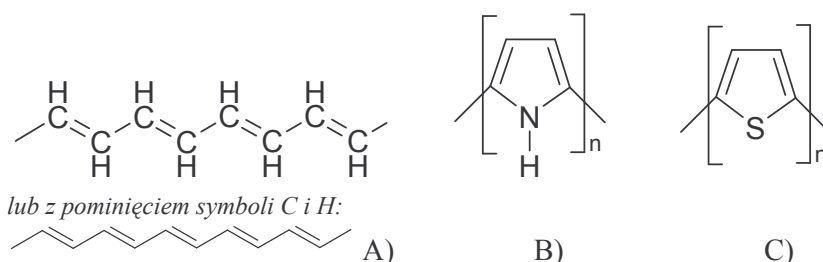


Otrzymywanie warstw polimeru przewodzącego jako materiału do kondensatorów elektrochemicznych i ogniw galwanicznych

1. Polimery przewodzące

Polimery przewodzące, inaczej polimery aktywne elektrodowo, to grupa związków wielkocząsteczkowych posiadających wiązania podwójne oddzielone wiązaniami pojedynczymi. Taki układ wiązań to tzw. wiązania sprzężone. Wiązania sprzężone gwarantują możliwość uzyskania niskiej oporności materiału nawet do poziomu oporności metali, dobrych przewodników elektronowych jak np.: miedź. Z tej przyczyny polimery przewodzące nazywane są często syntetycznymi metalami, (synthetic metals).

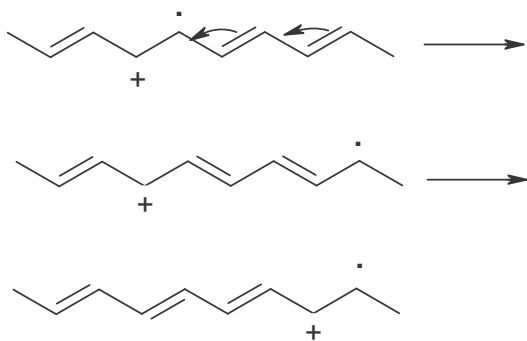
Polimerami przewodzącymi są między innymi: poliacetylen $(-C_2H_2-)_n$ oraz polimery heterocykliczne takie jak polipirol, polianilina, politiofen oraz ich modyfikacje. Na Rys. 1 przedstawiono fragment łańcucha poliacetyleny (A) oraz polipirol (B)



Rys.1.1. Fragment łańcucha poliacetyleny (A), polipirolu (B), politiofenu (C).

Polimery w formie obojętnej (przedstawionej na rysunku) nie przewodzą prądu, są izolatorami. Przewodność właściwa osiąga wartość od 10^{-6} do $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$.

Łańcuch polimerowy zaburzony poprzez usunięcie elektronów (utlenienie, Rys.1.2), czy poprzez redukcję (dostarczenie elektronów do łańcucha polimerowego) wykazuje zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Przewodność tzw. dotowanych polimerów osiąga wartości przewodności właściwej od 10^{-1} do 1 S cm^{-1} . Polimer utleniony nazywamy polimerem przewodzącym typu-p, Polimer zredukowany nazywamy polimerem przewodzącym typu-n. Nazewnictwo wskazuje na podobieństwo do półprzewodników, jednakże istota domieszkowania w przypadku polimerów jest odmienna od tej, jaką spełnia domieszkowanie w półprzewodnikach. Domieszką w przypadku polimeru przewodzącego jest jon przeciwnego znaku do ładunku polimeru. Dla polimeru utlenionego (typu-p) o ładunku dodatnim domieszką będą aniony. Polimer przewodzący typu-n domieszkowany jest kationami. Rola przeciw-jonów to zapewnienie elektroobojętności układu.

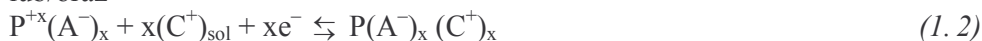


Rys.1.2. Schemat przemieszczania kationo-rodnika w łańcuchu poliacetyleny.

Tak więc, polimer zubożony jest jonami o przeciwnym znaku, które nazywamy przeciwnonami. Te z kolei mogą opuścić matrycę polimerową, gdy zmienia się jej ładunek. Polimer przewodzący jest przewodnikiem jonowym i elektronowym jednocześnie. Transportowi zaburzenia elektronowego (np: kationo-rodnika jak na rys. 1.2) wzdłuż łańcucha polimeru towarzyszy transport jonów przeciwnego znaku. Ogólny schemat reakcji elektrodowej dla polimeru użytego jako materiał elektrodowy można przedstawić następująco:



lub/oraz



gdzie: P – oznacza obojętny łańcuch polimerowy, P⁺ – jest formą utlenioną polimeru, A⁻ i C⁺ to odpowiednio przeciwnon i współnon (non obdarzony takim samym znakiem jak forma przewodząca polimeru).

Schemat przedstawiony powyżej ilustruje udział obu jonów w magazynowaniu ładunku w polimerowej osnowie. Polaryzacja katodowa (redukcja) prowadzi w efekcie do zubożenia polimeru; powstaje wówczas forma P pozbawiona ładunku. Towarzyszy temu desorpcja anionu (1.1) lub/oraz wprowadzenie kationu do matrycy polimerowej (1.2).

1.1. Otrzymywanie polimerów przewodzących

Syntezę związków wielkocząsteczkowych można przeprowadzić na drodze chemicznej i elektrochemicznej. Polimeryzacja chemiczna wymaga użycia katalizatorów. W wyniku reakcji powstaje stały polimer, np: C₂H_{2(g)} →(CH)_{x(s)}.

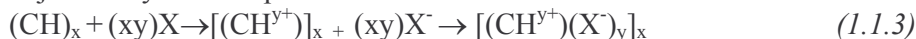
Działanie utleniacza na wielkocząsteczkowy produkt prowadzi do utworzenia dodatnio naładowanego łańcucha. Stopień, w jakim łańcuch jest naładowany nazywamy stopniem dotowania. Utlenienie łańcucha za pomocą czynnika X przebiega zgodnie z reakcją :



utlenieniu towarzyszy redukcja czynnika X:



Reakcja sumaryczna ma postać:



gdzie X⁻ to jon Cl⁻, Br⁻,....

Przez analogię do półprzewodników, X⁻ nazywany jest domieszkującym przeciwnonem albo jonem domieszki.

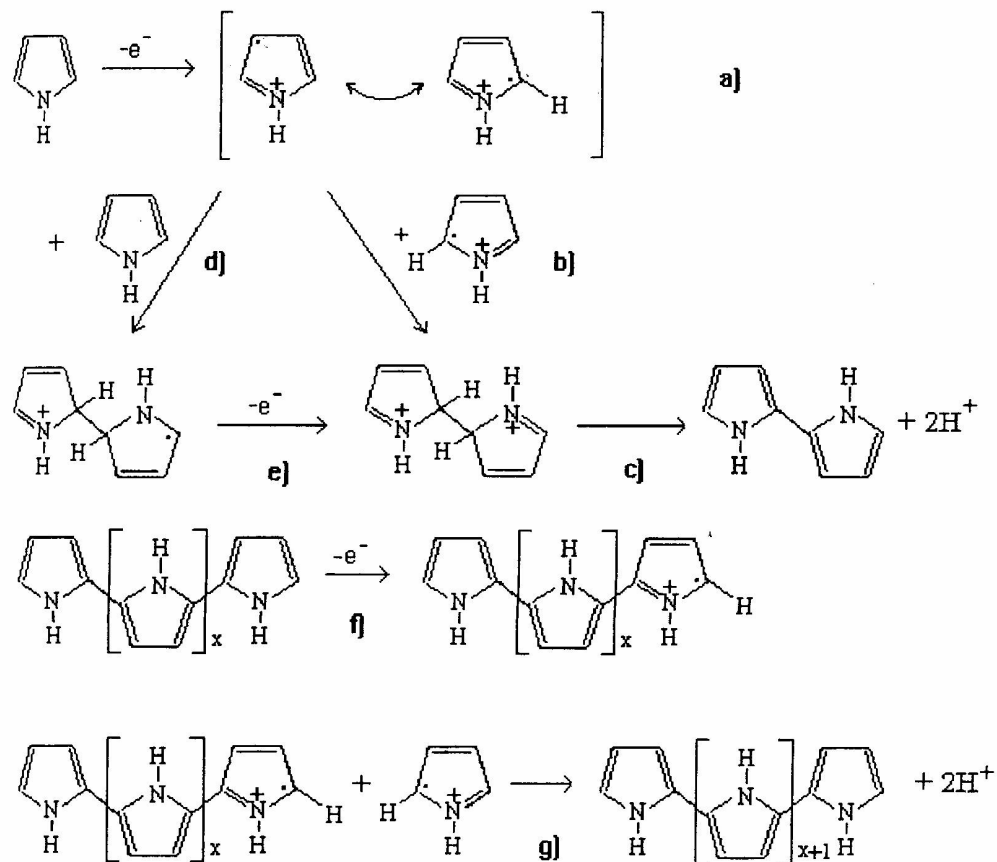
Utleniaczami dla polimerów heterocyklicznych są często sole żelaza Fe(III). Polimeryzacja chemiczna prowadzi do otrzymania polimerów o dużej rozpiętości długości łańcucha, co wpływa na niejednorodność otrzymanego materiału. Takich wad nie ma polimeryzacja elektrochemiczna.

Polimeryzacja elektrochemiczna polega na użyciu elektrody jako utleniacza zarówno dla monomeru, w celu uzyskania łańcucha polimerowego, jak i dla polimeru w celu uzyskania odpowiedniego stopnia dotowania (domieszkowania). Proces elektrolizy przebiegający na anodzie może przebiegać przy kontrolowanym potencjale elektrody jak i przy kontrolowanym natężeniu prądu. Polimery otrzymywane na drodze polimeryzacji elektrodowej są polimerami utlenionymi (w swej przewodzącej formie). Tabela 1 przedstawia potencjały oksydacyjne E_{utl} (utleniające), których przekroczenie jest wymagane dla otrzymania wybranych polimerów na anodzie i ich utlenienia. Wartości potencjałów podane są względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Jak widać najtrudniej jest otrzymać politiofen, gdyż potencjał utlenienia monomeru (tiofenu) przekracza potencjał rozkładu wody.

Tabela 1.1.1.Potencjały utlenienia związków heterocyklicznych i polimerów na anodzie.

związek	E_{utl} /V wzgl.NEK
polipirol	0,28
Pirol (monomer)	0,6
Poli(metylenotiofen)	0,65
poliacetylen	0,70
politiofen	1,05
2-metyleno-tiofen (monomer)	1,4
Tiofen (monomer)	1,6
Anodowy rozkład wody na Pt 0.1M Na ₂ SO ₄	1,1

1.1.2. Schemat reakcji elektrodowego utlenienia pirolu, (dla zainteresowanych) [1].



Rys. 1.2.1. Mechanizm utleniania pirolu na anodzie nierozpuszczalnej.

2. Polimer jako katoda ogniwa litowego

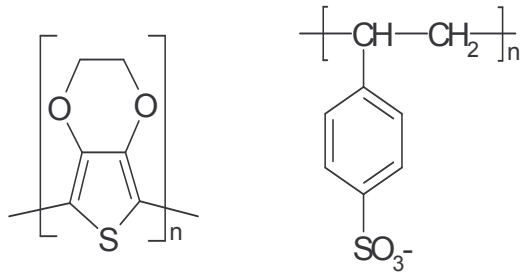
W bateriach litowych i litowo-jonowych syntetyczne metale (polimery przewodzące elektronowo) są wykorzystywane jako elektrody dodatnie, czyli katody. Anodami (elektrodami ujemnymi ogniw) są: lit metaliczny w ogniwach litowych, oraz materiały węglowe $\text{Li}_{(1-x)}\text{C}_6$ w ogniwach litowo-jonowych.

Jeśli jako przeciw-jon utlenionego polimeru zastosowany zostanie makrocząsteczkowy anion, wówczas reakcją przebiegającą w trakcie redukcji matrycy polimeru będzie reakcją wymiany kationu (reakcja (1.2 str.2)). Makromolekuły, ze względu na swój rozmiar, nie mogą opuścić matrycy. W materiale kompozytowym złożonym z polimeru z nieruchomymi anionami kationy ulegają elektrosorpcji, a ilość jonów sorbowanych i desorbowanych z elektrolitu zewnętrznego zależy od poziomu utlenienia polimeru.

Makrocząsteczkowe jony (o których mowa powyżej) powstają w reakcji dysocjacji **polielektrolitów**.

Polielektrolitem nazywamy związek wielkocząsteczkowy zdolny do dysocjacji w kontakcie z polarnym rozpuszczalnikiem. Przykładem polielektrolitu może być poli(2-styrenosulfonian sodowy), Rys.3.1. Związek ten w wodzie dysocjuje na proste kationy sodowe i polimerowe aniony, które w jednej cząsteczce zawierają n grup $-\text{SO}_3^-$ obdarzonych ładunkiem ujemnym.

Spośród znanych polimerów przewodzących do najbardziej odpornych na działania otoczenia należy poli(3,4-etylenodioksytyofen), PEDOT. Polimer ten został zaprojektowany przez naukowców firmy Bayer. Rys. 3 przedstawia PEDOT.



Rys.3.1. Od lewej poli(3,4-etylenodiotyofen) (PEDOT) oraz anion polimerowy poli(2-styrenosulfonianowy (PSS).

Układ polimer typu-p/polielektrolit jest wykorzystywany jako katoda w odwracalnym ogniwie litowym. Redukcja przebiega wraz z elektrosorpcją Li^+ :



A- oznacza grupę $-\text{SO}_3^-$ makrocząsteczki polianionu.

Polimery przewodzące wykorzystywane są również w innych urządzeniach do magazynowania energii. Są nimi elektrochemiczne kondensatory.

3. Kondensatory elektrochemiczne

3.1 Kondensatory elektrycznej warstwy podwójnej

W kondensatorach elektrochemicznych ładunek elektrostatyczny zgromadzony jest na granicy faz pomiędzy powierzchnią elektrody a elektrolitem. Na granicy faz istnieje elektryczna warstwa podwójna, ładunki przeciwne rozdzielone są poprzez cienką warstwę rozpuszczalnika o grubości **od 0,3 do 0,5 nm ($\text{nm } 10^{-9} \text{ m}$)**. Pierwszy model elektrycznej warstwy podwójnej granicy faz metal/elektrolit podał w XIX wieku Helmholtz. Dalej koncepcja elektrycznej warstwy podwójnej została rozszerzona przez Gouya i Chapmanna, którzy zaobserwowali, iż istnieją dwie składowe kondensatora granicy faz: część sztywna zwana warstwą Helmholtza o pojemności C_H i część rozmyta zwana warstwą Gouya-Chapmanna o pojemności C_{GC} . Obie stanowią dwa szeregowo połączone kondensatory o pojemności C_{dl} :

$$C_{dl}^{-1} = C_H^{-1} + C_{GC}^{-1} \quad (3.1.1.)$$

Pojemność C kondensatora zależy od jego geometrii i przenikalności elektrycznej ośrodka:

$$C = \varepsilon \varepsilon^0 S / d \quad (3.1.2.)$$

d - grubość warstwy elektrolitu

S - powierzchnia

ε - stała dielektryczna

ε^0 - przenikalność elektryczna próżni $8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

W zwykłych elektrotechnicznych kondensatorach odległość pomiędzy okładkami jest znacznie większa niż w kondensatorach elektrochemicznych wykorzystujących zjawisko tworzenia elektrycznej warstwy podwójnej (dla miki 1000 nm). Stąd bierze się znacznie większa pojemność kondensatorów elektrochemicznych w porównaniu ze zwykłymi kondensatorami. Porowate materiały elektrodowe o rozwiniętej powierzchni (np: węglowe, grafitowe o powierzchni specyficznej $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ wykazują pojemność elektrycznej warstwy

podwójnej $C = 15 \mu\text{F}$ na cm^2 powierzchni rzeczywistej, pozwalają uzyskać pojemność 150 F/g. (Student proszony jest o przeliczenie podanej wielkości.) Stąd też termin **superkondensator** czy **ultrakondensator** są uzasadnione.

3.2. Kondensatory elektrochemiczne wykorzystujące pseudopojemność

Innego rodzaju pojemność pojawia się na elektrodach, w których wewnątrz przebiega reakcja przeniesienia ładunku w materiale elektrody. Mówimy, że przebiega proces faradajowski, czyli jeden z rodzajów atomów zmienia swój stopień utlenienia jak dla przykładu zmienia się stopień utlenienia ruten w tlenku rutenu. Dla tych materiałów często charakterystyka prądowo-napięciowa jest w przybliżeniu liniowa, podobnie jak dla prądów pojemności elektrycznej warstwy podwójnej*. Elektroda zachowuje się jak kondensator, i też pomiar $I-E$ jest typowy jak dla kondensatora. Pojemność takiego kondensatora może przyjmować duże wartości, lecz jej obecność nie wynika z obecności ładunków elektrostatycznych na granicy faz, lecz z istnienia procesu przeniesienia ładunku. Pojemność ta nosi nazwę **pseudo-pojemności redoks** w odróżnieniu od pojemności elektrycznej warstwy podwójnej. Tego rodzaju pseudo-pojemność może pojawić się wówczas, gdy wiele jedno-elektronowych procesów odbywa się na elektrodzie. Przykładem materiałów spełniających taki warunek są tlenki metali przejściowych (jak wspomniany powyżej RhO_x) oraz polimery przewodzące takie jak polianilina, polipirol czy politiofen. Materiały te zachowują bardzo dobrą stabilność podczas tysięcy cykli ładowania i rozładowania.

Kondensatory elektrochemiczne bazujące na pojemności elektrycznej warstwy podwójnej czy też pseudo-pojemności redoks są wykorzystywane w połączeniu z ogniwami galwanicznymi i ogniwami paliwowymi np.: w pojazdach mechanicznych, w komputerach stacjonarnych i przenośnych. Sprzężony z ogniwem galwanicznym superkondensator jest elementem dostarczającym energię elektryczną o odpowiedniej mocy w wymaganym czasie. Tak działa zasilanie wspomagające pracę komputera gwałtownie pozbawionego zasilania zewnętrznego.

4. Wykonanie ćwiczenia

4.1 Elektrolit

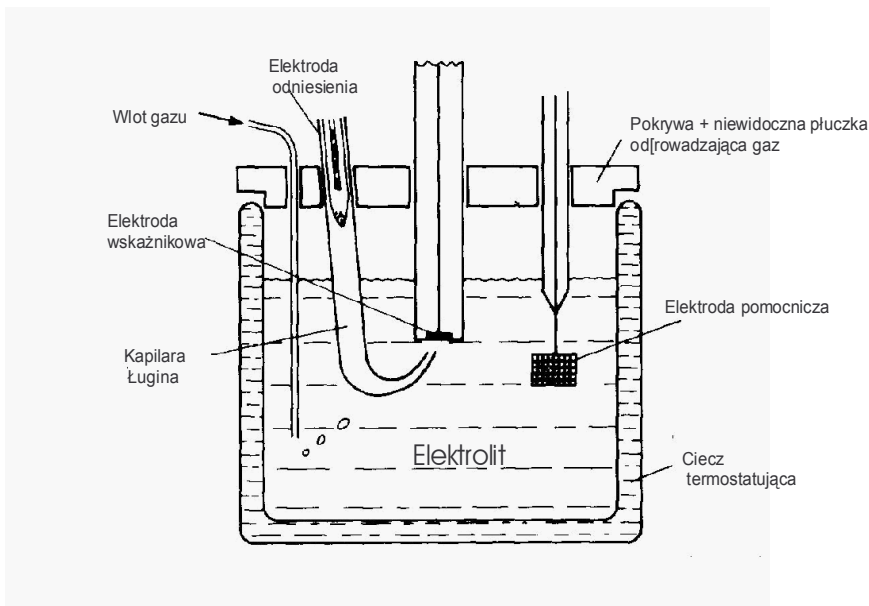
Przygotować roztwór zawierający monomer i elektrolit podstawowy o składzie podanym przez prowadzącego (np.: 0.02 M EDT w 0.1 M PSS).

4.2 Elektrody

Powierzchnię elektrody, na której zostanie osadzony polimer oczyścić mechanicznie stosując proszek Al_2O_3 o grubości ziarna $0.05 \mu\text{m}$. Elektrode opłukać starannie wodą 3x destylowaną. Następnie umieścić elektrodę w łaźni ultradźwiękowej na czas ok. 3. minut.

Przeciw-elektrodę wykonaną z siatki Pt wygrzać do czerwoności w płomieniu redukującym palnika gazowego (propan-butan). Elektrode chloro-srebrową Ag/AgCl (1M KCl) użyć jako elektrodę odniesienia.

Wszystkie elektrody umieścić w naczyniu elektrochemicznym (patrz Rys.4.1.).



Rys. 4.1. Naczynie elektrochemiczne.

4.3 Elektroliza

Podłączyć elektrody do potencjostatu. Przeprowadzić elektrolizę przy potencjale anodowym. Dla EDT potencjał mierzony względem elektrody Ag/AgCl (0.1M KCl) powinien wynosić +0.85 V.

Zarejestrować krzywą przedstawiającą zmiany natężenia prądu w czasie elektrolizy, tzw. krzywą chronoamperometryczną (*chronos* z greki oznacza czas). Obliczyć ładunek zużyty podczas elektrolizy. Obliczyć grubość warstwy otrzymanego polimeru, wiedząc, że 16,6 mC/cm² potrzeba, aby otrzymać warstwę o grubości 0.1 μm PEDT.

4.4 Wyznaczenie pojemności elektrycznej warstwy polimeru

Wstawić elektrodę pokrytą warstwą polimeru do 3-elektrodowego naczynia z elektrolitem 0,2 M Na₂SO₄.

Zmierzyć impedancję Z elektrody pokrytej polimerem przy podanej częstotliwości prądu zmiennego o amplitudzie 10 mV, dla elektrody o powierzchni 0.1 – 10 cm² częstotliwość f sygnału *ac* powinna wynosić 1 Hz. Obliczyć pojemność warstwy C polimeru ze wzoru:

$$Z = R + 1/(2\pi fC), \quad (4.1)$$

gdzie R odpowiada rezystancji układu (część rzeczywista impedancji) przy danej częstotliwości sygnału. Wyrażenie $1/2\pi fC$ odpowiadające części urojonej impedancji [Kurs fizyki- elektryczność].

4.5 Wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji

Otrzymać warstwę polimeru jak w p. 4.3. Zmierzyć ładunek $Q = it$. Obliczyć grubość warstwy polimeru, wiedząc, że 16 mC/cm² odpowiada warstwie o grubości 0.1 μm. Przyjąć, że długość drogi dyfuzji l jest równa grubości warstwy polimeru.

Przenieść elektrodę polimerową do naczynia 3-elektrodowego z roztworem elektrolitu wodnego (wg wskazań prowadzącego). Zmierzyć potencjał stacjonarny.

Zmierzyć widmo impedancyjne elektrody polimerowej w roztworze elektrolitu wodnego (np: 0.1M KCl) przy potencjale stacjonarnym w zakresie częstotliwości sygnału ac od 20 kHz do 0.1Hz. Amplituda sygnału 10mV.

Obliczyć efektywny współczynnik dyfuzji:

$$D = \omega_D \cdot l^2$$

dla częstotliwości ω_D zmienia się przebieg widma impedancji próbki z nachylenia 45° do 90° [5].

Pomiary przeprowadzić dla warstw o różnej grubości.

Literatura:

1. P.B. Bruce, Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, London 1995
2. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c-03-elchem-cap.htm>
3. Dowolny podręcznik Fizyki, dział *Elektryczność*
4. Z. Florjańczyk, S. Pęczak, Chemia Polimerów tom I, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1997.
- [5]. W. Bogusz, F. Krok, Elektrolity Stałe, WNT, Warszawa 1996.