

PRACA DOKTORSKA

Polska Akademia Nauk  
Instytut Chemii Fizycznej

A-21-13

A-21-7

A-21-15

A-21-5

H-66

K-8-171

K-8-172

K-8-170

Andrzej Kosiński

Reaktywność katalityczna powierzchniowego  
palladu w układach polianilina(EB)-Pd-H<sub>2</sub>O oraz  
poliacetylen-Pd

H.

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
prof. dr hab. Aleksandra Jabłońskiego  
w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni

h.n.w.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.344/2001**



00000000258777

Warszawa 2001

<http://rcin.org.pl>



3344/2001





# Podziękowania

*Serdecznie dziękuję Pani Profesor Wacławie Palczewskiej, bez której wysiłku nie powstałaby niniejsza praca, za Jej cierpliwość i wyrozumiałość.*

*Składam serdeczne podziękowanie mojemu Promotorowi, Panu Profesorowi Aleksandrowi Jabłońskiemu za Jego ogromną pracę, dzięki której niniejsza rozprawa miała szansę powstać i ukształtować się do obecnej postaci.*

*Wyrażam podziękowanie dr hab. J. Pielaszкови za pomoc w analizie i interpretacji dyfraktogramów.*

*Dr A. Mąkosie dziękuję za wprowadzenie w technikę doświadczalną i umożliwienie mi uczestnictwa w pomiarach oporu próbek.*

*Prof. dr hab. B. Kamińskiej-Treli i dr inż. A. Dąbrowskiemu dziękuję za pomoc w interpretacji widm w podczerwieni.*

*Prof. dr hab. W. Zielenkiewiczowi i dr E. Utzig dziękuję za wprowadzenie w technikę badań termogravimetrycznych i pomoc w interpretacji wyników.*

# Spis treści

Spis tabel . . . . .	iv
Spis rysunków . . . . .	v
1. Wstęp . . . . .	1
<b>I. Przegląd literatury przedmiotu</b>	
2. Poliacetylen – podstawowe informacje literaturowe . . . . .	4
2.1. Historia odkrycia i syntezy poliacetyleny . . . . .	4
2.2. Podstawowe metody syntezy poliacetyleny . . . . .	6
2.2.1. Synteza według Shirakawy . . . . .	6
2.2.2. Synteza według Naarmanna . . . . .	7
2.2.3. Synteza według Tsukamoto . . . . .	8
2.2.4. Inne metody syntezy . . . . .	8
2.3. Właściwości poliacetyleny . . . . .	9
3. Polianilina – podstawowe informacje literaturowe . . . . .	15
3.1. Odkrycie, powody zainteresowania i historia polianiliny . . . . .	15
3.2. Podstawowe metody syntezy polianiliny . . . . .	17
3.2.1. Polimeryzacja chemiczna . . . . .	19
3.2.2. Polimeryzacja elektrochemiczna . . . . .	22
3.2.3. Metody syntezy różnych, specyficznych polianilin . . . . .	23
3.3. Własności polianiliny . . . . .	24
3.3.1. Wpływ wody na właściwości polianiliny . . . . .	24
4. Zastosowania polimerów przewodzących . . . . .	32
5. Katalizatory, zawierające nośniki polimerowe . . . . .	35
<b>II. Część doświadczalna</b>	
6. Cel pracy . . . . .	45
7. Synteza preparatów poliacetylenowych . . . . .	47
7.1. Odczynniki. Krótkie zestawienie informacji . . . . .	48
7.2. Aparatura . . . . .	49
7.3. Przygotowanie katalizatora polimeryzacji . . . . .	50
7.4. Polimeryzacja . . . . .	51
7.5. Modyfikacja poliacetyleny . . . . .	52
8. Synteza preparatów polianilinowych . . . . .	54
8.1. Przygotowanie substratów . . . . .	54
8.2. Polimeryzacja . . . . .	55
8.3. Oczyszczanie . . . . .	56
8.4. Modyfikowanie . . . . .	58
9. Metody, stosowane do charakteryzacji badanych preparatów . . . . .	59
9.1. Spektroskopia w zakresie podczerwieni . . . . .	59
9.2. Spektroskopia fotoelektronów . . . . .	62
9.3. Spektroskopia piku elastycznego . . . . .	68
9.4. Spektrofotometria płomieniowa . . . . .	73
9.5. Dyfrakcja promieni X . . . . .	73
9.6. Badania elektronomikroskopowe . . . . .	76



9.7. Pomiar oporu elektrycznego . . . . .	77
9.8. Metody termograwimetryczne . . . . .	78
9.8.1. Termograwimetria . . . . .	78
9.8.2. Różnicowa kalorymetria skanująca . . . . .	79
9.9. Pomiar gęstości . . . . .	81
9.10. Reakcja modelowa . . . . .	83
9.10.1. Aparatura i warunki reakcji . . . . .	86
9.11. Rozciągnięta struktura subtelna rentgenowskiego widma absorpcyjnego . . . . .	89
<b>III. Wyniki i dyskusja</b>	
<b>10. Poliacetylen – wyniki badań . . . . .</b>	<b>94</b>
10.1. Przygotowanie preparatów do badań; zestawienie otrzymanych wyników . . . . .	94
10.2. Wyniki badania spektroskopowego w podczerwieni . . . . .	99
10.3. Opis morfologii preparatów poliacetylenowych . . . . .	101
10.4. Formy palladu w fazie objętościowej i powierzchniowej preparatów PA-Pd . . . . .	107
10.5. Wyniki badań uzyskane w przypadku preparatów serii PA-7-Pd.x . . . . .	110
Właściwości katalityczne . . . . .	115
10.6. Wyniki uwodornienia 2-heksynu na preparatach poliacetylenowych . . . . .	119
<b>11. Polianilina – wyniki badań . . . . .</b>	<b>124</b>
11.1. Polianilina – charakterystyka ogólna . . . . .	124
11.2. Standaryzacja warunków przygotowania grup preparatów PANI-Pd o różnym stopniu nawilgocenia . . . . .	126
11.3. Stan palladu w fazie objętościowej i powierzchniowej preparatów PANI-Pd . . . . .	128
11.4. Wyniki uwodornienia 2-heksynu na preparatach PANI-Pd o różnej zawartości wilgoci . . . . .	134
11.5. Wyniki badań termograwimetrycznych . . . . .	139
<b>12. Nieelastyczna droga swobodna elektronów w preparatach poliacetylenowych i polianilinowych . . . . .</b>	<b>148</b>
<b>IV. Wnioski</b>	
<b>13. Wnioski . . . . .</b>	<b>156</b>
Bibliografia . . . . .	159
<b>A. Skróty i akronimy używane w pracy . . . . .</b>	<b>167</b>
<b>B. Publikacje autora pracy doktorskiej . . . . .</b>	<b>169</b>

# Spis tabel

2.1	Przewodnictwo elektryczne poliacetyleny modyfikowanego . . . . .	14
3.1	Wpływ warunków polimeryzacji na przewodnictwo elektryczne polianiliny . .	19
3.2	Wpływ na właściwości PANI kwasu użytego jako reagentu . . . . .	21
3.3	Zależność przewodnictwa polianiliny od temperatury polimeryzacji . . . . .	21
4.1	Przegląd niektórych zastosowań polimerów przewodzących . . . . .	34
8.1	Warunki syntezy polianiliny . . . . .	57
8.2	Warunki domieszkowania polianiliny . . . . .	58
9.1	Charakterystyczne pasma polianiliny i poliacetyleny w zakresie spektroskopii w podczerwieni . . . . .	61
9.2	Podstawowe dane techniczne mikroskopu elektronowego LEO-1530 . . . . .	77
9.3	Parametry stacji badawczej RÖMO II . . . . .	92
10.1	Katalizator polimeryzacji poliacetyleny . . . . .	95
10.2	Całkowita zawartość palladu w preparatach poliacetylenowych . . . . .	97
10.3	Przewodnictwo elektryczne poliacetyleny . . . . .	98
10.4	Gęstość preparatów poliacetylenowych . . . . .	99
10.5	Skład ilościowy powierzchni PA-Pd uzyskany sondą rentgenowska . . . . .	102
10.6	Zestawienie wyników badań preparatów PA-Pd . . . . .	107
10.7	Analiza ilościowa warstwy powierzchniowej preparatów PA-Pd. <i>x</i> . . . . .	110
10.8	Wyniki modyfikacji PA-7 . . . . .	112
10.9	Formy palladu w próbkach PA-7-Pd. <i>x</i> . . . . .	115
10.10	Zmiana wartości BE w przypadku klasterów palladu . . . . .	118
10.11	Charakterystyka preparatów PA-7-Pd. <i>x</i> . . . . .	120
11.1	Wyniki pomiaru przewodnictwa elektrycznego polianiliny . . . . .	126
11.2	Wyniki badania preparatów PANI-Pd metodą XPS . . . . .	130
11.3	Zestawienie wyników uwodornienia na preparatach polianilinowych . . . . .	138
11.4	Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5 i PANI-A5-Pd.2 . . . . .	140
11.5	Efekty cieplne badań termogravimetrycznych PANI-A5 i PANI-A5-Pd.2 . . .	141
12.1	Zestawienie warunków pomiaru piku elastycznego . . . . .	149
12.2	Skład atomowy próbek polimerów . . . . .	149
12.3	Gęstości polimerów zmierzone przy pomocy piknometru helowego . . . . .	149
12.4	Parametry dopasowania . . . . .	150



# Spis rysunków

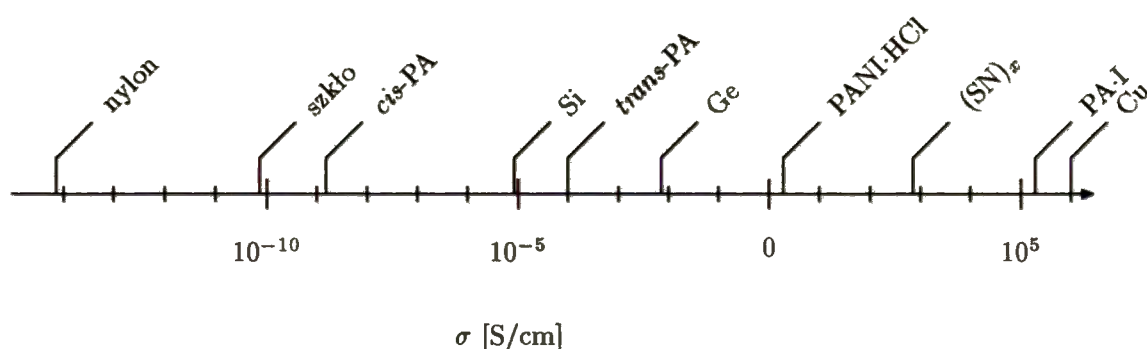
1.1	Przewodnictwo elektryczne wybranych materiałów . . . . .	1
2.1	Formy poliacetyleny . . . . .	10
2.2	Struktura krystaliczna poliacetyleny . . . . .	13
3.1	Formy polianiliny . . . . .	18
3.2	Schemat struktury polianiliny z zaadsorbowaną wodą wg Alix . . . . .	28
3.3	Schemat struktury polianiliny z zaabsorbowaną wodą wg Matveeviej . . . . .	29
3.4	Schemat struktury polianiliny z zaabsorbowaną wodą wg Lubentsova . . . . .	30
7.1	Schemat układu do polimeryzacji acetyleny . . . . .	50
7.2	Schemat reaktora do polimeryzacji acetyleny . . . . .	52
9.1	Widmo w zakresie podczerwieni polianiliny domieszkowanej Pd . . . . .	62
9.2	Widmo przeglądowe XPS polianiliny . . . . .	64
9.3	Przykładowa krzywa kalibracyjna . . . . .	69
9.4	Dyfraktogram promieni X na próbce poliacetyleny domieszkowanego Pd . . . . .	76
9.5	Schemat głowicy do pomiaru oporu . . . . .	77
9.6	Przykładowy wykres termograwimetryczny polianiliny . . . . .	79
9.7	Przykładowy wykres różnicowej kalorymetrii skaningowej polianiliny . . . . .	80
9.8	Schemat piknometry helowego . . . . .	81
9.9	Schemat aparatury do uwodorniania . . . . .	87
9.10	Przebieg uwodorniania 2-heksynu na katalizatorze PA-9-Pd.1 . . . . .	89
9.11	Przykładowy wykres EXAFS . . . . .	92
10.1	Widmo IR preparatu PA-10.1 . . . . .	100
10.2	Widmo IR preparatów PA-10.1-Pd.2 . . . . .	101
10.3	Powierzchnia poliacetyleny w niewielkim powiększeniu . . . . .	103
10.4	Poliacetylen o budowie fibrylarnej . . . . .	103
10.5	Poliacetylen modyfikowany palladem preparat o budowie fibrylarnej . . . . .	104
10.6	Poliacetylen modyfikowany palladem preparat o budowie globularnej . . . . .	104
10.7	Badanie preparatu PA-9-Pd.1 mikrosondą rentgenowską . . . . .	105
10.8	Skład PA-Pd uzyskany mikrosondą rentgenowską . . . . .	106
10.9	Występowanie różnych form palladu na powierzchni preparatów PA-Pd . . . . .	109
10.10	Widmo XRD katalizatorów PA-7-Pd.x . . . . .	113
10.11	Widma fotoelektronowe regionu Pd 3d preparatów PA-7-Pd.x . . . . .	114
10.12	Uwodornianie 2-heksynu na katalizatorach PA-7-Pd.x . . . . .	121
11.1	Widmo polianiliny w podczerwieni . . . . .	125
11.2	Widmo dyfrakcyjne XRD preparatu PANI-A1-Pd.2-dry . . . . .	129
11.3	Widmo dyfrakcyjne XRD preparatu PANI-A5-Pd.2B-wet . . . . .	129
11.4	Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 fresh . . . . .	131
11.5	Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 dry . . . . .	132
11.6	Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 wet . . . . .	132
11.7	Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 fresh . . . . .	133
11.8	Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 dry . . . . .	133
11.9	Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 wet . . . . .	134
11.10	Uwodornienie 2-heksynu na PANI-A1-Pd.2 . . . . .	135
11.11	Uwodornienie 2-heksynu na PANI-A5-Pd.2 . . . . .	136

11.12	Uwodornienie 2-heksynu na PANI-A5-Pd.2B . . . . .	137
11.13	Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5 <i>dry</i> . . . . .	142
11.14	Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5-Pd.2 <i>dry</i> . . . . .	143
11.15	Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5 <i>wet</i> . . . . .	145
11.16	Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5-Pd.2 <i>wet</i> . . . . .	146
12.1	Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku poliacetyleny . . . . .	151
12.2	Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku poliacetyleny modyfikowanego palladem . . . . .	152
12.3	Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PANI . . . . .	153
12.4	Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PANI-Pd . . . . .	154



# 1. Wstęp

Polimery przewodzące, zwane „syntetycznymi metalami”, są związkami o skoniugowanym układzie wiązań  $\pi$ -elektronowych w molekułach. Umożliwia to ruch elektronów wzdłuż cząsteczki polimeru, tworzącego rodzaj jednowymiarowego przewodnika ładunku elektrycznego. Poliacetylen charakteryzuje się w porównaniu z innymi typowymi polimerami (jak np. polietylen, czy polichlorek winylu) wysokim przewodnictwem elektrycznym (rys. 1.1) [1]. W wyniku odpowiedniej modyfikacji, najczęściej za pomocą jodu, zwanej również: „domieszkowaniem”, przewodnictwo elektryczne właściwe poliacetyleny wzrasta od  $10^{-9}$  do wartości  $1,5 \cdot 10^5$  S/cm (simens  $S = \Omega^{-1}$ ), bliskiej przewodnictwu miedzi. Poliacetylen wzbudził duże zainteresowanie naukowców i technologów, widzących możliwość jego szerokiego zastosowania w wielu dziedzinach ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne, niską gęstość i łatwość przetworstwa metodami technologii polimerów.



Rys. 1.1: Przewodnictwo elektryczne wybranych materiałów

Mimo wielu poszukiwań badawczych i technologicznych napotkano na liczne trudności w zastosowaniu poliacetyleny ze względu na brak jego odporności na warunki otaczającego środowiska. W związku z tym badacze zwrócili się w kierunku polimerów wykazujących oprócz przewodnictwa elektrycznego również inne pożądane cechy zarówno w obszarze właściwości elektrycznych, jak i odporności na warunki środowiska naturalnego.

Obiektem licznych badań stała się między innymi polianilina. Czysta, nie poddana modyfikacji polianilina nie jest dobrym przewodnikiem ładunku elektrycznego podobnie, jak poliacetylen. Po odpowiednim domieszkowaniu osiąga ona jednak przewodnictwo rzędu jednostek S/cm.

Modyfikowana polianilina znalazła liczne zastosowania przemysłowe. Jest stosowana między innymi jako materiał konstrukcyjny elektrod w ogniwach elektrochemicznych i nadający pożądane właściwości dodatek do pokryć antyelektrostatycznych czy antykorozyjnych.

Wśród zastosowań i badań właściwości fizykochemicznych powierzchni polimerów przewodzących do niedawna nieliczne były prace poświęcone poszukiwaniu i poznawaniu ich ewentualnych właściwości katalitycznych.

Wpływ odkrycia polimerów przewodzących na naukę i technikę doceniła Szwedzka Akademia Nauk. W roku 2000 przyznano: Alanowi J. Heegerowi, Alanowi G. MacDiarmidowi i Hideki Shirakawie Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie polimerów przewodzących, dokonany ogromny postęp w dziedzinie tych materiałów i poszukiwania wielostronnych możliwości ich zastosowań.

Część I

## Przegląd literatury przedmiotu

## 2. Poliacetylen – podstawowe informacje literaturowe

### 2.1. Historia odkrycia i syntezy poliacetyleny; powody zainteresowania nim i jego właściwościami; pierwsze syntezy (Natta)

Pierwsze doniesienia literaturowe o polimeryzacji acetyleny pochodzą z roku 1898 (Erdmann i Koethner, cytowani w pracy [1]). Autorzy ci prowadzili polimeryzację acetyleny w temperaturze 230°C stosując miedź lub jej tlenki jako katalizator. W efekcie otrzymano stały, obojętny chemicznie produkt koloru brązowego. Nazwano go *kuprenem*. Po zbadaniu jego reaktywności chemicznej stwierdzono, że nie absorbował on tlenu i z trudem ulegał chlorowaniu.

Substancje o podobnych właściwościach otrzymano przez działanie na acetylen promieniowania o wysokiej częstotliwości, stosując jako katalizatory polimeryzacji chlorek żelazowy lub bromek fenylomagnezowy [1].

Przełomem w opanowaniu procesu syntezy poliacetyleny (PA)<sup>1</sup> stało się zastosowanie przez Nattę i współpracowników [1] wysoko stereospecyficznych katalizatorów (nazywanych katalizatorami Zieglera-Natty). Z wielu badanych układów najlepsze

---

<sup>1</sup> Autor w tekście będzie stosował taki skrót nazwy „poliacetylen”, w ślad za nazewnictwem spotykanym w literaturze przedmiotu

okazały się katalizatory przygotowane z trójalkiloglinu i alkoholów tytanu rozpuszczonych w heptanie. Reakcję prowadzono w przedziale temperatur od  $-20$  do  $+75^{\circ}\text{C}$ .

Wydajność polimeryzacji była niska, wynosiła 2 g polimeru na 1 g katalizatora. Zastosowanie trójheksyloglinu lub amyliku litu nie zmieniło rodzaju produktu polimeru acetylenowego, lecz szybkość reakcji rosła wraz ze wzrostem temperatury. Otrzymywano polimer barwy czarnej, o strukturze częściowo krystalicznej. Badania rentgenowskie wykazały jego liniową, pseudoheksagonalną strukturę. Autorzy przyjęli, że łańcuchy PA, niemal cylindryczne, ułożone są równoległe do siebie. Otrzymany PA był reaktywny chemicznie: w podwyższonej temperaturze szybko chłonał tlen, a ponadto reagował z chlorem w temperaturze pokojowej. Poliacetylen ten wykazywał co prawda niskie elektryczne przewodnictwo właściwe  $\sigma = 10^{-10}$  S/cm [1], było ono jednak znacznie wyższe niż w przypadku poliolefin (takich jak np. polietylen czy polipropylen), charakteryzujących się przewodnictwem  $10^{-15} \div 10^{-18}$  S/cm.

Olbrzymie zainteresowanie naukowe i technologiczne, trwające już niemal pół wieku zawdzięcza PA swej szczególnej właściwości, a mianowicie *przewodnictwu elektrycznemu o charakterze metalicznym*, które może przekraczać  $10^4$  S/cm. Występuje ono po odpowiednim „zdomieszkowaniu” („modyfikacji”) dzięki wprowadzeniu do PA wybranych i wypróbowanych substancji tzw. „domieszek” (lub ogólnie „modyfikatorów”). Przewodnictwo elektryczne PA po zmodyfikowaniu go jodem, fluorkiem arsenu lub chlorkiem żelazowym osiąga wartości  $10^4$  a nawet  $10^5$  S/cm, a po zastosowaniu jeszcze dodatkowo naprężeń, rozciągających błonę polimeru, nawet  $10^6$  S/cm [2, 3]. Są to wartości porównywalne z przewodnictwem elektrycznym miedzi. Przewodnictwo elektryczne polimerów wykryto później w innych układach o sprzężonych wiązaniach podwójnych np. polianilinie, polipirołu czy politiofenie.



Dla polimerów wykazujących wysokie przewodnictwo elektryczne wprowadzono powszechnie nazwę „metale syntetyczne” (ang. *synthetic metals*). Interesujące, szczególnie ich właściwości fizyczne i chemiczne dały impuls do podjęcia szerokich badań oraz zastosowania ich wyników w różnych dziedzinach.

## 2.2. Podstawowe metody syntezy poliacetylenu

W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych kilka grup badawczych opracowało metodykę syntezy PA, odznaczającego się szczególnie wysokim przewodnictwem elektrycznym [4, 5]. Metody te różnią się między sobą warunkami i środowiskiem reakcji a także właściwościami otrzymywanego polimeru. Należy podkreślić, że syntezy oparte na katalizatorach Zieglera-Natty wymagają zachowania warunków beztlenowych i unikania nawet śladów wilgoci, gdyż związki metaloorganiczne są bardzo reaktywne i zapalają się lub nawet wybuchają w obecności śladów tlenu. Z tego powodu wszystkie prace z tymi substancjami prowadzi się w atmosferach ochronnych, używając rozpuszczalników pozbawionych wilgoci i tlenu.

### 2.2.1. Synteza według Shirakawy

Najwcześniejsza, szeroko stosowana jest metoda syntezy PA wg Shirakawy, pochodząca z lat 1970 [6–8] (PA otrzymywany przy jej pomocy oznaczany jest w literaturze S-PA). Katalizator polimeryzacji wytwarza się mieszając w toluenie czterobutoksytytan ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) i trójetyloglin ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ). Toluen może następnie zostać usunięty pod próżnią w zależności od wariantu metody. Katalizator schładza się do  $-78^\circ\text{C}$  i przez odpowiedni ruch reaktora rozprowadza cienką warstwę po ściankach. Wprowadzony później acetylen tworzy w trakcie polimeryzacji cienką, lustrzaną war-

stwę na ścianach reaktora. Reakcję przerywa się po kilku minutach, wypompowując nieprzereagowany acetylen. Mieszaninę reakcyjną przemywa się w celu usunięcia katalizatora polimeryzacji toluenem, pozbawionym tlenu i śladów wilgoci w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$  lub pokojowej do uzyskania bezbarwnego płynu. Resztki katalizatora rozkłada się przez przemycie otrzymanego polimeru metanolem, zawierającym 6% HCl, a następnie czystym metanolem. Tak otrzymany PA suszy się w próżni. Otrzymuje się polimer o strukturze włóknistej (tzw. fibrylarnej) i niskiej gęstości (około  $0,4 \div 0,5 \text{ g/cm}^3$ ).

### 2.2.2. Synteza według Naarmanna

Katalizator polimeryzacji acetyleny w procesie Naarmanna (oznaczany w literaturze N-PA) [9, 10] przygotowuje się, mieszając  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  i  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  w środowisku oleju silikonowego, następnie odgazowuje się i wygrzewa do  $120^{\circ}\text{C}$  przez 1 godz. Otrzymany w ten sposób układ katalityczny nanosi się na płytki szklane lub folię polietylenową, które umieszcza się w reaktorze w przepływie acetyleny.

Przewodnictwo elektryczne można znacznie podwyższyć stosując metodę, zwaną „ARA” (ang. *Addition of Reducing Agents*), która polega na wprowadzeniu do układu katalitycznego w toku syntezy dodatkowego czynnika redukującego. Może nim być np. butylolit [9, 11, 12].

Katalizator usuwa się analogicznie, jak w przypadku poliacetyleny Shirakawy, wmywając go najpierw toluenem, później metanolem z 6% HCl a na końcu czystym metanolem.

Produkt poddaje się naprężeniom wydłużającym w celu wytworzenia w nim charakterystycznych cech strukturalnych i szczególnych właściwości fizycznych (np. bardzo wysokiego przewodnictwa elektrycznego). Naprężanie można wykonać po lub

przed usunięciem (wymyciem) katalizatora z polimeru. W przypadku rozciągania polimeru, który jeszcze zawiera katalizator osiąga się większe wydłużenia i w konsekwencji wyższy stopień krystaliczności poliacetyleny [3,11–14].

PA otrzymany metodą Naarmanna wyróżnia wśród innych szczególnie wysoka rozciągliwość. Możliwe jest rozciągnięcie go do długości ponad 5 razy większej od wyjściowej, podczas gdy poliacetylen Shirakawy – tylko do 2 ÷ 3 razy. Badania wykazują, że przewodnictwo elektryczne poliacetyleny wzdłuż kierunku rozciągania rośnie proporcjonalnie do kwadratu jego wydłużenia.

W metodzie Naarmanna otrzymuje się polimer o gęstości 0,85 ÷ 0,9 g/cm<sup>3</sup>, wysokiej krystaliczności i przewodnictwie elektrycznym sięgającym 10<sup>4</sup>, a nawet 10<sup>5</sup> S/cm [3,6,9,13].

### 2.2.3. Synteza według Tsukamoto

Tsukamoto i wsp. [6,15] zastosowali w procesie otrzymywania katalizatora polimeryzacji dekalinę i wstępne wygrzewanie układu katalitycznego w temperaturze do 200°C. Polimeryzację przeprowadzano pod obniżonym ciśnieniem acetyleny, rozcieńczając go do 5% argonem w temperaturze –70°C. Otrzymany polimer (oznaczany  $\nu$ -PA) wykazywał gęstość 1,1 g/cm<sup>3</sup> i wysoką krystaliczność [6].

### 2.2.4. Inne metody syntezy

Najczęściej (a nawet niemal wyłącznie) cytowane w literaturze są przedstawione, oparte na katalizatorach Zieglera-Natty metody otrzymywania PA. Uzyskany dzięki nim polimer ma zmienne właściwości, zależne od wielu czynników takich, jak jego rozpuszczalność w środowisku reakcji czy szybkość polimeryzacji w stanie stałym [16]. Z tego względu poszukiwano metod syntezy w ściślej sprecyzowanych warun-

kach, pozwalających otrzymać produkt o właściwościach lepiej odtwarzalnych. Jako przykłady można podać następujące metody:

- rozkład wybranego polimeru z uzyskaniem PA jako produktu, np. rozkład polichlorku winylu w środowisku alkalicznym [16],
- otwarcie pierścienia cyklooktateenu z użyciem katalizatora wolframowego [16],
- polimeryzacja w ciekłych kryształach jako rozpuszczalniku, z użyciem katalizatora Zieglera-Natty; w efekcie otrzymuje się polimer o uporządkowanej, wysoko krystalicznej strukturze [17].

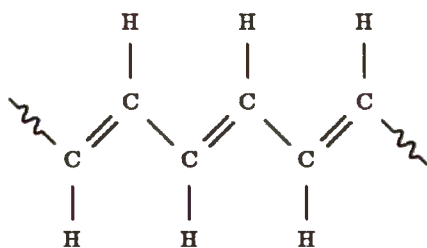
### 2.3. Właściwości poliacetyleny

PA jest polimerem barwy czarnej o metalicznym połysku i strukturze – w zależności od metody syntezy – od włóknistej (metoda Shirakawy) do wysoko krystalicznej (metody Naarmanna czy Tsukamoto). W idealnym łańcuchu PA wszystkie atomy węgla mają konfigurację  $sp^2$ . Atomy węgla o konfiguracji  $sp^3$  (czyli bez wiązania podwójnego) stanowią defekt struktury. Metodą absorpcji w podczerwieni w zakresie 2900 do 3000  $cm^{-1}$  można określić zawartość atomów węgla o strukturze  $sp^3$ . W poliacetylenie Naarmanna jest ona bliska 0%, podczas gdy w polimerze Shirakawy wynosi około 4%.

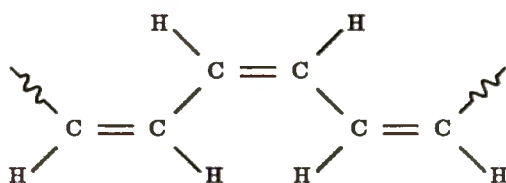
Poliacetylen może występować w dwóch stanach izomerycznych: *trans* i *cis* przedstawionych na rysunku 2.1. Formą stabilną termodynamicznie jest postać *trans*. Całkowitą izomeryzację formy *cis* do *trans* można osiągnąć wygrzewając PA przez kilka minut w temperaturze 150°C w warunkach beztlenowych [18].

Aby otrzymać polimer o 100% zawartości izomeru *cis* należy przeprowadzić polimeryzację, stosując:

(a)



(b)

Rys. 2.1: Formy poliacetyleny: (a) *trans* i (b) *cis*

- duże stężenie katalizatora,
- wygrzewanie katalizatora przed polimeryzacją w wysokiej temperaturze,
- wysoki stosunek Al/Ti w katalizatorze polimeryzacji,
- niską temperaturę polimeryzacji, np.  $-78^{\circ}\text{C}$ ,
- krótki czas polimeryzacji; przedłużając proces zawsze otrzymuje się polimer z częściową zawartością izomeru *trans*, nawet jeśli prowadzi się reakcję w niskiej temperaturze. Można przypuszczać, że stosowany do polimeryzacji katalizator jest także aktywny względem reakcji izomeryzacji.

### Morfologia polimeru poliacetylenowego

PA w zależności od metody polimeryzacji ma bardziej lub mniej uporządkowaną morfologicznie strukturę włóknistą. PA otrzymany przez polimeryzację w ciekłych kryształach wykazuje obecność najgrubszych i najdłuższych włókien, tworzących układ wzajemnie uporządkowanych tzw. fibryli. W polimerze Shirakawy obserwuje się obecność włókien o grubości kilkunastu nanometrów. Tworzą one agregaty



w postaci większych wiązek włókien [19]. W PA Naarmanna agregaty włókien są znacznie mniejsze i nie grupują się w większe struktury.

Wy tłumaczenie tego efektu może stanowić fakt, że stosowany w procesie Shirakawy toluen jest znacznie lepszym rozpuszczalnikiem a stężenie aktywnego katalizatora jest większe. Powstaje jednocześnie dzięki temu więcej makromolekuł polimeru i zdążą one połączyć się we włókna tworzące grubą „tkaninę”, składającą się z dużych agregatów fibryli.

W procesie Naarmanna ogrzewanie układu katalitycznego powoduje zmniejszenie aktywności katalizatora polimeryzacji. Rozpuszczalniki takie, jak olej silikonowy czy dekalina, znacznie słabiej rozpuszczają powstające łańcuchy poliacetyleny niż toluen stosowany w procesie Shirakawy. Powoduje to „wypadanie” polimeru z roztworu, zanim jego łańcuchy zdążą się dostatecznie zgrupować, tworząc fibryle.

Gęstość poliacetyleny zależy od metody syntezy i wynosi ona w przypadku różnych preparatów poliacetyleny, otrzymanych w procesach:

- Shirakawy:  $0,4 \div 0,5 \text{ g/cm}^3$ ,
- Naarmanna:  $0,8 \div 0,9 \text{ g/cm}^3$ ,
- Tsukamoto:  $1,1 \text{ g/cm}^3$ .

PA ma dużą powierzchnię właściwą: około  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ . Włókna polimeru zajmują 1/3 całkowitej jego objętości [18].

PA nie rozpuszcza się w żadnym znanym typowym rozpuszczalniku nawet w podwyższonej temperaturze. Ponadto w czasie ogrzewania w środowisku rozpuszczalnika następuje usieciowanie PA. Jest on nietopliwy, przed stopieniem następuje jego rozkład.

Masę cząsteczkową PA oznacza się wobec jego nierozpuszczalności metodami innymi niż wiskozymetryczna, np. tłumienia fal radiowych w środowisku polime-

ru. W przypadku PA Shirakawy, oznaczona tą metodą liczbowo średnia masa cząsteczkowa ( $\overline{M}_n$ ), sięga 11 000. Innym sposobem jest przeprowadzenie PA w związek rozpuszczalny przez uwodornienie lub chlorowanie, a następnie pomiar  $\overline{M}_n$  metodą wiskozymetryczną [20].

### Właściwości chemiczne

Poliacetylen jest nietrwały w obecności tlenu lub wilgoci i ulega pod ich wpływem degradacji, czyli rozkładowi połączonemu ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej polimeru. Jej szybkość zależy od gęstości i stopnia krystaliczności polimeru, im obie te wartości są wyższe, tym wolniej przebiega degradacja.

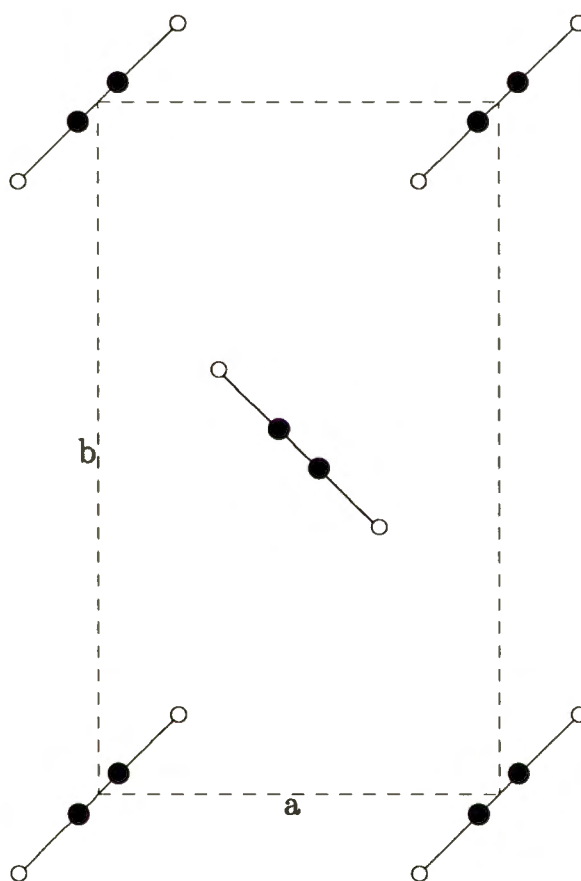
### Struktura krystaliczna

Struktura krystaliczna niedomieszkowanego poliacetyleny jest ortorombowa zarówno w przypadku izomeru *cis*, jak i *trans* [21–23]. Schemat komórki elementarnej przedstawiono na rysunku 2.2.

### Własności elektryczne

Poliacetylen charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym [4, 5, 19, 24–26], wzrastającym do wartości podanych w tabeli 2.1 w wyniku domieszkowania, a dodatkowo także rozciągania. Z budową łańcuchową PA związana jest anizotropia niektórych jego właściwości, a zwłaszcza przewodnictwa elektrycznego. Stosunek przewodnictwa wzdłuż włókien do przewodnictwa w kierunku prostopadłym do włókien osiąga wartość powyżej 250 w przypadku stopnia wydłużenia  $l/l_0 = 15$  [27].

Czynnikiem modyfikującym, zwiększającym przewodnictwo elektryczne PA jest najczęściej jod (para lub roztwór w czterochlorku węgla). Rzadziej stosowane są:



Rys. 2.2: Struktura krystaliczna poliacetyleny:  $a = 4,24 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,32 \text{ \AA}$  [21]

chlerek żelazowy w roztworze nitrometanu, fluorek arsenu czy chlorek cynowy [19, 24].

Tabela 2.1: Przewodnictwo elektryczne PA syntetyzowanego różnymi metodami modyfikowanego  $I_2/CCl_4$  [26]

Typ PA	wydłużenie [ $l/l_0$ ]	$\sigma$ [S/cm]
S-PA	1	$3,6 \cdot 10^2$
N-PA	1	$8,5 \cdot 10^2$
$\nu$ -PA	1	$2,9 \cdot 10^2$
S-PA	2,5	$4,5 \cdot 10^2$
N-PA	3	$2,8 \cdot 10^3$
$\nu$ -PA	3	$1,1 \cdot 10^3$
S-PA – PA wg Shirakawy		
N-PA – PA wg Naarmanna		
$\nu$ -PA – PA wg Tsukamoto		

## 3. Polianilina – podstawowe informacje literaturowe

### 3.1. Odkrycie, powody zainteresowania i historia polianiliny

Polianilina (PANI)<sup>1</sup> jest znana od ponad stu lat jako tzw. „czerni anilinowa”. Nie budziła ona jednak większego zainteresowania i była wykorzystywana głównie jako trwały czarny barwnik np. do tkanin lub pokrywania powierzchni drewnianych stołów laboratoryjnych. Dopiero stwierdzenie przewodnictwa elektrycznego poliacetyleny spowodowało poszukiwania tej właściwości również w przypadku innych polimerów m.in. PANI [28–30].

Już od pierwszych doniesień literaturowych o PANI wielu badaczy zajmowało się opisem jej właściwości [31, 32]. Od lat osiemdziesiątych XX w. nastąpiła prawdziwa eksplozja tych zainteresowań, a w efekcie – badań oraz publikacji naukowych i opracowań technologicznych. PANI wydawała być się obiektem badań bardziej dogodnym niż poliacetylen ze względu na jej prostszą syntezę. Jest ona ponadto produktem tanim i dostatecznie odpornym na działanie warunków otoczenia. Stawia ona jednakże przed badaczami wiele problemów o szerokim charakterze podstawowym, nie tylko

---

<sup>1</sup> Autor w tekście będzie stosował taki skrót nazwy „polianilina”, w ślad za nazewnictwem spotykanym w literaturze przedmiotu



ogólnie dotyczącym podobnych układów polimerowych, lecz specyficznych dla PANI.

Są to m.in.:

- mechanizm polimeryzacji,
- mechanizmy utleniania i redukcji,
- struktura i właściwości materiału o różnych stopniach utlenienia,
- mechanizmy przewodnictwa elektrycznego i jonowego,
- proces „domieszkowania” i rola „domieszki” modyfikującej właściwości fizyczne i chemiczne PANI,
- rola tzw. wody „resztkowej” (czy ogólnie: mechanizm i efekt solwatacji) [33].

PANI nie wykazuje właściwości takich, jak rozpuszczalność czy topliwość, korzystnych w procesach technologicznych. Z tego względu trudno z niej uzyskać kształtki, folię lub włókno. Można jednak w szerokim zakresie zmieniać w pożądanym kierunku niektóre właściwości PANI. Z tych powodów stała się ona obiektem badań i znalazła zastosowanie w produkcji nowych materiałów [30, 33].

Do połowy lat osiemdziesiątych polimery przewodzące nie wykazywały właściwości fizycznych i chemicznych, zadowalających technologów. Postęp w rozwoju metod badawczych spowodował lepsze zrozumienie natury polimerów przewodzących, w tym – PA i PANI. Został on dokonany w oparciu o zgromadzoną wiedzę o chemii i fizyce fazy przewodzącej polimerów [34, 35].

Oparte na PANI nowe materiały stanowią podstawę wielu produktów przemysłowych [35]. Mogą to być między innymi tworzywa na pokrycia antyelektrostatyczne [36] czy antykorozyjne [37–41], membrany do rozdzielania gazów lub transportu jonów, selektywne czujniki składu chemicznego mieszanin gazowych, tzw. sensory (potoczna nazwa „elektroniczne nosy”) [42–46]. Innym polem zastosowań są mate-

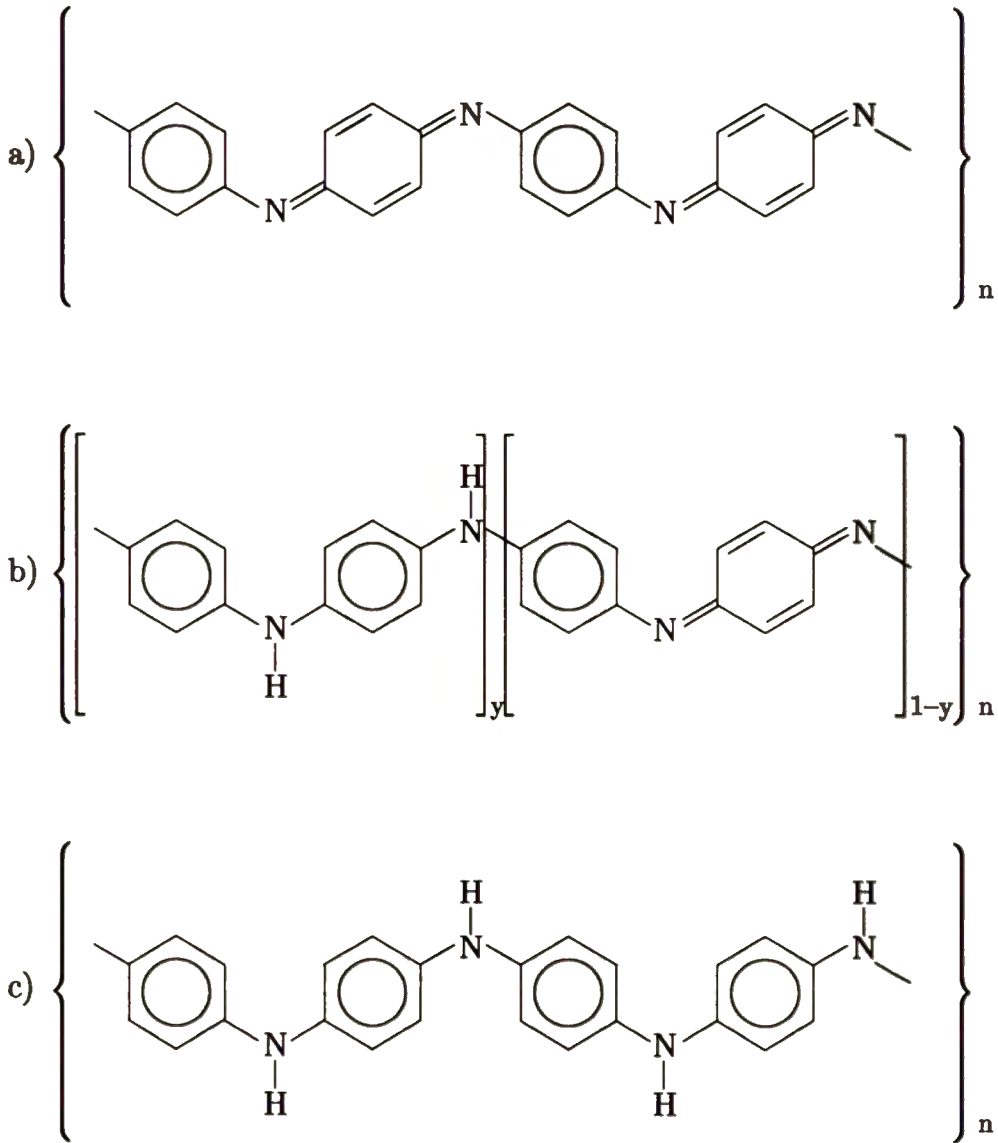
riały światłoczułe wykorzystywane w technice drukarskiej (światłokopiarki, drukarki laserowe) [47], diody świecące (LED, ang. *light emitting diode*) [48–51]. PANI jest także wykorzystywana do produkcji pracujących elementów wykonawczych w zminiaturyzowanych robotach jako „sztuczny mięsień” [52].

Makromolekuły PANI składają się z jednostek powtarzalnych (merów), przedstawionych na rysunku 3.1b [53]. Jest to jedna z kilku form jej występowania o nazwie zwyczajowej: emeraldyna i systematycznej: poli(1,4-fenyl-p-fenylo-diamino-1,4-fenyl-p-benzochinodiimina). Każdy atom azotu w łańcuchu PANI może ulec sprotonowaniu, a także reakcji utlenienia lub redukcji. Jej formom o różnym stopniu utlenienia nadaje się w literaturze nazwy (rys. 3.1):

- pernigranilina (PGB) – w pełni utleniona PANI,
- emeraldyna (EB) – utleniona w 50% PANI,
- leukoemeraldyna (LEB) – w pełni zredukowana PANI.

### 3.2. Podstawowe metody syntezy polianiliny

PANI można otrzymać kilkoma metodami, które polegają na odpowiednim utlenieniu aniliny. Najpopularniejsze stosowane procesy to utlenianie aniliny metodą chemiczną lub elektrochemiczną na odpowiednio dobranych elektrodach. Innym sposobem syntezy PANI jest utlenianie aniliny metodą plazmową. Możliwe jest także połączenie procesu syntezy PANI z jednoczesnym otrzymywaniem jako produktu tzw. kompozytu, czyli PANI osadzonej w zależności od potrzeb technologicznych na różnych materiałach np. krzemionce, włóknach szklanych lub polimerowych.



Rys. 3.1: Formy polianiliny:

a) pernigranilina ( $y = 0$ ),b) emeraldyna ( $y = 0,5$ ),c) leukoemeraldyna ( $y = 1$ ),

gdzie:

 $n$  – liczba jednostek powtarzalnych (merów), $y$  – liczba z zakresu 0 do 1 oznaczająca ułamek jednostek zredukowanych

(stosunek liczby jednostek zredukowanych do całkowitej liczby jednostek)

### 3.2.1. Polimeryzacja chemiczna

Wykonano wiele badań wpływu rozmaitych czynników na przebieg reakcji polimeryzacji aniliny, jak również na właściwości otrzymanej PANI, a zwłaszcza jej przewodnictwo elektryczne. Bardzo obszerne, często cytowane i kontynuowane są badania oraz wyniki Cao i wsp. [54].

#### Inicjator

Jako inicjatora polimeryzacji można użyć jednego z następujących utleniaczy:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $KIO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $KClO_3$ . Cao i wsp. [54] wykazali, że rodzaj użytego utleniacza nie ma dużego wpływu na właściwości PANI (tabela 3.1), ale najlepszą wydajność i najkorzystniejsze własności przewodnictwa elektrycznego i masy cząsteczkowej PANI uzyskuje się, używając  $(NH_4)_2S_2O_8$  (tabela 3.1). Na ogół stosuje się duży niedomiar utleniacza względem aniliny, co powoduje spadek wydajności, ale poprawia właściwości otrzymanej PANI [54].

Tabela 3.1: Wpływ warunków polimeryzacji na przewodnictwo elektryczne polianiliny [29]

Utleniacz	Środowisko	Przemywanie produktu polimeryzacji	$\sigma$ [S/cm]
$(NH_4)_2S_2O_8$	1M HCl	$H_2O$	2,6
		1M HCl	2,2
	2M $H_2SO_4$	$H_2O$ /metanol	1,3
		$H_2O$ /eter etylowy	1,1
		0,1M $H_2SO_4$	1,7
	2M HCl	0,1M HCl	3,0
	3M HCl	$H_2O$	0,1
	6M HCl	$H_2O$	0,02
	3M HCl	3M HCl	0,0001
	1M HCl		0,04
$K_2Cr_2O_7$	1M HCl	1M HCl	0,25
$KIO_3$	1M HCl	1M HCl	0,39
$Cu(ClO_4)_2$	$Cu(ClO_4)_2$	acetonitryl	3,0

Na właściwości otrzymanej PANI wpływa szybkość dodawania utleniacza do środowiska reakcyjnego. W przypadku dodania całej ilości utleniacza na początku polimeryzacji otrzymuje się PANI o niższej masie cząsteczkowej, w postaci bardzo drobnego proszku. Wolniejsze dodawanie utleniacza powoduje uzyskanie PANI o wyższej masie cząsteczkowej [54].

### Środowisko

Cao i wsp. [54] zbadali zależność właściwości otrzymanej PANI takich, jak przewodnictwo elektryczne czy masa cząsteczkowa od warunków prowadzenia polimeryzacji. Na przykład, w roztworze wodnym HCl nie wykazano dużego wpływu pH środowiska reakcji na wydajność i przewodnictwo PANI. Obserwuje się jednak, że jej masa cząsteczkowa rośnie wraz ze wzrostem stężenia kwasu solnego. W przypadku stężenia kwasu wynoszącego około 1 M, otrzymana PANI osiąga największą masę cząsteczkową. Dalsze zwiększanie stężenia kwasu powoduje zmniejszanie się masy cząsteczkowej otrzymanej PANI. Efekt ten autorzy wyjaśniają zwiększaniem udziału hydrolizy i degradacji PANI w warunkach wysokiego stężenia kwasu w środowisku reakcji.

Cao i wsp. [54] nie zaobserwowali dużego wpływu rodzaju użytego kwasu (tabela 3.2) na wydajność i przewodnictwo polimeru. Masa cząsteczkowa zależy jednak wyraźnie od rodzaju użytego kwasu. Autorzy nie rozwinęli dalszych badań dotyczących zaobserwowanej zależności.

### Temperatura polimeryzacji

Cao i wsp. uzyskali [54] PANI o najwyższej masie cząsteczkowej prowadząc polimeryzację w temperaturze  $-5^{\circ}\text{C}$ . Nie zaobserwowano jednak znacznego wpływu temperatury polimeryzacji na przewodnictwo elektryczne PANI i wydajność reakcji.



Tabela 3.2: Wpływ kwasu użytego jako reagentu na niektóre właściwości PANI [54]

Kwas <sup>(a)</sup>	Wydajność [%]	Lepkość [dl/g]	$\sigma$ [S/cm]
HCl	36,9	1,64	1,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,6	0,35	0,7
HF	43,3	0,85	0,5
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	31,4	1,19	1,8
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	28,3	1,19	1,0
CF <sub>3</sub> COOH	31,9	1,21	1,1
HClO <sub>4</sub>	41,3	0,66	4,4
HCOOH (88%)	33,6	0,87	1,0
CH <sub>3</sub> COOH (80%)	28,1	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>3</sub> COOH	16,1	—	$1,5 \cdot 10^{-7}$

<sup>(a)</sup> Stężenie użytego kwasu wynosiło 1,5 M, za wyjątkiem kwasu HCOOH (88%) i CH<sub>3</sub>COOH (80%)

Według Boara i Sparpaglione [55], PANI o najwyższym przewodnictwie elektrycznym uzyskuje się prowadząc polimeryzację w temperaturze  $50 \div 60^\circ\text{C}$  (tabela 3.3). Wybór przez autorów odmiennej procedury polimeryzacji powoduje jednak, że wyniki są trudne do porównywania z innymi metodami. Zmieniano bowiem jednocześnie temperaturę i stężenie kwasu w mieszaninie reakcyjnej.

Tabela 3.3: Zależność przewodnictwa polianiliny od maksymalnej temperatury w trakcie polimeryzacji [55]

Stężenie aniliny [mol/dm <sup>3</sup> ]	$T_{max}$ [°C]	$\sigma$ [S/cm]
6,14	99	20
3,80	74	29
2,75	68	32
2,16	60	34
1,77	56	38
1,55	54	28
1,31	50	16

### Inne parametry polimeryzacji

Uzyskane wyniki wskazują, że czas trwania polimeryzacji nie ma istotnego wpływu na jej wydajność. PANI o najwyższej masie cząsteczkowej uzyskiwano prowa-

dząc polimeryzację przez cztery godziny. Krótki czas polimeryzacji jest korzystniejszy w celu uzyskania wyższego przewodnictwa elektrycznego PANI. Najwyższe jego wartości uzyskiwano, prowadząc proces przez jedną godzinę [54].

Oczekiwano, że dodanie odpowiednio dobranego rozpuszczalnika organicznego do środowiska reakcyjnego pozwoli uzyskać PANI o lepszych właściwościach, zwłaszcza o wyższej masie cząsteczkowej. Przewidywano, że zwiększenie rozpuszczalności PANI w mieszaninie reakcyjnej spowoduje w efekcie wytrącanie z roztworu reakcyjnego PANI o dłuższych łańcuchach. Przeprowadzone próby z zastosowaniem: acetonu, dwumetyloformamidu (DMF), czterowodorofuranu (THF), N-metylopirolidonu (NMP), lub izopropanolu nie dały jednak spodziewanych, korzystnych rezultatów.

### 3.2.2. Polimeryzacja elektrochemiczna

Polimeryzacja chemiczna PANI nie pozwala na tak dokładną kontrolę warunków reakcji, jak metody elektrochemiczne. Otrzymuje się tą metodą polimer silnie związany z podłożem, odznaczający się lepszymi właściwościami optycznymi [56].

Polimeryzację elektrochemiczną aniliny można przeprowadzić metodami:

- stałopotencjałową,
- stałoprądową,
- woltametryczną [57].

Metody stałopotencjałowa i woltametryczna pozwalają na dokładną kontrolę warunków reakcji. Otrzymuje się wtedy polimer bez defektów wywołanych wzrostem potencjału elektrycznego [57]. PANI może być otrzymywana w warunkach dowolnego pH. Szybkość polimeryzacji rośnie wraz ze wzrostem pH środowisk reakcji [58].

Anilinę można polimeryzować na powierzchniach elektrod sporządzonych z rozmaitych materiałów: metali (platyna, tytan, aluminium, miedź), czy grafitu (także na materiałach grafitowanych) [59, 60].

Struktura i właściwości otrzymanego polimeru zależą od rodzaju materiału, użytego jako elektroda. Najczęściej stosuje się: platynę, złoto i grafit. Wykazano, że na graficie PANI tworzy się najwolniej, co jak tłumaczono, jest wynikiem słabej adsorpcji aniliny na podłożu grafitowym [60].

### 3.2.3. Metody syntezy różnych, specyficznych polianilin

**Polimeryzacja emulsyjna.** Dodanie dodecylosulfonianu sodu do mieszaniny polimeryzacyjnej prowadzi do otrzymania trwałej, nie ulegającej żelowaniu emulsji PANI [61].

**Polimeryzacja plazmowa.** Anilinę w postaci pary o ciśnieniu 16 Pa przeprowadza się prądem wysokiej częstotliwości w stan plazmy [62]. Można otrzymać w ten sposób powłoki polianilinowe na różnych materiałach, np. szkle czy aluminium. Metoda ta pozwala otrzymać powłoki nieporowate.

**Tworzenie kompozytów.** Do celów technologicznych korzystne jest często otrzymanie polimeru osadzonego na podłożu z innego materiału. Otrzymuje się w ten sposób kompozyt o zaletach łączących korzystne właściwości obu materiałów. Można osadzać PANI na naturalnych i sztucznych włóknach [30, 63], szkle, włóknach szklanych [30, 64] lub krzemionce koloidalnej [65].

**Polianilina rozgałęziona.** Rozgałęzioną postać PANI otrzymuje się przez reakcję aniliny z tlenem gazowym w obecności soli Cu(II) jako katalizatora [66].

**Kopolimer anilina-octan celulozy.** Otrzymuje się mieszając PANI z roztworem octanu celulozy w 66 % kwasie octowym [67].

**Polianilina rozpuszczalna.** Rozpuszczalną postać PANI otrzymuje się np. przez sulfonowanie jej pierścieni benzenowych [68, 69] lub modyfikację kwasem kamforosulfonowym [70].

### 3.3. Własności polianiliny

#### 3.3.1. Wpływ wody na właściwości polianiliny

PANI jest uważana za polimer odporny na warunki środowiska naturalnego w przeciwieństwie do PA [71, 72]. Jej preparaty nie są jednak czystym polimerem aniliny. Najczęstszym dodatkowym składnikiem jest woda. Może ona zaabsorbować do 40% wagowych wody [33].

Woda nie jest przypadkowym składnikiem preparatów polianilinowych. Towarzyszy im ona od momentu syntezy. Najpowszechniej stosowana metoda otrzymywania PANI, polegająca na chemicznym utlenianiu aniliny, zachodzi w roztworach wodnych [54]. Także dalsze etapy, jak oczyszczanie czy modyfikacja są również bardzo często prowadzone w roztworach wodnych. Ponadto niektóre zastosowania produktu finalnego PANI wiążą się z wystawieniem go na działanie wody lub wilgotnego powietrza. Jest tak w przypadku np. pokryć antykorozyjnych.

Szereg fizycznych i fizykochemicznych właściwości PANI, w szczególności jej przewodnictwo elektryczne i jego zależność od temperatury, siła termoelektryczna, podatność magnetyczna, morfologia, chemia i skład powierzchni itp. jest bardzo wrażliwych na obecność wody (wilgoci). W efekcie właściwości polianiliny bywają źle odtwarzalne, a wyniki prac różnych autorów są często sprzeczne [73].

Efekty wywołane obecnością wody w PANI zwróciły uwagę badaczy w połowie

lat osiemdziesiątych. Zauważono wtedy wpływ wody na przewodnictwo elektryczne PANI w przygotowanych do badań preparatach.

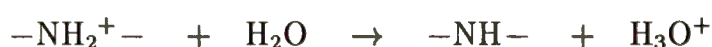
Angelopoulos i wsp. [31] badali PANI modyfikowaną  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  ( $\sigma \sim 1 \div 2 \text{ S/cm}$ ) lub  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}$  ( $\sigma \sim 0,5 \div 2 \text{ S/cm}$ ). Stwierdzili oni spadek oporu elektrycznego do 50% wartości początkowej po poddaniu próbek działaniu pary wodnej o ciśnieniu 4 Tr. Powolny powrót wartości oporu do pierwotnej następował po kilkunastu godzinach od umieszczenia próbek w warunkach próżni dynamicznej. Podobne wyniki uzyskał Taka [73], badając próbki PANI przetrzymywane w środowisku o kontrolowanej wilgotności względnej powietrza. Stwierdził on ponadto, że odtwarzalność przewodnictwa elektrycznego nie jest dobra. W skrajnym przypadku różnica wynosiła nawet 0,4 wartości pierwotnej.

Różnica w szybkości narastania i spadku przewodnictwa elektrycznego pod wpływem ekspozycji preparatu polianiliny na działanie wilgotnej atmosfery spowodowała sformułowanie hipotezy tzw. „wysp metalicznych” (ang. *metallic islands*) w odniesieniu do budowy fazy polianilinowej i wynikającego stąd mechanizmu jej przewodnictwa elektrycznego [30, 31, 74]. Według autorów teorii przewodnictwo elektryczne w obrębie „wysp” jest typu metalicznego. Złożone z silnie sprotonowanej PANI „wyspy”, otoczone są nieprzewodzącymi „plażami” (ang. *beaches*) PANI o niskim sprotonowaniu. „Wyspy” te są odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne PANI. Cząsteczki absorbowanej wody silnie zmniejszają opór „plaż” pomiędzy „wyspami”. Autorzy sugerują, że dochodzi do zmniejszenia bariery potencjału pomiędzy „wyspą” i otaczającą ją „plażą”. Sprzyja to występowaniu efektu tunelowego w przewodnictwie ładunku elektrycznego w PANI. Absorbowane cząsteczki wody przemieszczają się w głąb „wysp”. W trakcie odpompowywania cząsteczki wody usuwane z ich powierzchni są zastępowane cząsteczkami, pochodzącymi z ich wnętrza. W ten sposób



do momentu usunięcia całej zaabsorbowanej wody utrzymuje się wysokie stężenie cząsteczek wody na ich powierzchni. Zapewnia to wysokie przewodnictwo preparatu do czasu usunięcia całej zaabsorbowanej wody. Autorzy tłumaczą teorią „wysp metalicznych” [75] wyniki pomiaru stałej dielektrycznej. Otrzymano wysoką wartość dodatnią stałej dielektrycznej zamiast oczekiwanej wartości ujemnej. Efekt ten może być wytłumaczony obecnością dwu faz w badanym materiale: obszarów przewodzących, otoczonych nieprzewodzącym materiałem. Różnica we właściwościach obu faz powoduje powstanie opisanego efektu.

Inną hipotezę przewodnictwa elektrycznego w PANI wysuwa Nechtschein i wsp. [76]. W proponowanym mechanizmie kluczową rolę odgrywa wymiana protonu pomiędzy łańcuchami PANI a cząsteczką wody. Mierzono przewodnictwo elektryczne i sygnał NMR PANI o różnym stopniu sprotonowania, będącej w równowadze z parą wodną o ciśnieniu od 0 do 15 Tr. Stwierdzony wzrost przewodnictwa PANI pod wpływem wilgoci badacze tłumaczą ułatwieniem przeskoku elektronu, powodowanym przez mechanizm wymiany protonu:



Umożliwia to przeniesienie elektronu z grupy  $-\text{NH}-$  do  $\text{NH}^+ =$ . Wymiana elektronu pomiędzy grupami  $-\text{NH}-$  i  $\text{NH}^+ =$  nie odgrywa dużej roli, gdyż grupy te są stabilne termodynamicznie w różnych zakresach pH [76].

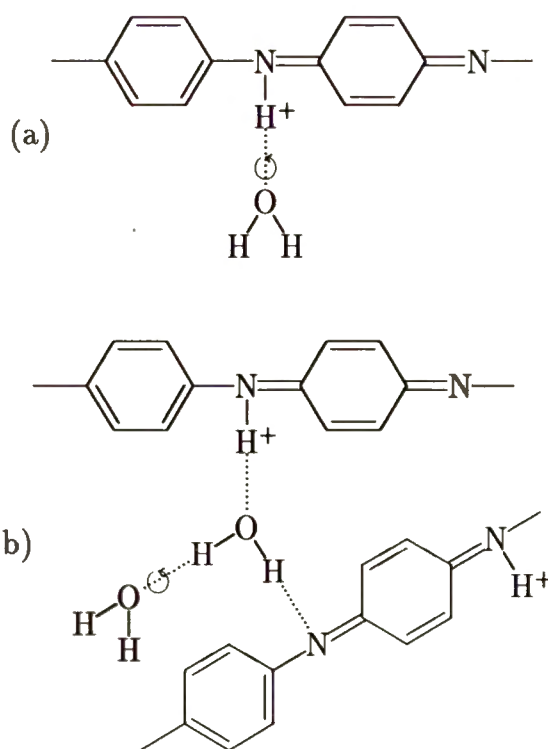
Teorii tej nie potwierdzają Javadi i wsp. [77]. Ich badania nie wykazały zależności przewodnictwa elektrycznego PANI od częstotliwości prądu. Świadczy to o niezależności przewodnictwa od mechanizmu wymiany protonu. Autorzy podtrzymują teorię wysp metalicznych, uważając, że cząsteczki wody zaabsorbowane w PANI powodu-



ją obniżenie bariery potencjału pomiędzy wyspami, co ułatwia przeskok ładunku elektrycznego w wyniku efektu tunelowego.

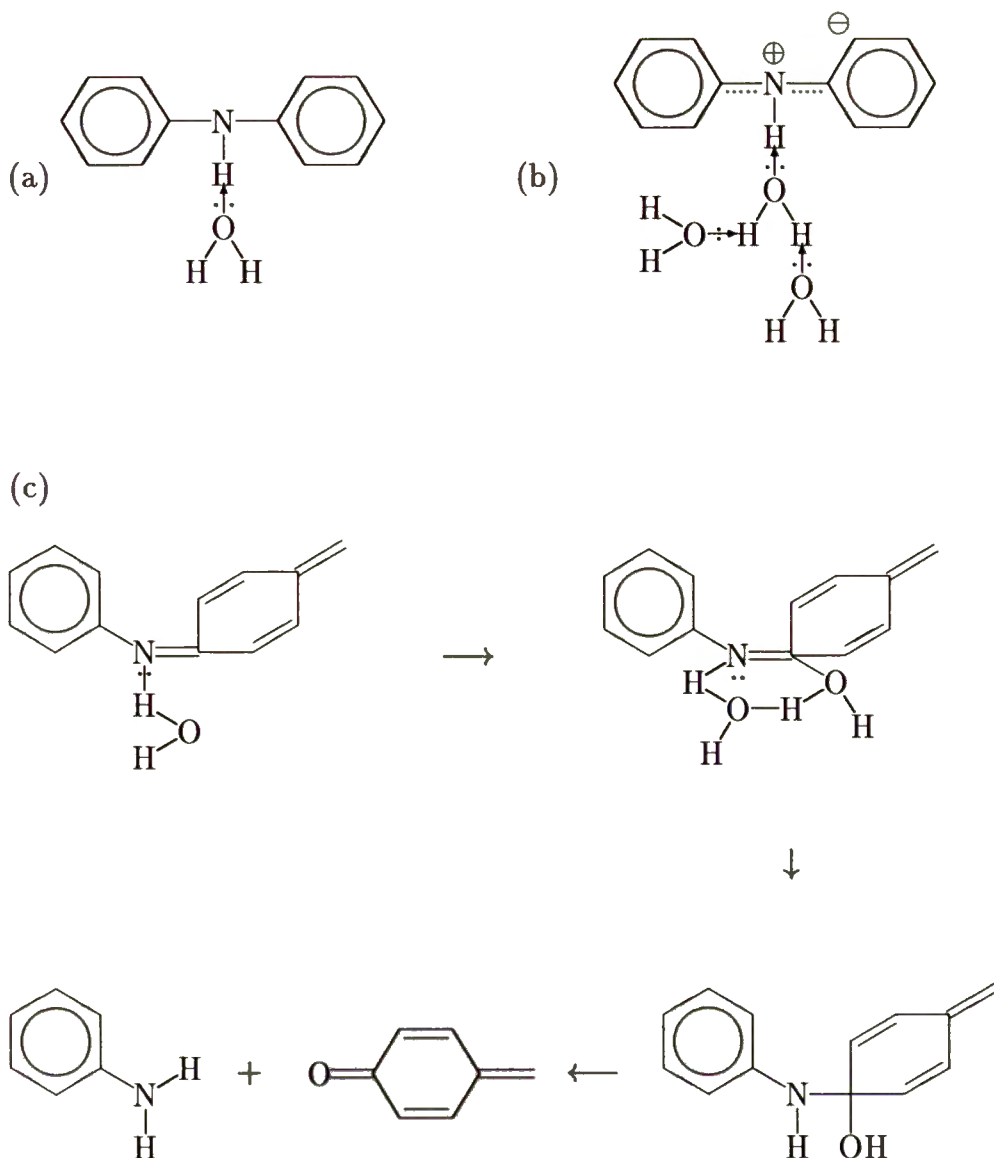
Innym zagadnieniem jest sposób, w jaki woda absorbuje się w preparatach polianilinowych. Stosując NMR Nechtschein i wsp. [76] stwierdzili obecność silnie związanej wody, tworzącej fazę nieruchomą. Drugą postacią wody w PANI jest faza ruchoma, słabo związana z łańcuchem polimeru. Obliczono, że na jeden mer anilinowy w łańcuchu polimeru przypada jedna cząsteczka silnie związanej wody. Łączy się ona z polimerem przez protony związane z atomami azotu. Ilość fazy ruchomej jest z kolei zależna od stopnia sprotonowania polianiliny. Sugeruje to łączenie się cząsteczek wody z kwasowymi protonami polianiliny.

Alix i wsp. [78] badali absorpcję wody w preparatach polianilinowych o różnym stopniu sprotonowania, otrzymanych przez protonowanie kwasem solnym o odpowiednio dobranych wartościach pH. Stwierdzili oni na podstawie badań NMR i grawimetrycznych, że absorpcja wody jest proporcjonalna do stopnia sprotonowania. W przypadku próbek kondycjonowanych w warunkach o 70% ciśnieniu względnym pary wodnej, w środowisku reakcji na 3 jednostki monomeru anilinowego przypadają 2 cząsteczki wody. Autor wysuwa hipotezę, że silnie związana cząsteczka wody jest połączona z polimerem za pomocą dwu wiązań wodorowych, podczas gdy woda słabo zaabsorbowana łączy się tylko jednym wiązaniem wodorowym z łańcuchem polimeru. Cząsteczki wody ulegają adsorpcji na centrach kwasowych heteroatomu. Proponowane przez autorów struktury połączenia PANI z wodą w formie słabo i silnie związanej przedstawiono na rysunku 3.2. Według autorów nawet w silnie wysuszonej próbce PANI nadal obecna jest woda w postaci nieruchomej fazy, silnie związanej z łańcuchem polimeru.



Rys. 3.2: Struktury polianiliny ze słabo (a) i silnie (b) zaabsorbowaną wodą wg. Alix i wsp. [78]

Obecność różnych faz wodnych w preparatach polianilinowych potwierdzają badania Matveevj i wsp. [79]. Na podstawie badań termogravimetrycznych i skaningowej kalorymetrii różnicowej stwierdzono obecność łatwo usuwalnej fazy wodnej. Zanika ona w warunkach łagodnego suszenia preparatu przepływem suchego azotu w temperaturze pokojowej (rysunek 3.3 a). Druga, silniej zaadsorbowana faza wodna jest możliwa do usunięcia tylko w podwyższonej temperaturze  $60 \div 140^{\circ}\text{C}$  (rysunek 3.3 b). Wymienione, obie fazy wodne w PANI można odtworzyć, przepuszczając wilgotny gaz nad preparatem. Tylko termiczny rozkład polianiliny może usunąć trzecią fazę wodną. Co więcej – autorzy uważają, że rozkład łańcucha polianiliny jest powodowany usuwaniem cząsteczek wody (rysunek 3.3 c).

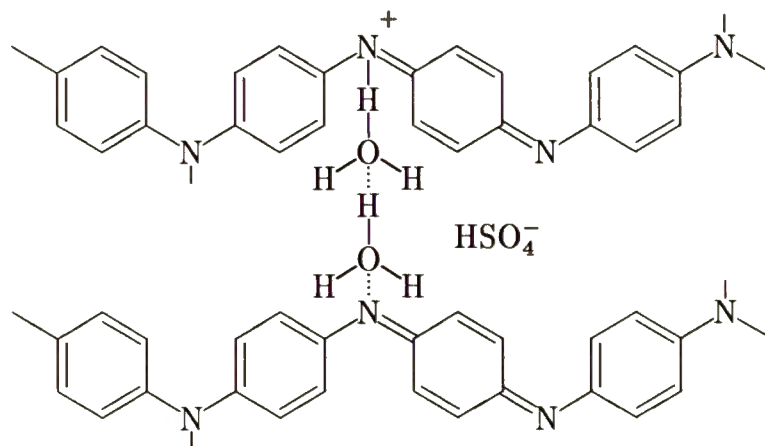


Rys. 3.3: Schemat możliwych struktur wody zaabsorbowanej na centrach aminowych i iminowych PANI [79]:

- (a) – słabo zaabsorbowana woda,
- (b) – silnie zaabsorbowana woda,
- (c) – degradacja łańcucha PANI pod wpływem wody.

Do podobnych wniosków doszli Lubentsov i wsp. [80,81]. Stwierdzili oni, że nieodwracalnie związana woda może być usunięta w temperaturze  $150 \div 220^\circ\text{C}$ , co prowadzi do dekompozycji polimeru. Obserwując proces absorpcji wody za pomocą metody dyfrakcji promieni X (XRD), zauważono początkowo niszczenie struktury krystalicznej suchego preparatu polianilinowego. Po dłuższym okresie nawilżania próbki (około 20 h) ustala się nowa struktura krystaliczna, o większym parametrze

sieciowym. Autorzy postulują powstawanie mostków, składających się z kilku cząsteczek wody pomiędzy łańcuchami polianiliny (rysunek 3.4).



Rys. 3.4: Struktury oddziaływania wody z polianiliną modyfikowaną kwasem siarkowym [81], molekuły wody mogą tworzyć łańcuch składający się z 1 ÷ 3 cząsteczek.

Kang i wsp. stwierdzili, że oddziaływanie wody na polianilinę powoduje zmianę jej stanu chemicznego [82]. Autorzy badali metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) zawartość azotu iminowego i aminowego w PANI o różnym stopniu sprotonowania. Dłuższe oddziaływanie czystej wody na PANI powoduje zredukowanie jej powierzchni do postaci leukoemeraldyny. Wnętrze preparatu pozostaje w stopniu utlenienia emeraldyny.

Podsumowując prace dotyczące wpływu wody na właściwości PANI można stwierdzić, że:

- obserwowane wysokie przewodnictwo PANI dotyczy „wysp metalicznych”, składających się z PANI o wysokim stopniu sprotonowania, mogąc w nich osiągać wartości rzędu przewodnictwa miedzi;
- „plaże” otaczające „wyspy” obniżają przewodnictwo PANI, gdyż przepływ łańcuchów elektrycznych przez nie jest limitowany efektem tunelowym;

- woda (wilgoć) wpływa na przewodnictwo PANI, obniżając barierę potencjału występującą pomiędzy „wyspami”;
- bariera potencjału jest powodowana defektami chemicznymi łańcucha polimeru PANI takimi, jak jego końce, rozgałęzienia, niesprotonowane odcinki łańcucha itp.

Proponowane są coraz bardziej złożone hipotezy dotyczące sposobu absorpcji wody w łańcuchach PANI. Początkowo badacze proponowali prostą absorpcję pojedynczych cząsteczek wody na atomach azotu w łańcuchu polimeru. Rozbudowywano tę koncepcję dochodząc do modelu, w którym dwa łańcuchy polianiliny są połączone przez mostki, składające się z wielu cząsteczek wody.

## 4. Zastosowania polimerów przewodzących

Tworzywa sztuczne są obecnie stosowane zamiast wielu tradycyjnych materiałów. Zastępują papier, drewno, szkło, metale kolorowe itp. Jedyną ich „wadą”, utrudniającą zastosowanie np. w zbiornikach na paliwa płynne był wysoki opór elektryczny. Odkrycie polimerów, charakteryzujących się wysokim przewodnictwem elektrycznym wzbudziło duże nadzieje związane z nowymi potencjalnymi obszarami zastosowań.

Polimery przewodzące nie wykazywały do połowy lat osiemdziesiątych zadowalających właściwości fizycznych, chemicznych lub przetwórczych, umożliwiających przydatność technologiczną. Postęp w metodach badawczych i ich instrumentacji stworzył nową gałąź wiedzy, zajmującą się wyłącznie tymi związkami. Umożliwiło to lepsze zrozumienie mechanizmów, rządzących np. ich przewodnictwem elektrycznym czy starzeniem się i pozwoliło na zastosowanie polimerów przewodzących w technologii.

PA nie znalazł zastosowań technologicznych ze względu na wrażliwość na warunki otoczenia. Odnawialne ogniwa elektrochemiczne [18, 83, 84] czy słoneczne [85] nie wyszły poza laboratoria. PANI w odróżnieniu od PA jest stosowana w technologii. Jest ona polimerem tanim, łatwym w syntezie, odpornym na warunki środowiska



i wykazującym wystarczające w wielu zastosowaniach wysokie przewodnictwo elektryczne rzędu kilku S/cm (tabela 3.1) [86]. PANI może także występować w wielu różnych stanach utlenienia i ma możliwość przyłączania różnych grup chemicznych w procesie modyfikacji.

Nowe materiały oparte na polimerach przewodzących stosowane są w wielu produktach przemysłowych [35]. Powłok z ich dodatkiem używa się w powłokach antyelektrostatycznych czy osłonach elektromagnetycznych [36]. W przypadku ochrony stali, miedzi czy stopów glinowych (znacznie mniej odpornych od czystego glinu) wykorzystuje się powłoki antykorozyjne, działające w mechanizmie ochrony. [37–41, 78].

PANI wprowadzono jako katodę w ładowalnych ogniwach jonowych [35, 87]. Użyto jej również w ogniwach elektrochemicznych, popularnie nazywanych bateriami [87].

Innym obszarem zastosowań polimerów przewodzących są membrany, używane do rozdzielania gazów lub transportu jonowego. Pracują one również w czujnikach wykrywających selektywnie w powietrzu związki chemiczne np. rozpuszczalniki organiczne [42–46].

Polimery przewodzące znalazły zastosowanie w urządzeniach elektrotechnicznych, jako substancje aktywne w diodach elektroluminescencyjnych (LED) [48–51]. Mogą one emitować światło o różnej długości fali: trudno osiągalne w przypadku innych materiałów światło koloru niebieskiego [87], a nawet światło białe [49, 88]. Stosowane są też w głośnikach czy kondensatorach [35, 87].

Możliwość bezpośredniej zamiany energii elektrycznej w mechaniczną jest stosunkowo nową dziedziną zastosowań. Elementy wykorzystujące PANI lub inny polimer przewodzący stosowane są np. jako „sztuczne mięśnie” w robotach [52].

W tabeli 4.1 zestawiono artykuły otrzymane w wyniku przeszukania bazy Science Citation Index-Expanded – bazy zawierającej wszystkie matematyczno-przyrodniczo-techniczne segmenty bazy Current Contents w wersji rozszerzonej. Jest ona dostępna w Internecie pod adresem (<http://zatoka.icm.edu.pl>) i obejmuje lata od 1996 do chwili obecnej.

Tabela 4.1: Przegląd niektórych zastosowań polimerów przewodzących

Dziedzina	Pozycje literaturowe
Przesłony elektromagnetyczne	[89, 90]
Sensory	[91–101]
LED	[102–108]
Wyświetlacze	[102, 109–111]
Ogniwa elektrochemiczne	[112–121]
Kondensatory	[122, 123]
Membrany rozdzielające	[93, 124–126]
Zastosowania antykorozyjne	[93, 127–131]
Sztuczne mięśnie	[93, 132–134]
Elektrody analityczne	[135–145]
Artykuły przeglądowe	[146–149]
Inne	[141, 150, 151]

## 5. Katalizatory, zawierające nośniki polimerowe

Początkowe zastosowania polimerów w katalizie dotyczyły prób osadzenia na nich reaktywnych układów, stosowanych dotąd jako katalizatory homogeniczne. Pozwalało to otrzymać układ prosty w stosowaniu. Katalizator taki jest łatwy do oddzielenia od mieszaniny reakcyjnej i umożliwia łatwe wyodrębnienie produktu reakcji. Wykazuje on aktywność co najmniej zbliżoną do odpowiadającego mu układu homogenicznego [152–155].

Heterogenizacja katalizatora daje wiele możliwości przystosowania go do konkretnej reakcji lub procesu technologicznego. Jest wówczas w szerszym stopniu możliwe kształtowanie miejsca aktywnego, np. przez wprowadzenie większej liczby ligandów do jego otoczenia. Łańcuch polimeru może także dodatkowo wpływać na przebieg reakcji katalitycznej [156].

Unieruchomienie kompleksów w matrycy polimeru zabezpiecza je przed aglomeracją. Unika się w ten sposób obniżenia aktywności katalitycznej [153]. Można też uzyskać układ o kilku funkcjach katalitycznych, wprowadzając do polimeru jednocześnie różne kompleksy, np. w celu katalizowania reakcji następczych. Uzyskuje się w ten sposób jednoetapowy przebieg procesu technologicznego.

Stosując polimery przewodzące jako nośniki w układach katalitycznych można

wykorzystać przewodnictwo elektryczne otrzymanego układu w celu rozszerzenia stosowanych metod badawczych. Spektroskopia elektronowa (ESCA) czy mikroskopia elektronowa sprawiają trudności w uzyskaniu prawidłowych wyników badania układów nieprzewodzących. Brak przewodnictwa elektrycznego powoduje w tym przypadku gromadzenie się ładunku na powierzchni badanego obiektu, prowadząc do zafałszowania danych doświadczalnych [157].

Jak dotąd niewiele było doniesień literaturowych o wykorzystaniu modyfikowanych polimerów przewodzących jako katalizatorów czy nośników w układach katalitycznych. Pierwsze katalizatory oparte na PA lub PANI domieszkowane heteropolikwasami, tzw. kwasami Keggina opracowali Bielański i in w Instytucie Katalizy i Chemii Powierzchni PAN. [158, 159].

Kwasy Keggina (heteropolikwasy, HPA, ang. *heteropolyacids*) tworzą strukturę, składającą się z ośmiościanów  $\text{MoO}_6$  (lub  $\text{WO}_6$ ), w których atomy tlenu otaczają atom odpowiedniego metalu przejściowego (Mo, W). Powstają w ten sposób tzw. jednostki Keggina, tworzącą trójwymiarową strukturę wyższego rzędu, otaczającą tetraedr, który zawiera „heteroatom”, np.  $\text{PO}_4$  [160]. Małe, polarne molekuly związków (takich, jak woda, amoniak, niższe alkohole) mogą być sorbowane nie tylko na powierzchni, lecz także wewnątrz struktury heteropolikwasu [158, 159]. Istotne jest to, że heteropolikwasy wykazują zarówno silne właściwości redukująco-utleniające, jak i kwasowo-zasadowe [159]. Kwasy Keggina otrzymuje się przez zakwaszanie roztworu odpowiedniego tlenku wolframu lub molibdenu w ściśle kontrolowanych warunkach stężenia i pH [158].

Bielański i wsp. stosowali w celu modyfikacji polimeru PA lub PANI kwas molibdenofosforowy,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  lub wolframofosforowy,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [85, 161, 162]. Reakcję przeprowadzano dwuetapowo, poddając polimer działaniu roztworu kwa-

su Keggina w odpowiednim rozpuszczalniku. W przypadku PANI stosowano też inną metodę wprowadzania modyfikatora do polimeru: odpowiedni kwas Keggina dodawano do roztworu monomeru i dopiero wtedy, już w jednoetapowym procesie, przeprowadzano polimeryzację.

Bieleński i wsp. [159] wykazali katalityczne właściwości w konwersji etanolu nie osadzonych na nośniku kwasów Keggina (kwas wolframofosforowy). Porównali je oni z właściwościami katalitycznymi kwasów Keggina osadzonych na polimerze przewodzącym PA lub PANI jako nośniku [85,163]. Reakcję konwersji przeprowadzano w 240°C, dozując etanol impulsowo do przepływającego przez reaktor gazu obojętnego [85]. W odrębnej pracy [161] przedstawiono badania nad aktywnością katalityczną kwasu molibdenofosforowego, osadzonego na PANI.

Przeprowadzono także badanie aktywności katalitycznej niemodyfikowanej PANI (a więc samego nośnika) [161]. Badania te zakończyły się wynikiem negatywnym – PANI nie wykazywała w tej reakcji aktywności katalitycznej.

Głównym produktem reakcji konwersji etanolu na modyfikowanych kwasami Keggina polimerach przewodzących jest acetaldehyd [85,161,163]. Powstają wtedy też niewielkie, kilkuprocentowe, ilości etylenu. Podobne wyniki uzyskali Pielichowski i in. [164].

W reakcji konwersji etanolu wyższą aktywność katalityczną wykazują preparaty otrzymane w procesie dwuetapowym. Modyfikacji kwasami Keggina ulega wtedy głównie powierzchnia, co w konsekwencji powoduje, że więcej miejsc aktywnych katalitycznie jest dostępnych dla reagentów [161,163]. W porównaniu z układami polimer-kwas Keggina, aktywność kwasów Keggina nie osadzonych na nośniku jest w przeliczeniu na jednostkę masy kwasu niższa [161].

Modyfikowana kwasami Keggina PANI wykazuje głównie aktywność w reakcjach



redukcji-utleniania [85, 161–165]. Postulowano wiązanie kwasów Keggina z matrycą polimeru przez miejsca kwasowe heteropolikwasu.

Inną reakcją, badaną w układach katalitycznych PANI-heteropolikwasu była konwersja izopropanolu [162, 165]. Stwierdzono, że i w tym przypadku wykazują one wysoką aktywność w reakcjach utleniania-redukcji, ponieważ głównym produktem był aceton. Miejsca kwasowe heteropolikwasów są związane z polimerem. Na odpowiednich, nie domieszkowanych heteropolikwasach powstaje (w wyniku reakcji kwasowo-zasadowej) prawie wyłącznie propen.

Na PANI modyfikowanej kwasem wolfranosilikonowym ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ), Biełański i wsp. [166] otrzymali jako jedyny produkt reakcji metanolu i izobutenu eter metylo-*tert*-butylowy (MTBE). Katalizator aktywowano w dwojaki sposób, wygrzewając go wstępnie w przepływie helu w 373 K lub powietrza w 473 K. Aktywność katalityczna preparatu wygrzewanego w warunkach tlenowych była większa o rząd wielkości.

Autorzy postulują następujący mechanizm reakcji [167]: małe cząsteczki metanolu są adsorbowane wewnątrz molekuł odpowiedniego heteropolikwasu, podczas gdy cząsteczki izobutenu adsorbują się tylko na jego powierzchni jako jony  $C_4H_9^+$ . Szybkość reakcji jest ograniczona liczbą wolnych protonów w centrum aktywnym. Są one wiązane przez polarne cząstki metanolu lub wody. Reakcję limituje więc przepływ protonów z wnętrza preparatu do zaadsorbowanej molekuly substratu.

Migrację protonów z głębi preparatu ku powierzchni można, według autorów [166], spowodować wygrzewaniem (473 K) katalizatora w powietrzu. Zwiększa to liczbę centrów kwasowych Brønsteda na powierzchni próbki. Obserwację tę potwierdzają badania spektroskopowe w podczerwieni (IR) i elektroskopia XPS. Po wygrzewaniu w powietrzu obserwuje się metodą IR zmniejszenie sprotonowania PANI,



podczas gdy XPS wykazuje zwiększenie sprotonowania. Ponieważ w IR obejmuje się obserwacją całą badaną próbkę, a w XPS tylko jej warstwę powierzchniową, wyniki te potwierdzają migrację protonów z wnętrza próbki ku powierzchni i ich udział w zachodzącej tam reakcji katalitycznej. Możliwość przepływu protonów z polimeru do heteropolikwasu potwierdza więc koncepcję tłumaczącą wzrost aktywności katalitycznej preparatów na nośnikach polimerowych.

Innym układem poddanym badaniom katalitycznym były polimery modyfikowane palladem. Opublikowane już badania Sobczaka [168, 169], Piotrowskiej [170] i Palczewskiej [57] wymagają szerszego omówienia ze względu na ich rolę w tematyce niniejszej pracy. Autorzy poddawali modyfikacji zarówno PA, jak i PANI. PA modyfikowano roztworem azotanu palladawego w acetonitrylu [57] a PANI – chlorkiem palladawym rozpuszczonym w nadmiarze kwasu solnego. Otrzymywano w efekcie roztwór wodny kwasu chloropalladawego ( $H_2PdCl_4$ ) [171].

Tak zmodyfikowane polimery testowano w reakcji katalitycznego uwodornienia alkinów do alkenów ( $T=303\text{ K}$ ,  $p(H_2)=1100\text{ mbar}$ ). Poszukiwano możliwości selektywnego, połowicznego uwodornienia wiązania potrójnego do formy *cis* wiązania podwójnego [172]. Zaletą wybranej reakcji modelowej jest jej prostota. Występuje w niej jednocześnie wiele produktów pośrednich, co pozwala na badanie selektywności i aktywności katalitycznej używanego katalizatora i poznanie mechanizmu reakcji.

Badania rozpoczęto od prób uwodornienia 2-heksynu na poliacetylenie modyfikowanym palladem. W badanej reakcji preparaty te nie wykazywały żadnych właściwości katalitycznych. Zmiana warunków procesu modyfikowania, tj. redukcja domieszki palladowej wodorem lub naftalenosodem przed reakcją uwodornienia także nie spowodowała zmiany właściwości katalitycznych preparatów poliacetylenowych. Pozytywnie natomiast zakończyła się próba uwodornienia 1-heksynu. Otrzymany

w wyniku uwodornienia 1-heksenu z trudem ulegał dalszemu uwodornieniu, pozostając z zawartością 80 ÷ 90 % głównym produktem mieszaniny reakcyjnej [170]. Formę występowania palladu w preparatach poliacetylenowych badano metodami XRD i XPS. W badaniu XRD nie stwierdzono występowania palladu metalicznego, natomiast ocena metodą XPS wykazała obecność palladu Pd<sup>0</sup> o energii wiązania BE = 336,7 ÷ 337,5 eV, większej niż w przypadku palladu metalicznego (BE = 335,6 eV). Taką postać przypisywano hipotetycznie palladowi silnie dyspergowanemu w formie klasterowej.

Klasterzy palladu o średnicy  $\leq 2$  nm nie wykazują, analogicznie jak inne metale w stanie silnej dyspersji, wszystkich cech charakterystycznych dla metali. Obserwowano różnice stanu energetycznego w porównaniu do stanu metalu litego. Klasterzy palladu charakteryzują się także odmienną aktywnością katalityczną [173–175].

Preparaty polianilinowe modyfikowane palladem wykazywały aktywność katalityczną zarówno w reakcji uwodornienia 1-heksynu, jak i 2-heksynu [169]. Nie były one jednak równie selektywne, jak katalizatory oparte na poliacetylenie. Po wyczerpaniu alkinu w mieszaninie reakcyjnej następowało uwodornienie alkenów. Zaobserwowano zjawisko przesuwania się wiązania podwójnego wzdłuż cząsteczki alkenu (ang. *bond shift*). Pallad występuje w matrycy polianiliny głównie w postaci klasterowej (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 335,3 eV, 63 %), a pozostała jego część w postaci kompleksowej (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 336,8 eV, 37 %). Jest to kompleks palladu Pd<sup>II</sup> z ligandami chlorowymi, [Pd<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [169, 170].

Sobczak i in. [169] wykazali aktywność katalityczną preparatów polianiliny domieszkowanej platyną. Posiadały one mniejszą aktywność i selektywność w badanych poprzednio reakcjach w porównaniu do preparatów modyfikowanych palladem.

Układy katalityczne PANI-Pd wykazały również aktywność w reakcji uwodor-

niania etyloantrachinonu-2 (1 atm H<sub>2</sub>, 64°C), która jest stosowana w przemysłowym procesie otrzymywania nadtlenu wodoru. Drelinkiewicz i wsp. [176–178] badali wpływ stosunku molowego Cl:Pd w roztworze modyfikującym (roztwór PdCl<sub>2</sub> w nadmiarze kwasu solnego) na właściwości katalityczne badanych obiektów.

Roztwory modyfikujące stosowane przez Drelinkiewicz miały takie samo stężenie palladu. Różniły się natomiast stężeniem kwasu solnego [177]. PANI mieszano z odpowiednim roztworem modyfikującym w temperaturze pokojowej przez 1,5 ÷ 25 godzin.

Metodą spektroskopii IR i XPS wykazano współwystępowanie różnych, aktywnych katalitycznie kompleksów w preparatach otrzymanych po modyfikacji PANI. Stwierdzono, że zawartość poszczególnych form kompleksów palladowych w preparacie zależy od stężenia roztworu modyfikującego [176, 179].

W roztworze o stosunku Cl:Pd  $\geq 4$ , występują prawie wyłącznie kompleksy [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> i [PdCl<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>. W procesie modyfikacji PANI do matrycy polimeru wprowadzany jest pallad w stopniu utlenienia Pd<sup>2+</sup> (BE Pd 3d<sub>3/2</sub> = 343,1 eV) [176, 179].

W przypadku mieszaniny modyfikującej o stosunku Cl:Pd  $\sim 2$  w roztworze przeważa kompleks [PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. PANI reaguje z tym kompleksem, powodując jego hydrolizę i redukując go do form palladu Pd<sup>2+</sup> (wodorotlenek, uwodniony tlenek palladowy) i Pd<sup>0</sup> [176, 179]. Jednocześnie następuje utlenienie PANI. Azot w łańcuchu polimeru –NH– zostaje utleniony do –N= [180].

Ten sam zespół autorów badał także wpływ wielkości krystalitów palladu osadzonych w polianilinie na aktywność katalityczną w uwodornieniu 2-etyloantrachinonu. Metodą mikroskopii elektronowej oszacowano rozkład wielkości krystalitów palladu. Większość (70 ÷ 80 %) krystalitów miała rozmiar 200 ÷ 420 nm [181]. Drelinkiewicz i wsp. [181, 182] wykazali wyższą selektywność przy niższej konwersji 2-etyloantra-

chinonu w przypadku katalizatorów o wyższej zawartości klasterów palladu o mniejszej średnicy [182].

Stwierdzono również, że w reakcji katalitycznego uwodornienia 2-etyloantrachinonu aktywne są także preparaty Pd/polimer otrzymane w wyniku modyfikacji takich polimerów, jak 4-poliwinylopirolidon [179, 180] czy poliimina [180]. Preparaty te Drelinkiewicz i in. otrzymywali w podobny sposób, jak opisane wyżej modyfikowane palladem preparaty polianilinowe.

Huang i in. [183] zbadali właściwości układu PANI/Pd w uwodornieniu nitrobenzenu do aniliny, zakładając szczególną przydatność przewodzących polimerów jako nośników ze względu na możliwość wykorzystania przepływu elektronów do centrum katalitycznego. Anilinę modyfikowano, mieszając ją z odpowiednio rozcieńczonym roztworem handlowym  $\text{PdCl}_2$  w  $\text{HCl}$ . Stosowano PANI w formie emeraldyny lub całkowicie zredukowaną w formie leukoemeraldyny. Redukcję polianiliny przeprowadzano traktując ją hydrazyną w ciągu 1 godziny. Reakcję katalitycznego uwodornienia nitrobenzenu przeprowadzano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej ( $25^\circ\text{C}$ ) pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 1 atm [183]. Jako jej środowisko stosowano różne rozpuszczalniki: alkohol, chloroform lub wodę. Metodą XPS określono formy występowania palladu na powierzchni preparatu. Badanie XPS przeprowadzano na próbce przed i po ocenie aktywności katalitycznej. Stan palladu na powierzchni preparatów nie zmieniał się znacząco w trakcie badania aktywności katalitycznej. Stwierdzono obecność w katalizatorze trzech postaci palladu:  $\text{Pd}^{2+}$  (BE = 338 eV),  $\text{Pd}^0$  (BE = 335 eV) i nie znaną autorom formę o energii wiązania BE = 336,5 eV.

Właściwości katalityczne układu w reakcji uwodornienia nitrobenzenu porównywano z katalizatorem handlowym ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , autorzy nie podają postaci tlenku



glinu<sup>1</sup>) firmy Merck & Aldrich Chemical. W obu przypadkach otrzymano taką samą wydajność aniliny.

Stan nośnika anilinowego (emeraldyna czy leukoemeraldyna) również nie wpływał znacząco na szybkość i wydajność reakcji katalitycznej, która w obu przypadkach była taka sama i wynosiła 99 %. Nieznacznie większą szybkość reakcji uzyskano na katalizatorze opartym na leukoemeraldynie.

Stan nośnika polianilinowego i stan chemiczny palladu nie ulegał zmianie w czasie reakcji. Największą jej wydajność uzyskano stosując jako środowisko etanol, niższą przy zastosowaniu chloroformu, a najniższą – stosując wodę.

---

<sup>1</sup> Także w katalogu firmy Aldrich nie ma tej informacji.

Część II

Część doświadczalna



## 6. Cel pracy

W ostatnich latach obserwuje się rozwój badań i zastosowań technologicznych w dziedzinie polimerów przewodzących, nazywanych „*syntetycznymi metalami*”. Są to związki o skoniugowanym układzie wiązań  $\pi$ -elektronowych, co umożliwia ruch elektronu wzdłuż cząsteczki polimeru. Tworzy się w ten sposób rodzaj jednowymiarowego przewodnika. Polimery te, odpowiednio zmodyfikowane, zwiększają swoje przewodnictwo nawet o szesnaście rzędów wielkości, osiągając jego wartości rzędu tysięcy S/cm.

Ze względu na swe przewodnictwo elektryczne, niską gęstość i możliwość przetwarzania metodami technologii polimerów, syntetyczne metale wzbudziły duże zainteresowanie w wielu dziedzinach. Pierwszymi zbadanymi przedstawicielami polimerów przewodzących były poliacetylen i polianilina. Poświęcono im wiele opublikowanych prac, dotyczących właściwości fizycznych, chemicznych oraz licznych zastosowań technologicznych. Niewiele jest jednak dotąd doniesień o ich właściwościach katalitycznych.

W 1991 r. w Instytucie Chemii Fizycznej PAN (w Zakładzie Katalizy na Metalach) we współpracy z Politechniką Warszawską podjęto próby stwierdzenia właściwości katalitycznych i, ogólnie, struktury i reaktywności powierzchni wybranych polimerów przewodzących: początkowo – poliacetyleny, potem – polianiliny. Celem tych prac było zbadanie, czy polimery te, po odpowiednim zmodyfikowaniu (zdo-

mieszkowaniu), wykazują katalityczną aktywność powierzchniową w wybranych (modelowych) reakcjach uwodornienia.

Praca niniejsza jest kontynuacją powyższych badań. W szczególności, podjęto próbę poznania właściwości katalitycznych poliacetyleny i polianiliny, modyfikowanych związkami palladu w reakcjach selektywnego uwodornienia heksynu. Badania obejmowały:

- opracowanie i zapewnienie odtwarzalności zespołu warunków preparatyki, pozwalających otrzymać dostatecznie dobrze scharakteryzowane pod względem fizycznym i chemicznym preparaty: PA-Pd oraz PANI-Pd;
- badanie wpływu wybranych warunków preparatyki na właściwości otrzymanych obiektów i na zdolność zachowania ich cech fizycznych i chemicznych;
- ocenę reaktywności powierzchniowej otrzymanych preparatów, jako katalizatorów wybranej reakcji modelowej;
- próbę opisanie mechanizmu reaktywności powierzchniowej, wiodącej do uzyskania i zachowania oczekiwanych efektów katalitycznych.

## 7. Synteza preparatów poliacetylenowych

Syntezę PA przeprowadzano opierając się na podstawowej pracy Theophilou i wsp. [184]. W późniejszych publikacjach jej opisy są z reguły skrócone lub autorzy ograniczają się do cytowania prac, będących podstawą do uzyskania własnych preparatów.

Opisana poniżej metodyka syntezy katalizatora Zieglera-Natty, samej polimeryzacji acetylenu a także procesu modyfikacji, tzw. domieszkowania PA, pozostały niezmienione i zachowały przebieg opisany w literaturze [184]. W miarę gromadzenia własnych obserwacji zmieniano niektóre parametry procedury, np. proporcje składników katalizatora polimeryzacji.

Preparaty poliacetylenowe oznaczano ogólnym symbolem «PA» i numerem kolejnym preparatu polimeru, np. PA-5. Po modyfikacji palladem dodawano do symbolu polimeru «-Pd.*x*», gdzie *x* jest kolejnym numerem modyfikacji. W numeracji uwzględniono nie tylko syntezy, w których otrzymano PA, ale również reakcje zakończone niepowodzeniem. Pomijano je w zestawieniach i ze względu na tą sytuację istnieje brak ciągłości symboli w oznaczeniach preparatów. Gdy przeprowadzano polimeryzację więcej, niż jednego preparatu korzystając z tego samego katalizatora, do oznaczenia dodawano po kropce numer kolejny polimeryzacji, np. PA-10.2. Oznacza to preparat otrzymany z drugiego procesu polimeryzacji z wykorzystaniem dziesiątej z kolei próby syntezy katalizatora polimeryzacji.

## 7.1. Odczynniki. Krótkie zestawienie informacji

Ze względu na stosowanie jako odczynników w syntezie PA związków metaloorganicznych, trzeba było starannie unikać w prowadzonych reakcjach obecności śladów wody i tlenu. Dlatego substancje używane w syntezie katalizatora i samej reakcji polimeryzacji oczyszczano dodatkowo, nawet, gdy miały klasę czystości cz.d.a.

**Acetylen** – firmy Linde o czystości  $\leq 99,6\%$  rozpuszczony w acetonie; zawartość siarki i fosforu  $\leq 5$  ppm; oczyszczony w płuczce z węglem aktywowanym, ochłodzonym topniejącym chlorobenzenem do temperatury  $-45^\circ\text{C}$ .

**Trójetyloglin** – firmy Aldrich, o zawartości do 7% innych trójalkinoglinów, stosowany bez dalszego oczyszczania ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ).

**Czterobutoksytytan** – firmy Aldrich, o czystości 99%, przedestylowany pod obniżonym ciśnieniem (0,5 Tr) do zamykanej kolby odbiorczej; po skończonej destylacji aparaturę napełniano argonem i zamykano kolbę odbiorczą; tak przygotowaną porcję czterobutoksytytanu ( $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ ) zużywano w ciągu kilku godzin.

**Olej silikonowy** – firmy Th. Goldschmidt o symbolu Abil AV-1000, odgazowany przed reakcją w temperaturze  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  pod próżnią 0,5 Tr.<sup>1</sup>

**Toluen** – firmy OBR Przemysłu Rafineryjnego, o czystości cz.d.a., oczyszczony przez ogrzewanie z metalicznym sodem do temperatury wrzenia ( $110^\circ\text{C}$ ), a następnie destylowany w atmosferze azotu.

**Metanol** – firmy Odczynniki, o czystości cz.d.a., przedestylowany w atmosferze azotu do kolby z sitami molekularnymi 4A (firmy P.P.Ch Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice).

---

<sup>1</sup> Olej silikonowy został dostarczony nieodpłatnie przez firmę wraz z informacjami o jego właściwościach.

**Argon** – firmy Polgaz, o czystości 99,999% obj.

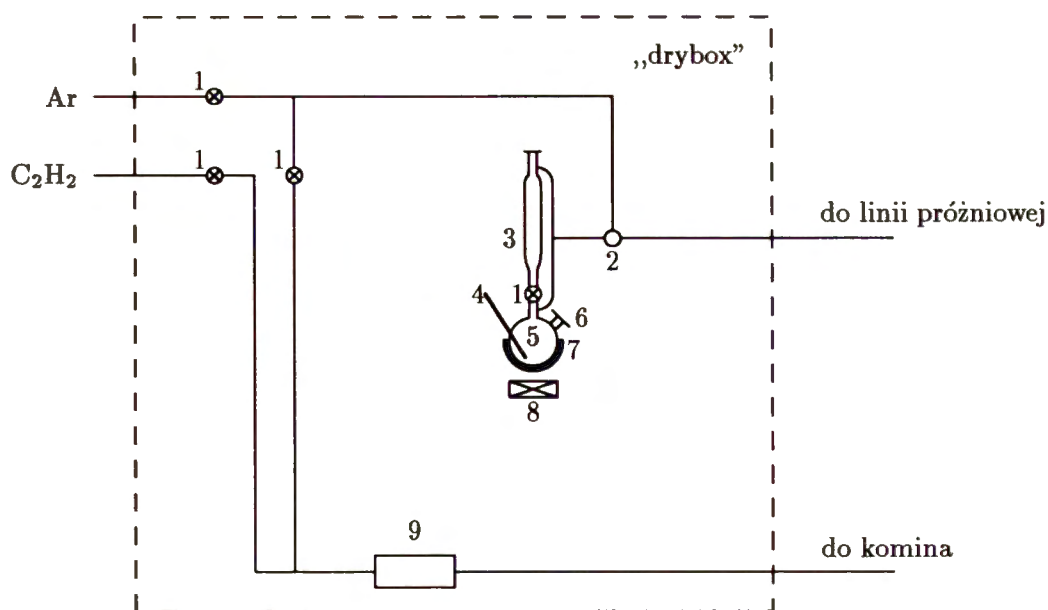
## 7.2. Aparatura

Ze względu na niebezpieczeństwo pożaru lub wybuchu powodowane stosowaniem związków metaloorganicznych wszystkie czynności związane z syntezą PA prowadzono w komorze rękawicowej, w atmosferze ochronnej azotu (rys. 7.1). Aparaturę do syntezy PA i jego modyfikacji wypełniano argonem (czystość 99,999% obj.) aby uniknąć kontaktu preparatów z tlenem. Zestaw aparaturowy składał się z następujących elementów:

- Szklana kolba trój szyjna z wkraplaczem, termometrem i zamknięciem w postaci membrany gumowej (w laboratoriach zwanej „gwarowo” septą).
- Mieszadło magnetyczne.
- Czasza grzejna zasilana przez autotransformator prądem elektrycznym z sieci.
- Reaktor do przeprowadzenia polimeryzacji (wykonany w warsztatach IChF PAN, rys. 7.2).

Próżnię wytwarzano olejową pompą rotacyjną firmy VEB MLW Labortechnik, Ilmenau, typu DS8. Parametry znamionowe pompy: próżnia końcowa  $5 \cdot 10^{-3}$  Tr, szybkość pompowania  $8 \text{ m}^3/\text{h}$ . Ciśnienie mierzono w zbiorniku wyrównawczym na linii próżniowej przy pompie za pomocą próżniomierza oporowego (Piraniego). Użytkiwano próżnię rzędu 0,1 Tr. Stosowano wymrażarkę chłodzoną ciekłym azotem do zabezpieczenia przed przenikaniem oparów oleju z pompy rotacyjnej do linii próżniowej.





Rys. 7.1: Schemat układu do polimeryzacji acetylenu:

1 – zawory, 2 – zawór trójdrożny, 3 – wkraplacz, 4 – termometr, 5 – kolba, 6 – szyjka zamknięta gumową membraną, 7 – czasza grzejąca, 8 – mieszadło magnetyczne, 9 – reaktor, „drybox” – komora rękawicowa (nazwa żargonowa).

### 7.3. Przygotowanie katalizatora polimeryzacji

Część reagentów stosowanych do syntezy PA, a także sam PA są nietrwałe w warunkach otoczenia. Substancją wysoce reaktywną jest zwłaszcza trójetyloglin. Pali się on intensywnie w obecności tlenu, a w kontakcie z wodą wybucha. Z tego względu wszystkie prace, przeprowadzano w komorze rękawicowej, w atmosferze azotu (rys. 7.1).

Przystępując do syntezy PA, umieszczano w kolbie 37 ml oleju silikonowego i odgazowywano go w próżni w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin. Po wygrzaniu oleju odcinano linię próżniową i napełniano kolbę argonem. Następnego dnia ponownie odgazowywano olej silikonowy przez co najmniej dwie godziny. Zamknięto linię próżniową i napełniano kolbę argonem. W czasie odgazowywania oleju silikonowego destylowano w odrębnej aparaturze  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Do oleju dodawano następnie przez gumową membranę 8 ml trójetyloglinu, a do wkraplacza wprowa-

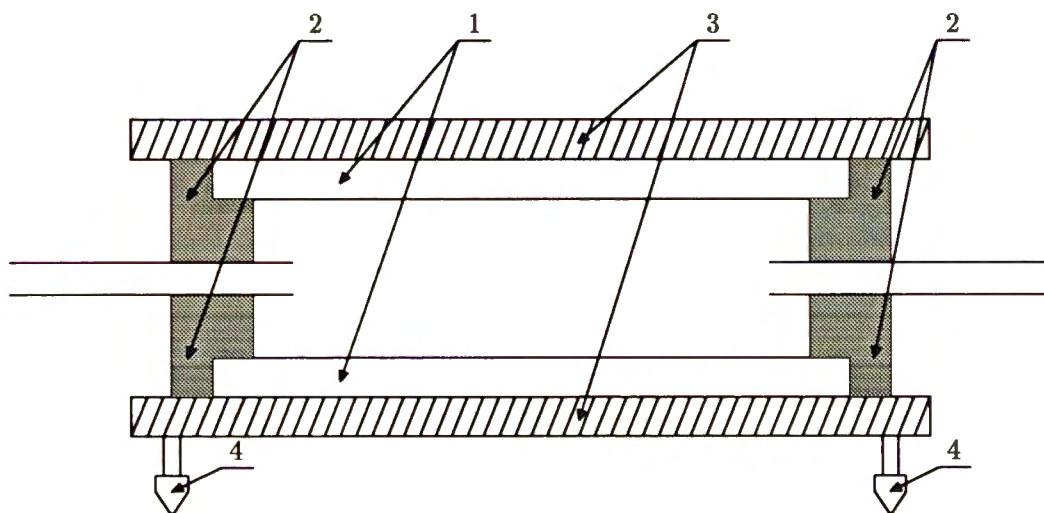
dzano 5 ml świeżo przedestylowanego czterobotoksytytanu. Wkraplanie prowadzono w przepływie argonu z prędkością tak dobraną, aby temperatura mieszaniny w kolbie nie przekraczała 50°C. W czasie wkraplania przybierała ona kolor początkowo ciemnobrunatny, a następnie czarny. Po wkropleniu całej ilości trójetyloglinu odgazowywano mieszaninę pod próżnią w temperaturze 120°C.

#### 7.4. Polimeryzacja

Reaktor do polimeryzacji acetylenu (rys. 7.2) składał się z dwóch płytek szklanych (1) i teflonowej przekładki (2). Umieszczono w niej sześć wyprowadzeń. Dwa z nich, znajdujące się na krótszych bokach reaktora, umożliwiały przepływ gazów. Cztery pozostałe, zamykane nakrętkami, pozwalały na wprowadzanie do reaktora katalizatora czy rozpuszczalników używanych do płukania. Aluminiowe płytki, czyli obejmy (3), spinały reaktor za pomocą śrub. Do dolnej płytki przymocowane były nóżki o regulowanej wysokości, pozwalające na ustawienie reaktora poziomo. W górnej znajdował się otwór umożliwiający obserwację wnętrza reaktora.

Przed przystąpieniem do polimeryzacji reaktor przepłukiwano argonem. Później, wciąż w przepływie argonu, przenoszono do niego strzykawką 10 ml katalizatora polimeryzacji. Przechylając reaktor rozprowadzano katalizator po powierzchni jego dna. Reaktor ustawiano poziomo, po czym włączano przepływ acetyleny i odcinano przepływ argonu. Polimeryzację prowadzono przez jedną godzinę. W tym czasie obserwowano tworzenie się na powierzchni katalizatora warstwy poliacetyleny w postaci błonki, początkowo połyskującej tęczowo, a następnie matowiejącej. Po wyłączeniu przepływu acetyleny i przepłukaniu reaktora argonem, folię PA przenoszono z reaktora do kolby z toluenem. Wymieniając kilkakrotnie toluen usuwano z PA

większość katalizatora. Następnie przemywano PA metanolem, aby rozłożyć resztki katalizatora i wreszcie toluenem w celu usunięcia produktów rozkładu. Folię przenoszono do eksykatora wypełnionego argonem i suszono w temperaturze pokojowej pod próżnią nad sitami molekularnymi 4A.



Rys. 7.2: Schemat reaktora do polimeryzacji acetyleny: 1 – płytki szklane, 2 – przełączka teflonowa, 3 – obejmy, 4 – nóżki o regulowanej wysokości

## 7.5. Modyfikacja poliacetyleny

Z powodu nieodporności PA wobec tlenu proces modyfikacji wykonywano w atmosferze argonu. Wszystkie czynności związane z modyfikowaniem PA palladem prowadzono w komorze rękawicowej w atmosferze ochronnej azotu, aby zminimalizować możliwość kontaktu preparatów z tlenem.

Czynnik modyfikujący, azotan palladowy ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), rozpuszczano w acetonitrylu (CHN). Ponieważ roztwór pozostawał nieprzezroczysty nawet po kilkugodzinnym mieszaniu ze względu na niecałkowite rozpuszczanie się azotanu palladowego, przesączano go przez filtr o porach średnicy  $20\ \mu\text{m}$ . W oczyszczonym roztworze umieszczano fragmenty folii PA, o powierzchni około  $20\ \text{cm}^2$ , na okres od 2 do

22 godzin. Następnie folię wyjmowano i przemywano acetonitrylem do uzyskania bezbarwnego płynu płuczącego. Tak otrzymany preparat poliacetylenowy suszono w eksykatorze nad sitami molekularnymi 4A w próżni argonowej (tj. otrzymanej po odpompowaniu atmosfery argonowej).

## 8. Synteza preparatów polianilinowych

W celu otrzymania polianiliny wybrano, po przestudiowaniu literatury dotyczącej sposobów jej syntezy (szczególnie pozycji [29, 33, 185]), metodę polimeryzacji chemicznej w niskiej temperaturze z użyciem jako utleniacza nadsiarczanu amonowego  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  w środowisku kwasu solnego. Do reakcji używano odczynników o czystości cz.d.a. i wody redestylowanej.

Preparaty polianilinowe oznaczano ogólnym symbolem «PANI» i numerem kolejnym polimeru poprzedzonym literą A, np. PANI-A5. Po modyfikacji palladem do symbolu polimeru dodawano «-Pd. $x$ », gdzie  $x$  jest kolejnym numerem modyfikacji. W przypadku wykonywania powtórnej, identycznej modyfikacji nazwę otrzymanego preparatu rozszerzano o literę «B». Np. PANI-A5-Pd.2B oznacza preparat otrzymany z polianiliny «PANI-A5» w warunkach w miarę możliwości identycznych, jak preparat PANI-A5-Pd.2.

### 8.1. Przygotowanie substratów

**Anilina.** Do syntezy polianiliny używano aniliny cz.d.a. firmy P.P.H. P.O.Ch. Gliwice. Oczyszczano ją dodatkowo przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym. Prowadzono ją w atmosferze przepływającego przez układ argonu. Z 25 ml aniliny oddestylowywano (po uprzednim odrzuceniu 8 ml destylatu) 12 ml płynu o temperaturze wrzenia  $183^\circ\text{C}$ . Uzyskaną anilinę przelewano do butelki z ciemnego



szkła i umieszczano w chłodziarce w temperaturze 0°C. Destylację prowadzono nie wcześniej, niż 24 godziny przed polimeryzacją.

**Kwas solny.** Roztwór 1,5 M przygotowany ze stężonego kwasu solnego (36%, firmy P. P. Ch. Gliwice) rozcieńczonego wodą redestylowaną.

**Nadsiarczan amonowy.** 12,49 g nadsiarczanu amonowego (firmy ROTH) rozpuszczano w 150 ml 1,5 M HCl. Ponieważ roztwór nie był klarowny, przesączano go przez sączonek bibułowy.

## 8.2. Polimeryzacja

Do kolby trójściennej, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr, wprowadzano 150 ml roztworu świeżo destylowanej aniliny w 1,5 M HCl. Kolbę umieszczano w łaźni lodowej i mieszano mieszadłem magnetycznym. W czasie schładzania się roztworu rozpuszczano 12,49 g nadsiarczanu amonowego w 150 ml 1,5 M HCl i wprowadzano go do wkraplacza.

Po ustaleniu się temperatury w kolbie na poziomie 1°C, rozpoczynano wkraplanie roztworu nadsiarczanu amonowego. Mieszanina reakcyjna ulegała zabarwieniu początkowo na kolor seledynowy, w miarę postępu reakcji przybierała barwę ciemnozieloną, w końcu stawała się nieprzezroczysta. Wkraplanie prowadzono powoli, tak aby temperatura nie wzrastała powyżej 5°C i kończono w ciągu 75 minut.

Od momentu zakończenia wkraplania reakcję prowadzono jeszcze przez 4 godziny. Następnie przesączano zawartość kolby na lejku Büchnera i przemywano wodą destylowaną, aż do uzyskania prawie bezbarwnego przesączu, obojętnego wobec uniwersalnych papierków wskaźnikowych.

### 8.3. Oczyszczanie

PANI przenoszono w celu zdeprotonowania do kolby stożkowej o pojemności 500 ml i zalewano 300 ml 3% roztworu amoniaku. Zawartość kolby mieszano mieszadłem magnetycznym przez 18 godzin i odsączano na lejku Büchnera, przemywając wodą destylowaną do uzyskania obojętnego wobec papierków wskaźnikowych przesączu.

Bezpośrednio po zakończeniu przemywania wodą destylowaną usuwano z PANI frakcję o niskiej masie cząsteczkowej, tzw. oligomery. Zabieg ten wykonywano płuczając metanolem w aparacie Soxhleta lub na lejku Büchnera wieloma porcjami metanolu, aż do uzyskania bezbarwnego przesączu.

PANI suszono umieszczając w eksykatorze nad sitami molekularnymi. Podłączano go do linii próżniowej z wymrażarką, chłodzoną ciekłym azotem i odpompowywano pompą rotacyjną do ciśnienia 0,1 Tr (mierzone je w zbiornikach wyrównawczych na linii próżniowej przy pompie).

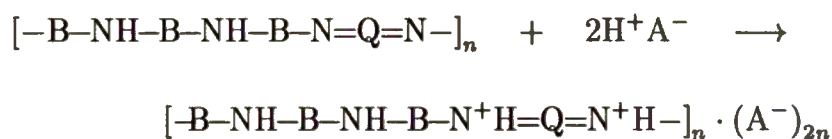
W tabeli 8.1 przedstawiono warunki syntezy poszczególnych preparatów polianilinowych. Główna różnica polega na obniżeniu w przypadku PANI-A5 temperatury polimeryzacji poniżej 5°C i zaniechaniu usuwania oligomerów w podwyższonej temperaturze w aparacie Soxhleta. W tym przypadku odmywanie prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując wielokrotnie porcje metanolu.

Tabela 8.1: Opis syntezy PANI

	PANI-A1	PANI-A5
Anilina	10 ml, destylowano w $T_w = 183^\circ\text{C}$ , rozp. w 150 ml 1M HCl	10 ml, destylowano w $T_w = 183^\circ\text{C}$ , pod argonem, rozp. w 150 ml 1,5M HCl, $T=1^\circ\text{C}$
Utleniacz	12,55g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ rozp. w 100 ml HCl 1M, dodawany w ciągu 5 min.	12,49g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ rozp. w 150 ml HCl 1,5M, dodawany w ciągu 75 min.
Synteza	bez chłodzenia, mieszano, $t=3\text{h}$	chłodzono w łaźni lodowej, $T \leq 5^\circ\text{C}$ , $t=4\text{h}$
Oczyszczanie	przemywano 300 ml HCl 1 M, wodą destylovaną do zaniku odczynu kwaśnego, oligomery odmywano metanolem w aparacie Soxhleta, $5 \times 6\text{ h}$	przemywano wodą destylovaną do zaniku odczynu, a następnie metanolem do zaniku zabarwienia
Deprotonowanie	100 ml amoniaku 3%, mieszano $\approx 24\text{h}$ , przemywano wodą do odczynu obojętnego	300 ml amoniaku 3%, mieszano $\approx 17\text{h}$ , przemywano wodą i metanolem do odczynu obojętnego
Suszenie	w eksykatorze nad sitami molekularnymi 4A, w temperaturze pokojowej	

## 8.4. Modyfikowanie

Modyfikacja polianiliny jest reakcją kwasowo-zasadową, którą przeprowadza się, stosując kwas protonowy. Proces ten można przedstawić (oznaczając pierścień benzenowy jako «B», a pierścień chinoidynowy jako «Q») [186]:



PANI modyfikowano związkami palladu. Używano chlorku palladowego PdCl<sub>2</sub> cz.d.a. P.P.H P.O.Ch Gliwice.

Substancję modyfikującą, PdCl<sub>2</sub>, mieszano z roztworem kwasu solnego 10 ÷ 15 M. Gdy nie uzyskano klarownego roztworu, usuwano zawiesinę stosując sącdek bibułowy.

Do roztworu modyfikującego dodawano PANI i mieszano mieszadłem magnetycznym. Po przewidzianym czasie zawiesinę filtrowano przez sącdek bibułowy, przemywano wodą destylowaną do uzyskania bezbarwnego, obojętnego przesączu i suszono nad sitami molekularnymi 4A (tabela 8.2).

Tabela 8.2: Warunki domieszkowania PANI

	Preparat:		
	PANI-A1-Pd.2	PANI-A5-Pd.2	PANI-A5-Pd.2B
polianilina [g]	0,17603	0,30757	0,30117
PdCl <sub>2</sub> [g]	0,10601	0,21174	0,10026
HCl 5M [ml]	10,0	20,0	10,0
t [godz.]	18,5	18,5	18,5

## 9. Metody, stosowane do charakteryzacji badanych preparatów

Polianilinę i poliacetylen (zarówno w formie czystej jak i po modyfikowaniu) poddawano badaniom, mającym na celu opis ich właściwości, stanowiących wyjściową „metrykę” danego obiektu badań.

### 9.1. Spektroskopia w zakresie podczerwieni

Analizując widmo substancji w zakresie podczerwieni (IR) można uzyskać wiele informacji o takich parametrach struktury cząsteczki, jak stałe siłowe i długości wiązań. Otrzymuje się je dzięki porównaniu otrzymanych doświadczalnie widm badanej substancji z uzyskanymi z obliczeń teoretycznych, w których przyjęto założenia dotyczące struktury cząsteczki. Dodatkowych informacji dostarcza analiza widm w podczerwieni, kiedy porównuje się widma związków znaczonego izotopowo w dokładnie znanym miejscu, np. podstawionych deuterem [28,187].

Na podstawie otrzymanych w ten sposób danych, dotyczących długości wiązań i kątów pomiędzy nimi można opracować model cząsteczki badanej substancji [187, 188]. Ponadto, przyporządkowanie pasmom drgań odpowiadających im grup atomów pozwala na określenie struktury badanego preparatu [161,162].

Widma badanej substancji w zakresie podczerwieni wykorzystuje się do:



- identyfikacji substancji,
- stwierdzenia obecności grup funkcyjnych,
- określenia charakteru występujących w nich wiązań,
- oznaczeń ilościowych.

Korzysta się ze zjawiska niejednakowego wpływu na kształt widma wszystkich atomów cząsteczki. Amplitudy drgań poszczególnych atomów w cząsteczkach mogą znacznie różnić się między sobą. Pozwala to przypisać obserwowane w widmie pasma drganiom lub deformacjom określonych wiązań. Można to wykorzystać zarówno do identyfikacji badanej substancji, jak i analiz ilościowych.

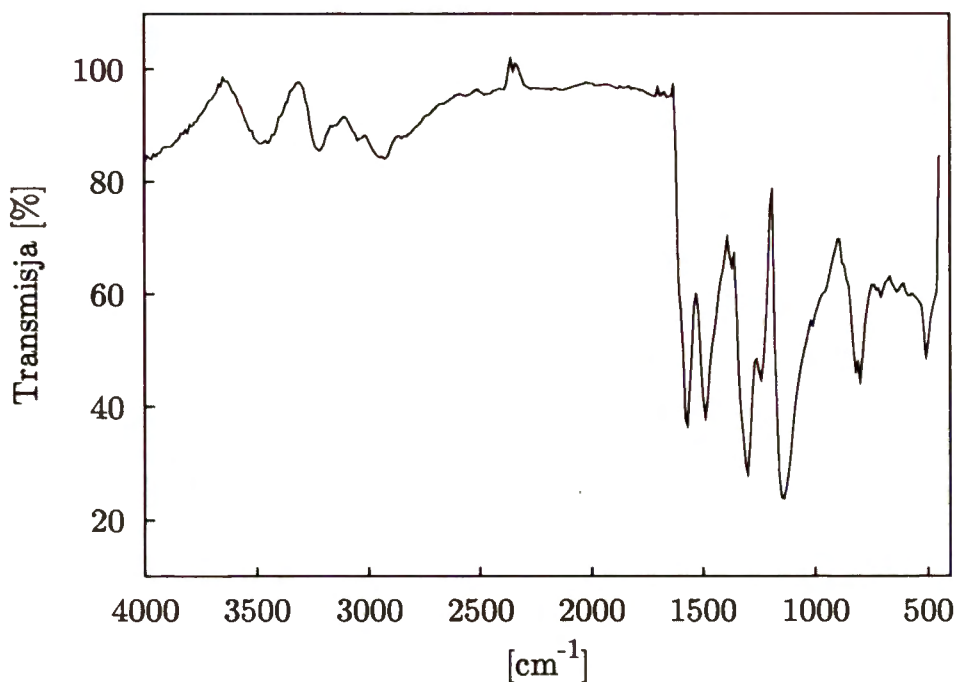
Badanie spektroskopowe w zakresie podczerwieni wykonywano w Pracowni Spektroskopii Optycznej prof. dr K. Kamińskiej-Treli, Instytutu Chemii Organicznej PAN. Widma rejestrowane były za pomocą spektrometru Perkin Elmer Spectrum 2000. Aparat ten umożliwia analizę w zakresie liczb falowych  $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Preparat przygotowywano do badań, rozcierając z wysuszonym bromkiem potasu (KBr). Uzyskaną mieszaninę sprasowywano w pastylki. Jeśli nie udało się za pierwszym razem spowodować dobrego rozmieszania próbki z KBr, zabieg rozcierania i prasowania powtarzano, nawet sześciokrotnie, biorąc do kolejnego rozcierania część poprzednio sprasowanej pastylki.

W tabeli 9.1 przedstawiono wartości liczb falowych głównych pasm charakterystycznych w PANI i PA. Przykładowe widmo w podczerwieni PANI domieszkowanej palladem przedstawiono na rysunku 9.1.

Tabela 9.1: Charakterystyczne pasma polianiliny i poliacetyleny w zakresie spektroskopii w podczerwieni [6, 15, 26, 189]

Polianilina	
Pasmo [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj drgania
830	drganie grupy —CH w dwupodstawionym pierścieniu aromatycznym w pozycji para
1144	drganie Q=N <sup>+</sup> H—B i B—N <sup>+</sup> H—B typowe dla formy protonowanej
1160	drganie Q=N—B i B—NH—B typowe dla formy deprotonowanej
1306	drganie —CN, amina aromatyczna drugorzędowa
1490	drganie rozciągające N—B—N
1580	drganie rozciągające N=Q=N
Poliacetylen	
Pasmo [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj drgania
740	drganie deformujące <i>cis</i> C-H
1015	drganie deformujące <i>trans</i> C-H
1380	drganie symetryczne CH <sub>3</sub> — $\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}$ —
1450	drganie asymetryczne (nożycowe) >CH <sub>3</sub>
2850	drganie symetryczne —CH <sub>3</sub> , >CH <sub>3</sub>
2920	drganie asymetryczne >CH <sub>3</sub>
2960	drganie asymetryczne —CH <sub>3</sub>
3010	drganie -CH=CH-
Oznaczenia:	
B	pierścień benzenodynowy
Q	pierścień chinodynowy
C, N, H	symbole pierwiastków



Rys. 9.1: Widmo w zakresie podczerwieni polianiliny domieszkowanej Pd (preparat PANI-4-Pd)

## 9.2. Spektroskopia fotoelektronów

Informacja o powierzchni badanych preparatów jest potrzebna w wielu dziedzinach nauki i techniki. Spektroskopia fotoelektronów, XPS (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), stanowi metodę, która umożliwia określenie rodzaju i stężenia atomów występujących w warstwie powierzchniowej preparatu. Przy pomocy tej metody można określić skład warstwy o grubości kilku do kilkunastu warstw atomowych.

Powierzchnia próbki w zakresie kilku pierwszych warstw atomowych może w istotny sposób różnić się od jej wnętrza. Skład warstwy powierzchniowej może nawet w warunkach równowagi być inny niż we wnętrzu preparatu. Dzieje się tak w wyniku procesów fizykochemicznych segregacji i adsorpcji zachodzących zarówno w preparacie, jak i na jego powierzchni. Reakcje chemiczne, zachodzące na powierzchni próbki często pozostawiają zanieczyszczenia, tak zwane „depozyty”. Proces ten występuje zarówno w przypadku katalizy heterogenicznej, jak i adsorpcji. Z tego względu

metody pozwalające na badanie powierzchni preparatu są szczególnie użyteczne dla poznania zarówno jakościowej, jak i ilościowej charakterystyki powierzchni. Zalicza się do nich między innymi spektroskopię fotoelektronów i spektroskopię elektronów Augera.

Energia fotoelektronu, czy elektronu Augera wskazuje na rodzaj atomu, z jakiego elektron pochodzi i stan chemiczny, w jakim ten atom się znajduje.

Tylko fotoelektrony i elektrony Augera emitowane w obszarze powierzchniowym mają szansę na dotarcie do analizatora bez strat energii ze względu na stosunkowo duże prawdopodobieństwo zderzeń nieelastycznych elektronu w ciele stałym. Fakt ten prowadzi do dużej czułości powierzchniowej spektroskopii elektronowych.

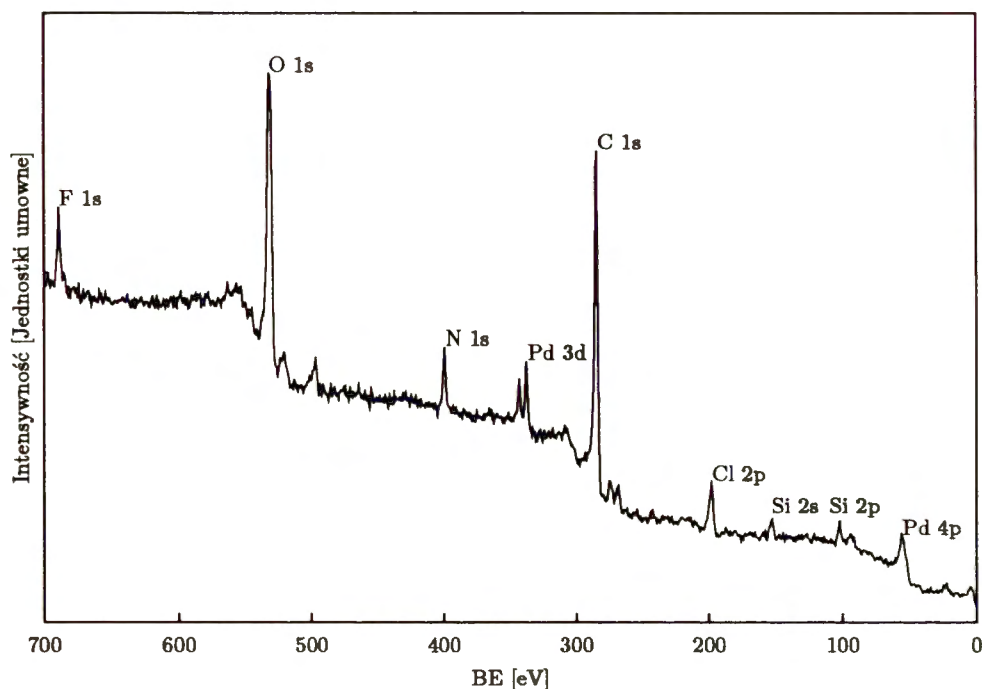
Foton promieniowania rentgenowskiego o energii wystarczającej do spowodowania emisji elektronu z wewnętrznej powłoki elektronowej, powoduje jonizację atomu. Wyemitowany elektron, nazywany w tym przypadku *fotoelektronem*, unosi nadmiar energii. Rejestrując energię i ilość fotoelektronów można zidentyfikować rodzaj oraz liczbę atomów, emitujących elektrony [190]. Rejestrowane widmo jest zależnością prądu elektronów zbieranych przez analizator od ich energii kinetycznej lub energii wiązania fotoelektronu ( $BE$ , ang. *Binding Energy*). Ta ostatnia jest różnicą pomiędzy energią poziomu elektronowego, zajmowanego przez elektron a energią poziomu Fermiego [191]. Widmo składa się z szeregu „pików” (rysunek 9.2).

Bilans energii fotoelektronu ma postać:

$$E_k = h\nu - BE - \phi$$

gdzie:

$E_k$  — energia kinetyczna elektronu,



Rys. 9.2: Widmo przeglądowe XPS preparatu PANI-A5-Pd.2

$h\nu$  — energia fotonu promieniowania rentgenowskiego,

$BE$  — energia wiązania elektronu,

$\phi$  — różnica prac wyjścia elektronu z materiału analizatora i badanej próbki.

Utrata elektronu przez próbkę powoduje jej dodatnie naładowanie. Zwiększa to energię potrzebną do emisji następných elektronów, o ile ładunek nie zostanie skompensowany przepływem elektronów do próbki przez uziemienie. Efekt ten jest zaniebdywalny w przewodzących, uziemionych próbkach. Nie może być jednak pominięty w przypadku próbek nieprzewodzących.

Elektrony, które opuszczają próbkę bez znaczącej straty energii, czyli bez zderzeń nieelastycznych uwiadaczniają się w postaci pików obecnych w widmie. Elektrony, które uległy zderzeniom nieelastycznym, lecz opuściły preparat, są rejestrowane jako tło elektronów wtórnych. Im głębiej pod powierzchnią badanego obiektu leży atom, z którego został emitowany fotoelektron, tym większe jest prawdopodobieństwo zderzenia nieelastycznego. Z tego względu tylko elektrony emitowane z atomów leżących



blisko powierzchni mają szansę wydostać się z próbki bez zderzeń nieelastycznych. Grubość warstwy analizowanej jest związana ze średnią nieelastyczną drogą swobodną elektronu następującą przybliżoną zależnością [192]:

$$d = \lambda_{in} \times \cos \sigma$$

Gdzie:

$d$  – głębokość analizy,

$\lambda_{in}$  – średnia nieelastyczna droga swobodna fotoelektronów (ang. *Inelastic Mean Free Path*). Jest to średni dystans pomiędzy kolejnymi nieelastycznymi zderzeniami elektronu,

$\sigma$  – kąt pomiędzy normalną do powierzchni próbki a osią analizatora.

Badanie powierzchni ciał stałych metodą XPS, jest możliwe w warunkach bardzo wysokiej próżni, rzędu  $10^{-8}$  Pa. Zderzenia z cząsteczkami gazu mogą powodować zmianę kierunku ruchu elektronu i/lub zmianę jego energii. Faza gazowa może także wpływać, w wyniku procesów adsorpcji i/lub reakcji chemicznych, na powierzchnię badanego preparatu.

Spektroskopia fotoelektronów umożliwia, jak wspomniano, analizę jakościową i ilościową powierzchni. Wykorzystuje się następujące cechy widm:

Analiza jakościowa – położenie pików w widmie daje informację o chemicznym składzie jakościowym badanej próbki.

Analiza ilościowa – z intensywności wybranych linii fotoelektronów można obliczyć stężenie danego pierwiastka w obszarze powierzchniowym.

Dokładność istniejących metod analizy ilościowej sięga 10%. W najprostszym przy-

blizeniu przyjmuje się, że intensywność sygnału jest proporcjonalna do zawartości danego pierwiastka:

$$I_i = \alpha_i x_i$$

gdzie  $\alpha_i$  jest współczynnikiem czułości a  $x_i$  ułamkiem atomowym danego pierwiastka w próbce. Zawartość poszczególnych składników w próbce pozwala wyznaczyć następujący wzór:

$$x_i = \frac{I_i/\alpha_i}{\sum_k (I_k/\alpha_k)}$$

Przedstawiony powyżej sposób jest często stosowany, choć mało dokładny. Precyzyjniejsza jest metoda „wielu linii” zaproponowana przez Jabłońskiego i wsp. [193], pozwalająca na określenie składu atomowego z dokładnością rzędu  $\pm 3\%$ .

Niewielkie przesunięcia położenia pików fotoelektronów (do około 5 eV) mogą być spowodowane różnicą stanu chemicznego atomów danego pierwiastka. Zmiany te nazywane są *przesunięciem chemicznym*. Dzięki jego pomiarowi jest możliwa identyfikacja stanu chemicznego atomów położonych na powierzchni próbki [194].

Pomiary opisane w niniejszej pracy wykonano za pomocą spektrometru ESCA-LAB-210 firmy VG Scientific (Anglia). Stosowano następującą procedurę i warunki pomiaru:

- próbki sprasowane w tabletki,
- promieniowanie Al  $K_\alpha$ , 10 kV, 10 mA,
- próżnia rzędu  $10^{-7}$  Pa,
- pomiar intensywności fotoelektronów dla kąta  $\alpha = 90^\circ$  pomiędzy analizatorem a powierzchnią próbki.

Oprócz widma przeglądowego rejestrowano widma: C 1s, N 1s, O 1s, Cl 2p, Pd 3d

i widmo walencyjne. Liczbę skanów<sup>1</sup> ograniczono do  $20 \div 30$ , aby zminimalizować zmiany w polimerze. Widma rejestrowano i analizowano za pomocą oprogramowania ECLIPSE firmy VG Scientific. Program ten pozwala na:

- eliminację satelitów – promieniowanie rentgenowskie używane zwykle do badań XPS nie jest monochromatyczne, obecność fotonów o różnych energiach w jego widmie powoduje, że fotoelektrony z danej powłoki mogą także mieć różne energie. Uwidacznia się to w widmie w postaci tzw. „satelitów” czyli dodatkowych pików;
- odejmowanie tła nieliniowego z zastosowaniem metody Shirleya – większość fotoelektronów w czasie drogi do detektora ulega rozproszeniu nieelastycznemu. Wymaga to odseparowania fotoelektronów, które straciły pewną porcję energii;
- wygładzanie – obecność szumów powoduje, że uzyskuje się punkty, układające się w rozmytą linię. Proces wygładzania polega na zastąpieniu danych doświadczalnych uśrednionymi wartościami;
- rozplatanie widm – energie fotoelektronów, pochodzących z atomów pierwiastka w różnym stanie chemicznym są często bardzo zbliżone. W związku z tym odpowiadające im piki nakładają się na siebie. Proces ich rozdzielania nazywa się rozplataniem.

Wszystkie energie wiązania były kalibrowane w stosunku do pików węgla C 1s w pierścieniu aromatycznym o energii wiązania 284,70 eV (elektronowoltów) [195, 196].

---

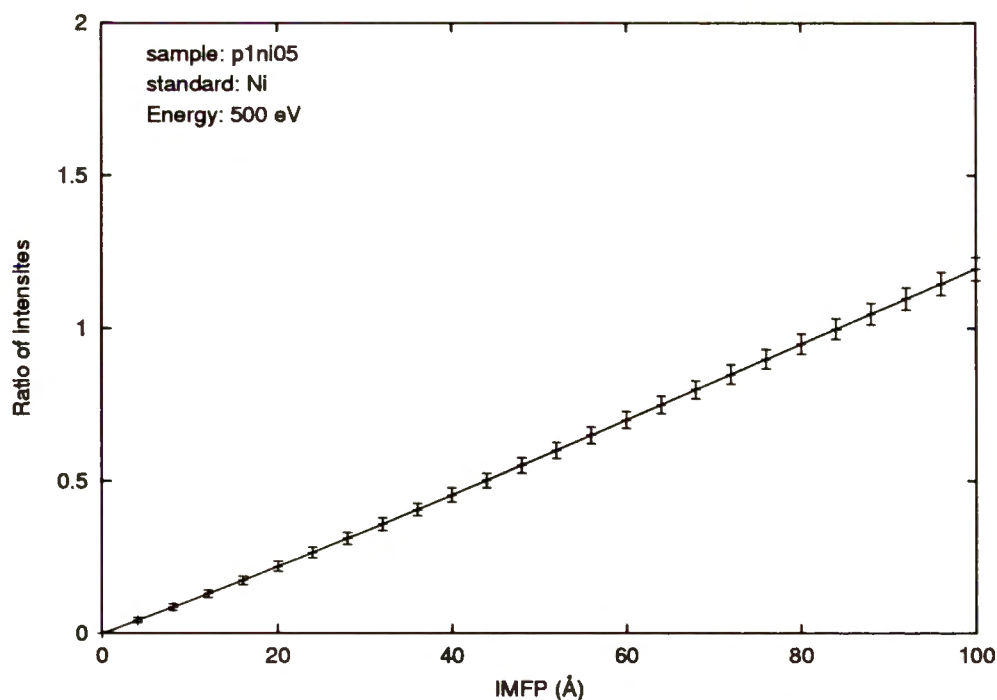
<sup>1</sup> W celu poprawy jakości widma proces gromadzenia danych powtarza się wielokrotnie, co popularnie nazywa się „skanowaniem”.

### 9.3. Spektroskopia piku elastycznego

Parametrem, który pozwala określić głębokość analizy za pomocą spektroskopii XPS i AES jest średnia nieelastyczna droga swobodna (IMFP, ang. *Inelastic Mean Free Path*) [197]. Została ona zdefiniowana przez Komitet E-42 Analizy Powierzchni (Committee E-42 on Surface Analysis of American Society for Testing and Materials (ASTM)) jako: „średnia odległość, mierzona wzdłuż drogi, którą cząstka o danej energii przebywa pomiędzy nieelastycznymi zderzeniami w materiale” [191]. Typowe wartości IMFP elektronów zawierają się w granicach  $0,3 \div 3 \text{ nm}$  ( $3 \div 30 \text{ \AA}$ ) dla przedziału energii  $50 \div 2000 \text{ eV}$ .

Jedną z metod wyznaczania IMFP elektronów jest spektroskopia piku elastycznego (EPES, ang. *Elastic-Peak Electron Spectroscopy*) [197]. Polega ona na doświadczalnym wyznaczeniu stosunku intensywności wstecznego rozpraszania elastycznego elektronów dla substancji badanej i wzorca o znanej wartości IMFP. Następnie oblicza się stosunek prawdopodobieństwa rozpraszania wstecznego dla szeregu zadanych wartości IMFP. Stosuje się realistyczny model teoretyczny, opisujący transport elektronów w ciele stałym. W ten sposób uzyskuje się tzw. krzywą kalibracyjną, tj. zależność stosunku intensywności od IMFP. Wyznacza się z niej wartość IMFP dla doświadczalnie określonego stosunku rozpraszania wstecznego (rys. 9.3). Jest to jedyna metoda doświadczalna, która umożliwia otrzymanie wartości IMFP zgodnych z definicją przyjętą przez ASTM [191].

Do obliczeń prawdopodobieństwa elastycznego wstecznego rozpraszania stosuje się zazwyczaj metodę Monte Carlo [198]. Poniżej przedstawiony jest krótki opis algorytmu zastosowanego w niniejszej pracy. Jest on podstawą pakietu programowego EPES opracowanego w IChF PAN.



Rys. 9.3: Przykładowa krzywa kalibracyjna preparatu PANI-1 i standardu Ni dla energii 1000 eV

Aby wykluczyć efekty dyfrakcyjne zakłada się amorficzną, nieuporządkowaną strukturę badanej substancji. Przyjmuje się, że trajektoria elektronu składa się z liniowych odcinków pomiędzy elastycznymi zderzeniami. Ich długość jest opisana za pomocą rozkładu wykładniczego:

$$f(\Lambda) = \frac{1}{\lambda_e} \exp \frac{-\Lambda}{\lambda_e} \quad (9.1)$$

gdzie  $\Lambda$  jest długością trajektorii pomiędzy zderzeniami elastycznymi a  $\lambda_e$  jest średnią drogą swobodną na zderzenia elastyczne:

$$\lambda_e = \frac{1}{N_A \rho} \frac{\sum_{i=1}^m n_i M_i}{\sum_{i=1}^m n_i \sigma_i} \quad (9.2)$$

gdzie:

$N_A$  — liczba Avogadro,



$\rho$  — gęstość próbki,

$n_i$  — współczynnik stechiometryczny składnika „ $i$ ”,

$M_i$  — masa atomowa składnika „ $i$ ”,

$\sigma_i$  — całkowity przekrój czynny na zderzenie elastyczne dla atomów składnika „ $i$ ”,

$m$  — ilość składników.

Przed elastycznym zderzeniem wybierany jest rodzaj atomu zgodnie z prawdopodobieństwem:

$$P_i = \frac{n_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^m n_i \sigma_i} \quad (9.3)$$

Rozkład kątowy elastycznego rozpraszania elektronów na atomie rodzaju „ $i$ ” dany jest wzorem:

$$W_i(\Theta) = 2\pi \sin \Theta (d\sigma_i/d\Omega)/\sigma_i \quad (9.4)$$

gdzie  $d\sigma_i/d\Omega$  oznacza różniczkowy przekrój czynny na zderzenie elastyczne. Generator liczb losowych, opisujący funkcję gęstości prawdopodobieństwa, oparty jest na bazie danych NIST, zawierającej przekroje czynne na zderzenie elastyczne [199]. Algorytm generatora opisany jest w podręczniku do tej bazy danych.

Wkład  $\Delta I_j^k$  do intensywności elastycznego rozpraszania wstecznego dla danej trajektorii elektronu „ $j$ ” jest obliczany ze wzoru:

$$\Delta I_j^k = \begin{cases} \exp(-x_j/\lambda_k) & \text{gdym elektron osiąga analizator} \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \quad (9.5)$$

gdzie  $x_j$  jest całkowitą długością trajektorii „ $j$ ”. Ostatecznie prawdopodobieństwo rozpraszania wstecznego dla danej wartości  $\lambda_k$  jest obliczane ze wzoru:

$$I^k = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \Delta I_j^k \quad (9.6)$$

gdzie  $m$  jest całkowitą liczbą trajektorii. Aby osiągnąć dobre przybliżenie intensywności  $I$ , należy wygenerować  $10^6 \div 10^7$  trajektorii. Otrzymane w ten sposób intensywności wstecznego rozpraszania dla próbki i wzorca pozwalają obliczyć krzywą kalibracyjną i uzyskać wartość IMFP badanej substancji.

Do wyznaczania IMFP dla dowolnych obiektów, stosowane są także wzory predykcyjne opublikowane w literaturze takie, jak TPP-2M wprowadzony przez Tanume, Powella i Penna [200], czy Griesa (tzw. równanie G1) [201].

Wzór predykcyjny TPP-2M ma następującą postać ( $\lambda$  w Å):

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (9.7)$$

gdzie:

$E$  — energia elektronu w eV,

$E_p$  — energia plazmonu w eV,  $E_p = 28,8\sqrt{N_v \rho / M}$ , gdzie  $N_v$  — liczba elektronów walencyjnych w cząsteczce lub związku,  $\rho$  — gęstość w g/cm<sup>3</sup>,  $M$  — masa molowa.

$\beta, \gamma, C, D$  — parametry dane wzorami:

$$\beta = -0,10 + 0,069 \cdot \rho^{0,1} + 0,944 / \sqrt{E_p^2 + E_g^2}$$

$$\gamma = 0,191 / \sqrt{\rho}$$

$$C = 1,97 - 0,91U$$

$$D = 53,4 - 20,8U \text{ z kolei:}$$

$$U = N_v \rho / M$$

$E_g$  — przerwa energetyczna w przypadku półprzewodników i materiałów nieprzewodzących.

Aby obliczyć IMFP ze wzoru TPP-2M, trzeba znać wartości  $N_v$ ,  $M$ ,  $E_g$  oraz  $\rho$ .

Równanie TPP-2M jest polecane dla przedziału energii 50 ÷ 2000 eV.

Wzór predykcyjny G1 Griesa ma postać:

$$\lambda = \frac{10k_1(V_a/Z^*)E}{\log E - k_2} \quad (9.8)$$

w równaniu tym:

$V_a$  — objętość atomowa ( $V_a = M/\rho$ ) [cm<sup>3</sup>/mol],

$Z^*$  — parametr dla pierwiastków równy  $\sqrt{Z}$ , gdzie  $Z$  jest liczbą atomową,

$E$  — energia elektronu,

$k_1$ ,  $k_2$  — parametry stałe dla grup substancji (np. dla pierwiastków Zr ÷ Ag

$$k_1 = 0,0019 \text{ i } k_2 = 1,35 \text{ [201]})$$

Powyższe równanie pozwala na obliczenie IMFP pierwiastków. W przypadku związków zastępuje się  $Z^*$  i  $V_a$  odpowiednio:

$$Z^* = \frac{a\sqrt{Z_A} + b\sqrt{Z_B} + \dots + n\sqrt{Z_N}}{a + b + \dots + n} \quad (9.9)$$

$$V_a = \frac{aM_A + bM_B + \dots + nM_N}{\rho(a + b + \dots + n)} \quad (9.10)$$

$a$ ,  $b$ , ... — współczynniki stechiometryczne.

W literaturze dostępnych jest stosunkowo niewiele informacji, dotyczących średniej drogi swobodnej elektronów w polimerach przewodzących [200, 202–205]. Część opublikowanych danych związana jest z niniejszą rozprawą [203, 204].

## 9.4. Spektrofotometria płomieniowa

Ocena zawartości metalu domieszkującego (w przypadku niniejszej pracy był to pallad) była wykonywana w Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie.

Po zważeniu próbki umieszczano ją w parownicze kwarcowej, w której poddawano ją całkowitemu rozpuszczeniu. Kolejno wykonywano następujące czynności:

- prażenie przez dwie godziny w temperaturze 550°C,
- rozpuszczenie w 5 ml stężonego, gorącego kwasu solnego i ogrzewanie,
- częściowe odparowanie i rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów (6 ml stężonego kwasu solnego i 2 ml stężonego kwasu azotowego), powtórzone dwukrotnie,
- odparowywanie do małej objętości i rozpuszczenie w 5 ml kwasu solnego (1:1),
- uzupełnienie wodą destylowaną do masy 20 g.

## 9.5. Dyfrakcja promieni X

Dyfrakcja promieni X (XRD, ang. *X-Ray Diffraction*) jest jedną z najstarszych metod charakteryzacji katalizatorów heterogenicznych. Stosuje się ją w celu określenia parametrów sieciowych i rozmiarów krystalitów metalu zawartego w katalizatorze [206, 207]. Przyjmuje się, że promieniowanie rentgenowskie zawiera się w przedziale 0,01 ÷ 10 nm.

Dyfrakcja promieni X jest rozpraszaniem fotonów przez elektrony atomów sieci krystalicznej. Następuje ono pod kątem odpowiadającym odbiciu Bragga od płaszczyzny kryształu:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad n = 1, 2, \dots$$

gdzie:

$n$  – rząd refleksu, liczba całkowita,

$\lambda$  – długość fali promieniowania X,

$d$  – odległość między płaszczyznami siatki krystalicznej,

$\Theta$  – kąt między padającym promieniowaniem a normalną do płaszczyzny rozpraszającej.

Małe kryształy (krystality, klastery) nie zawierają wystarczającej ilości płaszczyzn krystalograficznych, aby dyfrakcja zachodziła wyłącznie dla kąta Bragga. W zakresie niewielkich, zależnych od wielkości krystalitów odchyień od kąta Bragga nie następuje pełne wygaszenie odbitego promieniowania. Uwidacznia się to na dyfraktogramie poszerzeniem pików odpowiadającego danemu odbiciu. Zjawisko to jest podstawą określania wielkości krystalitów wg metody Scherrera:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \Theta}$$

gdzie:

$\tau$  – wielkość krystalitów,

$\beta_{\tau}$  – poszerzenie linii (w radianach), różnica pomiędzy szerokością połówkową danego pików a odpowiednią wielkością dla próbki nie wykazującej poszerzenia pików,

$K$  – tzw. współczynnik kształtu, najczęściej równy 0,9,

$\lambda$  – długość promieni X,

$\Theta$  – kąt między padającym promieniowaniem a normalną do płaszczyzny rozpraszającej.

Metodę Scherrera można stosować dla krystalitów o wielkości w zakresie 1 ÷ 100 nm.

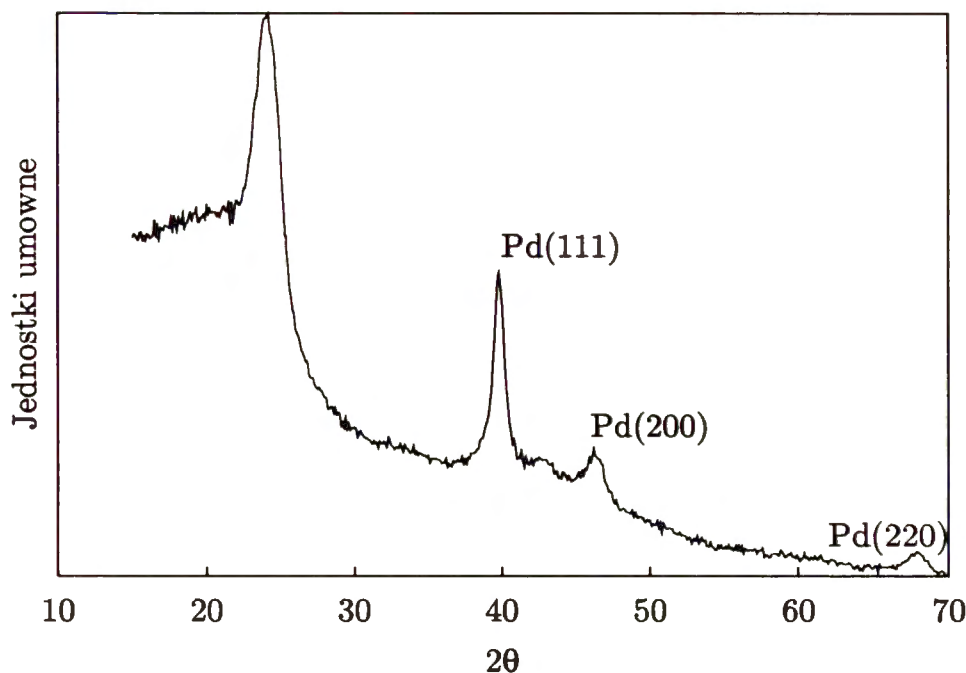


Mniejsze krystality mają piki bardzo szerokie, o małej wysokości w stosunku do tła. Dla większych poszerzenie linii jest już stosunkowo niewielkie [207].

Dyfrakcję promieni X w próbkach proszkowych, jakimi są najczęściej katalizatory heterogeniczne, prowadzi się przy użyciu nieruchomej lampy rentgenowskiej i ruchomego detektora. Ugięte promieniowanie rejestruje się w funkcji kąta  $2\theta$  między promieniowaniem padającym a rozproszonym.

Badanie XRD było wykonywane w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN z zastosowaniem spektrometru Rigaku-Denki (Japonia). Do pomiarów stosowano promieniowanie  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , którego źródłem była lampa miedziowa firmy Philips z filtrem niklowym. Próbkę w postaci proszku wcierano w płytkę ze szkła porowatego, umieszczano na goniometrze dyfraktometru i poddawano badaniu. Próbki w postaci folii umieszczano na taśmie klejącej. Pomiaru dokonywano metodą punkt po punkcie (ang. step-by-step) z krokiem  $0,05^{\circ}$ . Dane zbierano w zakresie kątów  $2\theta$   $10 \div 70^{\circ}$ . Na rysunku 9.4 przedstawiono przykładowy dyfraktogram próbki PA domieszkowanej palladem.

Refleks palladu obserwuje się w przypadku ściany  $\text{Pd}(111)$  pod kątem  $40,4^{\circ}$ . Dla ściany  $\text{Pd}(200)$  kąt ten wynosi  $46,8^{\circ}$  a w przypadku  $\text{Pd}(220)$   $68,1^{\circ}$ . Gdy rozmiar krystalitu wynosi poniżej 2 nm, nie stwierdza się na krzywej dyfrakcyjnej refleksu palladu.



Rys. 9.4: Dyfraktogram promieni X na próbce poliacytenu domieszkowanego Pd (oznaczonej PA-12-Pd.2)

## 9.6. Badania elektronomikroskopowe

Morfologię wybranych preparatów PA oraz PA-Pd oceniano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Obserwacja elektronomikroskopowa jest jedną z metod badawczych, stosowanych między innymi do porównania preparatów polimerów otrzymanych różnymi metodami, kontroli procesu domieszkowania czy wpływu różnych czynników środowiskowych na strukturę preparatu [2, 5, 208–210]. Obserwacje preparatów wykonywano w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN stosując mikroskop elektronowy LEO-1530 (tabela 9.2) z kolumną Gemini (Anglia) [211]. Jest to tzw. skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z emisją polową. W badaniach stosowano wiązkę elektronową o napięciu  $1,0 \div 2,0$  kV. Ciśnienie w aparaturze wynosiło  $10^{-6}$  mbar. W czasie przerw w pracy aparatu komorę pomiarową wypełniano gazem obojętnym (argon).

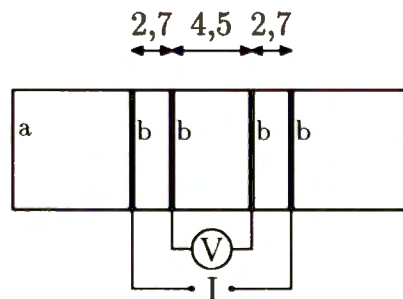
Tabela 9.2: Podstawowe dane techniczne mikroskopu elektronowego LEO-1530

Rozdzielczość:	3 nm (1 kV)
	1 nm (20 kV)
Powiększenie:	20 ÷ 900 000 ×
Napięcie przyspieszające:	200 V ÷ 30 kV
Prąd próbki:	4 pA ÷ 10 nA

### 9.7. Pomiar oporu elektrycznego

Jednym ze sposobów charakteryzowania otrzymanego preparatu jest mierzenie przewodnictwa, pozwalające na porównanie z danymi literaturowymi. Pauw [212] zaproponował czteropunktową metodę pomiaru oporu próbek półprzewodnikowych. Może ona być też stosowana dla polimerów przewodzących [213, 214]. Zastosowanie jej nie narzuca ograniczeń co do kształtu poddawanej pomiarowi próbki, która jednak nie może mieć nieprzewodzących obszarów.

Pomiar oporu wykonywany był we współpracy z dr A. Mąkosą w Instytucie Fizyki PAN. Stosowano metodę czteropunktową, z liniowym układem elektrod. Schemat głowicy do pomiaru oporu przedstawiono na rysunku 9.5.



Rys. 9.5: Schemat głowicy do pomiaru oporu: a – bloczek teflonowy, b – elektrody, odległości pomiędzy elektrodami podane w milimetrach

Przyrząd pomiarowy wykonano z prostopadłościennego bloku teflonu, a elektrody z drutu platynowego. Aby utrzymać warunki prężności pary wodnej, w jakich próbka była przechowywana, przewożono ją do Instytutu Fizyki w szczelnie zamkniętym naczyniu, zawierającym sita molekularne 4A. Próbkę wyjmowano bezpośrednio przed pomiarem i umieszczano na folii teflonowej. Głowicę dociskano do próbki ręcznie. Opór mierzono elektrometrem typu 617 firmy Keithely. Wartość przewodnictwa obliczano ze wzoru:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A}$$

Gdzie:

$\sigma$  — przewodnictwo właściwe [S/cm],

$l$  — odległość między elektrodami pomiarowymi równa 0,45 cm,

$R$  — opór [ $\Omega$ ],

$A$  — przekrój poprzeczny próbki [cm<sup>2</sup>].

## 9.8. Metody termograwimetryczne

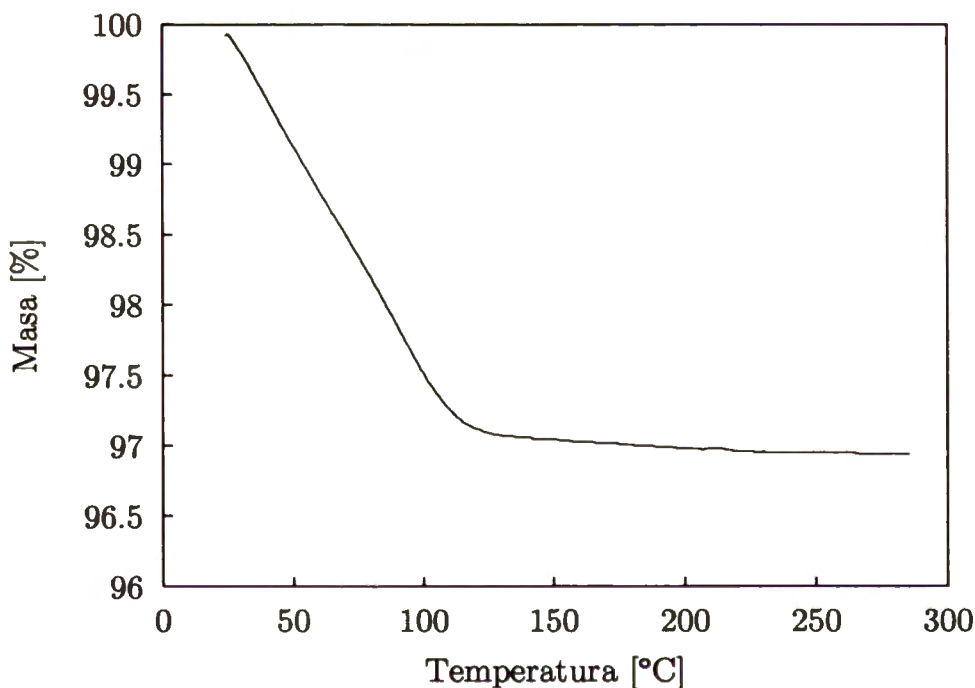
### 9.8.1. Termograwimetria

Metoda termograwimetryczna (TGA) [215, 216] polega na wyznaczeniu zmiany masy badanej substancji w funkcji temperatury, wzrastającej liniowo. TGA wymaga precyzyjnego pomiaru zarówno temperatury, jak i masy. Masa próbki powinna być mała ze względu na:

— łatwiejsze uzyskanie jednakowej temperatury próbki i otaczającego gazu,

- jednolitą temperaturę w całej próbce,
- łatwiejsze, swobodne wydzielanie się powstających produktów gazowych (nie występują dodatkowe, wtórne reakcje chemiczne).

Przykładowy wykres TGA przedstawiono na rysunku 9.6.



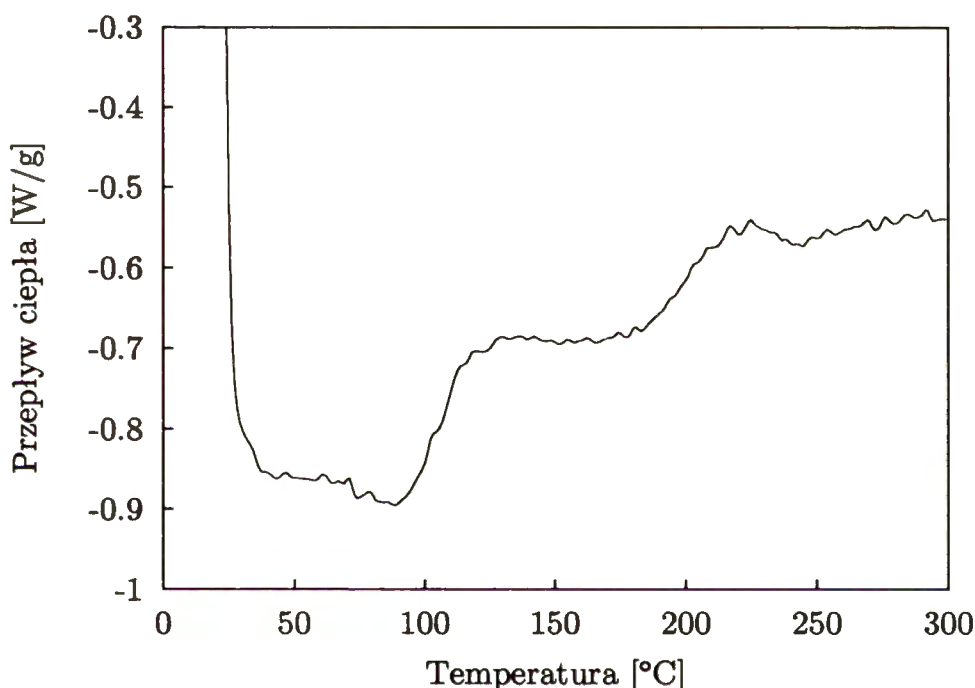
Rys. 9.6: Przykładowy wykres termogravimetryczny polianiliny (PANI-5)

### 9.8.2. Różnicowa kalorymetria skanująca

W różnicowej kalorymetrii skanującej (DSC) [215, 216], mierzy się bezpośrednio efekty cieplne, powstające w badanej substancji. Utrzymuje się jednakową temperaturę próbki i wzorca w miarę ogrzewania. Uzyskuje się to dzięki zastosowaniu układu sprzężenia zwrotnego, kontrolującego moc dostarczoną do wzorca. Jeżeli badana próbka absorbuje lub wydziela energię cieplną, wówczas do wzorca dostarcza się odpowiednio więcej lub mniej energii. W trakcie badania rejestruje się różnicę energii dostarczanej do próbki i wzorca. Biorąc pod uwagę, że oś temperatury



jest równocześnie osią czasu, pole pod krzywą DSC charakteryzuje energię cieplną pobieraną lub wydzielaną przez próbkę. Informację o przemianach energetycznych w próbce otrzymuje się w ten sposób bezpośrednio w jednostkach energii, niezależnie od temperatury i szybkości jej zmian. Przykładowy wykres DSC preparatu polianilinowego przedstawiono na rysunku 9.7.



Rys. 9.7: Przykładowy wykres różnicowej kalorymetrii skaningowej polianiliny (PANI-5)

Badania wykonano aparatem Thermal Analyst 2100 firmy DuPont z modułem do analizy termogravimetrycznej TGA 951 i modułem DSC 910 do różnicowej skaningowej kalorymetrii. Stosowano argon o czystości 99,5% jako atmosferę ochronną. Próbki badano z szybkością wzrostu temperatury  $2 \div 20$  stopni na minutę. Nabór danych i ich analiza przeprowadzane były oprogramowaniem firmy DuPont „STANDARD DATA ANALYSIS PROGRAM 4.0”.

## 9.9. Pomiar gęstości

Pomiar gęstości [217] wykonywany był piknometrem helowym typu AccuPyc 1330 w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN. Zasada pomiaru opiera się na równaniu stanu gazu doskonałego Clapeyrona:

$$pV = nRT$$

gdzie:

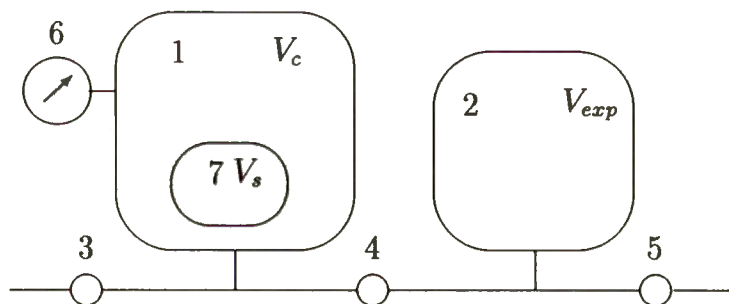
$p$  – ciśnienie gazu,

$V$  – objętość gazu,

$n$  – liczba moli gazu,

$R$  – stała gazowa,

$T$  – temperatura.



Rys. 9.8: Schemat piknometra helowego: 1 – komora robocza, 2 – komora wyrównawcza, 3 ÷ 5 – zawory, 6 – manometr, 7 – próbka lub wzorzec

Objętość badanej próbki wyznacza się za pomocą pomiaru zmiany ciśnienia gazu w znanej objętości komór piknometra (schemat na rys.9.8). Po umieszczeniu próbki w komorze roboczej (1) obie komory (1 i 2) wypełniane są helem. Po zamknięciu zaworu (4) wprowadza się do komory roboczej (1) pewną ilość gazu i mierzy ciśnienie

( $p_1$ ). Następnie otwiera się zawór pomiędzy komorami (4) i ponownie mierzy ciśnienie ( $p_2$ ). Otrzymujemy w ten sposób dwa równania z dwiema niewiadomymi – ilością gazu ( $n$ ) i objętością próbki ( $V_s$ ):

$$p_1(V_c - V_s) = nRT$$

$$p_2(V_c - V_s + V_{exp}) = nRT$$

Po prostych przekształceniach otrzymujemy:

$$V_s = V_c - \frac{V_{exp}}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

Gdzie:

$V_s$  — objętość próbki,

$V_c$  — objętość komory roboczej,

$V_{exp}$  — objętość komory wyrównawczej,

$p_1, p_2$  — ciśnienia gazu przed i po otwarciu zaworu 4.

Aparat jest całkowicie zautomatyzowany. Aby oczyścić próbkę z zaadsorbowanych gazów czy wilgoci cykl pomiarowy można powtarzać do 99 razy. W celu osiągnięcia wysokiej dokładności badania używa się helu o zawartości zanieczyszczeń do 20 ppm i punkcie rosy poniżej  $-65^\circ\text{C}$ . Uzyskuje się  $\sim 0,005\text{ cm}^3$  dokładność pomiaru objętości.

## 9.10. Reakcja modelowa

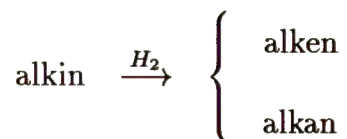
Do badań właściwości katalitycznych polimerów przewodzących modyfikowanych palladem jako reakcję modelową wybrano uwodornianie alkinu. Połowiczne uwodornienie wiązania potrójnego ( $C\equiv C$ ) do podwójnego ( $C=C$ ) ma duże znaczenie technologiczne, ponieważ jest ważnym etapem w wielu syntezach organicznych, np. witaminy A [172] czy środków ochrony roślin (np. feromony owadów [218, 219]). Często pożądane jest otrzymanie konkretnego izomeru (*Z*) lub (*E*).

W reakcji uwodornienia wiązania potrójnego do podwójnego aktywne są metale przejściowe: Pd, Pt, Rh, Ir (wymienione w kolejności malejącej aktywności). Katalizator palladowy ze względu na swoją wysoką aktywność pozwala na prowadzenie procesu uwodorniania alkinów do alkenów już w temperaturze pokojowej [220, 221].

Wprowadzając do katalizatora odpowiednio dobrany modyfikator, czyli substancję zwiększającą jego selektywność w danej reakcji, kierującą ją ku szczególnie pożądanemu produktowi, można uzyskać katalizator o wyższej selektywności w porównaniu z katalizatorem niemodyfikowanym. Przykładowo metale takie, jak Zn, Pb, Au, Sn czy Hg, modyfikując katalizator powodują zmianę jego właściwości w kierunku selektywności w reakcji częściowego uwodornienia wiązania potrójnego. Przykładem katalizatora palladowego modyfikowanego metalem, w tym przypadku ołowiem, jest katalizator Lindlara [222]. Inną metodą zwiększania selektywności w kierunku częściowego uwodornienia wiązania potrójnego jest wprowadzanie do środowiska reakcyjnego dodatkowych substancji takich, jak aminy (pirydyna, anilina, dwuetyloanilina), związki siarki, chlorobenzen, alkalia (NaOH, KOH) [220].

Uwodornienie wiązania potrójnego może przebiegać według jednej z dwu dróg

[220]. Gdy olefina nie desorbuje z powierzchni katalizatora reakcję uwodorniania można przedstawić schematem:



lub – gdy tworząca się w pierwszym etapie reakcji olefina desorbuje z powierzchni katalizatora:



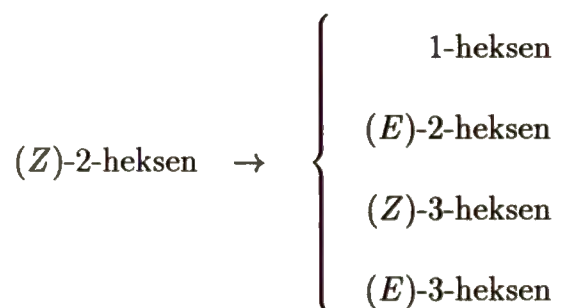
Drogę, którą zachodzi uwodornienie można rozróżnić, gdyż w pierwszym przypadku stosunek molowy alkanu do alkeny jest stały a alkan jest obecny w mieszaninie reakcyjnej już w początkowej fazie uwodorniania. W drugiej sytuacji w mieszaninie reakcyjnej rośnie w czasie uwodorniania stosunek molowy alkan/alkeny [220]. Szybkość uwodorniania wiązania podwójnego jest większa, niż uwodorniania wiązania potrójnego, jednak gdy oba te substraty są obecne w mieszaninie reakcyjnej, zachodzi w efekcie tylko uwodornianie wiązania potrójnego [172]. Alkeny są bowiem wypierane z powierzchni katalizatora z powodu słabszej absorpcji w porównaniu z alkinami.

Reakcja uwodornienia wiązania  $C\equiv C$  w związkach o łańcuchu węglowym składającym się z co najmniej 4 atomów węgla pozwala na badanie selektywności ilościowego uwodornienia do wiązania  $C=C$ . Umożliwia ona również ocenę stereoselektywności w kierunku izomeru (*Z*) lub (*E*). W modelowej reakcji uwodornienia wybrano jako substrat 2-heksyn. Powoduje to, że reakcja jest złożona i prowadzi do kilku produktów pośrednich oraz końcowego – heksanu:





Głównym produktem pierwszego etapu uwodorniania jest (*Z*)-2-heksen, który może ulec izomeryzacji z utworzeniem mieszaniny heksenów (*Z*) i (*E*). Efekt ten pozwala na zbadanie zarówno aktywności katalitycznej, jak i selektywności badanego układu:



Aktywność katalityczną zdefiniowano w niniejszej pracy jako konwersję (w %) wiązania  $\text{C}\equiv\text{C}$  heksynu do heksenu  $\text{C}=\text{C}$ , a selektywność jako konwersję (w %)  $2\text{-C}\equiv\text{C} \rightarrow (\textit{Z})\text{-2-C}=\text{C}$  [223]. Za selektywny katalizator przyjęto preparat, którego zastosowanie powoduje powstawanie jednego, pożądanego produktu spośród kilku możliwych.

Poszukiwano preparatu o następujących właściwościach katalitycznych:

- szybki spadek stężenia substratu (alkinu) w mieszaninie reakcyjnej,
- powolny wzrost stężenia alkanu – końcowego, niepożądanego, produktu,
- katalizator, pozwalający otrzymać jeden z produktów pośrednich reakcji uwodorniania wiązania potrójnego: wysokie stężenie olefiny o konfiguracji (*Z*), niewielkie stężenie pozostałych produktów olefinowych.

Opisany modelowy układ reakcyjny stosowano w szeregu wcześniejszych badań właściwości katalitycznych preparatów: Pd (+ modyfikatory Pb, B)/nośniki „mineralne” ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), zarówno znanych już w literaturze przedmiotu, jak i nowych [168, 224–226].

Wybór złożonej reakcji uwodornienia zamiast prostszych, o mniejszej liczbie produktów, uwzględnia elementy nowości poznawczej i aplikacyjnej.

Wybór 2-heksynu jako substratu w reakcji uwodornienia jest korzystny także ze względów doświadczalnych. Wszystkie produkty uwodornienia, jak również 2-heksyn są w warunkach laboratoryjnych cieciami. Pozwala to na prowadzenie reakcji uwodornienia w fazie ciekłej w temperaturze pokojowej i łatwe pobieranie próbek do analizy chromatograficznej.

### 9.10.1. Aparatura i warunki reakcji

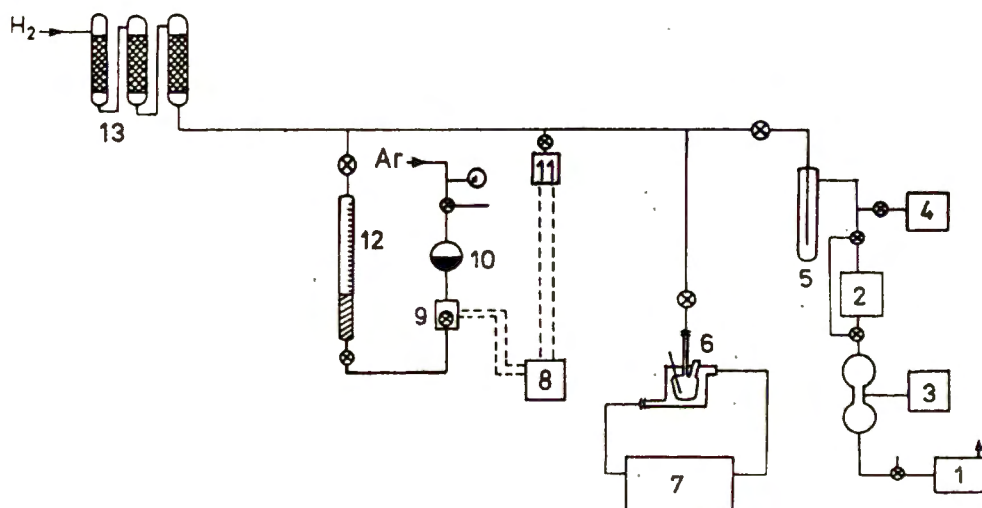
Konstrukcję aparatury laboratoryjnej oraz metodykę badań kinetyki reakcji i analizy wyników doświadczalnych zaczerpnięto z wcześniejszych badań [57, 168]. Aparatura do prowadzenia reakcji uwodorniania (rys. 9.9) składała się ze szklanego reaktora o pojemności 15 ml, z wyprowadzeniem zamkniętym gumową membraną (tzw. „septą”), umożliwiającą pobieranie próbek mieszaniny reakcyjnej w celu ich analizy metodą chromatograficzną. Reaktor wyposażony był w mieszadło magnetyczne o regulowanej szybkości obrotów. Układ termostatowano z dokładnością  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  przy pomocy termostatu U-2 produkcji VEB MLW Prüfgerätee-werk.

Gazy zaadsorbowane na powierzchni wewnętrznej reaktora i katalizatorze usuwano, przepłukując układ kilkakrotnie wodorem. Usuwanie gazów z reaktora z wprowadzonym katalizatorem pozwala na znacznie lepsze oczyszczenie układu reakcyjnego. Do opróżniania reaktora z gazów stosowano linię próżniową opisaną w rozdziale 7.2.

W celu uniknięcia przenikania gazów atmosferycznych do wnętrza reaktora, reakcję prowadzono w warunkach lekkiego nadciśnienia wodoru, tj. 1100 hPa.

Linię gazową wyposażono w układ manostatyczny, w skład którego wchodził elektromechaniczny czujnik ciśnienia KB 10317 produkcji COBRABID Warszawa. Czujnik, połączony przez przekaźnik z zaworem elektromagnetycznym, sterował przepły-

wem ftalanu dwubutyli (ciecz tłoczna) do biurety gazowej. Umożliwiało to utrzymanie stałego ciśnienia wodoru w trakcie reakcji.



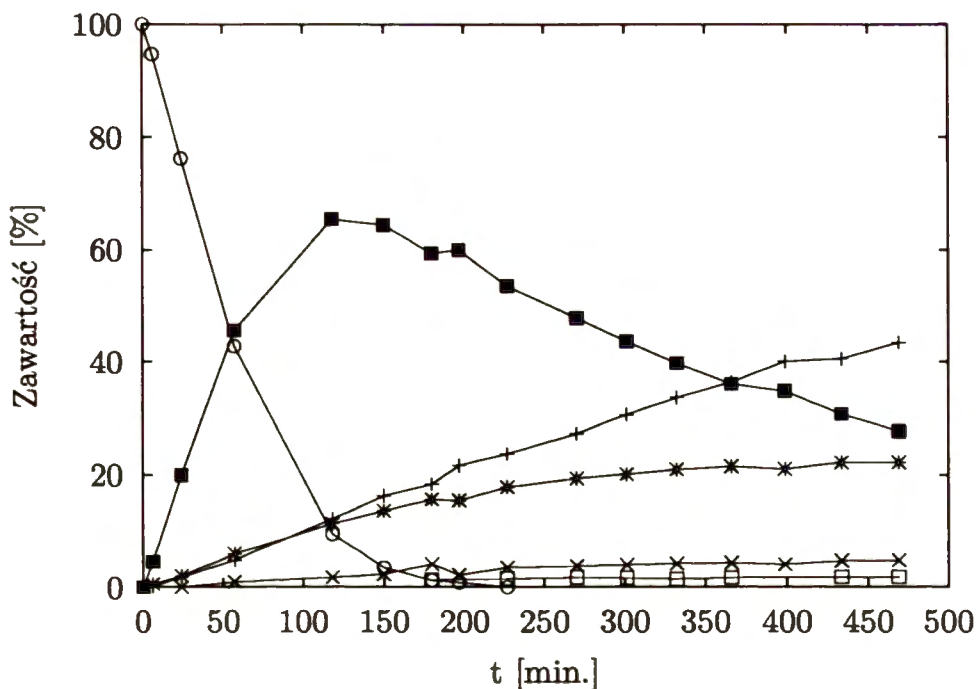
Rys. 9.9: Schemat aparatury do uwodorniania: 1 – olejowa pompa rotacyjna, 2 – rtęciowa pompa dyfuzyjna, 3 – próżniomierz Piraniego, 4 – próżniomierz McLeoda, 5 – wymrażarka z ciekłym azotem, 6 – reaktor, 7 – termostat, 8 – przełącznik elektryczny, 9 – zawór elektromagnetyczny, 10 – zbiornik cieczy tłocznej, 11 – czujnik ciśnienia, 12 – gazowa biureta pomiarowa, 13 – kolumny czyszczące

Katalizator ( $\sim 0,0013$  g) w formie folii (katalizatory oparte na PA) lub proszku (PANI) umieszczano w reaktorze i przeprowadzano oczyszczenie układu reakcyjnego z gazów atmosferycznych. W tym celu przy pomocy pompy wytwarzano próżnię (0,1 Tr). Reaktor napełniano wodorem i podnoszono temperaturę do  $50^{\circ}\text{C}$ . Odpompowywanie wodoru powtarzano co około 5 minut, utrzymując reaktor w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$ . Po 30 minutach obniżano temperaturę do  $30^{\circ}\text{C}$ , wprowadzano metanol (15 ml – środowisko reakcyjne) i włączano mieszadło magnetyczne. Gdy rozpuszczalnik uzyskał temperaturę  $30^{\circ}\text{C}$  dopełniano biuretę gazową wodorem i wprowadzano 2-heksyn (0,1 ÷ 0,25 ml). Pierwszą próbkę do analizy chromatograficznej pobierano

po 5 minutach od wprowadzenia heksynu, dalsze – co około 20 ~ 25 min bezpośrednio po zakończeniu poprzedniej analizy chromatograficznej.

Skład mieszaniny reakcyjnej analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP 5890 Series II firmy Hewlett Packard, używając kolumny kapilarnej Chrom-pack 25 m × 0,53 mm, wypełnionej KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dane rejestrowano i opracowywano, stosując integrator HP 3396 Series II firmy Hewlett Packard. Otrzymane wyniki przesyłane były przy pomocy oprogramowania Peak 96 do komputera typu IBM PC.

Przykładowy wykres przebiegu uwodorniania 2-heksynu przedstawiono na rys. 9.10. Maksymalna zawartość (*Z*)-2-heksenu, osiągnięta po około 120 minutach od rozpoczęcia uwodorniania wynosi 65%. (*Z*)-2-heksen przereagowuje do (*Z*)-3-heksenu, którego zawartość w trakcie reakcji jest prawie stała i wynosi około 20 ÷ 22%. Izomery (*E*) powstają w małych ilościach, (*E*)-2-heksen około 2% a (*E*)-3-heksen poniżej 5%. Obecność alkinu nie zabezpiecza przed pełnym uwodornieniem. Heksan jest wykrywalny w mieszaninie reakcyjnej już w pierwszej analizowanej próbce i jego zawartość szybko rośnie w czasie reakcji. Katalizator ten okazał się mało selektywny zarówno w reakcji uwodornienia heksyn → heksan, jak i w reakcji cząstkowej heksyn → (*Z*)-2-heksen.



Rys. 9.10: Przebieg reakcji uwodorniania 2-heksynu na katalizatorze PA-9-Pd.1. Oznaczenia: + heksan, × (*E*)-3-heksen, \* (*Z*)-3-heksen, □ (*E*)-2-heksen, ■ (*Z*)-2-heksen, ○ 2-heksyn

## 9.11. Rozciągnięta struktura subtelna rentgenowskiego

### widma absorpcyjnego

Do badania struktury materiałów służy metoda rozciągniętej struktury subtelnej rentgenowskiego widma absorpcyjnego (EXAFS, ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [227]. Wykorzystuje ona oscylacje, występujące w widmie adsorpcyjnym promieni X.

Metoda EXAFS pozwala na oddzielne badanie atomów każdego występującego w analizowanym materiale pierwiastka. Jest ona bardzo czuła, znajdując zastosowanie w analizie preparatów o zawartości 100 ppm badanego pierwiastka. Pozwala ona na określenie odległości międzyatomowych z dokładnością do  $10^{-3}$  Å [228].

Wraz ze wzrostem energii promieniowania maleje absorpcja promieni X w atomie lub molekule. Nie dotyczy to pewnych, specyficznych dla danego pierwiastka



energii, dla których obserwuje się nagły wzrost absorpcji. Atom po zaabsorbowaniu kwantu promieniowania X emituje elektron, nazywany fotoelektronem. Jest to tzw. wewnętrzny efekt fotoelektryczny. W stosunku do energii promieni X absorpcja zachodzi w sposób ciągły. Wyjątek dotyczy fotonu o energii porównywalnej z energią wiązania elektronu w atomie. Powoduje on emisję fotoelektronu, co widoczne jest w widmie absorpcyjnym jako nieciągłość, nazywana krawędzią absorpcji.

Oscylacje w widmie EXAFS występują po stronie energii wyższych od krawędzi absorpcji promieni X, zaczynając się około 30 eV od krawędzi i rozciągając na 1 000 ÷ 1 500 eV. Zjawisko to pozwala wyznaczyć liczbę i rodzaj atomów w kolejnych strefach koordynacyjnych wokół absorbujących atomów [227, 229].

Prosty model rozpraszania promieni X przewiduje stopniowy, monotoniczny spadek absorpcji w rejonie energii wyższych od krawędzi adsorpcji. Jest tak w przypadku monoatomowych gazów, jednak dla cząstek czy ciał stałych obserwuje się oscylacje współczynnika absorpcji. Za oscylacje te odpowiada rozpraszanie wsteczne emitowanych fotoelektronów na atomach otaczających atom centralny. Częstotliwość i amplituda oscylacji zawierają informację o kątowym rozkładzie atomów sąsiadujących, co umożliwia otrzymanie danych o lokalnym otoczeniu absorbującego atomu.

Dla materiału polikrystalicznego można stosować wzór [229]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_j}{k R_j^2} f_j(k, \pi) \sin(2kR_j + 2\delta + \Theta_j) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)}$$

gdzie:

$S_j$  jest współczynnikiem, sumowane są otoczenia centralnego atomu w j-tej strefie

koordynacyjnej zawierające  $N_j$  atomów w odległości  $R_j$ ,

$f_j(k, \pi)$  wielkość rozpraszania wstecznego,



$\delta$  przesunięcie fazowe na atomie centralnym,

$\Theta_j$  przesunięcie fazowe na atomie badanym,

$\lambda$  średnia nieelastyczna droga swobodna elektronu (IMFP),

$\sigma$  współczynnik Debye-Wallera, uwzględnia drgania temperaturowe i nieuporządkowanie próbki.

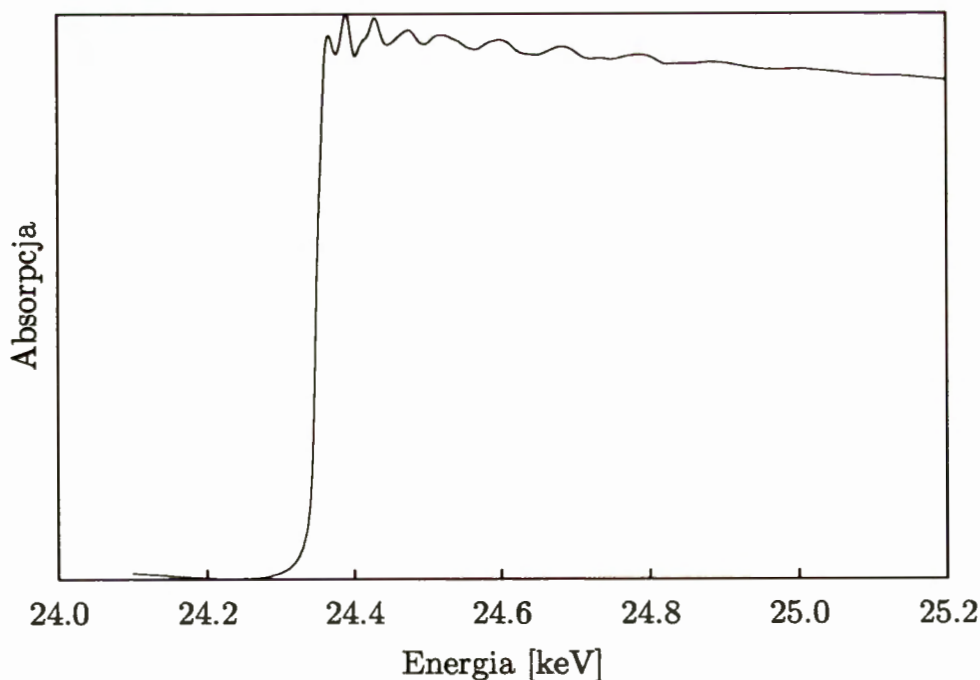
Oscylacje absorpcji są bardzo słabe w porównaniu z samą absorpcją, wynikającą z emisji fotoelektronu. Aby otrzymać widmo absorpcji jest więc potrzebne silne źródło promieni X. Może nim być synchrotron. Ze względu na złożoność i koszt aparatury wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem instalacje te, nazywane żartobliwie „fabrykami światła” nie są powszechne. Istnieje około 30 synchrotronowych źródeł na świecie.

Badania absorpcji promieni X w pobliżu krawędzi absorpcji K Pd przeprowadzono w laboratorium Hamburger Synchrotronstrahlunslabor (HASYLAB) w Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Niemcy, na linii X1.1 (stacja RÖMO II). Linia ta jest wyposażona w Si(311) podwójny monochromator krystaliczny a natężenie wiązki osiąga  $10^8$  fotonów na sekundę na  $\text{mm}^2$  [230]. Po opuszczeniu monochromatora wiązka przechodzi przez pierwszą komorę jonizacyjną, mierzącą jej natężenie, następnie przez próbkę i drugą komorę jonizacyjną, wzorzec i trzecią komorę jonizacyjną. Parametry linii podano w tabeli 9.3.

Widma rejestrowane były w modzie transmisyjnym w zakresie energii  $24\,100 \div 25\,200$  eV. Przykładowy wykres przedstawiono na rys. 9.11.

Tabela 9.3: Parametry stacji badawczej RÖMO II

Źródło promieniowania.	Energia pozytonów w linii DORIS III: 4,5 GeV, przekrój wiązki: 1,2 mm w pionie × 4,4 mm w poziomie, rozbieżność wiązki: 0,06 mrad.
Monochromator.	Si(111) lub Si(311).
Detektory.	Komora jonizacyjna i licznik scyntylicyjny NaI. Detektory półprzewodnikowe.
Rozmiar wiązki na próbce.	Do 20 mm w poziomie × 10 mm pionie.
Natężenie wiązki.	Zależy od energii, typowa wartość: $10^8$ foton·mm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> dla 9 keV.
Zakres energii monochromatora.	6 ÷ 40 keV (dla krawędzi absorpcji K zakres obejmuje pierwiastki od Mn do La).
Rozdzielczość monochromatora.	Si(311): dla 10 keV: ~1 eV, dla 18 keV: ~5 eV, dla 35 keV: ~20 eV.



Rys. 9.11: Widmo promieni X w pobliżu krawędzi absorpcji Pd K poliacetyleny modyfikowanego palladem (preparat PA-11-Pd.2)

## Część III

# Wyniki i dyskusja

## 10. Poliacetylen – wyniki badań

Do syntezy poliacetyleny zastosowano metodę Naarmanna, wykorzystując katalizator typu Zieglera-Natty w środowisku oleju silikonowego. Polimeryzację przeprowadzano w temperaturze pokojowej, w przepływie acetyleny nad powierzchnią katalizatora rozprowadzonego cienką warstwą na płycie szklanej. Resztki katalizatora, zawarte w otrzymanym preparacie rozkładano metanolem po zakończeniu procesu polimeryzacji. Preparat płukano i suszono pod próżnią. Szczegółowy opis preparatyki zawarto w rozdziale 7.

### 10.1. Przygotowanie preparatów do badań; zestawienie otrzymanych wyników

Pierwsze próby syntezy poliacetyleny, realizowane według opisów literaturowych (50 ml oleju silikonowego, 41 ml  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  i 37 ml  $\text{AlEt}_3$  [9, 231]) nie powiodły się. Zamiast roztworu katalizatora polimeryzacji otrzymano włóknistą, gęstą masę, która nie nadawała się ona do prawidłowego przeprowadzenia polimeryzacji acetyleny.

W następnych próbach modyfikowano postępowanie w czasie przygotowania katalizatora. Zmieniano proporcje składników katalizatora polimeryzacji tj. katalizatora Zieglera-Natty (tabela 10.1) [184]. Obniżano stopniowo zawartość w mieszaninie

aktywnych jego składników. Zwiększono również skuteczność odgazowywania oleju silikonowego przez wygrzewanie go pod próżnią w trakcie tego procesu.

Tabela 10.1: Proporcje składników katalizatora Zieglera-Natty zastosowane w kolejnych syntezach poliacetyleny

Preparat	Skład katalizatora					$T_{max}$ [°C]
	$t_{wygrz.}$ [min.]	$T_{wygrz.}$ [°C]	AV-1000 [ml]	Ti(OBu <sub>4</sub> ) [ml]	AlEt <sub>3</sub> [ml]	
PA-1	150	150	37	5	8	50
PA-2	100	135	37	5	8	55
PA-3	270	130	37	5	8	50
PA-4	240	140	37	5	8	50
PA-5	60	173	37	5	8	50
PA-6	630	170	40	5	5	40
PA-7	630	180	40	5	5	45
PA-8	630	180	40	5	5	50
PA-9	480	150	60	5	8	45
PA-10	630	150	60	5	8	45
PA-11	500	180	60	5	8	50
PA-12	320	180	60	5	8	50
PA-13	440	180	60	5	8	40

Mieszanie składników katalizatora polimeryzacji jest procesem silnie egzotermicznym. Starano się dozować Ti(OBu)<sub>4</sub> z prędkością taką, aby nie spowodować przekroczenia temperatury 50°C. W ostatniej kolumnie tabeli 10.1 podano maksymalną temperaturę, którą osiągał przygotowywany katalizator.

Na warstwie katalizatora obserwowano w trakcie polimeryzacji acetyleny powstawanie produktu reakcji. Poczynając od strony wlotu acetyleny katalizator pokrywał się matową błoną poliacetyleny, przejściowo połyskującą tęczowo, osiągającą pod koniec polimeryzacji barwę czarną z metalicznym połyskiem. Po odmyciu i wysuszeniu stwierdzono, że preparat od strony przylegającej w trakcie polimeryzacji do katalizatora był matowy. Po zakończeniu reakcji otrzymywano produkt w postaci folii o rozmiarach zależnych od wielkości reaktora, wynoszących w tym wypadku około 10×20 cm, grubości ~0,1 mm.

Chcąc uzyskać preparat o ewentualnych właściwościach katalitycznych, otrzymaną folię PA modyfikowano, wprowadzając do niej pallad. Stosowano do tego procesu prekursor modyfikatora – azotan palladawy [168, 232]:



oraz



Aby ograniczyć możliwość kontaktu preparatu z tlenem, nie badano podczas modyfikacji przyrostu masy. Całkowitą ilość palladu wprowadzonego do preparatu określano metodą spektrofotometrii płomieniowej (str. 73).

Zawartość modyfikatora w preparacie PA zmieniano, stosując różne czasy modyfikacji, najczęściej 22, 4 lub 2 godziny. W tabeli 10.2 przedstawiono wyniki modyfikacji preparatów PA, w zależności od czasu jej trwania. Można zauważyć, że w przypadku takiego samego czasu uzyskuje się niekiedy różne od oczekiwanych stopnie modyfikacji, nawet jeśli użyje się tych samych preparatów wyjściowych PA. Zawartość wagowa Pd w przykładowych próbkach PA-8-Pd.3 i PA-8-Pd.5, modyfikowanych palladem w tych samych warunkach w ciągu 2 godz, wynosiła odpowiednio 5,51 i 4,61 %. Preparaty PA-8-Pd.2 i PA-8-Pd.1 zawierają zbliżoną ilość Pd tj. 10,3 i 10,0 % wag., jednak czasy ich modyfikacji różniły się znacznie. Wynosiły one odpowiednio 4 i 22 h.

W dużej mierze nie potwierdza się prawidłowość, pozwalająca na oczekiwanie wyższej zawartości palladu przy dłuższym czasie modyfikacji. Wraz z wydłużeniem czasu reakcji nie zawsze dochodzi do wzrostu stężenia palladu w uzyskanym pre-



Tabela 10.2: Całkowita zawartość palladu [% wag.] w preparatach poliacetylenowych, modyfikowanych odpowiednio w czasie  $t_{mod.}$  godzin. Preparaty uszeregowano według czasu trwania modyfikacji

Preparat	Pd [% wag.]	$t_{mod.}$ [h]
PA-12-Pd.1	1,33	2
PA-9-Pd.3	2,44	2
PA-13-Pd.1	2,66	2
PA-7-Pd.3	2,67	2
PA-10.2-Pd.1	3,95	2
PA-11-Pd.1	4,55	2
PA-8-Pd.5	4,61	2
PA-9-Pd.1	4,98	2
PA-10.1-Pd.1	5,0	2
PA-8-Pd.3	5,51	2
PA-12-Pd.2	2,27	4
PA-9-Pd.4	2,67	4
PA-2-Pd	3,96	4
PA-10.2-Pd.2	4,12	4
PA-13-Pd.2	4,37	4
PA-7-Pd.2	4,53	4
PA-10.1-Pd.2	5,15	4
PA-11-Pd.2	5,55	4
PA-9-Pd.2	5,76	4
PA-8-Pd.2	10,3	4
PA-6-Pd	5,85	6
PA-6-Pd.2	6,05	6
PA-8-Pd.4	6,33	8
PA-2-Pd.2	9,29	18
PA-5-Pd.2	3,13	22
PA-4-Pd	3,14	22
PA-5-Pd	4,37	22
PA-7-Pd.1	9,93	22
PA-8-Pd.1	10,0	22

paracie. Słaby stopień odtwarzalności preparatów poliacetylenowych potwierdzają obserwacje wielu autorów [2].

Preparaty PA poddawane naprężeniom rozciągającym zarówno przed, jak i po odmyciu katalizatora polimeryzacji ulegały wydłużeniu o około 20%. Przewodnictwo elektryczne nieдомieszowanego PA było rzędu  $10^{-9} \div 10^{-6}$  S/cm. W przypadku PA-7 przewodnictwo elektryczne wynosiło  $7,03 \cdot 10^{-7}$  S/cm, a po modyfikacji preparat PA-7-Pd.1 uzyskał przewodnictwo  $2,05 \cdot 10^{-6}$  S/cm (tab. 10.3). Wyniki te mieszczą się w zakresie przewodnictwa elektrycznego półprzewodników i nie odbiegają od wartości literaturowych w przypadku niemodyfikowanego PA [15, 233]. Modyfikacja palladem nie wpływa na przewodnictwo elektryczne poliacetyleny w takim stopniu, jak modyfikacja jodem, co obserwował już Erickson [232].

Tabela 10.3: Przewodnictwo elektryczne preparatów PA

Próbka	Przewodnictwo [S/cm]
PA-2	$7,5 \cdot 10^{-9}$
PA-2-Pd	$8,0 \cdot 10^{-9}$
PA-5	$2,5 \cdot 10^{-7}$
PA-5-Pd	$9,8 \cdot 10^{-6}$
PA-7	$7,0 \cdot 10^{-7}$
PA-7-Pd	$2,1 \cdot 10^{-6}$

Gęstość preparatów oznaczoną przy pomocy piknometru helowego przedstawiono w tabeli 10.4. Jej wartości są znacznie większe od zakresu podawanego w literaturze w przypadku poliacetyleny Naarmanna ( $0,8 \div 0,9$  g/cm<sup>3</sup>) czy Tsukamoto ( $1,1$  g/cm<sup>3</sup>) [6, 26, 233]. Porównanie do tych rodzajów PA jest uzasadnione ze względu na typ przyjętej preparatyki polimeryzacji.

W obrazie elektronomikroskopowym na rysunkach 10.4 ÷ 10.6 przedstawiających preparaty oparte na PA-9 widać różną ilość pustych przestrzeni w ich strukturze, co może być związane z różną gęstością. Przyczyną niższej gęstości preparatów domiesz-

kowanych palladem może być niejednorodność wyjściowego PA. Innym powodem niższej od preparatu niemodyfikowanego gęstości PA-5-Pd może być błąd pomiarowy związany z małą objętością próbek preparatów modyfikowanych palladem.

Tabela 10.4: Gęstość preparatów poliacetylenowych oznaczonych metodą piknometru helowego

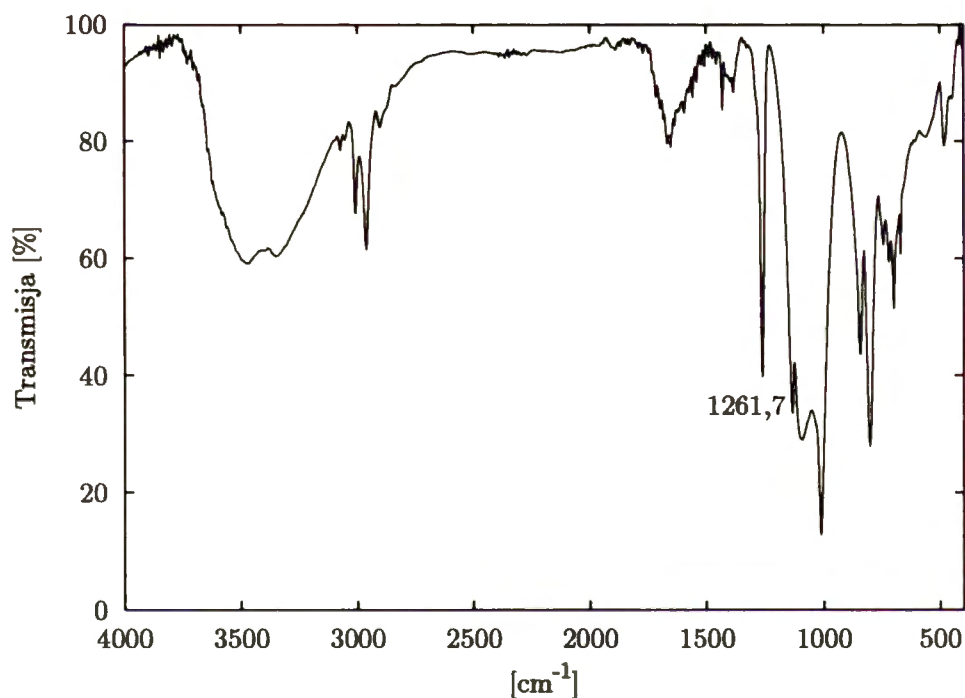
Preparat	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
PA-5	1,36 ±0,01
PA-5-Pd	1,23 ±0,08
PA-6	1,02 ±0,01
PA-6-Pd	1,42 ±0,06
PA-7	1,21 ±0,01
PA-11	1,37 ±0,01

## 10.2. Wyniki badania spektroskopowego w podczerwieni

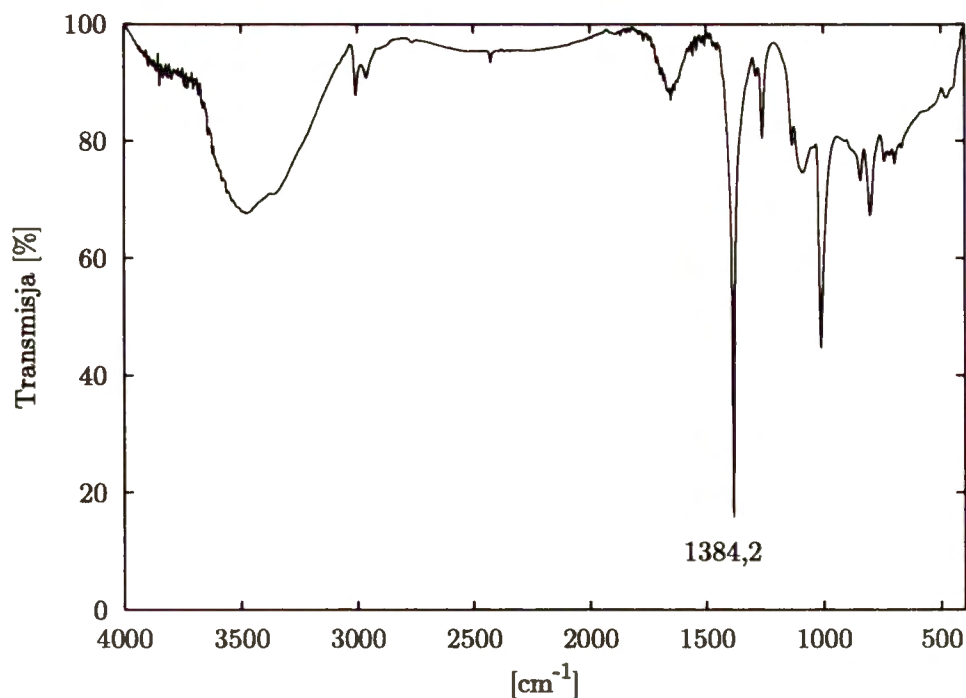
Badanie spektroskopowe w podczerwieni (IR) pozwala na oszacowanie zawartości atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ , stanowiących niedoskonałości struktury PA. Za pasma w zakresie  $2900 \div 3000 \text{ cm}^{-1}$  są odpowiedzialne atomy o hybrydyzacji  $sp^3$  a za pasmo  $3010 \text{ cm}^{-1}$  –  $sp^2$  (tab. 9.1). Uzyskane wyniki nie odbiegają od widm przedstawianych w literaturze dla N-PA [6,26]. Porównując intensywność absorpcji pasm opowiadających deformacjom wiązania C–H przy atomach węgla *cis* ( $740 \text{ cm}^{-1}$ ) i *trans* ( $1015 \text{ cm}^{-1}$ ) można oszacować zawartość frakcji *trans* w poliacetylenie. Wynosi ona w powyższych preparatach około 70%.

Spektroskopia IR (rys. 10.1 i 10.2) nie wykazuje istotnego wpływu modyfikacji preparatu palladem na strukturę poliacetyleny. W widmie IR PA domieszkowanego pojawia się pasmo oscylacyjne o liczbie falowej około  $1384 \text{ cm}^{-1}$ . Było ono obserwowane przez innych autorów (np. [234, 235]) i jest interpretowane jako drganie obdarzonej ładunkiem dodatnim grupy *trans* C=C [234,236]. W preparacie nie mo-

dyfikowanym pasmo to odpowiada drganiu grupy  $\text{CH}_3$  i jest zwykle bardzo słabe. Ponadto stwierdza się obecność pasma o liczbie falowej około  $1280\text{ cm}^{-1}$ . W widmie oscylacyjnym poliacetyleny nie występują inne, istotne zmiany. Opisana jego właściwość jest charakterystyczna dla wszystkich, przebadanych przez autora niniejszej pracy preparatów PA.



Rys. 10.1: Widmo w podczerwieni poliacetyleny PA-10.1



Rys. 10.2: Widmo w podczerwieni poliacetyleny modyfikowanego palladem PA-10.1-Pd.2

### 10.3. Opis morfologii preparatów poliacetylenowych

Preparaty oparte na poliacetylenie serii PA-9, PA-11 i PA-12, zarówno niemodyfikowane, jak i zawierające pallad poddano obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 10.3 do 10.6). Otrzymano obrazy obu typów struktury: fibrylarniej (rys. 10.5) i globularnej (rys.10.6).

Większość otrzymanych obrazów morfologicznych wykazuje strukturę globularną PA. Preparaty PA-11 zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane PA-11-Pd.1 i -Pd.2 mają strukturę globularną. Preparaty PA-9, PA-9-Pd.1 i -Pd.2 jak i PA-12-Pd.1 i -Pd.2 wykazują obie formy morfologii: globularną i fibrylarną.

Akagi i wsp. wykazali [237], że morfologia PA zależy najbardziej od rozpuszczalnika stosowanego do otrzymania katalizatora, mniej od temperatury starzenia katalizatora a najmniej od stężenia katalizatora. W przypadku oleju silikonowego jako rozpuszczalnika katalizatora i starzenia w temperaturze pokojowej (procedurę tę

stosowano w niniejszej pracy), otrzymane preparaty PA powinny wykazywać strukturę fibrylarną. Jednak jak podano wyżej otrzymuje się oba typy morfologii, nawet w przypadku tego samego preparatu. Nie zidentyfikowano czynników, wpływających na uzyskanie określonej postaci morfologicznej preparatów PA.

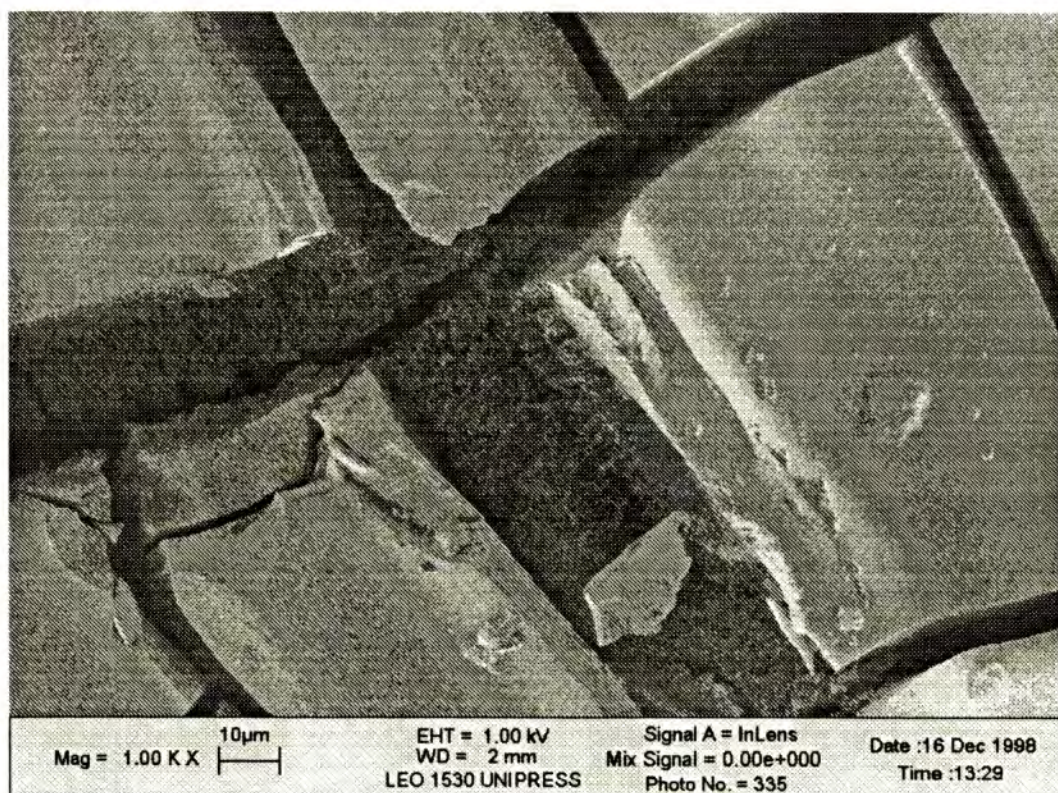
**Badanie metodą SEM nie powodowało widocznych zmian w strukturze polimeru.** W czasie dobierania parametrów powiększenia obrazu polimer podlegał kilkuminutowej obserwacji w tym samym punkcie; w obrazie elektronomikroskopowym próbki nie obserwowano zmian.

Skład kilku wybranych próbek PA-Pd badano za pomocą mikrosondy rentgenowskiej. Ze względu na porowatą strukturę materiału nie można ocenić głębokości i średnicy badanego obszaru a jedynie oszacować, że wartości te nie są mniejsze niż 1  $\mu\text{m}$ . Nie zaobserwowano nierównomierności rozkładu poszczególnych pierwiastków składowych w próbce (rys. 10.7). Zwraca uwagę obecność w badanej warstwie preparatu zanieczyszczeń pochodzących z pozostałości materiałów użytych do syntezy PA: Si – z oleju silikonowego, stanowiącego rozpuszczalnik katalizatora oraz Al i Ti – pochodzących z katalizatora polimeryzacji. Wyniki analizy składu warstwy analizowanej PA-Pd, przeprowadzonej za pomocą mikrosondy rentgenowskiej, w tym – wartości poszczególnych pierwiastków, przedstawiono na rysunku 10.8 i tabeli 10.5.

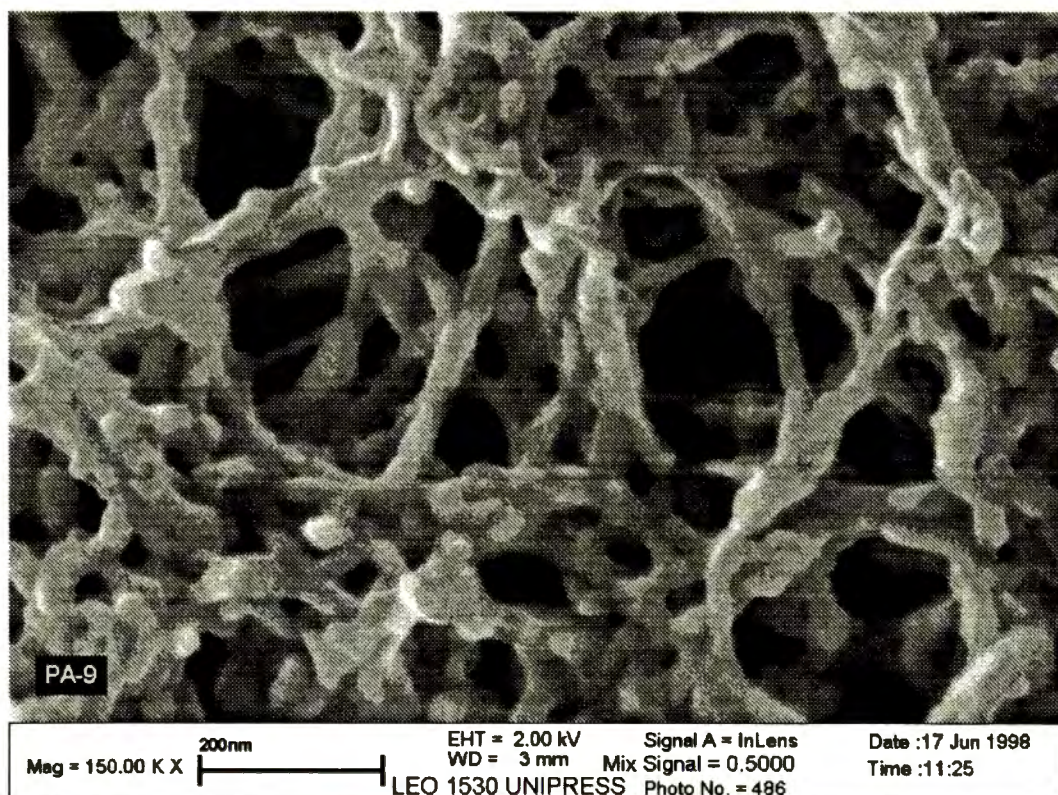
Tabela 10.5: Zawartość poszczególnych pierwiastków w PA-9-Pd.1 uzyskana za pomocą mikrosondy rentgenowskiej. Widmo przedstawiono na rys. 10.8.

	% wagowy	% atomowy
C	62,36	88,74
Al	1,84	1,17
Si	9,17	5,58
Ti	1,19	0,43
Pd	25,44	4,09



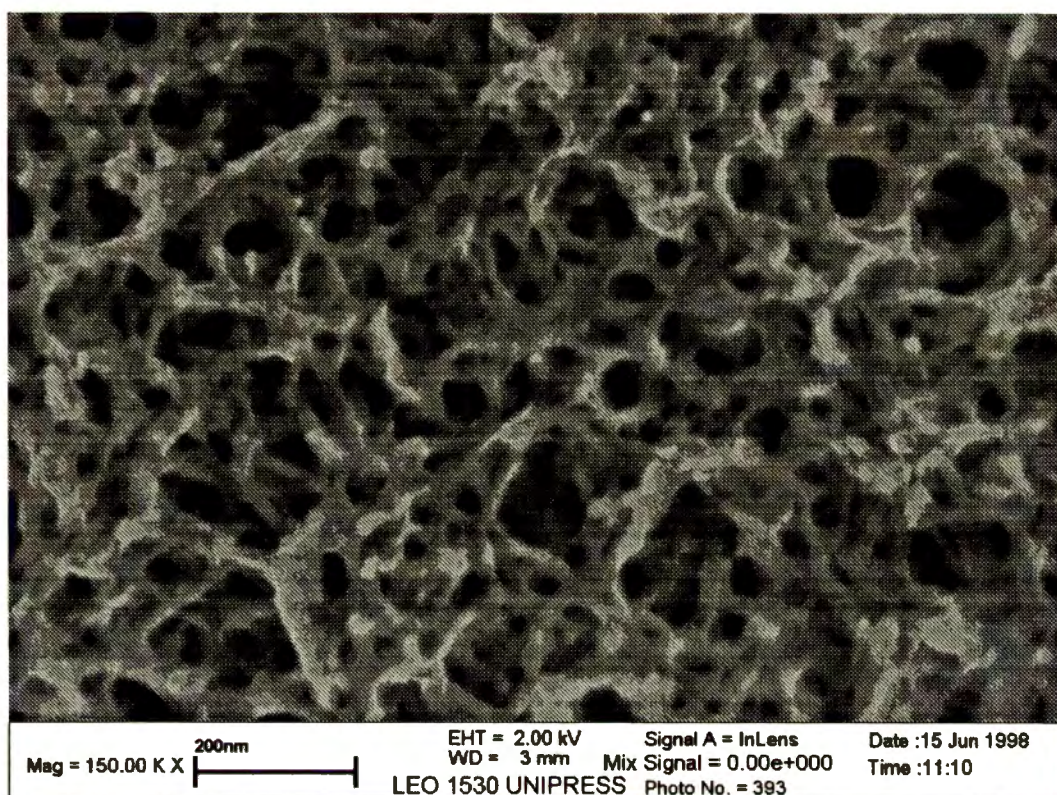


Rys. 10.3: Powierzchnia preparatu PA-12-Pd2 w niewielkim (około 1 000×) powiększeniu.

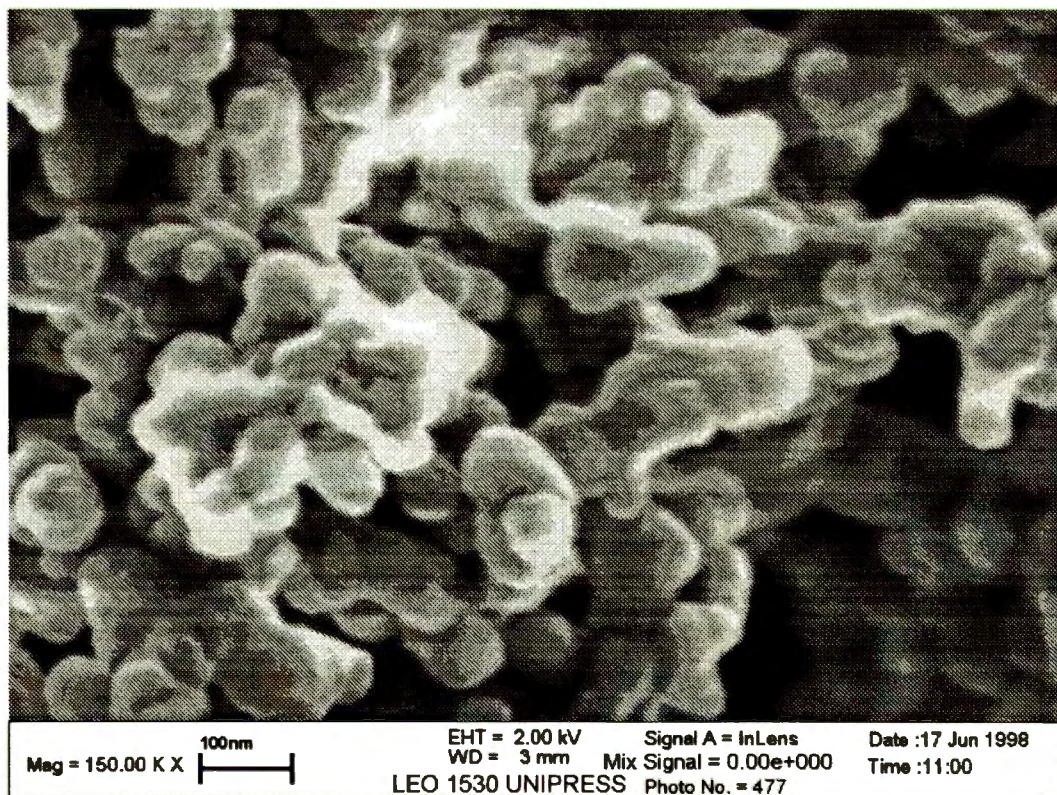


Rys. 10.4: PA-9 „niemodyfikowany” – preparat o budowie fibrylarnej



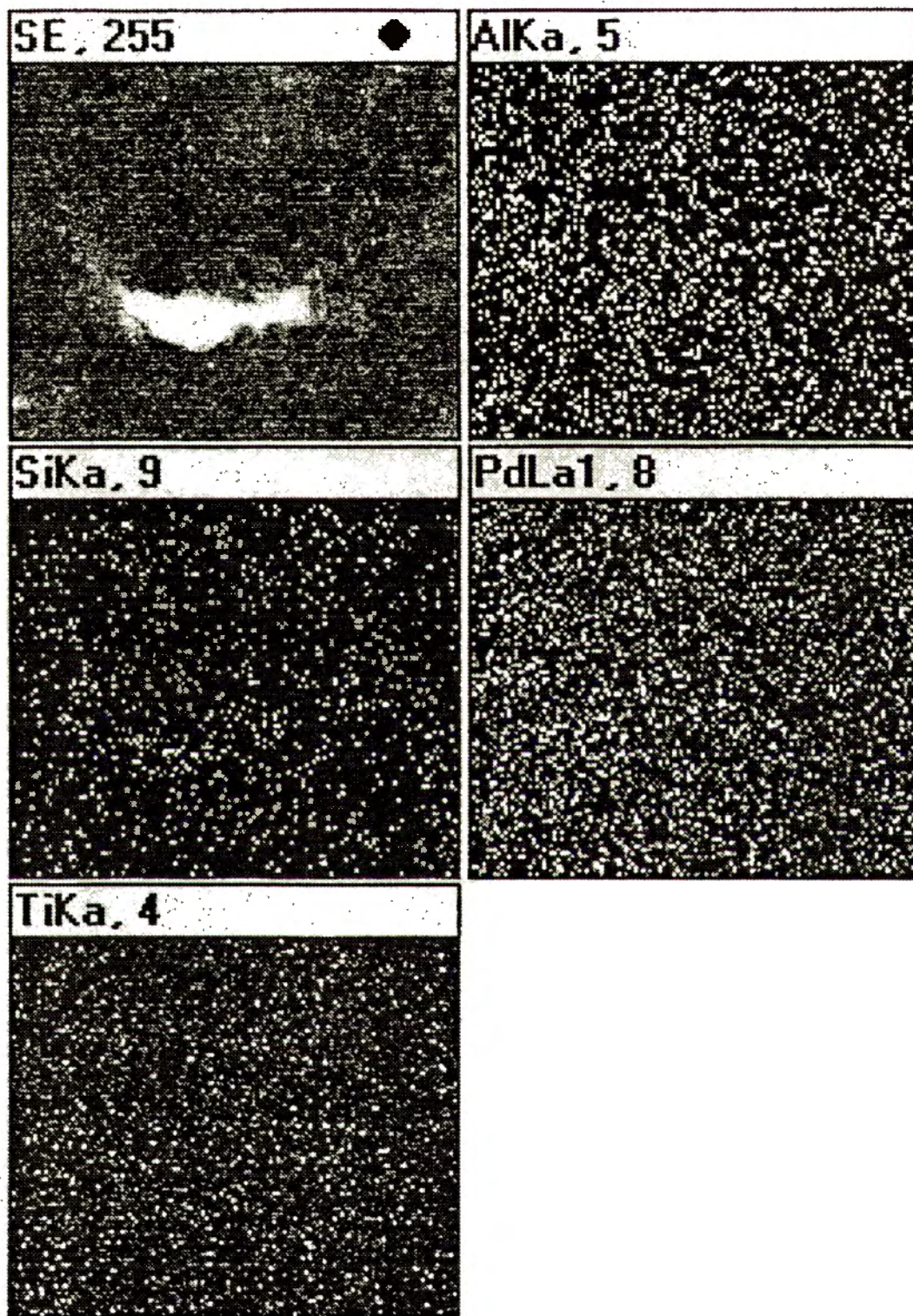


Rys. 10.5: PA-9-Pd.1 „modyfikowany” palladem w ciągu 2 godz. – preparat o budowie fibrylarnej

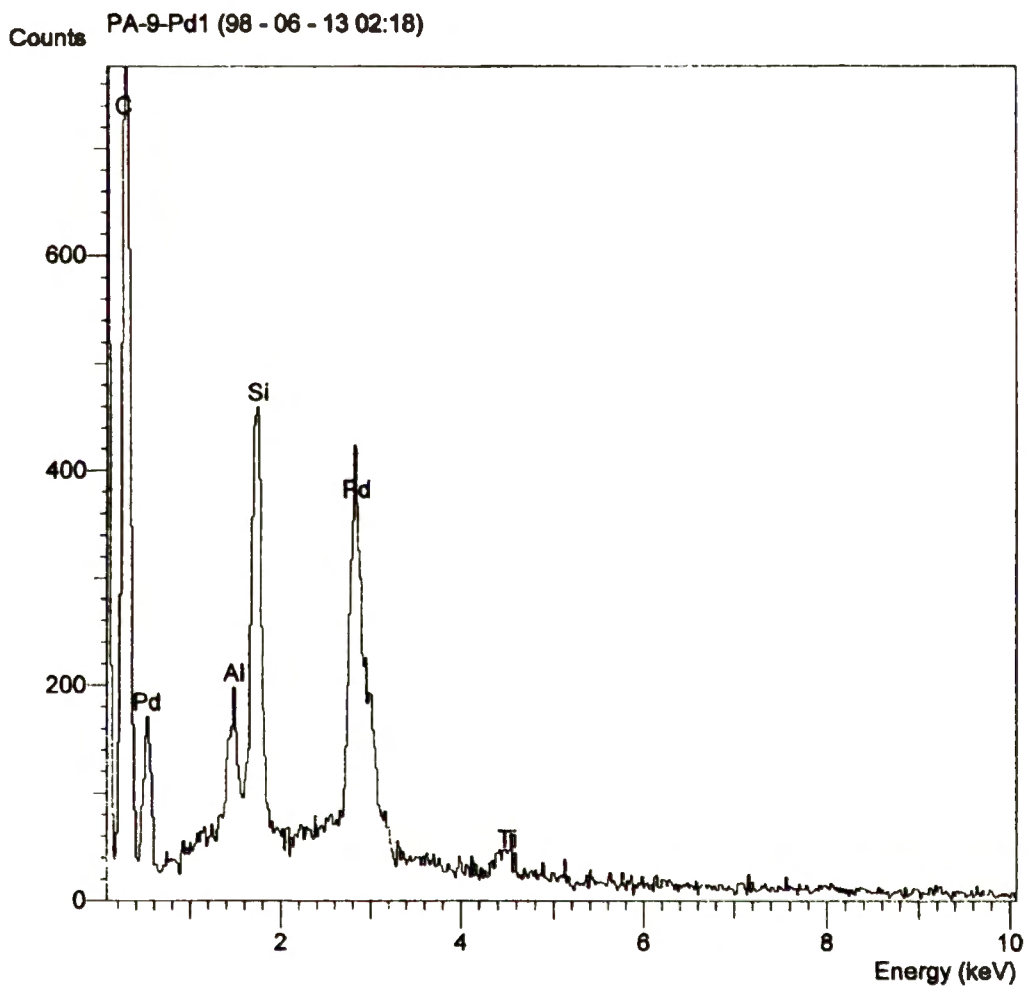


Rys. 10.6: PA-9-Pd.2 „modyfikowany” palladem w ciągu 4 godz. – preparat o budowie globularnej





Rys. 10.7: Badanie rozkładu pierwiastków w preparacie PA-9-Pd.1 mikrosondą rentgenowską. Widok ogólny powierzchni (SE) i rozkład poszczególnych pierwiastków w warstwie analizowanej (o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$ ). SE – widok ogólny powierzchni, wyraźnie zaznacza się zagłębienie w powierzchni próbki; Al, Si, Pd, Ti – rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków w preparacie; mimo nierówności powierzchni rozmieszczenie badanych pierwiastków jest jednorodne



Rys. 10.8: Skład preparatu PA-9-Pd.1 uzyskany za pomocą mikros sondy rentgenowskiej



## 10.4. Formy palladu w fazie objętościowej i powierzchniowej preparatów PA-Pd

Identyfikację formy palladu wprowadzonego podczas modyfikowania preparatu PA przeprowadzano metodami XPS i XRD. W większości przebadanych preparatów nie wykryto krystalitów palladu. Analizując dane z tabel 10.2 i 10.6 nie stwierdza się korelacji pomiędzy całkowitą zawartością palladu lub czasem domieszkowania a wykrytym metodą XRD palladem krystalicznym.

Dane dotyczące preparatów palladowych zebrano w tabeli 10.6.

Tabela 10.6: Zestawienie wyników badań preparatów PA-Pd:  $t_{mod.}$  – czas modyfikacji [h], % Pd obj. – zawartość całkowita palladu [% wagowy] oznaczona metodą spektrofotometrii płomieniowej, % Pd pow. – zawartość powierzchniowa palladu oznaczona za pomocą XPS [% wagowy], krystality – obecność krystalitów i ich jakościowa ocena, BE – energie wiązania elektronów wykrytych form palladu [eV], % – udział w pikie Pd 3d

Preparat	$t_{mod.}$	% Pd obj.	% Pd pow.	krystality	BE [eV]	%
PA-2-Pd	4	3,96	0,1	(nie badano)	337,46	100,0
PA-2-Pd.2	18	9,29	9,2	(nie badano)	335,49 337,32	5,0 95,0
PA-5-Pd	22	4,37	2,8	—	336,88 338,46	78,7 21,3
PA-5-Pd.2	22	3,13	1,5	—	336,49 337,97	54,8 45,2
PA-6-Pd	6	5,85	8,6	ślady	339,37 337,43 335,55	6,3 91,1 2,5
PA-7-Pd.1	22	9,93	21,3	60÷70 Å	335,17 337,40 339,49	2,1 81,2 16,7
PA-7-Pd.2	4	4,53	14,1	ślady	335,53 337,46 338,91	4,2 82,6 13,2
PA-7-Pd.3	2	2,67	2,1	—	337,29 338,38	17,4 82,6
PA-8-Pd.1	22	10,0	4,5	—	335,47 337,10 338,59	11,2 77,0 11,8
PA-8-Pd.2	4	10,3	5,1	—	337,22	68,5

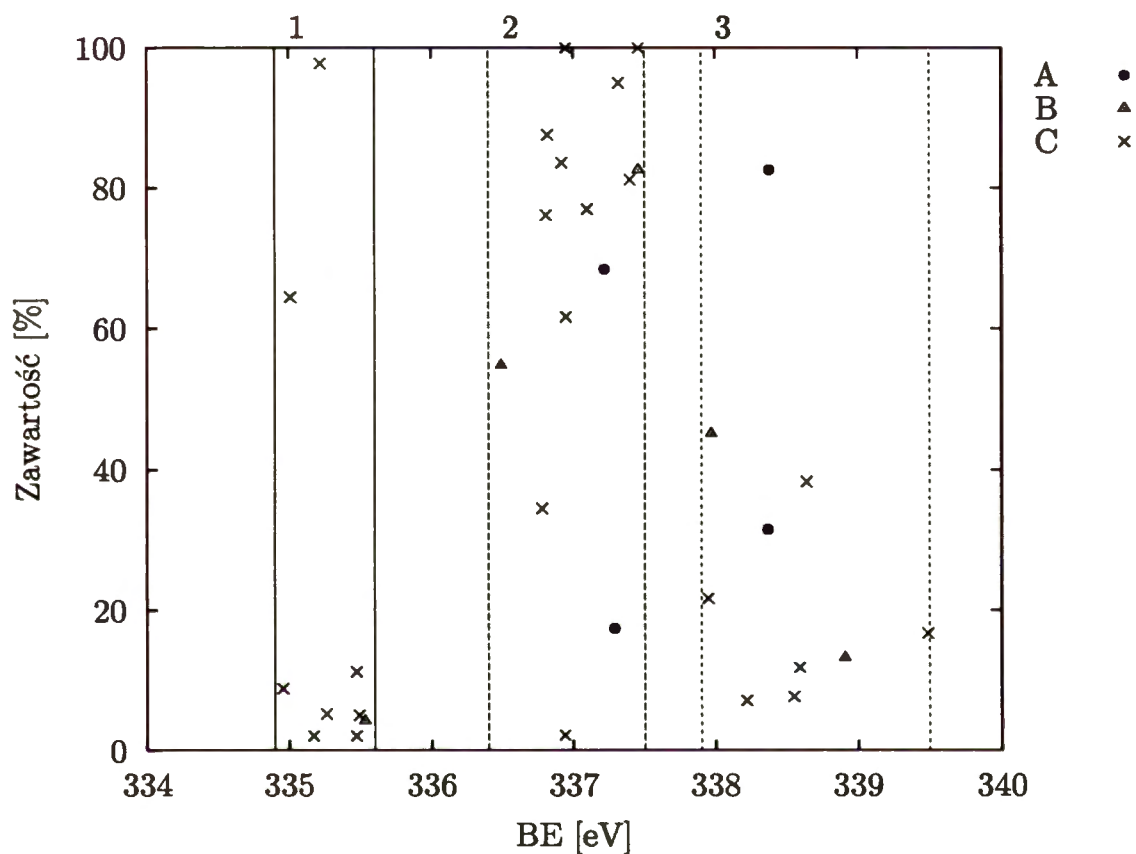
Tabela 10.6: Zestawienie wyników badań PA-Pd – kontynuacja

Preparat	$t_{mod.}$	% Pd wag.	% Pd pow.	krystality	BE [eV]	%
					338,37	31,5
PA-8-Pd.5	2	4,61	2,6	—	335,01	64,5
					336,78	34,5
PA-9-Pd.1	2	4,98		—	(nie badano)	
PA-9-Pd.2	4	5,76		—	(nie badano)	
PA-9-Pd.3	2	2,44		—	(nie badano)	
PA-9-Pd.4	4	2,67		—	(nie badano)	
PA-10.1-Pd.1	2	5,00	4,9	—	335,22	97,8
					336,94	2,2
PA-10.2-Pd.1	2	3,95	2,6	—	337,95	21,7
					336,81	76,2
					335,47	2,1
PA-10.1-Pd.2	4	5,15	2,7	—	338,55	7,7
					336,92	83,6
					334,96	8,8
PA-10.2-Pd.2	4	4,12	2,1	—	338,22	7,1
					336,82	87,6
					335,26	5,2
PA-11-Pd.1	2	4,55		—	(nie badano)	
PA-11-Pd.2	4	5,55		—	(nie badano)	
PA-12-Pd.1	2	1,33	0,08	ślady	338,64	38,3
					336,95	61,7
PA-12-Pd.2	4	2,27	0,5	60÷100 Å	336,95	100,0

Formy palladu wykryte za pomocą XPS można podzielić na trzy grupy (rys. 10.9):

1. Palladu metaliczny o BE w zakresie 334,9 ÷ 335,6 eV, występujący przeważnie w małych ilościach względem innych jego form, stanowiący do 10% ilości palladu powierzchniowego.
2. Klaster palladowy o BE w zakresie 336,4 ÷ 337,5 eV. Zawartość powyżej 50% palladu powierzchniowego.
3. Tlenki lub kompleksy (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) o BE w zakresie 337,9 ÷ 339,5 eV. Do 50% palladu powierzchniowego.





Rys. 10.9: Występowanie różnych form palladu na powierzchni preparatów PA-Pd: 1 – forma metaliczna palladu, 2 – forma klasterowa palladu, 3 – forma tlenkowa palladu lub kompleks z azotem ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ). A – preparaty wykazujące wysoką aktywność i selektywność w reakcji uwodornienia, B – preparaty selektywne, lecz mało aktywne katalitycznie, C – preparaty aktywne, lecz nieselektywne katalitycznie

Niejednorodność preparatów PA-Pd może zobrazować analiza ilościowa za pomocą XPS przeprowadzona na obu stronach folii PA preparatów PA-7-Pd.3 i PA-8-Pd.2.

Wyniki zestawiono w tabeli 10.7.

Tabela 10.7: Analiza ilościowa [% at] warstwy powierzchniowej metodą „wielu linii” [193] obu stron wybranych preparatów PA-Pd.*x* (strona matowa folii PA przylegała w trakcie polimeryzacji do katalizatora, str. 95)

	PA-7-Pd.3		PA-8-Pd.2	
	m	b	m	b
F	2,7	3,9	2,2	2,9
O	27,1	32,7	23,0	36,7
Ti		0,7		
N	1,1	0,9	0,5	1,9
Pd	0,5	0,3	0,2	0,8
C	62,8	46,9	69,5	47,6
Cl	1,2	1,0	1,7	2,7
Si	4,7	9,3	2,9	7,5
Al		4,3		

m – strona matowa  
b – strona błyszcząca

## 10.5. Wyniki badań uzyskane w przypadku preparatów serii

### PA-7-Pd.*x*

Ze względu na trudność uzyskania preparatów poliacetylenowych o dobrej odtwierzalności cech, do dokładnego przedstawienia wyników badań układu PA-Pd wybrano poliacetylen serii 7. Zebrany materiał faktograficzny jest dla tej serii najpełniejszy. Obejmuje on również wyniki badania metodą EXAFS<sup>1</sup>, co pozwala na dokładne zdefiniowanie stanu palladu w preparatach.

Przygotowanie katalizatora polimeryzacji acetyleny PA-7 przeprowadzono w następujących warunkach:

<sup>1</sup> Ze względu na ograniczony czas pomiarowy, nie było możliwości przebadania większej liczby preparatów

- olej silikonowy AV-1000, 40 ml, wygrzany wstępnie w temp 180°C w celu usunięcia rozpuszczonych gazów i śladów wilgoci.
- $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 5 ml,
- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 5 ml,
- temperatura w czasie syntezy katalizatora,  $45 \div 48^\circ\text{C}$ .

Grubość folii PA-7 wynosiła  $0,04 \div 0,1$  mm. Gęstość zmierzona piknometrem helowym –  $1,213 \text{ g/cm}^3$  a przewodnictwo elektryczne właściwe  $7,03 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ .

Wpływ czasu ekspozycji otrzymanego preparatu PA-7 na działanie roztworu azotanu palladowego w acetonitrylu ( $0,1 \text{ g Pd}(\text{NO}_3)_2$  i 10 ml CHN, opis w rozdziale 7.5) przedstawiono w tabeli 10.8. Jak wynika z tabeli 10.8, ogólne stężenie palladu w próbce (oznaczone metodą spektrometrii płomieniowej, rozdział 9.4) rośnie z czasem ekspozycji polimeru PA-7 na działanie roztworu  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CHN}$ . Jednak dla preparatów o krótkim czasie domieszkowania, czyli w początkowej fazie modyfikacji zawartość palladu powierzchniowego (obliczona metodą *wielu linii* [193] z danych XPS) nie zmienia się w sposób istotny. Efekt ten może być wynikiem procesów zachodzących w trakcie modyfikacji. Absorbowane związki palladu, dyfundujące w głąb preparatu pozostają na powierzchni we w miarę stałym stężeniu. W przypadku preparatu PA-7-Pd.1 zaabsorbowany pallad mógł, uwzględniając długi czas modyfikacji (22 h), zmienić formę, przekształcając się do postaci nierozpuszczalnej. W trakcie płukania po modyfikacji część palladu, pozostająca w postaci związków rozpuszczalnych, osadzonych na powierzchni, mogła ulec usunięciu.

W celu rozpoznania form palladu w preparatach PA-7, otrzymanych w wyniku zastosowanych procedur doświadczalnych, przebadano metodami XRD i XPS produkty PA-7-Pd.*x*. W tabeli 10.9 przedstawiono oszacowanie zawartości palladu

Tabela 10.8: Wyniki modyfikacji palladem poliacetyleny serii 7

Preparat	Czas trwania procesu modyfikacji [h]	Zawartość Pd w preparacie		
		całkowita [% wag.]	powierzchniowa [% wag.] [% at.]	
PA-7-Pd.1	22	9,93	21,3	3,5
PA-7-Pd.2	4	4,53	14,1	2,2
PA-7-Pd.3	2	2,67	2,1	0,3

w formie krystalitów w próbce na podstawie wyniku badania XRD i na powierzchni preparatów na podstawie badania XPS.

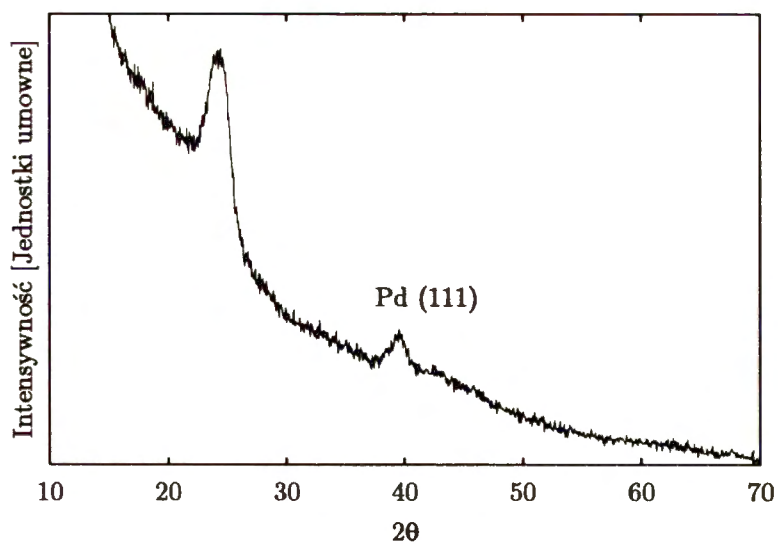
Jak wspomniano wcześniej ściana Pd(111) palladu krystalicznego (rysunek 10.10) daje refleksy dla kąta  $40,4^\circ$ , Pd(200)  $46,8^\circ$  a w przypadku Pd(220)  $68,1^\circ$ . Wyraźne refleksy palladu Pd(111) występują w przypadku preparatów PA-7-Pd.1 i PA-7-Pd.2. Średnicę krystalitów można oszacować na  $60 \div 70 \text{ \AA}$ . Nie obserwuje się refleksów palladu Pd(200).

Badanie dyfrakcji promieni X preparatów serii PA-7-Pd.*x* wykazuje, że przedłużanie czasu modyfikacji prowadzi do powstawania krystalitów palladu. W próbce modyfikowanej przez 2 godziny nie obserwuje się refleksu Pd(111), co oznacza brak dużych (nie mniej niż  $60 \text{ \AA}$ ) krystalitów fazy metalicznej. W przypadku natomiast próbki domieszkowanej przez 22 godziny, czyli najdłużej, widać wyraźny refleks Pd(111) występujący w widmie dyfrakcyjnym promieni X.

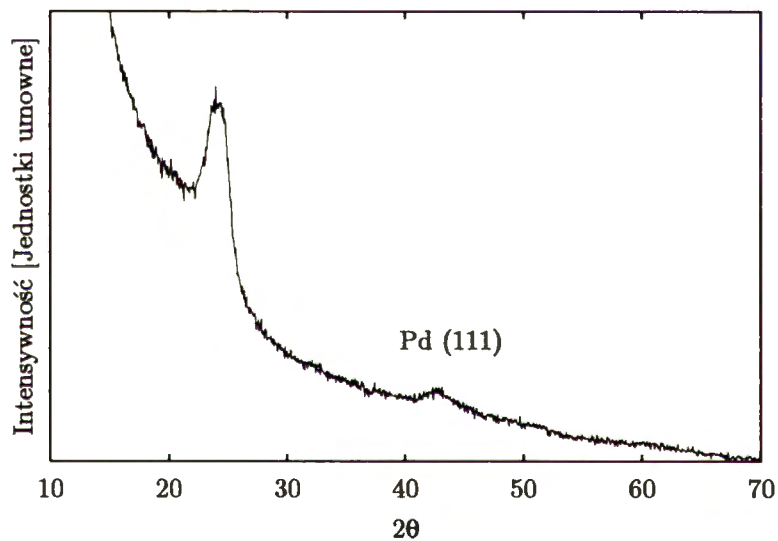
W widmie XPS próbek PA modyfikowanego Pd obserwuje się obecność zanieczyszczeń pochodzących z pozostałości katalizatora polimeryzacji (Ti, Al, Si i O) lub związków modyfikujących polimer (N i O).

Energia wiązania  $335,5 \text{ eV}$  (rys. 10.11 i tabela 10.9) odpowiada palladowi metalicznemu. Formie palladu o energii wiązania  $BE = 337 \text{ eV}$  przypisywano dawniej postaci  $\text{Pd}^+$  lub  $\text{Pd}^{\sigma+}$ . Możliwe jest też przypisanie jej stanu klasterowego palladu [238].

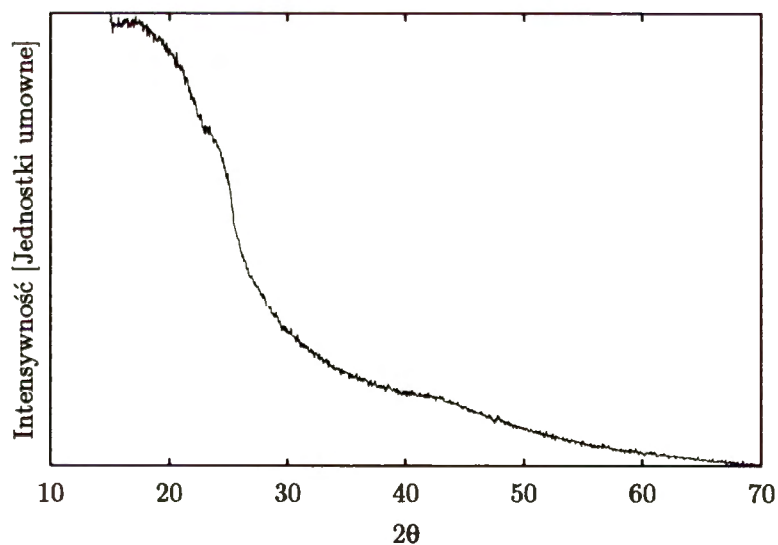
(a)



(b)

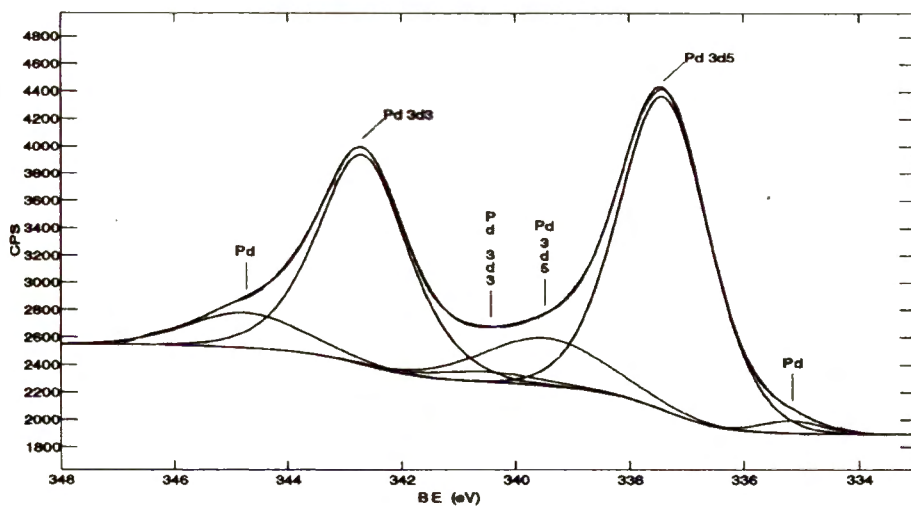


(c)

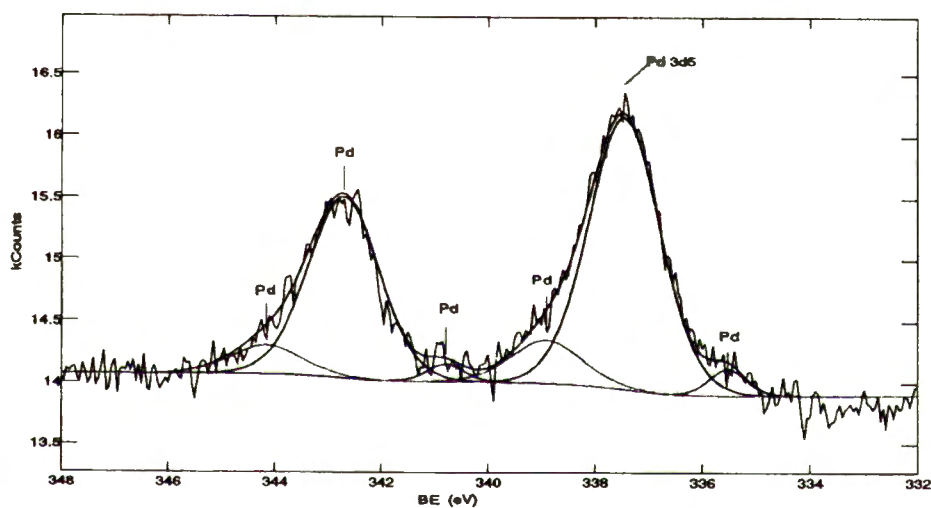


Rys. 10.10: Widmo dyfrakcyjne promieni X preparatu: (a) PA-7-Pd.1 (czas modyfikacji  $t_{mod.} = 22$  h), (b) PA-7-Pd.2 ( $t_{mod.} = 4$  h), (c) PA-7-Pd.3 ( $t_{mod.} = 2$  h)

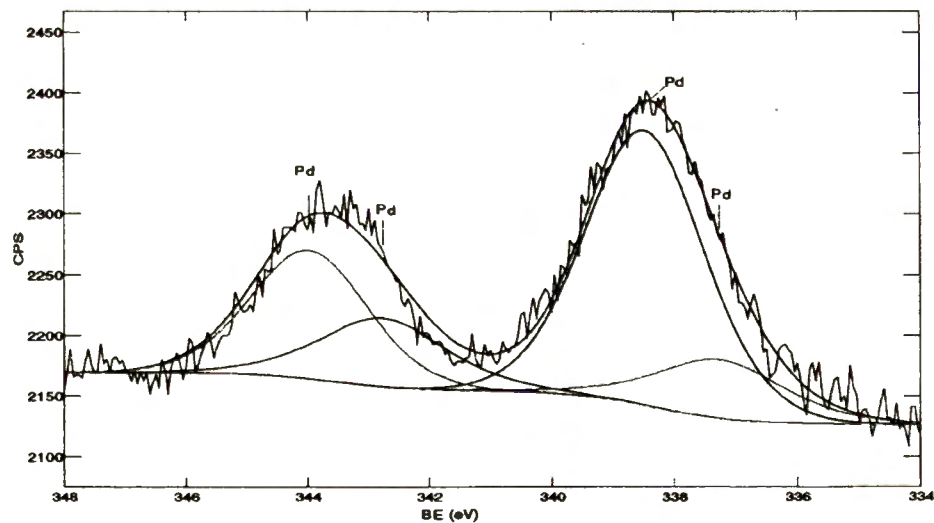
(a)



(b)



(c)



Rys. 10.11: Widma fotoelektronowe regionu Pd 3d preparatów PA domieszkowanych palladem: (a) PA-7-Pd.1 (czas modyfikacji  $t_{mod.} = 22$  h), (b) PA-7-Pd.2 ( $t_{mod.} = 4$  h) i (c) PA-7-Pd.3 ( $t_{mod.} = 2$  h)



Tabela 10.9: Formy palladu w próbkach PA-7-Pd.*x* określone metodą XPS i XRD

Preparat	BE [eV]	Udział w pikie Pd 3d [%]	Krystality Pd(111)
PA-7-Pd.1	335,17	2,1	obserwuje się
	337,40	81,2	
	339,49	16,7	
PA-7-Pd.2	335,53	4,2	obserwuje się
	337,46	82,6	
	338,91	13,2	
PA-7-Pd.3	337,29	17,4	brak
	338,38	82,6	

## Właściwości katalityczne

Małe zespoły atomów o wielkości cząsteczek do około 100 Å nazywane są klastkami [239, 240]. Zawierają one od kilku do kilku tysięcy atomów. Substancje w postaci klastkowej i litej często znacznie różnią się właściwościami. Na klastkach przebiegają reakcje, które nie zachodzą zarówno na postaci litej, jak i pojedynczych atomach [241, 242]. Z drugiej strony obserwuje się obniżenie aktywności lub selektywności katalitycznej w przypadku klastków o rozmiarach  $\sim 1$  nm [175].

Ponieważ reakcja katalityczna zachodzi jedynie na powierzchni katalizatora, rola klastków w tym procesie budzi zrozumiałe zainteresowanie. Logiczną konsekwencją tego faktu jest stosowanie katalizatorów o dużej powierzchni właściwej, aby jak największy procent atomów substancji aktywnej katalitycznie był dostępny dla reakcji [175]. Ponieważ w niniejszej pracy autor stosował jako modyfikatory wyłącznie związki palladu, dalej przytoczone zostaną jedynie prace opisujące klastki palladowe.

Już w 1982 r. Carturan i wsp. stwierdzili zależność reaktywności powierzchniowej od wielkości klastków palladu naniesionego na żel  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  [243]. Katalizatory charakteryzujące się mniejszymi klastkami (1,3 ÷ 1,9 nm) były bardziej

selektywne i aktywne w reakcji uwodornienia winylobenzenu do styrenu od tych zawierających pallad w postaci klasterów o średnicy  $2,1 \div 2,7$  nm. Katalizatory palladowe na nośniku z węgla amorficznego, badane w tej samej reakcji (klaster  $>5,4$  nm) nie były selektywne.

Klaster palladu naparowanego na grafit badane przez Takasu i wsp. [173] w reakcji wymiany izotopowej  $H_2 - D_2$  wykazują najwyższą szybkość wymiany przy rozmiarach  $1,2 \div 1,4$  nm. Stwierdzono różnicę w energii wiązania elektronów (BE) zależną od wielkości klasterów. Wraz ze wzrostem rozmiarów klasterów BE malała od wartości  $336,7$  eV do typowej dla metalicznego palladu  $335,5$  eV [173] (przesunięcie o  $1,2$  eV).

Ryndin i wsp. [244] badali reakcje uwodorniania acetyleny lub winylacetyleny na klasterach palladowych o różnej wielkości osadzonych na graficie pirolitycznym,  $Al_2O_3$  lub  $SiO_2$ . Pallad nanoszony był na podłoże jako roztwór  $C_3H_5PdC_5H_5$ . Po wysuszeniu przeprowadzano redukcję wodorem. Badacze stwierdzili obniżenie aktywności katalitycznej w przypadku klasterów o wielkości poniżej  $3$  nm. W reakcji uwodorniania acetyleny aktywność była mniejsza około  $2 \div 3$  razy. W reakcji uwodorniania winylacetyleny obniżenie aktywności, związane ze zmniejszeniem wielkości klasterów było jeszcze większe, stanowiąc  $1$  rząd wielkości. Różnica BE w porównaniu do palladu metalicznego wynosiła  $0,4$  eV w przypadku klasterów o rozmiarach około  $2$  nm. Ze względu na niską stabilność palladu na graficie autorom nie udało się uzyskać klasterów o wielkości poniżej  $2$  nm na podłożu grafitowym. Klaster mniejsze, o średnicy  $1$  nm na podłożu tlenkowym, wykazywały większe przesunięcie BE – o  $0,7$  eV.

Tardy i wsp. [175,238] badali pallad naparowany na grafit. Stwierdzili, że klaster powyżej  $2,8$  nm zachowują się jak lity metal w reakcji uwodorniania butadienu,

a poniżej 1,4 nm są w tej reakcji nieaktywne. W zakresie rozmiarów klasterów 1,4 ÷ 2,8 nm zachodzi w czasie reakcji szybka dezaktywacja katalizatora. Spadkowi reaktywności katalitycznej towarzyszyły zmiany przesunięcia energii wiązania w widmie fotoelektronów (XPS) BE Pd 3d<sub>5/2</sub> o 0,9 ÷ 1,1 eV.

Badanie XPS pozwala na odróżnienie klasterów, w tym palladowych od innych form występowania na powierzchni preparatu. W przypadku palladu obserwuje się różnicę energii wiązania elektronów (BE) w klastrach o około 1 ÷ 2 eV w porównaniu z niedyspergowanym, litym metalem. Stwierdzili ją między innymi Noupa i wsp. [174]. Wykazali oni, że piki w widmie XPS odpowiadające palladowi w klastrach o średnicy poniżej 2,4 nm były przesunięte i poszerzone.

Efekt przesunięcia piku klasterowej formy palladu przypisuje się odmiennemu stanowi elektronowemu klasterów. Będąc kilkuatomowej wielkości nie wykazują one w pełni właściwości metalicznych, ponieważ nie mają pasma przewodnictwa. Obserwowane zmniejszenie gęstości stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego potwierdza tę interpretację [245–249].

W tabeli 10.10 zebrano dane literaturowe dotyczące zmiany energii wiązania elektronów w klastrach palladowych. Zależność zmiany BE od wielkości klasteru jest wyraźnie zauważalna. Można zaobserwować także wpływ podłoża (nośnika) na energię wiązania elektronów w klastrach. Na podłożach tlenkowych zmiany wartości BE są większe niż na podłożu grafitowym lub węgla amorficznym.

Powyższe fakty uzasadniają hipotezę, że w wyniku modyfikacji preparatów poliacetylenowych otrzymano klastery jako jedną z postaci palladu modyfikującego. Potwierdzenie tej hipotezy było możliwe za pomocą metody EXAFS.

Z badania EXAFS na spektrometrze w laboratorium HasyLab w Hamburgu uzyskano informacje o formie występowania palladu w preparatach domieszkowanych

Tabela 10.10: Zmiana wartości BE w przypadku klasterów palladu w porównaniu z palladem metalicznym

Klaster	$\Delta BE$ [eV]	Źródło
Pd/C 2,8 nm	0,1	[238]
Pd/C 1 nm	0,4	[250]
Pd/C 1,4 nm	0,8	[238]
Pd/C $4 \cdot 10^{19}$ at/cm <sup>2</sup>	1,0	[251]
Pd/C $2 \cdot 10^{14}$ at/cm <sup>2</sup>	1,3	[245]
Pd/grafit 2÷3 nm	0,2	[244]
Pd/grafit $3,9 \cdot 10^{16}$ at/cm <sup>2</sup>	0,6	[247]
Pd/grafit 1 nm	0,7	[244]
Pd/(CdTe) $\leq 10^{16}$ at/cm <sup>2</sup>	0,6	[252]
Pd/SiO <sub>2</sub> 1 nm	0,6	[250]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 nm	0,7	[250]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $3 \cdot 10^{14}$ at/cm <sup>2</sup>	1,2	[248]
Pd/SiO <sub>2</sub> $3 \cdot 10^{13}$ at/cm <sup>2</sup>	1,8	[248]

PA-7-Pd.x. Dane zbierano dla krawędzi absorpcji palladu w zakresie energii 24 100 ÷ 25 200 eV.

Preparaty poliacetylenowe układano w stos co najmniej 10 warstw. Wynikało to z potrzeby zapewnienia odpowiedniej ilości palladu wzdłuż drogi promieni X. Oprócz preparatów poliacetylenowych zbadano widma wzorców: tlenku palladowego (PdO) i palladu metalicznego. W przypadku każdej próbki widmo jej zbierano kilkakrotnie (skanowano).

Obliczenia przeprowadzono zakładając pojedyncze rozproszenie elektronu na atomach sąsiadujących. Przyjęto skalę energii, w której zero energii fotoelektronu odpowiada energii fotonu X, przy której następuje zagięcie krawędzi absorpcji K palladu, odpowiada to energii fotonu 24 352,6 eV.

Widma EXAFS opracowane były programem EXAFS autorstwa Bonnin i wsp. [253]. Wyniki uzyskanych danych doświadczalnych wykazują, że znaczna część atomów Pd ma w preparatach Pa-7-Pd.1 i -Pd.2 charakter zbliżony do metalicznego. Odległości międzyatomowe Pd-Pd są jednak w porównaniu z palladem metalicznym



mniejsze o 0,02 Å. Wynik otrzymany dla PA-7-Pd.3 wykazuje natomiast odległości Pd-Pd większe 0,04 Å w porównaniu z palladem metalicznym. Można interpretować to jako zmniejszenie parametru sieciowego związane z naprężeniem powierzchni klasterów o wielkości około 10 nm.

Otoczenie atomu Pd w próbce -Pd.3 zawiera średnio 8 atomów C a nie 6 jak w próbkach -Pd.1 i -Pd.2. Także odległości międzyatomowe Pd-C są mniejsze (2,15 Å) dla -Pd.3 niż dla -Pd.1 i -Pd.2 (odpowiednio 2,17 Å i 2,18 Å). Oznacza to, że w preparacie PA-7-Pd.3 występuje pallad w postaci małych, kilkuatomowych klasterów.

W preparatach PA-7-Pd.*x* występują dwie formy palladu. Pierwsza, w której w otoczeniu atomu Pd przeważają atomy C – forma klasterowa, i druga, w której otaczające atomy to głównie atomy Pd – forma metaliczna.

W preparatach PA-7-Pd.1 i -Pd.2 występuje głównie forma palladu metalicznego. W przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach stwierdzono (rozdział 10.6), że są one gorszymi katalizatorami, niż preparat PA-7-Pd.3 w którym obecna jest forma palladu klasterowego o ziarnach składających się z kilku atomów palladu. Forma ta może być odpowiedzialna za wysoką selektywność w reakcji uwodornienia  $C\equiv C$ .

## 10.6. Wyniki uwodornienia 2-heksynu na preparatach poliacetylenowych

Reaktywność katalityczną preparatów poliacetylenowych modyfikowanych palladem testowano w wybranej jako modelowa reakcji uwodornienia 2-heksynu. Warunki reakcji i stosowaną aparaturę opisano w rozdziale 9.10. Sformułowano w nim również wymagania, stawiane w niniejszej pracy, dotyczące poszukiwanej reaktywności katalitycznej badanych preparatów.

Badane preparaty PA-Pd można podzielić na trzy grupy, biorąc pod uwagę ich aktywność i selektywność katalityczną w reakcji uwodornienia alkinu:

- A – wysoko aktywne i wysoko selektywne,
- B – nisko aktywne, lecz wysoko selektywne,
- C – wysoko aktywne, lecz nisko selektywne.

Wyniki uwodorniania 2-heksynu na katalizatorach serii PA-7-Pd.*x* przedstawiono na rysunku 10.12. Ocenę aktywności katalitycznej form palladu, występujących w preparacie i selektywności reakcji uwodorniania w przypadku wybranych preparatów PA-Pd łącznie z rezultatami badań XPS i XRD zestawiono w tabeli 10.11. Wynika z niej, jaka powinna być pożądana postać katalityczna palladu, otrzymanego i opisanego w niniejszej pracy.

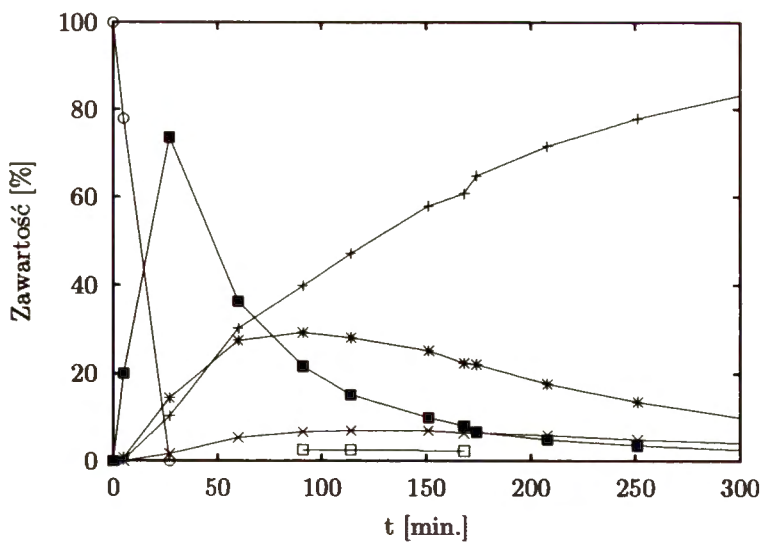
Tabela 10.11: Zestawienie wyników badania uwodorniania i charakterystyki modyfikatora palladowego preparatów poliacetylenowych serii PA-7-Pd.*x*

Preparat	Wynik badań katalitycznych	BE [eV]	XPS, udział w piku Pd 3d [%]	XRD, natężenie linii dyfrakcyjnej
PA-7-Pd.1	wysoko aktywny,	335,17	2,1	silny pik Pd(111)
	nisko selektywny	337,40	81,2	
		339,49	16,7	
PA-7-Pd.2	nisko aktywny,	335,53	4,2	słaby pik Pd(111)
	wysoko selektywny	337,46	82,6	
		338,91	13,2	
PA-7-Pd.3	wysoko aktywny,	337,29	17,4	brak piku Pd(111)
	wysoko selektywny	338,38	82,6	

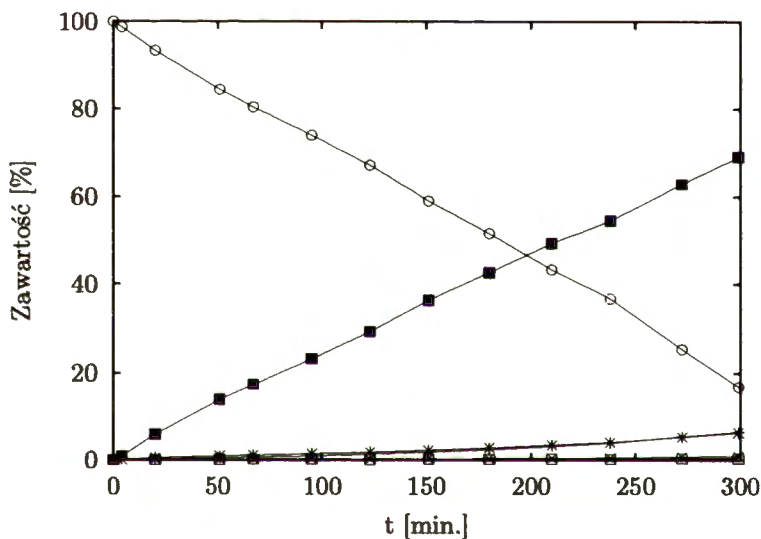
Próbka PA-7-Pd.1 okazała się bardzo aktywna katalitycznie, reakcja zachodziła jednak z niską selektywnością. Już po 30 minutach od jej rozpoczęcia uwodornieniu uległ cały heksyn. W tym momencie w mieszaninie reakcyjnej dominował 2-heksen (73%), był też obecny 3-heksen (14%) i heksan (10%). W trakcie reakcji zawartość



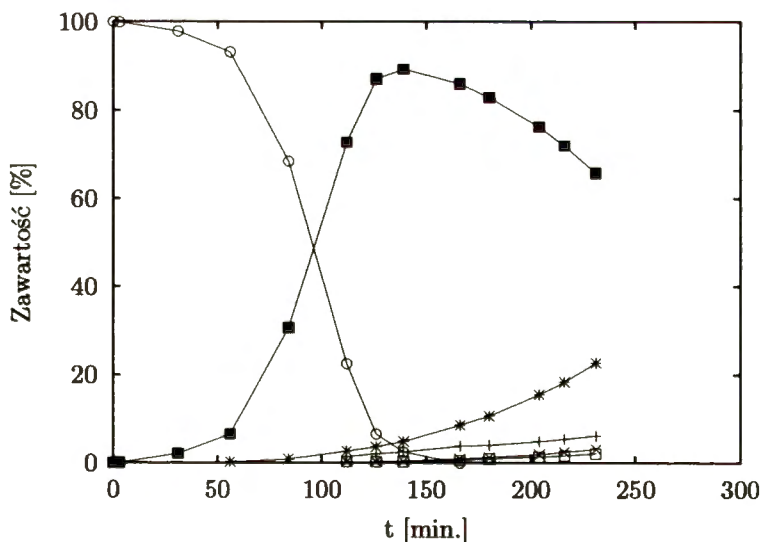
(a)



(b)



(c)



Rys. 10.12: Przebieg uwodornienia 2-heksynu na katalizatorach, kinetyka reakcji cząstkowych: (a) PA-7-Pd.1, (b) PA-7-Pd.2, (c) PA-7-Pd.3. Oznaczenia: + heksan, × (*E*)-3-heksen, \* (*Z*)-3-heksen, ◻ (*E*)-2-heksen, ■ (*Z*)-2-heksen, ○ 2-heksyn

heksanu szybko rosła i już po około 70 minutach stał się on głównym składnikiem mieszaniny reakcyjnej.

PA-7-Pd.2 był katalizatorem mało aktywnym, lecz selektywnym. W momencie wyczerpania się 2-heksynu po 380 minutach w mieszaninie pozostało jeszcze 74% 2-heksynu, 12% 3-heksynu i 11% produktu finalnego, czyli heksanu.

Najselektywniejszym katalizatorem tej serii okazał się PA-7-Pd.3. Jego aktywność była pośrednia pomiędzy preparatami PA-7-Pd.1 i -Pd.2. W momencie wyczerpania 2-heksynu w mieszaninie było 86% (*Z*)-2-heksenu i tylko 4% heksanu. W trakcie dalszej reakcji zawartość (*Z*)-2-heksenu spadała powoli. W ciągu 90 minut zawartość (*Z*)-2-heksenu zmniejszyła się do 66%. W dalszym przebiegu reakcji dominującym składnikiem był (*Z*)-2-heksen, lecz ulegał on izomeryzacji, głównie do (*Z*)-3-heksenu. Pełne uwodornienie do heksanu zachodziło bardzo powoli. Po 4 godzinach prowadzenia uwodorniania uzyskiwało się tylko 6% heksanu.

W trakcie uwodorniania izomery (*Z*) heksenów są produkowane w większych ilościach, niż izomery (*E*). W przypadku preparatów PA-7-Pd.*x* zawartość izomerów (*E*) była poniżej 3%, jedynie dla PA-7-Pd.1 osiągnęła przejściowo wartość niespełna 7%.

Podobną do PA-7-Pd.3 aktywność katalityczną wykazywał preparat PA-8-Pd.2, w którym stwierdzono występowanie identycznych form palladu powierzchniowego, lecz w innych proporcjach. Może to sugerować, że za określone właściwości katalityczne badanego preparatu domieszkowanego palladem poliacetyleny odpowiada forma palladu, występującego na jego powierzchni.

Stworzenie wysoce aktywnego i selektywnego katalizatora, charakteryzującego się szybkim osiągnięciem maksymalnej zawartości pożądanego produktu i jej powolnym spadkiem jest korzystne ze względów technologicznych. Umożliwia ono przerwanie

procesu w momencie, gdy zawartość produktu w mieszaninie reakcyjnej jest największa lub bliska tej wartości.

## 11. Polianilina – wyniki badań

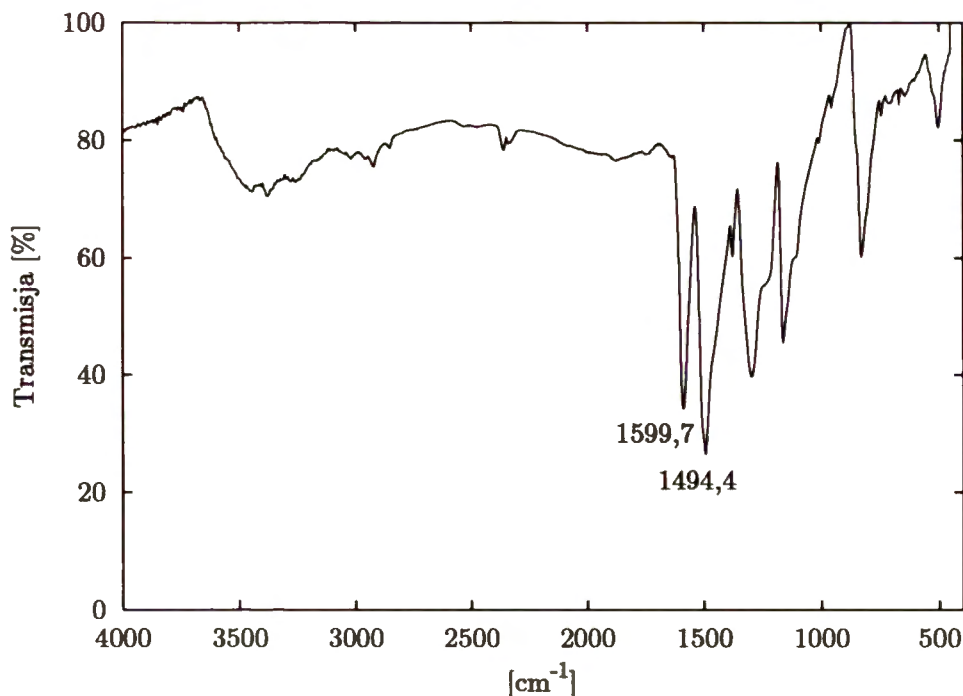
Rosnące i wszechstronnie rozwijające się zainteresowanie poliacetylenem jako „syntetycznym metalem”, nadającym się do licznych zastosowań, zwróciło uwagę badaczy i technologów na szczególne ograniczenia, wynikające z braku odporności tego polimeru na różne warunki, które nieuchronnie narzucało otoczenie. Już w latach osiemdziesiątych stwierdzono, że polianilina wykazuje wystarczającą odporność na warunki środowiska. Rozpoczęto wtedy intensywne badania jej właściwości fizycznych i chemicznych oraz przydatności aplikacyjnej.

Polianilinę (PANI) wykorzystuje się przede wszystkim ze względu na jej własności elektryczne. Podobnie, jak w przypadku PA czy wielu później poznanych polimerów przewodzących wprowadza się do PANI modyfikatory, np. kwas chlorowodorowy, aby uzyskać formę przewodzącą. Zastosowanie PANI w czujnikach czy diodach elektroluminescencyjnych wymaga często zastosowania bardziej złożonych modyfikatorów. [89].

### 11.1. Polianilina – charakterystyka ogólna

Stopień utlenienia PANI syntetyzowanej według metody przedstawionej w rozdziale 8 określono, posługując się spektroskopią IR. Stosunek intensywności pasm  $\sim 1600$  i  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$  w przypadku PANI-5 (rys. 11.1) wynosi  $y = 0,52$ . Jest to wartość charakterystyczna dla polianiliny w stopniu utlenienia emeraldyny (PANI-EB).

tbh



Rys. 11.1: Widmo w podczerwieni preparatu PANI-A5

W literaturze przedmiotu przyjmuje się dla emeraldyny zakres  $y = 0,4 \div 0,6$ , przy czym wartość  $y = 0,4$  uzyskuje się, przeprowadzając polimeryzację oraz dalsze etapy oczyszczania i deprotonowania w atmosferze ochronnej argonu [32, 254].

Przewodnictwo elektryczne właściwe zdeprotonowanego preparatu PANI-A5 wynosiło  $1,29 \cdot 10^{-9}$  S/cm. Po modyfikacji  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  wynosiło odpowiednio 15,32 i 17,24 S/cm w przypadku preparatów PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B (tabela 11.1).

Zamieszczone powyżej wyniki oceny przewodnictwa PANI domieszkowanej Pd są zgodne z danymi literaturowymi, dotyczącymi PANI modyfikowanej HCl [54, 255], choć nie tak wysokie, jak dla PANI modyfikowanej kwasem kamforosulfonowym, osiągającej przewodnictwo rzędu  $200 \div 300$  S/cm.

Tabela 11.1: Wyniki pomiaru przewodnictwa elektrycznego preparatów PANI

Próbka	Przewodnictwo [S/cm]
PANI-A5	$1,3 \cdot 10^{-9}$
PANI-A5-Pd.2 <i>fresh</i>	16,9
PANI-A5-Pd.2B <i>fresh</i>	17,8
PANI-A5-Pd.2 <i>dry</i>	11,4
PANI-A5-Pd.2B <i>dry</i>	13,8

## 11.2. Standaryzacja warunków przygotowania grup preparatów PANI-Pd o różnym stopniu nawilgocenia

Preparat polianilinowy od momentu syntezy jest układem wieloskładnikowym. Zawiera wiele substancji, wprowadzanych w czasie procesów polimeryzacji, oczyszczania i modyfikacji. Najczęstszym składnikiem dodatkowym preparatu PANI jest woda pod różnymi postaciami.

Woda, zawarta w preparacie PANI istotnie wpływa na jego własności [31, 75, 79, 80]. Przez długi czas brakowało dostatecznie systematycznych badań, które pozwoliłyby ocenić rolę wody w często obserwowanej niejednoznaczności i zmienności wyników (np. przewodności elektrycznej) oraz niepewności ich interpretacji.

Zmienność własności elektrycznych PANI była początkowo głównym powodem zainteresowania rolą wody („wilgoci”) zawartej w polianilinie. Zauważono, że przetrzymywanie preparatu polianilinowego w próżni dynamicznej powoduje stopniowe obniżanie przewodności elektrycznej [31]. Po ekspozycji na działanie pary wodnej przewodnictwo elektryczne powracało do poprzednich, względnie stałych wartości.

W niniejszej pracy już we wstępnych badaniach [169] stwierdzono brak powtarzalności stanu chemicznego palladu powierzchniowego w układach PANI-Pd. Stan chemiczny azotu w molekułach polianiliny, reaktywność katalityczna i skład chemiczny PANI modyfikowanej – również nie były ilościowo powtarzalne.



W celu wyjaśnienia tych obserwacji podjęto próbę określenia wpływu wody na własności polianiliny domieszkowanej palladem. Standaryzowano zawartość wody w PANI, stosując stały czas i sposób przechowywania próbek preparatów PANI-Pd w warunkach kontrolowanej wilgotności tj. prężności pary wodnej i temperatury.

Badanie wpływu „wilgoci” w PANI-Pd na jej właściwości katalityczne przeprowadzono na trzech grupach preparatów oznaczonych PANI-A1-Pd.2, PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B. W każdej z grup oceniano preparaty o różnym stopniu wilgotności. Przedmiotem badań były preparaty oznaczone nazwami – „*fresh*” (świeży), „*dry*” (suchy) lub „*wet*” (wilgotny):

*fresh* – próbka bezpośrednio po polimeryzacji (lub, dodatkowo, po domieszkowaniu),

wysuszona w próżni nad sitami molekularnymi 4A w temperaturze pokojowej,

*dry* – próbka, przechowywana w eksykatorze nad sitami molekularnymi 4A w powietrzu w warunkach ciśnienia normalnego i temperaturze pokojowej przez 3 miesiące,

*wet* – próbka „*dry*”, nawilgocona w warunkach 100% wilgotności względnej w temperaturze pokojowej przez 50 godzin. Nawilgocenie przeprowadzano, umieszczając otwarte naczynko z próbką w zamkniętym szczelnie naczyniu, na którego dnie znajdowało się kilka warstw bibuły, nasączonej wodą destylowaną.

Oznaczenia „A1” i „A5” (przy zapisie PANI) dotyczą procedury syntezy danego preparatu polianiliny. Główna różnica pomiędzy nimi polega na sposobie odmywania oligomerów. W przypadku PANI-A1 oligomery usunięto w podwyższonej temperaturze w aparacie Soxhleta, a z preparatu PANI-A5 – stosując przemywanie wieloma porcjami metanolu w temperaturze pokojowej. Oznaczenie „Pd2” dotyczy warunków domieszkowania palladem (tabela 8.2). Związki PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B

sporządzono, stosując ten sam preparat PANI-A5. Modyfikację palladem wykonano analogiczną metodą. Nazwę preparatu wykonanego później uzupełniono literą „B”, w celu odróżnienia go od wcześniejszych.

### 11.3. Stan palladu w fazie objętościowej i powierzchniowej preparatów PANI-Pd

W badaniu próbek typu *fresh* i *dry* wszystkich serii metodą XRD nie wykryto w nich krystalitów palladu (przykładowy dyfraktogram przedstawiono na rysunku 11.2). W przypadku preparatów *wet*, w których nośnikiem była PANI-A5 można dostrzec ślady niewielkich krystalitów palladu (rysunek 11.3).

O katalitycznych właściwościach preparatu decydują postacie Pd, występujące na jego powierzchni. Rozpoznane formy Pd i ich stężenie w warstwie powierzchniowej, oznaczone metodą XPS, przedstawiono w tabeli 11.2.

W preparatach PANI-Pd, badanych w niniejszej pracy, wykryto cztery formy palladu [169,256,257] o następujących energiach wiązania (BE):

335,4 ÷ 335,6 eV – pallad w postaci krystalitów metalicznych [258],

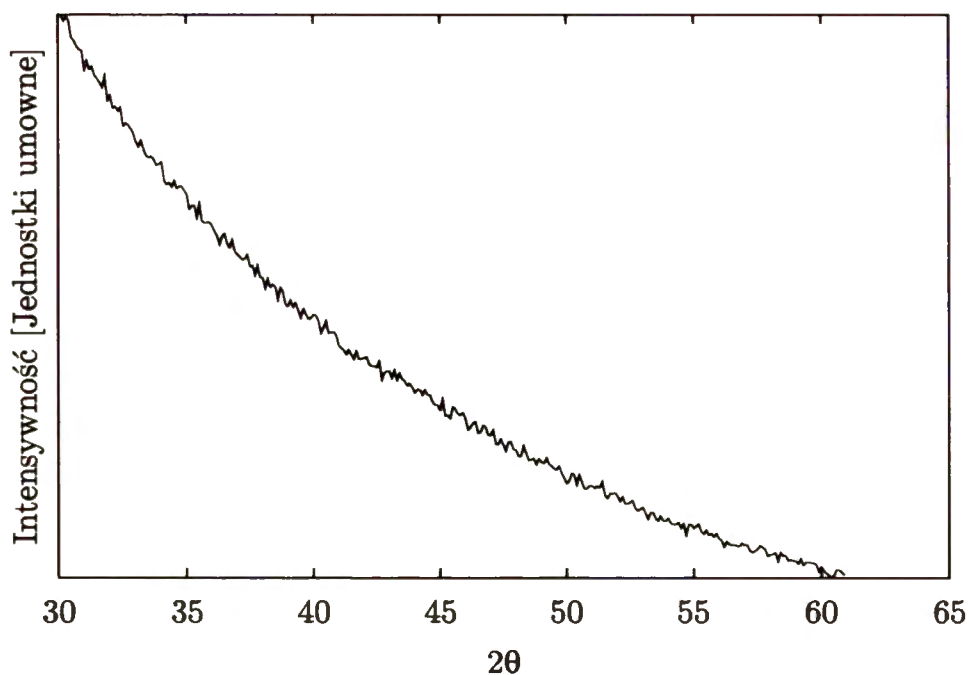
335,9 ÷ 336,2 eV – pallad klasterowy o średnicy klasterów do 1 nm [183,259,260],

337,7 ÷ 338,0 eV – jon kompleksowy palladu Pd<sup>2+</sup> z ligandami chlorowymi lub azotowymi,

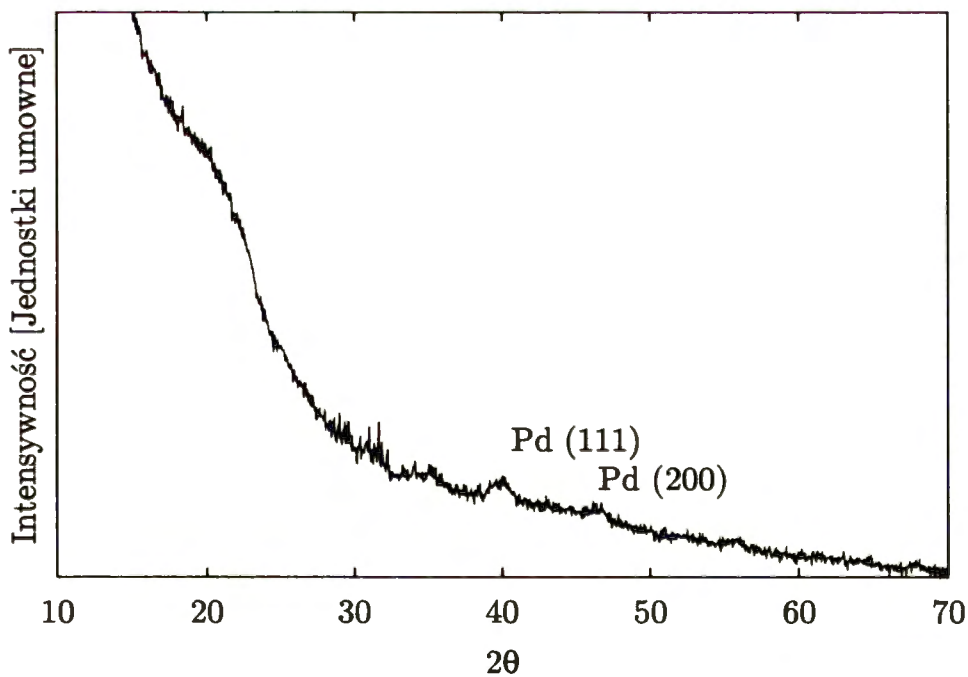
339,2 ÷ 339,4 eV – jon kompleksowy palladu Pd<sup>2+</sup> z ligandami tlenowymi (H<sub>2</sub>O).

Podobną energię wiązania ma także uwodniony kompleks palladowy [171,176,261].

W preparatach serii *fresh* głównym składnikiem palladu powierzchniowego jest



Rys. 11.2: Widmo dyfrakcyjne XRD preparatu PANI-A1-Pd.2-dry



Rys. 11.3: Widmo dyfrakcyjne XRD preparatu PANI-A5-Pd.2B-wet

forma kompleksu z ligandami chlorowymi,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  lub pallad klasterowy. Rejestruje się w ich także obecność palladu metalicznego. Kryształy palladu są jednak bardzo małe lub źle wykształcone, ponieważ formy tej nie wykryto metodą XRD.

Na powierzchni preparatów *dry* wykrywalne są za pomocą XPS tylko dwie postacie palladu. Dominujący pik Pd 3d ( $\sim 90\%$ ) charakteryzuje się energią wiązania BE = 337,7 eV. Można jej przypisać postać jonu kompleksowego  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Obecność tej formy Pd potwierdzono badaniem XANES [262]. Mniejszy wkład do sygnału Pd 3d mają kompleksy palladu z ligandami, zawierającymi tlen (BE = 339,2 eV).

Na powierzchni próbek *wet* pallad występuje w postaciach podobnych, jak w serii *fresh*. Główną jego formą jest kompleks chloropalladawy (60 ÷ 80%). W preparatach PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B obecne są też kryształy metalicznej postaci palladu lub jego klasterów (PANI-A1-Pd.2), co zostało potwierdzone badaniem XRD. Uwodniony kompleks chloropalladawy lub kompleks palladawy z ligandami wodnymi jest obecny w preparatach PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B.

Tabela 11.2: Udział procentowy różnych form palladu wykrytego w preparatach polianilinowych metodą XPS

Seria	preparat	Udział [%]			
		1	2	3	4
<i>fresh</i>	PANI-A1-Pd.2	28,4	brak	71,6	brak
	PANI-A5-Pd.2	5,1	74,5	20,4	brak
	PANI-A5-Pd.2B	—	—	—	—
<i>dry</i>	PANI-A1-Pd.2	brak	brak	94,8	5,2
	PANI-A5-Pd.2	brak	brak	89,5	10,5
	PANI-A5-Pd.2B	brak	brak	93,2	6,8
<i>wet</i>	PANI-A1-Pd.2	4,9	32,6	62,5	brak
	PANI-A5-Pd.2	10,4	brak	84,2	5,4
	PANI-A5-Pd.2B	brak	9,1	86,4	4,5

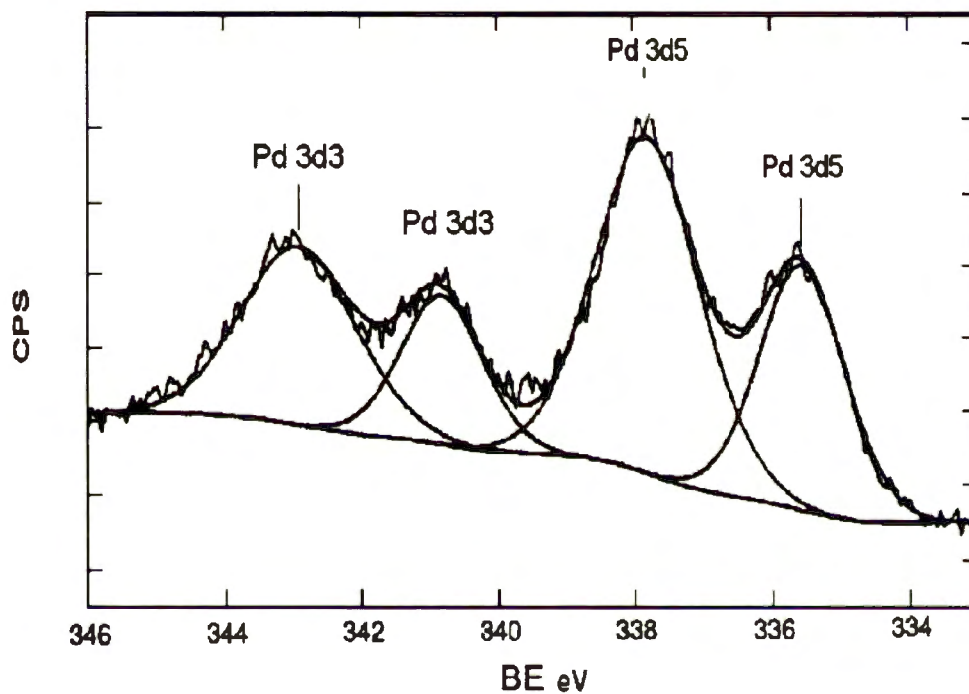
1 – forma metaliczna palladu, BE = 335,4 ÷ 335,6 eV

2 – forma klasterowa palladu, BE = 335,9 ÷ 336,2 eV

3 – kompleksy z ligandami chlorowymi, BE = 337,7 ÷ 338,0 eV

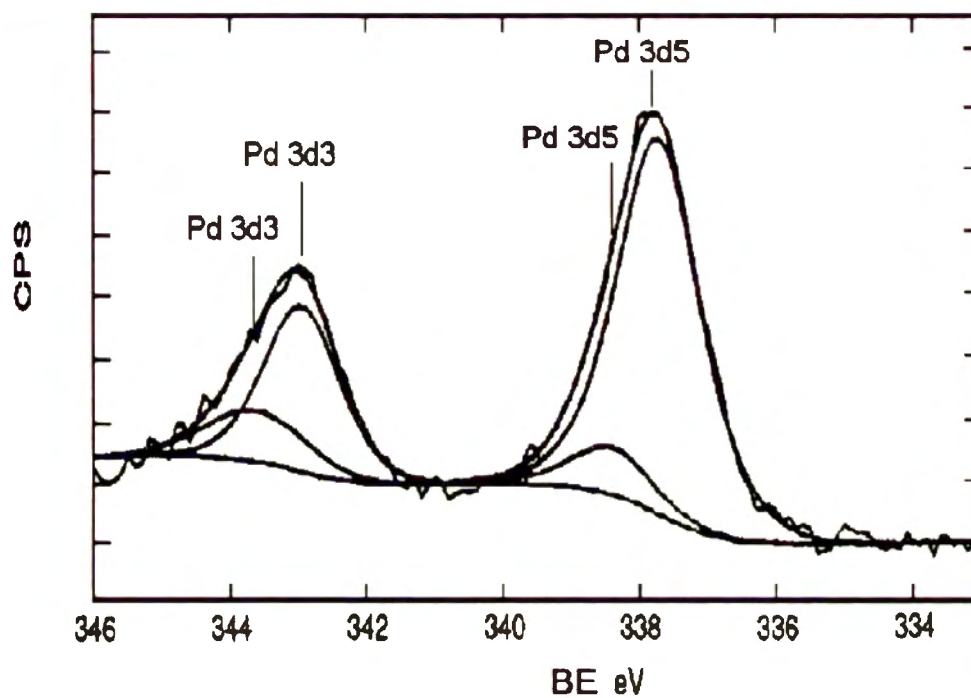
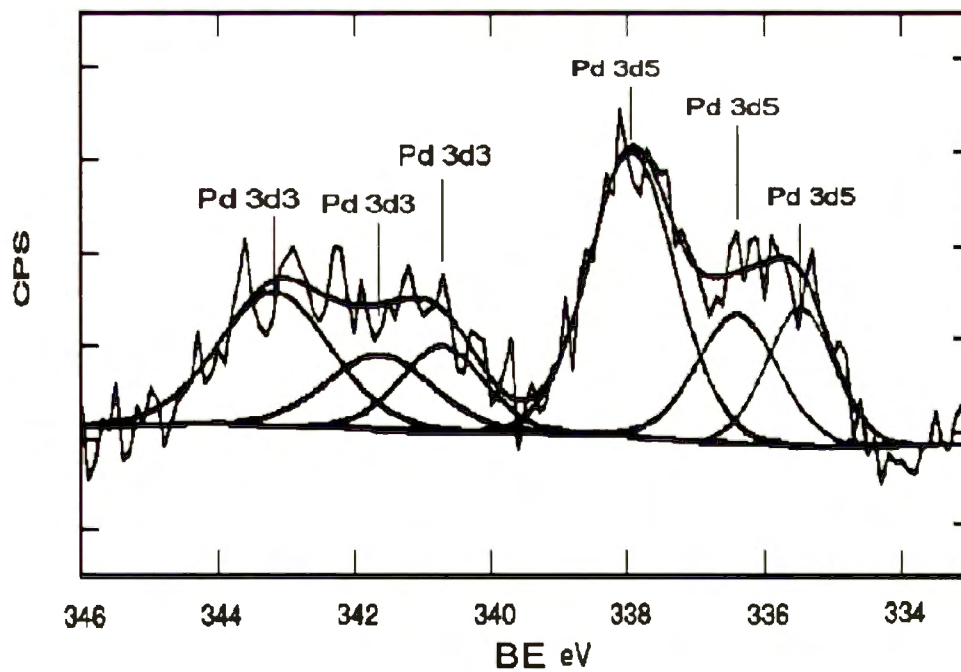
4 – kompleksy z ligandami tlenowymi, BE = 339,2 ÷ 339,4 eV

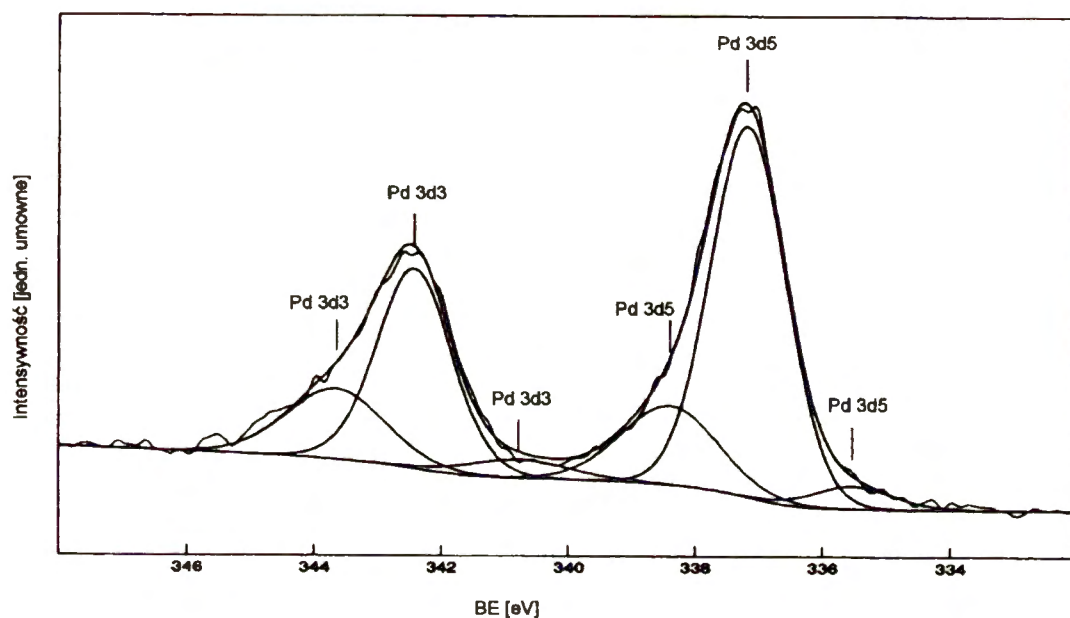
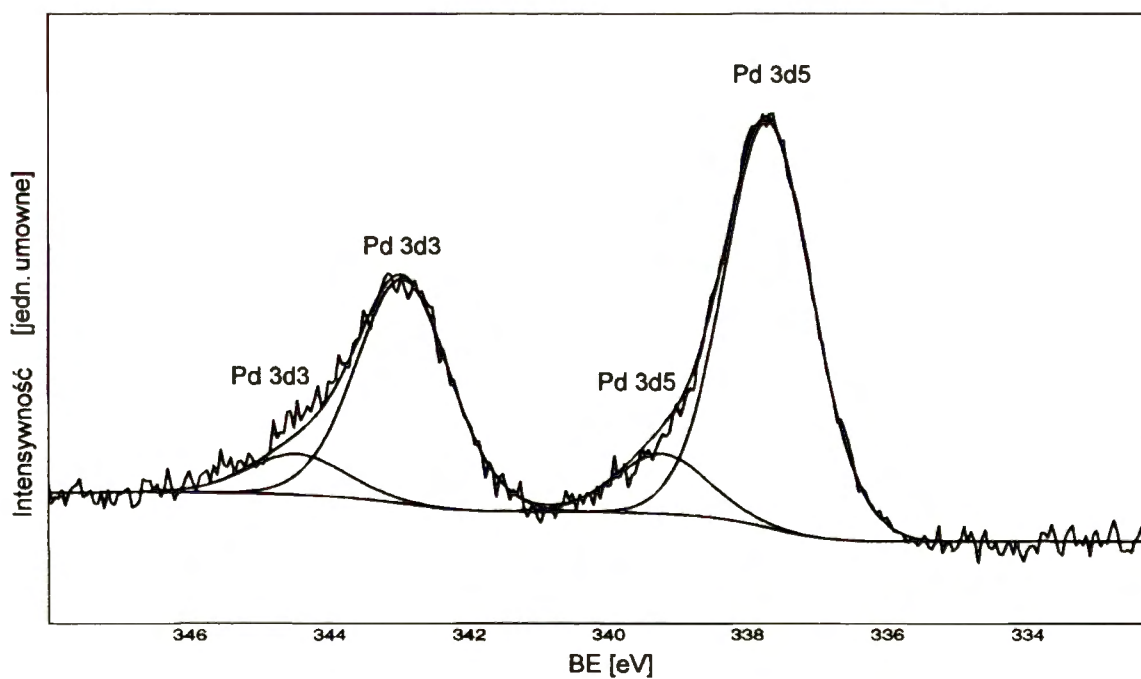
Badanie formy palladu powierzchniowego za pomocą XPS wykazało wyraźną różnicę pomiędzy preparatami serii *fresh* i *wet* a preparatami *dry* (rysunki 11.4, 11.5 i 11.6). Preparaty *dry* są bardzo podobne do siebie pod względem występowania form palladu powierzchniowego i ich wzajemnych proporcji. Głównym, dominującym składnikiem jest kompleks chloropalladowy.

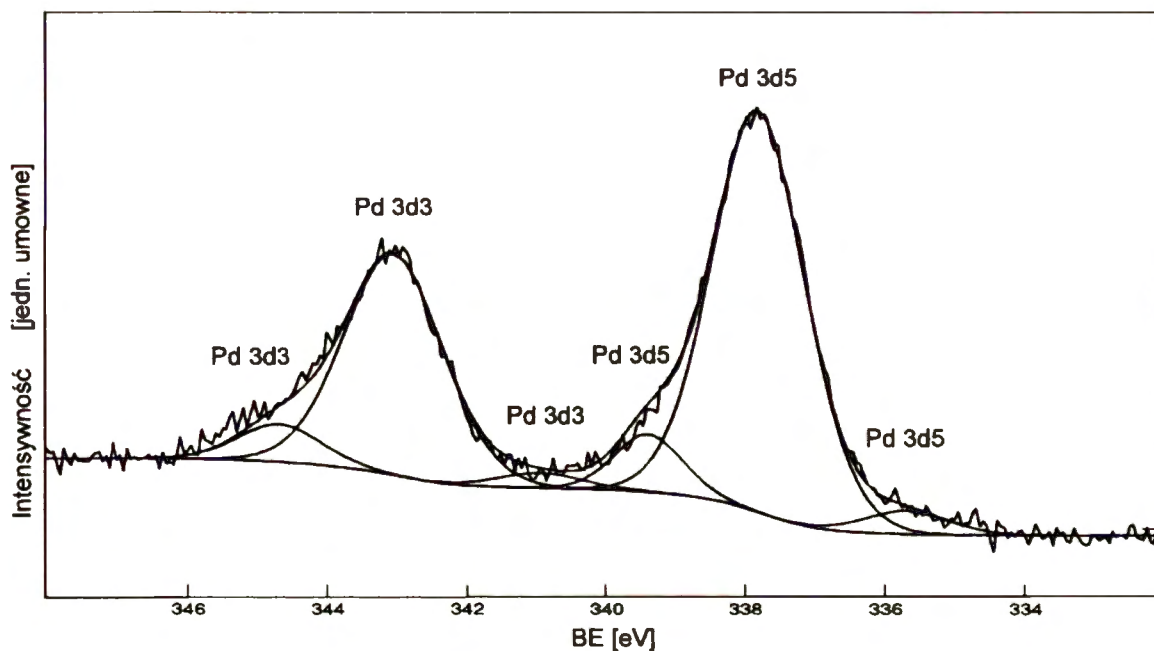


Rys. 11.4: Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 *fresh*



Rys. 11.5: Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 *dry*Rys. 11.6: Widmo XPS Pd 3d PANI-A1-Pd.2 *wet*

Rys. 11.7: Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 *fresh*Rys. 11.8: Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 *dry*

Rys. 11.9: Widmo XPS Pd 3d PANI-A5-Pd.2 *wet*

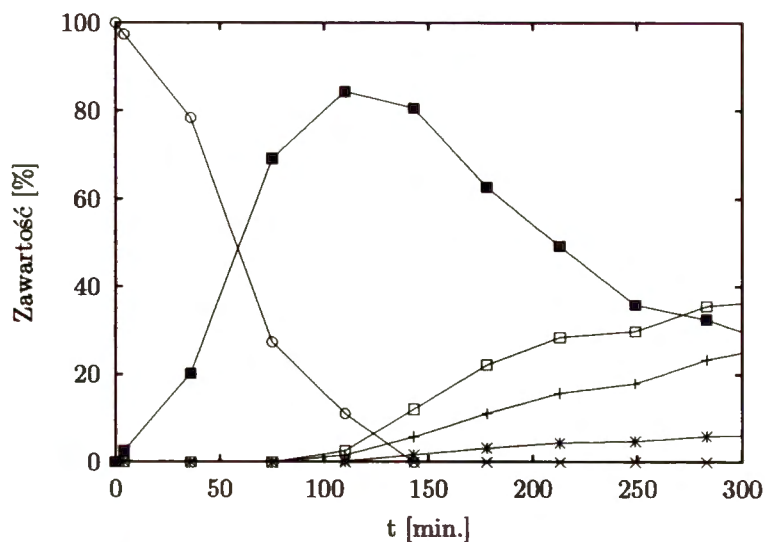
#### 11.4. Wyniki uwodornienia 2-heksynu na preparatach PANI-Pd o różnej zawartości wilgoci

Reaktywność katalityczną preparatów polianilinowych modyfikowanych palladem testowano stosując modelową reakcję uwodornienia 2-heksynu. Warunki procesu i stosowaną aparaturę opisano w rozdziale 9.10. Sformułowano w nim również wymagania stawiane w niniejszej pracy, dotyczące poszukiwanej reaktywności katalitycznej badanych preparatów.

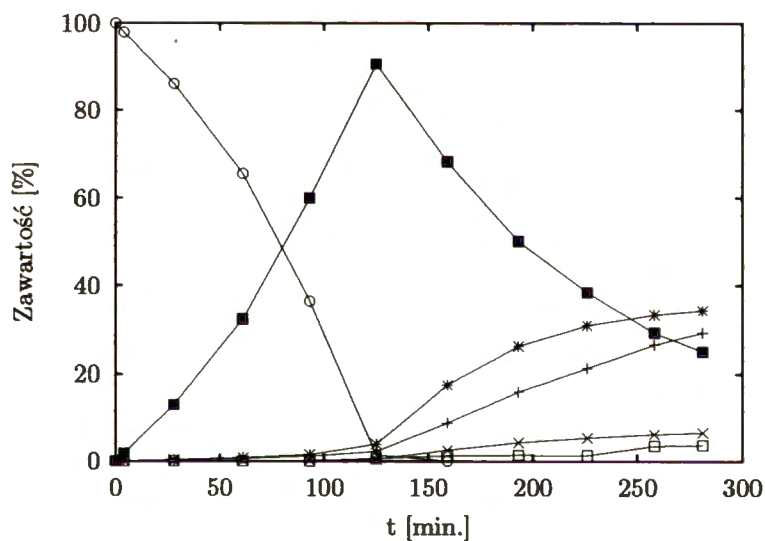
Wyniki badań reaktywności katalitycznej palladu w preparatach PANI-Pd przedstawiono na rysunkach 11.10 ÷ 11.12 i w tabeli 11.3. W charakterystyce krzywych kinetycznych skupiono się na ogólnym opisie przemian i ukazaniu powtarzalności przyjętej metody przygotowywania próbek.

Najaktywniejszy i najselektywniejszy w uwodornieniu 2-heksynu do (*Z*)-2-heksenu w grupie „A1” jest, jak widać na wykresach, preparat *dry*. Dopóki w mieszaninie

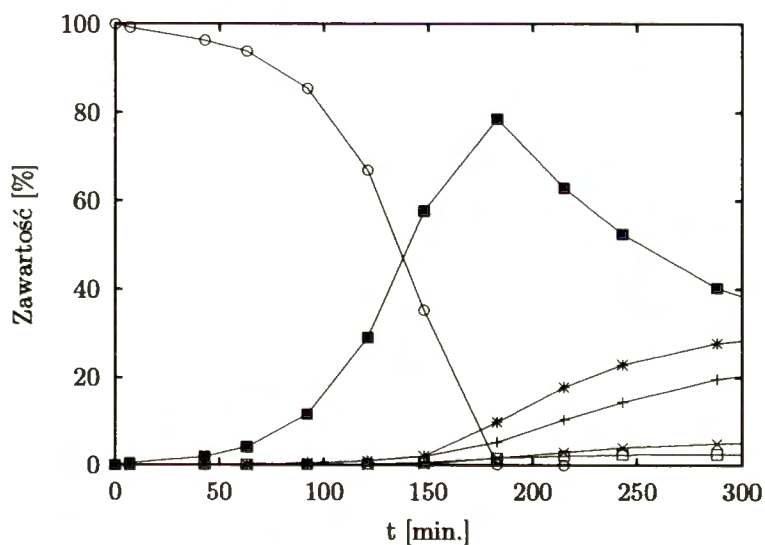
(a)



(b)

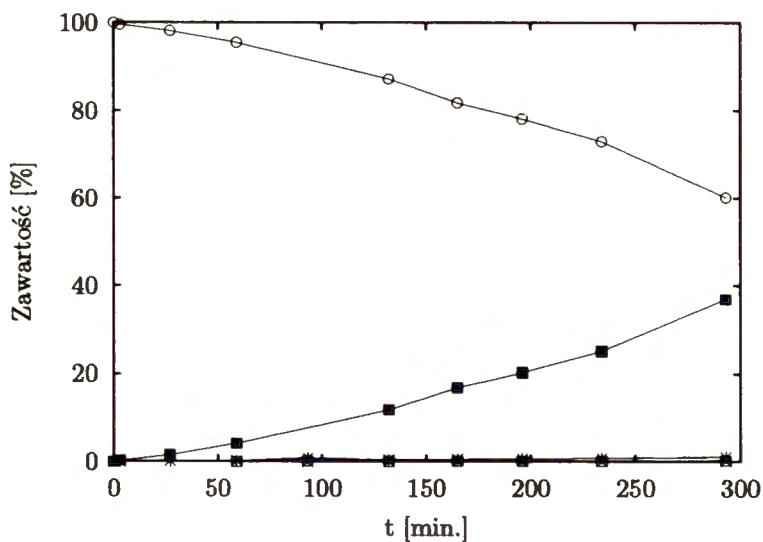


(c)

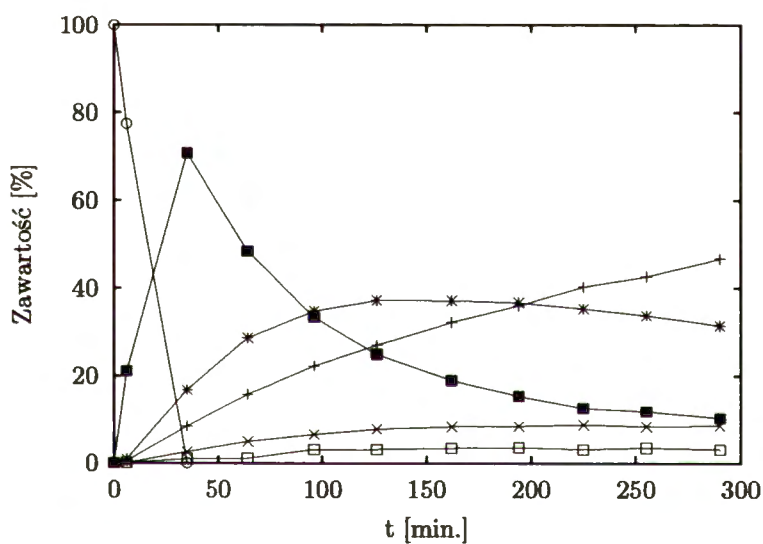


Rys. 11.10: Przebieg uwodorniania 2-heksynu na PANI-A1-Pd:2: (a) -fresh, (b) -dry, (c) -wet. Oznaczenia: + heksan, × (*E*)-3-heksen, \* (*Z*)-3-heksen, □ (*E*)-2-heksen, ■ (*Z*)-2-heksen, ○ 2-heksyn <http://rcin.org.pl>

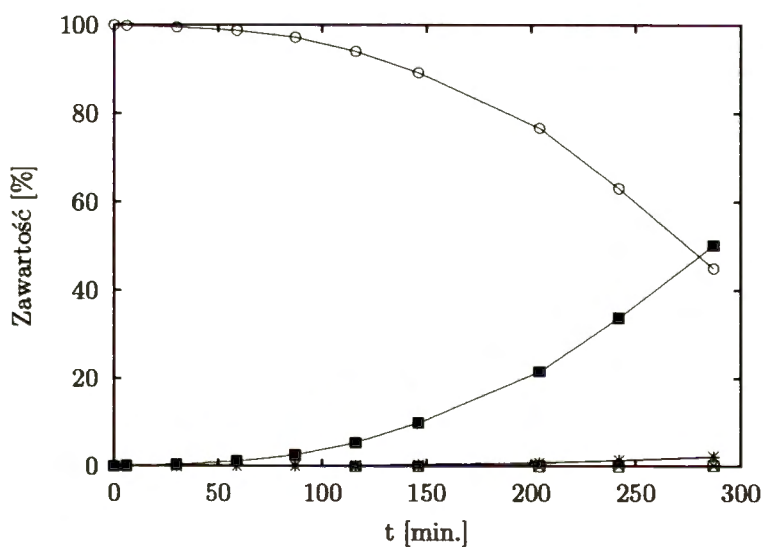
(a)



(b)



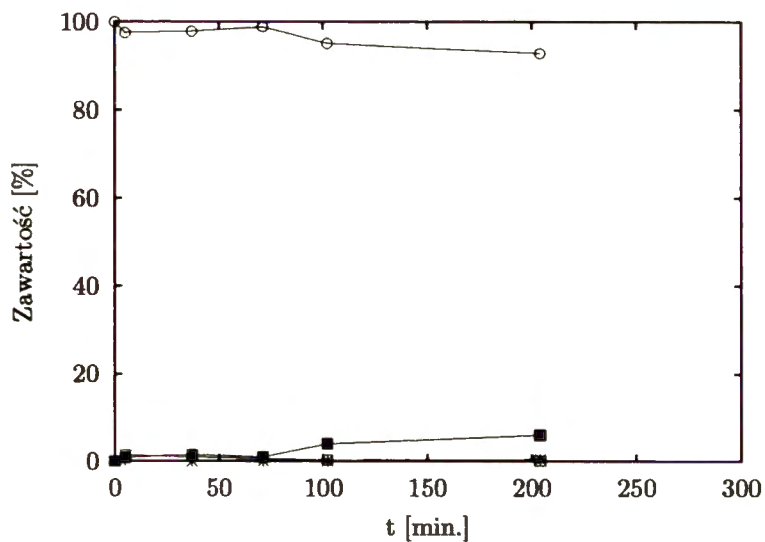
(c)



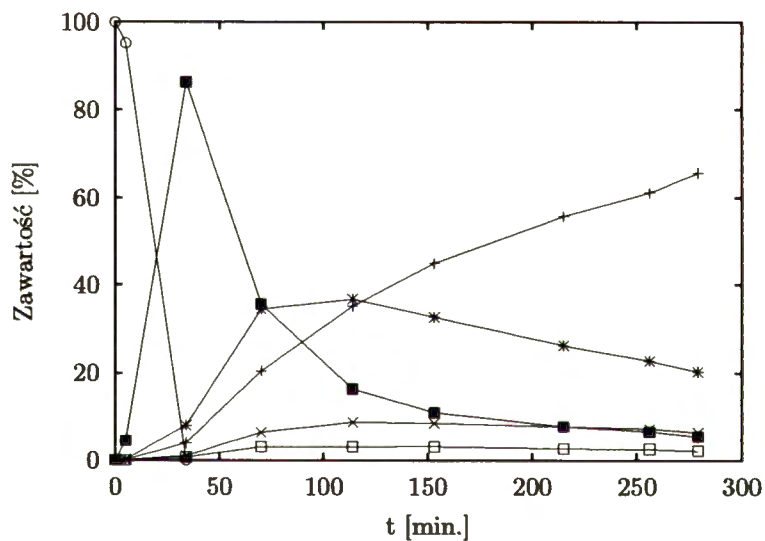
Rys. 11.11: Przebieg uwodorniania 2-heksynu na PANI-A5-Pd:2:  
 (a) -fresh, (b) -dry, (c) -wet, oznaczenia jak na rysunku 11.10



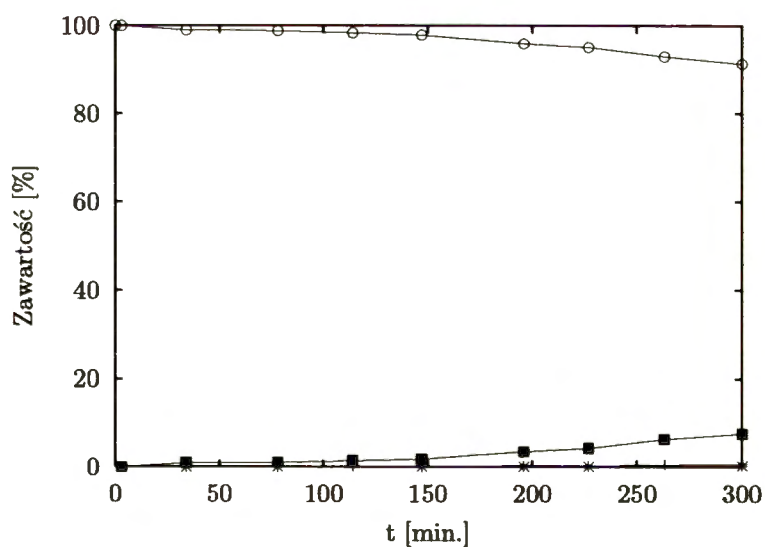
(a)



(b)



(c)



Rys. 11.12: Przebieg uwodorniania 2-heksynu na PANI-A5-Pd.2B:  
 (a) -fresh, (b) -dry, (c) -wet, oznaczenia jak na rysunku 11.10

Tabela 11.3: Zestawienie wyników uwodornienia na preparatach polianilinowych o różnym stopniu zawartości wilgoci. Skład mieszaniny reakcyjnej [% obj.] w momencie maksymalnej, zmierzonej zawartości (*Z*)-2-heksenu (przedstawionej pismem pogrubionym), uzyskanej w trakcie pomiarów.

Preparat		heksan	-3-heksen		-2-heksen		heksyn
			( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )-	( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )-	
PANI-A1-Pd.2	<i>fresh</i>	5,7	<b>0,0</b>	1,7	12,0	<b>80,6</b>	0,0
	<i>dry</i>	2,3	4,4	3,9	0,6	<b>90,6</b>	1,5
	<i>wet</i>	5,3	1,7	9,8	1,6	<b>78,6</b>	0,2
PANI-A5-Pd.2	<i>fresh</i>	1,2	0,1	1,1	0,3	<b>37,0</b>	60,2
	<i>dry</i>	8,4	2,5	16,7	1,0	<b>70,8</b>	0,0
	<i>wet</i>	2,1	0,2	2,3	0,2	<b>50,2</b>	45,0
PANI-A5-Pd.2B	<i>fresh</i>	0,5	0,0	0,5	0,2	<b>6,0</b>	92,9
	<i>dry</i>	3,9	1,0	7,9	0,7	<b>86,3</b>	0,0
	<i>wet</i>	0,7	0,0	0,3	0,0	<b>7,7</b>	91,4

reakcyjnej jest obecny heksyn, nie obserwuje się prawie wcale obecności produktu w pełni uwodornionego (heksanu). Obecność wilgoci w katalizatorach *fresh* i *dry* nie powoduje znaczących zmian w selektywności, lecz pogarsza ich aktywność katalityczną. Uwodornianie przebiega wolniej w preparatach wilgotnych, zwłaszcza preparat *wet* jest wyraźnie mniej aktywny, niż *dry*.

Preparaty grupy „A5” (-Pd.2 i -Pd.2B) wykazują duże podobieństwo w przebiegu krzywych kinetycznych uwodornienia. Katalizatory *fresh* i *wet* są mało aktywne. Po 300 minutach prowadzenia uwodornienia nadal obecny był w mieszaninie reakcyjnej substrat – 2-heksyn. Praktycznie jedynym produktem uwodorniania był (*Z*)-2-heksen. O wyższej aktywności PANI-A5-Pd.2 w porównaniu z -Pd.2B świadczy pozostanie po 300 minutach w mieszaninie reakcyjnej ~60% 2-heksynu. Głównym produktem jest (*Z*)-2-heksen (36%). PANI-A5-Pd.2B jest praktycznie nieaktywna, ponieważ po 200 minutach uwodorniania przereagowało jedynie ~7% 2-heksynu.

W stanie *wet* preparaty obu serii PANI-A5 wykazują podobną aktywność jak w stanie *fresh*. Przy zastosowaniu PANI-A5-Pd.2 pozostało po 300 minutach 45%

2-heksynu, a w przypadku PANI-A5-Pd.2B nawet 90%. W obu sytuacjach głównym produktem jest (*Z*)-2-heksen.

Przebieg uwodorniania na preparatach *dry* PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B jest podobny. Reakcja zachodzi zupełnie odmiennie, niż na katalizatorach *fresh* czy *wet* obu serii „A5”. W ciągu kilkudziesięciu minut uwodornieniu ulega cały 2-heksyn (tabela 11.3). Głównym produktem jest (*Z*)-2-heksen. Do momentu zaniku heksynu w mieszaninie reakcyjnej nie przebiegają dalsze etapy uwodorniania.

Preparaty wszystkich serii wykazują znaczną aktywność katalityczną w reakcji przesunięcia wiązania podwójnego wzdłuż łańcucha polimeru. Zanik (*Z*)-2-heksenu przebiega w kierunku (*Z*)-3-heksenu i heksanu. Oba produkty występują w porównywalnych ilościach z przewagą (*Z*)-3-heksenu do momentu, gdy zawartość (*Z*)-2-heksenu nie spadnie w mieszaninie reakcyjnej do około 20%. Izomery (*E*) powstają w śladowych ilościach.

Okres suszenia do fazy *dry* wynosił odpowiednio 89, 169 i 133 dni w przypadku preparatów PANI-A1-Pd.2, PANI-A5-Pd.2 i PANI-A5-Pd.2B. Przyczyną różnic w przebiegu krzywych kinetycznych może być znacznie dłuższy czas suszenia preparatów opartych na polianilinie PANI-A5, które wykazują większe podobieństwo w przebiegu uwodorniania do siebie, niż do preparatu opartego na PANI-A1.

### 11.5. Wyniki badań termogravimetrycznych

Badania termogravimetryczne wykonano w celu oceny efektów cieplnych desorpcji z preparatów PANI o różnym stopniu nawilgocenia, zarówno niedomieszkowanej (PANI-A5) jak i domieszkowanej palladem (PANI-A5-Pd.2) oraz ewentualnej analizy

składu desorbatu. Opis metod i stosowaną aparaturę przedstawiono w rozdziale 9.8 na stronie 78.

Od chwili początkowej pomiaru we wszystkich preparatach, zarówno *dry*, jak i *wet* zaczynają się procesy związane z szybkim ubytkiem masy próbki i towarzyszące im efekty cieplne. Uniemożliwiło to uchwycenie punktu początkowego przemian a tym samym późniejsze precyzyjne wyliczenia.

Wszystkie preparaty niedomieszkowanej PANI-A5 charakteryzują się obecnością pików na krzywych DSC (typowych dla endotermicznego efektu cieplnego) i TGA (szybkość ubytku masy) w zakresie temperatury  $20 \div 150^{\circ}\text{C}$ . Dla preparatów domieszkowanych palladem PANI-A5-Pd.2 zakres ten jest szerszy i wynosi  $20 \div 200^{\circ}\text{C}$ . Widoczne jest podobieństwo temperatur ekstremów na wykresach TGA i DSC dla każdego preparatu, co świadczy o tym, że oba wyniki analizy termicznej dotyczą tego samego procesu.

Tabela 11.4: Wyniki badań termogravimetrycznych PANI-A5 i PANI-A5-Pd.2 w stanie *dry* lub *wet*

TGA				
Próbka	Początek efektu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{max}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Koniec [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta m$ [%]
PANI-Pd <i>dry</i>	24,9	88,0	174,3	-6,31
PANI-Pd <i>wet</i>	22,0	69,0	173,3	-27,17
PANI <i>dry</i>	24,0	88,6	145,6	-2,92
PANI <i>wet</i>	22,9	67,5	139,7	-22,68

DSC				
Próbka	Początek efektu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{max}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Koniec [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Ciepło [W/g]
PANI-Pd <i>dry</i>	26,6	84,3	196,8	239,6
PANI-Pd <i>wet</i>	23,4	70,3	206,2	589,4
PANI <i>dry</i>	27,4	88,6	119,2	60,0
PANI <i>wet</i>	68,9	67,5	206,2	589,4

Efekt cieplny, liczony na jednostkę ubytku masy  $\Delta Q/\Delta m$  jest zawsze endotermiczny (tabela 11.4). Porównanie dla preparatów *dry* i *wet* PANI-A5 i PANI-A5-

Tabela 11.5: Zestawienie obliczonych efektów cieplnych na jednostkę masy dla PANI-A5 i PANI-A5-Pd.2 w stanie *dry* lub *wet*

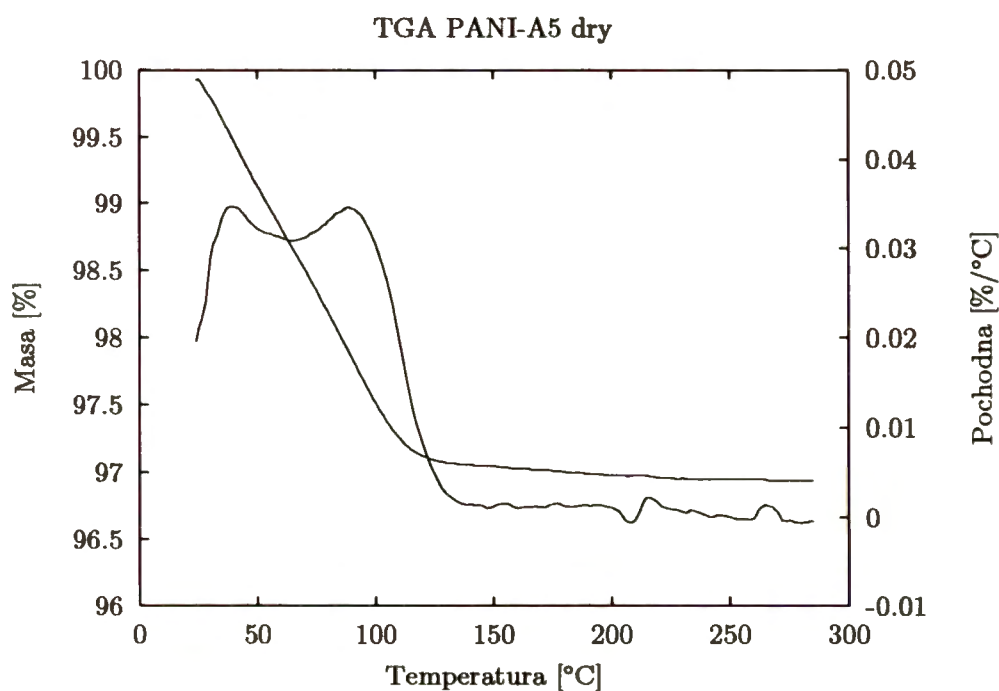
Próbka	TGA		DSC	
	$\Delta m$ [%]	$T_{\max}$ [°C]	$\Delta Q/\Delta m$ [J/g]	$T_{\min}$ [°C]
PANI <i>dry</i>	2,9	88,6	-3043	88,6
PANI <i>wet</i>	22,8	67,5	-1124	67,5
PANI-Pd <i>dry</i>	6,3	88,0	-3741	84,3
PANI-Pd <i>wet</i>	27,1	69,0	-2182	70,3

-Pd.2 (rys. 11.13 i 11.15) wskazuje, że w postaciach *dry* woda (zawierająca być może zanieczyszczenia pochodzące z syntezy, takie jak  $\text{NH}_3$  lub  $\text{HCl}$ ) jest związana silniej (efekt rzędu 3000 J/g ubytku masy), niż w preparatach *wet*. Sumaryczny efekt cieplny jest w preparatach *dry* zawsze mniejszy, niż ciepło parowania wody, które w przypadku dehydratacji stanowi część całkowitego efektu cieplnego.

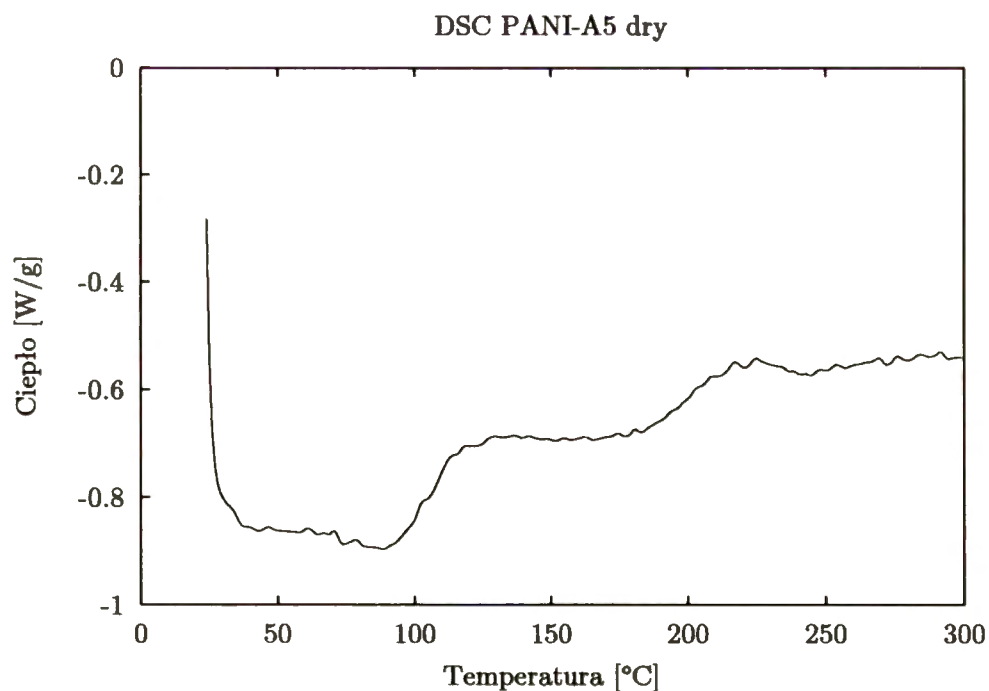
Z przebiegu krzywych TGA i DSC można zauważyć, że zachodzący w przypadku PANI-A5 *dry* (rys. 11.13) proces jest dwuetapowy. W obu badaniach temperatury ekstremów są podobne, co wskazuje, że dotyczą one tego samego zjawiska fizycznego.



(a)

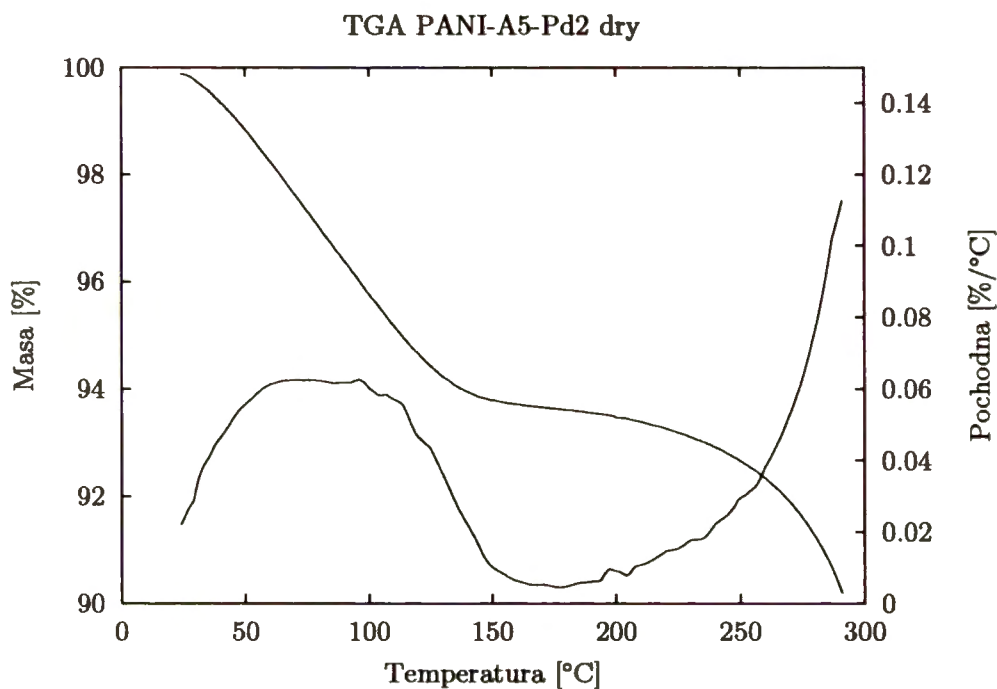


(b)

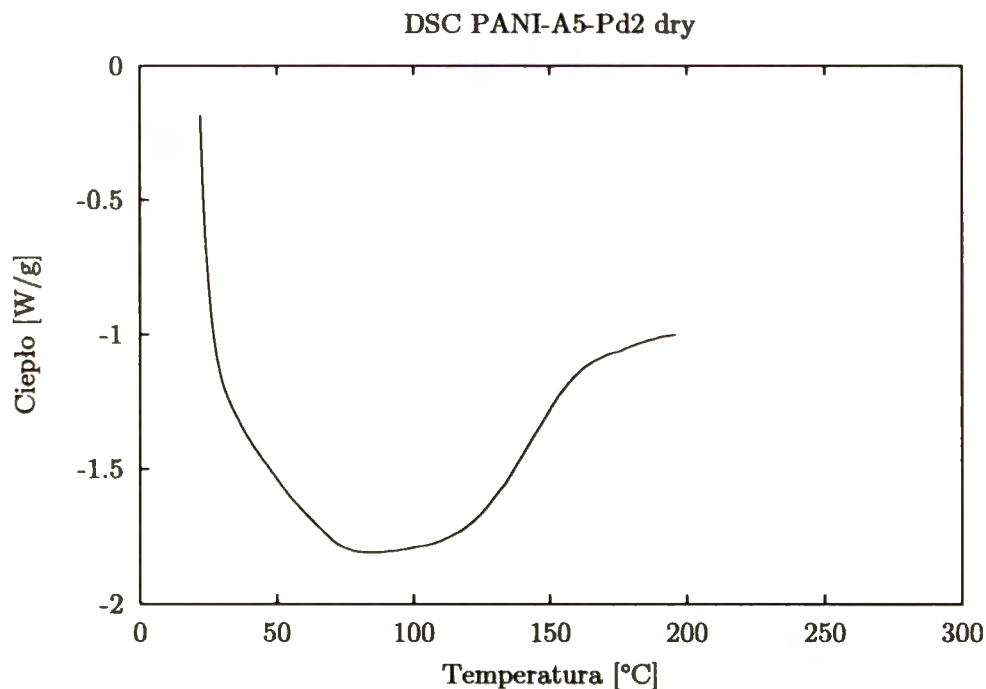


Rys. 11.13: Wyniki badań termograwimetrycznych PANI-A5 *dry*: (a) TGA, linia ciągła –  $\Delta m$ , linia przerywana – pochodna zmiany masy preparatu względem temperatury, (b) DSC; szybkość wzrostu temperatury 20°C /min.

(a)



(b)



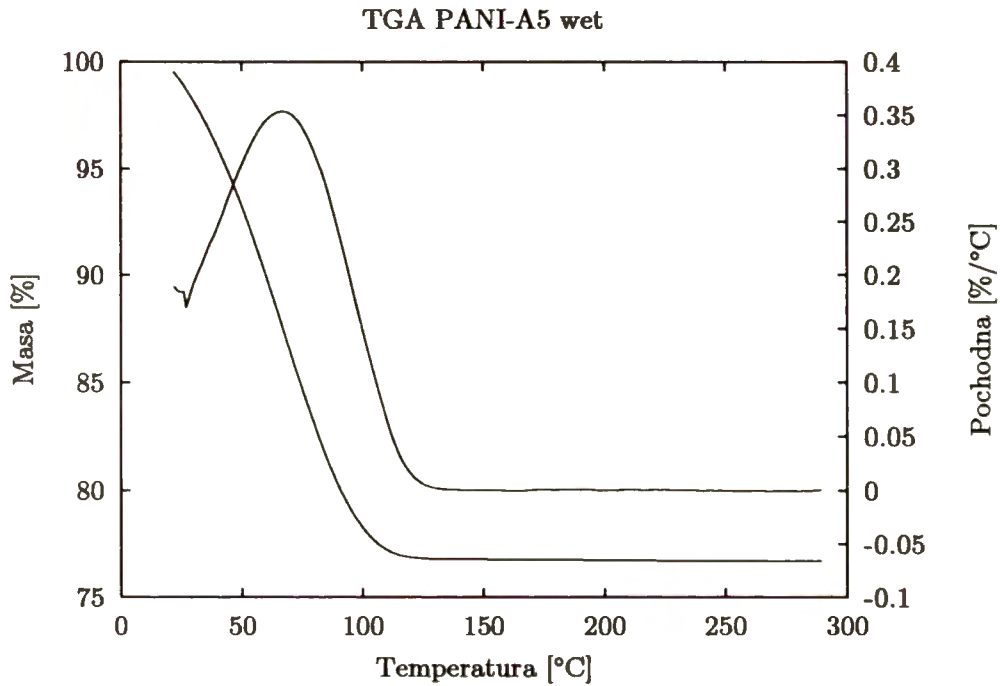
Rys. 11.14: Wyniki badań termograwimetrycznych PANI-A5-Pd.2 *dry*: (a) TGA, (b) DSC oznaczenia i warunki jak na rys. 11.13

Etapowości procesu nie widać dla preparatu PANI-A5-Pd.2 *dry* (rys. 11.14). Efekt cieplny trwa dłużej niż ubytek masy – kończy się w temperaturze o 20°C wyższej, niż ubytek masy.

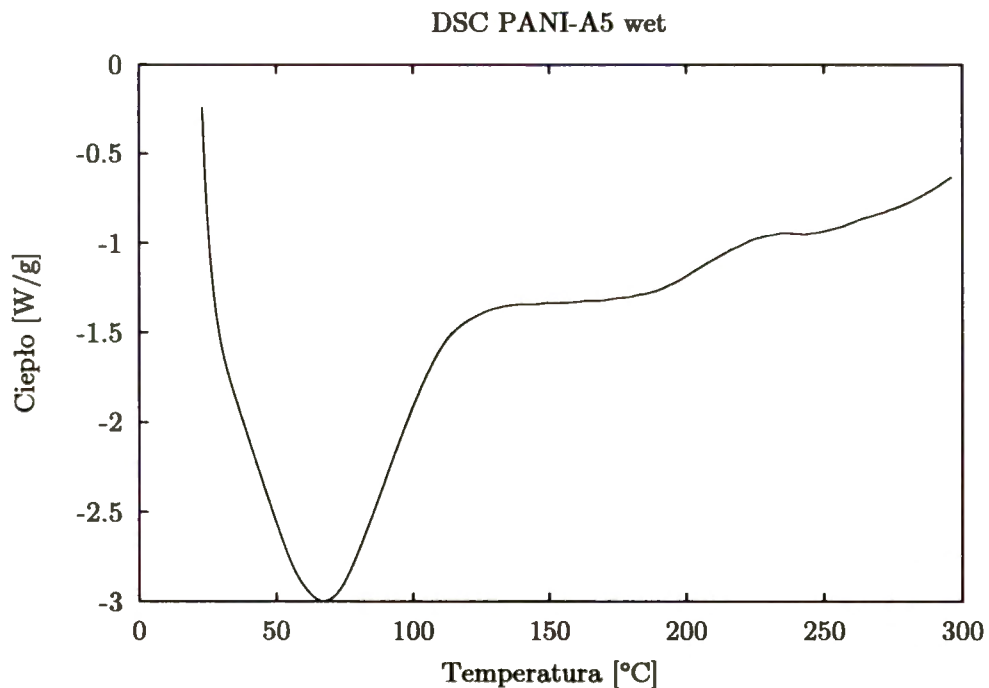
Profile DSC i TGA dla próbek PANI-A5 *wet* (rys. 11.15) również nie wskazują na etapowość. Ubytek masy i efekt cieplny zachodzą w takim samym zakresie temperatury, 20÷150°C, z identycznymi wartościami obu ekstremów (tab. 11.4 rys. 11.16). Endotermiczny efekt cieplny na jednostkę ubytku masy ( $\Delta Q$ )/( $\Delta m$ ) jest w badanym procesie około dwukrotnie mniejszy, niż ciepło parowania wody. Może to świadczyć o jego złożoności i współlistnieniu dodatkowego procesu o charakterze egzotermicznym.

Przemiany, związane z desorpcją wody, zachodzące w PANI-A5-Pd.2 *wet* są bardziej złożone (11.16). Nie obserwuje się ich etapowości, podobnie jak w preparacie niedomieszkowanym *wet*. Endotermiczny efekt cieplny na jednostkę ubytku masy –2182 J/g jest nieco mniejszy, niż ciepło parowania wody (–2330 J/g), co również w tym przypadku może świadczyć o nakładaniu się jakiegoś procesu egzotermicznego. Efekt cieplny trwa dłużej, niż ubytek masy i kończy się w temperaturze wyższej o około 45°C. Porównanie profilów DSC i TGA może sugerować, że oprócz dominującego procesu endotermicznego związanego z dehydratacją zachodzi proces endotermiczny nie związany z ubytkiem masy. W preparatach *dry* zjawisko to jest widoczne w znacznie mniejszym stopniu.

(a)

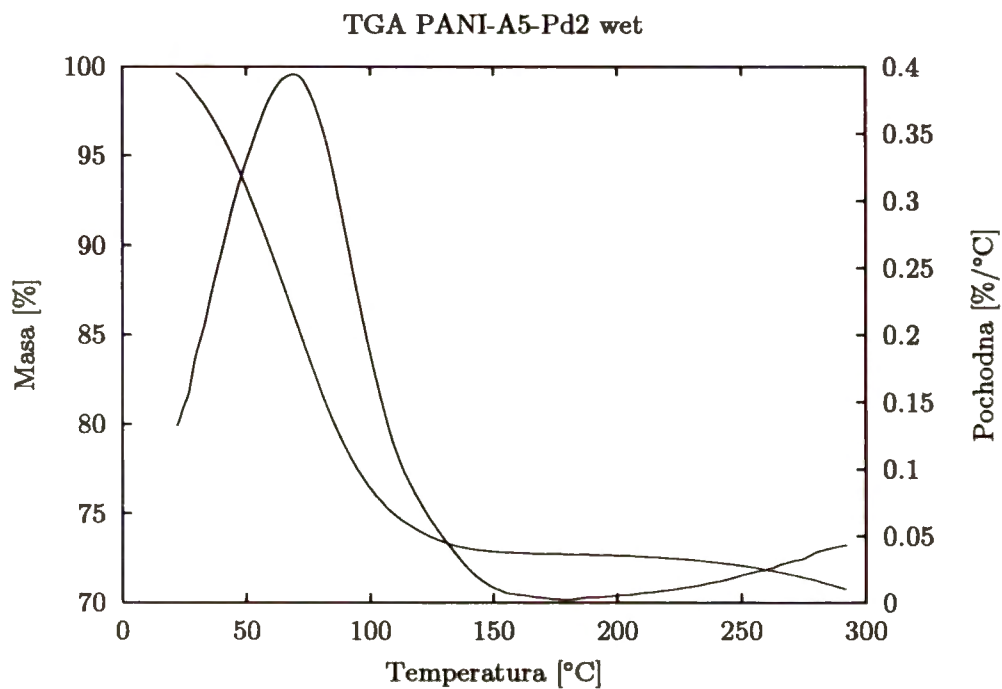


(b)

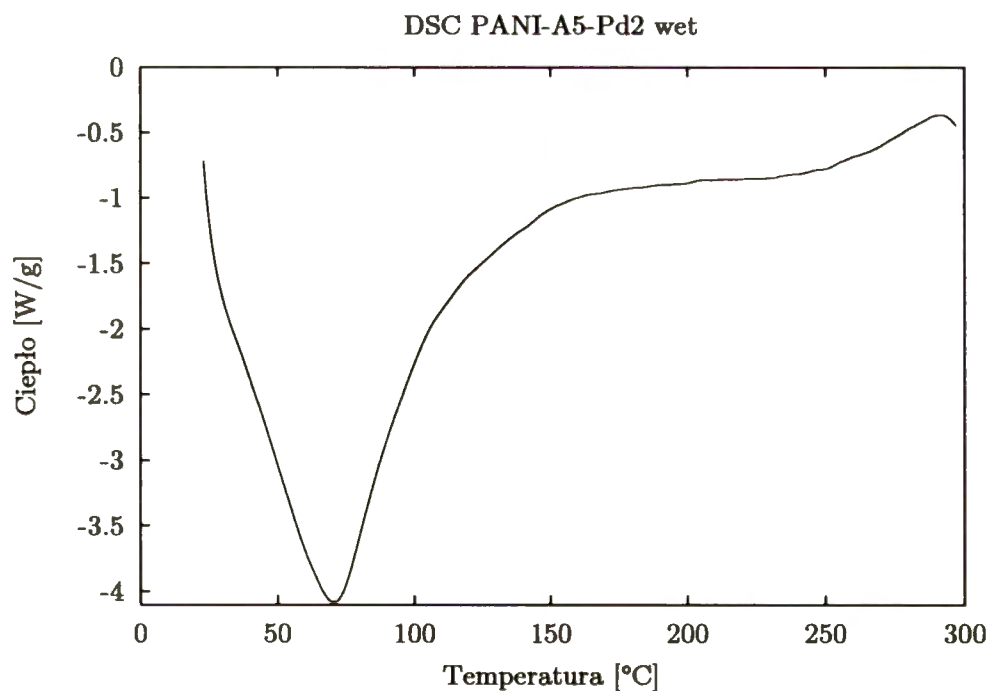


Rys. 11.15: Wyniki badań termograwimetrycznych PANI-A5 wet: (a) TGA, (b) DSC oznaczenia i warunki jak na rys. 11.13

(a)



(b)



Rys. 11.16: Wyniki badań termograwimetrycznych PANI-A5-Pd.2 *wet*: (a) TGA, (b) DSC oznaczenia i warunki jak na rys. 11.13



Powyższe wyniki mogą sugerować, że część otoczki wokół anionu chloropalladowego, składającej się z  $H_3O^+$  zostaje wydzielona z efektem cieplnym w postaci wody. Jej reszta, oderwana od tego anionu pozostaje w strukturze PANI-A5-Pd.2 *wet*, co w badaniu uwidacznia się jako endotermiczny efekt cieplny bez ubytku masy. Może nim być też zeszklenie PANI, przemiana, w której trakcie główne segmenty łańcucha uzyskują pewną swobodę przesunięć. Polimer przestaje wtedy być ciałem sztywnym o ruchach ograniczonych do drgań poszczególnych atomów [263]. Abel i wsp. [264] określili temperaturę zeszklenia PANI ( $T_z$ ) na około  $150^\circ C$ . Innym procesem endotermicznym, zachodzącym bez ubytku masy może degradacja (przerwanie łańcucha) lub usieciowanie PANI [265].

Brak możliwości uchwycenia punktu początkowego przemian i analizy produktów desorbujących z PANI w trakcie badań termogravimetrycznych uniemożliwia przedstawienie bardziej precyzyjnych wniosków, dotyczących wilgoci zawartej w PANI.

## 12. Nieelastyczna droga swobodna elektronów w preparatach poliacetylenowych i polianilinowych

Nieelastyczną drogę swobodną elektronów (IMFP, ang. *Inelastic Mean Free Path*) w preparatach polianiliny i poliacetyleny badano metodą spektroskopii pik elastycznego (EPES). Pik elastyczny rejestrowano stosując trzy spektrometry: ESA-31 w Instytucie Badań Jądrowych Węgierskiej Akademii Nauk w Debreczynie, ADES-400 w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze i DCMA w IChF PAN (tabela 12.1). Badania przeprowadzono na próbkach poliacetyleny i polianiliny zarówno nie modyfikowanych, jak i modyfikowanych palladem. Ich skład i gęstość, dane niezbędne do przeprowadzenia obliczeń, przedstawiono w tabelach 12.2 i 12.3. Jako wzorzec stosowano nikiel polikrystaliczny [266] (otrzymany z Japońskiego Towarzystwa Analizy Powierzchni – Surface Analysis Society of Japan) oraz srebro polikrystaliczne (próbka wysłana przez prof. S. Tougaard do kilku współpracujących laboratoriów).

Metoda EPES wymaga znajomości składu preparatu, w tym również zawartości wodoru, która nie może być oznaczona za pomocą XPS. Oszacowano ją więc na podstawie zawartości pozostałych pierwiastków, otrzymanych w wyniku analizy XPS. Uwzględniono wodór w związkach z węglem i dodatkowych składnikach preparatów. W przypadku poliacetyleny jest nim pozostałość posiadającego gru-

py metylowe ( $-\text{CH}_3$ ) oleju silikonowego. Dla polianiliny dodatkowo uwzględniono wodór w cząsteczkach wody, oszacowany na podstawie zawartości tlenu.

Tabela 12.1: Zestawienie warunków pomiaru piku elastycznego

	ESA-31	ADES-400	DCMA
kąt padania wiązki elektronów	0°	0°	0°
kąt detekcji analizatora	50°	35°	42,3°
kąt bryłowy analizatora	$\pm 5^\circ \div \pm 1,7^\circ$	$\pm 4,1^\circ$	$\pm 6^\circ$
Energia elektronów pierwotnych [eV]	1000 $\div$ 5000	400 $\div$ 1600	200 $\div$ 2000

Tabela 12.2: Skład atomowy próbek polimerów uzyskany za pomocą analizy ilościowej XPS

	PA-5				PANI-A1		
	ESA-31		ADES-400		ESA-31		
	PA	PA-Pd	PA	PA-Pd	PANI-A1	PANI-A1-Pd.1	
H <sup>(a)</sup>	50,22	52,29	46,45	46,42	H	44,30	43,50
C	29,72	28,12	29,11	29,47	C	44,30	43,50
O	10,25	10,70	14,96	14,47	N	6,50	5,90
Si	7,12	7,88	9,49	9,27	O	3,60	3,60
Al	1,43	0,39	1,43		Cl	1,30	3,50
Cl	0,97	0,23			Pd		0,10
Ti	0,34	0,08					
Pd		0,34		0,37			

<sup>(a)</sup> Stężenie wodoru oszacowano na podstawie wzoru stechiometrycznego i badań XPS (szersze wyjaśnienie powyżej).

Tabela 12.3: Gęstości polimerów zmierzone przy pomocy piknometru helowego [217]

	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
PA-5	1,36 $\pm$ 0,01
PA-5-Pd	1,23 $\pm$ 0,08
PANI-A1	1,32 $\pm$ 0,01
PANI-A1-Pd	1,37 $\pm$ 0,06

Zależność średniej drogi swobodnej elektronów w poliacetylenie od energii, ze wskazaniem stosowanych spektrometrów, przedstawiono na rysunkach 12.1 i 12.2. W obliczeniach przyjęto stechiometrię, zmierzoną przy pomocy spektrometru ESA-31.

Jedynie dla spektrometru ADES-400 zastosowano w obliczeniach stechiometrię zmierzoną *in situ*. Dodatkowo, dla porównania, na rysunkach umieszczono wartości, otrzymane ze wzorów predykcyjnych Tanumy (TPP-2M) i Griesa (G1) z zastosowaniem stechiometrii, zmierzonej spektrofotometrem ESA-31. Dla uzyskanych eksperymentalnie wartości dopasowano następującą funkcję:

$$\lambda_{fit} = kE^P \quad (12.1)$$

gdzie  $k$  i  $P$  są parametrami dopasowania,  $E$  oznacza energię elektronu a  $\lambda_{fit}$  średnią nieelastyczną drogę swobodną. Wartości parametrów dopasowania zestawiono w tabeli 12.4.

Tabela 12.4: Wartości parametrów dopasowania do wzoru 12.1 [267]

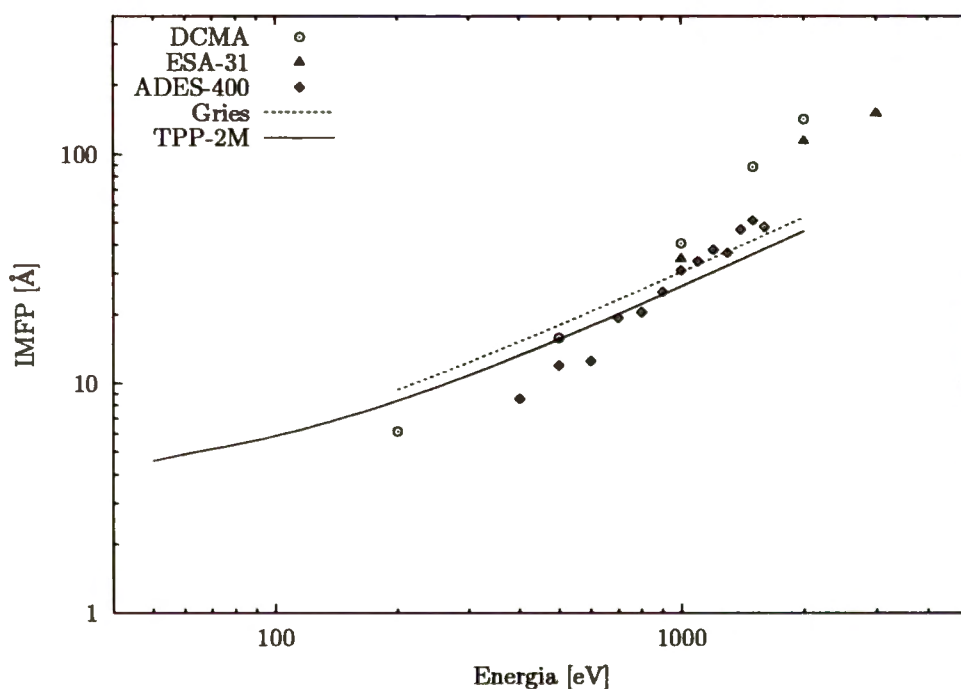
Obiekt	Standard	$k$	$P$
PANI	Ni	0,083	0,760
PANI	Ag	0,142	0,690
PANI-Pd	Ni	0,030	0,948
PANI-Pd	Ag	0,044	0,892
PA	Ni	0,061	1,019
PA-Pd	Ni	0,014	1,165

Wzór 12.1 wraz z parametrami podanymi w tabeli 12.4 umożliwia oszacowanie IMFP dla powyższych polimerów przez innych autorów. Wartość IMFP poliacytylenu zawiera się w granicach  $5 \div 200 \text{ \AA}$  w zależności od energii elektronu a w przypadku PANI  $5 \div 100 \text{ \AA}$ .

Ważne jest dokładne wyznaczenie gęstości i składu badanej próbki. Gęstość w połączeniu ze składem pokazują, z jakimi atomami może oddziaływać elektron podczas swej drogi po emisji z atomu.

Stwierdzono, że zanieczyszczenia, np. pochodzące z syntezy preparatu, silnie

wpływają na obliczoną wartość nieelastycznej drogi swobodnej. W preparacie PA pozostają w wyniku polimeryzacji zanieczyszczenia, pochodzące z resztek katalizatora tej reakcji (Ti, Al) lub użytego rozpuszczalnika – oleju silikonowego (Si, O). Substancje te zawierają pierwiastki o przekroju czynnym na zderzenie nieelastyczne większym, niż posiada węgiel. Powoduje to zmianę wartości IMFP w porównaniu do założonej idealnej stechiometrii poliacetyleny (rys. 12.1).



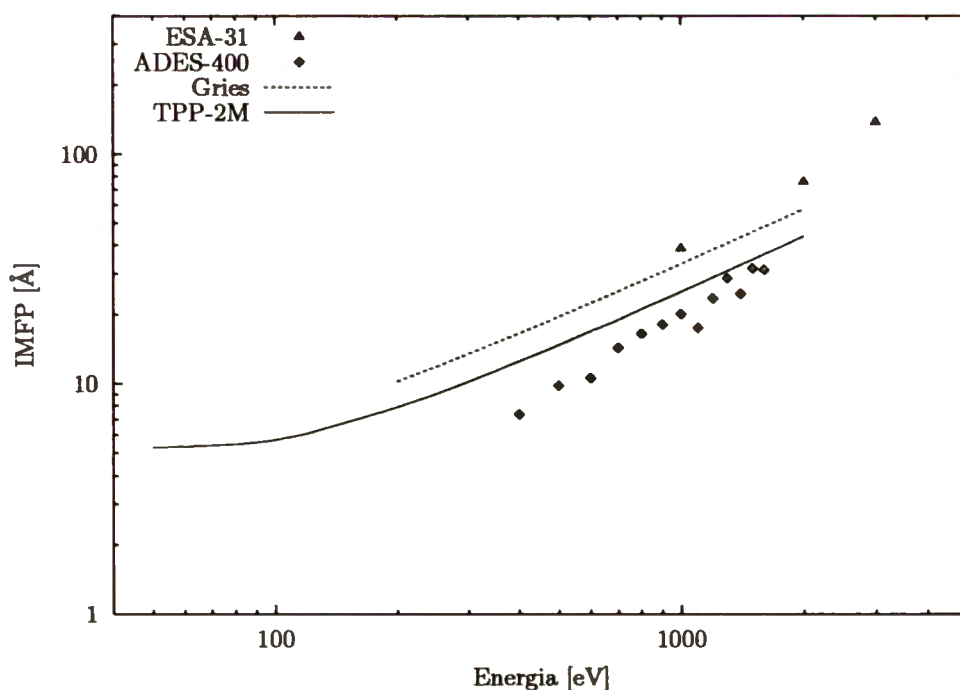
Rys. 12.1: Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PA [204]: symbole — dane eksperymentalne otrzymane metodą EPES stosując różne spektrometry, linie — wyniki uzyskane ze wzorów predykcyjnych:

Gries — wzór predykcyjny G1 Griesa [201], TPP-2M — wzór predykcyjny TPP-2M [200] (przyjęto wartość gęstości zmierzona metodą piknometru helowego  $\rho = 1,36 \text{ g/cm}^3$ )

Otrzymane wyniki IMFP dla polianiliny przedstawiono na rysunkach 12.3 i 12.4.

W celu porównania zamieszczono na nich wartości uzyskane z równań predykcyjnych G1 i TPP-2M. Przyjęto stechiometrię zmierzona in-situ stosując spektrometr ESA-31. Do uzyskanych wartości IMFP dopasowano wzór 12.1. Obliczone parametry  $k$  i  $P$  umieszczono w tabeli 12.4.





Rys. 12.2: Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PA-Pd [204]: symbole — dane eksperymentalne otrzymane metodą EPES na różnych spektrometrach, linie — wartości IMFP uzyskane ze wzorów predykcyjnych: Gries — wzór predykcyjny G1 Griesa [201], TPP-2M — wzór predykcyjny TPP-2M [200]

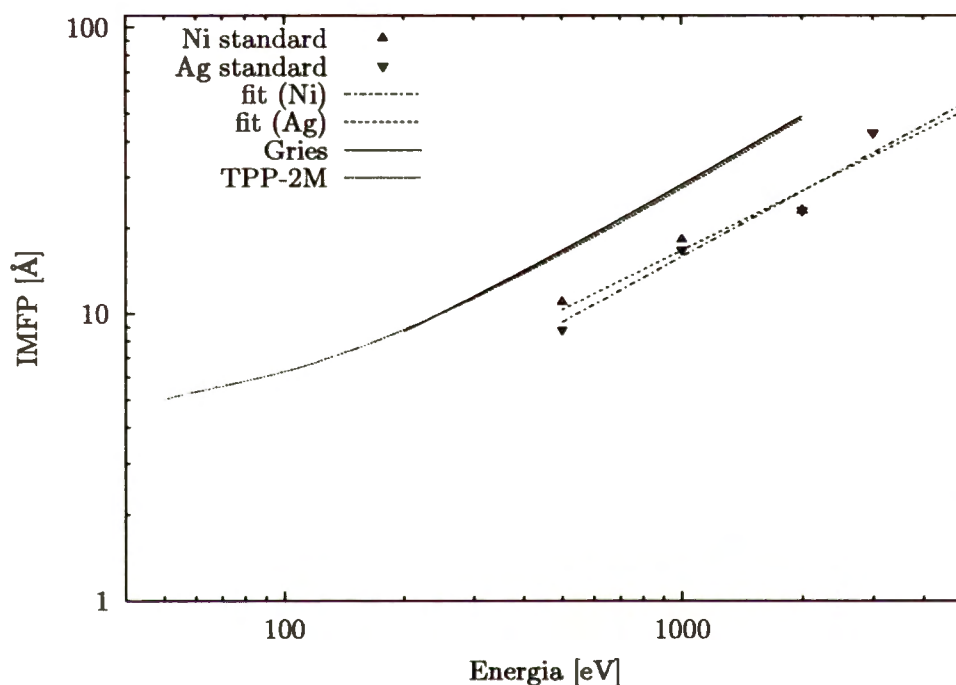
Przedział wartości IMFP jest węższy dla PANI, niż dla PA i wynosi  $5 \div 100 \text{ \AA}$ . W obszarze niskich i średnich energii średnie drogi swobodne uzyskane za pomocą metody EPES są nieco mniejsze niż wartości wynikające z równań predykcyjnych G1 i TPP-2M. Różnica ta może być przypisana dodatkowym stanom energii elektronów w obszarze powierzchniowym (wzory predykcyjne stosują się do wnętrza próbki).

Inną przyczyną przesunięcia wartości IMFP otrzymanych metodą EPES mogłoby być „ładowanie się” próbki wskutek emisji elektronów lub zmiana jej składu i struktury pod wpływem wiązki elektronów. Ostatniego sposobu wytłumaczenia niezgodności wyników nie potwierdziła XPS, która była wykonywana przed i po pomiarze EPES i nie wykazała istotnych różnic w składzie próbek.

Jak widać na rys. 12.3 i 12.4 stosowany standard Ni lub Ag nie ma istotne-

go wpływu na wartości IMFP. Widać to także w tabeli 12.4, gdzie przedstawione parametry dopasowania mają zbliżoną do siebie wielkość.

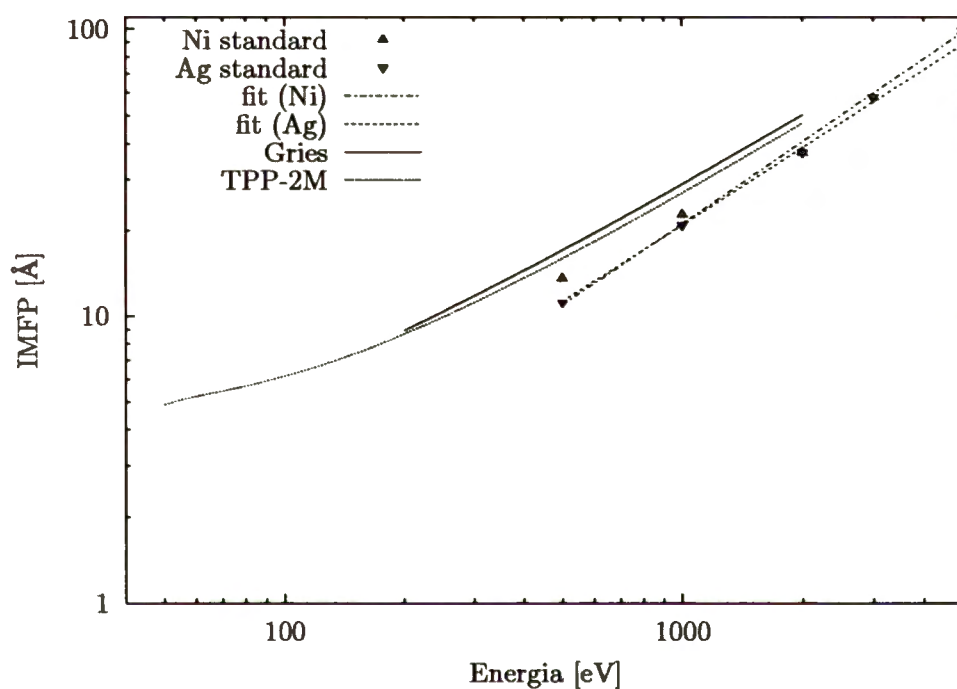
Należy podkreślić, że w przypadku używania różnych spektrometrów istotne jest uwzględnienie różnic geometrii pomiarowych w obliczeniach IMFP. Udowodniono, że IMFP ściśle zależy od składu i gęstości powierzchni. Oszacowanie tych parametrów odgrywa więc kluczową rolę w określaniu IMFP przy pomocy metody EPES.



Rys. 12.3: Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PANI [267]:

$\nabla$  — zastosowany standard Ag,  $\triangle$  — zastosowany standard Ni,

fit (Ag) — wzór 12.1 dopasowany do danych doświadczalnych przy zastosowaniu standardu Ag, fit (Ni) — wzór 12.1 dopasowany do danych doświadczalnych przy zastosowaniu standardu Ni, Gries — wzór predykcyjny G1 Griesa [201], TPP-2M — wzór predykcyjny TPP-2M [200]



Rys. 12.4: Zależność IMFP od energii elektronu w przypadku PANI-Pd [267]:

▽ — zastosowany standard Ag, Δ — zastosowany standard Ni,

fit (Ag) — wzór 12.1 dopasowany do danych doświadczalnych przy zastosowaniu standardu Ag, fit (Ni) — wzór 12.1 dopasowany do danych doświadczalnych przy zastosowaniu standardu Ni, Gries — wzór predykcyjny G1 Griesa [201], TPP-2M — wzór predykcyjny TPP-2M [200]

**Część IV**

**Wnioski**

## 13. Wnioski

1. Stwierdzono doświadczalnie, że zarówno PA (poliacetylen), jak i PANI (polianilina) ulegają modyfikacji (domieszkowaniu) dzięki oddziaływaniu z odpowiednio dobranymi związkami palladu we właściwych im reakcjach utleniania/redukcji (PA) czy kwasowo/zasadowych (PANI).
2. Otrzymane produkty modyfikacji, oznaczone przez autora jako PA-Pd lub PANI-Pd, wykazują zdolność przewodnictwa elektrycznego, stwierdzoną już wcześniej przez innych autorów dla innych modyfikatorów, jak pięciofluorek arsenu lub jod wprowadzonych do PA [25] czy HCl PANI [53].
3. Stwierdzono, że badane układy PA-Pd i PANI-Pd stanowią prekursory odpowiednich układów, aktywnych katalitycznie. Przedstawiono wyniki własnych badań, opublikowanych z współautorami [169, 211, 223, 256, 257], dotyczących poszukiwania nowych katalizatorów opartych na przewodzących polimerach, jako nośnikach, oraz zawierających modyfikatory palladowe.
4. Katalityczną aktywność i selektywność układów badano na przykładzie modelowej, złożonej reakcji uwodornienia typu: alkin  $\xrightarrow{H_2}$  alken  $\xrightarrow{H_2}$  alkan. Stwierdzono, że polimery PA lub PANI, odpowiednio zmodyfikowane związkami palladu, mogą być wysoce selektywnymi, a nawet stereoselektywnymi katalizatorami reakcji uwodorniania 2-heksynu.
5. W preparatach PA-Pd wykazano obecność palladu w postaci klasterów, kry-



staliów lub w formie związanej. Występowanie określonej postaci zależało od warunków modyfikacji. Wyniki badań skorelowano z efektami katalitycznymi, tj. aktywnością i selektywnością przebiegu badanej reakcji modelowej. Szczególnie wysoką aktywnością i selektywnością wśród układów PA-7-Pd.*x* wyróżniał się preparat PA-7-Pd.3.

Formę palladu w najaktywniejszych i najbardziej selektywnych preparatach PA-Pd zbadaną metodą XRD, XPS i EXAFS określono jako:

- krystality palladu niewidoczne w badaniu XRD (poniżej 60 Å),
- formy palladu powierzchniowego: pallad utleniony – BE = 338,4 eV i forma, którą można zidentyfikować jako pallad klasterowy – BE = 337,3 eV,
- wykorzystując metodę EXAFS wykazano, że preparaty PA-Pd zawierają kilkuatomowe klasterzy palladu o odległościach międzyatomowych Pd-Pd większych w porównaniu z palladem metalicznym o 0,04 Å.

Okazało się więc, że kilku- kilkunastoatomowe klasterzy palladu odpowiadają za wysoką aktywność i selektywność katalityczną preparatu PA-7-Pd.3 w reakcji uwodornienia alkinu.

6. W przypadku układów PANI-Pd, badania ich właściwości katalitycznych wskazały na konieczność uwzględnienia w badaniach kinetycznych i strukturalnych obecności wody (wilgoci) i jej wpływu zarówno na strukturę, jak i właściwości katalityczne badanego układu. W tym celu preparaty PANI-Pd podzielono na trzy grupy o różnym, kontrolowanym stopniu wilgotności. Oznaczono je jako: *fresh* (świeże), *dry* (wysuszone) i *wet* (nawilżone). Stwierdzono, że preparaty typu *dry* są najaktywniejsze i najselektywniejsze w badanej, modelowej reakcji uwodorniania. Preparaty *fresh* i *wet* są znacznie mniej od nich aktywne.
7. Formy aktywnego katalitycznie składnika, czyli palladu badano w układach PANI-

-Pd metodami zastosowanymi również w przypadku układów PA-Pd. W preparatach PANI-Pd wykryto następujące formy występowania palladu:

- pallad w postaci krystalitów metalicznych, BE = 335,5 eV,
- pallad klasterowy o średnicy klasterów do 1 nm, BE = 336,2 eV,
- jon kompleksowy palladu Pd<sup>2+</sup> z ligandami chlorowymi lub azotowymi, BE = 337,3 ~ 338,0 eV,
- jon kompleksowy palladu Pd<sup>2+</sup> z ligandami tlenowymi (H<sub>2</sub>O), BE = 338,7 ~ 339,6 eV.

Głównym składnikiem palladu powierzchniowego w preparatach *fresh* jest, jak stwierdzono, jego kompleks z ligandami chlorowymi [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Na powierzchni preparatów *dry* zarejestrowano tylko dwie postacie palladu: w znacznej przewadze (~90 %) był on związany w kompleksie [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, resztę jego zawartości stanowiły kompleksy z ligandami, zawierającymi tlen. Na powierzchni preparatów *wet* i *fresh* pallad występował w podobnych postaciach, głównie kompleksu chloropalladawego (60 ÷ 80 %). Wykryto również klasterzy palladu i jego postać metaliczną w formie niewielkich krystalitów, co potwierdziło badanie XRD. W próbkach typu *dry* potwierdzono metodą XANES obecność jako głównego składnika palladu jego kompleksów [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

8. Nieelastyczną drogę swobodną elektronów (IMFP) w preparatach polianilinowych i poliacetylenowych zarówno czystych, jak i modyfikowanych palladem wyznaczono metodą EPES. Do danych doświadczalnych dopasowano wyrażenia analityczne, pozwalające obliczyć IMFP dla energii w zakresie do 1000 eV. Umożliwia to oszacowanie grubości analizowanej warstwy przy pomocy spektroskopii elektronowych.

# Bibliografia

- [1] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini. *Lincei — Rend. Sc. fis. mat. e nat.*, **25** (1958), 3–12.
- [2] T. Schimmel, D. Gläser, M. Schoerer, H. Naarmann. Properties of highly conducting polyacetylene. W: *Conjugated Polymers*, pod redakcją J. L. Brédas, R. Silbey. Kluwer Academic Publishers, 1991, 49–111.
- [3] H. Naarmann, N. Theophilou. Method for synthesis high conducting polyacetylene. Patent niemiecki DE37 17 067 A1, 1988.
- [4] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978), 1013–1015.
- [5] Y. W. Park, M. A. Druy, C. K. Chiang, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.*, **17** (1979), 195–201.
- [6] G. A. Arbuckle, N. M. Buecheler, K. G. Valentine. *Chem. Mater.*, **6** (1994), 569–572.
- [7] H. Shirakawa, Y.-X. Zhang, T. Okuda, K. Sakamaki, K. Akagi. *Synth. Met.*, **65** (1994), 93–101.
- [8] M. Soga, S. Hotta, N. Sonoda, H. Shirakawa, K. Akagi. Process for producing polyacetylene. Patent USA nr 5 216 102, 1993.
- [9] H. Naarmann, N. Theophilou. *Synth. Met.*, **22** (1987), 1–8.
- [10] N. Theophilou, R. Aznar, A. Munardi, J. Sledz, F. Schué, H. Naarmann. *Eur. Polym. J.*, **25** (1989), 75–77.
- [11] H. Naarmann. Method for production of electroconducting, doped polyacetylene. Patent niemiecki DE 38 34 087 A1, 1990.
- [12] H. Naarmann. Method for production of high conducting polyacetylene fibers or bands. Patent niemiecki DE 37 26 512 A1, 1989.
- [13] H. Naarmann, N. Theophilou. Highconducting film of polyacetylene. Patent niemiecki DE 36 17 505 A1, 1987.
- [14] H. Naarmann, W. Schrof. Polyacetylene. Patent niemiecki DE 42 28 852 A1, 1994.
- [15] J. Tsukamoto, A. Takahasu, K. Kawasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), 125–130.
- [16] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs. Polyacetylene. W: *Modern Acetylene Chemistry*, pod redakcją P. J. Stang, F. Diederich. VCH, Weinheim, 1995, 353–382.
- [17] K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, K. Akagi, H. Shirakawa. *Synth. Met.*, **17** (1987), 247–252.
- [18] S. Etemad, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33** (1982), 443–69.
- [19] J. Tsukamoto. *Adv. Phys.*, **41** (1992), 509–546.
- [20] M. A. Schen. *Polyacetylene polymerization, structure, and electrical transport properties*. Rozprawa doktorska, University of Massachusetts, 1985.
- [21] C. R. Fincher Jr., C.-E. Chen, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid. *Physical Review Letters*, **48** (1982), 100–104.
- [22] S. Flandrois, A. Boukhari. Structural properties of doped polyacetylene. W: *Chemical physics of intercalation*, pod redakcją A. P. Legrand, S. Flandrois. Plenum Pres, New York, London, 1987.
- [23] R. H. Baughman, S. L. Hsu. *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.*, **17** (1979), 185–193.
- [24] Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, K. Akagi. *Solid St. Commun.*, **65** (1988), 147–150.
- [25] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 1098–1101.
- [26] G. A. Arbuckle, N. M. Buecheler, J. W. Hall, K. G. Valentine, L. S., J. Y. Mevellec, E. Mulazzi. *Synth. Met.*, **79** (1996), 183–188.



- [27] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger. *Synth. Met.*, **41–43** (1991), 181–184.
- [28] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 12496–12508.
- [29] K. L. Tan, B. T. G. Tan, S. H. Khor, K. G. Neoh, E. T. Kang. *J. Phys. Chem. Solids*, **52** (1991), 673–680.
- [30] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Faraday Disc.*, **88** (1989), 317–331.
- [31] M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **21** (1987), 21–30.
- [32] G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid, R. P. McCall, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **29** (1989), E157–E162.
- [33] E. M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis. *New J. Chem.*, **12** (1988), 181–96.
- [34] A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, **84** (1997), 27–34.
- [35] J. S. Miller. *Adv. Mater.*, **5** (1993), 671–676.
- [36] T. Mäkela, S. Pienimaa, T. Taka, S. Jussila, H. Isotalo. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1335–36.
- [37] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1333–34.
- [38] R. Racicot, R. Brown, S. C. Yang. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1263–64.
- [39] P. J. Kinlen, D. C. Silverman, C. R. Jeffreys. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1327–1332.
- [40] P. Li, T. C. Tan, J. Y. Lee. *Synth. Met.*, **88** (1997), 237–242.
- [41] M. Fahlman, S. Jasty, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1323–1326.
- [42] G. Mills, F. Walsh, I. Whyte. *Chemical Technology Europe*, **4** (1996), 26–30.
- [43] P. S. Barker, A. P. Monkman, M. C. Petty, R. Pride. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1365–66.
- [44] A. Talaie, J. A. Romagnoli. *Synth. Met.*, **82** (1996), 231–235.
- [45] G. E. Collins, I. J. Buckley. *Synth. Met.*, **78** (1996), 93–101.
- [46] H. Yamato, T. Koshiha, M. Ohwa, W. Wernet, M. Matsumura. *Synth. Met.*, **87** (1997), 231–236.
- [47] Z. Huang, P.-C. Wang, J. Feng, A. G. MacDiarmid, Y. Xia, G. M. Whitesides. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1375–76.
- [48] T. Kugler, Å. Johanson, I. Dalsegg, U. Gelius, W. R. Salaneck. *Synth. Met.*, **91** (1997), 143–146.
- [49] S.-A. Chen, K.-R. Chuang, C. I. Chao, H.-T. Lee. *Synth. Met.*, **82** (1996), 207–210.
- [50] H. L. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Z. Wang, D. D. Gebler, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **78** (1996), 33–7.
- [51] E. Etedgui, G. T. Davis, B. Hu, F. E. Karasz. *Synth. Met.*, **90** (1997), 73–76.
- [52] Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shahinpoor, J. O. Simpson, J. Smith. Flexible, low-mass robotic arm actuated by electroactive polymers (EAP). W: *Proceedings of the SPIE International Smart Materials and Structures Conference*. San Diego, 1998.
- [53] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **18** (1987), 285–290.
- [54] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith. *Polymer*, **30** (1989), 2305–11.
- [55] G. Boara, M. Sparpaglione. *Synth. Met.*, **72** (1995), 135–140.
- [56] D. E. Stilwell, S.-M. Park. *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988), 2254–2262.
- [57] Z. Piotrowska. *Otrzymywanie i badanie własności katalitycznych metali przejściowych zdyspergowanych w matrycach polimerów skoniugowanych*. Praca magisterska, Politechnika Warszawska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, 1992.
- [58] L. Duic, Z. Mandic. *J. Electroanal. Chem.*, **335** (1992), 207–221.
- [59] B. I. Bajracznyj, A. W. Wasilczenko, L. W. Liaszok. *Elektrochimija*, **30** (1994), 694–696.
- [60] S.-M. Lin, T.-C. Wen. *Electrochim. Acta*, **39** (1994), 393–400.
- [61] N. Kuramoto, E. M. Genies. *Synth. Met.*, **68** (1995), 191–194.
- [62] Z. S. Tong, M. Z. Wu, T. S. Pu, F. Zhou, H. Z. Liu. *Synth. Met.*, **68** (1995), 125–131.
- [63] H. Weiss, O. Pfefferkorn, G. Kotora, B. D. Humphrey. *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 3711–3714.
- [64] E. M. Genies, C. Petrescu, L. Olmedo. *Synth. Met.*, **41–43** (1991), 665–668.
- [65] M. Gill, F. L. Baines, S. P. Armes. *Synth. Met.*, **55–57** (1993), 1029–1033.
- [66] N. Toshima, H. Yan, M. Ishiwatari. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67** (1994), 1947–1954.

- [67] M. D. Paoli, E. R. Duek, M. A. Rodrigues. *Synth. Met.*, **41–43** (1991), 973–978.
- [68] S.-A. Chen, G.-W. Hwang. *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 7939–40.
- [69] H. S. O. Chan, P. K. H. Ho, S. C. Ng, B. T. G. Tan, K. L. Tan. *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), 8517–8523.
- [70] W. Luźny, E. J. Samuelsen, D. Djurado, Y. F. Nicolau. *Synth. Met.*, **90** (1997), 19–23.
- [71] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang. *Synth. Met.*, **24** (1988), 231–238.
- [72] S. H. Jang, M. G. Han, S. S. Im. *Synth. Met.*, **110** (2000), 17–23.
- [73] T. Taka. *Synth. Met.*, **55–57** (1993), 5014–5019.
- [74] M. Angelopoulos, S. P. Ermer, S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 223.
- [75] H. H. S. Javadi, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **26** (1988), 1–8.
- [76] M. Nechtschein, C. Santier, J. P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, M. Ripert. *Synth. Met.*, **18** (1987), 311–316.
- [77] H. H. S. Javadi, F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 225–233.
- [78] A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J. P. Travers, C. Menerdo. *Synth. Met.*, **29** (1989), E457–E562.
- [79] E. S. Matveeva, R. D. Calleja, V. P. Parkutnik. *Synth. Met.*, **72** (1995), 105–110.
- [80] B. Z. Lubentsov, O. N. Timofeeva, M. L. Khidekel. *Synth. Met.*, **45** (1991), 235–240.
- [81] B. Lubentsov, O. Timofeeva, S. Saratovskikh, V. Krynichnyi, P. A., V. Dmitrienko, M. Khidekel. *Synth. Met.*, **47** (1992), 187–192.
- [82] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan. *Synth. Met.*, **68** (1994), 141–144.
- [83] O. Efimov, D. Belov, G. Kozub, L. Tkachenko, L. Krinichnaya, G. Petrova. *Synth. Met.*, **79** (1996), 193–196.
- [84] E. Koval'chuk, Y. Kovalyshyn, O. Klenina, L. Jozwiak, J. Rak, J. Blazejowski. *Pol. J. Chem.*, **74** (2000), 1299–1310.
- [85] J. Poźniczek, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, K. Kruczała, K. Dyrek, A. Bielański, A. Proń. *J. Catal.*, **132** (1991), 311–318.
- [86] A. J. G. Zarbin, M.-A. de Paoli, O. L. Alves. *Synth. Met.*, **84** (1997), 107–108.
- [87] S. Roth, W. Graupner. *Synth. Met.*, **55–57** (1993), 3623–3631.
- [88] L. Torsi, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. *Adv. Mater.*, **7** (1995), 417–420.
- [89] S. Koul, R. Chandra, S. Dhawan. *Polymer*, **41** (2000), 9305–9310.
- [90] P. Chandrasekhar, K. Naishadham. *Synth. Met.*, **105** (1999), 115–120.
- [91] K. Ramanathan, S. Pandey, R. Kumar, A. Gulati, A. Surya, N. Murthy, B. Malhotra. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78** (2000), 662–667.
- [92] M. Ram, M. Adami, P. Faraci, C. Nicolini. *Polymer*, **41** (2000), 7499–7509.
- [93] J. Barisci, T. Lewis, G. Spinks, C. Too, G. Wallace. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **9** (1998), 723–731.
- [94] H. Shiigi, M. Nakayama, K. Ogura. *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 751–756.
- [95] T. Kawai, S. Kojima, F. Tanaka, K. Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, **37** (1998), 6237–6241.
- [96] A. Talaie, T. Taguchi, K. Adachi. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **9** (1998), 74–78.
- [97] H. Shiigi, M. Nakayama, K. Ogura. *Nippon Kagaku Kaishi*, (1997), 847–850.
- [98] S. Dhawan, D. Kumar, M. Ram, S. Chandra, D. Trivedi. *Sens. Actuator B-Chem.*, **40** (1997), 99–103.
- [99] A. Talaie, J. Romagnoli. *Iran. Polym. J.*, **6** (1997), 53–61.
- [100] P. Barker, A. Monkman, M. Petty, R. Pride. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1365–1366.
- [101] A. Talaie, J. Romagnoli. *Synth. Met.*, **82** (1996), 231–235.
- [102] R. Advincula. *IEICE Trans. Electron.*, **E83C** (2000), 1104–1110.
- [103] R. Faria, O. Oliveira. *Braz. J. Phys.*, **29** (1999), 360–370.
- [104] A. MacDiarmid, A. Epstein. *Application of thin films of polyaniline and polypyrrole in novel light-emitting devices and liquid-crystal devices*, tom 672 z serii ACS SYMPOSIUM SERIES. 1997.
- [105] A. MacDiarmid, J. Avlyanov, F. Huang, Z. Huang, H. Wang, P. Wang, A. Epstein. *Macromol. Symp.*, **118** (1997), 445–450.



- [106] F. Huang, H. Wang, M. Feldstein, A. MacDiarmid, B. Hsieh, A. Epstein. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1283–1284.
- [107] H. Wang, F. Huang, A. MacDiarmid, Y. Wang, D. Gebler, A. Epstein. *Synth. Met.*, **80** (1996), 97–104.
- [108] H. Wang, A. MacDiarmid, Y. Wang, D. Gebler, A. Epstein. *Synth. Met.*, **78** (1996), 33–37.
- [109] B. Jelle, G. Hagen. *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998), 1061–1065.
- [110] Z. Huang, P. Wang, J. Feng, A. MacDiarmid, Y. Xia, G. Whitesides. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1375–1376.
- [111] E. Harlev, T. Gulakhmedova, I. Rubinovich, G. Aizenshtein. *Adv. Mater.*, **8** (1996), 994–997.
- [112] G. Torres-Gomez, M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **39** (2000), 391–395.
- [113] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1** (1999), 111–116.
- [114] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, C. Cha, J. Nedelec, L. Yu. *Electrochem. Commun.*, **2** (2000), 180–185.
- [115] O. Hatozaki, N. Oyama. *Electrochemistry*, **67** (1999), 1036–1041.
- [116] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero. *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999), 2029–2033.
- [117] H. Tsutsumi, M. Araki, K. Onimura, T. Oishi. *Synth. Met.*, **97** (1998), 53–56.
- [118] V. Dmitrenko, B. Lubentsov, S. Yevdokimenko, I. Lisyansky, V. Soldatenko. *J. Power Sources*, **67** (1997), 111–113.
- [119] H. Yoneyama, S. Kuwabata. *Denki Kagaku*, **65** (1997), 814–819.
- [120] H. Tsutsumi, S. Yamashita, T. Oishi. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1361–1362.
- [121] H. Tsutsumi, S. Yamashita, T. Oishi. *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997), 477–481.
- [122] C. Hu, C. Chu. *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000), 329–338.
- [123] K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000), 420–426.
- [124] A. Sahayam. *Atom. Spectrosc.*, **19** (1998), 107–110.
- [125] A. Mirmohseni, A. Saeedi. *Iran. Polym. J.*, **7** (1998), 15–21.
- [126] A. Mirmohseni, A. Saeedi. *Iran. Polym. J.*, **6** (1997), 35–41.
- [127] P. Kinlen, V. Menon, Y. Ding. *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999), 3690–3695.
- [128] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, A. Bany, L. Kwiatkowski. *Synth. Met.*, **102** (1999), 1385–1385.
- [129] M. Fahlman, S. Jasty, A. Epstein. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1323–1326.
- [130] S. Sitaram, J. Stoffer, T. O'Keefe. *J. Coat. Technol.*, **69** (1997), 65–x.
- [131] T. McAndrew. *Trends Polym. Sci.*, **5** (1997), 7–12.
- [132] T. Lewis, L. Kane-Maguire, A. Hutchison, G. Spinks, G. Wallace. *Synth. Met.*, **102** (1999), 1317–1318.
- [133] M. Kaneko, K. Kaneto. *IEICE Trans. Electron.*, **E81C** (1998), 1064–1069.
- [134] R. Baughman. *Synth. Met.*, **78** (1996), 339–353.
- [135] G. Li, Q. Gu, J. Zhu, D. Zhu, D. Untereker. *Anal. Lett.*, **32** (1999), 2545–2557.
- [136] W. Song, X. Chen, Y. Jiang, Y. Liu, C. Sun, X. Wang. *Anal. Chim. Acta*, **394** (1999), 73–80.
- [137] A. Karyakin, M. Vuki, L. Lukachova, E. Karyakina, A. Orlov, G. Karpachova, J. Wang. *Anal. Chem.*, **71** (1999), 2534–2540.
- [138] A. Karyakin, L. Lukachova, E. Karyakina, A. Orlov, G. Karpachova. *Anal. Commun.*, **36** (1999), 153–156.
- [139] M. Situmorang, J. Gooding, D. Hibbert, D. Barnett. *Biosens. Bioelectron.*, **13** (1998), 953–962.
- [140] A. Bagheri, F. Emami, M. Nateghi. *Anal. Lett.*, **30** (1997), 2023–2028.
- [141] V. Kasicka, Z. Prusik, P. Sazelova, T. Barth, E. Brynda, L. Machova. *J. Chromatogr. A*, **772** (1997), 221–230.
- [142] P. Bartlett, J. Wang. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **92** (1996), 4137–4143.
- [143] A. Karyakin, O. Bobrova, L. Luckachova, E. Karyakina. *Sens. Actuator B-Chem.*, **33** (1996), 34–38.
- [144] A. Mulchandani, L. Barrows. *Chemically modified electrode for hydrogen peroxide measurement by reduction at low potential*, tom 613 z serii *ACS SYMPOSIUM SERIES*. 1995.

- [145] K. Ramanathan, M. Ram, B. Malhotra, A. Murthy. *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Mater. Sens. Syst.*, **3** (1995), 159–163.
- [146] T. Nagaoka, Z. Chen, H. Nakao. *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 329–337.
- [147] D. Kumar, R. Sharma. *Eur. Polym. J.*, **34** (1998), 1053–1060.
- [148] A. MacDiarmid. *Synth. Met.*, **84** (1997), 27–34.
- [149] M. Galvin. *JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc.*, **49** (1997), 52–55.
- [150] K. Ogura, M. Nakayama, C. Kusumoto. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), 3606–3615.
- [151] J. Davis, D. Vaughan, M. Cardosi. *Electrochim. Acta*, **41** (1996), 2375–2379.
- [152] H. Bruner, J. C. Bailar Jr. *Inorg. Chem.*, **12** (1973), 1465–70.
- [153] C. U. Pittman Jr., Q. Ng. *J. Organomet. Chem.*, **153** (1978), 85–97.
- [154] N. Toshima, K. Kushihashi, T. Yonezawa, H. Hirai. *Chem. Lett.*, (1989), 1769–1772.
- [155] A. D. Pomogailo. *Polymer-Supported Platinum Metals Catalysis*. Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 1998. Notka w *Platinum Metals Rev.*, 2000, **44**, (1), 15.
- [156] J. P. C. Bootsma, G. Challa. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas-J. Roy. Neth. Chem. Soc.*, **103** (1984), 177–87.
- [157] T. Edmonds. The characterisation of industrial catalysts with ESCA. W: *Characterisation of Catalysts*, pod redakcją J. M. Thomas, R. M. Lambert. John Wiley & Sons, Chichester, 1980, 30–54.
- [158] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [159] A. Bielański, J. Poźniczek, A. Małecka. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41** (1990), 127–134.
- [160] A. Bielański. *Chemia ogólna i nieorganiczna*. PWN, Warszawa, 1979.
- [161] M. Hasik, A. Pron, J. Pozniczek, A. Bielanski, Z. Piwowarska, K. Kruczala, R. Dziembaj. *J Chem Soc, Faraday Trans*, **90** (1994), 2099–2106.
- [162] M. Hasik, W. Turek, E. Stochmal, M. Lapkowski, A. Pron. *J Catal*, **147** (1995), 544–551.
- [163] A. Bielański, J. Poźniczek, A. Małecka. *Bull. Polish Acad. Sci. Chem.*, **45** (1997), 41–52.
- [164] K. Pielichowski, M. Hasik. *Synth. Met.*, **89** (1997), 199–200.
- [165] J. Gong, Z. Su, R. Wang, L. Qu. *Synth. Met.*, **101** (1999), 750.
- [166] A. Bielański, R. Dziembaj, A. Małecka-Lubańska, J. Poźniczek, M. Hasik, M. Drozdek. *J. Catal.*, **185** (1999), 363–370.
- [167] A. Bielański, A. Małecka-Lubańska, A. Micek-Ilnicka, J. Poźniczek. *Topics in Catalysis*, **11/12** (2000), 43–53.
- [168] J. W. Sobczak. *Aktywność katalityczna palladu w matrycach polimerów skoniugowanych – w reakcjach uwodorniania*. Rozprawa doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, 1998.
- [169] J. W. Sobczak, B. Lesiak, A. Jabłoński, A. Kosiński, W. Palczewska. *Polish J. Chem.*, **69** (1995), 1732–37.
- [170] W. Palczewska. Własności powierzchniowe i katalityczne przewodzących polimerów skoniugowanych, domieszkowanych metalami, 1994. Sprawozdanie z projektu badawczego nr 2 0898 91 01/p03.
- [171] Gmelin. *Gmelin Handbook of Inorg. Chem. Syst. 65 Suppl. Springer*, **B2** (1989), 66–139.
- [172] E. N. Marvell, T. Li. *Synthesis*, **8** (1973), 457–68.
- [173] Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, I. Toyoshima. The Preparation and Characterization of Small Palladium Particles. W: *The Proceedings of the Seventh International Conference on Vacuum Metallurgy ICVM*. 1982.
- [174] C. Noupa, J.-L. Rousset, B. Tardy, J.-C. Bertolini. *Catal. Lett.*, **22** (1993), 197–203.
- [175] B. Tardy, C. Noupa, C. Leclercq, J. C. Bertolini, A. Hoareau, M. Treilleux, J. P. Faure, G. Nihoul. *J. Catal.*, **129** (1991), 1–11.
- [176] M. Hasik, A. Drelinkiewicz, M. Choczynski, S. Quillard, A. Pron. *Synth. Met.*, **84** (1997), 93–94.
- [177] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Choczynski. *Mater. Res. Bull.*, **33** (1998), 739–762.



- [178] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Kloc. *J. Catal.*, **186** (1999), 123–133.
- [179] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, S. Quillard, C. Paluszkiwicz. *J. Mol. Struct.*, **511-512** (1999), 205–215.
- [180] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Choczyński, M. Kloc. Polymers with supported palladium as catalysts for hydrogenation reaction. W: *Abstracts XI ICC, Kraków*. 1997.
- [181] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Kloc. *Synth. Met.*, **102** (1999), 1307–8.
- [182] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Kloc. *Catal. Lett.*, **64** (2000), 41–7.
- [183] S. W. Huang, K. G. Neoh, C. W. Shih, D. S. Lim, E. T. Kang, H. S. Han, K. L. Tan. *Synth. Met.*, **96** (1998), 117–122.
- [184] Theophilou, R. Aznar, A. Munardi, J. Sledz, S. F., H. Naarmann. *Synth. Met.*, **16** (1986), 337–342.
- [185] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman. *Synth. Met.*, **76** (1996), 157–60.
- [186] W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, red. *Conjugated Polymers and Related Materials*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [187] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Y. Hong. *Synth. Met.*, **85** (1997), 1073–1076.
- [188] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda. *Synth. Met.*, **29** (1989), E303–E312.
- [189] A. I. Vogel. *Preparatyka organiczna*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1984.
- [190] D. Briggs, M. P. Seah, red. *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, tom 1 z serii *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, Chichester, 1990, 112–141.
- [191] *Annual Book of ASTM Standards. ASTM Standard E673-95c*, tom 3.06. ASTM Committee E-42, Philadelphia, 1995.
- [192] A. Jablonski, I. S. Tilinin, C. J. Powell. *Physica Review B*, **54** (1996), 10 927–10 937.
- [193] A. Jablonski, B. Lesiak, L. Zommer, M. F. Ebel, H. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuki, S. Tougaard. *Surf. Interface Anal.*, **21** (1994), 724–730.
- [194] A. Jabłoński, W. Palczewska. *Przemysł Chemiczny*, **70** (1991), 154–8.
- [195] L. Sabbatini, P. G. Zambonin, red. *Surface Characterization of Advanced Polymers*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1993.
- [196] G. Beamson, D. Briggs. *High Resolution XPS of Organic Polymers*. Wiley, Chichester, 1992, 26–31.
- [197] C. J. Powell, A. Jablonski. *J. Phys. Chem Ref. Data*, **28** (1999), 19–62.
- [198] A. Jablonski. *Surface Science*, **151** (1985), 166–82.
- [199] NIST Elastic-Electron-Scattering Cross-Section Database. National Institute of Standards and Technology, 1996. Standard Reference Data Program, Database 64.
- [200] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. *Surf. Interface Anal.*, **21** (1994), 165–176.
- [201] W. H. Gries. *Surf. Interface Anal.*, **24** (1996), 38–50.
- [202] B. Lesiak, A. Jablonski, J. Zemek, M. Trchowa, J. Stejskal. *Langmuir*, **16** (2000), 1415.
- [203] B. Lesiak, A. Kosiński, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, J. Zemek, P. Jiricek, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny. *Appl. Surf. Sci.*, **144-145** (1999), 168–172.
- [204] B. Lesiak, A. Kosiński, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, J. Zemek, P. Jiricek. *Polish J. Chem.*, **74** (2000), 847–865.
- [205] B. Lesiak, A. Kosiński, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, M. Zagórska, I. Kulszewicz-Bajer, G. Gergely. *App. Surf. Sci.*, **174** (2001), 70–85.
- [206] C. J. Smithells. *Metals reference book*. Butterworths, London, 1967.
- [207] R. Jenkins, R. L. Snyder. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, tom 138 z serii *Chemical analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [208] M. Aldissi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 121–131.
- [209] Z.-I. Takehara, K. Kanamura, S.-I. Yonezawa, T. Hanawa. *J. Power Sources*, **25** (1989), 277–285.
- [210] D. Fritsch, K. Peinemann. *Catal. Today*, **25** (1995), 277–283.
- [211] A. Kosiński, B. Lesiak, A. Presz, W. Lojkowski. Low-Energy High Resolution Scanning Electron Microscopy study of the morphology of polyacetylene and polyaniline catalysts supports. W: *Proceedings of X Conference on Electron Microscopy of So-*

- lids, pod redakcją E. Jeziarska, J. A. Kozubowski. Warsaw University of Technology — Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw — Serock, 1999.
- [212] L. J. van der Pauw. *Philips Technical Rev.*, **20** (1958), 220–224.
- [213] H. C. Montgomery. *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 2971–975.
- [214] R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette. *Handbook of conducting polymers*, ed. T.A. Skotheim, Dekker, N.Y., **1** (1986), 213–263.
- [215] M. Kryszewski. *Metody dynamicznej analizy termicznej w badaniach polimerów*. Instytut Chemii Fizycznej PAN, 1973.
- [216] M. A. White. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. W: *Physical Methods in Supramolecular Chemistry*, pod redakcją J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. Lehn, tom 8, rozdz. 4. Pergamon, Oxford, 1996, 180–223.
- [217] A. Presz, M. Skibska, M. Pilecki. *Powder Handl. Process.*, **7** (1995), 321–5.
- [218] J. Sobczak, T. Bolesławska, M. Pawłowska, W. Palczewska. Stereoselective hydrogenation over palladium catalysts for syntheses of insect sex pheromones. W: *Heterogenous catalysis and fine chemicals*. CNRS, Poitiers, 1988.
- [219] T. Bolesławska, M. Cieślak. *Przemysł Chemiczny*, **67** (1988), 183–186.
- [220] P. Rylander. *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*. Academic Press, New York, 1979, 13–30.
- [221] M. Freifelder. *Practical Catalytic Hydrogenation*. Wiley-Interscience, New York, 1971, 96–109.
- [222] H. Lindlar. *Helv. Chim. Acta*, **35** (1952), 446–450.
- [223] J. W. Sobczak, E. Sobczak, B. Lesiak, W. Palczewska, A. Kosiński. *J. Alloys Compd.*, **286** (1999), 98–102.
- [224] W. Palczewska, I. Ratajczykowa, I. Szymerska, M. Krawczyk. Lead and carbon monoxide as additives modifying the selectivity of palladium catalysts in partial hydrogenation of acetylenes. W: *Proceedings 8<sup>th</sup> ICC, Berlin*, tom 4. Verlag-Chemie, Weinheim, 1984.
- [225] W. Palczewska, M. Cretti-Bujnowska, J. Pielaszek, J. Sobczak, J. Stachurski. Palladium-boron blacks; characterization and catalytic activity. W: *Proceedings 9<sup>th</sup> ICC, Calgary*. 1988.
- [226] W. Palczewska, J. Sobczak. *Przemysł Chemiczny*, **69** (1990), 376–379.
- [227] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26** (1984), 81–140.
- [228] D. Raoux. *Z. Phys. B. — Cond. Matt.*, **61** (1985), 397–403.
- [229] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [230] Römo II at X1, 2000. [http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental\\_stations/stations/X1.1\\_ROEMO\\_II.htm](http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/X1.1_ROEMO_II.htm).
- [231] N. Basescu, Z.-X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou. *Nature*, **327** (1987), 403–405.
- [232] D. D. Erickson, W. H. Smyrl, D. S. Ginley. *J. Electrochem. Soc.*, (1986), 1985–6.
- [233] D. Gläser, T. Schimmel, T. Schwoerer, H. Naarmann. *Makromol.Chem.*, **190** (1989), 3217–3229.
- [234] G. A. Arbuckle. *Polyacetylene: Relationship between electronic, optical and magnetic properties and conjugation length*. Rozprawa doktorska, University of Pennsylvania, 1987.
- [235] M. A. Schen. *Polyacetylene polymerization, structure, and electrical transport properties*. Rozprawa doktorska, University of Massachusetts, 1985.
- [236] T. A. Skotheim, red. *Handbook of Conducting Polymers*, tom 2, rozdz. 35. Marcel Dekker Inc., New York, 1986, 1280–82.
- [237] K. Akagi, K. Sakamaki, A. Goshō, T.-S. Liang, S. H., M. Kyotani. *Synth. Met.*, **84** (1997), 419–420.
- [238] J. C. Bertolini, P. Delichere, B. C. Khanra, J. Massardier, C. Noupa, B. Tardy. *Catal. Lett.*, **6** (1990), 215–224.
- [239] A. Bielański. *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN, Warszawa, 1997, 415.
- [240] W. Romanowki. *Mikrocząsteczki i klustery metaliczne w katalizie*. PWN, Warszawa – Wrocław, 1983, 3–5.
- [241] R. S. Berry. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990), 2343–2349.



- [242] C. R. Henry. *App. Surf. Sci.*, **164** (2000), 252–259.
- [243] G. Carturan, G. Fachini, G. Cocco, S. Enzo, G. Navazio. *J. Catal.*, **76** (1982), 405–417.
- [244] Y. A. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov, V. I. Zaikovskii. *Appl. Catal.*, **54** (1989), 277–88.
- [245] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, D. N. E. Buchanan. *Phys.Rev. B*, **33** (1986), 5384–5390.
- [246] S. B. DiCenzo, G. K. Wertheim. *Comments Solid State Phys.*, **11** (1985), 203–19.
- [247] T. T. P. Cheung. *Surf. Sci.*, **127** (1983), L129–L134.
- [248] S. Kohiki. *Appl. Surf. Sci.*, **25** (1986), 81–94.
- [249] R. C. Baetzold. *J. Phys. Chem.*, **82** (1978), 738–744.
- [250] L. V. Nosova, M. V. Stenin, Y. N. Nogin, Y. A. Ryndin. *Appl. Surf. Sci.*, **55** (1992), 43–48.
- [251] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo. *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 844–847.
- [252] S. Kohiki. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **48** (1985), 71–8.
- [253] D. Bonnin, P. Kaiser, J. Desbarres. *EXAFS Computer Program for PC IBM*, 1988.
- [254] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, **29** (1989), E141–E150.
- [255] A. Proń, M. Zagorska, Y. Nicolau, F. Genoud, M. Nechtschein. *Synth. Met.*, **84** (1997), 89–90.
- [256] J. W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **8** (1998), 295–302.
- [257] J. W. Sobczak, A. Kosiński, A. Jablonski, W. Palczewska. *Topics in Catalysis*, **11/12** (2000), 307–316.
- [258] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronic Division, Eden Prairie, 1992.
- [259] B. Bellamy, S. Mechken, A. Masson. *Suppl.Z.Phys.D*, **26** (1993), 61–63.
- [260] N. A. Dhas, H. Cohen, A. Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997), 6834–3838.
- [261] H. Tietz, P. Neitzel, K. Schwetlick, R. Szargan. *Z.Chem.*, **24** (1984), 186.
- [262] J. W. Sobczak, E. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński. *J. Alloys Compd.* W druku.
- [263] M. P. Stevens. *Wprowadzenie do chemii polimerów*, rozdz. 3. PWN, Warszawa, 1983, 70–71.
- [264] L. Abell, S. J. Pomfret, P. N. Adams, A. P. Monkman. *Synth. Met.*, **84** (1997), 127–128.
- [265] P. Rannou, M. Nechtschein, J. P. Travers, D. Berner, A. Wolter, D. Djurado. *Synth. Met.*, **101** (1999), 734–737.
- [266] B. Lesiak, A. Jabłoński, L. Zommer, A. Kosiński, G. Gergely, A. Konkol, A. Sulyok, C. S. Daroczi, P. Nagy. Comparison of Al and Ni Reference Samples for Determining of the inelastic Mean Free Path of Electrons Using Different Electron Spectrometers. W: *ECASIA '95 6<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*, pod redakcją H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs. John Willey & Sons, Chichester, 1995. Montreux — Switzerland.
- [267] B. Lesiak, A. Kosiński, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny. *Surf. Interface Anal.*, **29** (2000), 614–623.



## A. Skróty i akronimy używane w pracy

**AES** *Auger Electron Spectroscopy* – spektroskopia elektronów Augera,

**DSC** *Differential Scanning Calorimetry* – różnicowa kalorymetria skanująca,

**EPES** *Elastic-Peak Electron Spectroscopy* – spektroskopia elektronowa piku elastycznego,

**EXAFS** *Extended X-ray Absorption Fine Structure* – rozciągnięta struktura subtelna rentgenowskiego widma absorpcyjnego,

**IMFP** *Inelastic Mean Free Path* – nieelastyczna droga swobodna,

**IR** *InfraRed* – spektroskopia w podczerwieni,

**PA** poliacetylen:

**S-PA** otrzymany metodą wg Shirakawy,

**N-PA** otrzymany metodą wg Naarmanna,

**$\nu$ -PA** otrzymany metodą wg Tsukamoto,

**PANI** polianilina:

**PGB** polianilina w formie pernigraniliny,

**EB** polianilina w formie emeraldyny,

**LEB** polianilina w formie leukoemeraldyny,

**SEM** *Scanning Electron Microscopy* – skaningowa mikroskopia elektronowa,

**TGA** *ThermoGravimetric Analysis* – analiza termogravimetryczna,

**XANES** *X-ray Absorption Near Edge Structure* – analiza krawędzi absorpcji przy użyciu promieniowania rentgenowskiego,

**XPS** *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim,

**XRD** *X-Ray Diffraction* – dyfrakcja promieni rentgenowskich.

## B. Publikacje autora pracy doktorskiej

1. J. W. Sobczak, B. Lesiak, A. Jabłoński, A. Kosiński, W. Palczewska.

Polyaniline doped with platinum or palladium as novel catalysts in alkyne hydrogenation.

*Polish J. Chem.*, **69** (1995), 1732–37.

2. B. Lesiak, A. Jabłoński, L. Zommer, A. Kosiński, G. Gergely, A. Konkol, A. Sulyok, Cs. S. Daroczi, P. Nagy.

Comparison of Al and Ni reference samples for determining of the inelastic mean free path of electrons using different electron spectrometers.

Red. H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs, *Proceedings of 6<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*, str. 619–622. John Wiley & Sons, Chichester (1995).

3. J. W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska.

Surface chemical sensitivity of polyaniline doped with palladium or platinum compounds.

*Adv. Mater. Opt. Electron.*, **8** (1998), 295–302.

4. J. W. Sobczak, E. Sobczak, B. Lesiak, W. Palczewska, A. Kosiński.

EXAFS investigations of Pd-doped conductive polymers.

*J. Alloys Compd.*, **286** (1999), 98–102.

*(Druga nagroda w konkursie na najlepszą publikację ICHF PAN za rok 1999)*

5. J. W. Sobczak, A. Kosiński, A. Jablonski, W. Palczewska.  
Catalytic reactivity and surface chemistry of polyaniline(EB)-Pd-H<sub>2</sub>O systems.  
*Topics in Catalysis*, **11/12** (2000), 307–316.
6. B. Lesiak, A. Kosiński, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, J. Zemek, P. Jiricek, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny.  
Determination of the electron inelastic mean free path in polyacetylene by elastic peak electron spectroscopy using different spectrometers.  
*Appl. Surf. Sci.*, (144-145) (1999), 168–172.
7. B. Lesiak, A. Kosiński, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, J. Zemek, P. Jiricek.  
Characterisation of polyacetylene and polyacetylene doped with palladium.  
*Polish J. Chem.*, **74** (2000), 847–865.
8. A. Kosiński, B. Lesiak, A. Presz, W. Lojkowski.  
Low-energy high resolution scanning electron microscopy study of the morphology of polyacetylene and polyaniline catalysts supports.  
Red. E. Jeziarska, J. A. Kozubowski, *Proceedings of X Conference on Electron Microscopy of Solids*, str. 367–70, Serock. Warsaw University of Technology, Warsaw (1999).
9. B. Lesiak, A. Kosiński, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny.  
Determination of the inelastic mean free path of electrons in polyaniline samples by elastic peak electron spectroscopy.  
*Surf. Interface Anal.*, **29** (2000), 614–623.
10. J. W. Sobczak, E. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński.  
XANES investigations of Pd-doped polyaniline.  
red. W. Dix, T. Kracht, G. Materlik, J. R. Schneider, *HASYLAB Annual Report*

2000, str. 231–2. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg (2000).

11. B. Lesiak, A. Kosiński, A. Jablonski, L. Kövér, J. Tóth, D. Varga, I. Cserny, M. Zagórska, I. Kulszewicz-Bajer, G. Gergely.

Determination of the inelastic mean free path of electrons in polythiophenes using elastic peak electron spectroscopy method.

*App. Surf. Sci.*, **174** (2001), 70–85.

12. J. W. Sobczak, E. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński.

XANES investigations of Pd-doped polyaniline.

*J. Alloys Compd.* w druku.



B 344/2001



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.344/2001**



0000000258777