 50 i Rys. 51 przedstawia krzywe zależności składowej urojonej impedancji (Z'') od składowej rzeczywistej (Z'), tzw. wykresy Nyquista, dla elektrody pokrytej warstwą, odpowiednio, C₆₀-Pd i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd przy różnych potencjałach odpowiadających różnym stopniom utlenienia C₆₀ w warstwie. Do krzywych $-Z''$ vs. Z' zostały dopasowane krzywe teoretyczne, których parametry stanowią elementy zastępczego obwodu elektrycznego (Rys. 23) odzwierciedlającego procesy elektrodowe zachodzące w układach elektroda|C₆₀-Pd|elektrolit lub elektroda|(pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd)|elektrolit. Na podstawie tego dopasowania wyznaczono parametry elektryczne obu warstw, takie jak pojemność redoks, pojemność warstwy podwójnej, stałą czasową dyfuzji jonów w warstwie i opór przeniesienia ładunku. Parametry te, dla różnych potencjałów zostały przedstawione na Rys. 52.

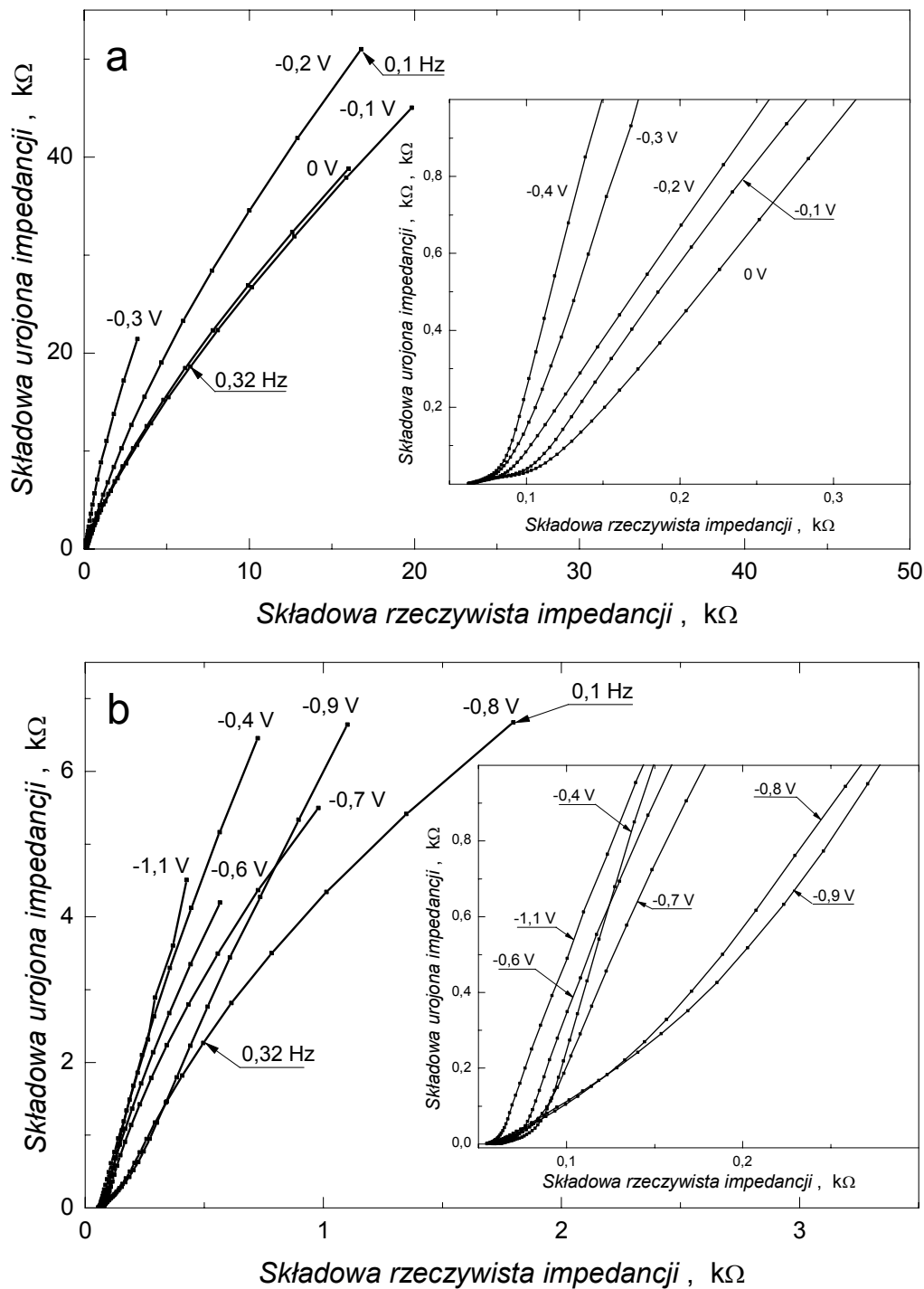
Rys. 50a i Rys. 51a przedstawiają wykresy Nyquista dla elektrod pokrytych, odpowiednio, warstwą polimeru i kompozytu dla zakresu potencjałów od 0 do -0,30 V, a Rys. 50b i Rys. 51b – wykresy Nyquista dla tych samych elektrod, ale dla potencjałów w zakresie od -0,40 do -1,10 V.

W zakresie potencjałów od 0 do -0,30 V warstwa C₆₀-Pd ma charakter nieprzewodzący, a na wykresie impedancji widoczny jest fragment bardzo dużego półkola wyznaczanego przez bardzo duży opór przeniesienia ładunku (Rys. 50a). Dla tego zakresu potencjałów elektryczny obwód zastępczy reprezentuje ładowanie warstwy podwójnej na granicy faz polimer|roztwór. Obwód ten jest zbudowany z oporu odzwierciedlającego przewodność jonową elektrolitu, R_{el} , szeregowo połączonego z pojemnością warstwy podwójnej, C_{dl} , i pojemności warstwy o skończonej grubości, C_r , tzw. pojemności redoks niskiej

częstotliwości. Dla tego zakresu potencjałów wartości obu tych pojemności są niewielkie i praktycznie takie same (odpowiednio Krzywe 1, 1' i 4, 4' na Rys. 52a i Rys. 52d).

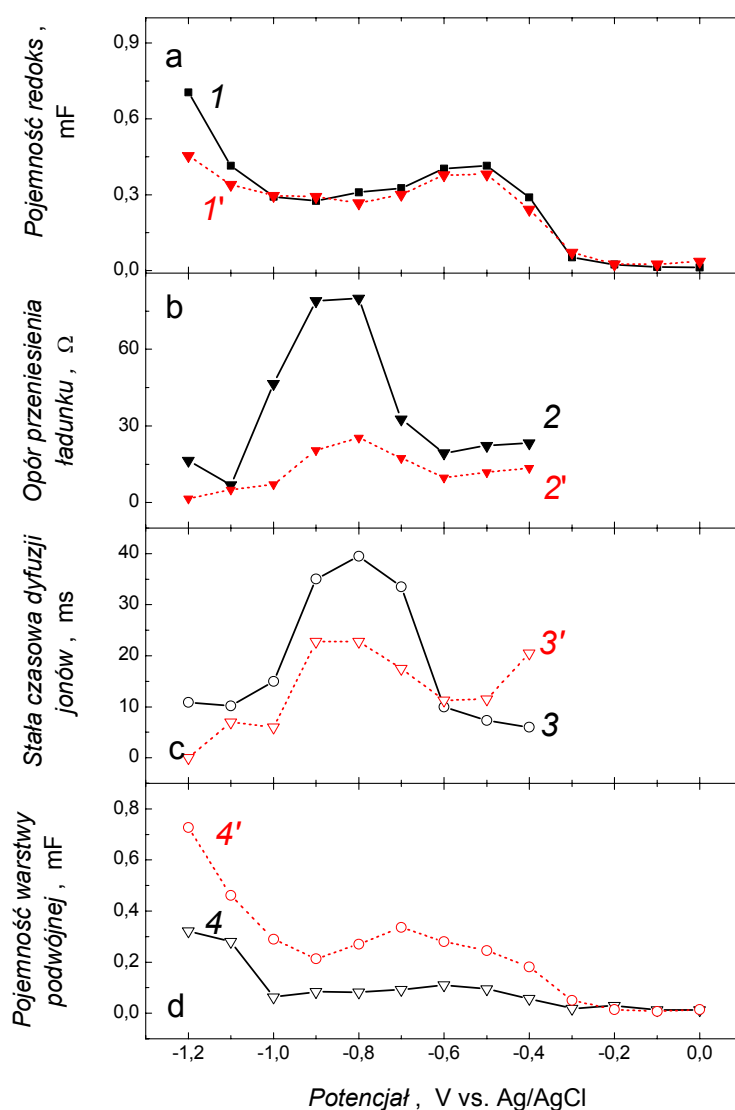


Rys. 50. Zależność urojonej składowej impedancji od składowej rzeczywistej dla warstwy C₆₀-Pd w roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄ acetonitrylu dla zakresu potencjałów (a) od 0 do -0,30 V i (b) od -0,40 do -1,10 V. Warstwę C₆₀-Pd osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v).



Rys. 51. Zależność urojonej składowej impedancji od składowej rzeczywistej dla warstwy pyr-SWCNTs/C₆₀-Pd w roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄ acetonitrylu dla zakresu potencjałów (a) od 0 do -0,30 V i (b) od -0,40 do -1,10 V. Warstwę pyr-SWCNTs/C₆₀-Pd osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) zawierającego pyr-SWCNTs

Zachowanie elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd różni się od zachowania elektrody pokrytej warstwą niedomieszkowanego C₆₀-Pd. Dla wysokich wartości częstotliwości krzywe $-Z''$ vs. Z' nachylone są pod kątem $\sim 45^\circ$ (powiększenie na Rys. 51a), charakterystycznym dla kontroli szybkości procesu przez szybkość dyfuzji jonów w warstwie. To zachowanie może sugerować, że jony w warstwie dyfundują pomimo, że warstwa jest nieprzewodząca. Jednakże na tym etapie badań, przyczyna występowania tego procesu nie jest znana. Zachowanie krzywych C_{dl} vs. E (Krzywe 4 i 4' na Rys. 52d) i krzywych C_r vs. E (Krzywe 1 i 1' na Rys. 52a) dla elektrody pokrytej, odpowiednio, polimerem i kompozytem praktycznie nie różni się.



Rys. 52. Krzywe zmian (a) pojemności redoks, (b) oporu przeniesienia ładunku, (c) stałej czasowej dyfuzji jonów i (d) pojemności warstwy podwójnej od potencjału dla elektrody pokrytej warstwą C₆₀-Pd (Krzywe 1 - 4) i pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd (Krzywe 1' - 4') w acetonitrylowym roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄.

Przy potencjale około $-0,40$ V warstwa C_{60} -Pd zaczyna przewodzić (Rys. 45a). Dla elektrody pokrytej C_{60} -Pd krzywe $-Z''$ vs. Z' składają się z dwóch odcinków. W zakresie wysokich częstotliwości widoczny jest odcinek o kącie nachylenia $\sim 45^\circ$, a następnie, dla coraz niższych częstotliwości, krzywa gwałtownie wzrasta (powiększenie na Rys. 50b). Dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs/ C_{60} -Pd takie zachowanie jest widoczne także przy potencjałach mniej ujemnych niż $-0,40$ V (powiększenie na Rys. 51b).

W zakresie potencjałów od $-0,40$ do $-0,60$ V, na krzywej CV dla elektrod pokrytych albo polimerem, albo kompozytem widoczny jest wzrost prądu (Rys. 45a). Jest on związany zarówno z procesami faradajowskimi, jak i pojemnościowymi zachodzącymi w obu warstwach. Wartości impedancji rzeczywistej, jak i urojonej dla tego zakresu potencjałów (Rys. 50b i Rys. 51b) są znacznie niższe od analogicznych wartości w zakresie potencjałów, dla których warstwy są nieprzewodzące (Rys. 50a i Rys. 51a). Krzywe C_{dl} vs. E (Krzywe 4 i 4' na Rys. 52d) i krzywe C_r vs. E (Krzywe 1 i 1' na Rys. 52a) wzrastają, podczas gdy krzywe R_{ct} vs. E (Krzywe 2 i 2' na Rys. 52b) i τ vs. E opadają (Krzywe 3 i 3' na Rys. 52c). Związane jest to zarówno z bardziej zaawansowaną elektroredukcją C_{60} , jak i wyższym przewodnictwem warstwy.

W zakresie potencjałów od $-0,60$ V do $-0,90$ V na krzywej CV dla roztworu C_{60} (Rys. 45b) widoczny jest znaczny spadek prądu katodowego. To znaczy, że cały dostępny C_{60} został zredukowany do C_{60}^- . Dlatego pojemność redoks nieznacznie maleje (Krzywe 1 i 1' na Rys. 52), podczas gdy zarówno opór przeniesienia ładunku, jak i stała czasowa dyfuzji jonów wzrasta (Krzywe 2 i 2' oraz 3 i 3' na Rys. 52) dla obu elektrod. Jednakże zmiany oporności elektrody pokrytej polimerem są znacznie większe od analogicznych zmian elektrody pokrytej kompozytem. Prawdopodobnie obecność pyr-SWCNTs w kompozycie podwyższa jego przewodnictwo (Rys. 52b i Rys. 52c). Pojemność warstwy podwójnej pozostaje niezmienną dla elektrody pokrytej polimerem (Krzywa 4 na Rys. 52d), a dla elektrody pokrytej kompozytem wzrasta (Krzywa 4' na Rys. 52d).

Gdy potencjał osiąga wartość drugiego pikatu katodowego C_{60} (Rys. 45b), $\sim -0,90$ V, zarówno część rzeczywista, jak i urojona impedancji ponownie maleje wraz ze wzrostem potencjału obu modyfikowanych elektrod (Rys. 50b i Rys. 51b). Pojemność redoks (Krzywe 1 i 1' na Rys. 52a) i pojemność warstwy podwójnej (Krzywe 4 i 4' na Rys. 52d) wrastają, podczas gdy opór przeniesienia ładunku (Krzywe 2 i 2' na Rys. 52b) i stała czasowa dyfuzji jonów maleją (Krzywe 3 i 3' na Rys. 52c).

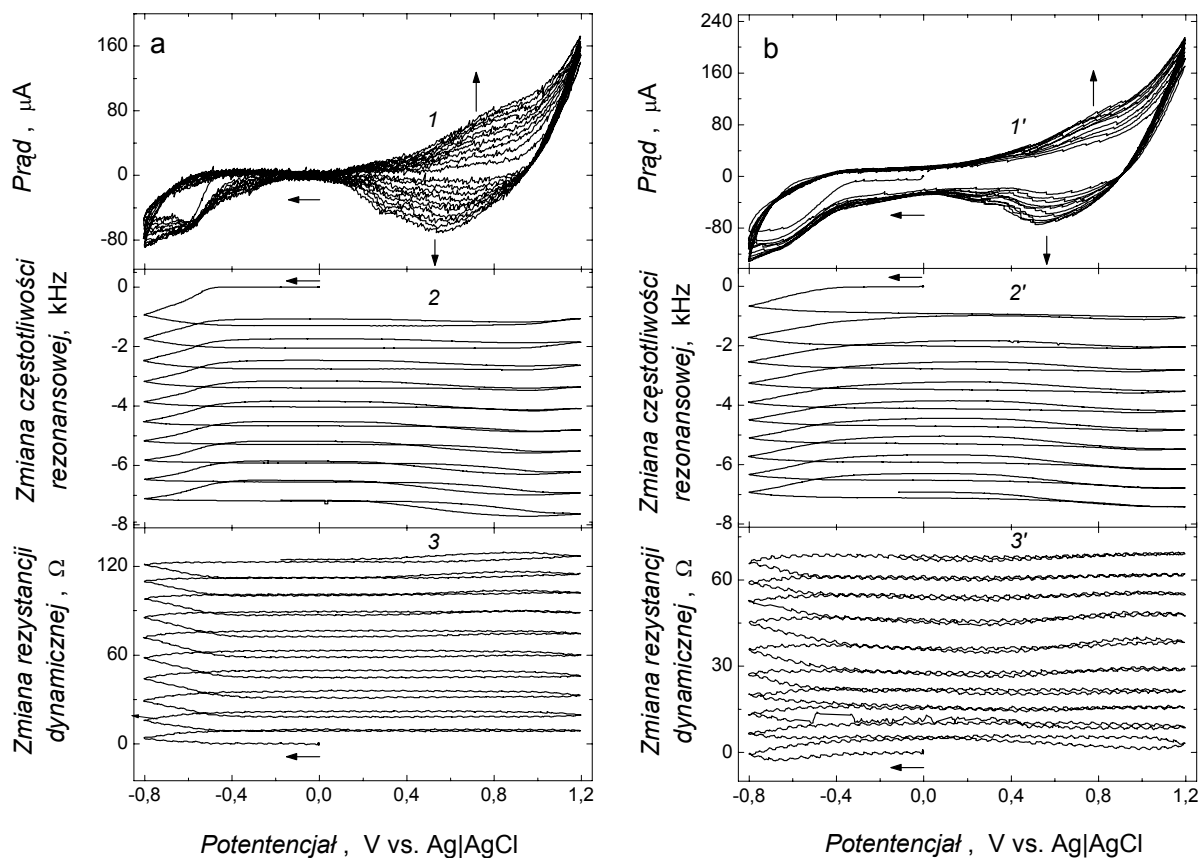
Zmiany krzywych R_{ct} vs. E i τ vs. E dla elektrody pokrytej kompozytem (Krzywe 2' i 3' na Rys. 52b i c) są mniejsze od zmian takich krzywych dla elektrody pokrytej polimerem (Krzywe 2 i 3 na Rys. 52b i c). Może to oznaczać, że bardziej porowaty materiał, jakim jest kompozyt umożliwia łatwiejsze wnikanie przeciwjonów do warstwy, a tym samym bardziej równomierny ich transport w samej warstwie. Dodatkowo, wnikające do warstwy kompozytu przeciwjony, z uwagi na jej porowatość, prawdopodobnie nie powodują aż tak dużych zmian w strukturze warstwy. Potwierdzają to badania PM i CV.

3.4 Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z mieszanych polimerów, takich jak fulerenowo-palladowego (C_{60} -Pd) i polibitiofenowego (PBT) oraz jednościennych nanorurek węglowych

Celem niżej opisanych badań było otrzymanie kompozytu o aktywności elektrochemicznej zarówno w ujemnym, jak i w dodatnim zakresie potencjałów jednocześnie wykazującego znaczną pojemność i stabilność elektrochemiczną. Preparatyka tego kompozytu różni się od sposobu przygotowania kompozytu pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd opisanego w poprzednim rozdziale (patrz Rozdz. 3.3). Kompozyt opisany poniżej przygotowywano w dwóch etapach. W pierwszym etapie cienką warstwę pyr-SWCNTs osadzono na powierzchni elektrody stałej za pomocą elektroforezy. Drugi etap polegał na równoczesnym osadzeniu elektrochemicznym, w warunkach CV, cienkiej warstwy zarówno C_{60} -Pd, jak i PBT na powierzchni elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs z roztworu zawierającego C_{60} , Pd(ac)₂ i bitiofen, BT. Kompozyt oznaczany będzie dalej jako pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT. Za pomocą jednoczesnych pomiarów CV i PM porównano właściwości elektrochemiczne, wiskoelastyczne i pojemnościowe warstwy kompozytu z właściwościami warstwy niedomieszkowanego (C₆₀-Pd)-PBT. Następnie, powtarzając tę samą procedurę, osadzono warstwę kompozytu na powierzchni elektrody ITO w celu jej obrazowania za pomocą AFM. Skład warstwy kompozytu i niedomieszkowanego polimeru wyznaczono z pomiarów XPS. Z kolei parametry elektryczne warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, takie jak pojemność warstwy podwójnej i pojemność redoks, stałą czasową dyfuzji jonów w warstwie oraz opór przeniesienia ładunku, zostały wyznaczone za pomocą EIS i pomiaru krzywych ładowania i rozładowania w warunkach galwanostatycznych.

3.4.1 Otrzymywanie i właściwości elektrochemiczne i wiskoelastyczne warstw (C₆₀-Pd)-PBT i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT

Warstwę pyr-SWCNTs osadzono elektroforetycznie według procedury opisanej w Rozdziale 3.2. Rys. 53 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zmian prądu (Krzywe 1 i 1'), częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w zależności od potencjału w trakcie dziesięciu cykli osadzania, w warunkach CV, warstwy (C₆₀-Pd)-PBT na niepokrytej elektrodzie Au (Rys. 53a) i na elektrodzie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Rys. 53b).

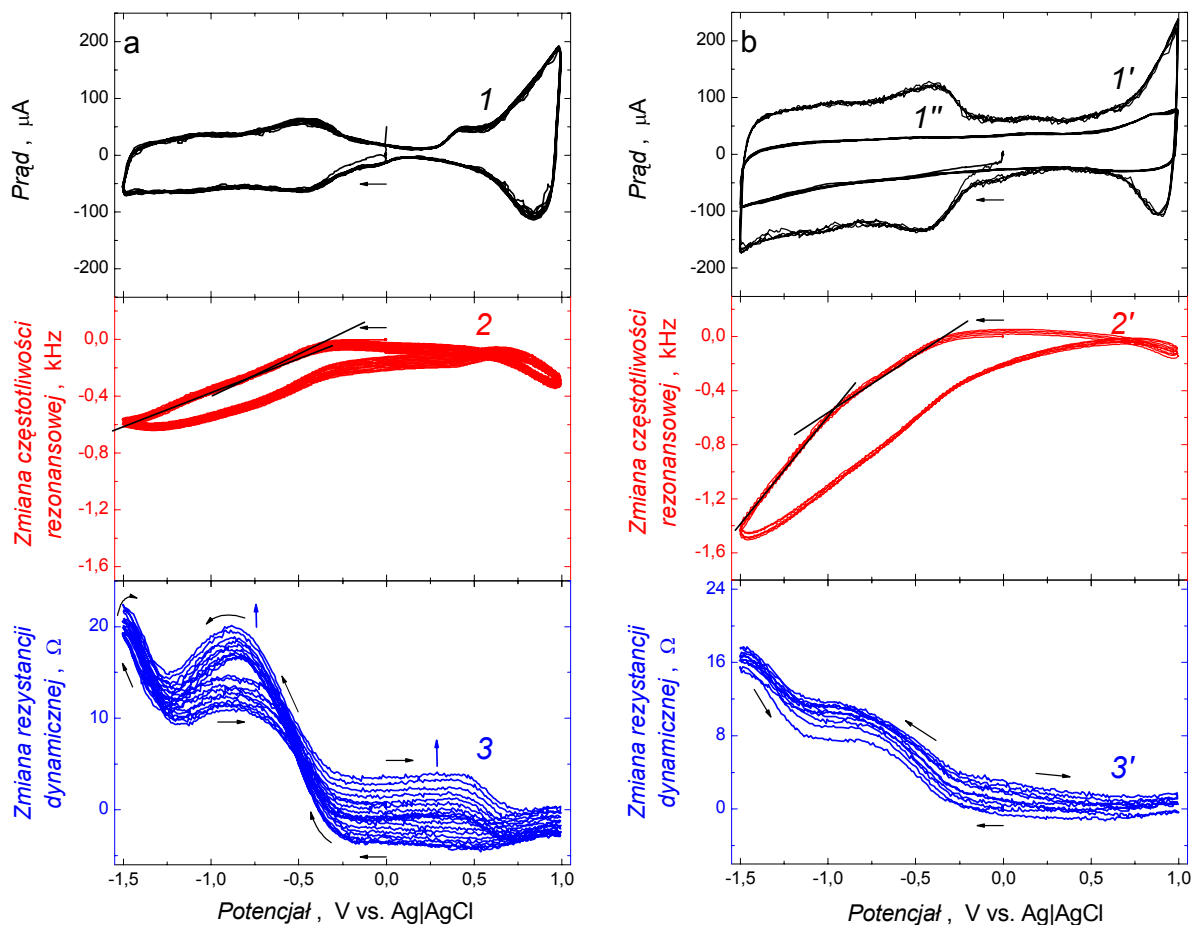


Rys. 53. Krzywe (I i I') CV oraz zmian (2 i $2'$) częstotliwości rezonansowej i (3 i $3'$) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie osadzania za pomocą elektropolimeryzacji warstwy $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ z roztworu $0,27\text{ mM } C_{60}$, $3,56\text{ mM Pd}(\text{ac})_2$, 2 mM bitiofenu i $0,1\text{ M}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak $4 : 1$ ($v : v$) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 100 mV s^{-1} .

Na obu elektrodach osadzono zbliżone wielkości masy $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ (Krzywe 2 i $2'$ na Rys. 53). Po dziesięciu cyklach CV, zmiana częstotliwości rezonansowej dla warstwy $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ i warstwy pyr-SWCNTs| $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ wynosiła, odpowiednio, $7,6$ i $7,4\text{ kHz}$, co w przeliczeniu na masę, po uwzględnieniu wpływu zmian rezystancji dynamicznej na zmiany częstotliwości, wynosi $6,6$ i $6,5\text{ }\mu\text{g}$. Zmiana rezystancji dynamicznej widoczna w trakcie elektroosadzania, pomimo osadzenia podobnych ilości $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ na obu elektrodach, była niemal dwukrotnie wyższa w przypadku $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ osadzanego na niepokrytej elektrodzie (Krzywa 3 na Rys. 53a) niż na elektrodzie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Krzywa $3'$ na Rys. 53b). Oznacza to, że osadzona na powierzchni

pyr-SWCNTs warstwa (C₆₀-Pd)-PBT tworzy warstwę kompozytową bardziej sztywną niż warstwa (C₆₀-Pd)-PBT osadzona na niepokrytej elektrodzie Au.

Rys. 54 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe CV (Krzywe 1 i 1') oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w funkcji potencjału dla elektrody pokrytej warstwą (C₆₀-Pd)-PBT (Rys. 54a) i elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT (Rys. 54b).



Rys. 54. Krzywe (1 i 1') CV oraz zmian potencjałowych (2 i 2') częstotliwości rezonansowej jak i (3 i 3') rezystancji dynamicznej dla (a) warstwy (C₆₀-Pd)-PBT oraz (b) warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w 0,1 M (TBA)ClO₄ w acetonitrylu. Warstwę (C₆₀-Pd)-PBT osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 2 mM bitiofenu, i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszaniny rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu wynoszącym 4 : 1 (v : v) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Krzywa 1'' przedstawia voltamperogram cykliczny dla warstwy pyr-SWCNTs osadzonej na elektrodzie Au|kwarc. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

W warunkach CV (Krzywe 1 i 1' na Rys. 54) obie modyfikowane elektrody wykazują aktywność elektrochemiczną zarówno w dodatnim, jak i ujemnym zakresie potencjałów.

Oznacza to, że w tych zakresach potencjałów obie warstwy są przewodzące. Jednakże przewodnictwo w zakresie ujemnych potencjałów, tj. niższych od około $-0,40\text{ V}$, ma inny charakter niż przewodnictwo w zakresie potencjałów dodatnich, tj. wyższych od około $0,40\text{ V}$. To znaczy, dla ujemnych potencjałów przewodnictwo ma charakter redoks i wynika z dyskretnej budowy polimeru $\text{C}_{60}\text{-Pd}$. Głównym składnikiem tego polimeru jest C_{60} , który w zakresie potencjałów od $-0,40$ do $-1,50\text{ V}$ ulega dwóm jednoelektronowym redukcjom. Z kolei PBT przewodzi w zakresie dodatnich potencjałów, a przewodnictwo to ma charakter π -elektronowy.

Pomiędzy tymi dwoma zakresami przewodnictwa, tj. od $-0,40\text{ V}$ do $0,40\text{ V}$, $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ jest izolatorem i prąd faradajowski dla tego zakresu nie płynie (Krzywa I na Rys. 54a). Jednakże w całym zakresie badanych potencjałów płynie prąd pojemnościowy związany z ładowaniem i rozładowaniem warstwy podwójnej. Jest on widoczny zwłaszcza dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Krzywe I' i I'' na Rys. 54b).

W zakresie ujemnych potencjałów, tj. od $-0,40\text{ V}$ do $-1,50\text{ V}$, zarówno prądy katodowe jak i anodowe dla $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ (Krzywa I na Rys. 54a) są znacznie niższe niż dla kompozytu (Krzywa I' na Rys. 54b). Przyczyną tych różnic są zmodyfikowane powierzchniowo nanorurki, których obecność znacznie zwiększa powierzchnię elektrody, zwiększając przez to jej pojemność specyficzną. Zarówno dla niedomieszkowanego $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$, jak i kompozytu częstotliwość rezonansowa maleje w trakcie katodowego przemiatania potencjału, ale zmiany te nie są jednakowe dla całego zakresu skanowania (Krzywe 2 i 2' na Rys. 54). Przyczyną tego spadku w zakresie ujemnych potencjałów jest zwiększenie masy osadzonej warstwy wskutek wnikania do niej przeciwjonów TBA^+ . Przeciwjony te kompensują ujemny ładunek warstwy generowany w trakcie elektrodredukcji C_{60} . Na krzywych zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału widoczne są dwa odcinki o różnym nachyleniu. Odcinki te odpowiadają pierwszej i drugiej elektrodredukcji C_{60} w $\text{C}_{60}\text{-Pd}$. Jednakże zarówno wartość, jak i szybkość spadku częstotliwości są różne dla każdej z warstw. Dla pierwszej elektrodredukcji C_{60} nachylenie krzywej zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału wynosi $\sim 0,60\text{ kHz V}^{-1}$ dla $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ (Krzywa 2 na Rys. 54a), a dla kompozytu - $\sim 0,80\text{ kHz V}^{-1}$ (Krzywe 2 i 2' na Rys. 54b). Prawdopodobnie przeciwjony TBA^+ łatwiej wnikają do warstwy pyr-SWCNTs/ $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ niż do warstwy $(\text{C}_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ w tym zakresie potencjałów. Spadkowi częstotliwości rezonansowej towarzyszy wzrost rezystancji dynamicznej wskazując na zmianę właściwości wiskoelastycznych warstw w trakcie procesu elektrodowego (Krzywe 3 i 3' na Rys. 54). Dwa stopnie na krzywych

zmian rezystancji dynamicznej od potencjału, odpowiadające pierwszej i drugiej elektroredukcji C_{60} , są znacznie lepiej wykształcone niż na krzywych zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału (Krzywe 2 i 2' na Rys. 54). Co więcej, pierwszej elektroredukcji C_{60} towarzyszy spadek częstotliwości rezonansowej dla polimeru o ~ 220 Hz, a odpowiadający jej wzrost rezystancji wynosi 20Ω . W przypadku kompozytu częstotliwość maleje o ~ 307 Hz, a rezystancja wzrasta o $\sim 12 \Omega$. Najprawdopodobniej w wyniku pierwszej elektroredukcji C_{60} więcej przeciwjonów wnika do kompozytu niż do polimeru. Niemniej, mniejsze zmiany rezystancji dynamicznej dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT niż warstwy (C₆₀-Pd)-PBT mogą świadczyć o mniejszych zmianach wiskoelastycznych w pierwszej warstwie pomimo wnikania do niej większej liczby przeciwjonów.

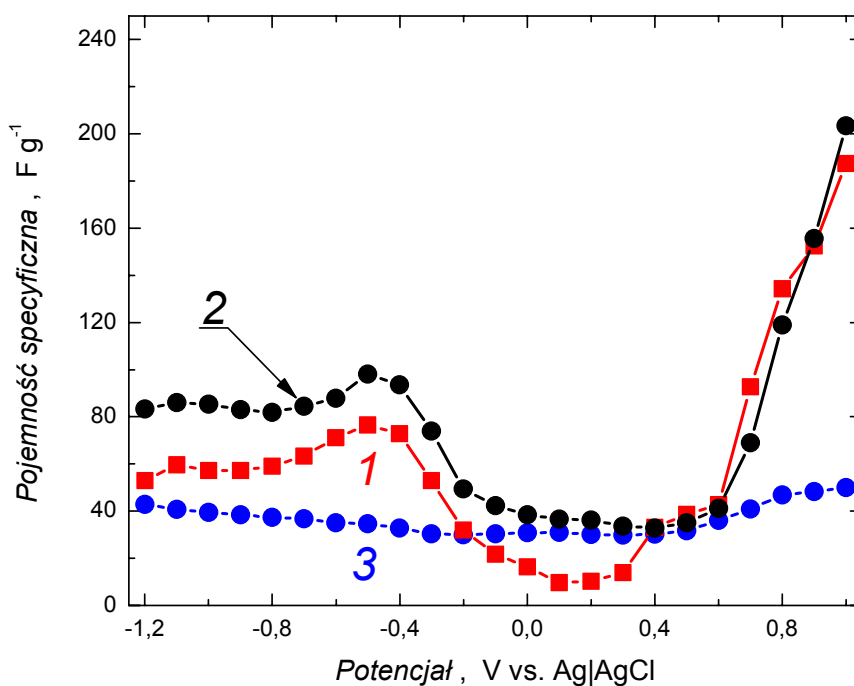
Spolimeryzowany C_{60} ulega drugiej jednoelektronowej elektroredukcji przy potencjałach bardziej ujemnych niż $-1,00$ V. Towarzyszy jej spadek częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2' na Rys. 54) i wzrost rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3' na Rys. 54). Jednakże dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT szybkość spadku częstotliwości jest mniejsza w porównaniu do szybkości zmian częstotliwości towarzyszących pierwszej elektroredukcji C_{60} i wynosi $\sim 0,50$ kHz s⁻¹. Natomiast dla warstwy kompozytowej ta szybkość jest niemal dwukrotnie większa niż dla pierwszej elektroredukcji C_{60} i wynosi $\sim 1,50$ kHz s⁻¹. Szybkość ta jest trzykrotnie większa niż analogiczna szybkość dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT (Krzywe 2 i 2' na Rys. 54). Prawdopodobnie w zakresie potencjałów charakterystycznych dla drugiej elektroredukcji C_{60} przeciwjony TBA⁺ łatwiej wnikają do warstwy kompozytu niż do warstwy (C₆₀-Pd)-PBT. Dwa razy większym spadkiem częstotliwości rezonansowej dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w porównaniu do zmian częstotliwości dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT odpowiadają niemal takie same zmiany rezystancji dynamicznej (Krzywe 2 i 3 oraz 2' i 3' na Rys. 54). Widocznie warstwa kompozytu jest bardziej sztywna od warstwy (C₆₀-Pd)-PBT.

W zakresie dodatnich potencjałów, tj. od $0,40$ do $1,00$ V, PBT jest elektroaktywny, czego wyrazem jest większy w tym zakresie prąd na krzywych CV (Krzywe 1 i 1' na Rys. 54). Prądy anodowe i katodowe dla obu warstw są niemal takie same. Anodowej polaryzacji towarzyszy niewielki spadek częstotliwości rezonansowej spowodowany zwiększeniem masy wskutek wnikania do niej przeciwjonów ClO₄⁻. Natomiast rezystancja dynamiczna nie ulega zmianie.

W trakcie przemiatania potencjału, zarówno warstwa (C₆₀-Pd)-PBT, jak i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT zmienia swoje właściwości wiskoelastyczne. Zmiany te są

spowodowane wnikaniem lub usuwaniem przeciwjonów do lub z warstwy, aby skompensować faradajowski ładunek wygenerowany w procesach redoks w trakcie polaryzacji. Powtarzalność krzywych w kolejnych cyklach CV świadczy o tym, że zmiany te są odwracalne.

Pojemność specyficzna elektrody pokrytej zarówno warstwą (C₆₀-Pd)-PBT, jak i pyr-SCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, obliczona za pomocą Równania (10), silnie zależy od potencjału (Krzywe 1 i 2 na Rys. 55). Dla zakresu potencjałów, w którym polimery C₆₀-Pd i PBT wykazują elektroaktywność, wartość C_s, zgodnie z oczekiwaniami, jest dużo wyższa niż dla potencjałów, przy których oba polimery są nieprzewodzące. W przypadku elektrody pokrytej jedynie warstwą pyr-SWCNTs zależność C_s od potencjału nie jest tak znaczna (Krzywe 3 na Rys. 55).



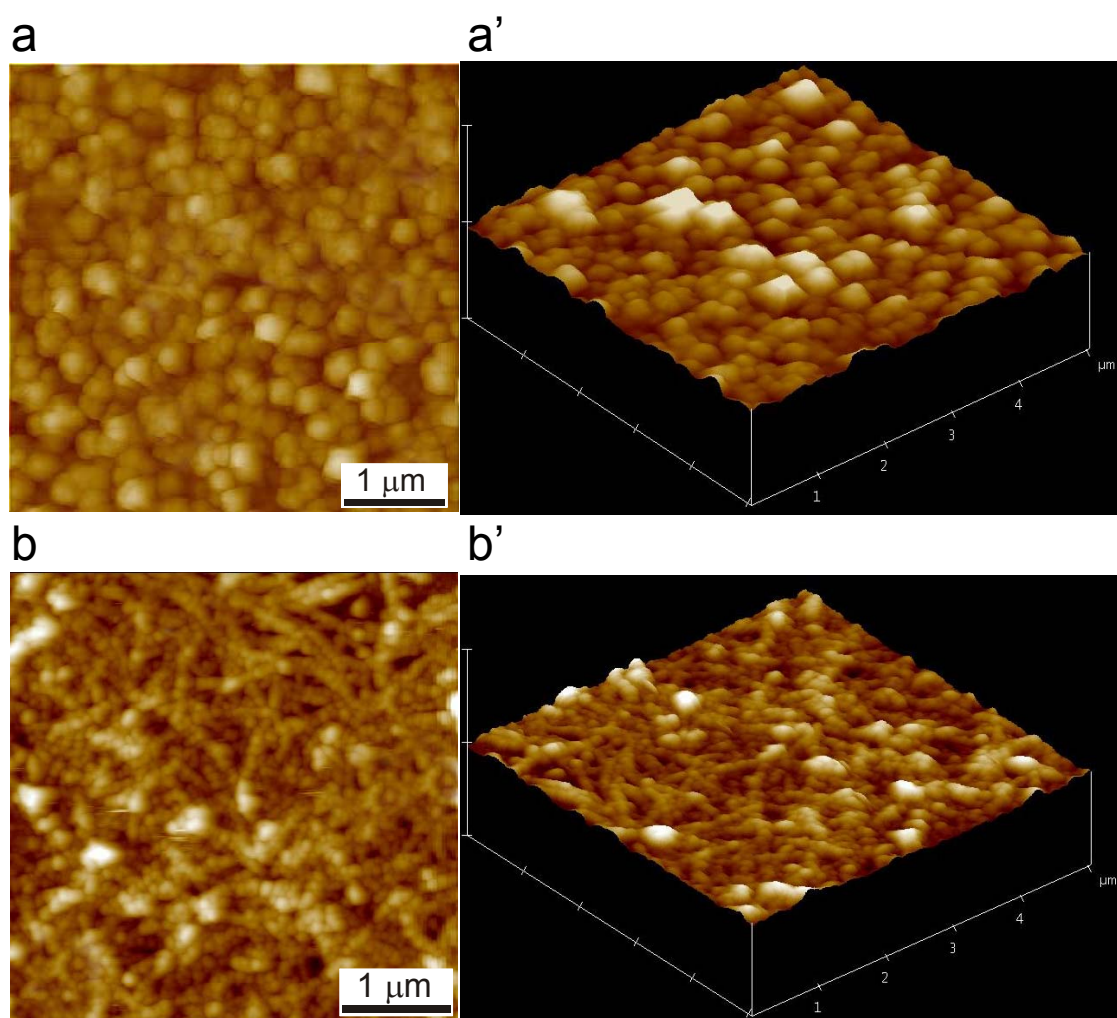
Rys. 55. Krzywa zależności pojemności specyficznej od potencjału dla elektrody pokrytej warstwą (1) (C₆₀-Pd)-PBT, (2) pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT i (3) pyr-SWCNTs w 0,1 M (TBA)ClO₄, w acetonitrylu

Pokrycie elektrody, na powierzchni której osadzono cienką warstwę pyr-SWCNTs, warstwą mieszanych polimerów C₆₀-Pd i PBT prowadzi do podwyższenia jej pojemności o pojemność warstwy (C₆₀-Pd)-PBT. Krzywa 2 na Rys. 55 przedstawia zależność C_s od potencjału dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT. Pojemność tej elektrody jest większa zarówno od pojemności elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs

(Krzywa 3 na Rys. 55) lub warstwą niedomieszkowanego nanorurkami polimeru (Krzywa 1 na Rys. 55). Wyznaczone wartości C_s stawiają kompozyt pyr-SCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT wśród materiałów przydatnych do budowy elektrod kondensatorów elektrochemicznych.

3.4.2 Topografia powierzchni warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT

Rys. 56 przedstawia zdjęcie AFM warstwy (a) i (a') (C₆₀-Pd)-PBT oraz (b) i (b') pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT osadzonej na powierzchni elektrody ITO. W obu przypadkach warstwę (C₆₀-Pd)-PBT otrzymano w ciągu dziesięciu cykli CV.

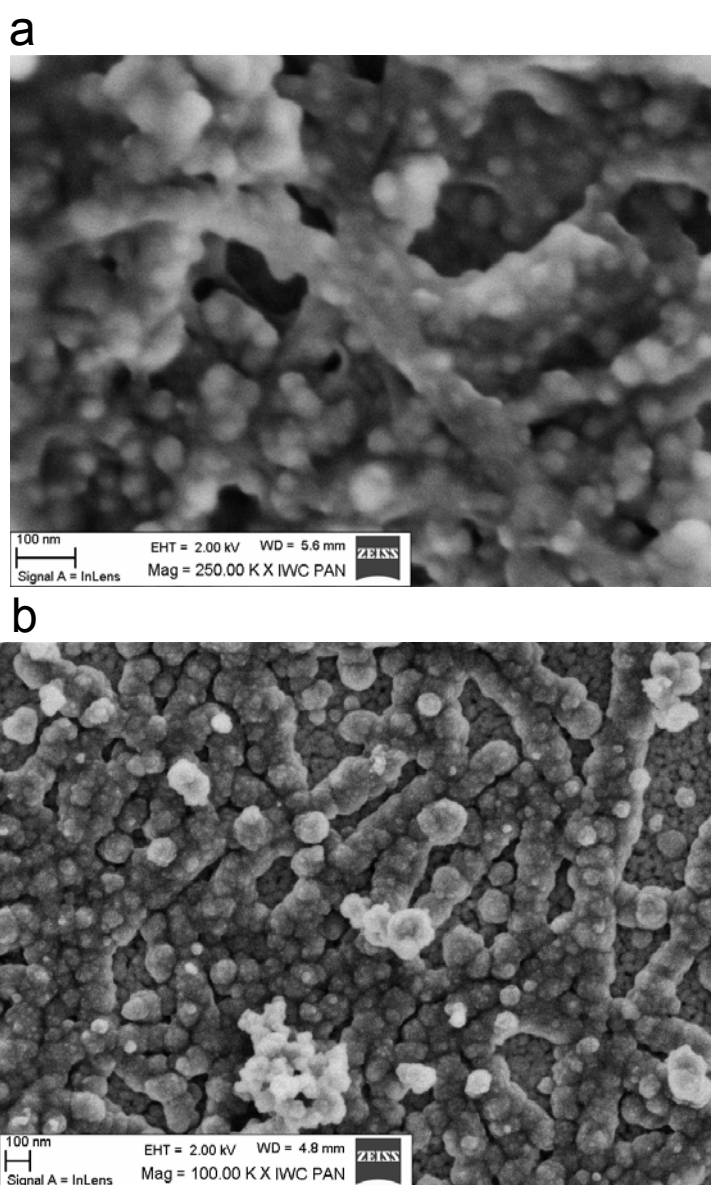


Rys. 56. (a) i (b) Dwuwymiarowe oraz (a') i (b') pseudotrójwymiarowe zdjęcia AFM obrazujące powierzchnię $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ warstwy (a) i (a') (C₆₀-Pd)-PBT oraz (b) i (b') pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT osadzonej na elektrodzie ITO. Warstwę (C₆₀-Pd)-PBT osadzono na warstwie pyr-SWCNTs wg procedury opisanej w Rozdziale 2.3.4.

Warstwa (C₆₀-Pd)-PBT jest jednolita, zbudowana z mikroskopowo rozróżnialnych sferoidalnych obiektów o średnicy od 50 do 100 nm. Są one ze sobą złączone w większe

klastery o średnicy ~200-320 nm tworząc warstwę o grubości ~300 nm całkowicie pokrywającą powierzchnię elektrody. Na Rys. 56b i Rys. 56b' widoczne są wzajemnie splątane wiązki pyr-SWCNTs pokryte polimerem w postaci sferoidalnych obiektów o średnicy ~100 nm. Średnia grubość warstwy wynosi ~500 nm. Co więcej, każda wiązka pyr-SWCNTs jest równomiernie pokryta przez polimer. Może to sugerować, że w większości wiązki te mają charakter metaliczny.

Rys. 57a przedstawia zdjęcie FE-SEM warstwy pyr-SWCNTs pokrytej polimerem (C₆₀-Pd)-PBT osadzonej w trakcie 5 cykli CV. Po 10 cyklach CV (Rys. 57b) polimer wypełnia także przestrzeń między nimi, tworząc bardziej jednolitą warstwę kompozytową.



Rys. 57. Zdjęcia FE-SEM warstwy (C₆₀-Pd)-PBT osadzonej w ciągu (a) 5 i (b) 10 cykli CV na elektrodzie ITO pokrytej warstwą pyr-SWCNTs

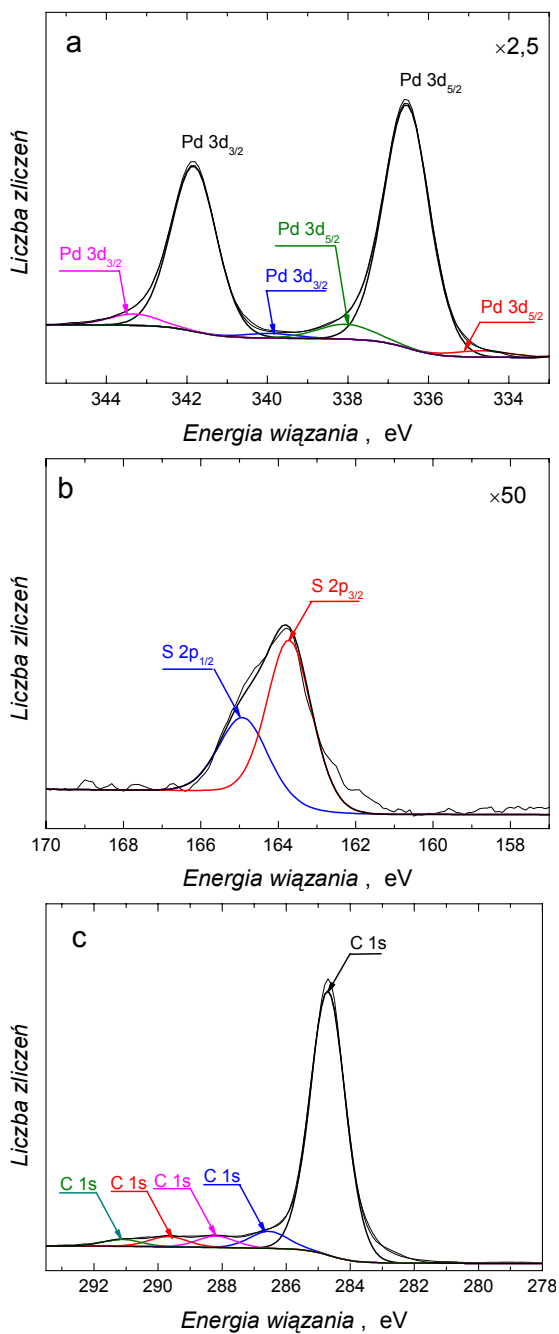
3.4.3 Skład ilościowy warstwy (C₆₀-Pd)-PBT i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT

Spektroskopia XPS umożliwiła oznaczenie jakościowe i ilościowe warstw (C₆₀-Pd)-PBT (Rys. 58) i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT (Rys. 59) osadzonych na elektrodzie ITO. Zgodnie z oczekiwaniami, w widmach obu warstw widoczne są piki pochodzące od atomów Pd, S i C. Przy energii wiązania (ang. binding energy, E_B) charakterystycznej dla elektronów Pd 3d w widmie XPS obu warstw widoczne są trzy pary pików pochodzące od trzech różnych form Pd (Rys. 58a i Rys. 59a). Dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT widoczne są trzy pary pików odpowiadające energii wiązania elektronu 3d_{5/2} o wartości 334,6, 336,6 i 338,0 eV (Rys. 58a). Zgodnie z literaturą [264], odległość pików 3d_{5/2} i odpowiadających im pików 3d_{3/2} wynosi 5,3 eV. Piki przy E_B równej 334,6 i 338,0 eV można przypisać, odpowiednio, formie Pd⁰ i Pd²⁺ [265]. Natomiast pik przy $E_B = 336,6$ eV może odpowiadać formie utlenionej palladu, którego stopień utlenienia zawiera się pomiędzy 0 i 2+ [265].

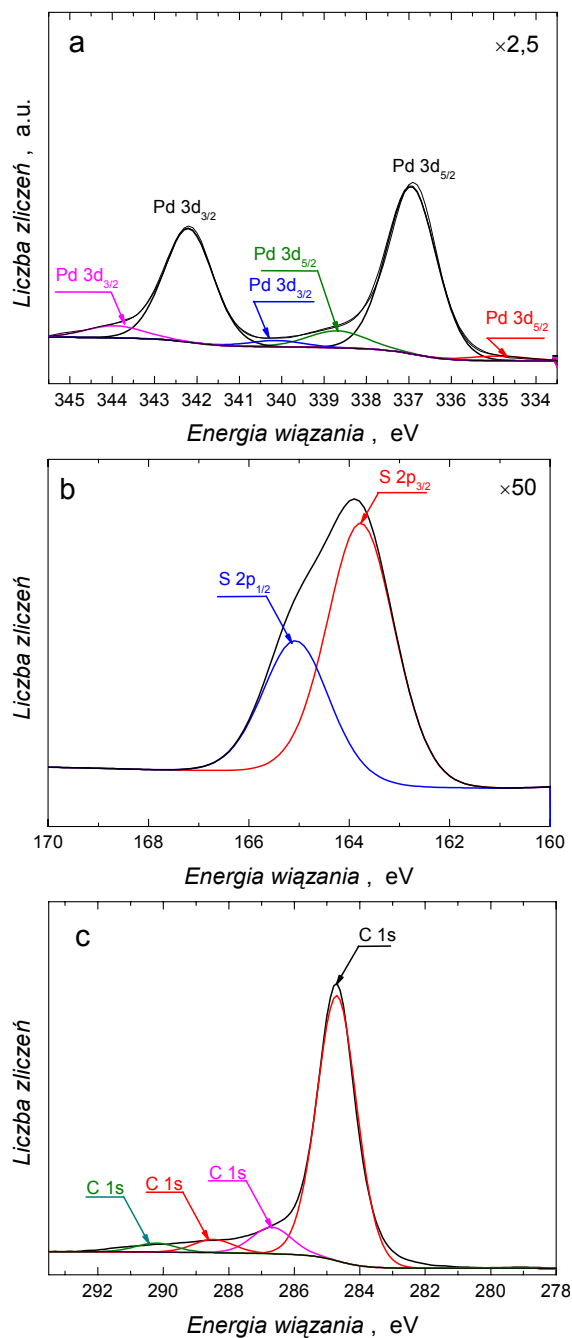
Wartości E_B dla elektronu 3d_{5/2} atomu palladu w warstwie pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT (Rys. 59a) wynoszą odpowiednio 334,8, 337,0 i 338,7 eV, a odległość pików 3d_{5/2} i odpowiadających im pików 3d_{3/2} wynosi 5,3 eV. Podobnie jak dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT, także dla kompozytu piki o E_B równej 334,8 i 338,7 eV odpowiadają, odpowiednio, formom Pd⁰ i Pd²⁺, podczas gdy pik przy 337,0 eV jest związany z palladem o stopniu utlenienia w zakresie od 0 do 2+.

Rys. 58b i Rys. 59b przedstawia widmo XPS dla stanu 2p atomu siarki, odpowiednio, dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT. Na obu widmach widoczna jest jedna para pików o energii wiązania elektronu 2p_{3/2}, odpowiednio, 163,7 (warstwa (C₆₀-Pd)-PBT, Rys. 58b) i 163,8 eV (warstwa pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, Rys. 59b). Dla obu warstw odległość piku 2p_{3/2} i odpowiadającego mu piku 2p_{1/2}, zgodnie z literaturą [264], wynosi 1,2 eV. Widoczne piki S 2p_{3/2} są charakterystyczne dla atomu siarki związanej kowalencyjnie w aromatycznym pierścieniu tiofenu [264].

W zakresie E_B elektronu C 1s w widmie XPS warstwy (C₆₀-Pd)-PBT występuje pięć pików (Rys. 58c) przy E_B równej 284,7, 286,5, 288,2, 289,7 i 291,1 eV, o względnej intensywności 38,2 : 2,5 : 1,6 : 1,5 : 1. Pik o największej intensywności przy $E_B = 284,7$ eV można przypisać atomom węgla cząsteczek C₆₀ i BT [266]. Pozostałe cztery piki o znacznie mniejszej intensywności prawdopodobnie pochodzą od atomów węgla jonów TBA⁺ (286,5 eV) unieruchomionych w polimerze w trakcie elektropolimeryzacji, grup karboksylowych ligandów octanowych (288,2 eV) i od procesów wibracyjnych o energii wymuszającej przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ w C₆₀ (289,1 i 291,1 eV) [245].



Rys. 58. Widmo XPS warstwy $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ osadzonej za pomocą elektropolimeryzacji na elektrodzie ITO w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla elektronów (a) Pd 3d, (b) S 2p i (c) C 1s



Rys. 59. Widmo XPS warstwy $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ osadzonej za pomocą elektropolimeryzacji na elektrodzie ITO elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla elektronów (a) Pd 3d, (b) S 2p i (c) C 1s

Dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT widoczne są cztery piki C 1s przy E_B wynoszącej, odpowiednio, 284,7, 286,7, 288,5, i 290,2 eV (Rys. 59c). Względna intensywność tych pików jest jak 29,6 : 3,0 : 1,5 : 1. Pik charakteryzujący się największą intensywnością (284,7 eV) jest superpozycją sygnałów pochodzących od atomów węgla cząsteczek C₆₀, BT i od pyr-SWCNTs. Pochodzenie pozostałych, znacznie mniejszych pików, można opisać w identyczny sposób jak dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT.

Z wyznaczonego pola powierzchni pod pikami Pd 3d, S 2p, C 1s dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT obliczono stosunek molowy BT : C₆₀ : Pd ≈ 1 : 2 : 4. Tak więc, na jedną cząsteczkę monomeru BT, w mieszaninie polimerów przypadają dwie usieciowane połączeniem palladowym cząsteczki C₆₀.

3.4.4 Impedancyjne właściwości warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT

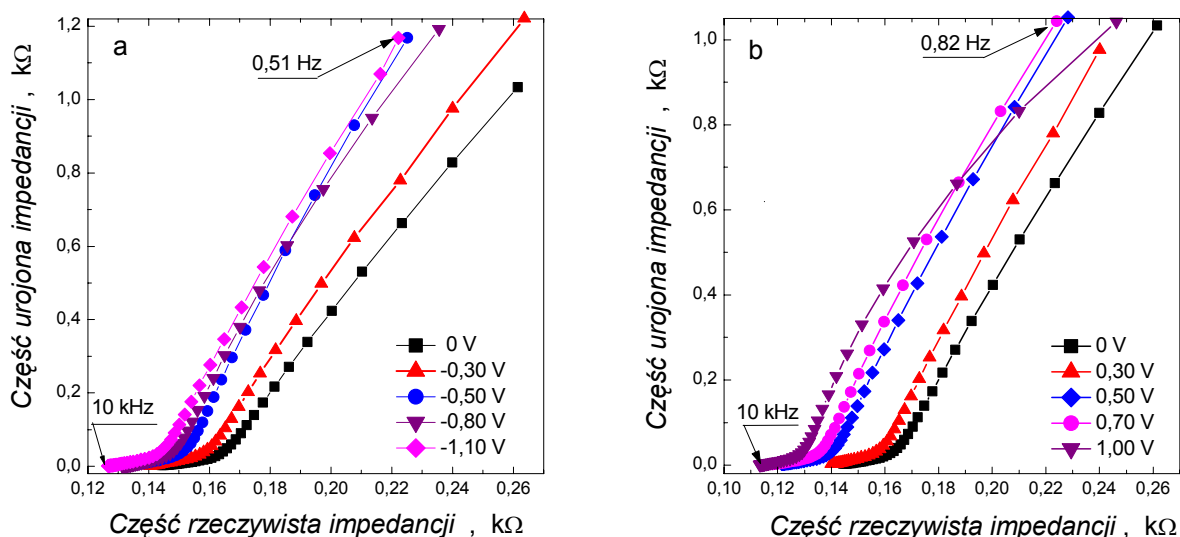
Pomiary EIS umożliwiły ocenę parametrów elektrycznych elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, takich jak pojemność redoks, C_r, pojemność warstwy podwójnej, C_{dl}, rezystancję przeniesienia ładunku oraz stałą czasową dyfuzji jonów w warstwie, τ.

Wykresy zależności części urojonej impedancji, -Z'', od jej części rzeczywistej, Z', dla złotej elektrody dyskowej pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w acetonitrylowym roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄, przedstawiono na Rys. 60.

Na Rys. 60a widoczne są krzywe -Z'' vs. Z' zarejestrowane przy polaryzacji w ujemnym zakresie potencjałów, podczas gdy na Rys. 60b – w dodatnim.

Dla obu zakresów, tj. od 0 do -1,10 V i od 0 do 1,00 V, widoczny jest odcinek o nachyleniu ~45° przy wysokich i średnich wartościach częstotliwości. Takie zachowanie krzywej -Z'' vs. Z' świadczy o tym, że szybkość transportu ładunku w warstwie jest kontrolowana przez szybkość półnieskończonej dyfuzji jonów. Przy niskich częstotliwościach widoczny jest większy wpływ kontroli szybkości tego transportu przez szybkość dyfuzji jonów ze skończonego obszaru dyfuzji. Uwidacznia się to w postaci gwałtownego wzrostu urojonej części impedancji.

Krzywe -Z'' vs. Z' analizowano za pomocą zastępczego obwodu elektrycznego (Rys. 23), w postaci zmodyfikowanego obwodu Randlesa, którego elementy elektryczne odzwierciedlają procesy elektrodowe zachodzące na granicy faz Au|(pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT)|roztwór.

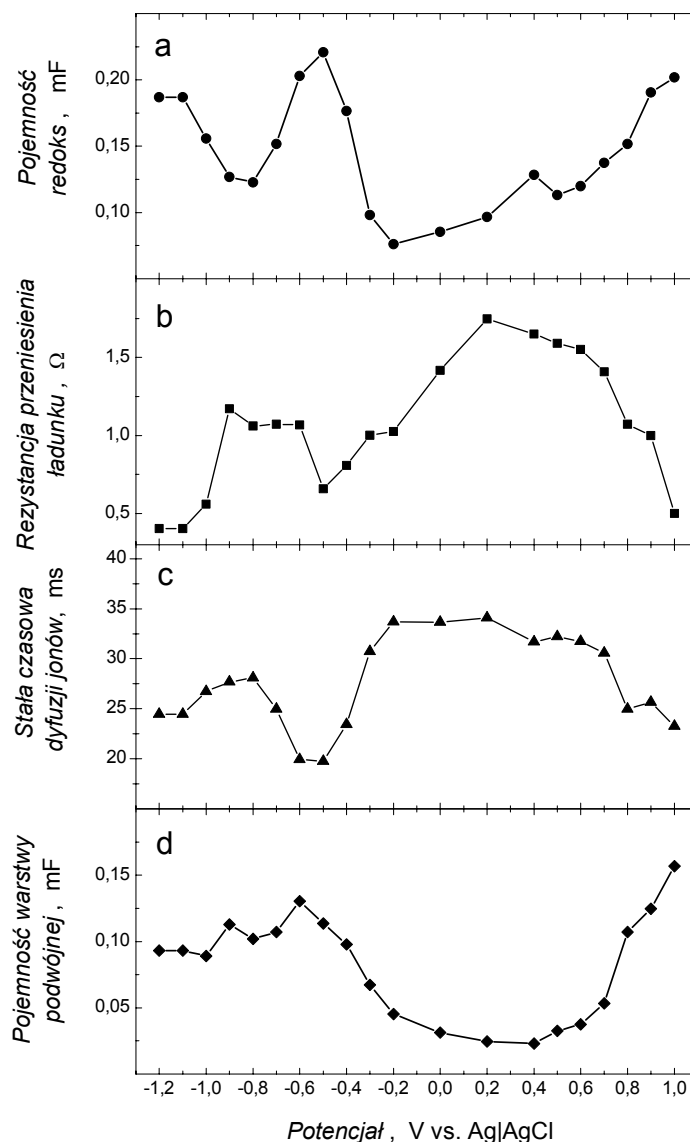


Rys. 60. Zależność składowej urojonej impedancji, $-Z''$, od składowej rzeczywistej, Z' , dla 4-mm złotej elektrody dyskowej pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄ acetonitrylu w zakresie potencjałów (a) od 0 do $-1,10$ V i (b) od 0 do 1,00 V. Mieszaną warstwę (C₆₀-Pd)-PBT osadzono w warunkach CV z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 1 mM bitiofenu i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszaniny rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na elektrodzie elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs.

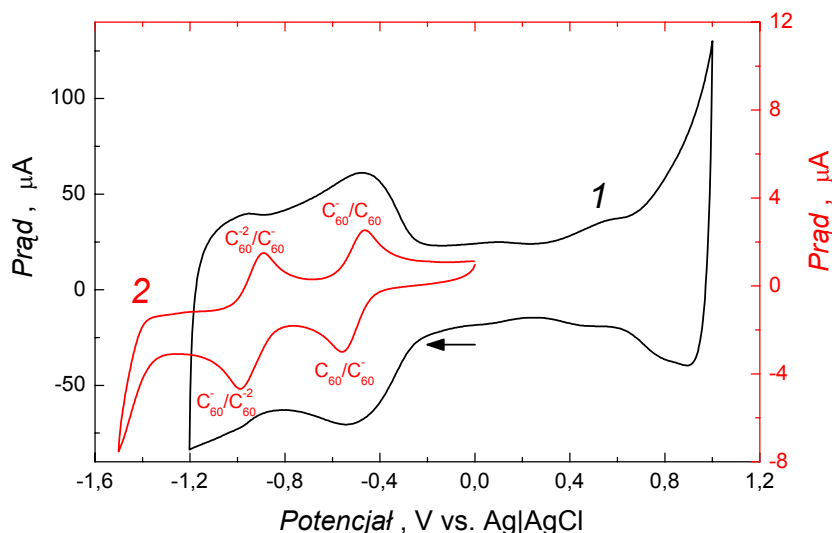
Symulacja krzywych $-Z''$ vs. Z' (Rys. 60) umożliwiła wyznaczenie wartości elementów obwodu zastępczego (Rys. 23), które następnie wykreślono w zależności od potencjału na Rys. 61.

W zakresie potencjałów od 0 do $-0,30$ V elektroda pokryta warstwą kompozytu charakteryzuje się niskim przewodnictwem. Jednakże zachowanie krzywej CV (Krzywa 1 na Rys. 62) wskazuje na obecność dość dobrze wykształconych prądów pojemnościowych. Co więcej, występowanie odcinka o nachyleniu $\pi/4$ na krzywych $-Z''$ vs. Z' (Rys. 60a) może wskazywać na dyfuzję przeciwjonów w warstwie w trakcie jej ładowania i rozładowywania nawet przy potencjałach, przy których warstwa polimeru jest nieprzewodząca. W tym zakresie potencjałów wartości zarówno pojemności redoks, jak i pojemności warstwy podwójnej są niewielkie (odpowiednio, Rys. 61a i d), podczas gdy wartość rezystancji przeniesienia ładunku stopniowo maleje wraz ze spadkiem potencjału (Rys. 61b). Przy potencjale $\sim -0,40$ V spolimeryzowany C₆₀ ulega elektroredukcji (Krzywa 1 na Rys. 62). Dlatego rezystancja przeniesienia ładunku maleje (Rys. 61b), a zarówno pojemność redoks, jak i pojemność warstwy podwójnej wzrasta (odpowiednio, Rys. 61a i Rys. 61d). Dodatkowo, stała czasowa dyfuzji jonów maleje (Rys. 61c) wskazując na wzrost szybkości dyfuzji przeciwjonów w warstwie. Przy potencjale $\sim -0,50$ V rezystancja przeniesienia ładunku osiąga

wartość minimalną (Rys. 61b), co odpowiada wysokiemu przewodnictwu warstwy, a dyfundujące w warstwie przeciwny osiągają maksymalną szybkość dyfuzji (Rys. 61c). Odpowiada temu maksimum na krzywej zmian pojemności zarówno redoks (Rys. 61a), jak i warstwy podwójnej (Rys. 61d). Zachowanie to jest związane z procesami elektrodowymi C_{60} w warstwie mieszanych polimerów. Przy $\sim -0,50$ V na krzywej CV dla roztworu C_{60} widoczny jest pierwszy pik katodowy (Krzywa 2 na Rys. 62).



Rys. 61. Krzywe zmian (a) pojemności redoks, (b) rezystancji przeniesienia ładunku, (c) stałej czasowej dyfuzji jonów i (d) pojemności warstwy podwójnej od potencjału dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SWNTs(C_{60} -Pd)-PBT w roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄, w acetonitrylu.



Rys. 62. Krzywa CV dla (1) warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w 0,1 M (TBA)ClO₄ w acetonitrylu i (2) roztworu 0,34 mM C₆₀ i 0,1 M (TBA)ClO₄ w *o*-DCB. Warstwę pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT osadzono z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 1 mM bitiofenu i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4:1 (v:v) na elektrodzie pokrytej elektroforetycznie warstwą pyr-SWCNTs.

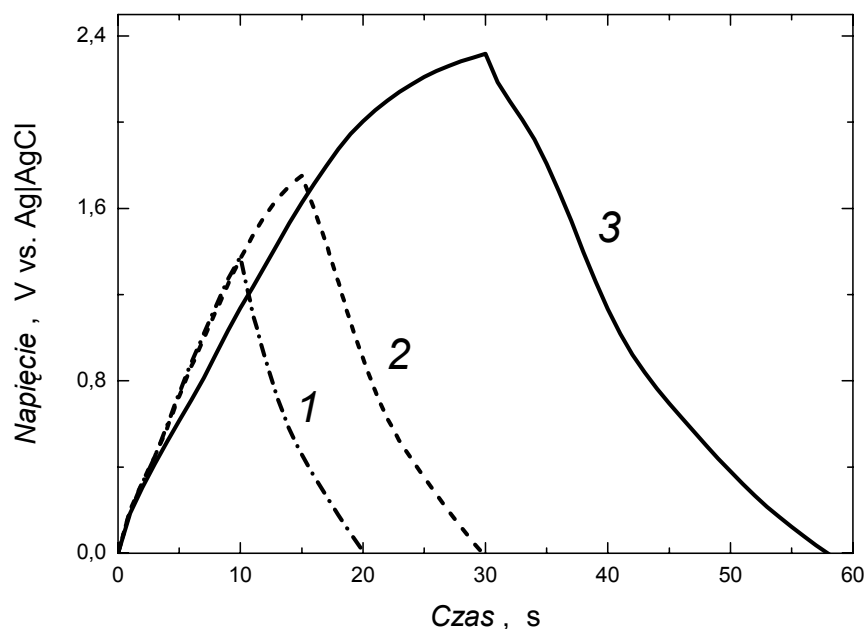
Dla zakresu potencjałów od -0,70 do -0,90 V na krzywej CV roztworu C₆₀ nie obserwuje się żadnego pików katodowego (Krzywa 2 na Rys. 62). C₆₀ jest całkowicie zredukowany do monoanionu (C₆₀⁻). Dlatego pojemność redoks jest niewielka (Rys. 61a), podczas gdy rezystancja przeniesienia ładunku (Rys. 61b) i stała czasu dyfuzji rośnie (Rys. 61c). Co więcej, pojemność warstwy podwójnej jest nieznacznie mniejsza (Rys. 61d).

Gdy potencjał, w trakcie katodowego przemiatania, osiąga wartość bardziej ujemną niż ~-0,90 V, tzn. wartość, przy której zachodzi druga jednoelektronowa redukcja, C₆₀⁻/C₆₀²⁻, (Krzywa 2 na Rys. 62) zarówno pojemność redoks (Rys. 61a), jak i pojemność warstwy podwójnej (Rys. 61d) wzrasta, podczas gdy rezystancja przeniesienia ładunku (Rys. 61b) i stała czasu dyfuzji (Rys. 61c) maleje. Wynika to stąd, że warstwa mieszanych polimerów ponownie przewodzi dzięki elektroredukcji C₆₀.

Średnia stała czasowa dyfuzji jonów nie przekracza ~0,03 s, co wskazuje na znaczną dynamikę propagacji ładunku w warstwie. To zachowanie dość dobrze zgadza się z zachowaniem wykazywanym przez krzywe CV. Nawet dla szybkości przemiatania potencjału 0,50 V s⁻¹ kształt krzywych CV dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT pozostaje pseudo-prostokątny, tj. typowy dla pojemnościowego charakteru przepływających prądów, i wskazuje na wysoką dynamikę propagacji ładunku w warstwie.

3.4.5 Badanie właściwości warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT za pomocą ładowania i rozładowywania jej w warunkach galwanostatycznych

Galwanostatyczne pomiary krzywych ładowania i rozładowania 4-mm złotej elektrody dyskowej pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, w zależności od zakresu napięcia, pozwoliły na określenie jej właściwości pojemnościowych (Rys. 63).



Rys. 63. Krzywe galwanostatycznego ładowania i rozładowania elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w 0,1 M (TBA)ClO₄, w acetonitrylu, przy stałym prądzie ładowania/rozładowania równym 90 μ A do napięcia ładowania (a) 1,40, (b) 1,80, i (c) 2,30 V. Warstwę pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 1 mM bitiofenu, i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na elektrodzie elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs.

Gwałtowny wzrost napięcia, a następnie spadek w trakcie, odpowiednio, ładowania i rozładowania elektrody wskazuje na jej wysokie przewodnictwo. Taki pseudotrójkątny kształt krzywej ładowania i rozładowywania w warunkach galwanostatycznych jest typowy dla kondensatorów elektrochemicznych. Ładowanie elektrody do napięcia nie przekraczającego 1,80 V w przybliżeniu charakteryzuje się liniowym wzrostem napięcia w czasie. Jednakże rozładowanie warstwy jest liniowe tylko do napięcia ~0,70 V. Poniżej tego napięcia szybkość rozładowania maleje, co uwidacznia się jako zmniejszenie nachylenia krzywej. Dla wyższych wartości napięć, krzywa ładowania i rozładowania ulega ujemnemu odchyleniu od przebiegu liniowego wskazując na znaczny spadek szybkości ładowania warstwy. Przyczyną tego zachowania może być stopniowa degradacja warstwy. Ładowanie

warstwy do napięcia, odpowiednio, 1,40, 1,80 i 2,30 V prowadzi do zmagazynowania w warstwie ładunku, odpowiednio, 0,90, 1,35, i 2,7 mC. Co więcej, ładunek ładowania i rozładowania elektrody jest porównywalny, wskazując na wysoką sprawność pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT jako potencjalnego materiału do budowy kondensatorów elektrochemicznych.

3.5 Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru fulerenowo-tlenowego (C₆₀-O) i jednościennej nanorurek węglowych

Elektroredukcja C₆₀ w obecności O₂ prowadzi do osadzania na powierzchni elektrody polimeru, który może być traktowany jako jeden z polimerów fulerenowych o potencjalnym zastosowaniu do budowy polimerowo-nanorurkowych materiałów kompozytowych. Badania zmierzające do otrzymania tego polimeru wykazały, że muszą być spełnione dwa warunki, aby C₆₀ mógł spolimeryzować [121]. Po pierwsze, stosunek molowy C₆₀ do O₂ nie może być niższy niż 1 do 10. Po drugie, przyłożony potencjał katodowy musi być bardziej ujemny od potencjału drugiej jednoelektronowej redukcji C₆₀ i redukcji O₂ do rodnika ponadtlenkowego, O₂^{•-}. Postuluje się, że mechanizm tej polimeryzacji obejmuje początkowo elektroredukcję O₂ do O₂^{•-}. Następnie, w wyniku nukleofilowego przyłączenia O₂^{•-} do C₆₀, powstaje w warstwie dyfuzyjnej produkt pośredni, C₆₀-O-O^{•-}, który reaguje z kolejną cząsteczką C₆₀ tworząc C₆₀O^{•-} i C₆₀O [121]. Substancje te najprawdopodobniej pełnią rolę prekursorów polimeryzacji. Jednakże mechanizm ten wciąż nie jest do końca wyjaśniony.

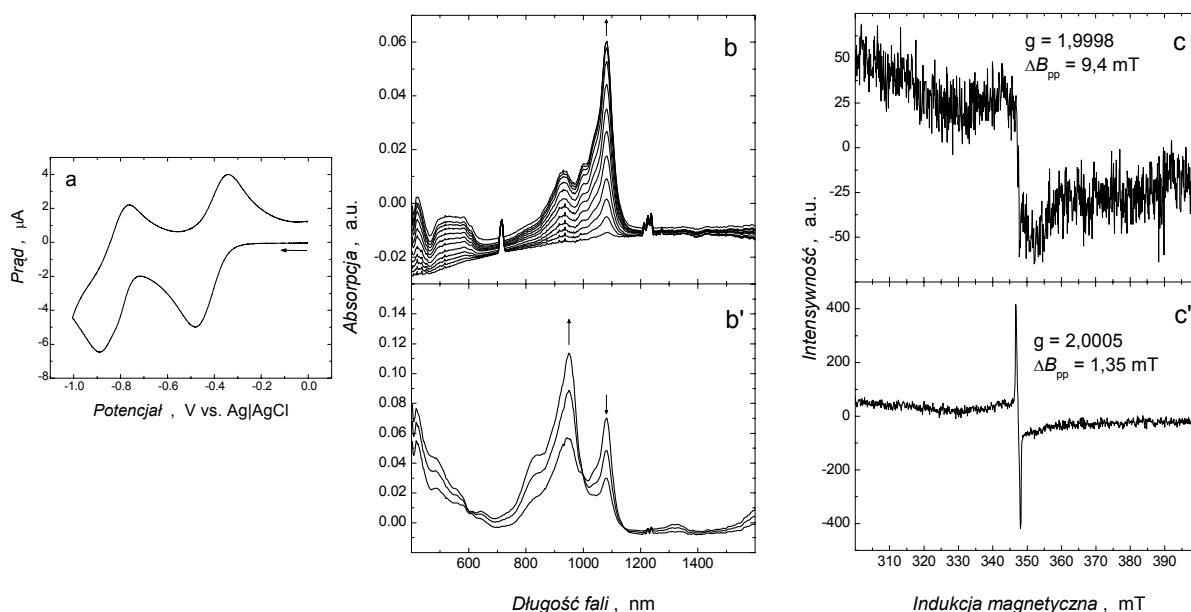
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki jednoczesnych pomiarów ESR-vis-NIR-CV, jak również pomiarów MS, mające na celu bardziej szczegółową analizę mechanizmu elektropolimeryzacji C₆₀ w obecności O₂. Następnie, stosując spektroskopię Ramana, zanalizowano strukturę polimeru C₆₀-O w zależności od liczby cykli CV jego tworzenia. Natomiast za pomocą AFM zobrazowano powierzchnię polimeru dla różnej liczby cykli CV. Zbadano również właściwości elektrochemiczne i wiskoelastyczne warstwy C₆₀-O i warstwy kompozytu pyr-SWCNTs|C₆₀-O za pomocą jednoczesnych pomiarów PM i CV.

3.5.1 Mechanizm elektropolimeryzacji C₆₀ w obecności O₂

C₆₀ polimeryzuje w obecności O₂ po elektrochemicznym wytworzeniu O₂^{•-}. Polimeryzacja ta może być zapoczątkowana za pomocą C₆₀ na różnym stopniu utlenienia. W celu zbadania jej mechanizmu wykonano najpierw jednoczesne pomiary ESR-vis-NIR-CV dla odtlenionego roztworu C₆₀, jak również dla roztworu nasyconego tlenem, ale w nieobecności C₆₀. Następnie pomiary te powtórzono dla nasyconego tlenem roztworu C₆₀. Badania MS, wykonane dla różnego stopnia utlenienia C₆₀ w roztworze nasyconym tlenem, miały na celu identyfikację produktów reakcji C₆₀ lub C₆₀⁻ z O₂, jak również C₆₀²⁻ z O₂^{•-}.

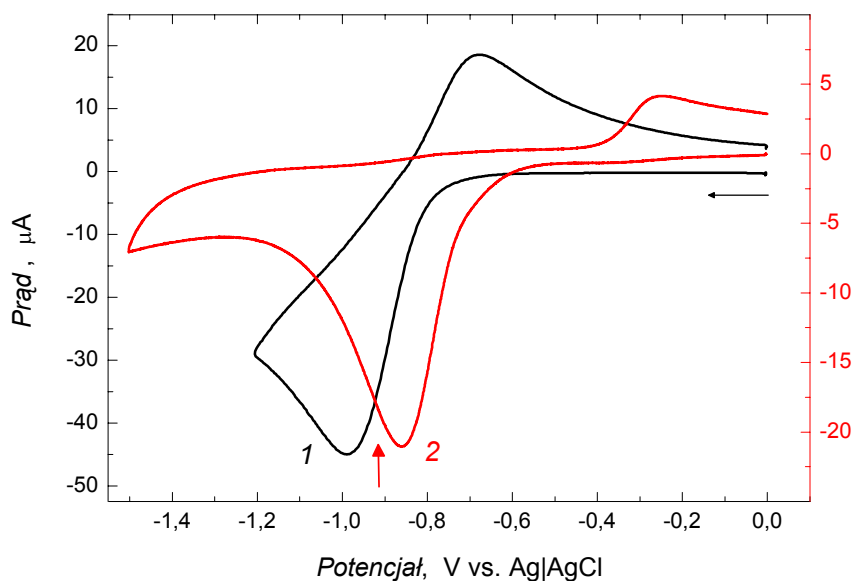
Elektroredukcji C₆₀ do C₆₀⁻ w odtlenionym roztworze mieszanych rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu przy potencjale ~-0,50 V (Rys. 64a) towarzyszy charakterystyczne

pasmo absorpcji vis-NIR przy długości fali 1080 nm (Rys. 64b) oraz szeroki pik ESR o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego $g = 1,9988$ i szerokości $\Delta B_{pp} \approx 9,2$ mT (Rys. 64c). Dalszemu katodowemu przemiataniu potencjału do $-0,75$ V, tj. do potencjału podnóża drugiego pików elektoredukcji C_{60} (Rys. 64a), towarzyszy zanik szerokiego pików ESR i pojawienie się ostrego pików o $g = 2,0005$ i $\Delta B_{pp} = 1,35$ mT (Rys. 64c'). Pik ten nie ulega zmianie w trakcie dalszej katodowej polaryzacji elektrody. Jest to typowe zachowanie ESR dwuanionu C_{60} , który reagując z tzw. „elektrochemicznymi” rozpuszczalnikami organicznymi tworzy z nimi pochodne typu R_xC_{60} [267]. Na przykład redukcja C_{60} w *o*-DCB prowadzi do $(Cl_2H_3C_6)_x-C_{60}$, podczas gdy obecność acetonitrylu sprawia, że tworzy się $(CH_2CN)_x-C_{60}-H$ [267]. Elektoredukcji C_{60}^- do C_{60}^{2-} towarzyszy zanik pasma vis-NIR przy 1080 nm i pojawienie się nowego, charakterystycznego dla C_{60}^{2-} , pasma przy 950 nm (Rys. 64b').



Rys. 64. (a) Krzywa CV zarejestrowana dla 0,38 mM C_{60} w odtlenionym roztworze 0,1 M $(TBA)ClO_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) oraz (b, b') absorpcyjne widma vis-NIR i (c, c') widma ESR zarejestrowane w trakcie pomiarów CV przy potencjale (b, c) $\sim -0,50$ V i (b', c') $\sim -0,9$ V. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 5 mV s^{-1} .

Rys. 65 przedstawia dwie krzywe CV elektoredukcji tlenu w roztworze nie zawierającym DMPO (Krzywa 1), jak i w jego obecności (Krzywa 2).

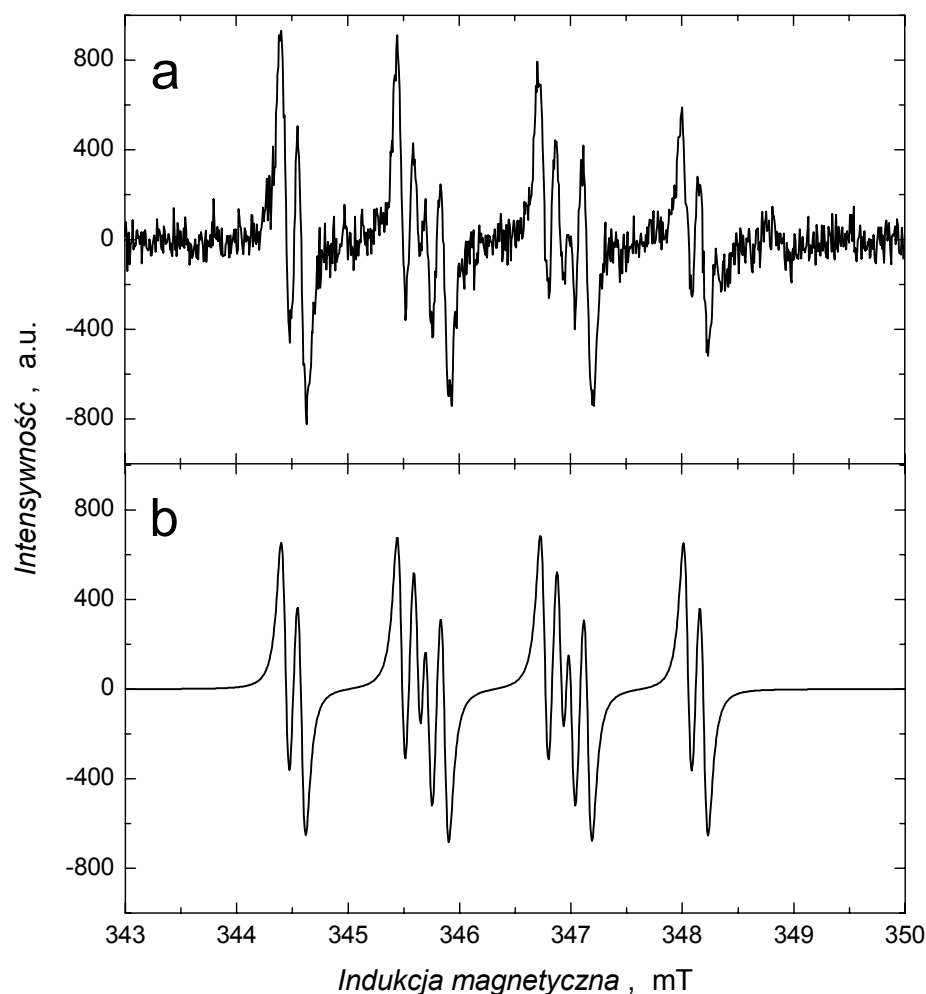


Rys. 65. Krzywa CV elektroredukcji O_2 w 0,1 M (TBA)ClO₄, w DMSO (1) w nieobecności DMPO oraz (2) w 0,18 M DMPO. Szybkość przemieszczania potencjału wynosiła 15 mV s⁻¹. Widma ESR zarejestrowano przy potencjale zaznaczonym pionową strzałką.

Pik katodowy elektroredukcji tlenu w obecności DMPO przesunięty jest o 130 mV w kierunku potencjałów dodatnich względem pików tej elektroredukcji w nieobecności DMPO. Przesunięcie to związane jest z reakcją następczą, przedstawioną na Rys. 27, której szybkość jest większa od szybkości dyfuzji $O_2^{\bullet-}$ [268]. Jednakże obecność pików anodowych na Krzywej 2 może świadczyć o tym, że nie wszystkie rodniki przereagowały z DMPO lub o utlenianiu adduktu DMPO- \bullet OOH. Pik anodowy elektrotleniania $O_2^{\bullet-}$ w nieobecności DMPO występuje przy -0,69 V (Krzywa 1 na Rys. 65), podczas gdy w jego obecności pik ten widoczny jest przy -0,25 V (Krzywa 2 na Rys. 65). Te wartości potencjałów wskazują na nieodwracalny charakter obu procesów, dla których różnica potencjałów pików katodowych i anodowych wynosi, odpowiednio, 0,31 i 0,60 V. Różnica położenia obu pików anodowych może świadczyć o tym, że pomimo elektroredukcji tej samej cząsteczki produkty tej reakcji w obecności i nieobecności DMPO są różne. Dla roztworu DMPO, w nieobecności O_2 nie zaobserwowano żadnych pików na krzywej CV.

W trakcie pomiarów CV zarejestrowano widma ESR w celu zidentyfikowania $O_2^{\bullet-}$. Dla roztworu nasyconego O_2 , w nieobecności DMPO nie zarejestrowano żadnego sygnału ESR. Ma to związek z bardzo krótkim czasem życia tych rodników w temperaturze pokojowej. Dodanie do roztworu DMPO prowadzi do pojawienia się typowego widma ESR

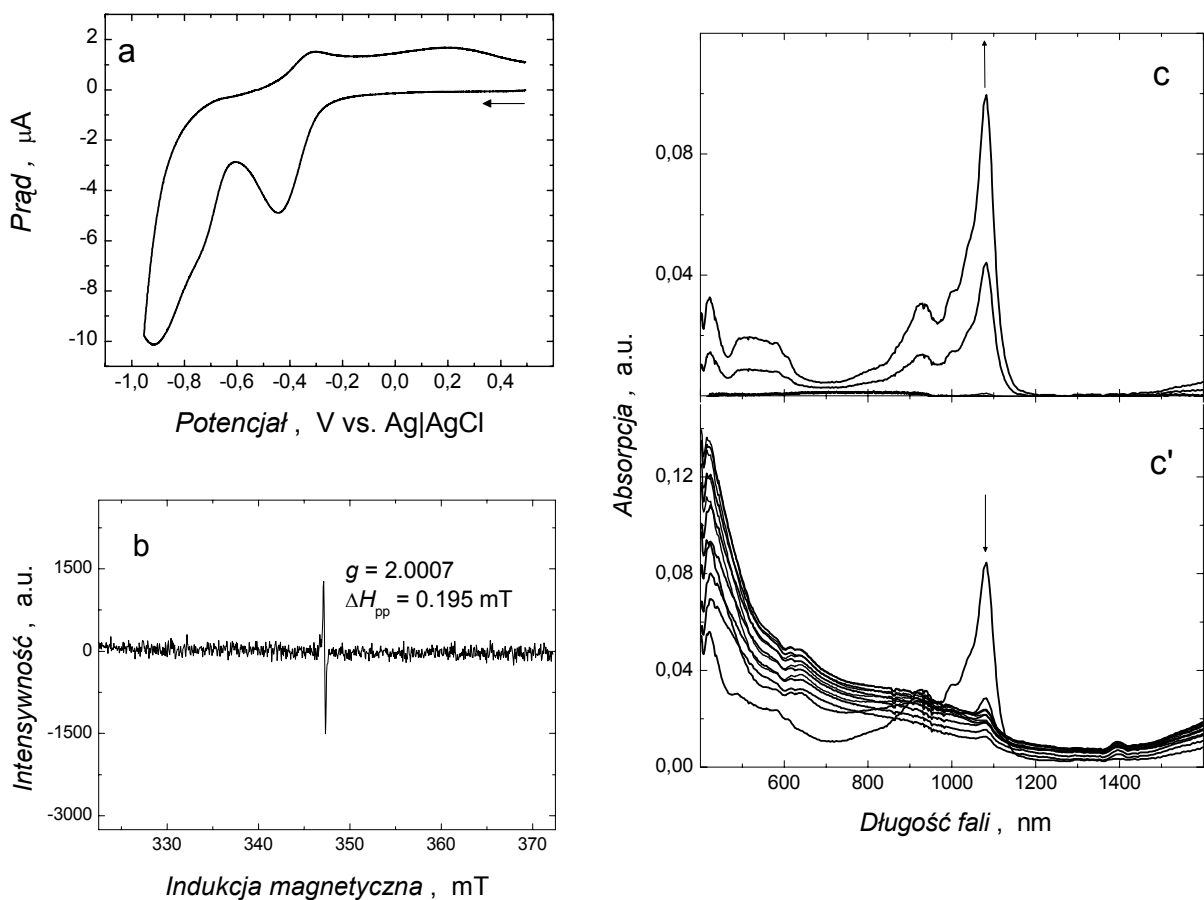
adduktu DMPO- \cdot OOH (Rys. 66a) natychmiast po osiągnięciu potencjału charakterystycznego dla elektrodukcji O_2 (Krzywa 2 na Rys. 65).



Rys. 66. (a) Eksperymentalne oraz (b) symulowane widmo ESR adduktu DMPO- \cdot OOH wygenerowanego elektrochemicznie w warunkach opisanych na Rys. 65. Widmo zarejestrowano przy następujących ustawieniach: moc promieniowania mikrofalowego 2 mW, modulacja amplitudy 0,04 mT.

Symulacja otrzymanego widma ESR umożliwiła wyznaczenie stałych sprzężenia, które wynoszą $a_N=1,285$ mT, $a_H^\beta=1,042$ mT and $a_H^\gamma=0,142$ mT. Wartości te zgadzają się z wartościami literaturowymi [226] potwierdzając, że polaryzacja elektrody do potencjału około $-1,00$ V prowadzi do elektrochemicznego wytworzenia $O_2^{\cdot-}$.

Spektro-elektrochemiczne zachowanie C_{60} w obecności O_2 znacznie różni się od zachowania w warunkach beztlenowych. Rys. 67a przedstawia pierwszy cykl CV dla $0,38$ mM C_{60} w $0,1$ M (TBA)ClO₄ roztworze mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) zarejestrowany w obecności O_2 .

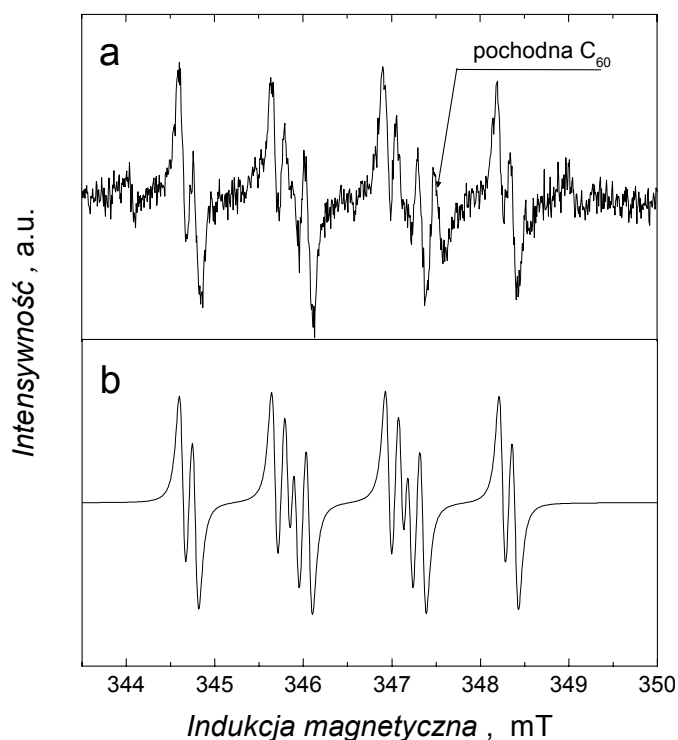


Rys. 67. (a) Pierwszy cykl CV dla 0,38 mM C_{60} w roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) zarejestrowany w obecności O₂ oraz widmo (b) ESR odpowiadające pierwszemu pikowi katodowemu i vis-NIR, odpowiadające (c) pierwszemu i (c') drugiemu pikowi katodowemu C_{60} zarejestrowane w pierwszym cyklu CV. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 5 mV s⁻¹.

Na krzywej CV pik katodowy odpowiadający elektrodukcji C_{60}/C_{60}^- występuje przy -0,45 V. Pikowi temu towarzyszy pasmo absorpcyjne vis-NIR przy 1080 nm (Rys. 67c), potwierdzając obecność C_{60}^- . Co więcej, pasmo to nie zmienia swojej intensywności przez dłuższy czas (kilka godzin), co oznacza, że C_{60}^- jest cząsteczką stabilną i nie ulega żadnym reakcjom. Istnieje możliwość reakcji C_{60}^- z O₂ wg następującej reakcji:



Powyższa reakcja jest niekorzystna termodynamicznie w rozpuszczalnikach aprotycznych o niskiej przenikalności elektrycznej z uwagi na znaczną różnicę potencjałów formalnych układów C_{60}/C_{60}^- i $O_2/O_2^{\bullet-}$, wynoszącą aż 0,40 V. Jednak reakcja ta może przebiegać z lewa na prawo wówczas, gdy anionorodnik $O_2^{\bullet-}$ jest usunięty z układu natychmiast po jego wytworzeniu. Mechanizm tej reakcji wymaga najpierw przeniesienia ładunku z C_{60}^- do O_2 , co odpowiada utlenieniu C_{60}^- do C_{60} . Okazało się, że po elektroredukcji C_{60} do C_{60}^- w obecności O_2 i DMPO widoczny jest charakterystyczny dla adduktu $DMPO\text{-}\bullet OOH$ sygnał ESR (Rys. 68a). Obliczone za pomocą symulacji (Rys. 68b) wartości stałych sprzężenia są zgodne zarówno z wartościami literaturowymi dla adduktu, jak i wartościami otrzymanymi podczas elektrochemicznej generacji, a następnie detekcji $O_2^{\bullet-}$ (patrz powyżej). Z powyższych badań wynika, że w pewnych szczególnych warunkach zachodzi reakcja pomiędzy C_{60}^- i O_2 , której produktem jest $O_2^{\bullet-}$. Dodatkowy pik w widmie ESR przy 347,5 mT najprawdopodobniej odpowiada obecnym w roztworze innym pochodnym C_{60} .



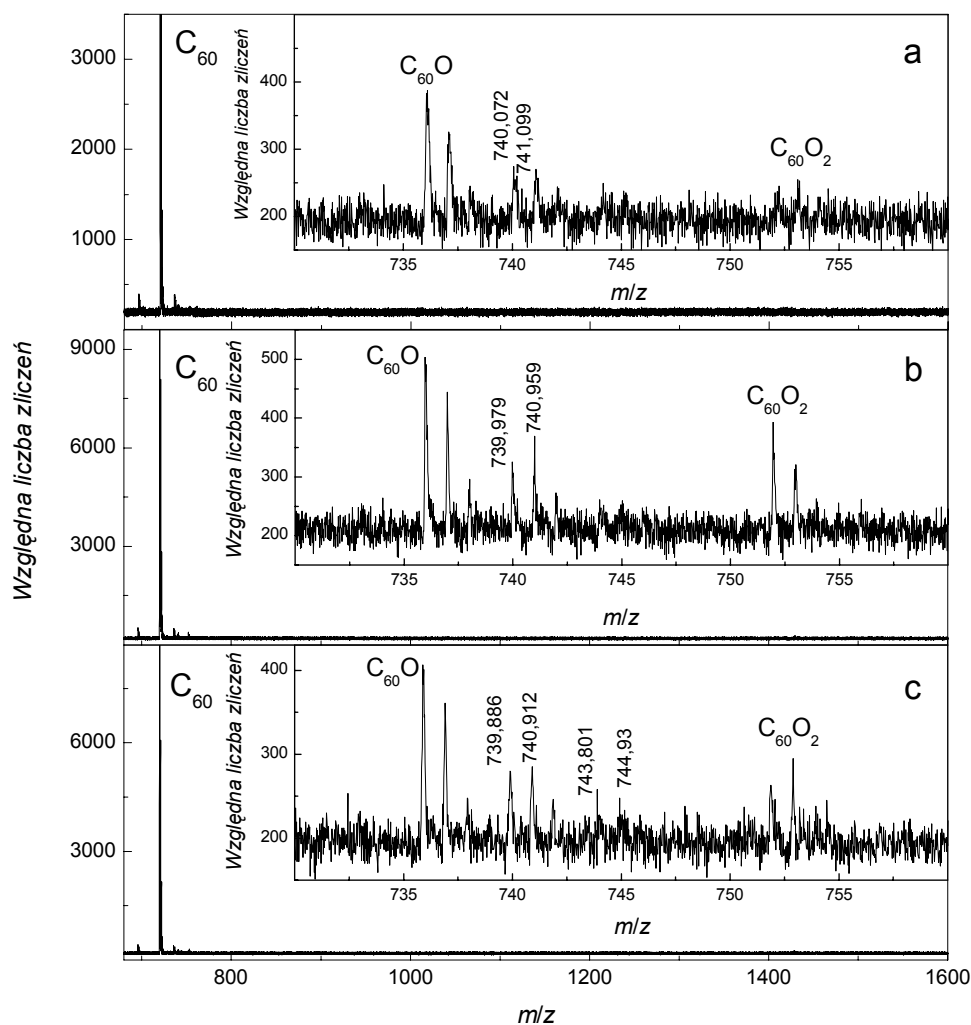
Rys. 68. Widmo ESR (a) eksperymentalne oraz (b) jego symulacja charakterystyczna dla adduktu $DMPO\text{-}\bullet OOH$. Widmo (a) zarejestrowano dla 0,08 mM C_{60} , 0,15 M DMPO, 0,1 M (TBA)ClO₄, w nasycionej tlenem roztworze mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu wynoszącym 1 : 4 (v : v), polaryzując elektrodę pracującą do $\sim -0,50$ V, tj. do potencjału pierwszej elektroredukcji C_{60} . Widmo zarejestrowano przy następujących ustawieniach: moc promieniowania mikrofalowego 1 mW, modulacja amplitudy 0,04 mT.

Drugi pik katodowy na krzywej CV (Rys. 67a) złożony jest z dwóch nakładających się częściowo pików przy potencjale $-0,73$ i $-0,90$ V. Piki te odpowiadają elektroredukcji, odpowiednio, C_{60}^{2-}/C_{60}^- i $O_2/O_2^{\bullet-}$. Co więcej, zanikowi pasma vis-NIR przy 1080 nm nie towarzyszy powstawanie nowego pasma przy 850 nm charakterystycznego dla C_{60}^{2-} (Rys. 67c'), jak to miało miejsce w warunkach beztlenowych (Rys. 64b'). Prawdopodobnie C_{60}^{2-} ulega natychmiastowej reakcji następczej, której produkty są nieaktywne spektroskopowo dla tego zakresu długości fal. Jednakże pojawienie się ostrego pików ESR o $g = 2,0007$ i $\Delta B_{pp} = 0,195$ mT (Rys. 67b) wskazuje na powstawanie pochodnych C_{60} w trakcie katodowej polaryzacji elektrody (Rys. 67c). Pochodne te są inne od produktów powstających w warunkach beztlenowych. Po zmianie kierunku polaryzacji, na krzywej CV widoczny jest tylko jeden pik anodowy przy $-0,31$ V (Rys. 67a). Widma vis-NIR oraz ESR pozostają bez zmian, tj. nie powstają żadne dodatkowe piki w widmie vis-NIR, natomiast w widmie ESR wciąż widoczny jest ten sam ostry pik.

Rys. 69 i Rys. 70 przedstawia widma spektrometrii mas fulerenu C_{60} o różnym stanie utlenienia w nasyconym tlenem roztworze mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak $4 : 1$ ($v : v$).

Widmo MS świeżo przygotowanego roztworu C_{60} charakteryzuje się bardzo intensywnym pikiem, dla którego stosunek m/z równy jest 720 . Pikowi temu towarzyszy znacznie mniej intensywny pik o wartości $m/z \approx 736$. Piki te można przypisać, odpowiednio, C_{60} i $C_{60}O$. Ten drugi pik przy $m/z \approx 736$ można przypisać albo zanieczyszczeniu wyjściowej próbki epoksydem $C_{60}O$, albo jego tworzeniu w trakcie przygotowywania roztworu. Po około 5-min elektroredukcji w warunkach potencjostatycznych, przy potencjale odpowiadającym pikowi katodowemu pierwszej elektroredukcji C_{60} , widmo MS uległo nieznacznej zmianie (Rys. 69a). To znaczy, oprócz charakterystycznego dla C_{60} pików przy $m/z \approx 720$ pojawiły się dwa inne piki o wartości $m/z \approx 736$ i 752 , które można przypisać, odpowiednio, do $C_{60}O$ i $C_{60}O_2$.

Dalsza elektroredukcja przy tym samym potencjale prowadzi do powstawania przynajmniej pięciu niewielkich dodatkowych pików o stosunku m/z zawierającym się w przedziale od 739 do 741 (Rys. 69b i Rys. 69c). Prawdopodobnie piki te pochodzą od $C_{60}OH_4$. Można przypuszczać, że albo $C_{60}O$ ulega elektroredukcji albo C_{60}^- reaguje z tlenem podczas elektroredukcji C_{60} do C_{60}^- .

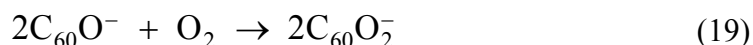


Rys. 69. Widmo spektrometrii mas 0,4 mM C₆₀ w 0,1 M (TBA)PF₆, w roztworze mieszanych rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu o stosunku równym 4 : 1 (v : v), w obecności O₂ po (a) 5-min, (b) 10-min i (c) 15-min elektroredukcji przy potencjale odpowiadającym pikowi katodowemu pierwszej elektroredukcji C₆₀. Wstawki przedstawiają powiększone części widma odpowiadające fragmentom C₆₀O, C₆₀O₂.

Przedstawione powyżej badania ESR-(vis-NIR)-CV wykazały, że w nasyconym tlenem roztworze, w trakcie elektroredukcji C₆₀, powstaje stabilny monoanion C₆₀⁻. Dlatego najbardziej prawdopodobna wydaje się elektroredukcja C₆₀O wg następującego schematu reakcji:

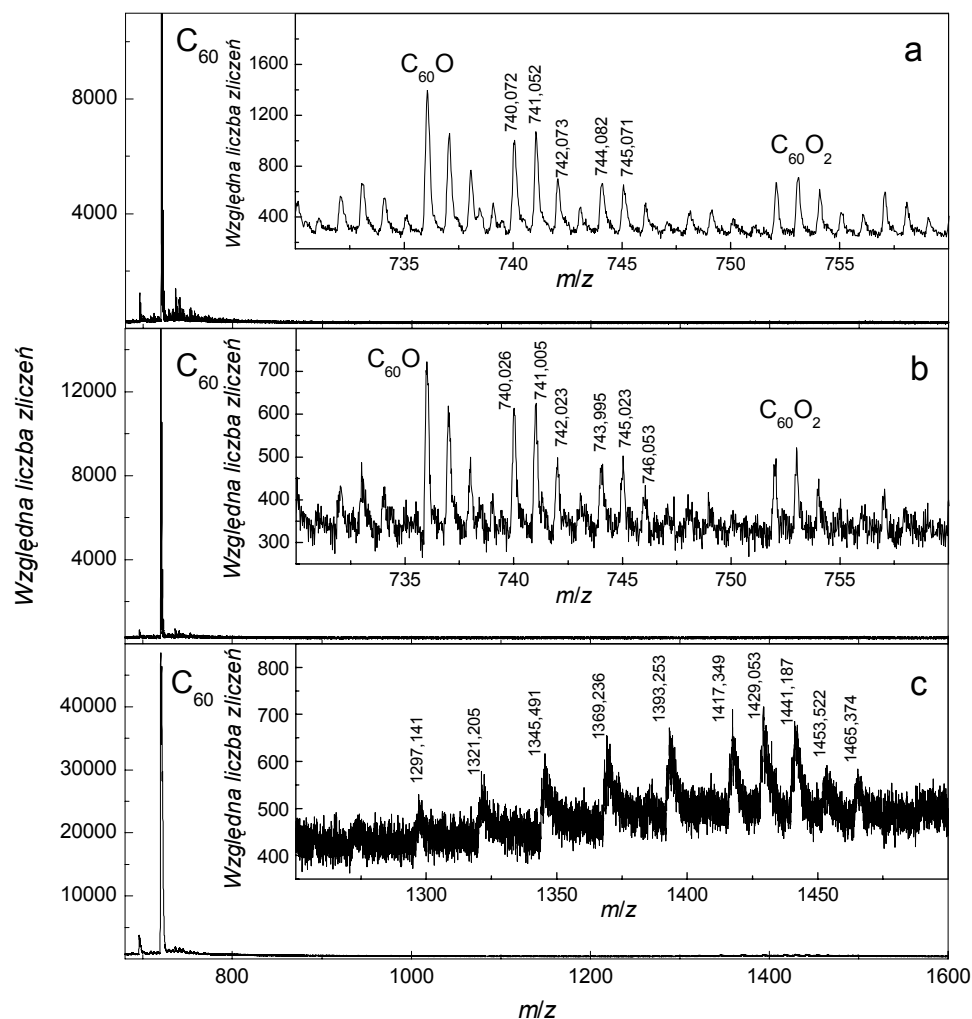


Następnie protony przyłączają się do $C_{60}O^-$ z wytworzeniem produktów o wartości $m/z \approx 740$. Dodatkowo, po 15-min elektrodukcji (Rys. 69c) pojawiają się nowe piki o $m/z \approx 744$, mogące świadczyć o przyłączaniu kolejnych protonów do $C_{60}O^-$. Ostatecznie powstaje $C_{60}O_2$ jako produkt następującej reakcji:



Istotne jest to, że przy potencjałach odpowiadających pierwszej elektrodukcji C_{60} w obecności O_2 nie zaobserwowano powstawania dimerów C_{60} , które mogłyby być prekursorami elektropolimeryzacji.

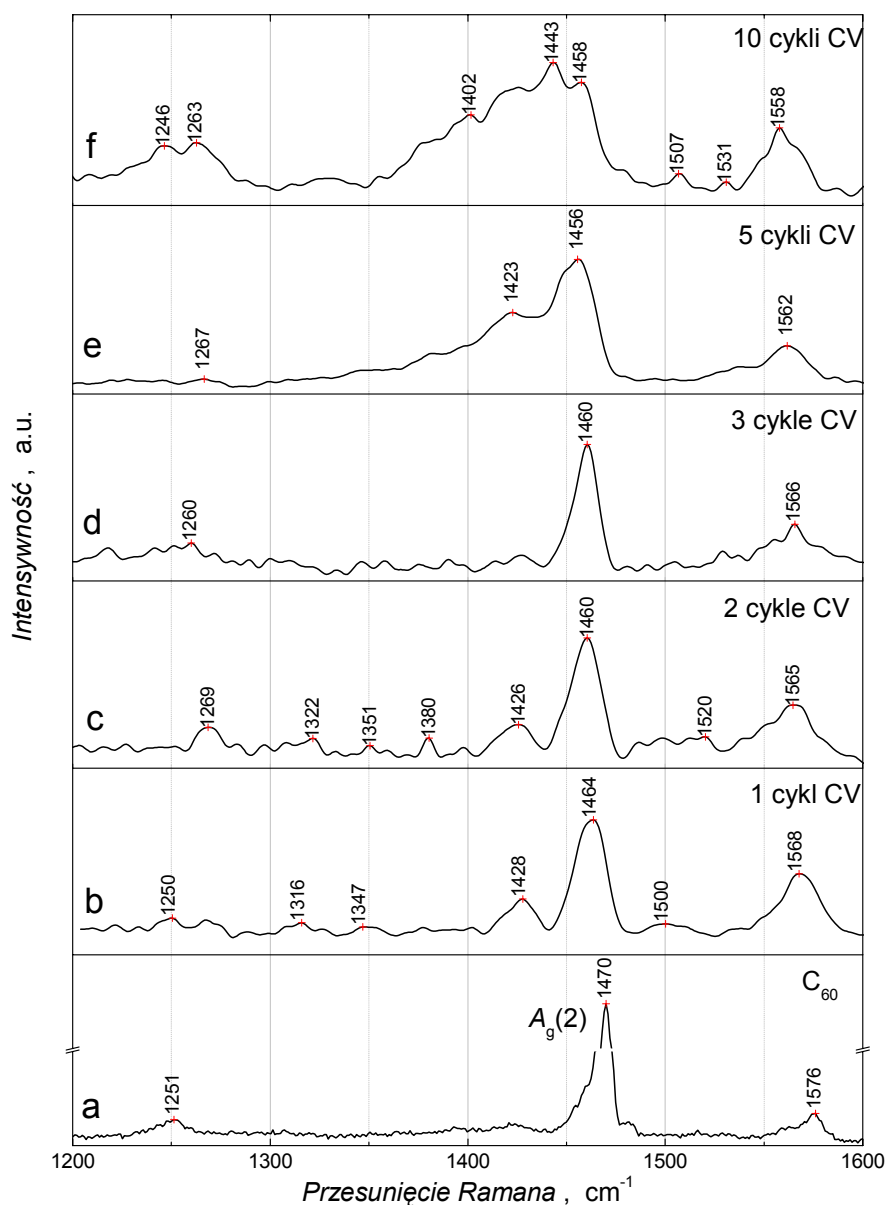
Elektrodukcja C_{60} w warunkach potencjostatycznych w obecności O_2 przy potencjale odpowiadającym drugiemu pikowi katodowemu prowadzi do znacznie bardziej złożonych widm MS (Rys. 70). To znaczy, w zakresie m/z od 739 do 760 widoczne są nowe piki. Co więcej, pojawia się szeroki pik MS o rozmytym maksimum przy $m/z \approx 1430$ (Rys. 70c). Jest on charakterystyczny dla dimerów C_{60} . Najwyraźniej, elektrodukcja C_{60} i O_2 do, odpowiednio, dwuanionu i anionorodnika prowadzi do dimeryzacji C_{60} . Obecność wielu pików o m/z od 736 do 760 wskazuje na tworzenie zarówno $C_{60}O$, jak i $C_{60}O_2$, które następnie ulegają protonowaniu. Produkty te są najprawdopodobniej źródłem dalszej dimeryzacji. Widma vis-NIR zarejestrowane podczas elektrodukcji C_{60} do C_{60}^{2-} w obecności O_2 (Rys. 67b') wykazały występowanie reakcji następczej. Produkty tej reakcji są nieaktywne w widmie vis-NIR. Oznacza to, że C_{60}^{2-} reaguje z O_2 lub $O_2^{\bullet-}$, a ujemny ładunek produktów tych reakcji, takich jak $C_{60}O_2^{\bullet-}$ lub $C_{60}O^{\bullet-}$ jest natychmiast neutralizowany w wyniku przyłączania protonów. Brak pasm adsorpcyjnych w widmach vis-NIR (Rys. 67c') sugeruje, że proces ten jest bardzo efektywny i że większość C_{60}^{2-} ulega natychmiastowej reakcji z O_2 lub jego anionorodnikiem. Następnie rodniki $C_{60}O_2^{\bullet-}$ reagują ze sobą tworząc różne dimery C_{60} będące prekursorami dalszej polimeryzacji.



Rys. 70. Widmo MS 0,4 mM C_{60} w 0,1 M (TBA)PF₆, w roztworze mieszanych rozpuszczalników, tj. toluenu i acetonitrylu o stosunku 4 : 1 (v : v), w obecności O₂ po (a) 5-min, (b) 10-min i (c) 15-min elektroredukcji przy potencjale odpowiadającym drugiemu pikowi katodowemu elektroredukcji C_{60} . Wstawki przedstawiają powiększone części widma odpowiadające fragmentom (a) i (b) $C_{60}O$, $C_{60}O_2$ oraz (c) dimerom C_{60} .

3.5.2 Właściwości strukturalne $C_{60}-O$

Rys. 71 przedstawia widma Ramana, dla zakresu przesunięć obejmującego pasmo $A_g(2)$, warstwy (a) C_{60} naniesionej przez nakropienie roztworu C_{60} i odparowanie rozpuszczalnika oraz polimeru $C_{60}-O$ osadzanego na ITO w trakcie (b) jednego, (c) dwóch, (d) trzech, (e) pięciu i (f) dziesięciu cykli CV.



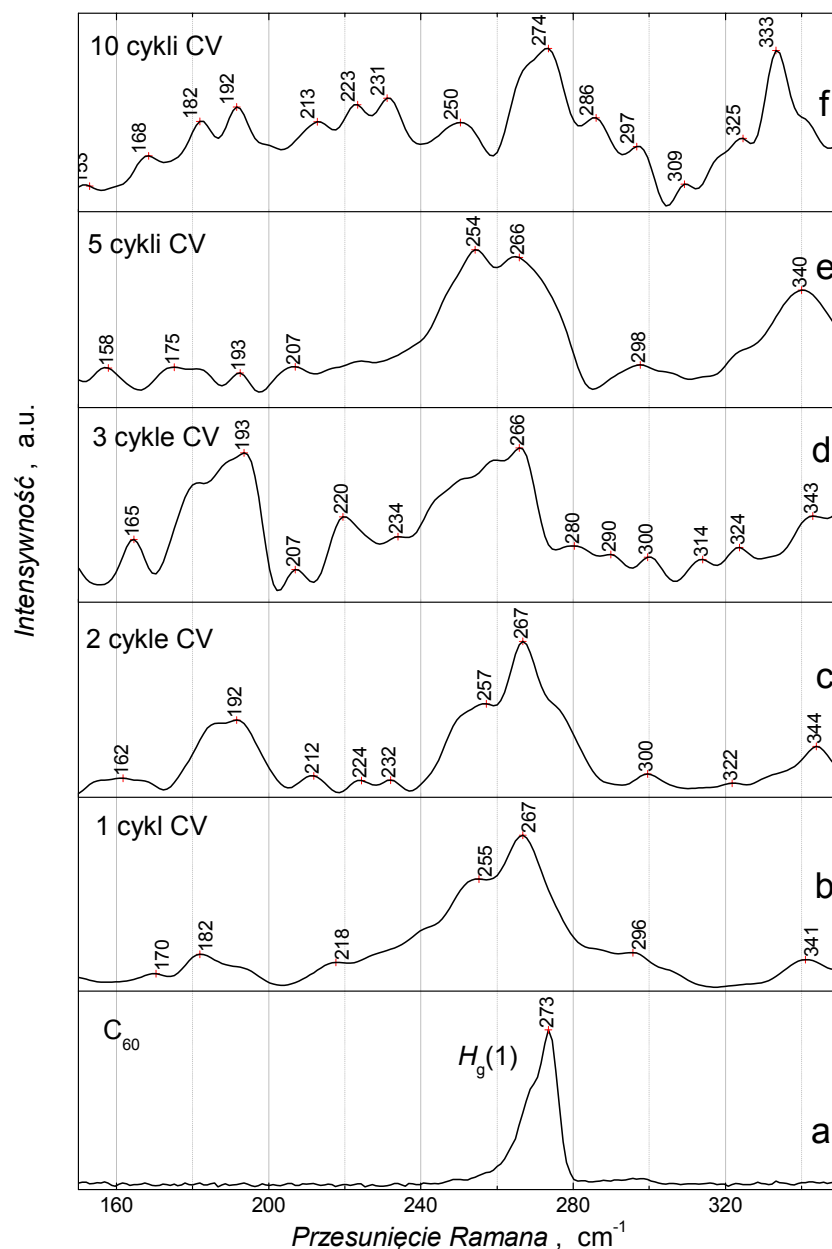
Rys. 71. Widmo Ramana warstwy (a) C₆₀ naniesionej przez nakroplenie roztworu C₆₀ i odparowanie rozpuszczalnika oraz (b-f) polimeru C₆₀-O osadzonego za pomocą elektropolimeryzacji w trakcie (b) jednego, (c) dwóch, (d) trzech, (e) pięciu i (f) dziesięciu cykli CV przy szybkości polimeryzacji 100 mV s⁻¹.

Polimeryzacja C₆₀ w obecności O₂ zaburza symetrię I_h cząsteczek C₆₀ sprawiając, że widmo Ramana z charakterystycznego dla C₆₀, składającego się z ośmiu pików H_g i 2 A_g, ulega wzbogaceniu. Widoczne liczne nowe piki wraz z rozszczepionymi pasmami H_g są dowodem utworzenia w trakcie polimeryzacji nowych wiązań zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowych [269]. Położenie pasma A_g(2), występującego dla C₆₀ przy 1470 cm⁻¹ (Rys. 71a), jest często stosowanym kryterium stopnia spolimeryzowania fulerenu

[221]. Położenie tego pikę zależy od liczby wiązań kowalencyjnych występujących na powierzchni C_{60} . Pik ten, dla warstwy otrzymanej po jednym cyklu CV, znajduje się przy 1464 cm^{-1} . To położenie jest przypisywane dimerom C_{60} [221]. Można zatem sądzić, że w pierwszym cyklu CV na powierzchni elektrody powstają głównie dimery C_{60} . Ich obecność potwierdziły pomiary MS wykazując, że redukcja C_{60} do C_{60}^{2-} w obecności O_2 prowadzi do powstawania w roztworze dimerów (patrz Rozdz. 3.5.1). Pik $A_g(2)$ po drugim cyklu CV występuje przy niższej wartości przesunięcia, tj. 1460 cm^{-1} (Rys. 71). To przesunięcie jest charakterystyczne dla dłuższych łańcuchów polimerowych C_{60} [221]. Położenie tego pikę nie zmienia się aż do piątego cyklu CV, po którym pik nie tylko występuje przy jeszcze niższych wartościach przesunięcia (1456 cm^{-1}), ale jest znacznie szerszy (Rys. 71e). Co więcej, na lewym jego zboczu pojawia się dodatkowe pasmo. Zachowanie to wskazuje na powstawanie bardziej złożonej struktury polimeru najprawdopodobniej w postaci rozgałęzionych łańcuchów. Dla warstwy utworzonej po 10 cyklach CV, pik $A_g(2)$ składa się z kilku wzajemnie nakładających się pasm, z których najbardziej intensywne jest pasmo o przesunięciu 1443 cm^{-1} . Temu pasmu przypisuje się powstawanie polimeru o strukturze 2D [221]. Jednakże widoczne w widmie inne składowe pikę $A_g(2)$ znajdują się przy dużo niższych przesunięciach, co prawdopodobnie świadczy o tworzeniu się warstwy trójwymiarowego polimeru.

Struktura rozgałęzionych łańcuchów polimerowych charakteryzuje się niższą symetrią niż struktura bardziej uporządkowanych, nierozgałęzionych łańcuchów. Wzrost nieuporządkowania, czyli spadek symetrii układu, przejawia się rozszczepieniem pasma $H_g(1)$. To rozszczepienie jest wyraźnie widoczne na Rys. 72, który przedstawia część tego samego widma Ramana, które jest zamieszczone na Rys. 71, ale dla zakresu przesunięć obejmującego pasmo $H_g(1)$.

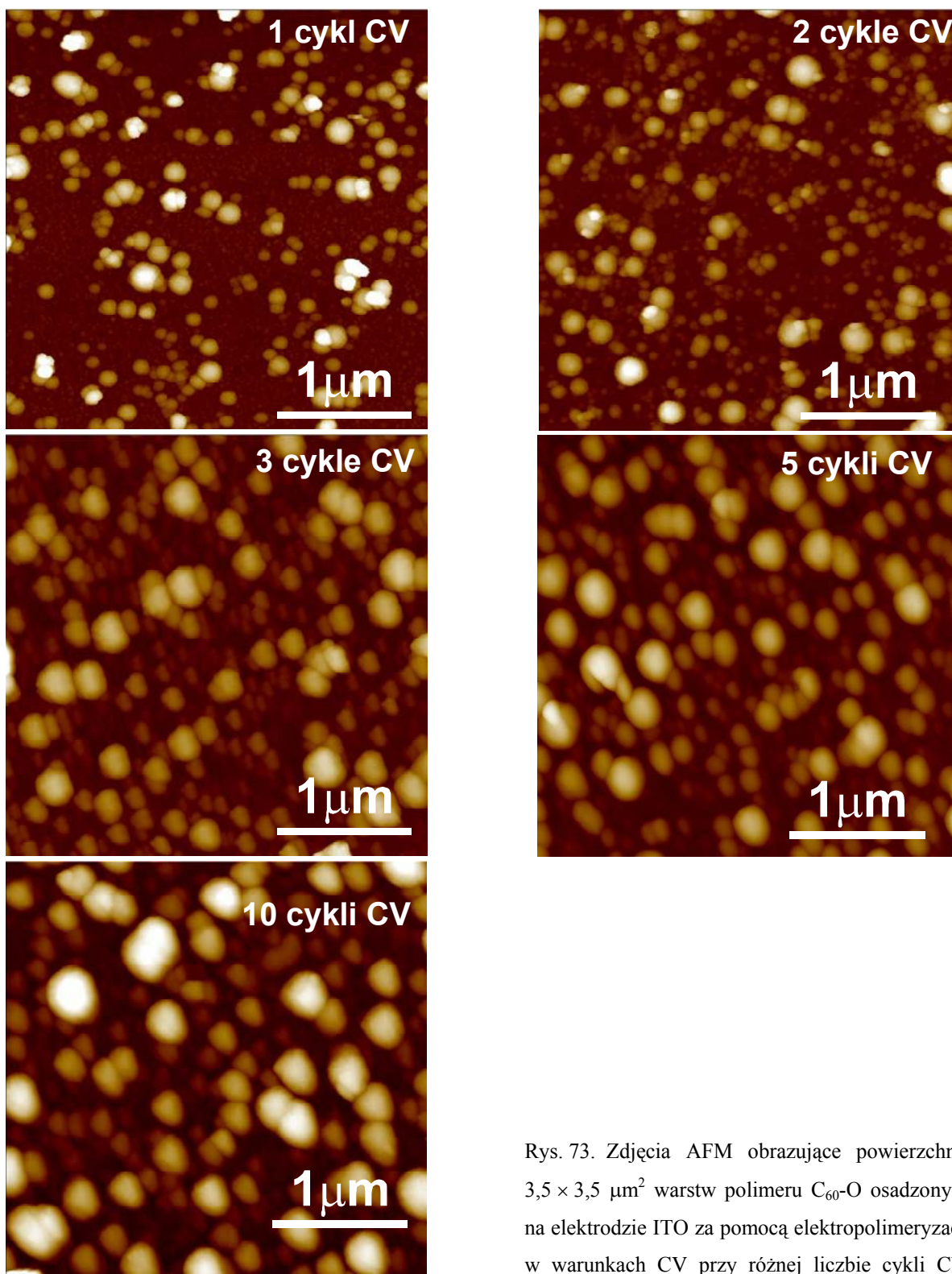
Wraz ze wzrostem liczby cykli CV, kształt tego pasma $H_g(1)$ jest coraz bardziej złożony, co świadczy o stopniowym usieciowieniu polimeru. Po 10 cyklach CV pasmo to jest praktycznie rozłożone na kilka pasm składowych (Rys. 72f). Najwidoczniej wielocykliczna polimeryzacja C_{60} w obecności O_2 prowadzi do wytworzenia warstw polimerów o bardzo niskim stopniu uporządkowania i rozbudowanej strukturze.



Rys. 72. Widma Ramana warstwy (a) C₆₀ naniesionej przez nakropienie roztworu C₆₀ i odparowanie rozpuszczalnika oraz (b-f) warstwy C₆₀-O osadzonej w trakcie (b) jednego, (c) dwóch, (d) trzech, (e) pięciu oraz (f) dziesięciu cykli CV.

3.5.3 Topografia powierzchni C₆₀-O i pyr-SWCNTs|C₆₀-O

Rys. 73 przedstawia zdjęcia AFM powierzchni warstwy C₆₀-O osadzonej na elektrodzie ITO za pomocą elektropolimeryzacji w warunkach CV dla różnej liczby cykli. Pomiary MS i spektroskopii Ramana wykazały, że podczas pierwszego cyklu CV tworzą się dimery. Na powierzchni elektrody widoczne są sferoidalne ziarna o średnicy od 50 do 200 nm. Są one porzucane w sposób przypadkowy, nie tworząc zwartej, jednolitej warstwy.



Rys. 73. Zdjęcia AFM obrazujące powierzchnię $3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$ warstw polimeru $\text{C}_{60}\text{-O}$ osadzonych na elektrodzie ITO za pomocą elektropolimeryzacji w warunkach CV przy różnej liczbie cykli CV.

Drugi cykl CV sprawia, że powierzchnia elektrody pokrywa się większą liczbą ziaren o mniejszej średnicy, tj. od 30 do 50 nm. Jednakże ziarna te, podobnie jak w pierwszym cyklu, porzucane są przypadkowo nie tworząc warstwy ciągłej. Prawdopodobnie jest to początek wzrostu łańcuchów polimerowych, na co wskazują również wyniki badań spektroskopii Ramana. Dopiero po trzecim cyklu na powierzchni elektrody widoczna jest ciągła warstwa

złożona z ułożonych w jednym kierunku, podłużnych ziaren, których średnia długość i szerokość wynoszą, odpowiednio, ~110 i ~30 nm. Etap ten jest prawdopodobnie początkiem tworzenia bardziej złożonych struktur polimeru. Dalsze przemiatanie potencjału (5 cykli CV) skutkuje wzrostem tych ziaren, jak również grubości warstwy, która po 5 cyklach CV wynosi ~80 nm. Warstwa C₆₀-O, osadzona w trakcie 10 cykli CV zbudowana jest z ziaren o średnicy ~130 nm połączonych w większe sferoidalne obiekty o średnicy ~340 nm.

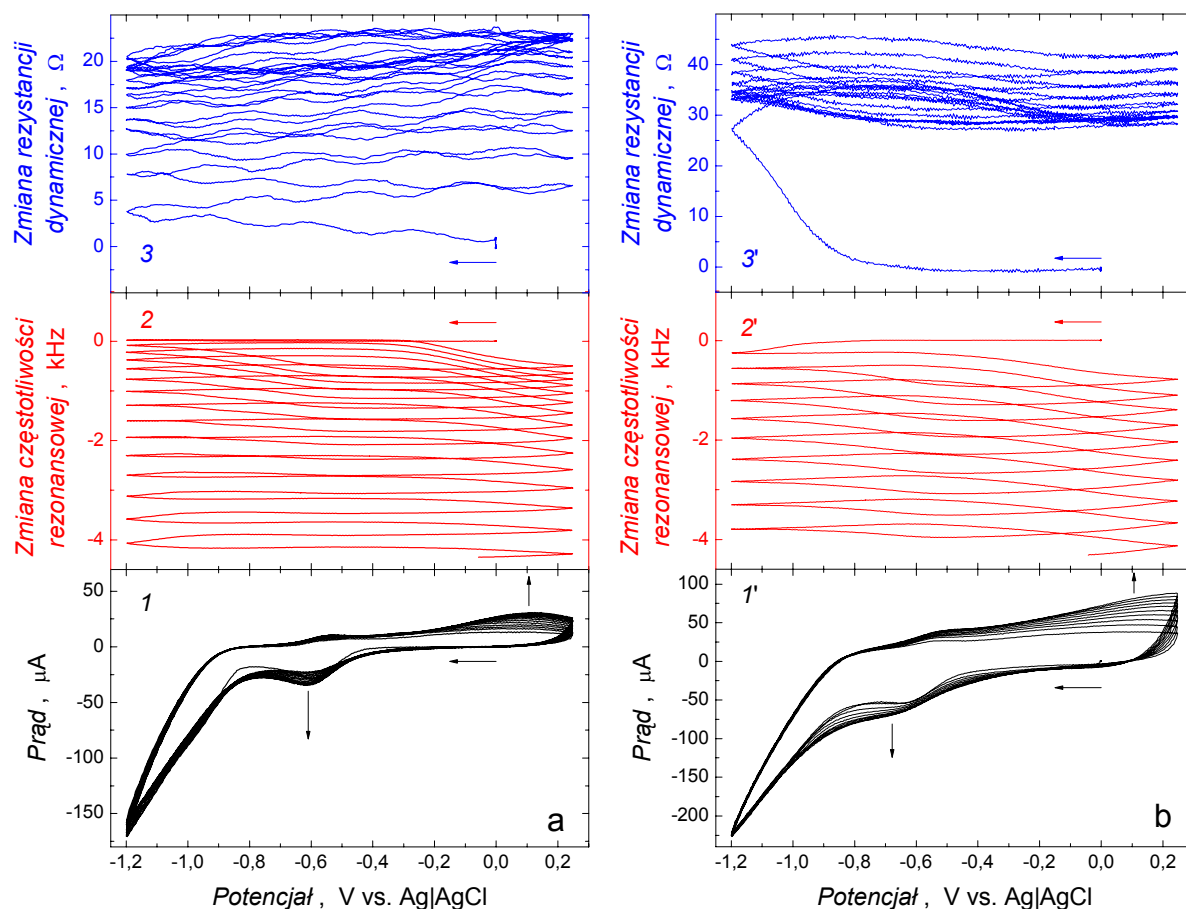
3.5.4 Elektrochemiczne i wiskoelastyczne właściwości warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-O

Kompozyt pyr-SWCNTs|C₆₀-O przygotowywano wg tej samej procedury co kompozyt pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT (patrz Rozdz. 3.4.1). Najpierw elektroforetycznie osadzono warstwę pyr-SWCNTs (patrz Rozdz. 3.2), a następnie, w warunkach CV, pokryto ją warstwą polimeru C₆₀-O.

Rys. 74 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zmian prądu (Krzywe 1 i 1'), częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w zależności od potencjału w trakcie wielocyklicznego osadzania warstwy C₆₀-O na niepokrytej elektrodzie Au (Rys. 74a) oraz na elektrodzie elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Rys. 74b).

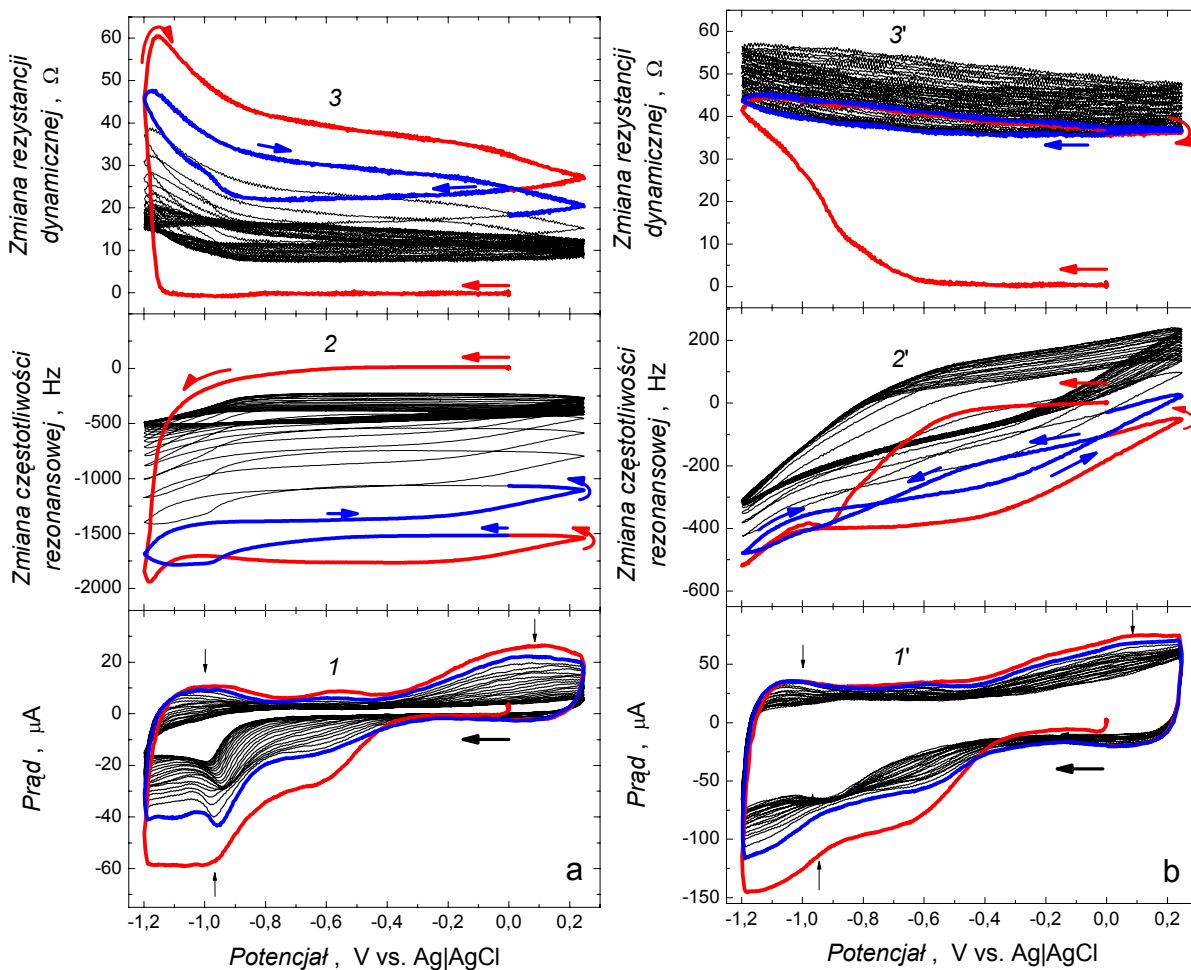
Osadzenie porównywalnych mas polimeru na obu elektrodach wymagało wykonania 15 i 10-ciu cykli CV, odpowiednio, w przypadku niepokrytej i pokrytej nanorurkami elektrody (Rys. 74). Zmiana częstotliwości rezonansowej dla warstwy C₆₀-O i dla warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-O wynosiła, odpowiednio, 4,35 i 4,30 kHz, co po uwzględnieniu wpływu zmian rezystancji dynamicznej na zmiany częstotliwości, w przeliczeniu na masę stanowi, odpowiednio, 3,80 i 3,75 µg. Pomimo osadzenia na obu elektrodach podobnych ilości C₆₀-O, zmiana rezystancji dynamicznej nie była taka sama w obu przypadkach. To znaczy, elektroosadzaniu warstwy C₆₀-O na niepokrytej elektrodzie Au towarzyszył równomierny wzrost rezystancji wraz ze wzrostem liczby cykli CV (Krzywa 3 na Rys. 74a), osiągając wartość końcową ~23 Ω (~2,3 Hz). Dla warstwy C₆₀-O osadzanej na elektrodzie pokrytej pyr-SWCNTs pierwszemu cyklowi CV towarzyszył znaczny wzrost rezystancji, po czym rezystancja ta nieznacznie rosła w kolejnych cyklach, osiągając wartość końcową ~40 Ω (~4,0 Hz) (Krzywa 3' na Rys. 74a). Najwidoczniej pierwsza warstwa polimeru, osadzając się na powierzchni nanorurek, znacząco zmienia ich właściwości wiskoelastyczne. Dwa razy wyższa końcowa wartość rezystancji może wskazywać, że warstwa kompozytowa jest

bardziej wiskoelastyczna od warstwy niedomieszkowanego polimeru, przeciwnie do analogicznych właściwości warstw pyr-SWCNTs|C₆₀-Pd lub pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT.



Rys. 74 Krzywe (*I* i *I'*) CV oraz zmian (*2* i *2'*) częstotliwości rezonansowej i (*3* i *3'*) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie osadzania za pomocą elektropolimeryzacji warstwy C₆₀-O z roztworu 0,42 mM C₆₀ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) nasyconych O₂ na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Szybkość przemieszczania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

Rys. 75 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe CV (Krzywe *1* i *1'*) oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywe *2* i *2'*) i rezystancji dynamicznej (Krzywe *3* i *3'*) w funkcji potencjału dla elektrody pokrytej warstwą C₆₀-O (Rys. 75a) i elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|C₆₀-O (Rys. 75b).



Rys. 75. Krzywe (*1* i *1'*) voltamperometrii cyklicznej oraz zmian potencjałowych (*2* i *2'*) częstotliwości rezonansowej jak i (*3* i *3'*) rezystancji dynamicznej dla (a) warstwy C₆₀-O oraz (b) warstwy pyr-SWCNTs|C₆₀-O w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu. Warstwę C₆₀-O osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z nasyconego tlenem roztworu 0,42 mM C₆₀ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

Zgodnie z oczekiwaniem, zarówno C₆₀-O, jak i pyr-SWCNTs|C₆₀-O wykazują aktywność elektrochemiczną w ujemnym zakresie potencjałów (Krzywa *1* na Rys. 75a i Krzywa *1'* na Rys. 75b). Jednakże aktywność ta stopniowo zmniejsza się w kolejnych cyklach CV. Najwyraźniej warstwa C₆₀-O jest mniej trwała niż warstwa C₆₀-Pd i (C₆₀-Pd)-PBT. Świadczy o tym zanik prądów zarówno katodowych, jak i anodowych w kolejnych cyklach CV.

Dla elektrody pokrytej niedomieszkowanym polimerem (Rys. 75a) początkowo częstotliwość rezonansowa nie zmienia się w trakcie katodowej polaryzacji (czerwona część Krzywej *2* na Rys. 75a). Dopiero gdy potencjał osiąga wartość około -0,50 V, częstotliwość

zaczyna maleć. Spadek ten, związany z pierwszym pikiem redukcji C_{60} , spowodowany jest wzrostem masy warstwy na skutek wnikania do niej przeciwjonów. Zmianom częstotliwości nie towarzyszą zmiany rezystancji dynamicznej (czerwona część Krzywej 3 na Rys. 75a). Najwidoczniej wnikanie do warstwy polimeru przeciwjonów nie zmienia jej właściwości wiskoelastycznych. Gdy potencjał osiąga wartość około $-1,00$ V, zachodzi druga elektrowredukcja C_{60} . Towarzyszy temu bardzo gwałtowny, znaczny spadek częstotliwości i wzrost rezystancji. Prawdopodobnie przy tym potencjale warstwa ulega znacznemu rozpułchnieniu wskutek wnikania do niej kolejnej porcji przeciwjonów elektrolitu podstawowego. Po zmianie kierunku polaryzacji na anodowy, początkowo widoczny jest niewielki wzrost, a następnie spadek częstotliwości (czerwona część Krzywej 2 na Rys. 75a). Jednakże zmiany te są stosunkowo niewielkie. Towarzyszy im spadek rezystancji (czerwona część Krzywej 3 na Rys. 75a). Przy potencjale około $-0,30$ V odpowiadającym elektrowutlenianiu C_{60} -O (Krzywa 1 na Rys. 75a), częstotliwość rezonansowa nieznacznie wzrasta (czerwona część Krzywej 2 na Rys. 75a), a rezystancja dynamiczna maleje (czerwona część Krzywej 3 na Rys. 75a) w wyniku usuwania przeciwjonów z warstwy.

Dla elektrody pokrytej kompozytem (Rys. 75b) spadek częstotliwości związany z pierwszym pikiem katodowym C_{60} , przy potencjale około $-0,50$ V (czerwona część Krzywej 2' na Rys. 75b), jest znacznie większy niż dla niedomieszkowanego polimeru (czerwona część Krzywej 2 na Rys. 75a). Co więcej, spadkowi częstotliwości towarzyszy wzrost rezystancji dynamicznej (czerwona część Krzywej 3' na Rys. 75b). Może to świadczyć o tym, że więcej przeciwjonów wnika do warstwy kompozytowej niż do warstwy C_{60} -O na skutek wytwarzania w niej ujemnego ładunku. Dlatego zmiany wiskoelastyczności są większe, co objawia się wzrostem rezystancji dynamicznej. Drugiej elektrowredukcji C_{60} w warstwie kompozytowej, przy potencjale $\sim -1,00$ V, odpowiada niewielki ujemny pik na krzywej Δf vs. ΔE (czerwona część Krzywej 2' na Rys. 75b). Wraz z dalszym katodowym przemiataniem potencjału częstotliwość spada. Spadek ten nie jest jednak tak gwałtowny i dobrze wykształcony, jak dla niedomieszkowanego polimeru. Towarzyszy mu dalszy wzrost rezystancji dynamicznej (czerwona część Krzywej 3' na Rys. 75b). Po zmianie kierunku polaryzacji na anodowy, częstotliwość rezonansowa początkowo wzrasta, a następnie stabilizuje się (czerwona część Krzywej 2' na Rys. 75b). Towarzyszy temu niewielki spadek rezystancji dynamicznej (czerwona część Krzywej 3' na Rys. 75b). Dopiero przy potencjale około $-0,50$ V częstotliwość zaczyna rosnąć. Wzrost ten jest związany z elektrowutlenianiem warstwy kompozytowej, która ponownie ulega elektrycznemu

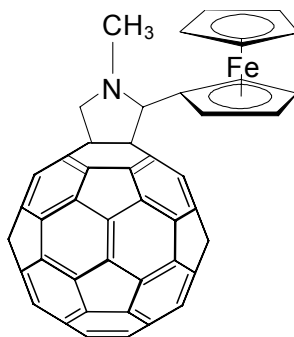
zobojętnieniu. Dlatego przeciwjony są usuwane z warstwy. Procesom tym nie towarzyszą znaczące zmiany rezystancji dynamicznej (czerwona część Krzywej 3' na Rys. 75b).

Drugiemu cyklowi CV towarzyszą zupełnie inne zmiany częstotliwości zarówno w przypadku elektrody pokrytej niedomieszkowanym polimerem (niebieska część Krzywej 2 na Rys. 75a), jak i kompozytem (niebieska część Krzywej 2' na Rys. 75a). Co więcej, kolejnym cyklem CV odpowiada stopniowy wzrost częstotliwości, co może świadczyć o powolnym rozpuszczaniu warstw. Przejawia się to także na krzywych CV, dla których prądy katodowe i anodowe maleją w każdym kolejnym cyklu (Krzywej I i I' na Rys. 75).

Z jednoczesnych pomiarów CV i PM wynika, że zarówno polimer C₆₀-O, jak i kompozyt pyr-SWCNTs|C₆₀-O jest nietrwały i po około 20 cyklach CV ich aktywność elektrochemiczna spada o około 65%.

3.6 Właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru 2-(ferocenylo)fulereno[C₆₀]pirolidyny (C₆₀-Fc) i jednościennych nanorurek węglowych

Kolejnym etapem badań było znalezienie optymalnych warunków otrzymywania materiału kompozytowego złożonego z polimeru zbudowanego ze zmodyfikowanych chemicznie cząsteczek C₆₀-Fc (Rys. 76), osadzonego za pomocą elektropolimeryzacji na warstwie pyr-SWCNTs, wyznaczenie jego składu ilościowego oraz zbadanie jego wybranych właściwości elektrochemicznych, wiskoelastycznych i topografii powierzchni. Kompozyt oznaczany będzie dalej jako pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd.

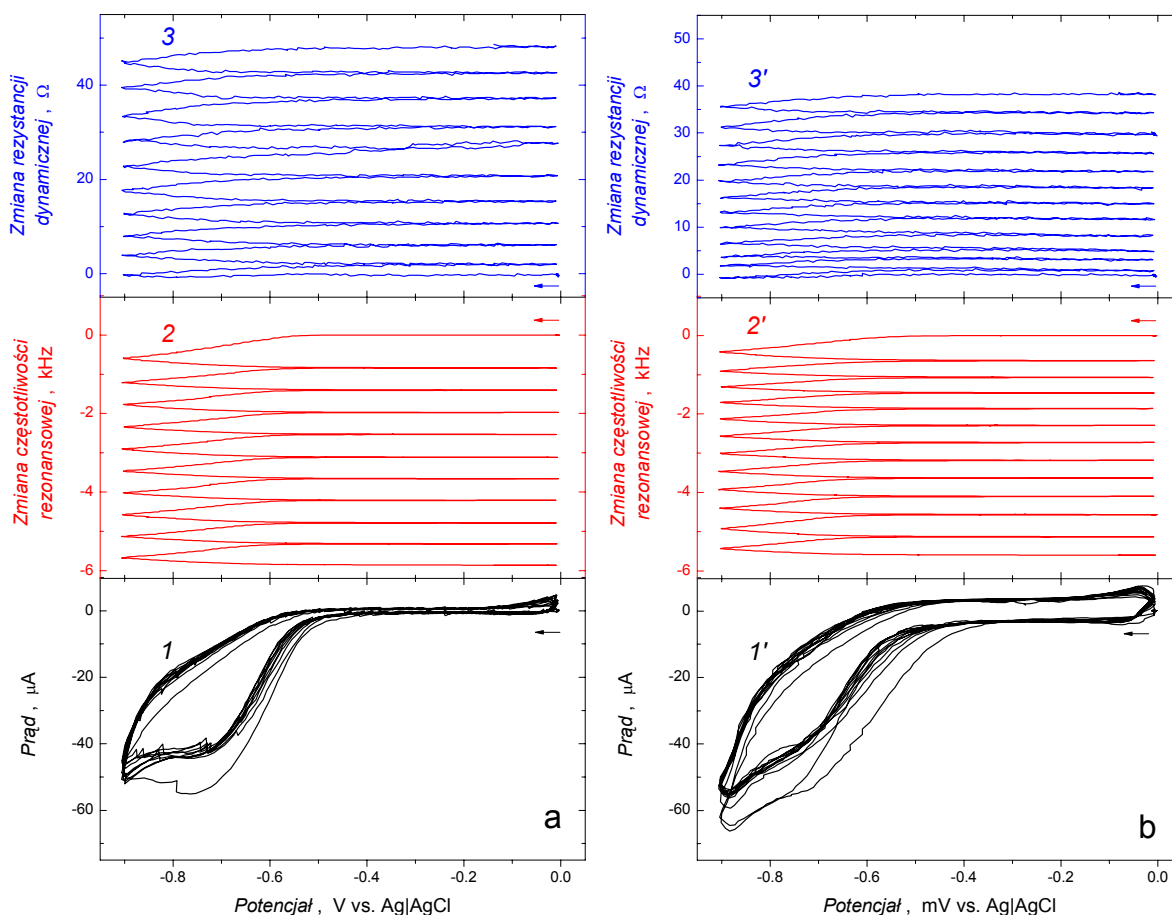


Rys. 76. Uproszczony wzór strukturalny 2-(ferocenylo)fulereno[C₆₀]pirolidyny (C₆₀-Fc)

Warstwę pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd, podobnie jak warstwę pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, przygotowywano w dwóch etapach. W pierwszym - cienką warstwę pyr-SWCNTs osadzono na powierzchni elektrody stałej za pomocą elektroforezy. Drugi etap polegał na równoczesnym osadzeniu za pomocą elektropolimeryzacji, w warunkach CV, cienkiej warstwy (C₆₀-Fc)-Pd na powierzchni elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs z roztworu zawierającego C₆₀-Fc i Pd(ac)₂. Za pomocą jednoczesnych pomiarów CV i PM porównano właściwości elektrochemiczne, wiskoelastyczne i pojemnościowe warstwy kompozytu z właściwościami warstwy niedomieszkowanego polimeru. Następnie, powtarzając tę samą procedurę, osadzono warstwę kompozytu na powierzchni ITO w celu jej obrazowania za pomocą AFM. Skład ilościowy obu warstw określono na podstawie pomiarów XPS. Ponadto parametry elektryczne warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd, takie jak pojemność warstwy podwójnej i pojemność redoks, rezystancję przeniesienia ładunku, jak i stałą czasową dyfuzji jonów w warstwie, wyznaczono za pomocą EIS.

3.6.1 Otrzymywanie i badanie właściwości elektrochemicznych i wiskoelastycznych warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd za pomocą jednoczesnych pomiarów voltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej

Warstwę pyr-SWCNTs osadzono elektroforetycznie wg procedury opisanej w Rozdziale 3.2. Rys. 77 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zmian prądu (Krzywe 1 i 1'), częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w zależności od potencjału w trakcie dziesięciocyklicznego osadzania, w warunkach CV, warstwy (C₆₀-Fc)-Pd na niepokrytej (Rys. 77a) i pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Rys. 77b) elektrodzie Au.



Rys. 77. Krzywe (1 i 1') voltamperometrii cyklicznej oraz zmian (2 i 2') częstotliwości rezonansowej i (3 i 3') rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie osadzania za pomocą elektropolimeryzacji warstwy (C₆₀-Fc)-Pd z roztworu 0,3 mM C₆₀-Fc, 4,56 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV s⁻¹.

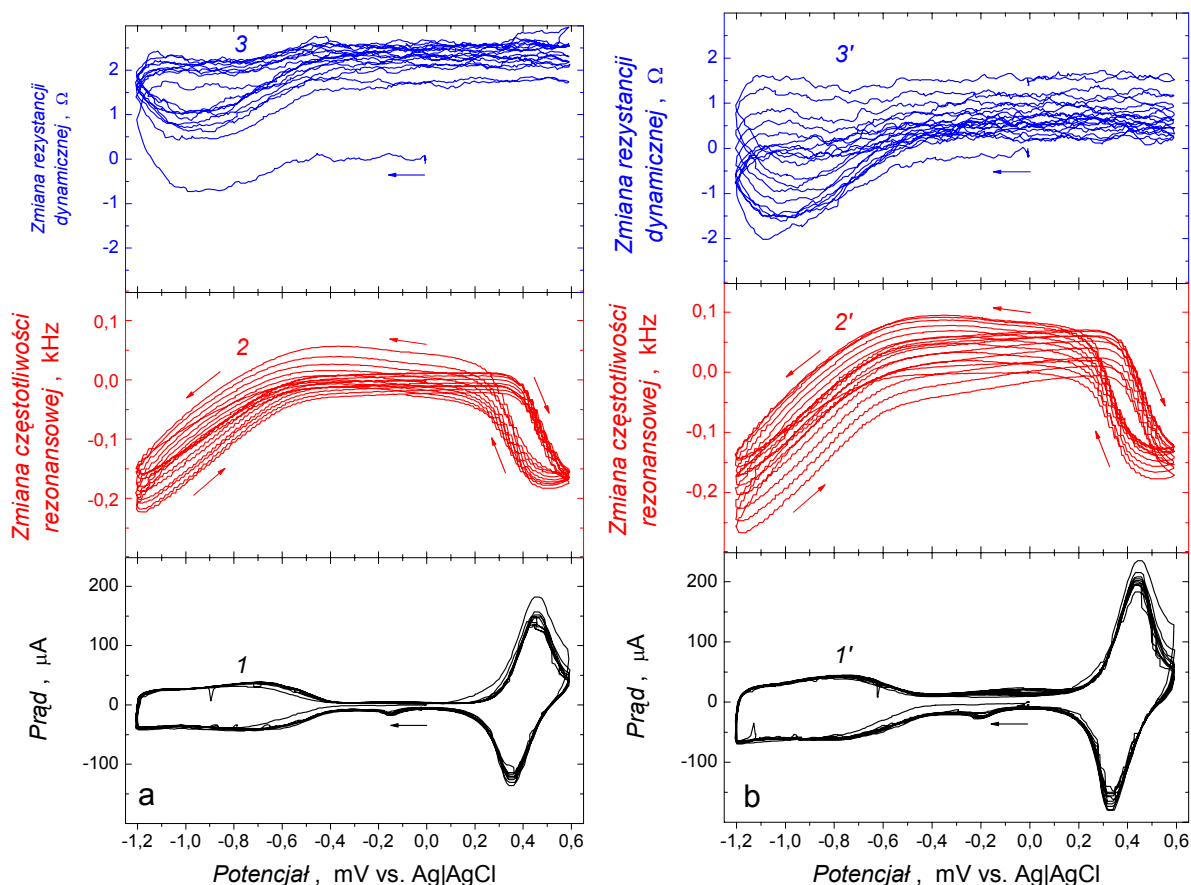
Podobnie jak dla warstwy C₆₀-Pd i (C₆₀-Pd)-PBT, osadzanie (C₆₀-Fc)-Pd śledzono za pomocą pomiaru zmian częstotliwości rezonansowej (a w ten sposób zmian masy) rezonatora (Krzywe 2 i 2' na Rys. 77), przygotowując warstwy polimeru o podobnej masie na obu elektrodach. Po dziesięciu cyklach CV, zmiana częstotliwości rezonansowej dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd i dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd wynosiła, odpowiednio, 5,8 i 5,6 kHz, tj. 5,1 i 4,9 μg. Jednakże podobnym ilościom (C₆₀-Fc)-Pd osadzonym na obu elektrodach odpowiada różna zmiana rezystancji dynamicznej. To znaczy, przy osadzaniu warstwy (C₆₀-Fc)-Pd na niepokrytej powierzchni Au zmiana rezystancji dynamicznej wyniosła 48,2 Ω (Krzywa 3 na Rys. 77a), podczas gdy dla elektrody pokrytej pyr-SWCNTs zmiana ta wyniosła 38,1 Ω (Krzywa 3' na Rys. 77b). Wynik ten jest zgodny z wynikami otrzymanymi dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, potwierdzając, że osadzanie warstwy tego polimeru na powierzchni elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs prowadzi do powstania warstwy kompozytowej o mniejszej wiskoelastyczności od warstwy tego samego polimeru, ale osadzonego na niepokrytej elektrodzie. Nie dotyczy to polimeru C₆₀-O, którego właściwości wiskoelastyczne są inne niż właściwości polimeru typu C₆₀-Pd.

Rys. 78 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe CV (Krzywe 1 i 1') oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2') i rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3') w funkcji potencjału dla elektrody pokrytej warstwą (C₆₀-Fc)-Pd (Rys. 78a) i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd (Rys. 78b).

Na krzywych CV (Krzywe 1 i 1' na Rys. 78) dla obu elektrod widoczny jest anodowy i katodowy zakres aktywności elektrodowej. Oznacza to, że przy tych potencjałach obie warstwy mają charakter przewodzący. W przeciwieństwie do warstwy (C₆₀-Pd)-PBT (Rozdz. 3.4.1) przewodnictwo w obu tych zakresach ma taki sam charakter i jest to przewodnictwo redoks. Głównymi składnikami tego polimeru jest C₆₀ i Fc. Molekuły te, w zakresie potencjałów od -0,40 do -1,50 V (C₆₀) i od 0,20 do 0,80 V (Fc), ulegają, odpowiednio, dwóm jednoelektronowym redukcjom i jednemu jednoelektronowemu utlenianiu. Dlatego charakter domieszkowania warstwy, jakiemu ona ulega w trakcie procesu redoks, jest różny w tych zakresach potencjału. Redukcja C₆₀ do C₆₀⁻ lub C₆₀²⁻ prowadzi do wytworzenia ujemnego ładunku w warstwie co sprawia, że wnikają do niej kationy (TBA⁺). Natomiast elektrootlenienie Fc do Fc⁺ prowadzi do domieszkowania jej anionami (ClO₄⁻).

Pomiędzy tymi dwoma zakresami przewodzenia, tj. od -0,40 V do 0,20 V, (C₆₀-Fc)-Pd jest izolatorem i prąd faradajowski w tym zakresie nie płynie (Krzywa 1 na Rys. 78a). Dopiero obecność pyr-SWCNTs w warstwie polimeru prowadzi do pojawienia się w całym zakresie potencjałów dużych prądów pojemnościowych związanych z ładowaniem

i rozładowaniem warstwy podwójnej (Krzywa I' na Rys. 78b). Prądy te są dobrze wykształcone zwłaszcza w zakresie potencjałów, w którym polimer $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ jest izolatorem. Obecność pyr-SWCNTs w warstwie kompozytu przyczynia się do zwiększenia zarówno prądów katodowych, jak i anodowych (Krzywe I i I' na Rys. 78).



Rys. 78 Krzywe (I i I') voltamperometrii cyklicznej oraz zmian potencjałowych (2 i $2'$) częstotliwości rezonansowej, jak i (3 i $3'$) rezystancji dynamicznej dla (a) warstwy $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ oraz (b) warstwy pyr-SWCNTs/ $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ w $0,1\text{ M (TBA)ClO}_4$, w acetonitrylu. Obie warstwy były osadzone za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu $0,3\text{ mM } C_{60}$, $4,56\text{ mM Pd(ac)}_2$ i $0,1\text{ M (TBA)ClO}_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak $4:1$ ($v:v$) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au/pyr-SWCNTs. Szybkość polaryzacji wynosiła 100 mV s^{-1} .

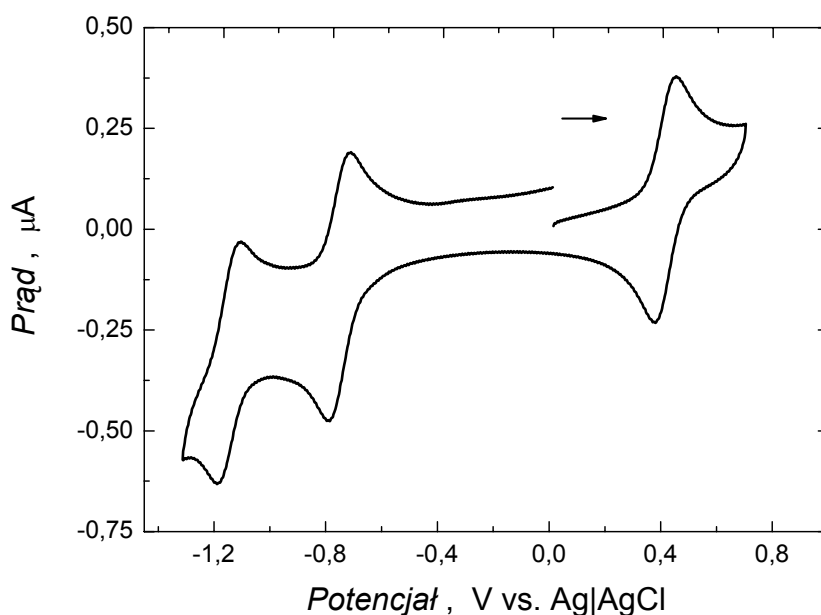
W zakresie potencjałów od $-0,40\text{ V}$ do $-1,50\text{ V}$ katodowemu przemiataniu potencjału początkowo nie towarzyszą zmiany częstotliwości rezonansowej i rezystancji dynamicznej dla obu warstw. Dopiero przy około $-0,50\text{ V}$ zarówno dla niedomieszkowanego $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$, jak i kompozytu częstotliwość rezonansowa maleje (odpowiednio, Krzywa 2 na Rys. 78a i Krzywa $2'$ na Rys. 78b). Elektroredukcji fulerenowej części $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ towarzyszy wnikanie do warstwy przeciwjonów TBA^+ . Dlatego masa warstwy wzrasta, co przejawia się jako spadek częstotliwości rezonansowej. Wnikając do warstwy przeciwjony kompensują jej

ujemny ładunek generowany w trakcie elektrowodukcji C_{60} . Spadkowi częstotliwości początkowo towarzyszy spadek rezystancji dynamicznej, a następnie jej wzrost (Krzywe 3 i 3', odpowiednio, na Rys. 78a i Rys. 78b). Możliwe, że początkowe wnikanie przeciwjonów do obu warstw powoduje ich usztywnienie. Dopiero przy drugiej elektrowodukcji C_{60} wnikające do obu warstw kolejne porcje przeciwjonów sprawiają, że zwiększają one swoją wiskoelastyczność. W trakcie katodowego przemiatania potencjału, częstotliwość rezonansowa dla $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ maleje o ~ 213 Hz, podczas gdy dla kompozytu o ~ 231 Hz. Najprawdopodobniej więcej przeciwjonów wnika do kompozytu niż do polimeru w związku z koniecznością zobojętnienia większego ujemnego ładunku (większy prąd) generowanego w trakcie tej elektrowodukcji. Pomimo to, zmiany rezystancji dynamicznej dla warstwy $\text{pyr-SWCNTs}[(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}]$ są w przybliżeniu takie same, jak dla warstwy $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$. Może to świadczyć o tym, że warstwa kompozytu jest nieco bardziej sztywna.

W zakresie dodatnich potencjałów, tj. od 0 do 0,60 V, na krzywych CV dla obu warstw (Krzywe 1 i 1' na Rys. 78) widoczna jest para anodowo-katodowych pików redoks związana z elektrowutlenieniem, a następnie elektrowodukcją ferocenowej części diady $C_{60}\text{-Fc}$. Zarówno prądy anodowe, jak i katodowe dla warstwy niedomieszkowanego polimeru (Krzywa 1 na Rys. 78a) są niższe niż prądy dla kompozytu (Krzywa 1' na Rys. 78b). Anodowej polaryzacji towarzyszy dla obu warstw gwałtowny spadek częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2' na Rys. 78) odpowiadający zwiększeniu masy warstwy wskutek wnikania do niej przeciwjonów ClO_4^- . Natomiast spadkowi częstotliwości nie towarzyszą zmiany rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3', odpowiednio, na Rys. 78a i Rys. 78b). Najwyraźniej wnikające do warstwy przeciwjony ClO_4^- nie zmieniają właściwości wiskoelastycznych obu warstw z uwagi na ich mniejsze efektywne promienie jonowe ($\sim 0,24$ nm) w porównaniu z promieniami TBA^+ ($\sim 0,41$ nm).

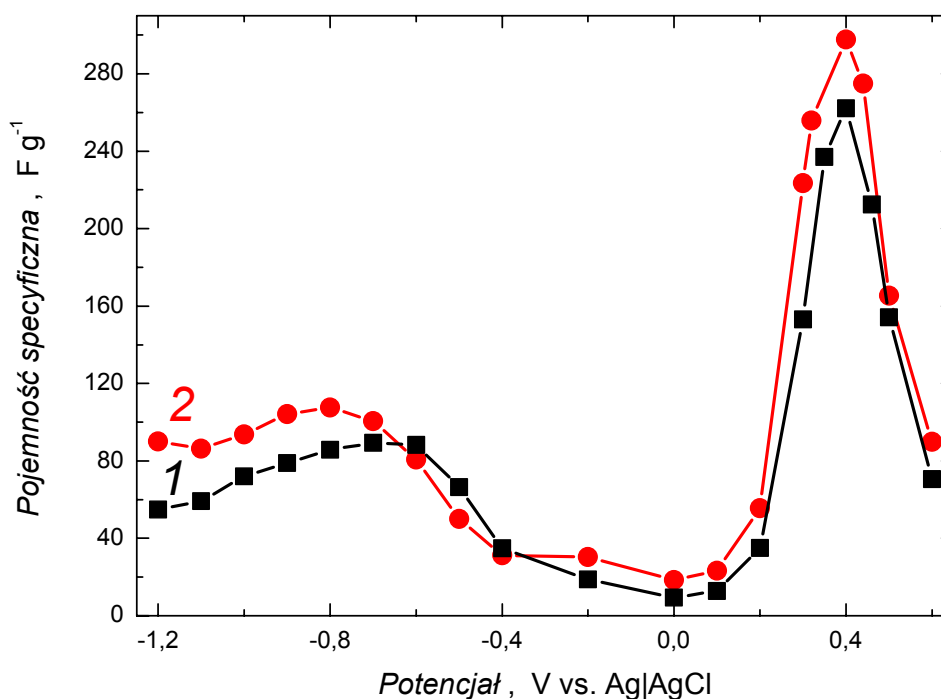
Przebieg zarówno krzywych zmian częstotliwości (Krzywe 2 i 2', odpowiednio, na Rys. 78a i Rys. 78b), jak i zmian rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 i 3', odpowiednio, na Rys. 78a i Rys. 78b) różni się od przebiegu takich krzywych dla warstw $\text{pyr-SWCNTs}[(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}]$ (Rozdz. 3.4.1). Na krzywych Δf vs. ΔE oraz ΔR vs. ΔE brak jest dobrze wykształconych dwóch odcinków o różnym nachyleniu odpowiadających pierwszej i drugiej elektrowodukcji C_{60} w $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$, charakterystycznych dla $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$. Najprawdopodobniej brak różniących się od siebie odcinków na krzywych Δf vs. ΔE oraz ΔR vs. ΔE odpowiadających pierwszej i drugiej elektrowodukcji C_{60} w $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ związane jest z tym, że potencjał zawracania równy $-1,20$ V odpowiada jedynie częściowej, drugiej

elektroredukcji C_{60} zarówno w warstwie $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$, jak i $\text{pyr-SWCNTs}(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$. Drugi pik katodowy dla $C_{60}\text{-Fc}$ w 0,1 M roztworze $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) występuje przy potencjale $-1,19$ V (Rys. 79), a zatem przy potencjale bliskim potencjałowi zawracania dla jednoczesnych pomiarów CV i PM warstw $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ i $\text{pyr-SWCNTs}(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ (Rys. 78b). Jednakże polaryzacja elektrody, pokrytej warstwą $(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$ albo $\text{pyr-SWCNTs}(C_{60}\text{-Pd})\text{-PBT}$, potencjałem bardziej ujemnym niż $-1,20$ V powoduje szybkie niszczenie warstwy i utratę jej elektroaktywności.



Rys. 79. Krzywa CV dla 0,34 mM $C_{60}\text{-Fc}$ roztworu 0,1 M $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na platynowej elektrodzie dyskowej o średnicy 1 mm. Szybkość przemiatania potencjału wynosiła $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Pojemność specyficzna elektrody pokrytej warstwą $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ lub $\text{pyr-SWCNTs}(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ silnie zależy od potencjału (Krzywe 1 i 2 na Rys. 80). W zakresie potencjałów, w którym polimer $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ wykazuje elektroaktywność, wartość C_s , zgodnie z oczekiwaniem, jest dużo wyższa niż w zakresie, w którym polimer jest nieprzewodzący. Pokrycie osadzonej na powierzchni elektrody cienkiej warstwy pyr-SWCNTs warstwą $(C_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ prowadzi do podwyższenia jej pojemności specyficznej. Jednakże różnice te nie są duże.

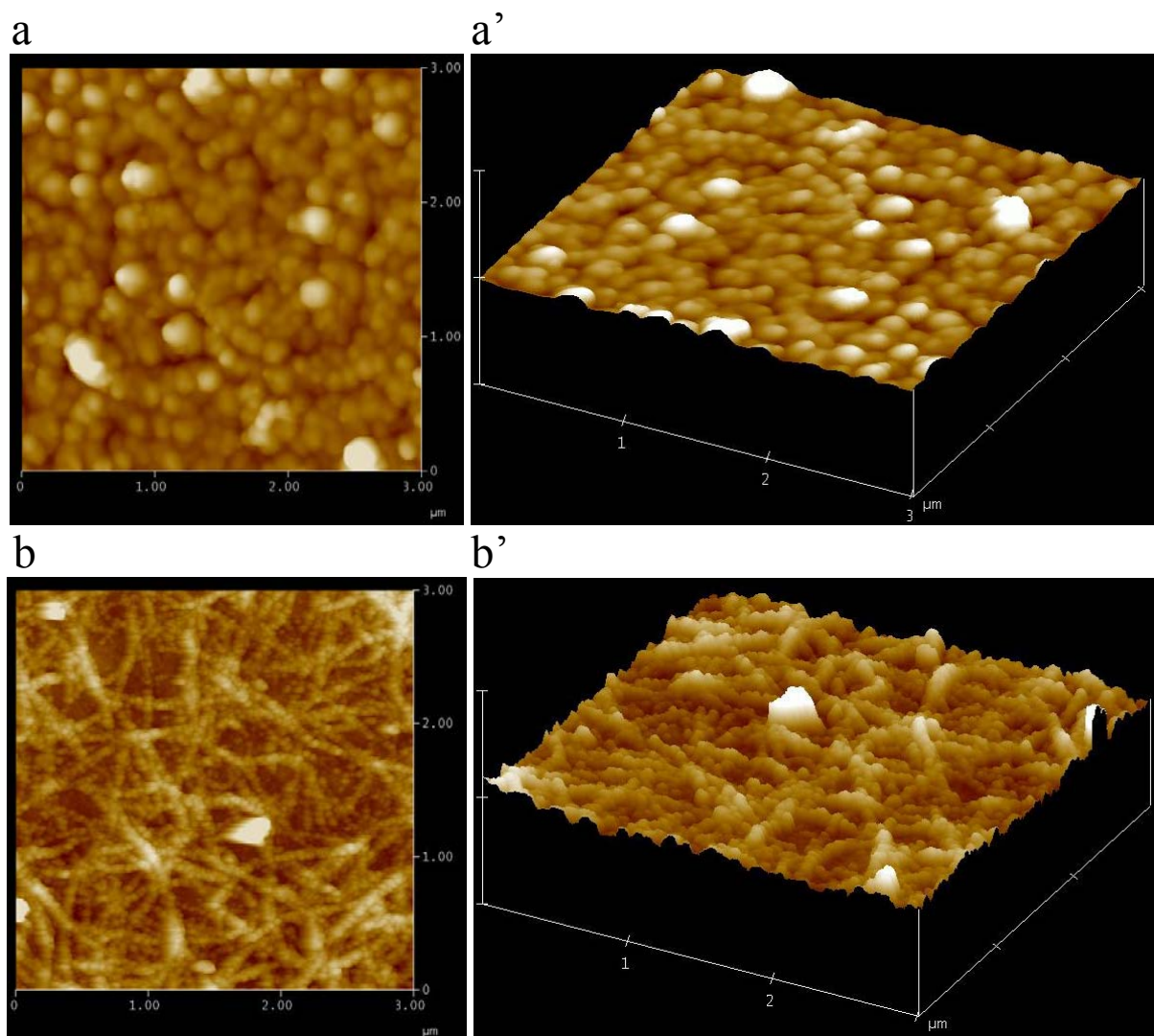


Rys. 80. Krzywa zależności pojemności specyficznej od potencjału dla elektrody pokrytej warstwą (1) (C₆₀-Fc)-Pd oraz (2) pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd w 0,1 M (TBA)ClO₄, w acetonitrylu.

3.6.2 Badanie topografii powierzchni warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd za pomocą mikroskopii sił atomowych

Rys. 81a i Rys. 81a' przedstawiają zdjęcia AFM warstwy (C₆₀-Fc)-Pd osadzonej na powierzchni elektrody ITO. Widoczne na nich połączone sferoidalne obiekty o średnicy od ~43 do ~145 nm tworzą warstwę o grubości ~280 nm. Polimer (C₆₀-Fc)-Pd tworzy dość jednolitą warstwę pokrywającą całą powierzchnię elektrody. Na Rys. 81b i Rys. 81b' widoczna jest warstwa kompozytu pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd. Zgodnie z oczekiwaniem, osadzenie w warunkach CV polimeru (C₆₀-Fc)-Pd na elektrodzie pokrytej pyr-SWCNTs prowadzi do powstania kompozytu o topografii podobnej do topografii kompozytu pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT. Polimer w postaci sferoidalnych obiektów, których średnica nie przekracza ~45 nm osadza się równomiernie na powierzchni wzajemnie splecionych wiązek pyr-SWCNTs. W obu przypadkach polimer (C₆₀-Fc)-Pd osadzono dla tej samej liczby cykli CV. Pomimo to, w przypadku niepokrytej elektrody polimer tworzy ziarna, których średnica jest średnio 2,5 razy większa od średnicy ziaren polimeru osadzonego na elektrodzie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs. Ta różnica jest prawdopodobnie spowodowana znacznym rozwinięciem powierzchni elektrody pokrytej nanorurkami. Polimer w trakcie osadzania pokrywa najpierw wolną powierzchnię tworząc monowarstwę. Dalsza polimeryzacja

proceedzi do osadzania kolejnych warstw, których ziarna łączą się tworząc większe obiekty. Średnia grubość warstwy kompozytu wynosi ~ 500 nm.



Rys. 81. (a) i (b) Dwuwymiarowe oraz (a') i (b') pseudotrójwymiarowe zdjęcia AFM obrazujące powierzchnię $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ warstwy (a) i (a') $(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ oraz (b) i (b') $\text{pyr-SWCNTs}|(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ osadzonej na elektrodzie ITO. Warstwę $(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ osadzono za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu $0,3 \text{ mM } \text{C}_{60}\text{-Fc}$, $4,56 \text{ mM } \text{Pd}(\text{ac})_2$ i $0,1 \text{ M } (\text{TBA})\text{ClO}_4$ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak $4 : 1$ ($v : v$). Szybkość przemiatania potencjału wynosiła 100 mV s^{-1} .

3.6.3 Badanie składu warstw $\text{pyr-SWCNTs}|(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej

Do wyznaczenia składu ilościowego warstw $(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ (Rys. 82) i $\text{pyr-SWCNTs}|(\text{C}_{60}\text{-Fc})\text{-Pd}$ (Rys. 83) osadzonych na elektrodzie ITO zastosowano spektroskopię XPS. Dla obu warstw na widmach XPS widoczne są piki charakterystyczne dla atomów Pd, Fe i C. W zakresie energii wiązania elektronów Pd 3d, w widmie XPS dla

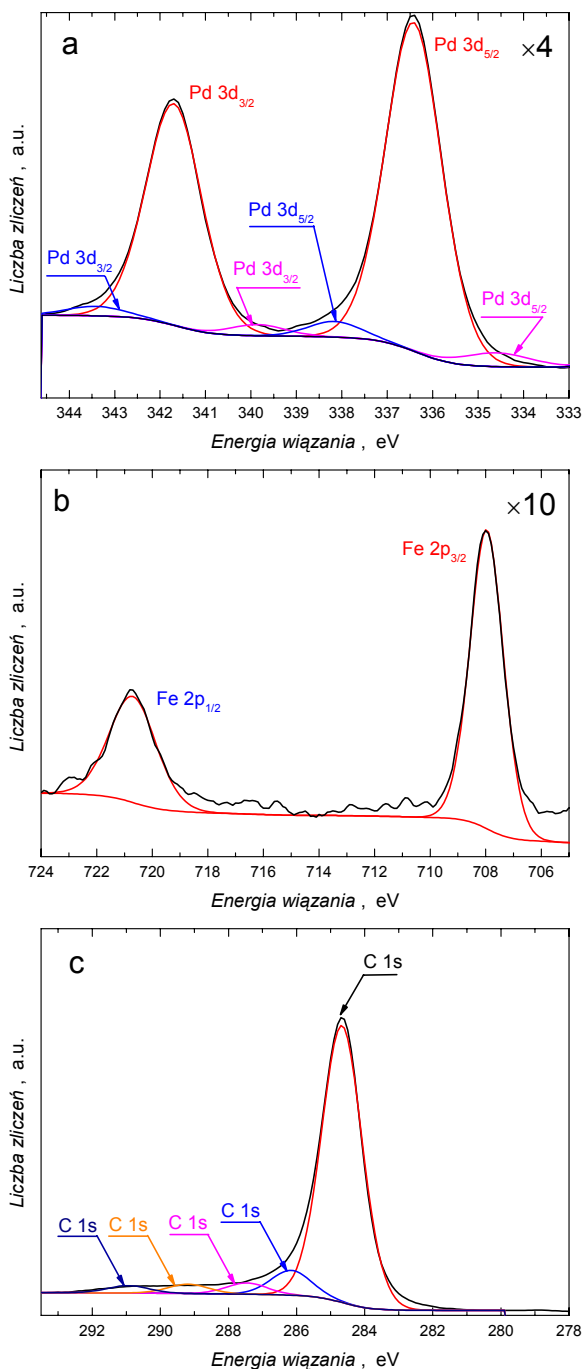
każdej z warstw widoczne są trzy pary pików pochodzących od trzech różnych form Pd (Rys. 82a i Rys. 83a). To znaczy, dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd widoczne są trzy pary pików odpowiadających energii wiązania elektronu 3d_{5/2} o wartości 334,6, 336,42 i 338,1 eV (Rys. 82a). Odległość pików 3d_{5/2} i odpowiadających im pików 3d_{3/2} wynosi 5,3 eV, zgodnie z danymi literaturowymi [264].

Piki występujące przy E_B równej 334,6 i 338,1 eV można przypisać, odpowiednio, formie Pd⁰ i Pd²⁺ [265]. Natomiast pik przy E_B = 336,42 eV może odpowiadać formie utlenionej palladu, którego stopień utlenienia zawarty jest pomiędzy 0 i 2+ [265].

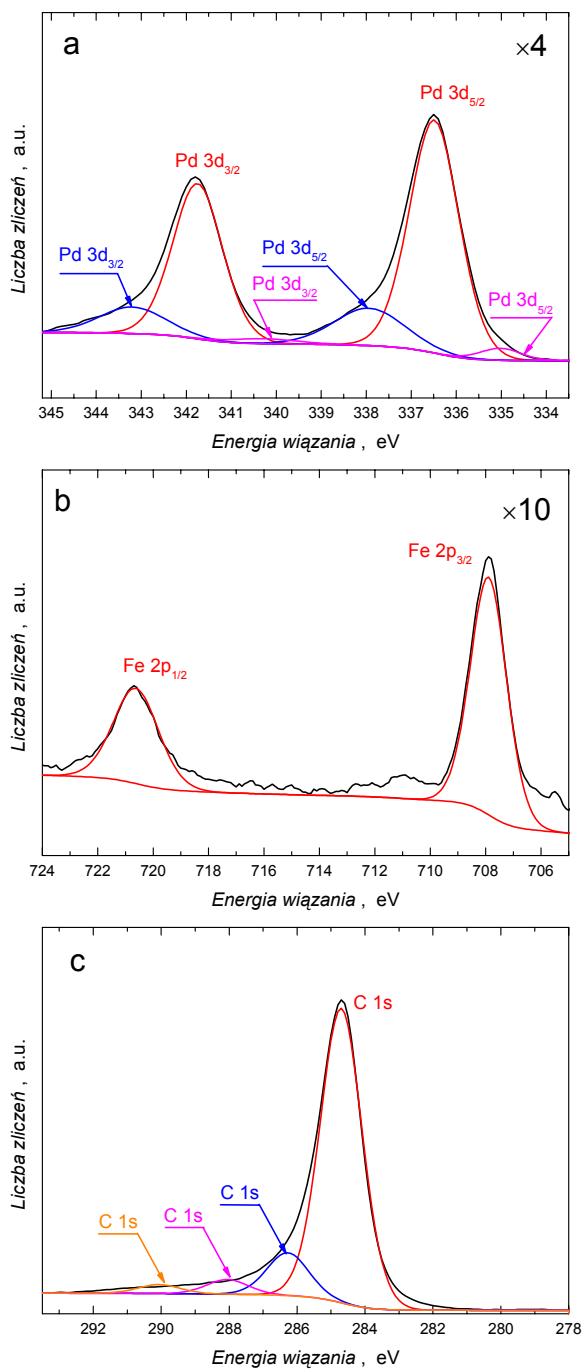
Wartości E_B dla elektronu 3d_{5/2} atomu palladu w warstwie pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd (Rys. 83a) wynoszą 335,0, 336,5 i 338,0 eV, a odległość pików 3d_{5/2} i odpowiadających im pików 3d_{3/2} wynosi 5,3 eV. Podobnie jak dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd, również dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd piki o E_B równej 335,0 i 338,0 eV odpowiadają, odpowiednio, formom Pd⁰ i Pd²⁺, podczas gdy pik przy 336,5 eV jest związany z palladem na stopniu utlenienia w zakresie od 0 do 2+.

Rys. 82b i Rys. 83b przedstawiają widma XPS dla elektronu 2p atomu żelaza, odpowiednio, dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd. Na obu widmach widoczna jest jedna para pików o energii wiązania elektronu 2p_{3/2}, odpowiednio, 708,0 (warstwa (C₆₀-Fc)-Pd, Rys. 82b) i 707,9 eV (warstwa pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd, Rys. 83b). Dla obu warstw różnica energii pików 2p_{3/2} i odpowiadającego mu pików 2p_{1/2} wynosi 12,8 eV, zgodnie z danymi literaturowymi [264]. Widoczne na widmie XPS piki Fe 2p_{3/2} są charakterystyczne dla atomu żelaza w cząsteczce ferrocenu [270].

W zakresie E_B elektronu C 1s, w widmie XPS warstwy (C₆₀-Fc)-Pd występuje pięć pików (Rys. 82c) przy E_B równej 284,7, 286,2, 287,5, 289,2, i 291,0 eV, o względnej intensywności 37,2 : 3,3 : 1,5 : 1,2 : 1. Pik o największej intensywności przy, E_B = 284,7 eV, pochodzi od atomów węgla cząsteczek C₆₀ [266]. Pozostałe cztery piki o znacznie mniejszej intensywności prawdopodobnie pochodzą od atomów węgla jonów TBA⁺ (286,2 eV) unieruchomionych w polimerze w trakcie elektropolimeryzacji, od grup karboksylowych ligandów octanowych (287,5 eV) i od procesów wibracyjnych, wymagających energii przejścia π→π* w C₆₀ (289,2 i 291,0 eV) [245].



Rys. 82. Widmo XPS warstwy (C₆₀-Fc)-Pd osadzonej za pomocą elektropolimeryzacji na elektrodzie ITO, w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla elektronów (a) Pd 3d, (b) Fe 2p i (c) C1s.



Rys. 83. Widmo XPS warstwy (C₆₀-Fc)-Pd osadzonej za pomocą elektropolimeryzacji na elektrodzie ITO elektroforetycznie porożonej warstwą pyr-SWCNTs, w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla elektronów (a) Pd 3d, (b) Fe 2p i (c) C1s.

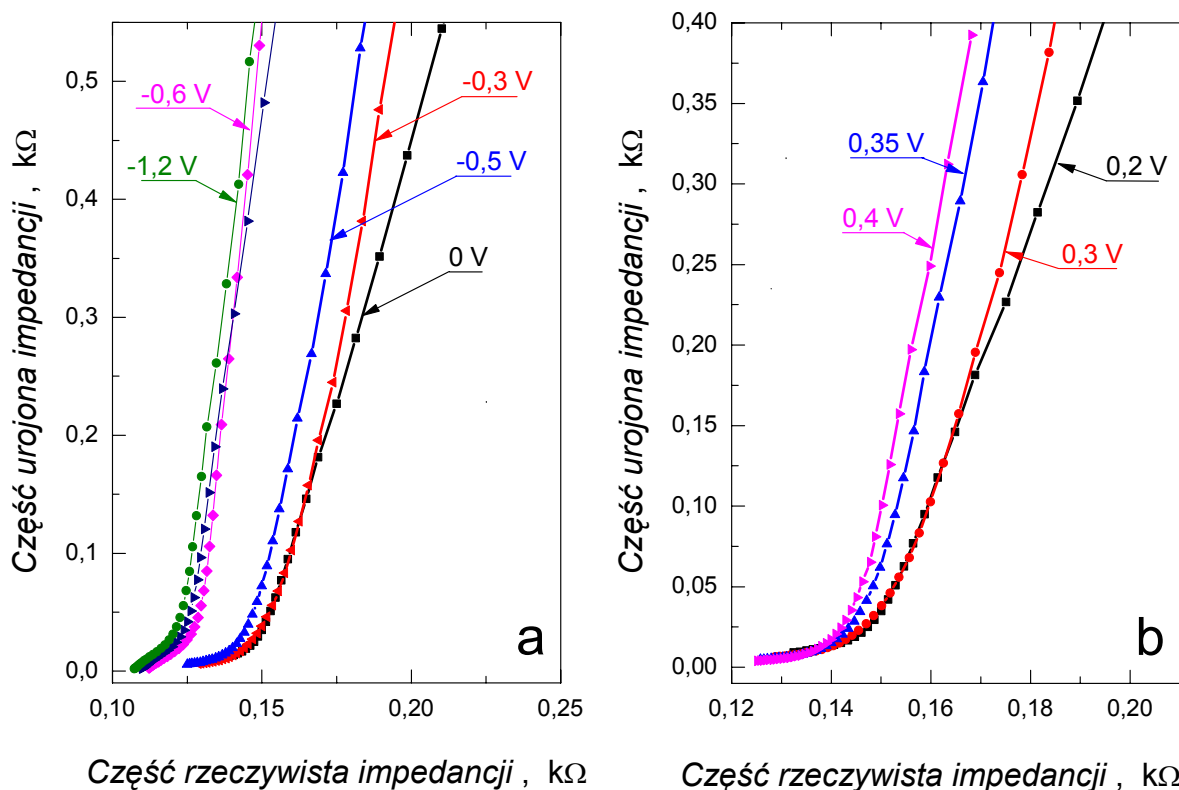
W widmie XPS warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd widoczne są cztery piki C 1s przy E_B równej 284,7, 286,3, 288,1, i 290,1 eV (Rys. 83c). Względna intensywność tych pików

wynosi 32,8 : 4,8 : 1,6 : 1. Pik charakteryzujący się największą intensywnością (284,7 eV) stanowi superpozycję sygnałów pochodzących od atomów węgla cząsteczek C₆₀, i pyr-SWCNTs. Pochodzenie pozostałych, znacznie niższych pików, jest najprawdopodobniej takie samo, jak dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd.

Z wyznaczonego pola powierzchni pod pikami dla elektronów Pd 3d, Fe 2p, C 1s dla warstwy (C₆₀-Fc)-Pd obliczono stosunek molowy C₆₀ : Pd : Fe ≈ 1 : 3 : 1. Wynika z niego, że polimer (C₆₀-Fc)-Pd najprawdopodobniej charakteryzuje się strukturą dwu- lub trójwymiarową.

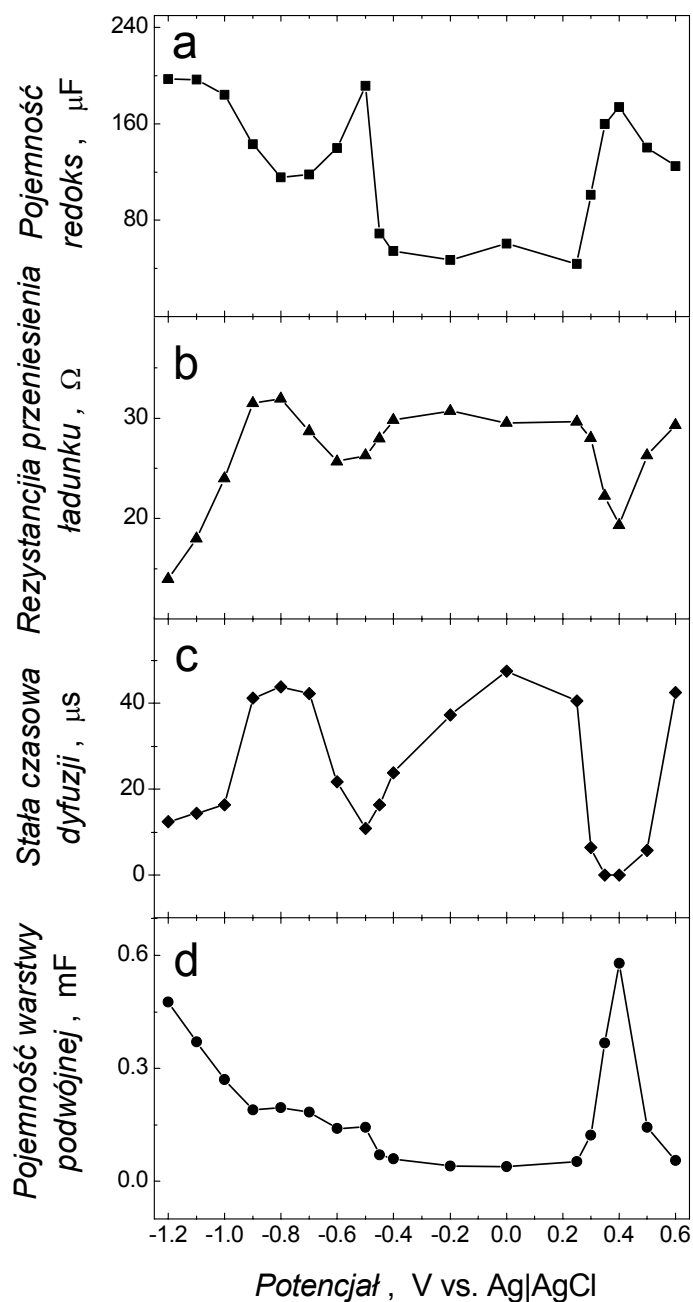
3.6.4 Badanie właściwości elektrycznych warstw pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd za pomocą woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Rys. 84 przedstawia wykresy zależności części urojonej impedancji (-Z'') od jej części rzeczywistej (Z') dla złotej elektrody dyskowej pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd w acetonitrylowym roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄. W obu zakresach polaryzacji elektrody, tj. od 0 do -1,10 V (Rys. 84a) i od 0 do 1 V (Rys. 84b) widoczny jest odcinek o nachyleniu ~45 ° przy wysokich i średnich wartościach częstotliwości. Zachowanie to jest podobne do zachowania kompozytu pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT i świadczy o tym, że szybkość transportu jonów w warstwie jest kontrolowana przez szybkość półnieskończonej dyfuzji przeciwjonów. Przy niskich częstotliwościach widoczny jest większy udział kontroli szybkości transportu jonów w warstwie przez szybkość dyfuzji z obszaru skończonego. Uwidacznia się to gwałtownym wzrostem urojonej części impedancji. W wyniku polaryzacji elektrody coraz większym ujemnym potencjałem krzywe -Z'' vs. Z' przesuwają się w kierunku niższych wartości rzeczywistej części impedancji jak również zwiększa się kąt nachylenia odcinka prostoliniowego dla średnich wartości częstotliwości (Rys. 84a). Natomiast przyłożenie coraz wyższych dodatnich potencjałów nie zmienia krzywych w części średnich częstotliwości. Zmianie ulega natomiast niskoczęstotliwościowa część krzywych -Z'' vs. Z'. To znaczy, im większy potencjał, tym ich nachylenie jest większe (Rys. 84b).



Rys. 84. Zależność części urojonej impedancji (Z'') od części rzeczywistej (Z') dla 4-mm Au elektrody dyskowej pokrytej warstwą pyr-SWCNTs(C_{60} -Fc)-Pd w 0,1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu w zakresie potencjałów (a) od 0 do -1,20 V i (b) od 0 do 0,50 V. Warstwę (C_{60} -Fc)-Pd osadzono za pomocą elektropolimeryzacji, w warunkach CV, z roztworu 0,3 mM C_{60} -Fc, 4,56 mM Pd(ac)₂ i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu do acetonitrylu jak 4 : 1 (v : v) na elektrodzie elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs.

Podobnie jak dla elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs(C_{60} -Pd)-PBT, również w przypadku warstwy pyr-SWCNTs(C_{60} -Fc)-Pd krzywe $-Z''$ vs. Z' analizowano za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego przedstawionego na Rys. 23. Na podstawie tej analizy otrzymano wartości pojemności redoks, pojemności warstwy podwójnej, rezystancji przeniesienia ładunku i stałej czasowej dyfuzji w zależności od potencjału (Rys. 85).



Rys. 85. Krzywe zależności zmian (a) pojemności redoks, (b) rezystancji przeniesienia ładunku, (c) stałej czasowej dyfuzji jonów i (d) pojemności warstwy podwójnej od potencjału dla 4-mm elektrody złotej pokrytej warstwą pyr-SWNTs|(C₆₀-Fc)-Pd w acetonitrylowym roztworze 0,1 M (TBA)ClO₄

W zakresie potencjałów od 0,30 do -0,30 V elektroda pokryta warstwą kompozytu charakteryzuje się niskim przewodnictwem. W zakresie tym zarówno wartości pojemności redoks, jak i pojemności warstwy podwójnej są niewielkie (odpowiednio, Rys. 85a i Rys. 85d). Wraz z dalszą katodową polaryzacją elektrody rezystancja przeniesienia ładunku stopniowo maleje (Rys. 85b), osiągając minimum przy -0,50 V, tzn. przy potencjale pierwszej elektrodredukcji C₆₀. Towarzyszy temu maksimum pojemności redoks (Rys. 85a)

i wzrost pojemności warstwy podwójnej (Rys. 85d). Natomiast stała czasowa dyfuzji osiąga minimum (Rys. 85c), co świadczy o wzroście szybkości dyfuzji przeciwjonów w warstwie. Przy potencjale $-0,50$ V warstwa wykazuje wysokie przewodnictwo redoks, a dyfundujące w niej przeciwjony osiągają maksymalne szybkości dyfuzji (Rys. 85c). Zachowanie to dość dobrze odzwierciedla elektrochemiczne zachowanie C_{60} .

Dalsza katodowa polaryzacja prowadzi do całkowitej elektroredukcji C_{60} do C_{60}^- co sprawia, że zarówno rezystancja przeniesienia ładunku (Rys. 85b), jak i stała czasowa dyfuzji wzrasta (Rys. 85c). Kompozyt staje się więc znów nieprzewodzący, a jego pojemność redoks maleje (Rys. 85a).

Drugi pik katodowy C_{60} występuje przy potencjale około $-0,90$ V. Zachowanie krzywych przedstawionych na Rys. 85 wyraźnie to potwierdza. A mianowicie, spadek rezystancji przeniesienia ładunku (Rys. 85b) połączony ze spadkiem stałej czasowej dyfuzji (Rys. 85c) wskazuje na wysokie przewodnictwo warstwy, która w wyniku zachodzących w niej reakcji redoks zwiększa zarówno swoją pojemność redoks (Rys. 85a), jak i pojemność warstwy podwójnej (Rys. 85d).

4 Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona praca obejmuje przygotowywanie, a następnie badanie wybranych właściwości cienkich warstw zbudowanych z (i) osadzonych elektroforetycznie agregatów C_{60} i pyr-SWCNTs oraz (ii) kompozytów złożonych z polimerów fulerenowych, takich jak C_{60} -Pd, C_{60} -O, $(C_{60}$ -Fc)-Pd oraz polimeru fulerenowo-bitiofenowego $(C_{60}$ -Pd)-PBT i pyr-SWCNTs. W pracy wykorzystano różne metody przygotowania tych warstw. Agregaty C_{60} , jak i pyr-SWCNTs osadzono elektroforetycznie, natomiast polimery osadzono na drodze elektropolimeryzacji w warunkach CV. Elektroforetyczne osadzanie, w przeciwieństwie do innych metod, umożliwia przygotowanie warstwy o żądanej masie przy jednoczesnej kontroli topografii jej powierzchni. Kompozyty otrzymywano jednoetapowo lub dwuetapowo. Pierwsza metoda polegała na osadzaniu polimeru z roztworu zawierającego jego monomery w obecności pyr-SWCNTs. Natomiast dwuetapowa metoda polegała na osadzaniu polimeru w warunkach CV, ale na elektrodzie uprzednio elektroforetycznie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs. Właściwości otrzymanych warstw przebadano pod kątem ich charakterystyki elektrochemicznej, topograficznej, strukturalnej i wiskoelastycznej.

W pierwszej części rozprawy przedstawione są warstwy C_{60} i pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzone na elektrodach stałych. Osadzanie zarówno C_{60} , jak i pyr-SWCNTs prowadzi do otrzymywania stosunkowo szorstkich warstw o kontrolowanej za pomocą (i) wysokości przyłożonego napięcia i (ii) czasu agregowania (w przypadku C_{60}) lub (iii) czasu osadzania (w przypadku pyr-SWCNTs), topografii. Szybkość osadzania zarówno C_{60} , jak i pyr-SWCNTs nie jest stała w czasie. Początkowo szybkość ta gwałtownie wzrasta, w przybliżeniu liniowo, a następnie maleje. W przypadku warstwy C_{60} , przyczyną zmniejszania szybkości osadzania w czasie może być ciągły wzrost w roztworze agregatów fulerenów prowadzący do obniżenia ich ruchliwości. Drugą przyczyną, która także leży u podstaw spadku szybkości osadzania pyr-SWCNTs, może być blokowanie powierzchni elektrody wskutek postępującego wzrostu warstwy, a tym samym spadku natężenia efektywnego pola elektrycznego odpowiedzialnego za migrację zarówno pyr-SWCNTs, jak i C_{60} z głębi roztworu do elektrody.

Wydłużenie czasu agregacji powoduje osadzenie, przy tym samym napięciu, gładszych warstw C_{60} . Z kolei podwyższenie napięcia prowadzi do osadzania, w tym samym czasie agregacji, większych agregatów C_{60} . Oznacza to, że stężenie agregatów w roztworze jest kontrolowane przez czas ich powstawania, ale ich wielkość - przez wysokość przyłożonego

napięcia. Agregaty C_{60} , po osadzeniu na powierzchni elektrody, stopniowo łączą się ze sobą pokrywając powierzchnię elektrody bardziej ciągłą i mniej porowatą warstwą przy dłuższym czasie agregowania i wyższym napięciu osadzania. Stopień pokrycia powierzchni elektrody także zależy od czasu agregowania i wysokości przyłożonego napięcia. To znaczy, dla krótkiego czasu agregowania agregaty C_{60} pokrywają ~50% powierzchni elektrody, podczas gdy dla długiego - ~75%. Struktura tworzących warstwę agregatów C_{60} nie ma cech fraktalnych, gdyż krzywa obrazująca zmianę masy warstwy podczas osadzania w funkcji czasu wzrasta wykładniczo.

Możliwość kontroli topografii powierzchni jest niezwykle istotna z punktu widzenia zastosowania techniki elektroforetycznego osadzania C_{60} do budowy porowatych elektrod, np. w zastosowaniu do ogniw paliwowych, chemo- i biocujników lub urządzeń fotowoltaicznych.

Elektroforetyczne osadzanie pyr-SWCNTs również umożliwia kontrolę szorstkości powierzchni i grubości osadzanych warstw. Przy dłuższym czasie osadzania, lecz przy tym samym napięciu, uzyskano warstwy grubsze i bardziej chropowate. Z kolei osadzanie pyr-SWCNTs przez taki sam czas, ale przy dwukrotnie wyższym napięciu, prowadzi do otrzymania warstw grubszych, lecz o podobnym rozwinięciu powierzchni jak w przypadku warstw osadzonych przy napięciu dwukrotnie niższym. Przyczyną takiego zachowania jest osadzanie grubszych wiązek pyr-SWCNTs przy wyższym napięciu.

Osadzone elektroforetycznie warstwy agregatów C_{60} charakteryzują się stosunkowo wysokim pozornym przewodnictwem redoks, wynoszącym $4,3 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$.

Elektroredukcja, a następnie elektrotlenianie warstw elektroforetycznie osadzonych agregatów C_{60} znacząco wpływa na ich wiskoelastyczność, strukturę i stabilność. Elektroredukcji C_{60} do C_{60}^- w warstwie towarzyszy wnikanie do niej zarówno przeciwjonów TBA^+ , jak również par jonowych elektrolitu podstawowego, $TBA^+ \cdots PF_6^-$, o stosunku molowym $C_{60} : TBA^+ : PF_6^- \approx 1 : 2 : 1$. Wnikanie to jest przyczyną zmian właściwości wiskoelastycznych warstwy oraz jej struktury. Elektrotlenianie uprzednio elektrozredukowanej warstwy agregatów C_{60} prowadzi do przywrócenia wyjściowej struktury krystalicznej warstwy, co świadczy o całkowitym usuwaniu z niej zarówno kationów TBA^+ jak i soli $(TBA)PF_6$. Wielocykliczne przemiatanie potencjału w zakresie pierwszych dwóch pików katodowych C_{60} stopniowo niszczy warstwę, a elektroredukcja C_{60} do C_{60}^{3-} sprawia, że warstwa ulega całkowitemu rozpuszczeniu.

Osadzone za pomocą elektroforezy warstwy pyr-SWCNTs są trwałe, a ich powierzchnia jest stosunkowo dobrze rozwinięta. Charakteryzuje je pojemnościowy kształt krzywych CV i wysoka dynamika propagacji jonów w warstwie. Pojemność specyficzna tych warstw zależy od potencjału i szybkości polaryzacji. Średnia wartość pojemności specyficznej tych warstw wynosi $\sim 50 \text{ F g}^{-1}$, co w świetle aktualnych osiągnięć w tej dziedzinie sytuuje je dość wysoko.

Elektroforetycznie osadzone warstwy pyr-SWCNTs wykorzystano do przygotowywania kompozytów polimerowo-nanorurkowych.

Druga część rozprawy została poświęcona badaniom nad otrzymywaniem i wybranymi właściwościami kompozytów polimerowo-nanorurkowych. Pierwszym badanym kompozytem był materiał zbudowany z C_{60} -Pd, osadzony w warunkach CV z roztworu zawierającego jego monomery i pyr-SWCNTs. Otrzymany kompozyt wykazuje elektroaktywność w ujemnym zakresie potencjałów i charakteryzuje się zarówno wyższym przewodnictwem redoks, wynoszącym $3,7 \times 10^{-6} \text{ S}$, w porównaniu z przewodnictwem polimeru, równym $2,9 \times 10^{-6} \text{ S}$, jak i wyższą pojemnością specyficzną wynoszącą 139 F g^{-1} i 80 F g^{-1} , odpowiednio, dla kompozytu i niedomieszkowanego polimeru. Prawdopodobnie różnice te wynikają z różnicy w strukturze, jak i porowatości obu warstw. C_{60} -Pd tworzy dość jednolitą, zbudowaną ze sferoidalnych obiektów o średnicy od 180 do 220 nm, warstwę. Z kolei pyr-SWCNTs| C_{60} -Pd to materiał porowaty zbudowany ze splecionych ze sobą wiązek pyr-SWCNTs pokrytych kulistymi sferoidalnymi obiektami polimerowymi o średnicy od 90 do 100 nm. Obecność pyr-SWCNTs w warstwie poprawia jej wiskoelastyczność sprawiając, że wnikające do niej przeciwjony w trakcie pomiarów CV nie powodują tak dużych zmian w jej strukturze jak w przypadku warstw niedomieszkowanego C_{60} -Pd. Domieszkowanie C_{60} -Pd nanorurkami zwiększa zarówno pojemność warstwy podwójnej, jak i pojemność redoks, obniżając przy tym opór przeniesienia ładunku i podwyższając szybkość dyfuzji przeciwjonów w warstwie.

Kolejnym etapem badań było wytworzenie materiału kompozytowego charakteryzującego się przewodnictwem w bardzo szerokim zakresie potencjałów, zarówno ujemnych jak i dodatnich. W tym celu, wykorzystując doświadczenie w osadzaniu pyr-SWCNTs za pomocą elektroforezy, osadzono warstwę nanorurek, którą następnie pokryto mieszaną warstwą dwóch przewodzących polimerów, tj. C_{60} -Pd i PBT. Polimery te w sposób równomierny osadziły się na powierzchni nanorurek w postaci sferoidalnych ziaren. C_{60} -Pd jest polimerem typu redox przewodzącym w ujemnym zakresie potencjałów. Z kolei PBT

jest polimerem wykazującym przewodnictwo π -elektronowe przy potencjałach dodatnich. Przygotowana warstwa pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT charakteryzuje się więc zarówno wysokim przewodnictwem w szerokim zakresie dodatnich i ujemnych potencjałów, jak i dużą pojemnością specyficzną. Pojemność ta silnie zależy od potencjału i w zakresie, w którym polimery C₆₀-Pd i PBT wykazują elektroaktywność jej średnia wartość wynosi, odpowiednio, 87 i 140 F g⁻¹. Zgodnie z oczekiwaniami, jest więc ona dużo wyższa niż przy potencjałach, przy których oba polimery są nieprzewodzące, gdzie średnia wartość $C_s \approx 45$ F g⁻¹. Dla porównania, analogiczne wartości C_s dla niedomieszkowanego nanorurkami polimeru wynoszą, odpowiednio, 57, 137 i 14 F g⁻¹. Warstwa pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT wykazuje stabilność w jednoczesnych pomiarach elektrochemicznych i piezomikrograwimetrycznych. Ponadto zarówno w trakcie elektrodukcji, jak i elektROUTLENIANIA jest ona bardziej sztywna niż warstwa (C₆₀-Pd)-PBT. Elektroda pokryta warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT wykazuje typową dla kondensatorów elektrochemicznych potencjałową charakterystykę ładowania i rozładowania. Ładunek ładowania i rozładowania elektrody jest porównywalny, wskazując na wysoką sprawność warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT. Średnia stała czasowa dyfuzji jonów nie przekracza $\sim 0,03$ s, co świadczy o znacznej dynamice rozchodzenia się ładunku w tej warstwie.

Innym polimerem fulerenowym, który zastosowano w niniejszej pracy do przygotowania kompozytu polimerowo-nanorurkowego był C₆₀-O. Zanim przystąpiono do osadzania tego kompozytu na elektrodzie, podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu polimeryzacji C₆₀ w obecności O₂ w warunkach CV. Postulowany wcześniej mechanizm [121] został w niniejszych badaniach zweryfikowany, a uzyskane wyniki pozwoliły przybliżyć się do jego zrozumienia. Okazało się, że w obecności O₂ produkty drugiej elektrodukcji C₆₀ natychmiast ulegają reakcji następczej najprawdopodobniej z rodnikami ponadtlenkowymi, O₂^{•-}, generowanymi przy niemal tych samych potencjałach co C₆₀²⁻. Produkty tych reakcji tworzą dimery fulerenowo-tlenowe, które po pierwszym cyklu CV osadzają się na powierzchni elektrody pracującej stanowiąc jako prekursor dalszej polimeryzacji. C₆₀-O, jest polimerem, którego struktura silnie zależy od liczby cykli CV zrealizowanych w trakcie jego przygotowania. Na przykład, po dziesięciu cyklach struktura ta ma charakter trójwymiarowy. Z jednoczesnych pomiarów CV i PM wynika, że zarówno warstwa C₆₀-O jak i pyr-SWCNTs|C₆₀-O jest nietrwała i po około 20 cyklach CV aktywność elektrochemiczna obu warstw spada o około 65%. Uwidacznia się to poprzez spadek prądów

anodowych i katodowych w kolejnych cyklach CV, jak i stopniowy wzrost częstotliwości rezonansowej świadczą o powolnym rozpuszczaniu warstw.

Kolejnym polimerem fulerenowym zastosowanym do pokrywania za pomocą elektropolimeryzacji elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs był C₆₀-Fc. Wytworzony w ten sposób kompozyt nie tylko można wykorzystać do budowy elektrod kondensatorów elektrochemicznych, ale także do ogniw fotowoltaicznych z uwagi na donorowo-akceptorowy charakter merów C₆₀-Fc. Dla obu warstw, tj. (C₆₀-Fc)-Pd i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd, na krzywych CV widoczne są anodowe i katodowe zakresy aktywności elektrodowej, w których obie warstwy mają charakter przewodzący. Zarówno przy potencjałach elektroredukcji, jak i elektroutleniania warstwa kompozytu jest bardziej sztywna niż warstwa (C₆₀-Pd)-PBT. Podobnie jak dla pyr-SCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT, pojemność specyficzna elektrody pokrytej warstwą (C₆₀-Fc)-Pd lub pyr-SCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd silnie zależy od potencjału. Średnia wartość C_s w dodatnim i ujemnym zakresie potencjałów dla elektrody pokrytej pyr-SCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd wynosi, odpowiednio, 218 i 97 F g⁻¹, podczas gdy analogiczna pojemność specyficzna dla elektrody pokrytej (C₆₀-Fc)-Pd wynosi, odpowiednio, 181 i 73 F g⁻¹.

W Tabeli 3 zebrano maksymalne wartości pojemności specyficznej elektrod pokrytych warstwami polimerowymi, kompozytowymi i pyr-SWCNTs dla różnych zakresów potencjałów, wyznaczone w niniejszych badaniach.

Tabela 3. Wartości maksymalnej pojemności specyficznej dla różnych zakresów potencjałów elektrody pokrytej warstwą (i) elektroforetycznie osadzonych pyr-SWCNTs, (ii) polimerów fulerenowych osadzonych za pomocą elektropolimeryzacji i (iii) kompozytu zbudowanego z tych polimerów i pyr-SWCNTs

Warstwa	Uśredniona pojemność specyficzna $F\ g^{-1}$	
	Dodatni zakres potencjałów	Ujemny zakres potencjałów
pyr-SWCNTs	50	50
pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)	-	139
C ₆₀ -Pd	-	80
pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Pd)-PBT	210	120
(C ₆₀ -Pd)-PBT	190	80
pyr-SWCNTs (C ₆₀ -Fc)-Pd	218	181
(C ₆₀ -Fc)-Pd	97	73

Wyznaczone wartości C_s , jak również wysokie przewodnictwo połączone z trwałością i łatwością przygotowywania wskazują na przydatność, w szczególności warstw (pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT), do budowy kondensatorów elektrochemicznych, a warstw (pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-Pd) - do budowy ogniw fotowoltaicznych i chemosensorów, np. do oznaczania adenozyntroójfosforanu, ATP.

5 Proponowane kierunki dalszych badań

W ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej PAN, w dostępnym czasie, wykonałem badania, których wyniki przedstawione są w niniejszej rozprawie. Jako kontynuację i rozwój zapoczątkowanej przeze mnie tematyki można zaproponować dalsze badania obejmujące m.in.:

- (a) Osadzenie za pomocą elektroforezy warstw ferocenowej, Fc, pochodnej C_{60} , C_{60} -Fc, która jest elektronową diadą donorowo-akceptorową. Następnie warto byłoby przeprowadzić badania wygaszania stanów wzbudzonych donora Fc, wytworzonych przez naświetlanie, za pomocą pomiarów emisji czasowo-rozdzielczej jak i skuteczności wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w stanie wzbudzonym za pomocą analizy przejściowych widm elektronowych. Badania te miałyby na celu określenie możliwości zastosowania tych warstw do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych.
- (b) Dla porównania badania takie należałoby wykonać również dla kompozytu pyr-SWCNTs|(C₆₀-Fc)-PBT.
- (c) Doświadczenie w przygotowaniu warstw złożonych z pyr-SWCNTs i polimerów fulerenowych można wykorzystać do osadzenia warstw kompozytowych innych pochodnych fulerenowych, takich jak pochodna uracylowa, C₆₀-ur, czy też ferocenowo-amidowa, (C₆₀-Fc)-amid, wykorzystując je, po spolimeryzowaniu w obecności octanu Pd(II), do budowy chemocujników, np. do oznaczania adenozyotrójfosforanu, ATP.

6 Bibliografia

1. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Rahman, J. Choi, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2157.
2. D. M. Guldi, C. Luo, D. Koktysh, N. A. Kotov, T. Da Ros, S. Bosi, M. Prato, *Nano Lett.* **2002**, 2, 775.
3. M. F. Suárez, F. Marken, R. G. Compton, A. M. Bond, W. Miao, C. L. Raston, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5637.
4. A. M. Bond, W. Miao, C. L. Raston, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2320.
5. W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4163.
6. W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6871.
7. S. Conoci, D. M. Guldi, S. Nardis, R. Paolesse, K. Kordatos, M. Prato, G. Ricciardi, M. G. H. Vicente, I. Zilbermann, L. Valli, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6523.
8. K. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1193.
9. S. Uemura, P. Samori, M. Kunitake, C. Hirayama, J. Rabe, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3366.
10. S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1614.
11. S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2021.
12. P. V. Kamat, S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. G. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3914.
13. K. Vinodgopal, M. Haria, D. Meisel, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2004**, 4, 415.
14. Y. M. Wang, P. V. Kamat, L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8793.
15. A. Beeby, J. Eastoe, R. K. Heenan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 173.
16. Y.-P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12705.
17. D. M. Guldi, H. Hungerbuchler, K. D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13487.
18. S. Nath, H. Pal, D. K. Palit, A. V. Sapre, J. P. Mittal, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10158.
19. P. V. Kamat, K. G. Thomas, *Molecular Assembly of Fullerenes as Nanoclusters and Nanostructured Films*, w *Nanoscale Materials*, L.M. Liz-Marzán, P.V. Kamat, **2003**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Boston, 475.
20. S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Toganoh, U. E. Hackler, H. Isobe, E. Nakamura, *Science* **2001**, 291, 1944.
21. V. Biju, S. Barazzouk, K. G. Thomas, M. V. George, P. V. Kamat, *Langmuir* **2001**, 17, 2930.
22. W. Kutner, P. Pieta, R. Nowakowski, J. W. Sobczak, Z. Kaszukur, A. L. McCarty, F. D'Souza, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5635.
23. T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 304.
24. T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **2000**, 340.
25. N. Nakashima, w *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, 545.
26. N. Nakashima, T. Kuriyama, T. Tokunaga, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Lett.* **1998**, 633.
27. N. Nakashima, Y. Nonaka, T. Nakanishi, T. Sagara, H. Murakami, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7328.
28. N. Nakashima, T. Tokunaga, Y. Nonaka, T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, *Angev. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2671.
29. F. Song, L. Echegoyen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5844.
30. J. Chlistunoff, D. Cliffl, A. Bard, *J. Thin Solid Films* **1995**, 257, 166.
31. K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, *Pol. J. Chem.* **2000**, 74, 1.
32. P. Janda, T. Krieg, L. Dunsch, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1434.

33. S. Uemura, A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi, C. Hirayama, *Chem. Lett.* **1999**, 279.
34. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
35. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazques, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
36. www.seas.upenn.edu/mse/research/nanotubes.html.
37. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. d. Heer, *Science* **2002**, 297, 787.
38. B. J. Yakobson, R. E. Smalley, *La Recherche*. **1998**, 307, 50.
39. P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787.
40. M. Endo, M. S. Strano, P. M. Ajayan, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* Topics in Applied Physics. Vol. 111: Springer Berlin / Heidelberg, **2008**.
41. J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, S. X. Yang, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Synth. Met.* **2002**, 125, 289.
42. P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, *Nano Lett.* **2003**, 82, 961.
43. L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 961.
44. M. Hughes, M. S. P. Shaffer, A. C. Renouf, C. Singh, C. G.Z, D. J. Fray, A. H. Windle, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 382.
45. Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 2004, 298.
46. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1480.
47. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, 289, 94.
48. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447.
49. D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O'Connell, K. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 338, 14.
50. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, *Science* **2004**, 350, 1273.
51. D. Zhang, K. Ryu, X., L., E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, C. Zhou, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1880.
52. K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Small* **2006**, 2, 1021.
53. T. J. Simmons, D. Hashim, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 129, 10088.
54. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chaplin, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, 287, 622.
55. S. J. Tans, Verschueren, C. Dekkker, *Nature* **1998**, 393, 49.
56. J. L. Bahr, J. M. Tour, *Mater. Chem.* **2002**, 12, 1952.
57. S. B. Sinott, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, 2, 113.
58. J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Q. Peng, L. W. Chiang, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.* **2003**, 3, 331.
59. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L. C. Brinson, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1290.
60. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1058.
61. J. H. Kim, K. W. Nam, S. B. Ma, K. B. Kim, *Carbon* **2006**, 44, 1963.
62. A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, E. J. Minay, M. S. P. Shaffer, *Carbon* **2006**, 44, 3149.
63. O. O. V. d. Biest, L. J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 327.
64. A. R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 251.

65. P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1987.
66. M. Fujitsuka, H. Kasai, A. Masuhara, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, A. Watanabe, O. Ito, *Chem. Lett.* **1997**, 1211.
67. Q. Ying, J. Marecek, B. Chu, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 214.
68. R. Alargova, S. Deguchi, K. Tsujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10460.
69. Y. P. Sun, C. Bunker, *Nature* **1993**, *365*, 398.
70. S. Nath, H. Pal, A. V. Sapre, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 143.
71. L. A. Bulavin, Adamenko, II, V. M. Yashchuk, T. Y. Ogul'chansky, Y. I. Prylutsky, S. S. Durov, P. Scharff, *J. Mol. Liquids* **2001**, *93*, 187.
72. P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 4014.
73. J. Liu, A. G. Rinzier, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253.
74. K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180.
75. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95.
76. K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon* **1996**, *34*, 279.
77. M. S. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, *Carbon* **1998**, *36*, 1603.
78. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712.
79. C. Du, J. Yeh, N. Pan, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 548.
80. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
81. P. R. Marcoux, P. Hapiot, P. Batail, J. Pinson, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 302.
82. M. Knez, M. Sumser, A. M. Bittner, C. Wege, H. Jeske, S. Kooi, M. Burghard, K. Kern, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *522*, 70.
83. H. Zhang, L. Fan, Y. Fang, S. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 346.
84. H. Zhang, L. Fan, Y. Fang, S. Yang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7161.
85. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838.
86. N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 638.
87. H. Jaegfeldt, T. Kuwana, G. Johansson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *105*, 1805.
88. E. Katz, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *365*, 157.
89. M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 265.
90. B. J. C. Thomas, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 980.
91. W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Lee, M. J. Yun, J. H. Kang, Y. S. Choi, N. S. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1547.
92. Y. W. Jin, J. E. Jung, Y. J. Park, J. H. Choi, D. S. Jung, H. W. Lee, S. H. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, T. Y. Ko, S. J. Lee, S. Y. Hwang, J. H. You, J. B. Yoo, C. Y. Park, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1065.
93. C. S. Du, D. Heldebrant, N. Pan, *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 434.
94. C. S. Du, D. Heldebrant, N. Pan, *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 565.
95. H. Zhao, H. Song, Z. Li, G. Yuan, Y. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *251*, 242.
96. J. Bae, Y. Yoon, S. Lee, H. Baik, *Physica B* **2002**, *323*, 169.
97. D. Kurnosov, A. S. Bugaev, K. N. Nikolski, R. Tchesov, E. Sheshin, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *215*, 232.
98. Y. Nakayama, S. Akita, *Synth. Met.* **2001**, *117*, 207.

99. K. Yu, Z. Zhu, Q. Li, W. Lu, *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 811.
100. S. Oh, J. Zhang, Y. Cheng, H. Shimoda, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3738.
101. G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19960.
102. G. Girishkumar, M. Rettker, R. Underhile, D. Binz, K. Vinodgopal, P. McGinn, P. V. Kamat, *Langmuir* **2005**, *21*, 8487.
103. S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17015.
104. P. V. Kamat, K. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10757.
105. B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1770.
106. C. Y. Lee, H. M. Chuang, S. Y. Li, P. Lin, T. Y. Tseng, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A716.
107. H. Ma, L. Zhang, J. Zhang, L. Zhang, N. Yao, B. Zang, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *251*, 258.
108. K. Winkler, A. L. Balch, W. Kutner, *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *10*, 761.
109. Q. Xie, E. Ptrez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *114*, 3979.
110. C. Bruno, I. Dubitski, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, A. Zaopo, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *125*, 15738.
111. P. Zhou, Z. H. Dong, A. Rao, P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 337.
112. C. Yeretjian, K. Hansen, F. N. Diedrich, R. L. Whetten, *Nature* **1992**, *359*, 44.
113. A. Ito, T. Morikawa, Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 333.
114. H. Yamawaki, M. Yoshida, Y. Kakadate, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, K. Aoki, R. Ruoff, R. Malhorta, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1997**, *97*, 11161.
115. A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X. X. Bi, P. C. Eklund, D. C. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science* **1993**, *250*, 955.
116. N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5790.
117. Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pachman, J. H. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 577.
118. P. Strasser, M. Ata, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4131.
119. K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17431.
120. K. Winkler, D. A. Costa, W. R. Fawcett, A. L. Balch, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 153.
121. E. P. Krinichnaya, A. P. Moravsky, O. Efimov, J. W. Sobczak, K. Winkler, W. Kutner, A. L. Balch, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1468.
122. A. D. Bettencourt-Dias, K. Winkler, W. R. Fawcett, A. L. Balch, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 109.
123. A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123.
124. H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 377.
125. K. Nagashima, Y. Kato, H. Yamaguchi, E. Kiura, T. Kawanishi, M. Kato, Y. Saito, M. Haga, K. Itoh, *Chem. Lett.* **1994**, 1207.
126. K. Nagashima, H. Yamaguchi, Y. Kato, Y. Saito, M. A. Haga, K. Itoh, *Chem. Lett.* **1993**, 2153.
127. M. Y. Wijnkoop, M. F. Maidine, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 675.
128. K. Winkler, K. Noworyta, W. Kutner, A. L. Balch, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2597.
129. A. L. Balch, D. A. Costa, K. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9614.
130. M. E. Plonska, A. d. Bettencourt-Dias, A. L. Balch, K. Winkler, *Mater. Chem.* **2003**, *15*, 4122.
131. T. Benincori, E. Brenna, F. Sonnicolo, L. Trimarco, G. Zoti, P. Sozzani, *Angev. Chem. Int. Ed.* **1995**, *33*, 194.

132. A. Cravino, N. S. Sarciftici, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931.
133. A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M. R. Andersson, H. Neugebauer, N. S. Sarciftici, *Chem. Commun.* **2000**, 2487.
134. A. Cravino, G. Zerza, H. Neugebauer, S. Bucella, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, M. Svensson, M. R. Andersson, N. S. Sarciftici, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1555.
135. A. Cravino, G. Zerza, H. Neugebauer, M. Maggini, S. Bucella, E. Menna, M. Svensson, M. R. Andersson, C. J. Brabec, N. S. Sarciftici, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106.
136. H. L. Anderson, C. Boudou, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angev. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1628.
137. K. Yoshino, S. Morita, T. Kawai, H. Araki, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 2991.
138. S. E. Down, D. R. Rosseinsky, R. S. Whitehouse, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 311.
139. M. Carano, S. Cosnier, K. Kordatos, M. Marcaccio, M. Margotti, F. Paolucci, M. Prato, S. Roffia, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1996.
140. D. Baril, Y. Chabre, *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, *4*, E21.
141. A. Itaya, S. Suzuki, Y. Tsuboi, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5118.
142. Y. Wang, A. Suna, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5627.
143. D. Gebeheyu, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, N. S. Sarciftei, *Int. J. Photoen.* **1999**, *1*, 95.
144. K. Yoshino, X. H. Yin, S. Moriata, T. Kawai, A. A. Zakhidov, *Solid State Commun.* **1999**, 85, 85.
145. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
146. A. Hayashi, A. d. Bettencourt-Dias, K. Winkler, A. L. Balch, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2116.
147. A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, P. H. Hynninen, R. Osterbacka, H. Stubb, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys.* **2002**, 257, 243.
148. T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *178*, 185.
149. S. Kawabe, T. Kawai, R. Sugimoto, E. Yagasaki, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1055.
150. J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
151. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, *39*, 937.
152. A. Burke, *J. Power Sources* **2000**, *91*, 37.
153. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2223.
154. E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, F. Béguin, *Fuel Process. Technol.* **2002**, 77-78, 213.
155. M. Hughes, C. G.Z, M. S. P. Shaffer, D. J. Fray, A. H. Windle, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1610.
156. C. Zhou, S. Kumar, C. D. Doyle, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1997.
157. K. Jurewicz, S. Depeux, V. Bertagna, F. Beguin, E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 36.
158. W. Feng, X. D. Bai, Y. Q. Liang, X. G. Wang, K. Ioshino, *Carbon* **2003**, *41*, 1551.
159. J. E. Huang, X. H. Li, J. C. Xu, H. L. Li, *Carbon* **2003**, *41*, 2731.
160. C. Downs, J. Nugent, P. M. Ajayan, D. J. Duquette, K. S. V. Santhanam, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1028.
161. P. Gajendran, R. Saraswathi, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2377.
162. M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 493.
163. E. V. Ovsyannikova, O. N. Efimov, A. P. Moravsky, R. O. Loufty, E. P. Krinichnaya, N. M. Alpatova, *Russ. J. Electrochem.* **2005**, *41*, 439.
164. E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *J. Power Sources.* **2006**, *153*, 413.
165. Q. Xiao, X. Zhou, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 575.

166. H. Ago, K. Petritsch, M. S. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1281.
167. E. Kumakis, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 112.
168. H. S. Woo, R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, J. W. Park, J. H. Lee, *Synth. Met.* **2001**, *116*, 369.
169. A. Callegari, S. Cosnier, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, V. Georgakilas, N. Tagmataarchis, E. Vazquez, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 807.
170. E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Beguin, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2421.
171. E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Béguin, *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 822.
172. K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J. M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 387.
173. B. J. Yoon, S. H. Jeong, K. H. Lee, H. S. Kim, C. G. Park, J. H. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 170.
174. J. S. Ye, X. Liu, H. F. Cui, W. D. Zhang, F. S. Sheu, T. M. Lim, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 249.
175. C. G. Liu, H. T. Fang, F. Li, M. Liu, H. M. Cheng, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 758.
176. C. Du, J. Yeh, N. Pan, *Nanotechnol.* **2005**, *16*, 350.
177. B. Xu, F. Wu, F. Wang, S. Chen, G. P. Cao, Y. S. Yang, *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 1505.
178. X. F. Wang, D. Z. Wang, D. Liang, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 509.
179. Y. G. Wang, L. Yu, Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A743.
180. G. X. Wang, B. L. Zhang, Z. L. Yu, M. Z. Qu, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1169.
181. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, G. M. Venukadasula, F. D'Souza, W. Kutner, *Phys. Stat. Solidi B* **2008**, *245*, 2292.
182. I. Musa, M. Baxendale, G. A. J. Amaratunga, W. Eccleston, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1250.
183. S. B. Lee, T. Katayama, H. Kajii, H. Araki, K. Yoshino, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1591.
184. J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. J. Blau, R. C. Barklie, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1174.
185. A. B. Dalton, W. J. Blau, G. Chambers, J. N. Coleman, K. Henderson, S. Lefrant, B. McCarthy, C. Stephan, H. J. Byrne, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1217.
186. B. McCarthy, J. N. Coleman, J. N. Czerw, A. B. Dalton, H. J. Byrne, D. Takleab, P. Iyer, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, *Nanotechnol.* **2001**, *12*, 187.
187. B. McCarthy, J. N. Coleman, J. N. Czerw, A. B. Dalton, D. L. Carroll, W. J. Blau, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1225.
188. S. A. Curran, P. M. Ajayan, P. M. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, J. N. Coleman, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Mayer, A. Strevens, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1091.
189. J. N. Coleman, D. F. O'Brien, M. I. H. Panhuis, A. B. Dalton, B. McCarthy, R. C. Barklie, W. J. Blau, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1229.
190. J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Chang, Z. Pan, S. Xie, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1266.
191. B. Valter, M. K. Ram, C. Nicolini, *Langmuir* **2003**, *18*, 1535.
192. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Neo, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1058.
193. A. Hassanién, M. Gao, M. Tokumoto, L. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 479.
194. J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Appl. Phys. A* **2001**, *73*, 129.
195. V. Khomenkoa, E. Frackowiak, F. Beguin, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2499.
196. M. Fedurco, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 194.
197. W. Kutner, A. Ardasiewicz, A. Kochman, *Electrochemical Quartz Crystal microbalance EQCM 5710 - User Manual*. Warszawa: Instytut Chemii Fizycznej PAN, **2004**.
198. M. Thompson, A. L. Kipling, W. C. Duncan-Hewitt, L. V. Rajaković, B. A. Čavić-Vlasak, *Analyst* **1991**, *116*, 881.

199. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed: John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
200. P. G. Pickup, W. Kutner, C. R. Leidner, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1991.
201. M. D. Wars, *Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, **1995**, Marcel Dekker, Inc., 293.
202. G. L. Duffitt, P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1417.
203. T. Komura, H. Sakabayashi, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 476.
204. T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota, T. Momma, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2853.
205. P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3631.
206. X. Ren, P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2097.
207. X. Ren, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5356.
208. X. Ren, P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 321.
209. I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 729.
210. K. Winkler, E. Grodzka, F. D'Souza, A. L. Balch, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, K1.
211. J. J. Kim, T. Ameniya, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *416*, 113.
212. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2223.
213. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 21.
214. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
215. www3.physik.uni-greifswald.de.
216. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*. 8th ed: Oxford ; New York : Oxford University Press, **2006**.
217. A. D. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709.
218. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, w Vibrational Modes*, **1996**, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 329.
219. W. Przygocki, A. Wlochowicz, *Fulereny i nanorurki*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, **2001**.
220. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*. 4 ed., Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, **1998**.
221. T. Wagberg, P. Jacobsson, B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4535.
222. M. Dossot, F. Gardien, V. Mamane, Y. Fort, J. Liu, B. Vigolo, B. Humbert, E. McRae, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12199.
223. C. Thomsen, S. Reich, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, **2004**.
224. P. Rapta, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 287.
225. J. R. Harbour, M. L. Hair, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1986**, *24*, 103.
226. K. Reszka, C. F. Chignell, *Free Rad. Res. Comms.* **1983**, *38*, 97.
227. G. L. McIntire, H. N. Blount, H. J. Stronks, R. V. Shetty, E. G. Janzen, *J. Phys. Chem. B* **1980**, *84*, 916-921.
228. G. M. Rosen, M. J. Turner, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 428-432.
229. J.-L. Clement, N. Ferre, D. Siri, H. Karoui, A. Rockenbauer, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1198-1203.
230. G. M. Rosen, A. Beselman, P. Tsai, S. Pou, C. Mailer, K. Ichikawa, B. H. Robinson, R. Nielsen, H. J. Halpern, J. A. D. MacKerel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1321-1330.
231. D. L. Maricle, W. G. Hodgson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1562-1565.
232. F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6083-6088.

233. F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6089-6098.
234. J. L. Clement, N. Ferre, D. Siri, H. Karoui, A. Rockenbauer, P. Tordo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1198.
235. D. L. Maricle, W. G. Hodgson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1562.
236. G. M. Rosen, A. Beselman, P. Tsai, S. Pou, C. Mailer, K. Ichikawa, B. H. Robinson, R. Nielsen, H. J. Halpern, J. A. D. MacKerel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1321.
237. G. M. Rosen, M. J. Turner, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 428.
238. F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6083.
239. F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6089.
240. K. Reszka, C. F. Chignell, *Free Rad. Res. Comms.* **1983**, *38*, 97-106.
241. J. R. Harbour, M. L. Hair, *J. Phys. Chem. B* **1978**, *82*, 1397-1399.
242. D. T. Sawyer, J. J. L. Roberts, *J. Electroanal. Chem.* **1966**, *12*, 90-101.
243. A. J. Carmichael, A. Samuni, P. Riesz, *Photochem. Photobiol.* **1985**, *41*, 635-641.
244. P. A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. New York: Chapman and Hall, **1994**.
245. K. Winkler, K. Noworyta, A. Bettencourt-Dias, J. W. Sobczak, C. T. Wu, L. C. Chen, W. Kutner, A. L. Balch, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 518.
246. W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2320.
247. A. Szucs, M. Novak, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 304.
248. J. Chlistunoff, D. Cliffel, A. J. Bard, *Charge-transfer Salts, Fullerenes and Photoconductors*, w *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, H.S. Nalwa, **1997**, Wiley, Chichester, UK., 333.
249. J. J. Carlisle, C. A. Wijayawardhana, T. A. Evans, P. R. Melaragno, I. B. Ailin-Pyzik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15532.
250. T. Tatsuma, S. Kikuyama, N. Oyama, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12067.
251. F. Zhou, S. L. Yau, C. Jehoulet, J. D. A. Laude, Z. Guan, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4160.
252. Á. Szücs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 191.
253. Á. Szücs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 137.
254. M. Nishizawa, T. Matsue, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 329.
255. M. Nishizawa, K. Tomura, T. Matsue, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 233.
256. W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6871.
257. JCPDS Data File 85-1799, *International Centre for Diffraction Data*, Philadelphia PA, **1999**.
258. A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, A. R. Kortan, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 2109.
259. K. Tomura, M. Nishizawa, D. Takemura, T. Matsue, I. Uchida, *Chem. Lett.* **1994**, 1365.
260. JCPDS Data File 46-1802, *International Center for Diffraction Data*, Philadelphia PA, **1999**.
261. K. Winkler, A. d. Bettencourt-Dias, A. L. Balch, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2265.
262. W. Zhang, Y. Shi, L. Gan, C. Huang, H. Luo, D. Wu, N. Li, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 675.
263. D. A. Heller, P. W. Barone, J. P. Swanson, R. M. Mayrhofer, M. S. Strano, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6905.
264. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.2*. Gaithersberg, MD: US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, **2001**.
265. A. Datta, H. I. Khwaja, R. Y. Kelkar, A. R. Saple, M. Datta, *Chem. Commun.* **1996**, 851.
266. J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1741.
267. L. Dunsch, P. Rapta, A. Gromov, A. Staško, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 35.

268. A. Barański, J. Dojlido, Z. Galus, C. Gumiński, T. M. Krygowski, A. Lasia, J. Lipkowski, J. Małyszko, J. Stroka, P. K. Wrona, *Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych*. Warszawa: PWN, 1979.
269. S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel a. W. Kratschmer, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 210.
270. C. M. Woodbridge, D. L. Pugmire, R. C. Johnson, N. M. Boag, M. A. Langell, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 104, 3085.



B. 418/03

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.418/09



90000000009112