



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Anna Dettlaff
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Badania nad nanokompozytami bazującymi na polimerach przewodzących oraz materiałach węglowych w celu zastosowania ich w superkondensatorach

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Nanocomposites based on conducting polymer and carbon materials for supercapacitor application

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
prof. dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska	
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr inż. Monika Wilamowska-Zawłocka	

Gdańsk, rok 2017



Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować:

Prof. dr hab. Ewie Klugmann-Radziemskiej za opiekę merytoryczną oraz cenne uwagi i sugestie.

Dr inż. Monice Wilamowskiej-Zawłockiej za pomoc merytoryczną, wskazówki i nieustanne zaangażowanie, dzięki którym możliwe było napisanie tej pracy.

Dr hab. inż. Mirosławowi Sawczakowi, dr inż. Jackowi Ryłowi, dr inż. Jakubowi Karczewskiemu za pomoc w realizacji badań i poświęcony czas.

Dr Oliverowi Ostersowi i dr Lidiyi Komsijskiej za opiekę podczas stażu w Oldenburgu. Krzysztofowi Raczkowskiemu za to, że zawsze służył pomocą.

Szczególnie chciałabym podziękować Rodzicom i Arturowi za to, że zawsze mogę na nich liczyć.

Podziękowania dla programu Polsko-Norweska Współpraca Badawcza – Fundusz Małych Grantów realizowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju nr POL-NOR/209673/9/2013 po tytule „Nanocomposites based on conducting polymers and carbon materials for supercapacitor application”, za częściowe finansowanie pracy.



Podziękowania dla projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09) współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, za finansowanie trzymiesięcznego stażu zagranicznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW.....	7
WYKAZ SYMBOLI UŻYWANYCH W PRACY	9
1. WSTĘP	11
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	13
2.1. Mechanizmy magazynowania energii elektrycznej.....	13
2.1.1. Elektrostatyczny rozdział ładunków	13
2.1.2. Reakcje redoks	16
2.1.3. Pseudopojemność.....	17
2.1.3.1. Pseudopojemność reakcji adsorpcji	17
2.1.3.2. Pseudopojemność redoks	18
2.2. Urządzenia do magazynowania i konwersji energii elektrycznej.....	23
2.2.1. Ogniwa galwaniczne	23
2.2.2. Kondensatory elektrochemiczne	24
2.2.2.1. Kondensatory elektrochemiczne podwójnej warstwy elektrycznej.....	27
2.2.2.2. Kondensatory pseudopojemnościowe.....	29
2.3. Porównanie EDLC z kondensatorami pseudopojemnościowymi	30
2.4. Materiały elektrodowe stosowane w superkondensatorach	31
2.4.1. Nanorurki węglowe.....	31
2.4.1.1. Synteza nanorurek węglowych.....	33
2.4.1.2. Chemiczna modyfikacja nanorurek węglowych.....	35
2.4.1.2.1. Domieszkowanie nanorurek węglowych	35
2.4.1.2.2. Wprowadzenie defektów w strukturę CNTs	42
2.4.1.2.3. Funkcjonalizowanie nanorurek węglowych.....	43
2.4.2. Polimery przewodzące elektronowo	47
2.4.2.1. Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen)	53
2.4.2.1.1. Metody polimeryzacji.....	54
2.5. Nanokompozyty oparte na nanorurkach węglowych i polimerach przewodzących .	57
2.6. Elektrochemiczne metody pomiarowe stosowane w pracy	58
2.6.1.1. Chronoamperometria i chronopotencjometria	58
2.6.1.2. Cykliczna voltamperometria.....	59
2.6.1.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	60
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	63
3.1. Cel i zakres pracy	63
3.2. Materiały	64
3.3. Aparatura	64

3.4.	Modyfikowanie nanorurek węglowych	66
3.4.1.	Funkcjonalizowanie niekowalencyjne	67
3.4.2.	Funkcjonalizowanie kowalencyjne	68
3.4.2.1.	Utlenione CNTs (ox-CNTs).....	68
3.4.2.2.	Wprowadzanie grup azotowych drogą chemiczną ((c)N-CNTs)	69
3.4.3.	Domieszkowanie azotem za pomocą plazmy (p)N-CNTs.....	70
3.5.	Właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanorurek	72
3.5.1.	Dyspergowalność CNTs	72
3.5.2.	Charakterystyka strukturalna CNTs	76
3.5.2.1.	Skaningowa mikroskopia elektronowa CNTs	76
3.5.2.2.	Spektroskopia Ramana CNTs	78
3.5.2.3.	Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X	83
3.5.2.4.	Techniki Brunauera, Emmetta i Tellera	88
3.6.	Właściwości elektrochemiczne otrzymanych nanorurek.....	89
3.7.	Nanokompozyty otrzymane metodą chemiczną	90
3.7.1.	Przygotowanie nanokompozytów	90
3.7.2.	Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych kompozytów	91
3.7.2.1.	Skład kompozytów	91
3.7.2.2.	Przewodnictwo kompozytów otrzymanych drogą chemiczną	94
3.7.3.	Charakterystyka elektrochemiczna kompozytów, uzyskanych metodą chemiczną w elektrolitach wodnych	95
3.7.4.	Charakterystyka elektrochemiczna kompozytów, uzyskanych metodą chemiczną w elektrolitach niewodnych	101
3.8.	Nanokompozyty otrzymane metodą elektrochemiczną	105
3.8.1.	Elektroosadzanie kompozytów	105
3.8.2.	Właściwości fizykochemiczne osadzonych nanokompozytów	109
3.8.2.1.	Morfologia kompozytowych warstw elektrodowych	109
3.8.3.	Właściwości elektrochemiczne nanokompozytów.....	114
4.	PODSUMOWANIE.....	128
	WYKAZ LITERATURY.....	130
	WYKAZ RYSUNKÓW.....	140
	WYKAZ TABEL	146

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

Skrót/ akronim	Termin w języku polskim	Termin w języku angielskim
(c)N-CNTs	funkcjonalizowane azotem nanorurki węglowe	<i>Nitrogen-Functionalized Carbon Nanotubes</i>
(p)N-CNTs	nanorurki węglowe domieszkowane azotem po działaniu plazmy azotowej	<i>Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Treated with Nitrogen Plasma</i>
BET	technika Brunauera, Emmetta i Tellera	<i>Brunauer–Emmett–Teller technique</i>
CE	przeciwelektroda	<i>Counter Electrode</i>
ChA	chronoamperometria	<i>Chronoamperometry</i>
ChP	chronopotencjometria	<i>Chronopotentiometry</i>
CNTs	nanorurki węglowe	<i>Carbon Nanotubes</i>
COOH-CNTs	wielościennie nanorurki węglowe sfunkcjonalizowane grupami karboksylowymi	<i>Carboxyl Group Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
CTAB	bromek cetylotrimetyloamoniowy	<i>Hexadecyltrimethylammonium Bromide</i>
CV	woltamperometria cykliczna	<i>Cyclic Voltammetry</i>
CVD	chemiczne osadzanie z fazy gazowej	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DWCNTs	dwuścienne nanorurki węglowe	<i>Double-Walled Carbon Nanotubes</i>
ECPs	polimery przewodzące elektronowo	<i>Electronically Conducting Polymers</i>
ECs	kondensatory elektrochemiczne	<i>Electrochemical Capacitors</i>
EDL	podwójna warstwa elektryczna	<i>Electrical Double Layer</i>
EDLCs	kondensatory elektrochemiczne podwójnej warstwy elektrycznej	<i>Electrochemical Double-Layer Capacitors</i>
EDOT	3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen	<i>3,4-ethylene-1,4-dioxythiophene</i>
EEC	elektryczny obwód zastępczy	<i>Electrical Equivalent Circuit</i>
EIS	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EMIM	kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	<i>1-ethyl-3-methylimidazolium cation</i>
FTO	szklana płytka pokryta tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem	<i>Fluorine Doped Tin Oxide Glass</i>
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IHP	wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza	<i>Inner Helmholtz Plane</i>
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>

MWCNTs	wielościennie nanorurki węglowe	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
N-CNTs	bogate w azot nanorurki węglowe	<i>Nitrogen-rich Carbon Nanotubes</i>
N1	azot pirydynowy	<i>Pyridinic Nitrogen</i>
N2	azot pirolowy	<i>Pyrrolic Nitrogen</i>
N3	azot czwartorzędowy	<i>Quaternary Nitrogen</i>
NaPSS	poli(4-styrenosulfonian sodu)	<i>Poly(sodium 4-styrenesulfonate)</i>
NMP	<i>N</i> -metylo-2-pirolidon	<i>1-methyl-2-pyrrolidinone</i>
OHP	zewnątrzna płaszczyzna Helmholtza	<i>Outer Helmholtz Plane</i>
OZE	odnawialne źródła energii	<i>Renewable Energy Sources</i>
ox-CNTs	utlenione nanorurki węglowe	<i>Oxidized Carbon Nanotubes</i>
pE	polietylen	<i>Polyethylene</i>
pEDOT	poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen)	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>
pPP	polifenylene	<i>Polyphenylene</i>
pPy	polipirol	<i>Polypyrrole</i>
pVDF	poli(fluorek winylidenu)	<i>Poly(1,1-difluoroethylene)</i>
RE	elektroda odniesienia	<i>Reference Electrode</i>
SDBS	dodecylobenzenosulfonian sodu	<i>Sodium Dodecylbenzenesulfonate</i>
SDS	dodecylosiarczan (VI) sodu	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy	<i>Scanning Electron Microscope</i>
ŚPC	środki powierzchniowo czynne	<i>Surfactants</i>
SWCNTs	jednościennie nanorurki węglowe	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
TgA	analiza termogravimetryczna	<i>Termogravimetric Analysis</i>
TrX-100	eter polimeru glikolu polietylenowego i <i>p</i> - <i>t</i> -oktylofenolu; Triton™ X-100	<i>Polyethylene Glycol tert-Octylphenyl Ether</i>
TrX-CNTs	nanorurki węglowe z zadsorbowanym Tritonem™ X-100	<i>Carbon Nanotubes with adsorbed Triton™ X-100</i>
WE	elektroda pracująca	<i>Working Electrode</i>
XPS	spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

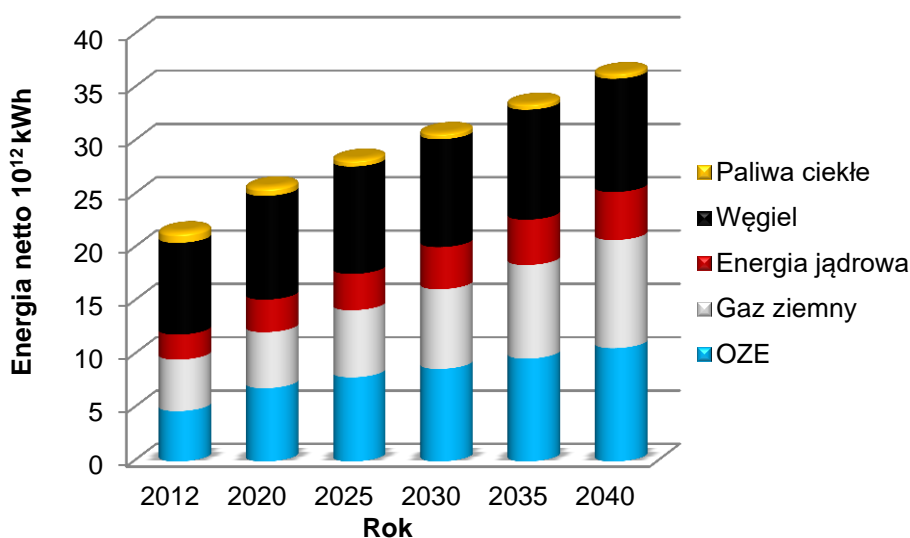
WYKAZ SYMBOLI UŻYWANYCH W PRACY

- \vec{a}_1, \vec{a}_2 – wektory jednostkowe sieci grafenowej, pomiędzy którymi znajduje się kąt równy 60° ,
 a_{Ox} – aktywność molowa formy utlenionej, mol dm^{-3} ,
 a_{Red} – aktywność molowa formy zredukowanej, mol dm^{-3} ,
 C – pojemność elektryczna, F,
 C_B – pojemność elektryczna baterii, F,
 C_d – różniczkowa pojemność całkowita podwójnej warstwy elektrycznej, F m^{-2} ,
 C_{diff} – różniczkowa pojemność warstwy rozmytej, F m^{-2} ,
 C_{dl} – pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, F,
 C_{EC} – pojemność elektryczna superkondensatora, F,
 C_H – różniczkowa pojemność elektryczna Helmholtza, F m^{-2} ,
 c_i^0 – stężenie jonu i w głębi roztworu, liczba jonów/objętość roztworu,
 C_r – różniczkowa pojemność elektryczna, F m^{-2} ,
 C_v – objętościowa pojemność właściwa, F cm^{-3} ,
 C_w – masowa pojemność właściwa, F g^{-1} ,
 d – efektywna grubość warstwy podwójnej, m,
 d_w – grubość warstwy, m,
 D_{eff} – efektywny współczynnik dyfuzji, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$,
 e – ładunek elementarny równy $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,
 E_0 – amplituda sygnału, V,
 E^0 – standardowy potencjał redoks, V,
 E_B – energia właściwa baterii, J g^{-1} ,
 E_{EC} – energia właściwa superkondensatora, J g^{-1} ,
 E_v – objętościowa gęstość energii, Wh dm^{-3} ,
 E_w – energia właściwa dla jednej elektrody, Wh kg^{-1} ,
 f – częstotliwość, Hz,
 f_k – częstotliwość kolanowa, Hz,
 F – stała Faradaya, 96484 C mol^{-1} ,
 i – natężenie prądu, A,
 i_0 – amplituda sygnału, A,
 i_{dis} – prąd rozładowania, A,
 i_u – jednostka urojona, -,
 j – gęstość prądu, A g^{-1} ,
 k – stała Boltzmanna, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$,
 m_{cat} – całkowita masa materiału aktywnego (obejmująca dwie elektrody), g,
 m_e – masa materiału elektroaktywnego dla jednej elektrody, g,
 m_k – masa całkowita kompozytu, mg,
 m_u – ubytek masy z kompozytu, mg,
 m_x – masa całkowita pEDOTu, mg,
 m_y – masa całkowita ox-CNTs, mg,

n, m – współrzędne pierścienia węglowego na płaszczyźnie grafenowej, -,
 n_e – liczba elektronów wymienionych w reakcji półogniwa, -,
 P_B – gęstość mocy właściwej baterii, $W g^{-1}$,
 P_{EC} – gęstość mocy właściwej superkondensatora, $W g^{-1}$,
 Q – całkowity zakumulowany ładunek, C,
 R – stała gazowa, $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$,
 R_{ct} – rezystancja związana z przeniesieniem ładunku, Ω ,
 R_e – rezystancja elektrolitu, Ω ,
 R_s – rezystancja powierzchniowa, Ω/\square (*ang. ohms per square*),
 R_s – zastępcza rezystancja szeregową, Ω ,
 t – czas ładowania lub rozładowania, s,
 T – temperatura, K,
 T_{ab} – temperatura bezwzględna, K,
 U – napięcie, V,
 V – objętość materiału elektroaktywnego, cm^{-3} ,
 W – tzw. impedancja Warburga, Ω ,
 Z' – część rzeczywista impedancji, Ω ,
 Z'' – część urojona impedancji, Ω ,
 $Z(\omega)$ – impedancja, Ω ,
 z_i – liczba ładunkowa jonu, -,
 ΔE – zakres potencjałów, V,
 ΔV – napięcie przyłożone pomiędzy dwiema elektrodami, V,
 ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, $8,854 \cdot 10^{-12} F m^{-1}$,
 ϵ_r – względna przenikalność elektryczna wewnątrz EDL, -,
 v – szybkość polaryzacji, $V s^{-1}$.
 ρ – rezystywność warstwy, Ωm ,
 σ – powierzchniowa gęstość ładunku elektrycznego, $C m^{-2}$,
 σ_{el} – powierzchniowa gęstość ładunku warstwy granicznej elektrody, $C m^{-2}$,
 σ_r – powierzchniowa gęstość ładunku warstwy granicznej roztworu, $C m^{-2}$,
 σ_w – przewodność elektryczna właściwa, $S m^{-1}$,
 φ – wewnętrzny potencjał elektryczny, V,
 φ_e – potencjał Galvaniego elektrody, V,
 φ_r – potencjał wewnętrzny roztworu, V,
 ω – częstość kątowna, Hz.

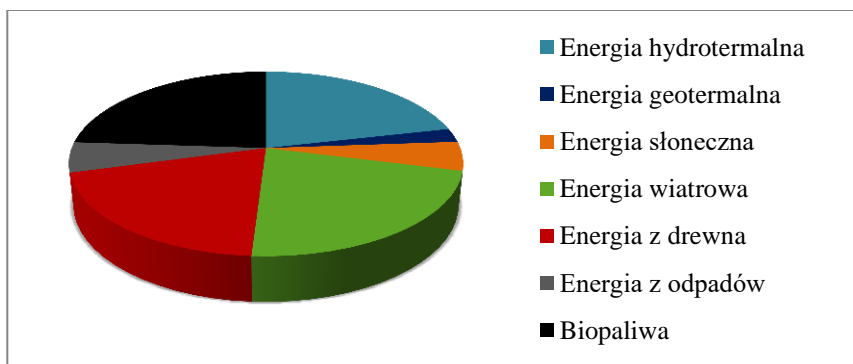
1. WSTĘP

Energia elektryczna stanowi podwalinę rozwoju cywilizacyjnego i gospodarczego na świecie. Prognozy agencji EIA (*ang. U.S. Energy Information Administration*) zakładają do 2040 roku 48%-owy wzrost jej konsumpcji (w odniesieniu do roku 2012). Ze względu na bezpieczeństwo energetyczne, negatywne oddziaływanie konwencjonalnych źródeł energii elektrycznej na środowisko oraz długoterminowy wzrost cen za baryłkę ropy naftowej, coraz większym zainteresowaniem cieszą się odnawialne źródła energii - OZE. Do roku 2040 przewiduje się średni wzrost zużycia energii pochodzącej z niekonwencjonalnych źródeł, równy 2,6% rocznie (Rys. 1.1).



Rys. 1.1. Prognozowana energia netto wygenerowana na świecie do 2040 roku z uwzględnieniem podziału na źródła pochodzenia. Opracowanie własne na podstawie: [1]

Rozpatrując rodzaje odnawialnych źródeł energii (Rys. 1.2), użytkowanie wielu z nich jest mocno uzależnione od panujących warunków pogodowych. Dotyczy to w szczególności elektrowni wiatrowych i słonecznych.



Rys. 1.2. Zużycie energii elektrycznej pochodzącej z odnawialnych źródeł energii na świecie (stan z listopada 2016 roku). Opracowanie własne wg: [1]

W celu uniezależnienia systemów zasilania od warunków atmosferycznych należy w wydajny sposób akumulować otrzymaną energię elektryczną. Jedną z metod jest efektywne konwertowanie jej do postaci energii chemicznej. Proces ten umożliwia gromadzenie energii podczas korzystnych warunków pogodowych i dostarczanie jej do sieci energetycznej podczas deficytu energetycznego, dzięki czemu wzrasta również energetyczne bezpieczeństwo danego państwa.

Kolejnym obszarem wykorzystania magazynów energii są elektroniczne urządzenia przenośne, co nabiera coraz większego znaczenia ze względu na intensywny rozwój technologii związanych z ich produkcją. Bezprzewodowe urządzenia elektroniczne wymagają systemów magazynujących energię w sposób wysokoefektywny i tani oraz charakteryzujących się długim cyklem życia i lekkością. W związku z tym należy udoskonalać i wytwarzać nowe urządzenia służące do magazynowania i konwersji energii elektrycznej. Przykładem takich urządzeń są kondensatory elektrochemiczne, często zwane superkondensatorami.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Mechanizmy magazynowania energii elektrycznej

Energia elektryczna może być gromadzona na dwa różne sposoby: pośredni i bezpośredni. Pierwszy z nich oparty jest na potencjalnie dostępnej energii chemicznej zamkniętej w elektrochemicznie aktywnych związkach. W celu uwolnienia ładunku, mogącego wykonać pracę w polu elektrycznym, należy przeprowadzić reakcje utleniania i redukcji.

Reakcje te nazywamy faradajowskimi, a wytworzony w ich wyniku i związany tym samym z przepływem ładunku przez granicę faz prąd – faradajowski.

Sposób bezpośredni natomiast odbywa się poprzez elektrostatyczną separację ładunków o przeciwnych znakach. W procesie tym nie zachodzi reakcja chemiczna ani transport elektronów. Sam proces nazywany jest niefaradajowskim, a prąd powstały w wyniku procesu rozdzielania ładunków to prąd pojemnościowy [2].

Najpopularniejsze urządzenia magazynujące energię elektryczną to ogniwa galwaniczne potocznie nazywane bateriami. W urządzeniach tych energia akumulowana jest poprzez reakcje faradajowskie – utleniania i redukcji. Drugim, coraz częściej spotykanym urządzeniem jest kondensator elektrochemiczny, w którym w zależności od zastosowanego materiału elektrodowego, możemy mówić albo o procesach niefaradajowskich, albo faradajowskich.

2.1.1. Elektrostatyczny rozdział ładunków

W przypadku zetknięcia się ze sobą dwóch różnych faz, jakimi są elektroda i roztwór, przy ich powierzchni tworzy się specyficzny region o szczególnych właściwościach, nazywany obszarem granicznym. Przy granicy rozdziału faz natężenie pola elektrycznego przyjmuje wartość różną od zera. Zjawisko to spowodowane jest występowaniem nadmiarowego ładunku elektrycznego tworzonego przez naładowane cząsteczki takie jak: elektrony, jony czy zorientowane dipole. Obie fazy ulegają ładowaniu elektrycznemu (jedna z nich ładuje się dodatnio, druga ujemnie), w wyniku którego tworzy się tzw. podwójna warstwa elektryczna (*ang. Electric Double Layer - EDL*). Pojęcie to odnosi się do warstwy o grubości od 0,3 do 0,5 nm, a wartość potencjału elektrostatycznego Φ jest w tym obszarze wyższa niż potencjał panujący w głębi danej fazy [2,3]. Nadmiarowy ładunek zgromadzony na elektrodzie zostaje zrównoważony poprzez ładunek o przeciwnym znaku, ale o tej samej wielkości. Całość układu musi zostać elektrycznie obojętna (2.1) [4,5].

$$\sigma_{el} + \sigma_r = 0 \quad (2.1)$$

gdzie:

σ_{el} – powierzchniowa gęstość ładunku warstwy granicznej elektrody, C m⁻²,

σ_r – powierzchniowa gęstość ładunku warstwy granicznej roztworu, C m⁻².

Na przestrzeni dziejów powstało kilka modeli opisujących to zjawisko. Pierwszym z nich jest model Helmholtza, który jako pierwszy zauważył, iż ładunki w metalu będącym w stanie

równowagi gromadzą się wyłącznie na jego powierzchni. Jako wyjaśnienie procesu rozdzielania się ładunków na granicy faz tworzonej przez naładowany metal zanurzony w elektrolicie, służył model podwójnej warstwy elektrycznej. W modelu Helmholtza spadek potencjału, wraz z rosnącą odległością od elektrody, następuje liniowo (Rys. 2.1a), a pojemność opisuje równanie (2.2):

$$C_H = \frac{\partial \sigma}{\partial U} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{d}, \quad (2.2)$$

gdzie:

C_H – różniczkowa pojemność elektryczna Helmholtza, $F \cdot m^{-2}$,

σ – powierzchniowa gęstość ładunku elektrycznego, $C \cdot m^{-2}$,

U – napięcie, V,

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna wewnątrz EDL, -,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, $8,854 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$,

d – efektywna grubość warstwy podwójnej, m.

Model Helmholtza zakłada stałą wartość pojemności elektrycznej, niezależnie od rodzaju elektrolitu, jego stężenia oraz potencjału. Doświadczenia wykazały brak ilościowej zgodności wyników doświadczalnych z teoretycznymi.

Gouy i Chapman zmodyfikowali model Helmholtza poprzez uwzględnienie ruchu termicznego cząsteczek – wcześniejszy model zakładał, iż zarówno jony elektrolitu, jak i cząsteczki rozpuszczalnika ulegają tylko wpływowi pola elektrycznego wytworzonego przez spolaryzowaną elektrodę. Wprowadzili oni także pojęcie warstwy dyfuzyjnej, inaczej rozmytej (taka jest w ich ujęciu warstwa elektrolitu). W modelu Gouy'a – Chapmana przyjęto, że zależność stężenia jonów elektrolitu od potencjału w warstwie rozmytej spełnia prawo Boltzmanna (2.3):

$$c_i = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi}{k \cdot T_{ab}}\right), \quad (2.3)$$

gdzie:

c_i^0 – stężenie jonu i w głębi roztworu, liczba jonów/objętość roztworu,

φ – wewnętrzny potencjał elektryczny, V,

z_i – liczba ładunkowa jonu, -,

e – ładunek elementarny równy $1,60 \cdot 10^{-19} C$,

k – stała Boltzmanna równa $1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$,

T_{ab} – temperatura bezwzględna, K.

Krzywa zależności potencjału od odległości od elektrody ma kształt hiperboli (Rys 2.1b). Teoretyczne wyliczenia oparte na modelu Guy'a – Chapmana dają dość spójne wartości z wynikami eksperymentalnymi, ale jedynie do elektrolitów o bardzo niskich stężeniach. Zjawisko to związane jest z błędnym założeniem, iż jony elektrolitu mogą się zbliżać do

elektrody na dowolnie małą odległość. Nie jest to prawdą, gdyż zarówno jony, jak i elektroda ulegają solwatacji.

Rzeczywiste dane eksperymentalne odwzorowuje w dokładniejszy sposób następny model Gouy'a – Chapmana – Sterna. Nawiązuje on do wcześniejszych modeli, jednakże wprowadza też nowe założenie: EDL składa się zarówno z warstwy zwartej, jak i rozmytej. Według tego modelu zależność potencjału od odległości od elektrody wykazuje najpierw charakter liniowy, a następnie hiperboliczny (Rys. 2.1c). Całkowitą pojemność podwójnej warstwy elektrycznej można natomiast obliczyć z równania (2.4), które powstało poprzez matematyczny zapis dwóch szeregowo połączonych kondensatorów [3,6].

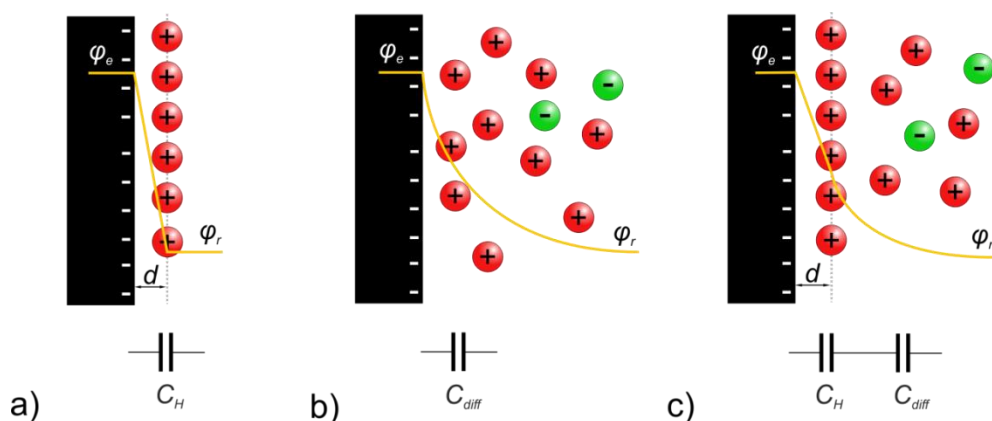
$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.4)$$

gdzie:

C_d – różniczkowa pojemność całkowita podwójnej warstwy elektrycznej, $F\ m^{-2}$,

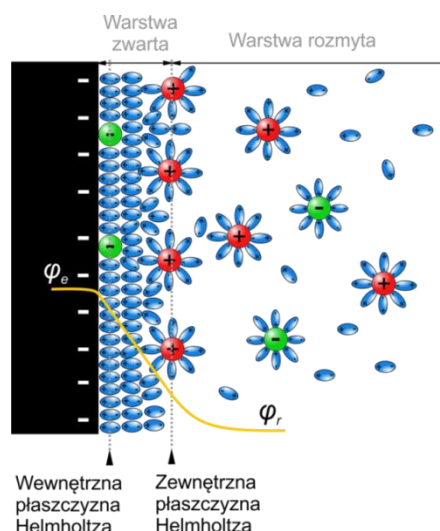
C_H – różniczkowa pojemność warstwy zwartej, $F\ m^{-2}$,

C_{diff} – różniczkowa pojemność warstwy rozmytej, $F\ m^{-2}$.



Rys. 2.1. Modele podwójnej warstwy elektrycznej: a) Helmholtza, b) Gouy'a – Chapmana, c) Gouy'a – Chapmana – Sterna. Żółta krzywa pokazuje zależność potencjału od odległości od elektrody. φ_r – potencjał wewnętrzny roztworu, inaczej potencjał Galwaniego roztworu; φ_e – potencjał Galwaniego elektrody. Opracowanie własne na podstawie: [7,8]

Wcześniejsze teorie stanowią podwaliny pod obecny model EDL. Pierwszą warstwę stanowią zaadsorbowane niespecyficzenie (elektrostatycznie) cząsteczki rozpuszczalnika. Oddziaływanie to odbywa się za pomocą długodystansowych sił kulombowskich. Warstwę tę nazywa się również pierwotną warstwą solwatacyjną. Ponadto istnieje możliwość wyparcia niektórych cząsteczek rozpuszczalnika przez inne jony i przyłączenie ich do elektrody poprzez oddziaływanie specyficzne (chemiczne) (Rys. 2.2) [9].



Rys. 2.2. Współczesny model podwójnej warstwy elektrycznej. Opracowanie własne na podstawie: [8,9]

Współczesny model elektrycznej warstwy podwójnej zakłada istnienie dwóch płaszczyzn Helmholtza – zewnętrznej i wewnętrznej. Wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza (*ang. Inner Helmholtz Plane - IHP*) przechodzi przez środek specyficznie przyłączonych jonów, zaś zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza (*ang. Outer Helmholtz Plane – OHP*) przechodzi przez środek solwatowanych jonów będących kolejną warstwą po pierwotnej warstwie solwatacyjnej. OHP stanowi granicę oddzielającą region zwarty i rozmyty. Warstwę zwartą, inaczej warstwę Helmholtza lub Sterna, tworzą cząsteczki znajdujące się pomiędzy elektrodą, a zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza. W przestrzeni tej jony elektrolitu i cząsteczki rozpuszczalnika mają ograniczoną ruchliwość. Warstwa rozmyta, zwana dyfuzyjną, to obszar zgodny z modelem Gouy’a – Chapmana, a jej zasięg jest zależny od stężenia elektrolitu.

2.1.2. Reakcje redoks

Energię elektryczną można także magazynować za pomocą reakcji redoks, prowadzących do zmiany stopnia utlenienia substratów biorących w nich udział (2.5).



Reakcja redoks dla danej substancji przebiega przy określonym potencjale, nazywanym potencjałem redoks, który można wyliczyć z równania Nernsta (2.6) [5].

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.6)$$

gdzie:

E^0 – standardowy potencjał redoks (różnica potencjałów elektrod dla ciśnienia 1 bar i temperatury 298,15 K), V,

R – stała gazowa, 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹,

T – temperatura, K,

n_e – liczba elektronów wymienionych w reakcji półogniwa, -,

F – stała Faradaya, 96484 C mol^{-1} ,
 a_{Ox} – aktywność molowa formy utlenionej, mol dm^{-3} ,
 a_{Red} – aktywność molowa formy zredukowanej, mol dm^{-3} .

2.1.3. Pseudopojemność

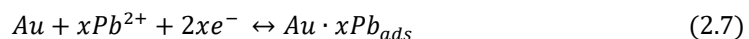
Pseudopojemność, w odróżnieniu od pojemności wynikającej z powstania podwójnej warstwy elektrycznej, należy do procesów faradajowskich. Należy zauważyć, iż pseudopojemność i pojemność EDL zawsze występują razem. Conway szacował, że pojemność elektryczna wynikająca z powstania EDL może stanowić 5-10% całkowitej pojemności [2]. Przedrostek „pseudo” w słowie pseudopojemność bierze się z tego, że pojemność ta nie pochodzi od klasycznego elektrostatycznego odseparowania ładunków.

W zależności od rodzaju materiału elektrodowego, możemy mówić o pseudopojemności wywodzącej się z reakcji takich jak [2,7,10]:

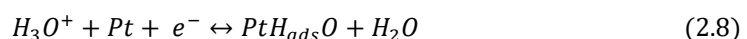
- proces domieszkowania polimerów przewodzących elektronowo,
- reakcja redoks tlenków metali przejściowych,
- reakcja redoks jonów pochodzących z elektrolitu,
- reakcja redoks heteroatomów domieszkujących materiały węglowe,
- reakcja redoks grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiałów węglowych,
- interkalacja,
- podpotencjałowa depozycja na metalu,
- elektrosorpcja wodoru na materiałach węglowych,
- specyficzna adsorpcja.

2.1.3.1. Pseudopojemność reakcji adsorpcji

Oprócz typowej adsorpcji będącej procesem czysto fizycznym, istnieją także adsorpcje zaliczane do procesów chemicznych, do których można zaliczyć podpotencjałową depozycję (*ang. underpotential deposition*). Polega ona na faradajowskiej odwracalnej adsorpcji jonów metali lub wodoru na powierzchni elektrody będącej innym metalem niż adsorbowane jony. Powierzchnię elektrody w tym przypadku traktuje się jako strukturę dwuwymiarową. Podpotencjałowa depozycja zachodzi przy potencjale niższym od potencjału redoks [11]. Typowym przykładem jest depozycja jonów ołowiu na powierzchni złotej elektrody (2.7) [2,10,12,13]:

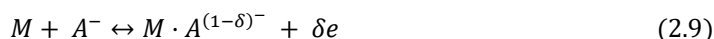


Innym przykładem jest elektrosorpcja wodoru na platynie w kwaśnym środowisku wg reakcji (2.8):

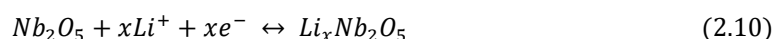


Procesem chemicznym jest również adsorpcja specyficzna wstępnie przedstawiona podczas omawiania tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej (Rozdział 2.1.1). Ma ona swoje

źródło w „specyficznych” elektronowych interakcjach pomiędzy jonem a elektrodą. Takiemu zjawisku zwykle towarzyszy przejście cząstkowego ładunku. Proces ten ma naturę reakcji kwas – zasada Lewisa (donor – akceptor), w którym anion stanowi donor elektronu i zwykle odbywa się częściej na dodatnio spolaryzowanej elektrodzie [2]. Przykładową reakcją może być chemisorpcja jonów pochodzących z elektrolitu na powierzchni elektrody (2.9) [2]:

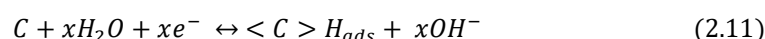


Natomiast interkalacja to odwracalna adsorpcja w strukturze ciała stałego, zachodząca wraz z przeniesieniem ładunku. W tym przypadku powierzchnię elektrody traktujemy jak strukturę trójwymiarową. Jony, atomy lub cząsteczki innej substancji mogą być wbudowane w tunele między warstwami czy w sieć krystaliczną. Proces przebiega bez zasadniczych zmian w fazie krystalograficznej. Przykładem może być interkalowanie jonu Li^+ do struktury Nb_2O_5 (2.10) [10]:



Należy zaznaczyć, że charakter pseudopojemnościowy interkalacji i procesu odwrotnego – deinterkalacji - obserwowany jest wyłącznie w przypadku, gdy zjawisko to następuje odpowiednio szybko [12]. Interkalację szczególnie wykorzystuje się w bateriach litowo-jonowych.

Z kolei elektrosorpcja wodoru na materiałach węglowych odbywa się poprzez odwracalną adsorpcję wodoru przy zastosowaniu ujemnej polaryzacji. Podczas tego procesu zachodzi jednoczesny rozkład wody. Reakcja ta przebiega wg równania (2.11), w którym $\langle C \rangle H_{ads}$ oznacza zaadsorbowany atomowy wodór wprowadzony w strukturę węgla [14]. Wytworzony *in situ* wodór prowadzony oddziaływaniem ujemnej polaryzacji z łatwością dyfunduje w głąb struktury węglowej [15,16].



2.1.3.2. Pseudopojemność redoks

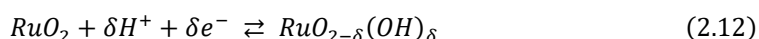
Kolejnym typem pseudopojemności jest pseudopojemność wynikająca z reakcji redoks tlenków metali przejściowych (RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , NiO , Co_3O_4). W jej wyniku następuje wieloelektronowa, ciągła zmiana stopnia utlenienia reagentów. Proces ten zachodzi w szerokim zakresie potencjałów. Pomimo swojej faradajowskiej natury krzywa voltamperometryczna otrzymywana dla tlenków metali przejściowych ma kształt zbliżony do prostokąta, co świadczy o pojemnościowym charakterze warstwy (więcej w Rozdziale 2.2.2).

Tlenki metali przejściowych, które mogłyby zostać użyte w superkondensatorach, powinny cechować się [17]:

- dobrą przewodnością elektryczną,
- metalem wykazującym się dwoma lub większą ilością stopni utlenienia,

- odwracalnością procesu, w którym następuje zmiana stopnia utlenienia metalu, reakcja ta nie powinna powodować zmiany fazy,
- strukturą, sprzyjającą łatwej interkalacji protonów (podczas redukcji) i ich deinterkalacji (w czasie utleniania).

Pierwszym i najdokładniej przebadanym tlenkiem jest ditlenek rutenu RuO_2 . Masowe pojemności właściwe, jakie udało się osiągnąć z jego udziałem, mieszczą się w granicach 200 – 1340 F g^{-1} [10,18]. Ponadto jest to związek charakteryzujący się dobrą przewodnością elektryczną i protonową, świetną odwracalnością reakcji utleniania i redukcji, dużą szybkością oraz dobrą cyklicznością procesów ładowania i rozładowania. Należy nadmienić, iż ruten może tworzyć struktury o trzech stopniach utlenienia w obrębie okna potencjałów równego 1,2 V [17]. Ważnym aspektem jest fakt, że w zależności od pH elektrolitu, mechanizm akumulowania ładunku przez tlenek rutenu jest inny. W wodnych, kwaśnych elektrolitach reakcja przebiega wg równania (2.12) [7,17,19]:

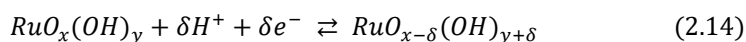


gdzie $0 \leq \delta \leq 2$.

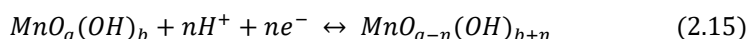
Proces zaczyna się albo od omówionej powyżej elektrosorpcji protonów na powierzchni RuO_2 , albo od ich interkalacji wewnątrz struktury tlenku. Podczas reakcji ruten wraz ze wzrostem potencjału elektrody sukcesywnie zmienia stan swojego utlenienia z +II na +III, a następnie na +IV [2,10,18,20]. Równolegle następuje transport protonu wg reakcji (2.13) [2]:



W związku z kwazi-metalicznym przewodnictwem tlenku rutenu, przeniesienie elektronów nie jest limitujące dla reakcji (2.12). Tym samym jest ona ograniczona głównie przez transport protonów. Dowiedziono, że uwodniona postać tlenek rutenu ($RuO_2 \cdot xH_2O$) usprawnia dyfuzję protonów. Odbywa się to poprzez przeskok jonów alkalicznych i protonów pomiędzy H_2O i OH^- . W tym materiale współczynnik dyfuzji protonów osiąga wartości pomiędzy 10^{-8} – 10^{-12} $cm^2 s^{-1}$ i w rezultacie uwodniony tlenek rutenu wyróżnia się wyższymi pojemnościami właściwymi [17]. Reakcja redoks $RuO_2 \cdot xH_2O$ w środowisku kwaśnym polega na szybkim i odwracalnym przeniesieniu elektronów (2.14) [2,7]:



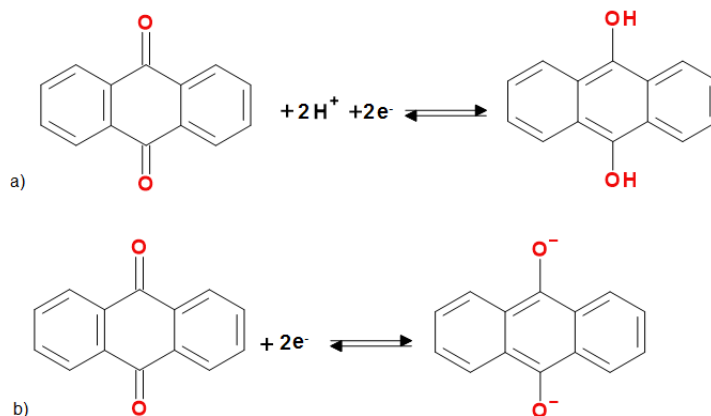
Ze względu na wysoką cenę ditlenku rutenu, jego toksyczność i małą dostępność w środowisku naturalnym, obecnie większą uwagę skupia na sobie ditlenek manganu MnO_2 . Reakcję uwodnionego tlenku przedstawia reakcja (2.15) [7].



Pseudopojemność może być także związana z reakcjami redoks heteroatomów (atomów innych niż węgiel) wprowadzonych do struktury węglowej lub grup funkcyjnych (*i.e.*

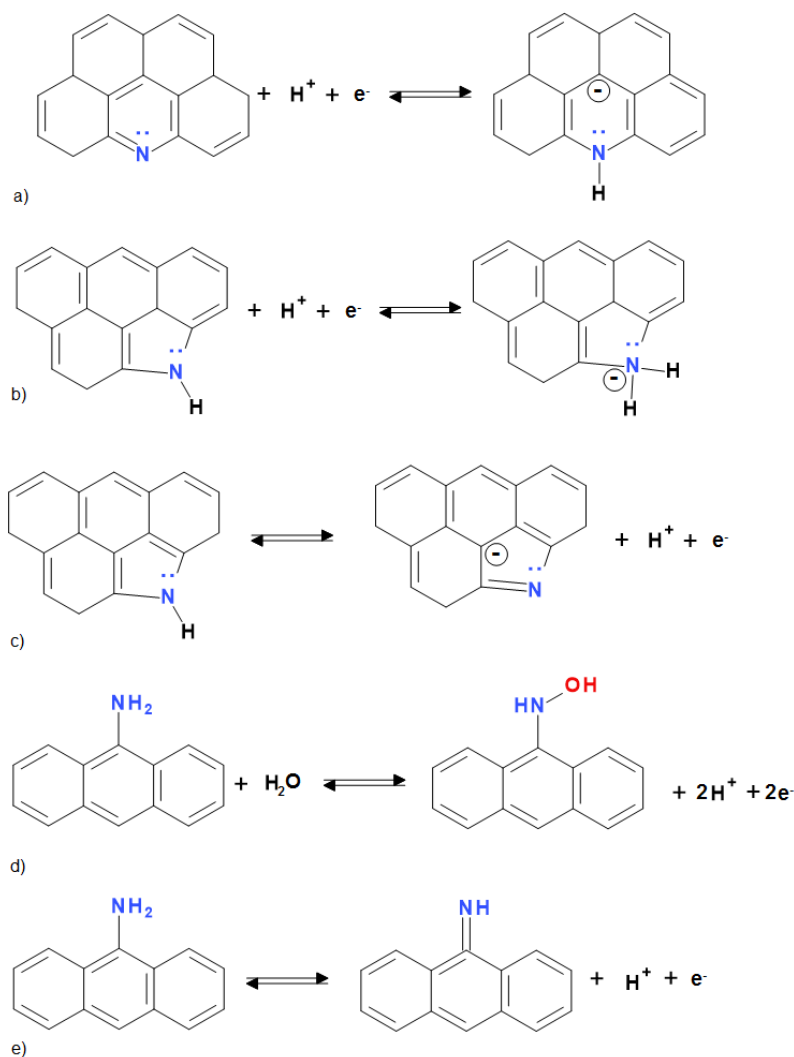
karboksylowych, chinonowych, aminowych) obecnych na powierzchni materiałów węglowych. Pseudopojemnościowy efekt wynika nie tylko z szybkich reakcji utleniania i redukcji, ale związany jest także ze lokalną modyfikacją struktury elektronowej węgla, która powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy pasem walencyjnym, a przewodzenia. W rezultacie rośnie ilość wolnych elektronów, a tym samym wzrasta sorpcja jonów pojemnościowych [21]. Obecność obcych atomów może zwiększyć całkowitą pojemność materiału węglowego o 5 – 10% [17].

Przykładową reakcję utleniania i redukcji między grupą chinonową i hydrochinonową przedstawiono na Rysunku 2.3. Zauważono, że reakcja ta zależy od wartości pH i przebiega przede wszystkim w środowisku kwaśnym przy pH poniżej 3 (Rys. 2.3a). W elektrolicie alkalicznym i obojętnym proces ten zachodzi dość trudno (Rys. 2.3b).



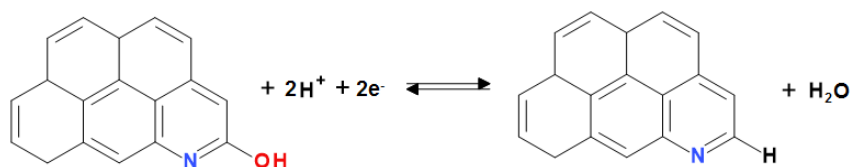
Rys. 2.3. Utlenianie i redukcja grupy chinonowej w elektrolicie a) kwaśnym, b) obojętnym bądź zasadowym. Opracowanie wg: [22–25]

Przykładowe reakcje redoks grup azotowych przedstawiono na Rys. 2.4. Warto zauważyć, iż większość z tych reakcji wymaga obecności kwaśnego elektrolitu. Ponadto azot pirydynowy o wiele chętniej podda się protonowaniu niż azot pirolowy. Wynika to z faktu, iż ma on bardziej zasadowy charakter.



Rys. 2.4. Przykładowe reakcje redoks grup azotowych wbudowanych w strukturę CNTs: a) pirydynowej, b,c) pirolowej, oraz grupy funkcyjnej: d,e) aminowej. Opracowanie wg: [18,24,26–28]

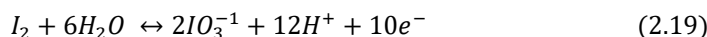
Proces wprowadzania azotu w strukturę materiału węglowego skutkuje często wstawieniem także atomów tlenu. Na Rysunku 2.5 przedstawiono przykładową reakcję grupy zawierającej oba te pierwiastki.



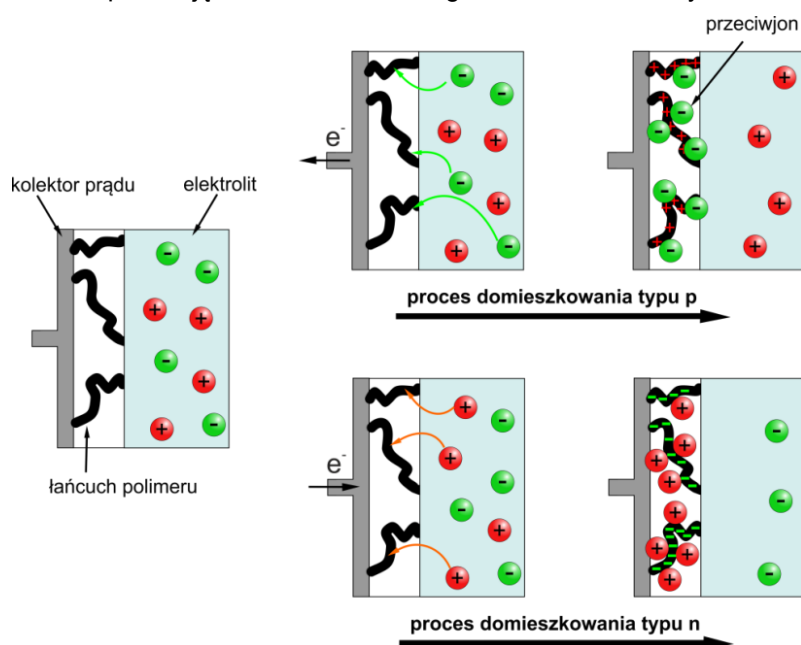
Rys. 2.5. Reakcja redoks hydroksypirydyny. Opracowanie własne wg: [24,26,27,29]

Oprócz reakcji redoks materiału elektrodowego, możliwy jest także proces redoks pochodzących z elektrolitu jonów [7,30,31]. Przykładem może być reakcja elektrolitu będącego roztworem jodków metali alkalicznych (2.16-2.19) [21]:





Kolejną grupą związków ulegających reakcji prowadzącej do wytworzenia pseudopojemności redoks, są polimery przewodzące elektronowo (*ang. Electronically Conducting Polymers – ECPs*). ECPs posiadają w swojej strukturze układ wiązań skoniugowanych, inaczej nazywanych sprzężonymi. Oznacza to, że podwójne wiązanie C=C typu π jest oddzielone jednym wiązaniem C-C typu σ . Reakcja utleniania bądź redukcji polimerów przewodzących elektronowo polega na przeniesieniu ładunku do lub z systemu wiązań π polimeru i nazywana jest domieszkowaniem. Proces powoduje powstanie w łańcuchu dodatnio lub ujemnie naładowanych miejsc, które elektrostatycznie przyciągają obecne w elektrolicie jony. Są one nazywane przeciwjonami i stanowią domieszki polimeru (Rys. 2.6) mając za zadanie kompensację ładunku utworzonego w łańcuchu tworzywa.



Rys. 2.6. Zasada domieszkowania typu p i n. Opracowanie własne na podstawie na podstawie: [32]

Podobnie jak w procesie domieszkowania półprzewodników nieorganicznych, takich jak krzem czy arsenek galu, wyróżnia się dwa typy domieszkowania polimerów skoniugowanych. W zależności od tego, czy polimer zostanie utleniony czy zredukowany, mówimy odpowiednio o typie p (od *ang. positive* – dodatni w przypadku utleniania) i n (od *ang. negative* – ujemny w przypadku redukcji). Proces domieszkowania ECPs znacząco różni się jednak od domieszkowania półprzewodników nieorganicznych, dla których wprowadzenie domieszki polega najczęściej na wymianie atomów z ich sieci krystalicznej. Dodatkowo w procesie domieszkowania polimerów skoniugowanych niezbędna jest adsorpcja przeciwjonów niespotykana u przewodników nieorganicznych. Ponadto stopień domieszkowania polimerów przewodzących może osiągnąć nawet 50%, podczas gdy dla nieorganicznych półprzewodników, ilość domieszki jest bardzo mała. Nie można też zapomnieć, iż proces domieszkowania polimerów jest reakcją odwracalną [73].

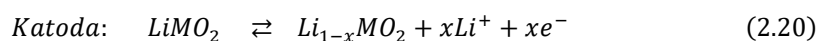
2.2. Urządzenia do magazynowania i konwersji energii elektrycznej

Energia elektryczna stanowi najbardziej uniwersalną i tym samym najmocniej preferowaną formą energii. Istnieje szeroki wachlarz technologii i systemów służących do magazynowania energii elektrycznej, wykorzystujących różne sposoby jej zakumulowania. Systemy te mogą gromadzić energię w sposób mechaniczny, elektrochemiczny, bądź elektromagnetyczny [33,34]. W pracy omówione zostały wyłącznie urządzenia magazynujące i konwertujące energię elektryczną w sposób elektrochemiczny takie jak: ogniwa galwaniczne oraz kondensatory elektrochemiczne.

2.2.1. Ogniwa galwaniczne

Ogniwo galwaniczne to układ składający się z dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie i oddzielonych od siebie separatorem. Przy określonym potencjale zachodzi w nich samorzutna reakcja faradajowska, podczas której przy pomocy elektrolitu następuje przeniesienie ładunku między elektrodami. Ładunek ten zostaje wytworzony w wyniku typowej reakcji utleniania, zachodzącej na ujemnej anodzie, oraz redukcji odbywającej się na dodatniej katodzie. W zależności od odwracalności procesu ładowania, ogniwa można podzielić na pierwotne (reakcja jest nieodwracalna) oraz wtórne (reakcja jest odwracalna w ograniczonym stopniu).

Najpopularniejszym ogniwem wtórnym, inaczej akumulatorem, jest bateria litowo – jonowa (*ang. lithium-ion battery* – Li – ion). W systemie tym, katodą jest zwykle tlenek metalu ($LiMO_x$, M – metal przejściowy) z warstwową (jak w przypadku $LiCoO_2$) bądź strukturą tunelową (np. $LiMn_2O_4$). Elektroda ujemną, z kolei, najczęściej jest grafit –charakteryzujący się również strukturą warstwową. Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące na katodzie (2.20) i anodzie (2.21) [35]:



Podczas procesu rozładowania jony Li^+ przepływają z wysokoenergetycznej anody do niskoenergetycznej katody. Ruch tych ładunków generuje prąd elektryczny. Warto wspomnieć, iż jony Li^+ są interkalowane pomiędzy warstwami lub w tunelach materiałów elektrodowych [35].

Rosnące zainteresowanie zdobywają także ogniwa przepływowe (*ang. Redox Flow Batteries*), czyli akumulatory, w których ładowanie i rozładowywanie następuje w wyniku reakcji pomiędzy dwoma, rozpuszczonymi w płynnym elektrolicie, związkami chemicznymi, oddzielnymi membraną. Elektrolity te są składowane w dwóch osobnych zbiornikach – jeden nazywany dodatnim, a drugi ujemnym półogniwem, ze względu na rolę, jaką pełnią w systemie. Ładowanie i rozładowywanie następuje poprzez zmianę stopnia utlenienia jonów rozpuszczonych w elektrolicie. Popularnym ogniwem przepływowym jest ogniwo wanadowe, w którym obie elektrody zawierają związek wanadu, ale o innym stopniu utlenienia: dodatnie półogniwo zawiera jony VO_2^+ i VO^{2+} , natomiast ujemne: jony V^{3+} oraz V^{2+} [36].

2.2.2. Kondensatory elektrochemiczne

Kondensatory elektrochemiczne (ang. *Electrochemical Capacitors* - ECs), inaczej superkondensatory, to urządzenia składające się z dwóch elektrod rozdzielonych jonoprzepuszczalną membraną i zanurzonych w elektrolicie, podobnie jak ogniwa galwaniczne. W przypadku ECs istotne jest, aby elektrody posiadały wysoce rozwiniętą powierzchnię aktywną, na której zachodzi rozdział ładunków. Elektrody w ECs nazywamy ujemną i dodatnią, ponieważ nie zachodzi na nich *stricte* reakcja utleniania i redukcji. Ze względu na mechanizm akumulowania energii można podzielić je na trzy grupy:

1) **superkondensatory podwójnej warstwy elektrycznej** (ang. *Electrochemical Double-Layer Capacitors* - EDLCs) – bazujące głównie na procesach niefaradajowskich,

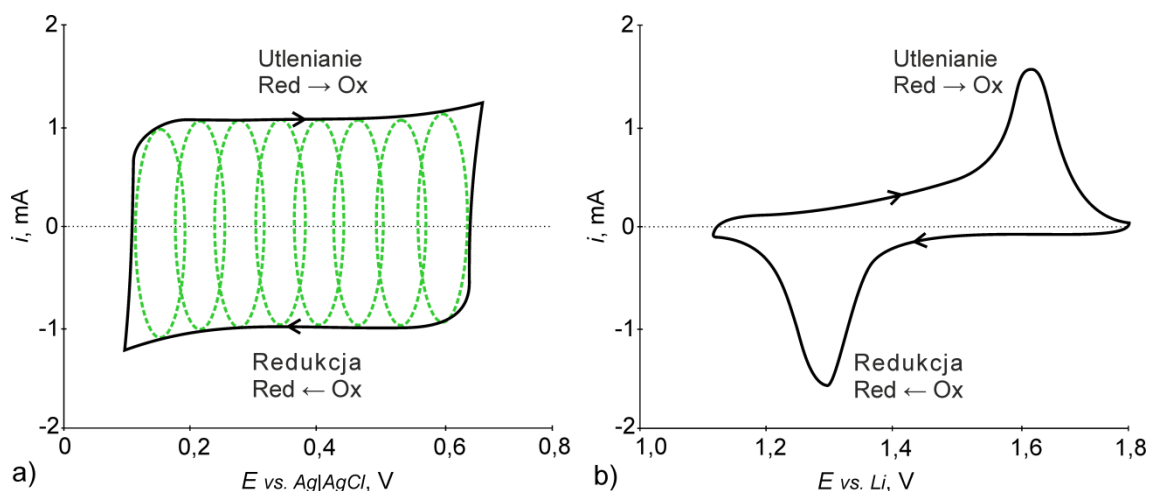
2) **superkondensatory pseudopojemnościowe** (ang. *Pseudocapacitors*) – opierające zasadę swojego działania głównie na procesach faradajowskich zachodzących w szerokim zakresie potencjałów,

3) **superkondensatory hybrydowe** (ang. *Hybrid Capacitors*) – łączące dwa mechanizmy akumulowania energii: faradajowski z niefaradajowskim.

Kondensatory elektrochemiczne hybrydowe mogą z kolei zostać podzielone ze względu na sposób łączenia materiałów elektrodowych na:

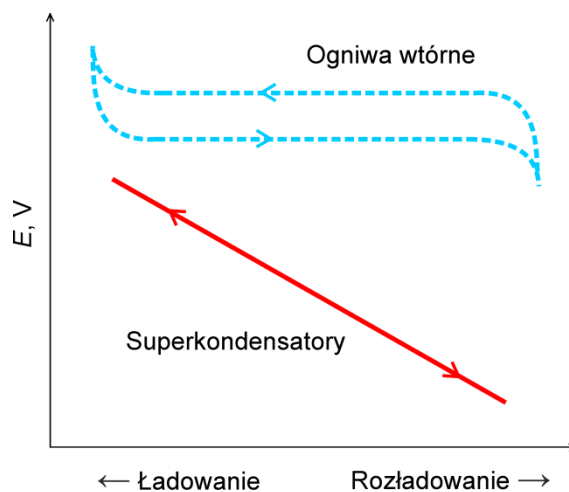
- *kondensatory asymetryczne*, w których jedna elektroda działa na zasadzie podwójnej warstwy elektrycznej, a druga - reakcji chemicznej,
- *kondensatory baterio-podobne* - połączenie elektrody typowej dla ogniwa galwanicznego z elektrodą typową dla superkondensatora,
- *kondensatory o elektrodach zbudowanych z materiałów kompozytowych*.

Zarówno superkondensatory, jak i ogniwa galwaniczne służą do tego samego celu – akumulowania energii elektrycznej. Jednakże różne są ich sposoby działania. Główną siłą napędową w EDLCs jest proces niefaradajowski – ładunek jest akumulowany poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Z kolei kondensatory pseudopojemnościowe w mechanizmie akumulowania energii wykazują podobieństwo do ogniw galwanicznych. W obu przypadkach wymagany jest transfer ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit. W bateriach faradajowska reakcja redoks ma miejsce przy określonym potencjale, zaś w kondensatorach pseudopojemnościowych reakcje zachodzą w szerokim zakresie potencjałów. Wynikiem tego jest znaczna różnica w odpowiedzi napięciowej, która w przypadku kondensatorów elektrochemicznych ma kształt zbliżony do prostokąta, natomiast baterie dają krzywą prądową z wyraźnie zaznaczonymi pikami (Rys 2.7).



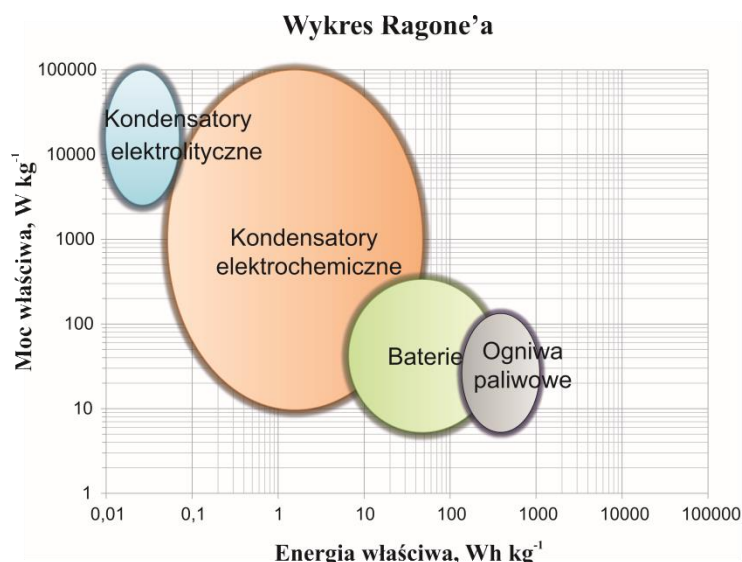
Rys. 2.7. Przykładowa krzywa voltametryczna a) superkondensatora, b) baterii. Zielone przerywane krzywe pokazują przebiegi pojedynczych reakcji redoks. Opracowanie własne

Znacząco różnią się także krzywe ładowania i rozładowania obu urządzeń. W przypadku idealnej baterii, podczas procesu ładowania, termodynamiczny potencjał nie zależy od stopnia zakumulowanego ładunku tak długo, jak forma utleniona i zredukowana współistnieją ze sobą i pozostają w równowadze. W związku z tym podczas tego procesu różnica potencjałów jest stała. W przypadku superkondensatorów, napięcie urządzenia maleje liniowo wraz ze spadkiem zakumulowanego ładunku (Rys. 2.8). Różnica występuje także w czasie procesu ładowania/rozładowania: ECs można naładować w ciągu sekund, baterie potrzebują przynajmniej kilku minut [37].



Rys. 2.8. Krzywe ładowania i rozładowania idealnego kondensatora elektrochemicznego i baterii. Opracowanie własne na podstawie: [2]

Urządzenia te różnią się również gęstością energii i mocy właściwej, czyli ilością zakumulowanej energii i mocy przeliczoną na jednostkę masy. Ogniwa galwaniczne wyróżniają się dużymi wartościami gęstości energii (do $\sim 165 \text{ Wh kg}^{-1}$) [38]. W ich przypadku problematyczna jest jednak niska wartość gęstości mocy ($\sim 150 \text{ W kg}^{-1}$). U superkondensatorów sytuacja jest odwrotna: właściwa gęstość mocy jest znacznie wyższa – nawet powyżej 10^4 W kg^{-1} [39,40], a energii stosunkowo niska ($0,1 - 20 \text{ Wh kg}^{-1}$) (Rys. 2.9).



Rys. 2.9. Wykres Ragone'a. Opracowanie własne: [41].

Gęstość energii i mocy oblicza się również w odmienny sposób. Wzór (2.22) obrazuje energię właściwą baterii E_B [$J g^{-1}$], natomiast równanie (2.23) – superkondensatorów E_{EC} [$J g^{-1}$] [2]:

$$E_B = \frac{C_B \cdot \Delta V^2}{m_{cał}} = \frac{Q \cdot \Delta V}{m_{cał}} \quad (2.22)$$

$$E_{EC} = \frac{C_{EC} \cdot \Delta V^2}{2 \cdot m_{cał}} = \frac{Q \cdot \Delta V}{2 \cdot m_{cał}} \quad (2.23)$$

gdzie:

C_B – pojemność elektryczna baterii, F,

C_{EC} – pojemność elektryczna superkondensatora, F,

ΔE – różnica potencjałów pomiędzy dwiema elektrodami, V,

$m_{cał}$ – całkowita masa materiału aktywnego (obejmująca dwie elektrody), g,

Q – całkowity zakumulowany ładunek.

Równanie (2.24) przedstawia gęstość właściwą mocy ogniów galwanicznych P_B ($W g^{-1}$) [42], a wzór (2.25) gęstość właściwą mocy kondensatorów elektrochemicznych P_{EC} ($W g^{-1}$) [10,18,43,44].

$$P_B = \frac{\Delta E \cdot i_{dis}}{m_{cał}} \quad (2.24)$$

gdzie:

i_{dis} – prąd rozładowania, A.

$$P_{EC} = \frac{\Delta E^2}{4 \cdot ESR \cdot m_{cał}} \quad (2.25)$$

gdzie:

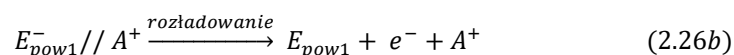
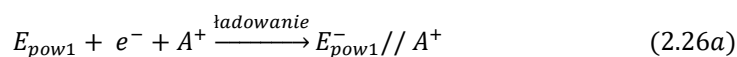
ESR - zastępcza rezystancja szeregową (*ang. Equivalent Series Resistance*) - suma rezystancji wewnętrznych elementów tworzących superkondensator: opór elektronowy

materiału elektronowego, opór pomiędzy elektrodą a kolektorem prądu, opór związany z dyfuzją jonów, opór jonów przepływających przez separator [7], Ω .

Porównując baterie do kondensatorów elektrochemicznych podwójnej warstwy elektrycznej, nie można zapomnieć o długości życia obu urządzeń. EDLCs, ze względu na oddziaływania elektrostatyczne i minimalny wpływ reakcji faradajowskich, charakteryzują się bardzo długim cyklem życia (powyżej 500 000 cykli ładowania i rozładowania) [37]. W przypadku baterii, w których akumulowanie ładunku opiera się głównie na reakcji chemicznej, cykliczność jest ograniczona (zazwyczaj poniżej 5 000 cykli ładowania i rozładowania) [37].

2.2.2.1. Kondensatory elektrochemiczne podwójnej warstwy elektrycznej

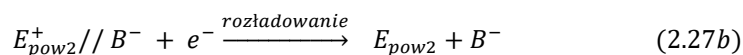
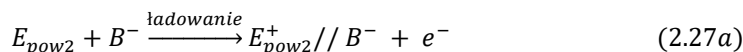
Kondensator ładuje się poprzez wytworzenie różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami. Podczas procesu ładowania przez zewnętrzne źródło energii, elektrony zaczynają płynąć od dodatniej elektrody w kierunku ujemnej (2.26a) i (2.27a). Równolegle kationy elektrolitu migrują do ujemnie naładowanej elektrody, a aniony w stronę dodatniej (Rys. 2.10). Nadmiarowy ładunek wytworzony na elektrodzie zostaje zbalansowany poprzez wytworzenie omówionej wcześniej podwójnej warstwy elektrycznej (patrz Rozdział 2.1.1). Pomiedzy elektrodami umieszczona jest membrana jonoprzepuszczalna chroniąca układ przed zwarcie. Proces ładowania skutkuje wzrostem napięcia układu i zmagazynowaniem energii. Odwrotnym procesem jest rozładowanie układu, podczas którego następuje uwolnienie energii. Podczas rozładowania elektrony pochodzące z elektrody ujemnej, migrują w stronę elektrody dodatniej (2.26b) i (2.27b). Z kolei zaadsorbowane na elektrodach jony zostają z powrotem uwolnione do roztworu [10].



gdzie:

E_{pow1} – powierzchnia elektrody ujemnej,

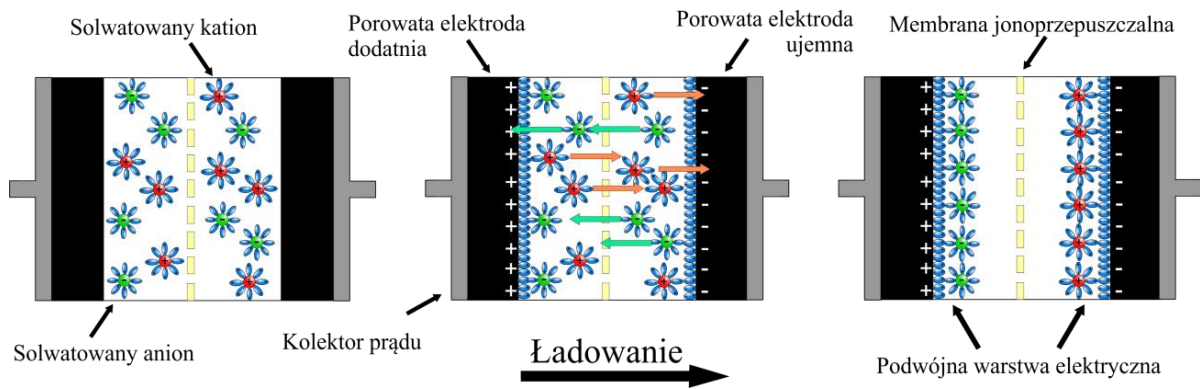
A^{+} - kation elektrolitu.



gdzie:

E_{pow2} – powierzchnia elektrody dodatniej,

B^{-} - anion elektrolitu.



Rys. 2.10. Zasada działania EDLC pokazana na przykładzie jego ładowania. Opracowanie własne

Powyższy mechanizm ładowania/rozładowania należy do procesów niefaradajowskich. W związku z tym, że nie zachodzi transfer ładunków na granicy faz elektroda/elektrolit, zjawisko to nie prowadzi do znaczących zmian strukturalnych czy objętościowych materiału elektrodowego. Wpływa to istotnie na cykl życia takiego superkondensatora.

Połączony w obwodzie naładowany superkondensator będzie służył przez pewien krótki czas jako źródło napięcia. Jego pojemność elektryczna C_{EC} , mierzona w faradach, jest wprost proporcjonalna do ilości ładunku zakumulowanego na każdej z elektrod i odwrotnie proporcjonalna do wartości napięcia pomiędzy elektrodą dodatnią i ujemną. Wartość pojemności elektrycznej dla jednej z elektrod C , można obliczyć z wcześniej przedstawionego wzoru na pojemność różniczkową (2.2), jednakże należy uwzględnić w nim powierzchnię elektrody A w m^2 (2.28):

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}, \quad (2.28)$$

Z kolei masową pojemność właściwą C_w elektrody dodatniej bądź ujemnej w jednostce farad na gram materiału elektroaktywnego m , można obliczyć ze wzoru (2.29):

$$C_w = \frac{C}{m}. \quad (2.29)$$

Jeżeli zamiast przez masę, pojemność elektryczną podzieli się przez objętość warstwy elektroaktywnej jednej z elektrod V , [cm^{-3}] w rezultacie otrzyma się objętościową pojemność właściwą C_v (2.30):

$$C_v = \frac{C}{V}. \quad (2.30)$$

Aby obliczyć pojemność właściwą całego superkondensatora należy elektrodę dodatnią C_+ oraz ujemną C_- potraktować jak kondensatory połączone szeregowo (2.31) [17,45]:

$$\frac{1}{C_{EC}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}. \quad (2.31)$$

2.2.2.2. *Kondensatory pseudopojemnościowe*

Kondensatory pseudopojemnościowe, nazywane inaczej kondensatorami elektrochemicznymi redoks lub faradajowskimi, są urządzeniami, które akumulują energię poprzez szybką i odwracalną reakcję redoks. Są to procesy faradajowskie zachodzące na powierzchni materiału elektrodowego, bądź w jego bliskim sąsiedztwie [10]. Ponadto ilość ładunku zakumulowanego podczas reakcji faradajowskiej ($\partial\sigma$) zależy liniowo (lub prawie liniowo) od zmiany przyłożonego napięcia (∂U) – co wynika ze szczególnych warunków termodynamicznych. Dzięki tej zależności, pojemność różniczkowa może być liczona z tego samego wzoru co dla kondensatorów elektrochemicznych podwójnej warstwy elektrycznej (2.2).

2.3. Porównanie EDLC z kondensatorami pseudopojemnościowymi

Jak omówiono w rozdziałach 2.2.2.1-2.2.2.2 zarówno kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej, jak i kondensatory pseudopojemnościowe charakteryzują się podobną odpowiedzią prądową. Między tymi systemami istnieją jednak znaczne różnice przedstawione w Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Porównanie właściwości kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej z pseudopojemnościowymi

	EDLCs	Kondensatory pseudopojemnościowe	Lit.
Dominujące oddziaływanie	Fizyczne (niefaradajowskie)	Chemiczne (faradajowskie)	[10]
Pojemność właściwa	Niższa	10 – 100 wyższa	[10,46]
Proces	Powierzchniowy	Powierzchniowy i objętościowy	[46]
Kinetyka	Szybsza	Wolniejsza	[46]
Gęstość mocy	Wyższa	Niższa	[10]
Odwracalność procesu ładowania/rozładowania	Wyższa	Niższa	[13]

Z tego względu obiecujące może być połączenie materiałów elektrodowych charakteryzujące się zarówno cechami pojemnościowymi jak i pseudopojemnościowymi.

2.4. Materiały elektrodowe stosowane w superkondensatorach

Zastosowany materiał elektrodowy jest kluczowym aspektem wpływającym na pojemność właściwą i ilość ładunku zmagazynowanego w superkondensatorach. Z tego powodu na świecie trwają badania mające na celu wytworzenie nowych, bądź udoskonalanie już obecnych substancji elektroaktywnych, mogących posłużyć jako elektrody. Najczęściej stosowane w superkondensatorach materiały elektrodowe można podzielić na:

- 1) materiały węglowe,
- 2) tlenki metali przejściowych,
- 3) polimery przewodzące.

Materiały węglowe w czystej formie stosowane są jako materiał elektrodowy w kondensatorach elektrochemicznych podwójnej warstwy elektrycznej. Wiąże się to z ich zaletami takimi jak: dostępność w środowisku, niski koszt, łatwa obróbka, brak toksyczności, wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa, dobre przewodnictwo elektronowe, długi cykl życia, stabilność chemiczna, jak i szeroki zakres temperatury, w jakiej mogą pracować. Materiały węglowe akumulują ładunek głównie poprzez utworzenie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda – elektrolit. W związku z tym w ich przypadku pojemność właściwa zależy głównie od dostępnej dla jonów elektrolitu powierzchni [17].

Odmiany alotropowe węgla, które znajdują zastosowanie w superkondensatorach to m.in.: *i)* węgiel aktywny, *ii)* grafen, *iii)* fulereny, *iv)* nanocebulki węglowe (*ang. Carbon Nano-Onions*), *v)* nanowłókna węglowe (*ang. Carbon Nanofibers*), *vi)* węglowe aerozele, czy *vii)* nanorurki węglowe (*ang. Carbon Nanotubes – CNTs*).

Kolejną grupą związków są tlenki metali przejściowych. W ich przypadku pseudopojemność wywodzi się z dwóch źródeł: faradajowskich reakcji redoks oraz elektrochemicznej adsorpcji/desorpcji jonów lub interkalacji [47]. Tlenki metali przejściowych jako materiał elektrodowy osiągają znacznie wyższe wartości pojemności właściwej od węgla. Aczkolwiek zastosowanie ich jako materiał komercyjny jest ograniczone ze względu na ich wysoką cenę i ograniczoną dostępność w środowisku [48]. Reakcje redoks zachodzące na powierzchni tlenków metali przejściowych zostały omówione w Rozdziale 2.1.3.2.

Ostatnią grupą są polimery przewodzące elektronowo. Wstępnie zostały one omówione w Rozdziale 2.1.3.2, natomiast szczegółowo zostaną przedstawione w Rozdziale 2.4.2.

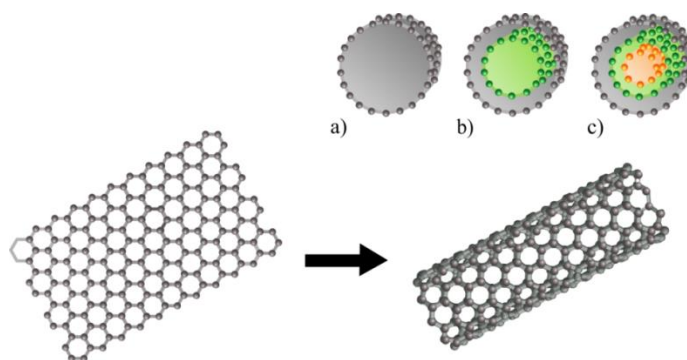
2.4.1. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe są alotropowymi formami węgla o cylindrycznej formie, zbudowanymi z węgla o hybrydyzacji sp^2 . Za ich wysoką gęstość elektronową i przewodność właściwą zbliżoną do miedzi odpowiada aromatyczna struktura CNTs (Tabela 2.2). Nanorurki stanowią puste w środku struktury, powstające w wyniku zrolowania warstwy grafenu. Ich końcówki często są zamknięte półokrągłą płaszczyzną.

Tabela 2.2. Właściwości nanorurek węglowych

Cecha		Lit.
Powierzchnia właściwa, m ² g ⁻¹	100 – 400	[49,50]
Przewodność właściwa, S cm ⁻¹	5000	[50]
Wytrzymałość na rozciąganie, GPa	11 – 63	[51]
Przewodność cieplna, W m ⁻¹ K ⁻¹	3000 – 6000	[50,52]
Termostabilność	do 2800°C w próżni	[53]
Stabilność chemiczna	dobra	[53]
Obciążalność prądem elektrycznym, GA cm ⁻²	~1	[54]

Możliwe jest utworzenie zarówno nanorurek posiadających pojedynczą warstwę grafenu, są to tzw. jednościenne nanorurki węglowe (*ang. Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs*), jak i struktur dwuściennych (*ang. Double-Walled Carbon Nanotubes – DWCNTs*) oraz wielościennych (*ang. Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs*) (Rys. 2.11).



Rys. 2.11. Proces tworzenia nanorurki węglowej. Wstawka: a) SWCNTs, b) DWCNTs, c) MWCNTs. Opracowanie własne: [55]

Wymiary jednościennej nanorurki mieszczą się w granicach: średnica 0,5 – 5 nm, długość od μm do cm. Z kolei wielościenne nanorurki mają średnicę zewnętrzną pomiędzy 2 – 20 nm, wewnętrzną wynoszącą 1 – 3 nm, długość 1 – 100 μm . Przerzeń pomiędzy warstwami grafenu to 0,34 nm. Ze względu na bardzo małe średnice nanorurek, uznaje się je za struktury jednowymiarowe [56].

Podstawowym aspektem określającym właściwości nanorurek jest ich chiralność, czyli sposób złączenia pojedynczej warstwy grafenowej (Rys. 2.12). Chiralność definiowana jest przez wektor chiralny \vec{c}_h (2.32) oraz kąt chiralny θ znajdujący się pomiędzy tym wektorem, a wektorem \vec{a}_1 [54,57,58].

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.32)$$

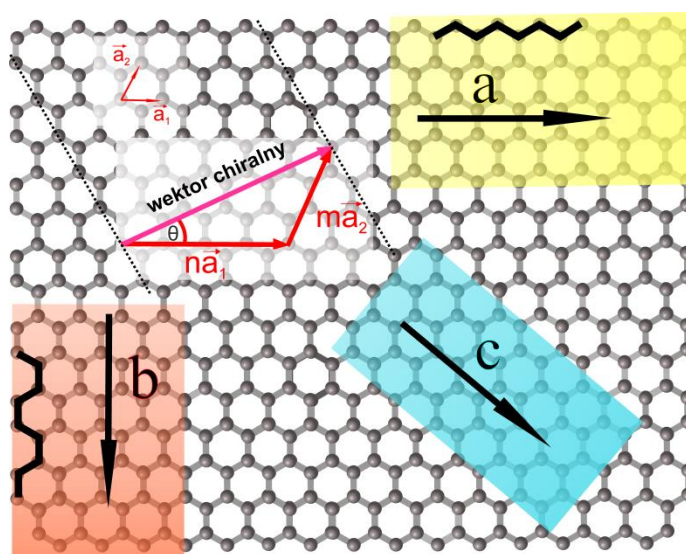
gdzie:

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 – wektory jednostkowe sieci grafenowej, pomiędzy którymi znajduje się kąt równy 60°;

n , m – współrzędne pierścienia węglowego na płaszczyźnie grafenowej ($n \geq m \geq 0$).

Znaczący wpływ na cechy nanorurek, a w szczególności na ich właściwości elektryczne ma chiralność [50,57]. W zależności od współrzędnych wektora chiralnego (m,n) CNTs mogą się zachowywać albo jak metal, albo jak półprzewodnik. Jeżeli różnica n-m nie jest podzielna przez 3 to nanorurki wykazują się półprzewodnictwem, natomiast gdy jest podzielna, to mają właściwości metaliczne [50,52].

Wyróżniamy trzy geometrie nanorurek: „skrętną” ($n \neq m$) ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) należąca do struktur chiralnych, „fotelową” ($n=m$) ($\theta=30^\circ$) i „zygzakowatą” ($n=0$ lub $m=0$) ($\theta=0^\circ$), reprezentujące struktury achiralne [56]. Wykazano, że właściwości metaliczne mają wszystkie nanorurki o geometrii „fotelowej”.



Rys. 2.12. Wizualizacja wektora chiralnego (kropkowane linie wskazują miejsca przecięcia płaszczyzny; nanorurka powstanie poprzez takie jej zwinięcie by początek i koniec wektora chiralnego stykał się ze sobą) oraz podział CNTs w zależności od kierunku skręcenia wskazanego przez strzałki: a) nanorurki "zygzakowate", b) nanorurki "fotelowe", c) nanorurki "skrętnie". Opracowanie własne na podstawie: [57]

W związku ze słabą reaktywnością chemiczną oraz faktem, iż energia wiązania występująca pomiędzy stykającymi się nanorurkami sięga $500 \text{ eV } \mu\text{m}^{-1}$ [15,16], materiał ten ma tendencję do tworzenia silnie związanych ze sobą skupisk. Dlatego bardzo ciężko jest zdyspergować je w różnych rozpuszczalnikach [59]. Drugą wadą, rozpatrując zastosowanie ich jako materiałów elektrodowych, jest dość niska wartość masowej pojemności właściwej ($\sim 10\text{--}40 \text{ F g}^{-1}$) [60].

2.4.1.1. Synteza nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe można otrzymać różnymi technikami, wśród których najczęściej stosowane są: osadzanie chemiczne z fazy gazowej (*ang. Chemical Vapour Deposition – CVD*), metoda z wykorzystaniem łuku elektrycznego (*ang. Arc Discharge*) i ablacja laserowa.

CVD należy do technik pirolitycznych wymagających temperatury w zakresie $500\text{--}1200^\circ\text{C}$ i odbywa się zwykle w piecu kwarcowym [61]. Substancjami ulegającymi rozkładowi są w tym wypadku lotne prekursorzy węgla np. metan, etan, acetylen, tlenek węgla. Nośnik węgla może zostać wprowadzony w czystej formie albo może być transportowany za pomocą

obojętnego gazu nośnego: argonu, helu, *etc.* Dysocjacja termiczna prekursora węgla zachodzi na powierzchni podłoża, zazwyczaj przy ciśnieniu atmosferycznym i wymaga użycia metalicznego katalizatora, którym albo jednolicie pokrywa się podłoże, albo wprowadza się go wraz z gazem. Na właściwości i strukturę otrzymanych nanorurek wpływa rodzaj użytego katalizatora. W tym celu stosowane są głównie: Fe, Ni i Co ze względu na dobrą rozpuszczalność węgla w tych metalach (w wysokich temperaturach) jak i jego szybką dyfuzję [62]. Obecnie najczęściej stosuje się katalizatory rozmiarów nanometrycznych.

Proces zaczyna się od adsorpcji gazowych nośników węgla na podłożu o wysokiej temperaturze, powodując katalizowaną dysocjację termiczną. Metal ma za zadanie rozpuszczenie w sobie węgla aż do osiągnięcia granicy nasycenia. W dalszej kolejności następuje wytrącenie się węgla w postaci sp^2 , nazywane zarodkowaniem warstwy, która potem zaczyna rosnać tworząc struktury CNTs [62].

Rozkład średnic otrzymanych w ten sposób nanorurek często odpowiada rozkładowi statystycznemu. Długość nanorurki zależy natomiast od czasu wzrostu. Za pomocą techniki CVD można wyprodukować zarówno losowo zorientowane nanorurki, jak również ustawione poziomo lub pionowo (*ang. Aligned Carbon Nanotubes*). Warto wspomnieć, że oprócz klasycznego chemicznego osadzania z fazy gazowej istnieją jeszcze różne jej odmiany - przykładem może być CVD wspomagane plazmą (*ang. Plasma Enhanced CVD*), aktywowane laserem (*ang. Laser CVD*) czy niskociśnieniowe (*ang. Low Pressure CVD*) [61].

Kolejną techniką otrzymywania nanorurek węglowych jest metoda z wykorzystaniem łuku elektrycznego. Polega ona na wytworzeniu wyładowania łukowego pomiędzy dwiema elektrodami grafitowymi zanurzonymi w gazie obojętnym (np. helu lub argonu) w temperaturze od 2000 do 3000°C. Elektrody są oddalone od siebie o kilka milimetrów, a łuk elektryczny powstaje w wyniku doprowadzenia do nich prądu o natężeniu około 100 A i napięciu około 20 V. W pewnych optymalnych warunkach, przy obecności odpowiedniego katalizatora, następuje odparowanie atomów węgla z anody i część z tej pary zaczyna kondensować na katodzie w postaci nanorurek. Pozostała część odparowuje w postaci gorącej plazmy [61].

Trzecią metodą jest ablacja laserowa. Stosuje się w niej laser, który kieruje się na powierzchnię grafitu. Powoduje to znaczący wzrost temperatury materiału węglowego, który zaczyna odparowywać. Para węgla następnie kondensuje się w postaci CNTs na powierzchni chłodniejszego reaktora, w którym przeprowadzana jest ablacja. Proces ten wymaga obecności katalizatora i jest nim zwykle mieszanina kobaltu z niklem, którą impregnuje się grafit. Produktem laserowej ablacji są głównie jednościenne nanorurki węglowe ze stosunkowo małymi średnicami [61].

Efektym ubocznym większości metod otrzymywania nanorurek węglowych jest równoczesne tworzenie się innych materiałów węglowych, np. węgla amorficznego, klastrów węglowych czy fulerenów. Wraz z pozostałościami po katalizatorach, uznawane są one jako zanieczyszczenia. W związku z tym, po procesie otrzymywania niezbędne jest oczyszczenie nanorurek. CNTs można wyizolować stosując oczyszczanie fazą gazową lub ciekłą, albo wykorzystując zjawisko interkalacji. Oczyszczanie za pomocą fazy gazowej polega na



utlenianiu, które może usunąć nie tylko zanieczyszczenia węglowe, ale również nanorurki o mniejszych średnicach. Stosowanie fazy ciekłej, jakim jest roztwór KMnO_4 , nie powoduje niszczenia CNTs, jednakże może skrócić ich długość. W metodzie wykorzystującej zjawisko interkalacji, stosuje się w tym celu $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$, który interkaluje zanieczyszczenia, a nanorurki pozostawia na zewnątrz [61].

Omówione techniki nie pozwalają na otrzymanie nanorurek o ukierunkowanej chiralności, czy też o określonej średnicy, więc produktem jest mieszanina nanorurek o różnych właściwościach.

2.4.1.2. Chemiczna modyfikacja nanorurek węglowych

W związku z ekstremalnie małą reaktywnością chemiczną oraz słabą dyspergowalnością nanorurek węglowych, utrudniającą ich zastosowanie w wielu aplikacjach, stosuje się różne techniki mające na celu modyfikowanie ich powierzchni. Proces chemicznej modyfikacji obejmuje [63]:

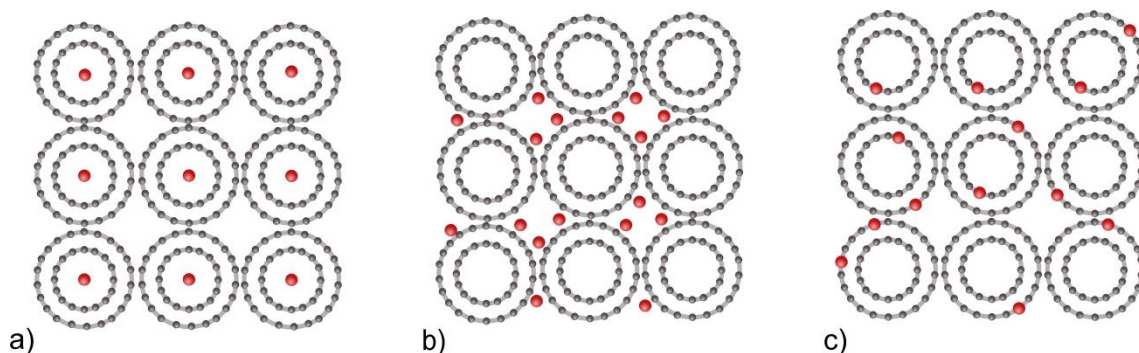
1. domieszkowanie nanorurek,
2. wprowadzenie defektów w strukturę CNTs,
3. funkcjonalizację nanorurek.

Powyższe techniki umożliwiają dostosowanie elektronowych, chemicznych, mechanicznych oraz wibracyjnych właściwości nanorurek zgodnie z ich przyszłym przeznaczeniem [63]. Uważa się, że powierzchniowe grupy funkcyjne albo wprowadzone w strukturę pierścieniową heteroatomy, mogą zarówno zwiększyć zwilżalność materiału węglowego, jak i wspomóc adsorpcję jonów. Poza tym obecność nowych pierwiastków w CNTs może doprowadzić do wygenerowania dodatkowego prądu pochodzącego z reakcji utleniania i redukcji. W rezultacie całkowita pojemność właściwa CNTs zwiększa się o pseudopojemność redoks [17].

2.4.1.2.1. Domieszkowanie nanorurek węglowych

Procesy domieszkowania nanorurek węglowych można sklasyfikować w trzech głównych kategoriach (Rys. 2.13):

- a) domieszkowanie endohedralne (*ang. endohedral doping*),
- b) domieszkowanie egzohedralne (*ang. exohedral doping*),
- c) domieszkowanie w płaszczyźnie CNTs (*ang. in-plane doping*).



Rys. 2.13. Modele molekularne przedstawiające schematycznie: a) domieszkowanie endohedralne, b) domieszkowanie egzohedralne, c) domieszkowanie w płaszczyźnie grafenowej. Opracowanie własne na podstawie: [63,64]

Wszystkie typy domieszkowań pozwalają na wprowadzenie atomów o cechach elektrono-donorowych lub elektrono-akceptorowych, których obecność może wpłynąć na właściwości elektryczne i termiczne nanorurek węglowych.

Domieszkowanie endohedralne, inaczej enkapsulacja, polega na wypełnieniu pustego środka nanorurki atomami lub cząsteczkami poprzez wiązania kowalencyjne lub niekowalencyjne. Przykładem może być interkalowanie SWCNTs fulerem C_{60} [65] czy enkapsulowane siarki, selenu czy telluru [66]. Technika ta pozwala na magazynowanie i transportowanie nanometrycznych cząsteczek i wydaje się być obiecująca szczególnie w transporcie leków [63,64].

Domieszkowanie egzohedralne polega na interkalowaniu związków pomiędzy zewnętrznymi płaszczyznami nanorurek [64,67]. Podobnie jak w przypadku domieszkowania endohedralnego, proces ten może się odbywać poprzez oddziaływania kowalencyjne lub niekowalencyjne. Należy jednak zaznaczyć, iż kowalencyjna modyfikacja egzohedralna będzie bardziej uprzywilejowana niż endohedralna ze względu na większą reaktywność zewnętrznej płaszczyzny nanorurek [63]. Można by rozpatrywać interkalację cząsteczek pomiędzy wewnętrznymi płaszczyznami grafenowymi DWCNTs czy MWCNTs, jednakże jest to metoda nieuprzywilejowana ze względu na małą odległość międzywarstwową. Interkalacja w te przestrzenie mogłaby spowodować pęknięcie nanorurek [68].

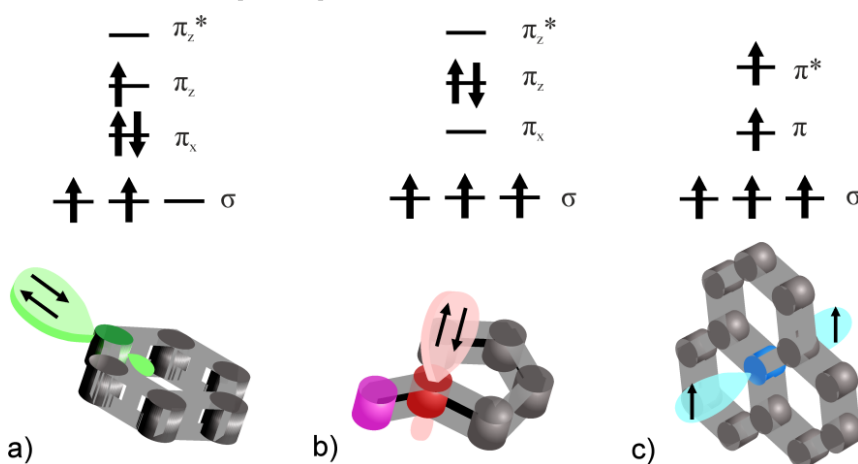
Wspomniane w Rozdziale 2.1.3.2 domieszkowanie materiału węglowego polega na wprowadzeniu jednego lub więcej heteroatomów w krystaliczną sieć nanorurek. Znaczącą i determinującą fizykochemiczne cechy domieszkowanej nanorurki rolę pełnią: wielkość oraz ilość elektronów walencyjnych wprowadzonych heteroatomów. W strukturę grafenową mogą być wprowadzone różne pierwiastki (F, P, S, O, N, *etc.*), jednakże najczęściej stosuje się azot. Związane to jest z kilkoma względami:

- a) jest to pierwiastek łatwo dostępny,
- b) domieszkowanie można przeprowadzić w łatwy sposób,
- c) długości promieni atomowych węgla i azotu są zbliżone (Tabela 2.3), dzięki czemu mogą się utworzyć silne wiązania pomiędzy gospodarzem a domieszką,
- d) różnica elektroujemności (Tabela 2.3) zmienia lokalnie właściwości elektryczne, co może wpływać m.in. na wzrost polarności struktury.

Tabela 2.3. Porównanie właściwości węgla, tlenu i azotu. Opracowanie na podstawie: [69]

Pierwiastek	Promień atomowy, m	Długość wiązania heteroatomu z węglem, m	Elektroujemność wg skali Paulinga
węgiel	$0,70 \cdot 10^{-10}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$ (C-C benzenowe)	2,55
azot	$0,65 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$ (C-N pirydynowe)	3,04

Właściwości elektryczne nanorurek zmieniają się w zależności od lokalizacji heteroatomu wprowadzonego do sieci węglowej. Azot może zachowywać w dwojaki sposób: jako akceptor elektronów ze względu na większą elektroujemność niż węgiel lub donor elektronów poprzez wprowadzenie do struktury grafenowej dodatkowego elektronu [69]. Wbudowany w strukturę nanorurek azot, najczęściej rozpatruje się w trzech formach jako: azot pirydynowy (N1), pirolowy (N2), bądź wchodzący w miejsce węgla azot czwartorzędowy (N3). Każdy z tych azotów ma inną konfigurację elektronową (Rys. 2.14) i w różny sposób wpływa na lokalne właściwości nanorurek [69–73].



Rys. 2.14. Konfiguracje elektronowe azotu: a) pirydynowego, b) pirolowego, c) czwartorzędowego. Opracowanie własne na podstawie: [69–73]

Wprowadzenie do struktury grafenowej azotu pirydynowego, o hybrydyzacji sp^2 , wzbogaca system węglowy π o jeden elektron π_z . Należy zaznaczyć, że wolna para elektronowa azotu znajduje się na orbitalu prostopadłym do orbitalu p_z aromatycznego pierścienia tworzonego przez atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 i w związku z tym nie należy do systemu aromatycznego (Rys. 2.14a) [70]. Azot pirolowy (sp^2), w odróżnieniu od azotu pirydynowego, związany jest z sąsiadującymi węglami pojedynczym wiązaniem C-N. Dokładają one oba elektrony π_x , pochodzące z wolnej pary elektronowej, do orbitali p_z węgla i tym samym znajdują się one w tej samej płaszczyźnie, co elektrony węgla tworzących pierścień. Azot czwartorzędowy (sp^2), podobnie jak N1, posiada trzy orbitale sp^2 zapełnione po jednym elektronie, które tworzą z sąsiednimi węglami wiązania sigma. Czwarty elektron z sąsiednim węglem tworzy wiązanie π . Znaczącą rolę pełni piąty elektron znajdujący się na orbitalu antywiązącym π^* , gdyż jako jedyny jest zdelokalizowany. W związku z tym zachowuje się jak donor elektronów i może zmieniać lokalną wartość gęstości stanów energetycznych wokół poziomu Fermiego pobliskich atomów węgla, co w konsekwencji obniża poziom Fermiego

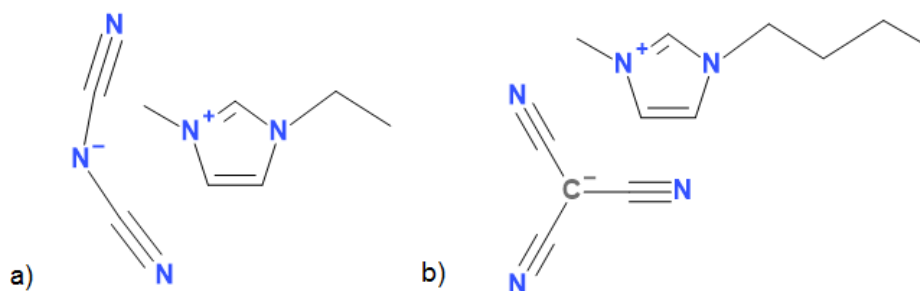
w kierunku pasma walencyjnego. Dodatkowo, zdelokalizowany elektron azotu N3 może oddziaływać na pozostałe azoty i tym samym wpływać na ich reaktywność [69–73].

Generalnie uważa się, że azoty N1 i N2 mogą wykazywać się pseudopojemnością (Rozdział 2.1.3.2), co może korzystnie wpłynąć na całkowitą pojemność elektryczną nanorurek. Z kolei proces przenoszenia elektronów usprawnia azot N3 [74]. Wykazano, że niedomieszkowane nanorurki osiągają mniejsze wartości pojemności właściwej w porównaniu do tych domieszkowanych [75].

Metody otrzymywania domieszkowanych azotem nanorurek możemy zaklasyfikować do dwóch grup:

- domieszkowania *in situ*, w przypadku których synteza następuje poprzez karbonizację prekursorów bogatych w azot,
- domieszkowania *post-treatment*, gdzie modyfikuje się zsyntezowane wcześniej CNTs.

Metoda *in situ* należy do technik pozwalających na wprowadzenie domieszek w głąb struktury materiału elektrodowego. W jej przypadku korzysta się z prekursorów posiadających azot takich jak: melamina [76–78], trietyloamina [79], etylenodiamina [80], karbamid [81], polipirol [82,83], polianilina [82,84,85], polipirydyna [86], kompleksy makrocycliczne, cyjanamid, poliakrylonitryl [71]. Nowym pomysłem jest zastosowanie w tym celu cieczy jonowych. Proces domieszkowania ułatwia ich zdolność do pozostawania w postaci płynnej w szerokim zakresie temperatur oraz fakt, że są dobrymi rozpuszczalnikami. Większość technik *in situ* wymaga użycia wysokich temperatur, co może się wiązać z rozkładem cieczy jonowych. W związku z tym jako prekursory należy wybierać ciecze posiadające grupy funkcyjne, które umożliwiają polimeryzację poniżej temperatury powodującej zniszczenie struktury tych związków (można w tym celu użyć grup nitrylowych, których trimeryzacja w umiarkowanych temperaturach powoduje utworzenie wysoce stabilnych sieci wiązań). Przykładem mogą być nośniki zbudowane z kombinacji kationów takich jak: 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (BMIM), 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (EMIM) w połączeniu z anionami np. dicyjanamidowym (dca) lub anionem tworzonym przez trzy połączone z węglem grupy nitrylowe (tcm) (Rys. 2.15) [87].



Rys. 2.15. Prekursory bogate w azot będące cieczami jonowymi: a) EMIM-dca, b) BMIM-tcm.
Opracowanie własne

Najpowszechniej stosowane techniki *in situ* to:

- a) chemiczne osadzanie z fazy gazowej [88–98] i różne jej odmiany: CVD wspomagane plazmą [74,99–102], termiczna CVD [97,99,103,104], wysokoprężniowa CVD [105] *etc.*,
- b) piroliza [53,83,106–112].

Ciekawą metodę otrzymywania bogatych w azot nanorurek (N-CNTs) techniką *in situ* jest synteza zaproponowana przez Chunga i współautorów [113]. Proces rozpoczyna się od dokładnego mieszania ze sobą w izopropanolu cyjanamidu wraz z solą metalu przejściowego: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Kolejnym krokiem jest odparowanie rozpuszczalnika. Pozostałość jest ogrzewana w zakresie temperatur 850 – 1050°C w atmosferze azotu. Synteza pozwala na kontrolowanie wielkości otrzymanych nanorurek. Poziom domieszki stanowi 4 – 9 at%. Dodatkową zaletą tego procesu jest zawartość azotu czwartorzędowego, który stanowi 30 – 45% całkowitego azotu.

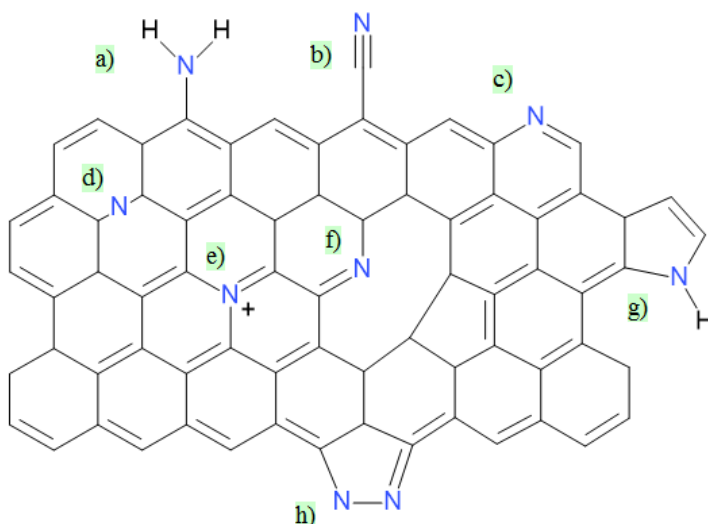
Drugi sposób modyfikowania – domieszkowanie *post-treatment* - uznawane jest w większości przypadków za technikę powierzchniową. Metodą tą można nie tylko powodować wprowadzenie azotu w strukturę nanorurek, ale także ich funkcjonalizację czyli tworzenie się grup funkcyjnych w miejscach defektów na bocznych ścianach czy w otwartych końcówkach nanorurek.

Wśród tych technik najpopularniejsze są: *i*) modyfikacja chemiczna [114–119], *ii*) działanie gazem w wysokiej temperaturze [120], *iii*) karbonizacja bogatych w azot prekursorów umieszczonych na powierzchni nanorurek węglowych [121], czy *iv*) plazma azotowa [122–125].

Modyfikowanie chemiczne należy do metod wymagających zużycia dużej ilości szkodliwych odczynników chemicznych. Technika składa się z wielu etapów i z tego powodu jest także czasochłonna. Pierwszym krokiem domieszkowania CNTs często jest ich utlenienie za pomocą stężonych kwasów. Proces ten zwiększa reaktywność nanorurek, a tym samym umożliwia wprowadzenie grup azotowych [116,119].

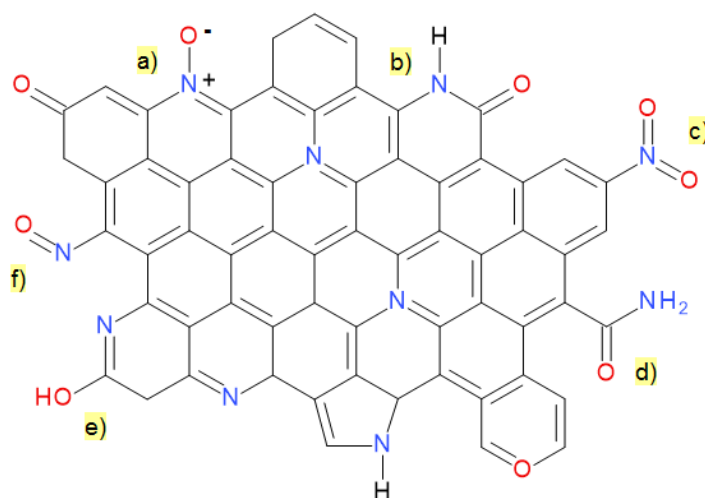
Drugim sposobem jest domieszkowanie CNTs za pomocą gazu o podwyższonej temperaturze, którym najczęściej jest amoniak. Zaletą tej metody niewątpliwie jest jej prostota, jednakże nie można zapominać o korozyjnych właściwościach amoniaku [87].

Kolejną techniką jest metoda z zastosowaniem plazmy azotowej, która zyskuje coraz większe zainteresowanie. Wiąże się to z faktem, iż jest to metoda zarówno proekologiczna, gdyż nie wymaga zużycia niebezpiecznych związków chemicznych, jak i prosta w przeprowadzeniu. Zaletą jest także możliwość kontrolowanego wprowadzenia atomów azotu w ilości nawet powyżej 20 at% [126]. Ponadto jest to metoda stosunkowo niedestruktywna dla struktury CNTs, w związku z tym nie pogarsza ona elektrycznych właściwości nanorurek [127]. Wprowadzony za pomocą plazmy azotowej azot wbuduje się głównie w strukturę grafenową w postaci azotu pirydynowego, pirolowego oraz czwartorzędowego (omówionych w Rozdziale 2.4.1.2.1). Pomimo faktu, iż plazma nie niszczy znacząco struktury CNTs, nie można wykluczyć obecności defektów oraz otwartych końców nanorurek. Tym samym, w miejscu niedoskonałości mogą utworzyć się azotowe grupy funkcyjne (Rys. 2.16).



Rys. 2.16. Przykładowe konfiguracje azotu wbudowanego w strukturę grafenową: a) azot aminowy pierwszorzędowy, b) azot nitylowy, c) azot pirydynowy, d) azot międzywęzłowy, e) azot czwartorzędowy, wbudowany z miejsce węgla, f) kompleks azot pirydynowy - dziura, g) azot pirolowy, h) azot pirazolowy. Opracowanie własne na podstawie: [71,73,128]

Należy pamiętać, iż większość metod domieszkania CNTs azotem wprowadza do struktury nanorurki również atomy tlenu. W takim wypadku należy brać pod uwagę, iż w strukturze mogą być obecne zarówno wiązania pomiędzy węglem i azotem, węglem i tlenem, jak i tlenem i azotem (Rys. 2.17).



Rys. 2.17. Przykładowe konfiguracje tlenu i azotu wbudowanego w strukturę grafenową: a) tlenek N-pirydyny, b) grupa laktamowa, c) grupa nitrowa, d) grupa amidowa, e) grupa hydroksypirydynowa, f) grupa nitrozylowa. Opracowanie własne

W Tabeli 2.4 przedstawiono przykładowe wyniki i warunki syntez zarówno *in situ*, jak i *post-treatment*.

Tabela 2.4. Przykładowe metody otrzymywania N-CNTs. Opracowanie własne: [55]

Metoda syntezy	Gaz	Metoda	Warunki	Zawartość azotu, at%	Wybrany rodzaj azotu, %			Lit.
					N1	N2	N3	
CVD; prekursor: pirydyna	Ar/NH ₃	<i>in situ</i>	t=700°C; katalizator: Fe/Co	9,2	46,0	22,8	bd	[129]
CVD; prekursor: etylenodiamina	N ₂	<i>in situ</i>	t=850°C; katalizator: ftalocyjanin żelaza (II)	6,6	30,7	bd	41,2	[130]
piroliza; prekursor: karbamid	Ar	<i>in situ</i>	t=550°C	5,0	38	39	23	[81]
piroliza cyjanamidu w obecności soli metali przejściowych	N ₂	<i>in situ</i>	t=950°C; katalizator: Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O / Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O / Fe(CH ₃ COO) ₂	9,2 / 6,7 / 4,1	55 / 45 / 55	15 / 20 / 0	30 / 35 / 45	[113]
piroliza; prekursor: acetonityl	bd	<i>in situ</i>	t=950°C	3,9	~20	~10	~70	[79]
piroliza; prekursor: melamina	Ar	<i>in situ</i>	t=700°C; katalizator: FeCl ₃ ·6H ₂ O	2,7	bd	bd	bd	[111]
piroliza chemicznie aktywowanych za pomocą KOH nanorurek polipirolu	N ₂	<i>in situ</i>	t=900°C	3,1	20,9	33,6	40,0	[112]
działanie amoniakiem na wcześniej utlenione CNTs	NH ₃	<i>post-treatment</i>	t=600°C / t=800°C	4,2 / 2,9	50 / 38	33 / 31	10 / 24	[120]
działanie plazmą	N ₂ /H ₂	<i>post-treatment</i>	t=50 °C; moc: 30 W; czas: 60 min	8,0 - 23,3	bd	bd	bd	[126]
działanie plazmą	N ₂	<i>post-treatment</i>	czas: 5 min / 10 min	7,9 / 20	36,0 / 35,0	51,5 / 52,5	12,5 / 12,5	[123]



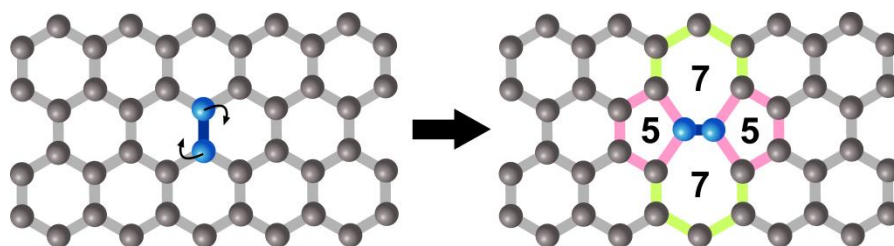
2.4.1.2.2. Wprowadzenie defektów w strukturę CNTs

Kluczowymi aspektami, wpływającymi na fizykochemiczne właściwości nanorurek węglowych są defekty struktury. Niedoskonałości te znacząco oddziałują zarówno na morfologię, jak i funkcjonalność CNTs. Niestety nadal bardzo trudno zidentyfikować jakościowo i ilościowo typ defektu, zarówno w przypadku jednościennej jak i wielościennej nanorurek węglowych. Najpowszechniej występujące niedoskonałości struktury CNTs można zaklasyfikować jako [63]:

- defekty strukturalne,
- defekty topologiczne,
- zapadnięcie się struktury nanorurki,
- defekty zmieniające hybrydyzację sp^2 płaszczyzny grafenowej.

Defekty strukturalne to niedoskonałości, które znacząco zmieniają krzywiznę nanorurki. Zaliczane są do nich zaburzenia w pierścieniu grafenowym, takie jak: pentagony, heptagony, oktagony węglowe wbudowane w sieć standardowych heksagonów sp^2 . Przykładowo, obecność pentagonu w strukturze nanorurki powoduje jej zagięcie i utworzenia wypukłej struktury stożkowej. Z kolei heptagon powoduje w niej wklęsłość. Pojawienie się tych defektów jednocześnie z dwóch stron nanorurki sprawia, że zgina się ona o kąt 30° . Należy zaznaczyć, że każdy z pierścieni posiadających inną liczbę węgli niż sześć, będzie inaczej reagował z wprowadzanymi donorami i akceptorami elektronów. Z tego względu niezbędne są badania zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne, które dokładnie określą sposób, w jaki będą one reagować [63].

Defekt topologiczny, inaczej nazywany transformacją Throrer-Stone-Wales'a (defekt para pentagon-heptagon), pojawia się tam, gdzie wiązanie C-C sąsiadujące z czterema heksagonami węglowymi obraca się o 90° . W efekcie powstają dwa pierścienie, zawierające pięć atomów węgla i dwa z siedmioma, w konfiguracji 5-7 lub 5-7-7-5 (Rys. 2.18). Rotacja wiązań nie powoduje znaczących zmian w ogólnej krzywiznie nanorurki, ale różne są elektronowe i chemiczne właściwości par 5-7 lub 5-7-7-5. Łańcuchowa konfiguracja pentagon-heptagon pociąga za sobą zmianę geometrii nanorurki np. z „zygzakowatej” na „fotelową” [63].

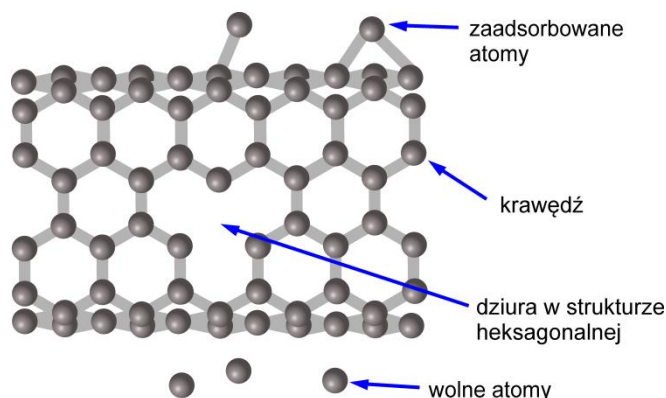


Rys. 2.18. Transformacja Throrer-Stone-Wales'a. Opracowanie własne wg: [63]

Zapadnięcie się struktury nanorurki może być obserwowane w nanorurkach, wyróżniających się znaczną średnicą wewnętrzną. Polega ona na zakrzywieniu się płaszczyzny

grafenowej w stronę środka, co wiąże się z zaburzeniem okrągłego kształtu przekroju poprzecznego CNTs.

Defekty zmieniające hybrydyzację sp^2 płaszczyzny grafenowej są spowodowane obecnością: *i*) niewysyconych wiązań „wiszących” (z *ang. dangling bonds*), *ii*) wolnych atomów węgla zamkniętego pomiędzy nanorurkami lub ich międzywarstwami, *iii*) otwartych krawędzi węglowych, *iv*) zaadsorbowanych atomów czy *v*) dziur w strukturze heksagonalnej (*ang. vacancy*). Węgiel będący w tych konfiguracjach należy do wysoce reaktywnych (Rys. 2.19).



Rys. 2.19. Defekty CNTs ingerujące w hybrydyzację sp^2 węgla w strukturze grafenowej. Opracowanie własne na podstawie: [63]

Przewiduje się, że w przyszłości będzie możliwość kontrolowanego wprowadzania niedoskonałości w strukturę CNTs, dzięki czemu będzie można precyzyjniej dostosowywać właściwości nanorurek do konkretnych celów.

2.4.1.2.3. Funkcjonalizowanie nanorurek węglowych

Metody modyfikowania powierzchni nanorurek można ogólnie podzielić na funkcjonalizację: *i*) kowalencyjną i *ii*) niekowalencyjną, w zależności od tego, czy pomiędzy nanorurką a grupą funkcyjną/związkiem modyfikującym występuje wiązanie chemiczne czy oddziaływanie fizyczne [59,131]. Modyfikacja, w przypadku której na powierzchni nanorurki zostaje utworzona grupa funkcyjna, nazywana jest funkcjonalizacją.

Modyfikowanie niekowalencyjne nie powoduje zmian ani w rurkowej strukturze CNTs, ani na ich powierzchni. Nie wpływa ono znacząco na optyczne, elektryczne i termiczne właściwości nanorurek i opiera się głównie na dwóch typach oddziaływań [63,132]:

- warstwowych typu π - π (*ang. π - π stacking*),
- elektrostatycznych,
- hydrofobowych.

Oddziaływanie warstwowe π - π występuje pomiędzy dwoma lub większą ilością układów składających się ze skoniugowanych pierścieni węglowych nanorurek, a zaadsorbowanym, niepolarnym związkiem, bądź związkami posiadającymi wiązania typu π . Interakcja ta uznawana jest za bardzo stabilną. Związki, które można w ten sposób przyłączyć do nanorurek to polimery, aminy, związki organometaliczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

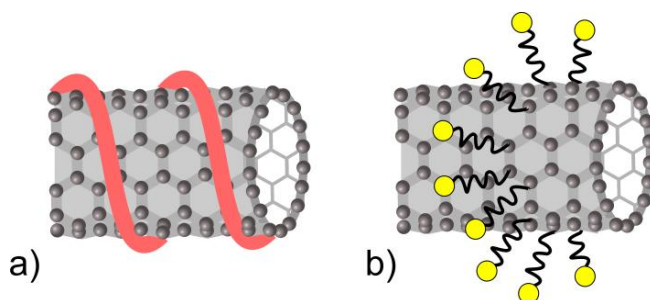
(np. piren, naftalen), makrocykliczne organiczne związki heterocykliczne (np. porfiryny), zasady azotowe nukleotydów, *etc.* [63,133].

Możliwe jest także oddziaływanie typu π – kation w sytuacji, gdy z pierścieniem oddziałuje dodatnio naładowany jon. W takim wypadku swój udział mają także siły elektrostatyczne [133,134].

Wykorzystanie sił elektrostatycznych wymaga najpierw funkcjonalizacji powierzchni nanorurek w celu utworzenia miejsc aktywnych, które wspomagałyby adsorpcję. Może się to odbyć za pomocą modyfikacji kowalencyjnej lub oddziaływań warstwowych π - π . W ten sposób wykorzystując siły elektrostatyczne można później doczepić do nanorurki najróżniejsze cząsteczki. Najczęściej są nimi naturalne lub syntetyczne polielektrolity np. polietylenoimina, poli(4-styrenosulfonian sodu), kwas deoksyrybonukleinowy, czy różne białka. Drugą grupą związków, którą adsorbuje się w ten sposób, są nanocząsteczki metalu. Powstałe w ten sposób układy można zastosować np. jako czujniki czy katalizatory [63].

Niemodyfikowane nanorurki należą do materiałów silnie hydrofobowych. Jednym ze sposobów ich niekowalencyjnego modyfikowania jest wykorzystanie środków powierzchniowo czynnych takich jak laurylosiarczan sodu (SDS), dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS), cholan sodu, bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), eter polimeru glikolu polietylenowego i *p*-*t*-oktylofenolu (Triton™ X-100 – TrX-100) (Rys. 2.20b). Cząsteczki surfaktantu znajdujące się na powierzchni nanorurek pozostają w dynamicznej równowadze ze środkiem powierzchniowo czynnym będącym w całej objętości roztworu. W związku z czym surfaktant można łatwo usunąć z zawiesiny, a jego usunięcie spowoduje ponowną agregację nanorurek [132].

Inna sytuacja jest wtedy, gdy mamy do czynienia z polimerem skoniugowanym, który może oddziaływać z nanorurkami w wielu miejscach. Proces ten polega na owijaniu się polimeru wokół materiału węglowego (*ang. wrapping*) i może wynikać z różnych interakcji np. warstwowych π - π , π -kation (Rys. 2.20a). Polimer połączony z CNTs w ten sposób jest termodynamicznie stabilny i pozostaje na nim nawet po procesie przemywania czy filtracji. Dzięki temu można w łatwy sposób pozbyć się nadmiarowej ilości polimeru z roztworu nie powodując usunięcia go z powierzchni CNTs [132].



Rys. 2.20. Wybrane sposoby modyfikacji niekowalencyjnej nanorurek węglowych: a) owijanie polimeru wokół CNTs, b) zastosowanie środków powierzchniowo czynnych. Opracowanie własne na podstawie: [132]

Modyfikacja kowalencyjna opiera się na reakcji chemicznej prowadzącej do utworzenia wiązania chemicznego pomiędzy dołączonym związkiem lub utworzoną grupą chemiczną, a nanorurką. Z powodu swojej natury połączenie to jest trwalsze od oddziaływania

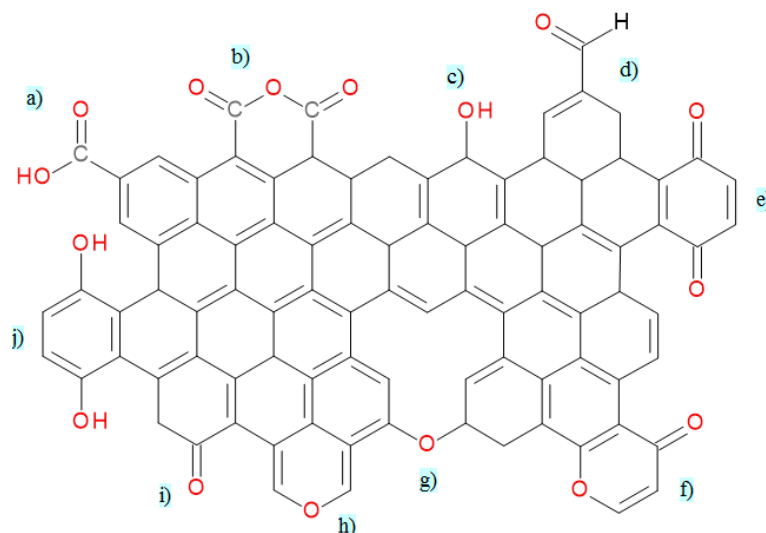
niekowalencyjnego. Modyfikacja zachodzi albo na końcach CNTs, albo na jej ścianach bocznych. Należy jednak zaznaczyć, że wiązania między węglami tworzącymi półokrągłe zamknięcia nanorurki cechują się większymi naprężeniami w porównaniu do ich bocznych ścian i z tego względu są one bardziej reaktywne. Ponadto może to prowadzić do istotnych zmian w hybrydyzacji i strukturze nanorurki poprzez powodowanie jej uszkodzeń (Rozdział 2.4.1.2.2) oraz uleganie reakcjom chemicznym. Proces ten może negatywnie wpływać zarówno na przewodność elektryczną nanorurki, jak i jej właściwości mechaniczne [131]. Wiązanie kowalencyjne może powodować wzmocnienie procesu przenoszenia ładunku między przyczepionym indywiduum chemicznym, a nanorurką, co może być znaczące w zastosowaniu do akumulowania energii elektrycznej.

Modyfikacja kowalencyjna jest często techniką wieloetapową. Zazwyczaj rozpoczyna się ona od dołączenia do powierzchni nanorurek węglowych grup funkcyjnych, dzięki czemu CNTs stają się bardziej reaktywne chemicznie. Następnie wprowadza się związki chemiczne, które reagują z doczepionymi ugrupowaniami, prowadząc do tworzenia związków bardziej złożonych. Dzięki kolejnym reakcjom można otrzymać strukturę o pożądanym właściwościach [131].

Modyfikacja kowalencyjna nanorurek najczęściej prowadzona jest poprzez ich [131]:

- a) chemiczne utlenianie,
- b) ozonowanie,
- c) halogenowanie,
- d) poddanie działaniu aryłowych soli diazoniowych.

Wiele doniesień literaturowych odnosi się do sposobów chemicznego utleniania nanorurek. Przeprowadza się je poprzez zanurzenie ich *i*) w mieszaninie kwasu siarkowego (VI) i azotowego (V) oraz poddanie działaniu ultradźwięków, *ii*) w mieszaninie kwasu siarkowego (VI) z nadtlenkiem wodoru, *iii*) w nadmanganianie potasu w kwaśnym środowisku, *iv*) w mieszaninie dichromianu potasu i kwasu siarkowego (VI), *v*) w stężonym kwasie azotowym (V) w temperaturze wrzenia [135]. W efekcie oprócz utlenienia nanorurek, zostają usunięte niechciane materiały węglowe, zanieczyszczające nanorurki np. węgiel amorficzny. Ponadto rezultatem może być także skrócenie długości CNTs oraz otwarcie ich końców, które podatne są na wprowadzenie różnych grup tlenowych (Rys. 2.21). Utlenienie powoduje także niszczenie struktury heksagonalnej. W ten sposób w miejscach tych niedoskonałości na bocznych ścianach mogą się utworzyć grupy tlenowe [131,136].



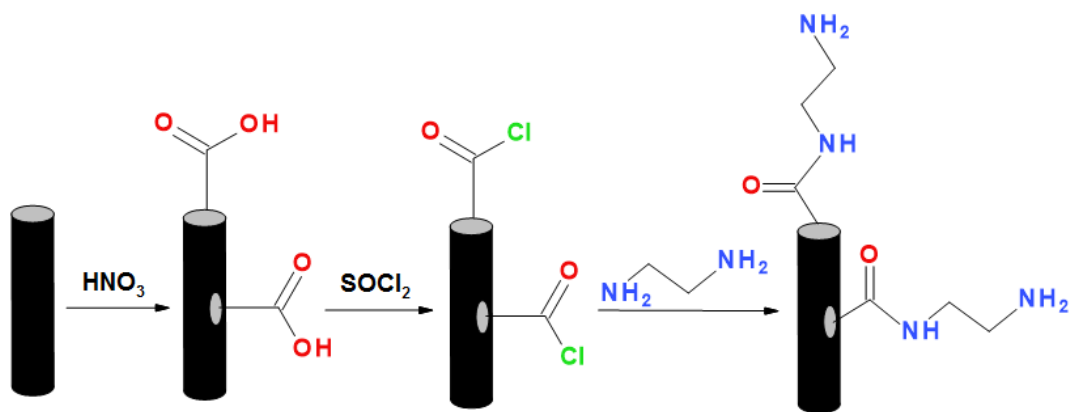
Rys. 2.21. Przykładowe konfiguracje wbudowanego w nanorurki tlenu: a) grupa karboksylowa, b) bezwodnik kwasowy, c) grupa hydroksylowa, d) grupa aldehydowa, e) grupa chinonowa, f) grupa pironowa, g) grupa eterowa, h) grupa piranowa, i) grupa ketonowa, j) grupa hydroksychinonowa. Opracowanie własne wg: [63]

Innym sposobem wprowadzenia tlenowych ugrupowań jest działanie ozonem. Technika ta skutkuje doczepieniem do CNTs ozonków, które potem mogą przekształcić się w inne grupy tlenowe. Metoda ta prawdopodobnie wprowadza grupy funkcyjne tlenu zarówno na końcach nanorurek, jak i w miejscach defektów na ścianach bocznych CNTs [63,131].

Halogenowanie nanorurek polega na wprowadzeniu na ich powierzchni przedstawiciela fluorowca. Otrzymane w ten sposób nanorurki różnią się znacząco od niefunkcjonalizowanych CNTs np. pod względem właściwości elektrycznych. Proces przeprowadza się np. poprzez zastosowanie najpierw związków Grignarda (R-Mg-Li lub R-Mg-Br, gdzie R to grupa alkilowa) powodujących alkilowanie CNTs, które następnie są poddane fluorowaniu. Fluorowanie jest pierwszą techniką, która pozwoliła na doczepienie grup funkcyjnych do ścian nanorurek [63].

Arylowe sole diazoniowe to związki organiczne o wzorze ogólnym $\text{Ar-N}_2^+\text{X}$, gdzie Ar to ugrupowanie arylowe, a X to anion (organiczny lub nieorganiczny). Sole te w reakcji z nanorurkami tworzą arylowy rodnik, który efektywnie reaguje ze ścianami CNTs.

Wyżej wymienione techniki stanowią bardzo często pierwszy etap organicznej funkcjonalizacji nanorurek węglowych determinującej zakres ich zastosowania. Przykładowo poprzez utlenienie nanorurek węglowych można w miejsce defektów i na ich otwartych końcach wprowadzić np. grupy karboksylowe, które reagując z chlorkiem tionyłu tworzą chlorek kwasowy chętnie ulegający reakcji z aminą. Pierwszym etapem takiej modyfikacji chemicznej jest ich utlenienie, którego produkt stanowią utlenione nanorurki węglowe (ox-CNTs) z obecnymi grupami -COOH. Dalszym krokiem jest reakcja tych grup z chlorkiem tionyłu, prowadząca do utworzenia chlorków kwasowych, reagujących następnie z etylenodiaminą poprzez utworzenie wiązania amidowego (Rys. 2.22).



Rys. 2.22. Organiczna funkcjonalizacja nanorurek prowadząca do wprowadzenia azotowych grup funkcyjnych na ich powierzchni. Opracowanie własne wg: [137]

2.4.2. Polimery przewodzące elektronowo

Polimery przewodzące należą do grupy polimerów organicznych, które przejawiają właściwości przewodzące lub półprzewodnikowe. W zależności od sposobu propagacji ładunku dzieli się je na polimery przewodzące elektronowo lub protonowo (jonowo) (Rys. 2.23).

Polimery przewodzące

Polimery przewodzące elektronowo

Polimery redoks

(transport elektronów następuje poprzez przeskok elektronów (ang. *electron hopping*), pomiędzy sąsiadującymi grupami funkcyjnymi o właściwościach redoks)

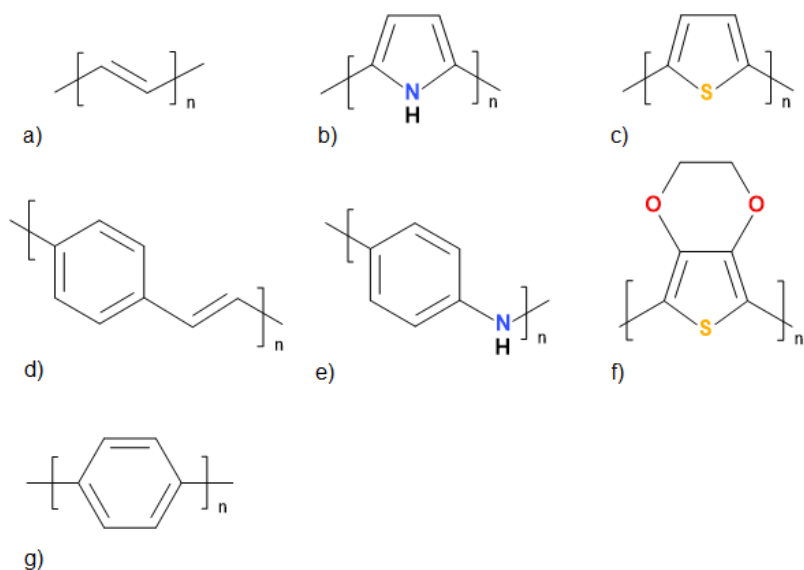
Polimery przewodzące wewnętrznie

(transport elektronów odbywa się poprzez ruch zdelokalizowanych elektronów przez system skoniugowanych wiązań)

Polimery przewodzące protonowo (jonowo)

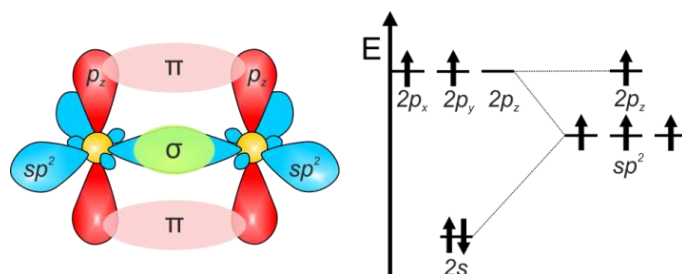
Rys. 2.23. Podział polimerów aktywnych elektrochemicznie. Opracowanie własne na podstawie: [138]

Największym zainteresowaniem spośród przedstawionych grup związków, z punktu widzenia zastosowania ich w superkondensatorach, cieszą się polimery przewodzące wewnętrznie (ang. *Intrinsically Conducting Polymers*), inaczej nazywane syntetycznymi metalami, polimerami skoniugowanymi lub polimerami przewodzącymi elektronowo. Przykładowe polimery przedstawiono na Rys. 2.24.



Rys. 2.24. Przykłady polimerów skoniugowanych: a) poliacytalen - pA, b) polipirol - pPy, c) politiofen - pTh, d) poli(*p*-fenylenowinylen) - pPV, e) polianilina - pANI, f) poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) – pEDOT, g) polifenylen - pPP. Opracowanie własne

W polimerach zawierających wiązania nasycone, takich jak polietylen - pE, wszystkie elektrony walencyjne uczestniczą w tworzeniu wiązań C-C typu σ . W rezultacie przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym, a przewodzenia (pasmo wzbronione) jest szeroka i dla pE wynosi 8 eV, a materiał ma właściwości izolacyjne. Inna sytuacja jest w przypadku polimerów przewodzących wewnętrznie, których szkielet jest uformowany przez łańcuch skoniugowanych wiązań nienasyconych węgiel – węgiel typu π . Atomy węgla mają w tym układzie hybrydyzację typu sp^2 i tworzą trzy wiązania σ z sąsiadującymi węglami i jedno wiązanie typu π poprzez nałożenie się niezhybrydowanych orbitali p_z (Rys. 2.25). Prowadzi to do utworzenia systemu zdelokalizowanych orbitali molekularnych typu π wzdłuż łańcucha polimeru. Ładunki tworzące ten system są w pełni zdelokalizowane i mogą swobodnie poruszać się wzdłuż szkieletu tworzywa, co przypomina zachowanie ładunku w metalu [139]. ECPs charakteryzują się niezwykle niską wartością potencjału jonizacji i wysoką wartością powinowactwa elektronowego.



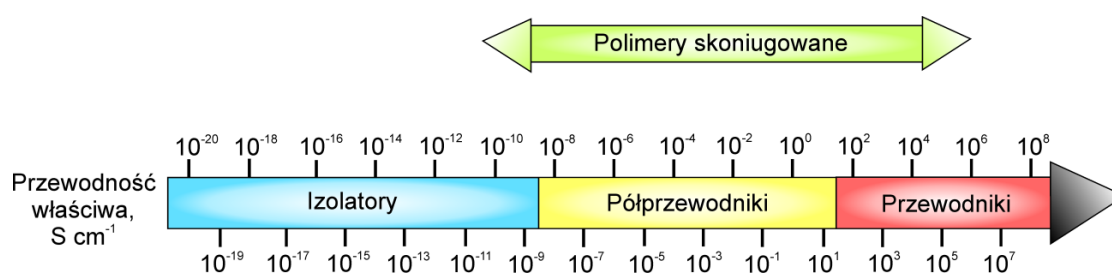
Rys. 2.25. Hybrydyzacja węgla sp^2 wraz ze stanami energetycznymi poszczególnych elektronów.

Wszystkie te związki charakteryzują się obecnością przerwy energetycznej pomiędzy zajęтым wiążącym orbitalem cząsteczkowym π (poziom HOMO – *ang. Highest Occupied Molecular Orbital*), a niezapełnionym orbitalem antywiązącym π^* (poziom LUMO – *ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), dzięki czemu mają one cechy półprzewodnika. W stanie



podstawowym wszystkie pasma walencyjne są zapełnione, a pasma przewodzenia są całkowicie puste [140]. Po procesie domieszkowania, polimery uzyskują nowe poziomy energetyczne pomiędzy pasmem przewodnictwa, a walencyjnym [141–143].

W związku z obecnością wiązań sprzężonych, syntetyczne metale znacząco różnią się od polimerów organicznych z nasyconym układem wiązań C-C, gdyż charakteryzują się obecnością stosunkowo wąskiego pasma wzbronionego w zakresie 1 – 4 eV [39,139]. Szerokość tej przerwy jest zależna od stopnia delokalizacji systemu orbitali molekularnych oraz ściśle zależy od różnicowania się długości wiązań w obrębie ich skoniugowanej sekwencji [144]. Uważa się, że metale mają wartość przerwy energetycznej równą 0 eV, półprzewodniki w zakresie 0,1 – 3 eV, a izolatory powyżej 3 eV [39]. Ponadto układ wiązań skoniugowanych pozwala na stosunkowo łatwe utlenianie i redukowanie. Ruchliwość nośników ładunków jest natomiast na tyle duża, że polimery w stanie utlenionym bądź zredukowanym osiągają wysokie wartości przewodności właściwej (Rys 2.26). Poza tym dla tych materiałów możliwe jest kontrolowane modulowanie przewodności o kilkanaście rzędów wielkości: od właściwości elektrycznych typowych dla izolatorów, do przewodnictwa charakteryzującego metale.



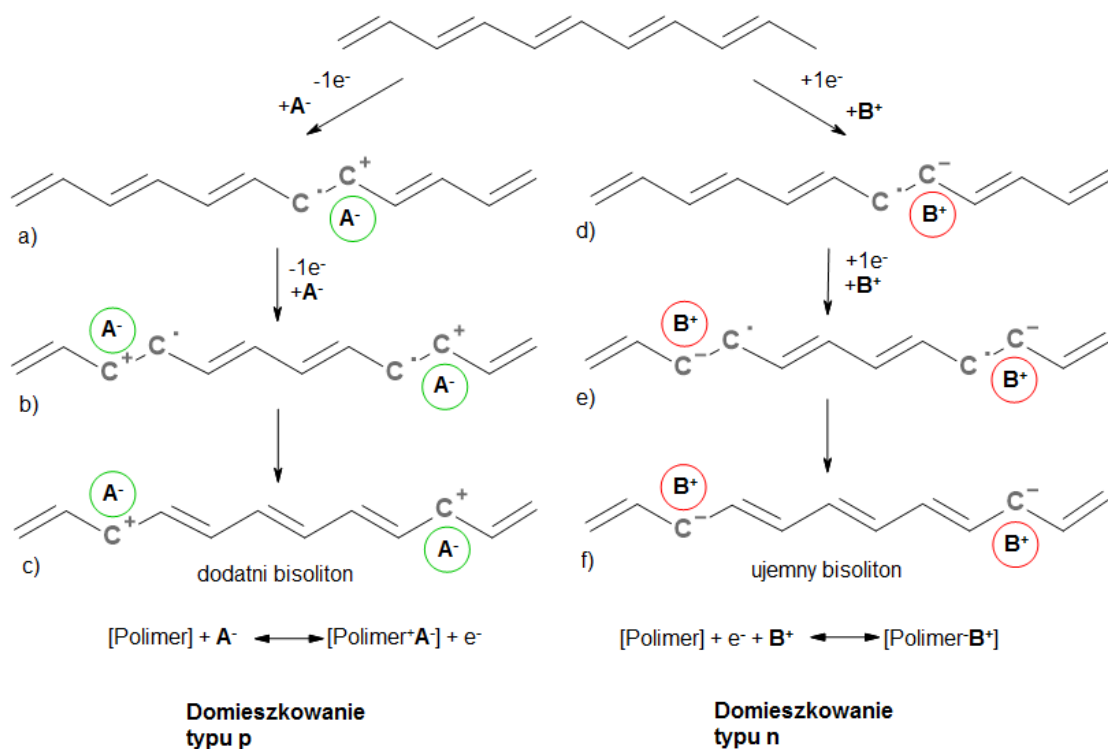
Rys. 2.26. Przewodność właściwa polimerów skoniugowanych. Opracowanie własne na podstawie: [138]

Polimery przewodzące elektronowo w stanie podstawowym posiadają właściwości izolacyjne lub co najwyżej półprzewodzące. Sytuacja zmienia się po procesie utleniania bądź redukcji ECPs (ich domieszkowaniu). Proces ten nie powoduje zmian w systemie wiązań sigma, co zapewnia integralność łańcucha polimerowego i można go przeprowadzić poprzez [144,145]:

- domieszkowanie chemiczne (reakcja utleniania i redukcji wraz z przeniesieniem ładunku z innego medium),
- domieszkowanie elektrochemiczne (proces utleniania i redukcji zachodzący na elektrodach zanurzonych w elektrolicie przy pomocy przyłożonego napięcia),
- foto-wzbudzenie (absorpcja światła skutkująca lokalnym utlenianiem bądź redukowaniem polimerów).

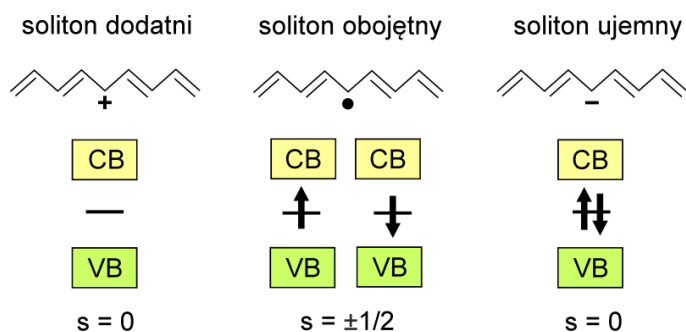
Szczegółowy mechanizm domieszkowania zostanie przedstawiony na przykładzie najprostszego poliskoniugowanego polimeru, jakim jest odkryty w 1977 roku poliacyetylen. Domieszkowanie typu p można przeprowadzić przez utlenianie szkieletu polimeru do poliwęglowych kationów. Nadmiarowy ładunek polimeru jest zobojętniany przez adsorpcję jonów o przeciwnym znaku, znajdujących się w roztworze [7,146]. Usunięcie jednego elektronu z łańcucha powoduje zerwanie wiązania podwójnego i utworzenie kationorodnika (Rys. 2.27a). Ubytek kolejnego elektronu powoduje powstanie kolejnego rodnikowego kationu (Rys. 2.27b).

Następnym etapem (Rys. 2.27c) jest przegrupowanie dwóch rodników, co skutkuje utworzeniem dikationu.



Rys. 2.27. Domieszkowanie typu p i n na przykładzie poliacetyleny. Opracowanie własne na podstawie: [145,146]

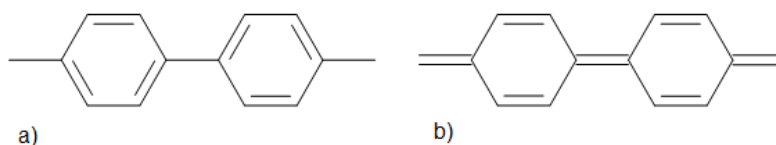
W tym układzie nośnikiem ładunku nie jest ani elektron, ani dziura, ale jedna z kilku typów dobrze zdefiniowanych kwazicząsteczek. W przypadku poliacetyleny są nimi solitony, czyli kwazicząsteczki powstające w wyniku deformacji struktury skoniugowanych wiązań w łańcuchu polimeru. Pojawienie się kwazicząsteczek powoduje zmianę lokalnego ładunku i geometrii atomowej, a co za tym idzie - lokalne zmiany w strukturze elektronowej (Rys. 2.28). W efekcie tego w paśmie wzbronionym tworzą się dwa zlokalizowane stany elektronowe o zdefiniowanym poziomie energetycznym [39,139]. Powstający w ostatnim etapie domieszkowania typu p dodatni bisoliton składa się z dwóch solitonów (o liczbie spinowej równej 0) i stanowi nośnik ładunków. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż każdy soliton stanowi granicę dla struktur różniących się od siebie fazą naprzemiennych wiązań podwójnych (Rys. 2.27c, f).



Rys. 2.28. Rodzaje solitonów wraz z liczbą spinową. Opracowanie własne na wg: [145]

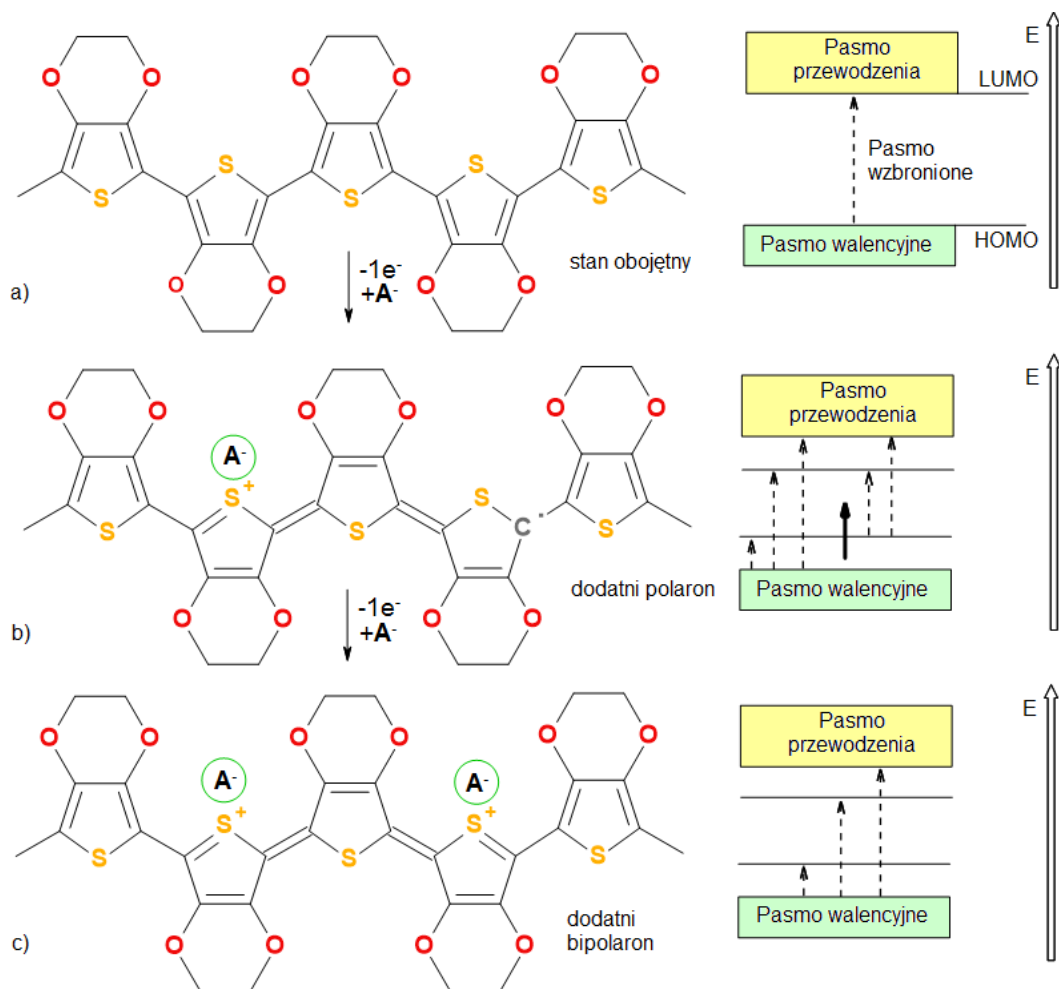
Drugi typ domieszkowania - typu n - jest procesem polegającym na redukcji polimeru. Proces jest analogiczny do wcześniej omówionego domieszkowania typu p (Rys. 2.27d-f). Jednakże w tym przypadku nośnikami ładunku są ujemnie naładowane solitony. Polimer domieszkowany w ten sposób zaczyna przewodzić wykazując przewodnictwo elektronowe, w odróżnieniu do wcześniej omówionego przypadku, w którym polimer wykazywał tzw. przewodnictwo dziurowe [146,147]. Naładowane jony poliwęglowe wykazują się dużą ruchliwością i z łatwością są przenoszone wzdłuż łańcucha polimeru. W rezultacie następuje przemieszczanie się solitonów dodatnich („dziur”) bądź ujemnych. Zauważono jednak, że polimery przewodzące domieszkowane poprzez utlenianie, są bardziej stabilne niż te wykazujące przewodnictwo elektronowe. W związku z tym, głównym sposobem domieszkowania polimerów skoniugowanych jest domieszkowanie typu p [7].

Znajdujące się w stanie podstawowym polimery przewodzące wewnętrznie mogą być zakwalifikowane do dwóch grup: polimerów ze zdegenerowanym i niezdegenerowanym stanem podstawowym. Polimery o zdegenerowanym stanie podstawowym posiadają w swoim łańcuchu zmieniające się na przemian układy wiązań skoniugowanych. Obie te struktury zawierające fazy lewo- i prawostronne są równocenne energetycznie. Przykładowym polimerem zdegenerowanym jest poliacetylen. Inna sytuacja jest w przypadku związków aromatycznych takich jak np. polifenylene. Wymiana wiązań węgiel-węgiel z pojedynczych na podwójne powoduje przejście z formy, posiadającej trzy podwójne wiązania w pierścieniu (Rys 2.29a) na tzw. strukturę chinonową (Rys. 2.29b). Forma chinonowa posiada znacznie wyższą wartość energetyczną niż forma podstawowa. W procesie domieszkowania polimerów niezdegenerowanych powstają kwazicząsteczki zwane polaronami. Ważnym aspektem jest fakt, że polarony oddzielają regiony niskoenergetyczne od wysokoenergetycznych. W przypadku związków pierścieniowych wędrująca wzdłuż łańcucha kwazicząsteczka przemieszcza się w stronę końca łańcucha i zmienia formę chinonową na formę podstawową, powodując podwójny defekt wiązań skoniugowanych. Takie polimery należą do polimerów o niezdegenerowanym stanie podstawowym [145].



Rys. 2.29. Formy fenylenu: a) podstawowa, b) chinonowa. Wg: [145]

Na rysunku 2.30 przedstawiono domieszkowanie typu p poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu). Usunięcie jednego elektronu prowadzi do utworzenia dodatniego polaronu (Rys. 2.30b). Z kolei pozbycie się kolejnego elektronu prowadzi w rezultacie do wytworzenia albo kolejnego polaronu, albo bezspinoowego bipolaronu (Rys. 2.30c). Struktura ta stanowi granicę pomiędzy monomerami połączonymi pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami węgiel-węgiel [142,145,146].



Rys. 2.30. Mechanizm domieszkowania typu p pEDOTu. Strzałki narysowane na diagramie energetycznym linią przerywaną przedstawiają możliwe przejścia elektronowe. Opracowanie własne na podstawie: [142,145,146]

Polimery przewodzące elektronowo to materiały, które jednocześnie łączą w sobie zalety metali, półprzewodników i izolatorów. Niewątpliwą zaletą jest ich przewodność właściwa, której wartości dorównują metalom. Ponadto, są to materiały stosunkowo lekkie, niedrogie i elastyczne, które można w szybki sposób zmienić ze stanu zredukowanego na utleniony i odwrotnie, co wiąże się równocześnie ze zmianą właściwości (Tabela 2.5). W odróżnieniu od materiałów węglowych, polimery przewodzące akumulują ładunek nie tylko powierzchniowo, ale również objętościowo, dzięki czemu wyróżniają się wyższymi wartościami pojemności elektrycznej [148]. Niewątpliwie znaczącą korzyścią jest możliwość kontroli struktury

i właściwości chemicznych oraz elektrochemicznych tych związków poprzez zmianę warunków syntezy czy domieszkowania [32,149,150].

Tabela 2.5. Właściwości polimerów przewodzących elektronowo w zależności od ich stanu domieszkowania. Opracowanie własne na podstawie: [138]

	Polimer w stanie podstawowym	Polimer domieszkowany
Zaadsorbowane przeciwjony	Brak	Obecne
Przewodność elektronowa	Izolator lub półprzewodnik	Półprzewodnik lub metal
Przewodnictwo jonowe	Mniejsze	Wysokie
Objętość	Mniejsza	Większa
Zwilżalność	Właściwości hydrofobowe	Właściwości hydrofilowe
Kolor	Przezroczysty lub jasny	Ciemny

Pomimo swoich licznych zalet, polimery przewodzące elektronowo posiadają też wady, które utrudniają ich stosowanie jako materiał elektrodowy. Podstawową wadą jest słaba stabilność mechaniczna, wynikająca ze zmian objętości polimeru. Kurczenie się i „puchnięcie”, powodowane procesami migracji przeciwjonów z elektrolitu, determinuje między innymi spadek pojemności właściwej tych materiałów [148,151]. Ponadto problematyczne jest wykorzystanie ECs jako pojedynczego materiału elektrodowego, gdyż charakteryzują się one zbitą strukturą [152]. Pomimo wymienionych wad, polimery przewodzące świetnie sprawdzają się jako matryca dla materiałów kompozytowych, więc często łączy się je z materiałami węglowymi, takimi jak: nanorurki węglowe czy węgiel aktywny.

2.4.2.1. Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen)

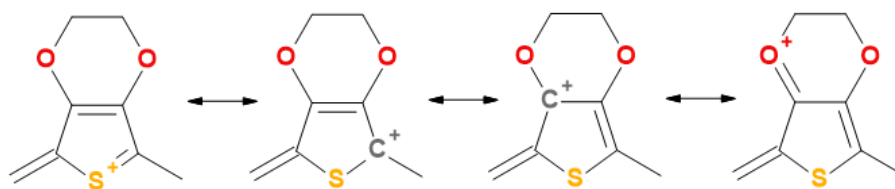
Polimery przewodzące elektronowo różnią się od siebie pod względem właściwości zarówno fizycznych, jak i chemicznych i elektrochemicznych. W Tabeli 2.6 umieszczono porównanie wybranych cech różnych ECPs.

Tabela 2.6. Wybrane właściwości najpopularniejszych polimerów przewodzących elektronowo w stanie domieszkowanym. Opracowanie własne na podstawie: [39,141,142]

Polimer przewodzący	Przerwa wzbroniona, eV	Przewodność właściwa, S cm ⁻¹
Poliacetylen	1,5	1000 – 1,7·10 ⁵
Polipirol	3,1	100 – 7500
Politiofen	2,0	10 – 1000
Poli(p-fenylenowinylen)	2,5	3000 – 5000
Polianilina	3,2	30 – 400
Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen)	1,6	1000

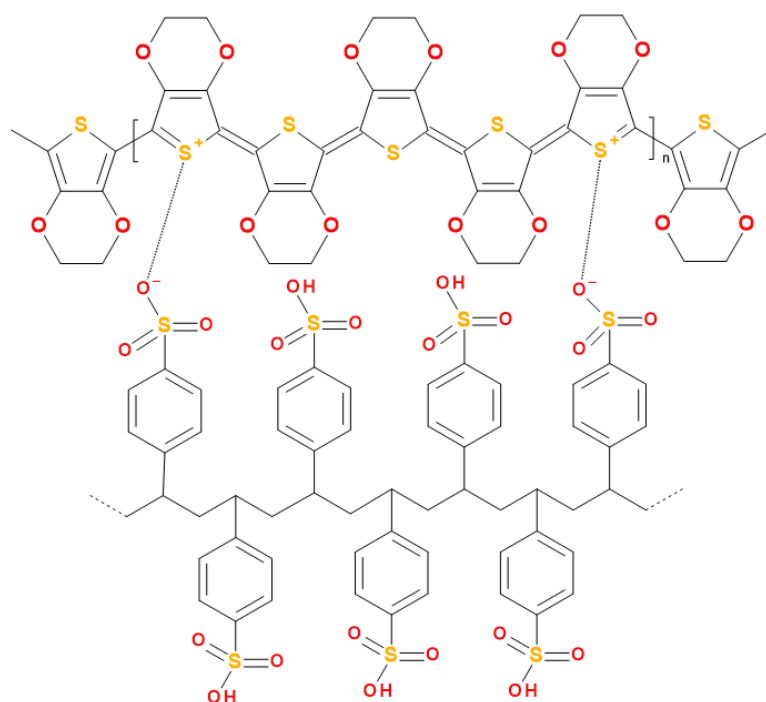
Spośród przedstawionych polimerów przewodzących, poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) odznacza się relatywnie niską energią przerwy wzbronionej. Niższą wartość osiąga jedynie poliacytylen. Problemатyczne jest jednak stosowanie poliacytylenu w przemyśle ze względu na

jego wysoką niestabilność. Inaczej sytuacja przedstawia się dla pEDOTu. Polimer ten cechuje się zarówno dobrą stabilnością w szerokim oknie potencjałów, szybką dyfuzją jonów, jak i relatywnie wysoką przewodnością właściwą [46,153–156]. Jego stabilność może wynikać z obecności struktur mezomerycznych (Rys. 2.31).



Rys. 2.31. Struktury mezomeryczne domieszkowanego pEDOTu. Opracowanie własne wg: [142]

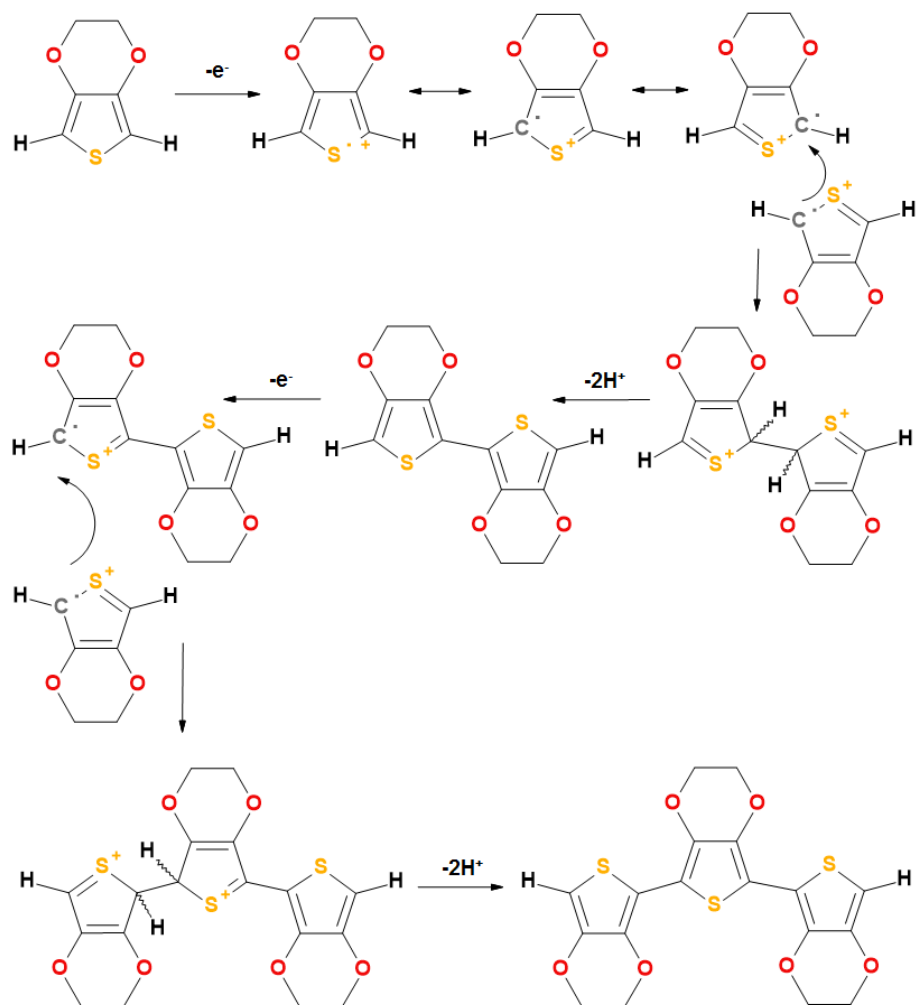
Jest to polimer, który łatwo zsyntezować i domieszkować. Dodatkowo jest to materiał stosunkowo niedrogi. W świecie nauki szczególną uwagę zwrócił pEDOT domieszkowany jonami soli poli(4-styrenosulfonian sodu) – NaPSS (pEDOT/PSS), przedstawiony się na Rysunku 2.32.



Rys. 2.32. Struktura pEDOT/PSS. Opracowanie własne wg: [141]

2.4.2.1.1. Metody polimeryzacji

W zależności od użytej metody ECPs różnią się morfologią, stopniem krystalizacji, poziomem domieszkowania, przewodnictwem, masą cząsteczkową, *etc.* Polimery przewodzące elektronowo otrzymywane są zazwyczaj poprzez polimeryzację utleniającą. Pierwszym krokiem jest utlenianie monomeru. W jego wyniku powstają kationorodniki, które następnie reagują z następnym monomerem lub kationorodnikiem i tworzą dimer. Reakcja biegnie potem łańcuchowo aż do utworzenia polimeru (Rys 2.33).

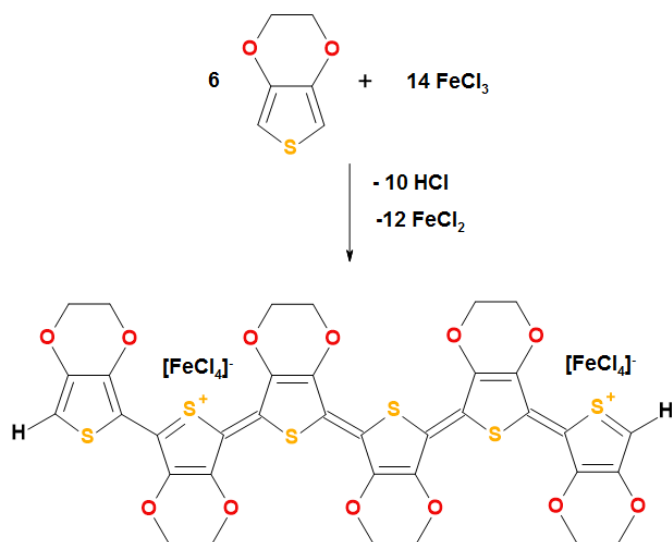


Rys. 2.33. Mechanizm polimeryzacji na przykładzie trimeru EDOTu. Opracowanie własne na podstawie: [39,141,157,158]

Metody polimeryzacji mogą być sklasyfikowane ze względu na sposób inicjacji procesu polimeryzacji na [159]:

- a) chemiczne,
- b) elektrochemiczne,
- c) fotoindukowane.

Polimeryzacja chemiczna polega na użyciu chemicznych utleniaczy takich jak np. chlorek żelaza (III) czy nadsiarczan amonu. Sposób ten pozwala na kontrolowanie morfologii polimeru poprzez zmianę warunków polimeryzacji (stężenie reagentów, temperatura, pH, czas reakcji). Dużą zaletą tej metody jest możliwość zastosowania jej na skalę przemysłową ze względu na cenę oraz łatwość wykonania. W przypadku otrzymywania kompozytów zawierających materiał węglowy i ECPs, polimeryzacja chemiczna pozwala na uzyskanie wyższej porowatości kompozytu w porównaniu z samym polimerem [7]. Przykładowa reakcja otrzymywania pEDOTu przy pomocy FeCl_3 została przedstawiona na Rys. 2.34 (w celu pokazania współczynników reakcji posłużono się otrzymywaniem heksameru EDOTu).



Rys. 2.34. Chemiczna polimeryzacja EDOTu. Opracowanie własne na podstawie: [141,160]

Drugi sposób rozpoczynający reakcję tworzenia ECPs polega na utlenieniu jego monomeru drogą elektrochemiczną. Metoda ta przeprowadzana jest w roztworze, w którym znajduje się monomer, elektrolit i odpowiednie dodatki. Produkt polimeryzacji ulega osadzeniu na elektrodzie. Produkt polimeryzacji ulega depozycji na elektrodzie. Podczas syntezy należy brać pod uwagę wiele czynników takich jak: stężenie monomeru, stężenie i rodzaj elektrolitu, czas elektroosadzania, metodę (potencjostatyczną czy galwanostatyczną, ciągłą czy pulsacyjną), wartość przyłożonego potencjału lub prądu. Wszystkie wymienione warunki syntezy wpływają na morfologię, przewodność właściwą oraz właściwości mechaniczne metali syntetycznych. Stosując metodę elektrochemiczną należy brać też pod uwagę fakt, iż przyłożenie zbyt wysokiego potencjału może spowodować nadmierne utlenienie (*ang. over oxidation*) polimeru. Należy zaznaczyć, że polimeryzacja elektrochemiczna pozwala na osadzanie bardzo cienkich warstw polimeru charakteryzujących się wysoką jakością oraz większą homogenicznością, a ich grubość może być kontrolowana poprzez przepływ ładunku przez elektrodę pracującą. Technika ta nadaje się głównie do celów laboratoryjnych i nie może być użyta do wszystkich polimerów przewodzących elektronowo. Wymogiem jest utworzenie jonorodnika po przyłożeniu potencjału. Warto dodać, że ECPs otrzymane metodą elektrochemiczną charakteryzują się wyższą wartością przewodności właściwej niż ECPs uzyskane metodą chemiczną [159].

Utlenianie fotoindukowane (inaczej fotopolimeryzacja lub fotoinicjacja), w celu polimeryzacji wykorzystuje światło z różnego zakresu: ultrafioletowe, widzialne. Fotopolimeryzacja może być rozpoczęta także przy pomocy lasera (zachodzi wtedy reakcja fotochemiczna) lub dziur elektronowych (ma tu miejsce reakcja fotoelektrochemiczna). Polimery skoniugowane mogą być otrzymane wyłącznie poprzez fotoinicjację pośrednią wykorzystującą fotoczułacz [159].

2.5. Nanokompozyty oparte na nanorurkach węglowych i polimerach przewodzących

Z doniesień literaturowych wynika, że połączenie przejawiających się pseudopojemnościowym charakterem polimerów skoniugowanych z materiałami węglowymi, takimi jak np. nanorurki węglowe, może prowadzić do utworzenia kompozytów wykazujących się wyższymi wartościami pojemności elektrycznej niż składniki tego kompozytu występujące osobno [7,25,60,161–168]. Wzrost pojemności może być wynikiem: *i)* bezpośredniej interakcji pomiędzy elektronami ECPs a CNTs, *ii)* tworzenia się ścieżek przepływu dla elektronów i jonów, *iii)* szybszej dyfuzji jonów przez granicę faz elektroda/elektrolit, *iv)* pseudopojemności redoks heteroatomów znajdujących się w strukturze grafenowej, *v)* pseudopojemności redoks grup funkcyjnych doczepionych do materiału węglowego, *vi)* rozwinięcia powierzchni właściwej polimerów i ich mniej zbitą strukturę poprzez utworzenie węglowej, trójwymiarowej nanotekstury.

Następująca podczas procesu ładowania i rozładowywania zmiana objętości polimerów skoniugowanych powoduje ich relatywnie krótki cykl życia. Spolimeryzowanie ich na powierzchni nanorurek węglowych, charakteryzujących się znakomitymi właściwościami mechanicznymi, a także posiadających mezoporową strukturę, może zminimalizować efekt puchnięcia polimeru, a tym samym zapewnić lepszą stabilność kompozytu niż samego ECPs [164,166,169]. Ponadto obecność materiału węglowego w kompozycie, zawierającym polimery przewodzące elektronowo, zapewnia dobrą przewodność właściwą materiału w momencie, gdy polimer jest w stanie neutralnym [7]. Z kolei polimery sprzężone, jako komponent wykazujący się pseudopojemnością, pozwalają na otrzymanie materiału elektrodowego o wysokiej wartości pojemności właściwej.

Przy tworzeniu nanokompozytów CNTs/ECPs kluczowym aspektem jest wcześniejsza modyfikacja nanorurek węglowych. W takim przypadku doczepione grupy funkcyjne mogą stanowić przeciwjon dla domieszkowanego polimeru. Efektem będzie zmniejszenie łamliwości oraz adhezji takiego kompozytu w porównaniu do hybrydowego materiału otrzymywanego z przeciwjonem pochodzącym z elektrolitu wodnego [7].

Podsumowując, utworzenie nanokompozytu składającego się z materiałów o różnym mechanizmie akumulowania ładunku, może spowodować addytywne lub synergistyczne podniesienie wartości pojemności właściwej. W efekcie może to prowadzić do zminimalizowania wpływu wad komponentów, jakimi wykazują się w czystej postaci.

2.6. Elektrochemiczne metody pomiarowe stosowane w pracy

W elektrochemicznych technikach badawczych rejestrowana zostaje odpowiedź elektrody pracującej (roboczej) na zadane zaburzenie. Stosowane w niniejszej pracy metody badawcze to:

- chronoamperometria,
- chronopotencjometria,
- cykliczna voltamperometria,
- elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

Badania warstw elektrodowych za pomocą wymienionych technik elektrochemicznych wykonuje się zwykle w trójelektrodowych naczynkach pomiarowych, zawierających elektrodę pracującą (*ang. Working Electrode* – WE), elektrodę pomocniczą (inaczej przeciwelektrodę, *ang. Counter Electrode* – CE) oraz elektrodę odniesienia (inaczej elektrodę referencyjną, *ang. Reference Electrode* – RE). Elektroda WE jest w miejscu, gdzie przebiegają badane procesy elektrochemiczne. Przeciwelektroda przyjmująca prąd płynący przez elektrodę roboczą, wykonana może być np. z platyny. Z kolei elektroda odniesienia ma za zadanie utrzymywanie stałego potencjału i to względem niej mierzony jest potencjał elektrody roboczej. Należy zaznaczyć, że przez RE nie płynie prąd elektryczny i jest to elektroda niepolaryzowalna. Najczęściej używaną elektrodą odniesienia jest elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl^- [6].

2.6.1.1. Chronoamperometria i chronopotencjometria

Chronoamperometria (ChA) należy do potencjostatycznych technik elektrochemicznych. W metodzie tej elektrodzie roboczej nadaje się stały potencjał $E = \text{const.}$ i dokonuje się pomiaru jej odpowiedzi, jaką jest zależność prądu reakcji elektrodowej od czasu $i = i(t)$ [6]. W pracy ChA wykorzystano do osadzania warstwy elektrodowej.

Galwanostatyczny test ładowania i rozładowania, czyli inaczej chronopotencjometria (ChP), należy natomiast do elektrochemicznych metod galwanostatycznych – badaną warstwę poddaje się działaniu stałego natężenia prądu w czasie $i = \text{const.}$ Pomiarowi podlega odpowiedź elektrody pomiarowej, jaką w tym wypadku jest zmiana potencjału w czasie $E = E(t)$ [6]. Poprzez cykliczne odwrócenie kierunku polaryzacji można otrzymać krzywe ładowania i rozładowania materiału elektrodowego. ChP należy do najbardziej efektywnych technik służących do pomiaru pojemności właściwej i długości cyklu życia.

Masowa pojemność właściwa C_w [F g^{-1}], może być policzona za pomocą wzoru (2.33) [18]:

$$C_w = \frac{j \cdot t}{\Delta E}, \quad (2.33)$$

gdzie:

j – gęstość prądu, A g^{-1} ,

t – czas ładowania lub rozładowania, s,

ΔE – zakres potencjałów, V.

Z kolei zależność na objętościową pojemność właściwą C_v [$F \text{ cm}^{-3}$] prezentuje wzór (2.34):

$$C_v = \frac{i \cdot t}{\Delta E \cdot V}, \quad (2.34)$$

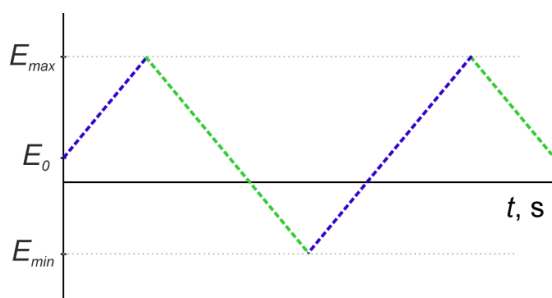
gdzie:

i – natężenie prądu, A,

V – objętość materiału elektroaktywnego jednej elektrody, cm^{-3} .

2.6.1.2. Cykliczna woltamperometria

W cyklicznej woltamperometrii (CV), elektrodę pomiarową polaryzuje się liniowo, zmieniającym się w czasie potencjałem w zakresie wartości maksymalnej (E_{max}) i minimalnej (E_{min}) (Rys. 2.35). Jeśli na elektrodzie, o stałej powierzchni, obecny jest aktywny elektrochemicznie preparat, to przy pewnym potencjale następuje jego utlenienie lub redukcja. Pomiar dotyczy prądowej odpowiedzi elektrody roboczej w funkcji czasu [6].



Rys. 2.35. Wykres zmian nadawanego elektrodom potencjału od czasu. Opracowanie własne

Badanie prowadzi się przy różnych wartościach szybkości zmian potencjałów (inaczej szybkości przemiatania v , $V \text{ s}^{-1}$) w zakresie od mV do setek woltów na sekundę. Polaryzacja elektrody od E_{max} do E_{min} powoduje redukcję materiału elektrodowego i determinuje powstanie prądu katodowego. Odwrotna polaryzacja determinuje utlenianie warstwy i generuje prąd anodowy (Rys. 2.7).

Za pomocą woltamperometrii cyklicznej można uzyskać informacje jakościowe na temat badanego materiału elektrodowego, ocenić charakter odpowiedzi (pojemnościowy, baterio-podobny) oraz odwracalność zachodzących procesów elektrodowych – w zależności od tego jak symetryczne są krzywe utleniania i redukcji. CV wykorzystuje się także do wyznaczania okna potencjałów, w którym nie zachodzą nieodwracalne reakcje faradajowskie [7]. Poza tym można oszacować średnią grawimetryczną pojemność właściwą (2.35) lub wolumetryczną pojemność właściwą (2.36) warstwy elektrodowej [18]:

$$C_w = \frac{j}{v}, \quad (2.35)$$

$$C_v = \frac{i}{v \cdot V}, \quad (2.36)$$

gdzie:

v – szybkość polaryzacji, inaczej przemiatania, $V s^{-1}$,

V – objętość materiału elektroaktywnego jednej elektrody, cm^{-3} .

2.6.1.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Właściwości elektryczne znacznej części materiałów zależą od częstotliwości zadanej podczas badania. W elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) proces elektrodowy zaburza się zmiennym sygnałem elektrycznym o małej amplitudzie w szerokim zakresie częstotliwości. Dla materiałów elektrodowych przeznaczonych do zastosowania w superkondensatorach, zakres ten mieści się w granicach 0,01 Hz – 100 kHz. Częstotliwość f , Hz, wyraża równanie (2.37):

$$f = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} , \quad (2.37)$$

gdzie:

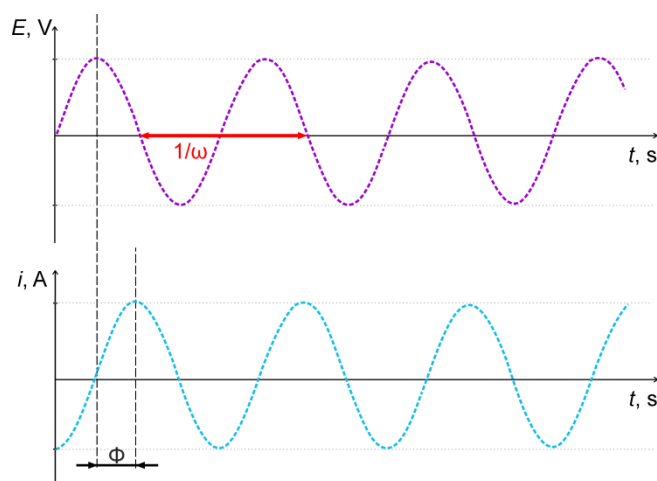
ω – częstość kątowna, Hz.

Materiały elektrochemiczne bada się poprzez przyłożenie sinusoidalnie zmiennego w czasie potencjału $E(t)$ (Rys. 2.36) o amplitudzie w zakresie 5 ÷ 10 mV (2.38) [2,170].

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega t) , \quad (2.38)$$

gdzie:

E_0 – amplituda sygnału, V.



Rys. 2.36. Zmiana przykadanego napięcia i otrzymywanego prądu w funkcji czasu. Opracowanie własne

Pomiaru dokonuje się albo przy potencjale spoczynkowym elektrody (E_{sp}), bądź w stanie spolaryzowanym. W odpowiedzi między elektrodą WE, a CE generowany jest sinusoidalny zmienny prąd w funkcji czasu $i(t)$ o przesunięciu fazowym Φ (kątem fazowym) (2.39):

$$i(t) = i_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) , \quad (2.39)$$

gdzie:

i_0 – amplituda sygnału, A.

Ostatecznym wynikiem pomiarów będzie wartość impedancji $Z(\omega)$ wyznaczona, zgodnie z prawem Ohma (2.40):

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{i_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)} , \quad (2.40)$$

Impedancja, podobnie jak opór, jest miarą przeciwdziałania stawianego przez obwód elektryczny podczas przepływu prądu elektrycznego. Jest ona wielkością zespoloną, a w jej skład wchodzi zarówno część rzeczywista impedancji (Z'), jak i część urojona (Z'') (2.41) [6]:

$$Z(\omega) = Z' - i_u Z'' , \quad (2.41)$$

gdzie:

i_u – jednostka urojona.

Część urojona impedancji wyraża się wzorem (2.42) [2]:

$$Z'' = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} , \quad (2.42)$$

gdzie:

C – pojemność elektryczna, F.

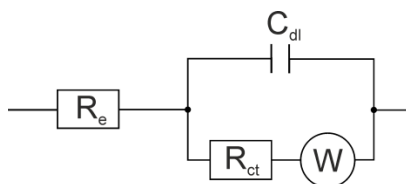
Na obliczenie pojemności elektrycznej warstwy przy danej częstotliwości pozwala odpowiednie przekształcenie równania (2.42) [18]. Poza tym technika ta pozwala na określenie relacji pomiędzy przesunięciem fazowym Φ , a wartością impedancji urojonej i rzeczywistą. Za jej pomocą określa się szybkość reakcji elektrodowych, a także charakterystykę granicy międzyfazowej.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna może zostać zobrazowana na tzw. wykresie Nyquist'a, przedstawiającym zależność części urojonej impedancji od części rzeczywistej. Wykres Nyquist'a można podzielić na trzy regiony: *i*) wysokie częstotliwości powyżej 10^4 Hz – strefa opisująca opór związany z granicą międzyfazową, *ii*) średnie częstotliwości ($1 - 10^4$ Hz) – związane z oporem przenoszenia ładunku, *iii*) niskie częstotliwości (< 1 Hz) – region mówiący o pojemnościowym charakterze preparatu.

Impedancję można także przedstawić jako wykres logarytmu impedancji i przesunięcia fazowego w zależności od logarytmu częstotliwości, nazywany wykresem Bode'a. Na osi y może pojawić się też pojemność obliczona z równania (1.42). Obserwowaną prawidłowością jest wtedy spadek pojemności wraz ze wzrostem częstotliwości [18,170].

Dość często wynik EIS przedstawia się za pomocą tzw. równoważnego obwodu zastępczego (*ang. Equivalent Circuit*), w którym odpowiedź elektrochemiczną układu opisuje się posługując się analogicznymi elementami elektrycznymi takimi jak np. rezystor, kondensator,

cewka. Zabieg ten stosuje się w celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących w badanym układzie [7]. Równoważny obwód zastępczy opisujący elektrochemiczny układ z jednostopniową reakcją faradajowska, w którym obecny jest proces dyfuzji, opisuje obwód Randles'a (Rys. 2.37).



Rys. 2.37. Obwód zastępczy Randles'a, R_e – opór elektrolitu pomiędzy elektrodą pracującą a referencyjną, C_{dl} – pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, R_{ct} – opór związany z przeniesieniem ładunku, W – tzw. impedancja Warburga odzwierciedlająca wpływ transportu masowego elektroaktywnych pierwiastków. Opracowanie własne na podstawie [170]

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej było uzyskanie nanokompozytu, którego cechy umożliwiałyby jego zastosowanie jako materiału elektrodowego w kondensatorach elektrochemicznych. Zostało to zrealizowane poprzez połączenie nanorurek węglowych z polimerem przewodzącym elektronowo. Otrzymany materiał powinien łączyć zalety materiałów o faradajowskim i niefaradajowskim mechanizmie akumulowania energii. W założeniu nanorurki węglowe miały poprawić właściwości mechaniczne polimeru, zwiększyć porowatość oraz usprawnić transport jonów, natomiast skoniugowany polimer (poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen)) powinien pełnić funkcję dobrze przewodzącej matrycy i jednocześnie materiału wiążącego o znacznej pojemności elektrycznej.

W celu osiągnięcia tak postawionych założeń zaplanowano następujące zadania badawcze:

1. zwiększenie reaktywności i dyspergowalności nanorurek węglowych uzyskane dzięki wzbogaceniu ich o powierzchniowe grupy funkcyjne, wbudowane w strukturę heteroatomy, defekty lub zaadsorbowane cząsteczki poprzez:
 - a. modyfikację powierzchniową:
 - i. niekowalencyjną: zastosowanie środków powierzchniowo czynnych,
 - ii. kowalencyjną:
 - utlenianie w środowisku kwasowym (ox-CNTs),
 - chemiczne wprowadzenie grup azotowych ((c)N-CNTs),
 - b. modyfikację strukturalną: domieszkowanie azotem ((p)N-CNTs),
2. uzyskanie materiałów kompozytowych na drodze syntezy elektrochemicznej – poprzez elektroosadzanie polimeru z zawiesiny nanorurek węglowych zawierającej monomer,
3. otrzymanie analogicznych nanokompozytów na drodze syntezy chemicznej – poprzez chemiczne utlenienie monomeru w zawiesinie nanorurek węglowych,
4. zoptymalizowanie metody syntezy nanokompozytów w celu otrzymania materiału o jak najlepszych właściwościach,
5. charakterystyka fizyko- i elektrochemiczna zarówno modyfikowanych nanorurek węglowych, jak i otrzymanych kompozytowych materiałów elektrodowych,
6. analiza otrzymanych nanokompozytów pod kątem zastosowania ich w superkondensatorach.

3.2. Materiały

- Wielościenne nanorurki węglowe (≥ 98 C; O.D. x I.D. x L 10 nm \pm 1 nm x 4,5 nm \pm 0,5 nm x 3--6 μm ; Sigma-Aldrich);
- Wielościenne nanorurki węglowe sfunkcjonalizowane grupami karboksylowymi – COOH-MWCNTs (czystość $>95\%$; 3,8% grup –COOH; powierzchnia aktywna: 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; O.D. x I.D. x L <8 nm x 2-5 nm x 10-30 μm ; Cheap Tubes Inc.);
- 3,4-etylenodioksytyofen – monomer (Sigma-Aldrich);
- Poli(3,4-etylenodioksytyofen)-poli(4-styrenosulfonian) (1,3 wt% zdyspergowany w H_2O) (Sigma-Aldrich);
- Poli(4-styrenosulfonian sodu) (MW~70 000; Sigma-Aldrich);
- 1 M roztwór heksafluorofosforanu litu (LiPF_6 , $\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich) w mieszaninie 1:1 węgla dietylenowego i węgla dimetylenowego;
- Dodecylosiarczan (VI) sodu (SDS) (czystość techniczna; Aldrich);
- Dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) (Sigma-Aldrich);
- Bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) (Sigma-Aldrich);
- Eter polimeru glikolu polietylenowego i *p*-t-oktylofenolu (Triton™ X-100; TrX-100) (Sigma-Aldrich);
- N-metylo-2-pirolidon (NMP) (BASF, Niemcy);
- Poli(fluorek winylidenu) (pVDF) (Solef, Niemcy);
- Chlorek potasu CZDA (POCH, Polska);
- Sześciowodny chlorek żelaza (III) CZDA (POCH, Polska);
- Siarczan sodu (VI) CZDA (POCH, Polska);
- Kwas azotowy (V) 65% (POCH, Polska);
- Kwas siarkowy (VI) 95% (POCH, Polska);
- Chlorek tionylu CZDA (Merck);
- Etylenodiamina CZDA (Merck);
- Pirydyna CZDA (Avantor Performance Materials Poland S.A., Polska);
- Alkohol metylowy CZDA (Avantor Performance Materials Poland S.A., Polska);
- Dichlorometan CZDA (Avantor Performance Materials Poland S.A., Polska);
- N,N-dimetyloformamid CZDA (Avantor Performance Materials Poland S.A., Polska);
- Azot 99.995 % vol. (Air Liquide, Polska);
- Sączi poliwęglanowe Isopore™ o średnicy 0,4 μm (Merck, Irlandia).

3.3. Aparatura

- Potencjostat-galwanostat AUTOLAB 302N (Eco Chemie, B.V., Holandia);
- Potencjostat-galwanostat VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research, USA);
- Spektrometr Ramana InVia (Renishaw);
- Spektrometr Escalab 250Xi (ThermoFischer Scientific, Wielka Brytania);
- Skaningowy mikroskop elektronowy FEI Quanta FEG 250;

- Niskociśnieniowy system plazmowy o częstotliwości radiowej (Femto Plasma System, Diener Electronics, Niemcy);
- Instrument do analizy termogravimetrycznej Perkin Elmer TGA 4000;
- Skaningowy kalorymetr różnicowy DSC 204 F1 Phoenix® ASC;
- Instrument Quantachrome® Autosorb iQ do przeprowadzenia badania BET;
- Instrument do pomiaru rezystancji powierzchniowej Multi Height Probe (with RM3-AR) firmy Jandel;
- Stolik do automatycznego nakładania warstw Zehntner ZAA 2300 wraz z aplikatorem ZUA 2000;
- Urządzenie do wytwarzania plazmy CNC-Fräsmaschine;
- Myjka ultradźwiękowa Ultrasonic cleaner YJ5120-1; 120 W; 40 kHz;
- Demineralizator Hydrolab HLP (Hydrolab, Polska).

3.4. Modyfikowanie nanorurek węglowych

Ze względu na dużą hydrofobowość nanorurek węglowych, są one trudne do jednorodnego zdyspergowania w rozpuszczalnikach polarnych. Sprawia to problemy z ich obróbką i zastosowaniem jako komponentu w materiałach kompozytowych. Aby umożliwić powstanie homogenicznej wodnej zawiesiny nanorurek, dostępne komercyjnie CNTs modyfikowano na kilka sposobów:

- a) powierzchniowo:
 - niekowalencyjnie: poprzez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych,
 - kowalencyjnie:
 - i. poprzez utlenianie w środowisku kwasowym (ox-CNTs),
 - ii. poprzez wprowadzenie grup azotowych za pomocą reakcji chemicznych ((c)N-CNTs),
- b) strukturalnie: domieszkowane azotem ((p)N-CNTs).

Dodatkowo, dla porównania, użyto komercyjnie dostępnych nanorurek zawierających grupy karboksylowe (COOH-CNTs). Rozpuszczalnikiem z wyboru była woda demineralizowana z powodu jej nieszkodliwości na środowisko.

W celu sprawdzenia efektów modyfikowania tych materiałów węglowych, posłużono się trzema technikami: *i*) spektroskopią Ramana, *ii*) spektroskopią fotoelektronów wzbudzonych promieniami X (XPS), oraz *iii*) skaningową mikroskopią elektronową (SEM).

Spektroskopia Ramana należy do technik, w której bada się widma oscylacyjne materiałów. Stosuje się w niej promieniowanie elektromagnetyczne o określonej długości fali (laser), które w kontakcie z próbką ulega rozproszeniu. Pomiarowi podlega energia fotonów, które uległy nieelastycznemu rozproszeniu (energia fotonów rozproszonych jest różna od padających), nazywanemu inaczej rozproszeniem Ramana. Zmiana energii fotonów ściśle łączy się z oscylacyjnymi poziomami energetycznymi badanego materiału. Wynikiem badania jest widmo (funkcja intensywności rozproszonego promieniowania od częstości), zawierające pasma oscylacyjne, informujące o drganiach normalnych cząsteczek, w czasie których zmienia się ich polaryzowalność. Zaletą tej metody jest fakt, że nie niszczy ona struktury badanego materiału. Stosuje się ją do strukturalnej analizy cząsteczek [56,63].

Spektroskopia Ramana może być użyteczna w badaniach nanorurek węglowych, ponieważ można za jej pomocą [63]:

1. oszacować średnicę nanorurek na podstawie analizy drgań występujących w zakresie RBM (*ang. radial breathing mode*) przy $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$; dotyczy to wyłącznie SWCNTs,
2. ocenić stopień krystaliczności nanorurek, a tym samym ilość powstałych defektów czy doczepionych grup funkcyjnych.

Natomiast spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X to metoda, w której na próbkę działa się skupioną wiązką promieni X. Promieniowanie światła o odpowiedniej częstotliwości, a co za tym idzie - energii, powoduje wzbudzenie atomów

tworzących próbkę i emisję fotoelektronów (tzw. efekt fotoelektryczny) z wewnętrznych powłok elektronowych. Wybite elektrony posiadają charakterystyczną dla poszczególnych pierwiastków energię kinetyczną, która podlega pomiarowi i na jej podstawie otrzymuje się informacje na temat próbki. Technika należy do powierzchniowych (do ~12 nm) i pozwala na analizę elementarną i jednocześnie wielopierwiastkową [56,63].

XPS użyta do badania nanorurek węglowych pozwala na analizę pierwiastków oraz typów wiązań chemicznych, jakie one tworzą. W przypadku azotu można sprawdzić, jaki jego typ (N1, N2, N3) został wbudowany w strukturę podczas domieszkowania. Ponadto można za jej pomocą ocenić stopień krystaliczności CNTs, poprzez oszacowanie stosunku węgla sp^2 do sp^3 [63].

Skaningowa mikroskopia elektronowa to próżniowa technika skanująca. Skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony jest w działo elektronowe, emitujące wiązkę elektronów, która kierowana jest na powierzchnię badanej próbki. Wysokoenergetyczne elektrony pierwotne trafiają na atomy budujące próbkę i w wypadku, gdy zderzą się one nieelastycznie z elektronami próbki, przenoszą na nie część swojej energii. Jeżeli energia ta jest wystarczająca, to efektem jest wybite elektronów wtórnych, które w rezultacie generują sygnał prądowy. Na podstawie wartości natężenia tego prądu tworzona jest topografia powierzchni badanego preparatu. Jest to jedna z najczęściej stosowanych technik, służących do charakteryzowania powierzchni nanomateriałów [56].

3.4.1. Funkcjonalizowanie niekowalencyjne

Pierwszym sposobem modyfikacji nanorurek węglowych było zastosowanie w tym celu środków powierzchniowo czynnych (ŚPC). Przebadano zachowanie wielościennych nanorurek węglowych w roztworach ŚPC takich jak: bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), eter polimeru glikolu polietylenowego i *p*-*t*-oktylofenolu – komercyjnie Triton X-100 (TrX-100), dodecylosiarczan (VI) sodu (SDS), dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) oraz poli(4-styrenosulfonian sodu) (NaPSS). Wyniki badań wodnych roztworów o różnej zawartości nanorurek oraz ŚPC podano w Tabeli 3.1.

Zawiesiny nanorurek węglowych z surfaktantami zostały sporządzone w następujący sposób:

1. do fiolek odważono odpowiednią ilość CNTs,
2. wprowadzono 5 ml wody demineralizowanej,
3. dodano środek powierzchniowo czynny w różnych stosunkach do masy nanorurek, tj. 1:2; 1:4 (jeden z roztworów z danym rozpuszczalnikiem zostawiano bez surfaktantu – fiołka odniesienia).

W związku z doniesieniami literaturowymi odnośnie warstwowych oddziaływań π - π pomiędzy pierścieniami nanorurek i dodecylobenzenosulfonianu sodu [171], zdecydowano się w tym przypadku SDBS wykonać dodatkowe dwie zawiesiny w stosunkach 1:3 i 1:6.

Tabela 3.1. Zestawienie środków powierzchniowo czynnych przebadanych pod względem dyspergowalności nanorurek

Środek powierzchniowo czynny	Stężenie CNTs, mg ml ⁻¹				
	0,10	0,25	0,30	0,50	
Triton™ X-100	Stężenie ŚPC, mol dm ⁻³ 0,010	x	x		x
	0,020	x	x		x
	0,030	x	x		x
	0,040	x	x		x
	0,050	x	x		x
CTAB	0,003			x	
	0,008			x	
SDS	0,003			x	
	0,008			x	
SDBS	0,001	x			
	0,002	x			
	0,003	x			
	0,004	x			
NaPSS	0,003	x			
	0,006	x			

Zawiesiny zawierające zarówno CNTs, jak i środek powierzchniowo czynny, zostały następnie poddane działaniu ultradźwięków przez 8 h. Energia akustyczna, trafiając na zaglomerowane nanorurki, rozbija je na osobne nanocząsteczki. Jest to jedna z najczęściej stosowanych technik wspomagających dyspersję nanorurek, szczególnie efektywna w rozpuszczalnikach o niskiej lepkości [172].

3.4.2. Funkcjonalizowanie kowalencyjne

3.4.2.1. Utlenione CNTs (ox-CNTs)

Nanorurki węglowe utleniało za pomocą kwasu azotowego. Aby uzyskać nanorurki utlenione w różnym stopniu, proces prowadzono na dwa sposoby:

- do 1 g niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych dodano 60 ml 65 wt% kwasu azotowego (V). Następnie zawiesinę mieszano przez 12 h w temperaturze 80°C (ox-CNTs_80°C),
- do 1 g niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych dodano 120 ml 65 wt% HNO₃. Potem zawiesinę poddano działaniu temperatury wrzenia kwasu (121°C) w łaźni olejowej z mieszaniem przez 24 h (ox-CNTs).

Z danych literaturowych [135,173,174] wiadomo, że utlenianie kwasem azotowym materiałów węglowych powoduje powstawanie na ich powierzchni głównie grup

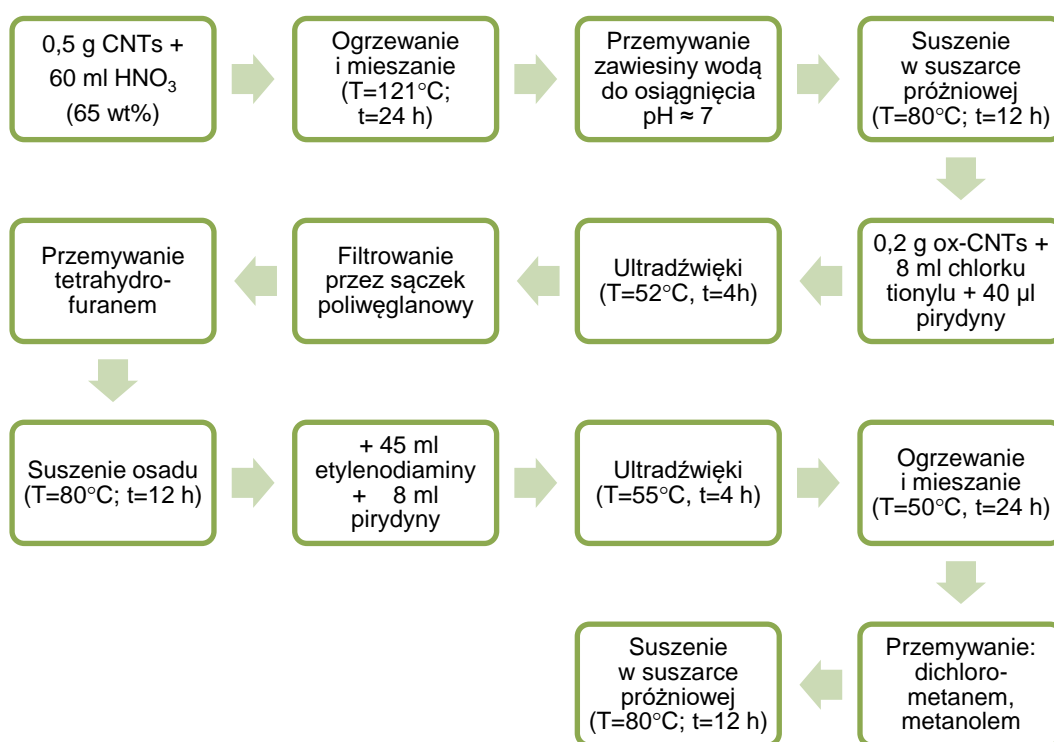
karboksylowych. Grupy te dosyć łatwo ulegają reakcjom chemicznym, dzięki czemu można je zastąpić innymi grupami funkcyjnymi (np. aminowymi) [173]. Wprowadzenie grup $-\text{COOH}$ zwiększa polarność nanorurek węglowych, zatem powinno także zwiększyć ich dyspergowalność.

W celu rozcieńczenia stężonego kwasu otrzymane zawiesiny zostały następnie przelane do zlewki z wodą demineralizowaną. Po pewnym czasie nanorurki zsedymetowały i można je było oddzielić poprzez dekantację. Proces powtórzono kilkakrotnie. Kolejnym krokiem była filtracja CNTs poprzez sącziki poliwęglanowe i przemywanie wodą demineralizowaną do otrzymania pH ~ 7 . Uzyskane utlenione nanorurki węglowe (ox-CNTs i ox-CNTs_{80°C}) wysuszono w suszarce próżniowej w temp. 80°C (12 h).

3.4.2.2. Wprowadzanie grup azotowych drogą chemiczną ((c)N-CNTs)

Ze względu na zalety wzbogacenia nanorurek węglowych o atomy azotu, modyfikację taką przeprowadzono na dwa sposoby poprzez: *i*) chemiczne modyfikowanie wcześniej utlenionych nanorurek węglowych oraz *ii*) działanie plazmą.

Organiczna funkcjonalizacja została przeprowadzona w oparciu o schemat przedstawiony na Rysunku 2.22, a dokładna procedura znajduje się na Rys. 3.1.



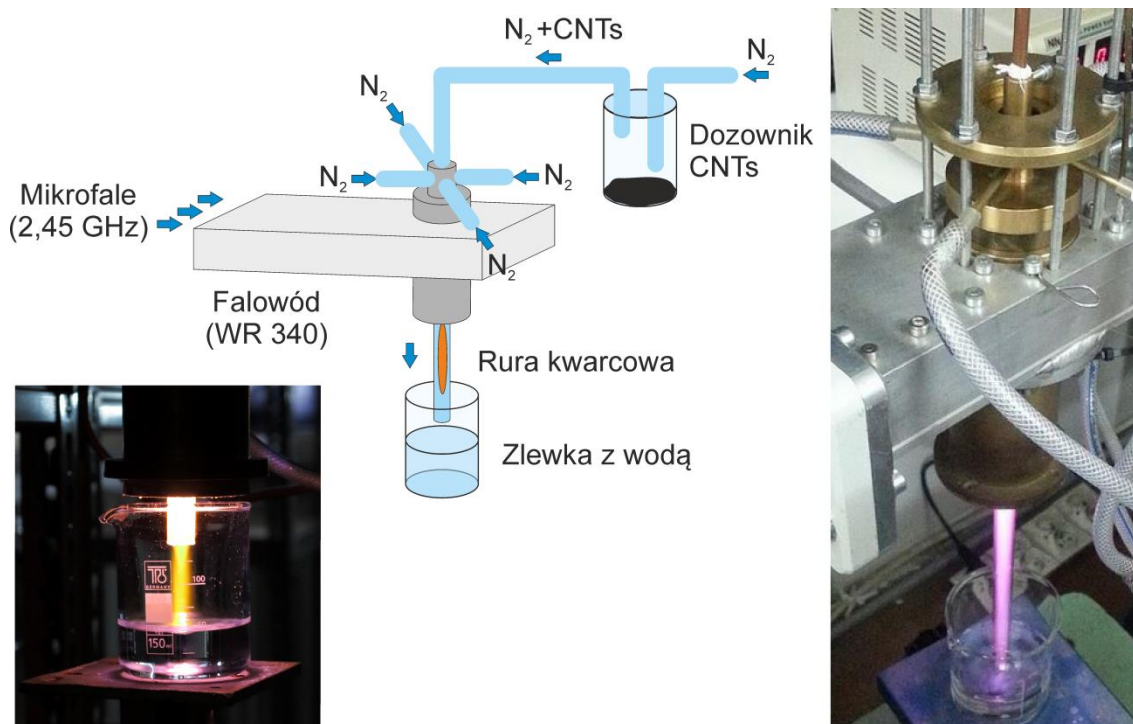
Rys. 3.1. Schemat procedury chemicznego otrzymywania (c)N-CNTs (pirydyna jest dodawana w celu neutralizacji tworzącego się HCl)

3.4.3. Domieszkowanie azotem za pomocą plazmy (p)N-CNTs

Chemiczna funkcjonalizacja jest dość skomplikowana, czasochłonna oraz wymagająca użycia wielu agresywnych odczynników chemicznych. Inna sytuacja jest w przypadku zastosowania plazmy, która pozwala na szybkie domieszkowanie nanorurek, nie wymaga dodatkowych reagentów, a tym samym jest bardziej przyjazna środowisku. Metoda ta, w odróżnieniu od funkcjonalizacji organicznej (skutkującej głównie powstaniem na powierzchni CNTs azotowych grup funkcyjnych), powinna przede wszystkim wprowadzić azot w strukturę grafenową. Jednakże problem stanowi dobranie odpowiednich warunków modyfikacji takich jak: ciśnienie, sposób wprowadzania nanorurek, moc plazmy czy prędkość przepływu gazu nośnego.

Domieszkowanie poprzez użycie plazmy azotowej zostało wykonane z wykorzystaniem dwóch urządzeń plazmotwórczych:

- Diener Electronic - niskociśnieniowa komora, w której umieszczono CNTs i poddano je działaniu plazmy mikrofalowej – metoda statyczna,
- zasilany falowodem prostokątnym, bezelektrodowy, mikrofalowy generator plazmy o konstrukcji cylindrycznej, działający przy ciśnieniu atmosferycznym, do której nanorurki dostarczane były za pomocą gazu nośnego (N_2) – ta dynamiczna metoda została nazwana „przepływową plazmą azotową” (Rys. 3.2).



Rys. 3.2. Sposób domieszkowania CNTs przy użyciu przepływowej plazmy azotowej [175]

W metodzie statycznej różne masy CNTs umieszczono w komorze plazmotwórczej: 1 mg, 2 mg, 5 mg. Poddano je działaniu plazmy o mocy 50 W przez różny czas (Tabela 3.2). W ten sposób zmodyfikowane nanorurki zostały oznaczone jako (p)N-CNTs_50W.

W metodzie przepływowej, plazma podtrzymywana jest wewnątrz kwarcowej, dielektrycznej rury wyladowczej o średnicy wewnętrznej 10 mm, zewnętrznej 12 mm i długości 350 mm. Użycie tego typu rury eliminuje problem erozji elementów urządzenia, a tym samym również zanieczyszczeń generowanej plazmy. Gaz roboczy wprowadzany jest za pomocą czterech wlotów na dwa sposoby: stycznie do ścianek rury kwarcowej (tworząc w niej przepływ wirowy) oraz jednocześnie osiowo. Wirowy przepływ azotu poprawia stabilność wyladowania i zapobiega przegrzaniu rury kwarcowej. Osiowy przepływ gazu unosi natomiast nanorurki węglowe. W plazmie tej przepływ gazu powoduje porywanie CNTs, które następnie dostają się do płomienia.

Tabela 3.2. Warunki modyfikacji nanorurek węglowych przy użyciu plazmy azotowej

Urządzenie plazmotwórcze	Rodzaj metody	Częstotliwość / Hz	Moc / W	Przepływ gazu / dm ³ min ⁻¹	Czas / min
Diener Electronic	Statyczna	13,56·10 ⁶	50	0,015	2
					5
					20
					60
Generator plazmy o budowie cylindrycznej	Dynamiczna	2,45·10 ⁹	250	20	< 1/60
			1000		< 1/60
					< 1/60

Po wstępnych badaniach spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniami X w przypadku próbki poddanych działaniu 1000 W, zastosowano mały wibrator, który zamontowano bezpośrednio do zlewki z CNTs (więcej w Rozdziale 3.5.2.3). W ten sposób gaz nośny nie porywał dużych aglomeratów nanorurek. Wychodzące z plazmy nanorurki węglowe (p)N-CNTs domieszkowane azotem, były bezpośrednio wprowadzone do wody dejonizowanej, co miało na celu zminimalizować ryzyko ich spalania w tlenie atmosferycznym. Ostatnim krokiem było odparowanie wody i osuszenie (p)N-CNTs w suszarce próżniowej (12 h, 80°C).

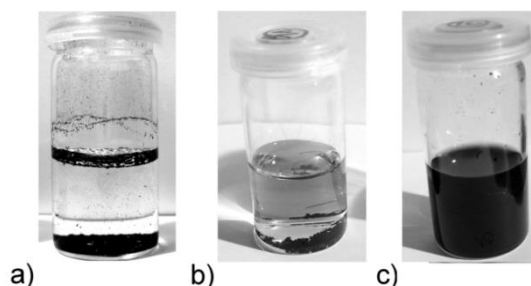
Stosunek nanorurek węglowych do gazowego azotu został dobrany eksperymentalnie tak, by zapewnić jak największą wydajność procesu i jednocześnie zachować stabilność wytworzonej plazmy. Ponadto zastosowano różną moc plazmy: 250 W ((p)N-CNTs_250W) oraz 1000 W ((p)N-CNTs_1000W). Oszacowano, że wydajność procesu domieszkowania wynosiła w tym wypadku około 65 mg (p)N-CNTs na godzinę.

3.5. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanorurek

Przeprowadzono badania uzyskanych nanorurek węglowych, dotyczące ich kluczowych właściwości fizykochemicznych, takich jak: dyspergowalność oraz charakterystyka strukturalna. Badania te miały na celu sprawdzenie, które nanorurki będą potencjalnie dobrymi komponentami elektrodowego materiału kompozytowego.

3.5.1. Dyspergowalność CNTs

Niemodyfikowane nanorurki węglowe należą do struktur hydrofobowych i w rozpuszczalnikach polarnych są mało zwilżalne. Procesem sprzyjającym ich dyspergowaniu jest działanie falami ultradźwiękowymi. Jednakże to działanie w rezultacie nie daje homogenicznej zawiesiny CNTs (Rys. 3.3a).



Rys. 3.3. 1 mg ml⁻¹ CNTs a) w wodzie, b) w roztworze SDBS, c) w roztworze Tritonu™ X-100

Spośród niekwalencyjnie funkcjonalizowanych nanorurek węglowych najlepiej zdyspergowane były zawiesiny, w których środkiem dyspergującym był Triton X-100 (Rys. 3.3c). W związku z powyższym rozszerzono zakres badań w celu dobrania najkorzystniejszego stężenia ŚPC (Tabela 3.1), a efekty zobrazowano w Tabelach 3.3 i 3.4.



Tabela 3.3. Zestawienie roztworów CNTs i Tritonu™ X-100. Podział ze względu na stężenie CNTs

C_{CNTs} mg ml ⁻¹	Czas działania ultradźwięków, h	
	9	18
0,10	 c_{TX100} [mol/dm ³] 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05	 c_{TX100} [mol/dm ³] 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05
0,25	 c_{TX100} [mol/dm ³] 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05	 c_{TX100} [mol/dm ³] 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05

C_{CNTs} mg ml ⁻¹	Czas działania ultradźwięków, h																			
	9					18														
0,50																				
	C_{TrX100} [mol/dm ³] <table border="1"> <tr><td>0,01</td><td>0,02</td><td>0,03</td><td>0,04</td><td>0,05</td></tr> </table>					0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	C_{TrX100} [mol/dm ³] <table border="1"> <tr><td>0,01</td><td>0,02</td><td>0,03</td><td>0,04</td><td>0,05</td></tr> </table>					0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
0,01	0,02	0,03	0,04	0,05																
0,01	0,02	0,03	0,04	0,05																

Tabela 3.4. Zestawienie roztworów CNTs i Tritonu™ X-100 – podział ze względu na stężenie TrX-100

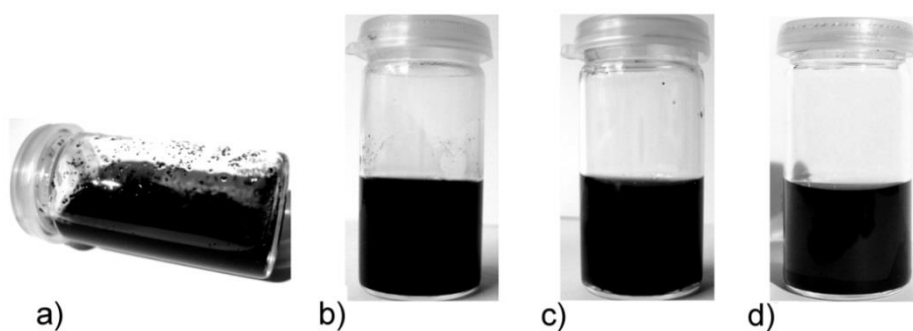
C_{TrX} mol dm ⁻³	Czas działania ultradźwięków, h											
	9			18								
0,01												
	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5
0,1	0,25	0,5										
0,1	0,25	0,5										
0,02												
	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5
0,1	0,25	0,5										
0,1	0,25	0,5										
0,03												
	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5
0,1	0,25	0,5										
0,1	0,25	0,5										
0,04												
	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5	C_{MWCNTs} [mg/ml] <table border="1"> <tr><td>0,1</td><td>0,25</td><td>0,5</td></tr> </table>			0,1	0,25	0,5
0,1	0,25	0,5										
0,1	0,25	0,5										

C_{TrX} , mol dm ⁻³	Czas działania ultradźwięków, h							
	9			18				
0,05								
	$C_{MW/CNTs}$ [mg/ml]	0,1	0,25	0,5	$C_{MW/CNTs}$ [mg/ml]	0,1	0,25	0,5

Po analizie wyników widać brak jednoznacznej zależności pomiędzy stężeniem surfaktantu a dyspergowalnością CNTs. Nie zaobserwowano również, by wraz ze wzrostem stężenia środka dyspergującego wzrastała także homogeniczność zawiesin. Wynika z tego, że zakupione nanorurki węglowe nie są jednorodne - pomimo odważenia tej samej masy CNTs w tych samych warunkach, roztwory losowo były bardziej lub mniej zdyspergowane. Zauważalna jest jednak tendencja lepszej rozpraszalności nanorurek wraz z wydłużeniem czasu, w jakim były one poddawane ultradźwiękami. Związane jest to z tworzeniem się niedoskonałości w strukturze nanorurek oraz skracaniem się ich długości, wynikające z działania fal ultradźwiękowych [172,176,177].

Spośród wykonanych zawiesin, najlepiej zdyspergowane zdawały się być zawiesiny, w których stężenie TrX-100 mieściło się między 0,02 a 0,03 mol dm⁻³, a koncentracja CNTs wynosiła poniżej 0,5 mg ml⁻¹. W celu dokonania ostatecznego wyboru wykonano zawiesiny, w których stężenie CNTs wynosiło 0,1 i 0,25 mg ml⁻¹, a Tritonu™ X-100: 0,02 i 0,03 mol dm⁻³. Na podstawie badań i przeglądu literatury [178], ustalono ostateczne stężenie TrX-100 na poziomie $c_{TrX} = 0,005$ mol dm⁻³.

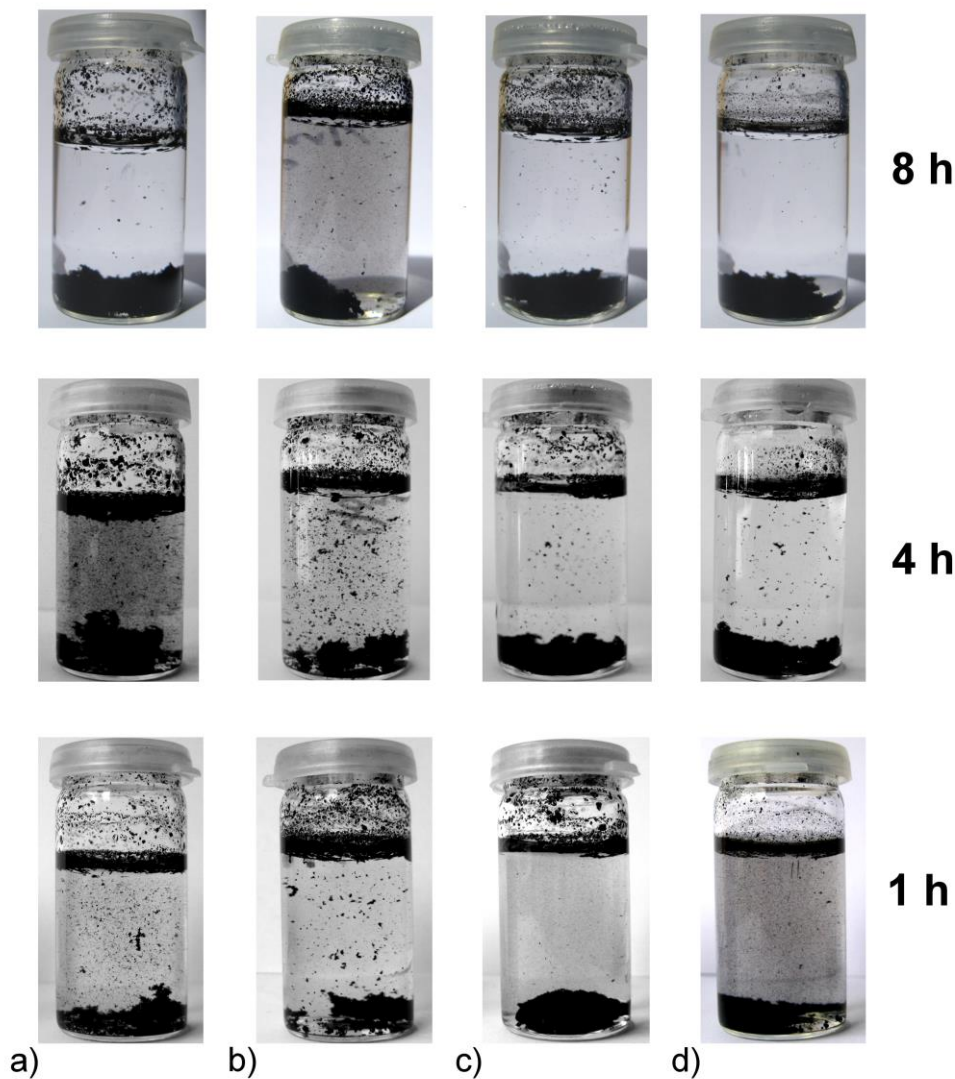
Nanorurki funkcjonalizowane kowalencyjnie: ox-CNTs i (c)N-CNTs wykazywały się dobrą dyspergowalnością w wodzie (Rys. 3.4b i c).



Rys. 3.4. Nanorurki funkcjonalizowane kowalencyjnie w wodzie: a) ox-CNTs_80°C, b) ox-CNTs, c) (c)N-CNTs oraz d) nanorurki komercyjne w COOH-CNTs 0,1 M NaPSS [25]

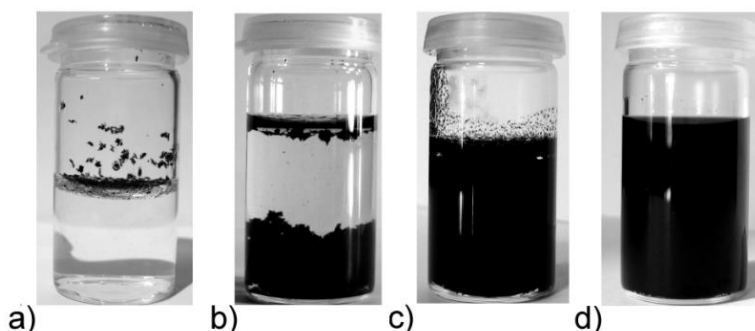
W przypadku nanorurek utlenianych w kwasie w temperaturze 80°C, widać ich częściową rozpraszalność, jednakże nie jest ona wystarczająca (Rys. 3.4a). Z kolei aby rozprószyć COOH-CNTs, niezbędne było dodanie surfaktantu: NaPSS (Rys. 3.4d).

Nanorurki modyfikowane przy pomocy plazmy statycznej nie wykazywały się odpowiednią zwilżalnością (Rys. 3.5). Nie zauważono w tym wypadku znaczącego wpływu, ani długości czasu poddania działaniu plazmy, ani promieniowania ultradźwiękowego.



Rys. 3.5. Nanorurki węglowe domieszkowane azotem poprzez plazmę w komorze przez czas: a) 2 minut, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 1 godziny. Dolne fiołki - zawiesiny poddane ultradźwiękom przez 1 h, środkowe – przez 4 h, górne - przez 8 h [175]

Inna sytuacja ma miejsce w przypadku nanorurek otrzymanych poprzez zastosowanie metody dynamicznej (Rys. 3.6).



Rys. 3.6. Nanorurki modyfikowane plazmą azotową metodą dynamiczną przy mocy a) 250 W rozproszone w wodzie, b) 1000 W z dodatkiem PSS (0,1 M), c) 1000 W z dodaną wibracją rozproszone w wodzie, d) 1000 W z dodaną wibracją z dodatkiem PSS (0,1 M) [175]

Proces wbudowania azotu w strukturę nanorurek zależy od wielu warunków: między innymi od mocy plazmy, ciśnienia czy prędkości przepływu gazu nośnego. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu plazmy o mocy 250 W oraz 1000 W. Dla wyższych mocy, przy ustalonej geometrii reaktora oraz prędkości przepływu gazu obserwowano nadmierny wzrost temperatury reaktora. W celu jego schłodzenia należałoby zwiększyć prędkość przepływu gazu, co z kolei powodowało niestabilność plazmy. Z aplikacyjnego punktu widzenia użycie generatora mikrofalowego o mocy do 1000 W pozwala na zastosowanie relatywnie tanich generatorów mikrofalowych stosowanych powszechnie np. w kuchenkach mikrofalowych. W celu zwiększenia wydajności procesu modyfikacji należałoby zoptymalizować konstrukcję dozownika oraz układu mieszania nanorurek z gazem roboczym, aby możliwe było uzyskanie jednorodnego przepływu.

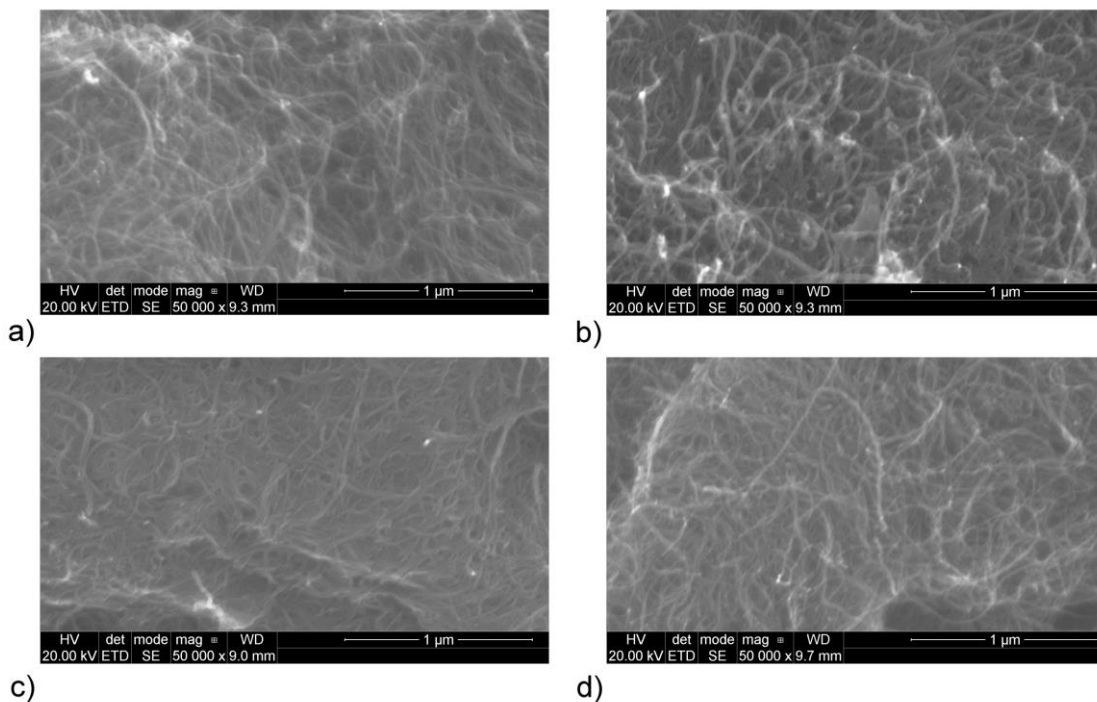
Zauważalną poprawę zwilżalności CNTs uzyskano dla nanorurek traktowanych plazmą o mocy 1000 W (Rys. 3.6b). Dodatkowym usprawnieniem procesu modyfikacji plazmą, mającym na celu zminimalizowanie aglomeracji CNTs, a tym samym zwiększenie powierzchni kontaktu nanorurek z plazmą, było przymocowanie do dozownika nanorurek urządzenia generującego wibracje. W efekcie otrzymano nanorurki o zdecydowanie lepszej dyspergowalności (Rys. 3.6c). Najbardziej homogeniczną zawiesinę (p)N-CNTs otrzymano poprzez dodanie surfaktantu, jakim był NaPSS (Rys. 3.6d).

3.5.2. Charakterystyka strukturalna CNTs

W celu oceny morfologii i struktury CNTs zostały przeprowadzone badania wykorzystując trzy metody: *i)* skaningową mikroskopię elektronową, *ii)* spektroskopię Ramana, *iii)* spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X.

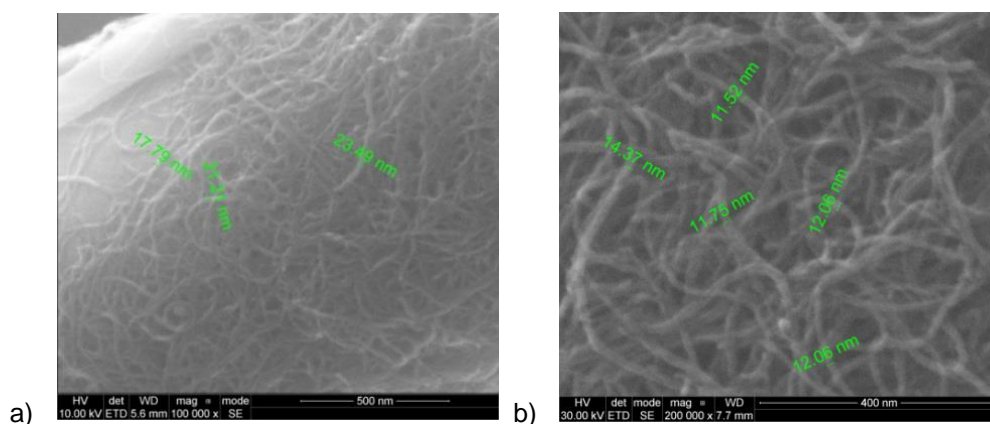
3.5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa CNTs

W celu sprawdzenia morfologii nanorurek węglowych przed i po modyfikacjach, przeprowadzono badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 3.7). Na przedstawionych zdjęciach SEM widać cylindryczną strukturę nanorurek. Deklarowane przez producentów wymiary nanorurek wynoszą: *i)* dla CNTs średnica jest równa $10 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ zaś długość 3-~6 μm , *ii)* dla COOH-CNTs średnia wynosi $< 8 \text{ nm}$, a długość 10-30 μm .



Rys. 3.7. Zdjęcia otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) (c)N-CNTs, d) (p)N-CNTs

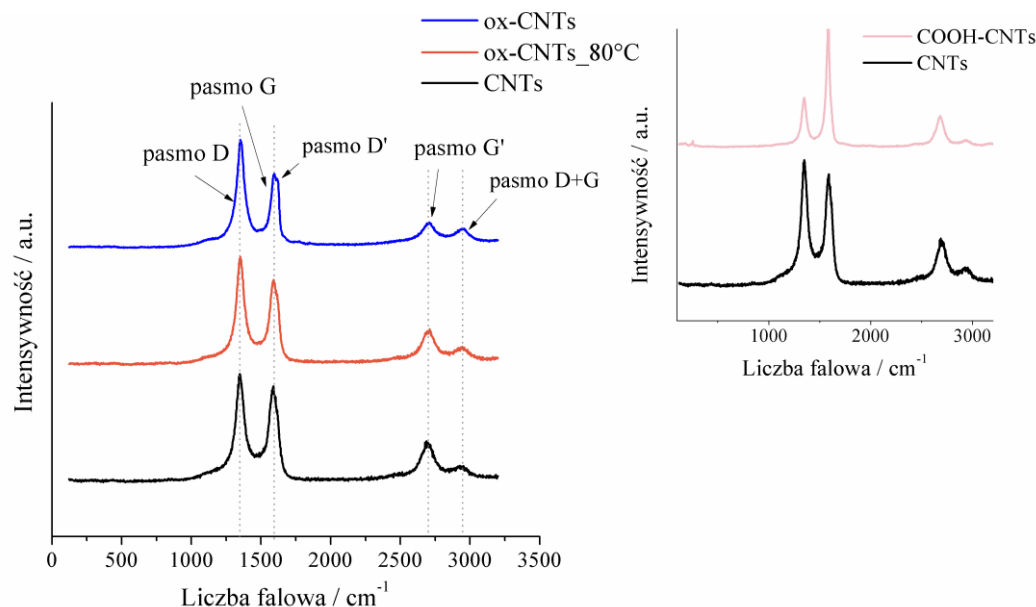
Aby sprawdzić czy modyfikacja wpłynęła na zmianę morfologii, zmierzono średnicę zewnętrzną utlenionych nanorurek ox-CNTs oraz (p)N-CNTs (Rys. 3.8a i b). Dla nanorurek utlenionych wynosi ona około 20 nm, co jest wartością wyższą niż dla wyjściowych nanorurek przed utlenianiem. Jednakże, pomiar średnicy na zdjęciach SEM jest obarczony dość dużym błędem, a miejsce pomiaru wybrane losowo. Trudno zatem wnioskować o faktycznej zmianie morfologii. Z kolei nanorurki domieszkowane za pomocą plazmy azotowej mają bardzo zbliżone wymiary do tych podawanych przez producenta: około 11 nm. Na zdjęciach poglądowych o mniejszym powiększeniu, nanorurki wyjściowe jak i modyfikowane wyglądają podobnie.



Rys. 3.8. Powiększenie a) x100 000 ox-CNTs, b) x 200 000 (p)N-CNTs wraz ze zmierzonymi wartościami średnic zewnętrznych nanorurek [175]

3.5.2.2. Spektroskopia Ramana CNTs

Otrzymane w wyniku utleniania nanorurki węglowe zostały scharakteryzowane przy pomocy spektroskopii Ramana z użyciem argonowego lasera jonowego o długości emitowanego pasma, wynoszącej 514 nm (Rys. 3.9). Pomiar przeprowadzono w zakresie liczb falowych od 100 do 3200 cm^{-1} .



Rys. 3.9. Widmo rozpraszania Ramana pokazujące różnice w strukturze nanorurek węglowych przed i po utlenieniu. Wstawka: porównanie CNTs z komercyjnie dostępnymi COOH-CNTs [25]

W widmach Ramana, wykonanych dla materiałów węglowych, wyróżnić można dwa zakresy pasm: pierwszego i drugiego rzędu. Pasma na widmach pierwszego rzędu (*ang. first-order spectra*) pojawiają się w zakresie 1100 - 1800 cm^{-1} , a na widmach drugiego rzędu (*ang. second-order spectra*) - między 2200 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} . Obecne na widmie pasma drugiego rzędu są wynikiem nadtonów i połączeń pasm pierwszego rzędu [179–181].

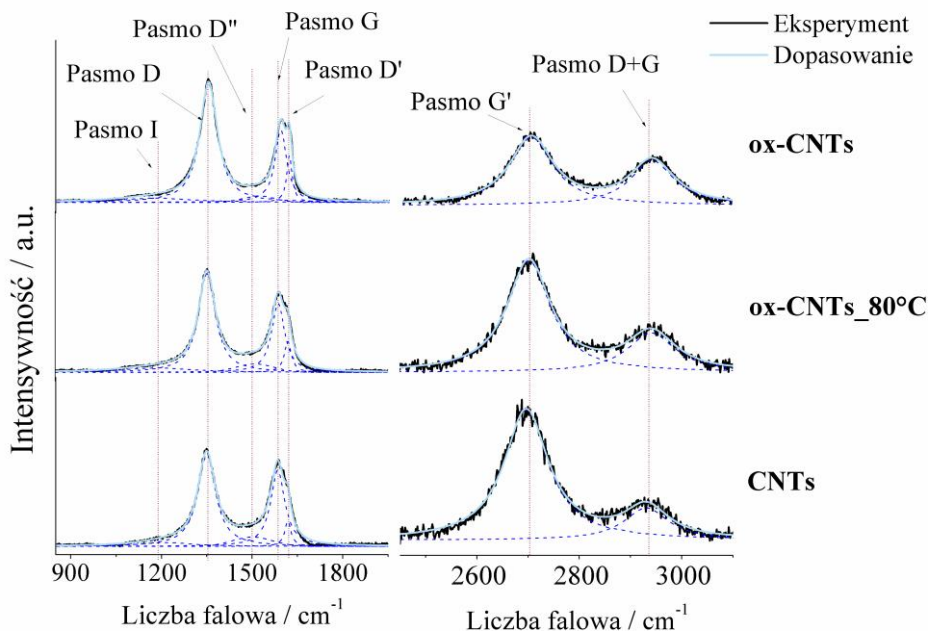
Spośród pików zaliczanych do widma pierwszego rzędu dwa najbardziej charakterystyczne dla materiałów węglowych sygnały, to pasma D (~1350 cm^{-1}) i G (przy ~1580 cm^{-1}). Odwołując się do literatury [135,179–185], intensywność pik D (*ang. Defect-band*) związana jest z miarą nieuporządkowania struktury sieci węgla. Sygnał D stanowi odpowiedź węgla sp^3 , którego pojawienie się świadczy o zmianie hybrydyzacji węgla, a tym samym także o zmianie długości wiązań chemicznych i kątów występujących między atomami [135,179–181,185]. Dezorganizacja strukturalna może być wynikiem obecności defektów (więcej w Rozdziale 2.4.1.2.2), a także wprowadzenia grup funkcyjnych, węgla amorficznego czy nanopłaszczyzn grafitowych [135,184]. Wyznacznikiem uporządkowania w strukturze grafenowej jest intensywność pasma G (*ang. Graphite-band*), powstałego na skutek drgań poprzecznych C-C, zachodzących w płaszczyźnie grafenu (dwóch węgli o hybrydyzacji sp^2) [179–181,184,185].

We wstawce Rysunku 3.9 widoczna jest znaczna różnica w stopniu uporządkowania nanorurek niemodyfikowanych oraz modyfikowanych grupami karboksylowymi COOH-CNTs. W przypadku COOH-CNTs sygnał G ma znacznie większą powierzchnię niż pik D, co sugeruje,

że ten materiał węglowy ma mniej defektów czy grup funkcyjnych niż niemodyfikowane CNTs. Należy jednak zaznaczyć, że zarówno nanorurki zakupione w Sigma-Aldrich (CNTs), jak i nanorurki COOH-CNTs, wyprodukowane przez Cheap Tubes Inc., różnią się między sobą wymiarami. Deklarowana średnica zewnętrzna CNTs to $10 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, natomiast w przypadku COOH-CNTs jest to wartość poniżej 8 nm. Znacząca jest także rozbieżność w ich długościach: 3~6 μm , 10-30 μm odpowiednio dla CNTs i COOH-CNTs. Różnice te mogą wpływać na otrzymane widmo Ramanowskie, gdyż ilość i rodzaj defektów zależy też od rodzaju i kształtu nanorurek węglowych, dlatego w tym przypadku te z doczepionymi grupami karboksylowymi wydają się być bardziej uporządkowane niż te bez grup.

Kolejnymi pasmami związanymi z brakiem uporządkowania w strukturze węglowej są: *i*) w widmach pierwszego rzędu: D' ($\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$), D'' ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) oraz I ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) oraz *ii*) w widmach drugiego rzędu: pasmo D+G ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$) [179]. Pasma D' jest słabszym ramieniem pasma G i związane jest z występowaniem defektów. Uważa się, że pojawienie się pików D'' związane jest przede wszystkim z obecnością węgla amorficznego w próbce [179]. Pasma D+G wynika z połączenia pasm D i G pierwszego rzędu i jest rezultatem zakłóceń w strukturze grafitowej [186]. Natomiast intensywność pasma G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), które jest pierwszym nadtonem pasma D, odpowiada za ilość i uporządkowanie płaszczyzn grafenowych [187].

Wraz z wydłużeniem czasu utleniania wzrasta intensywność pasma D oraz D', natomiast maleją intensywności pasm G i G' (Rys. 3.10). Stopień nieuporządkowania nanorurek można sprawdzić poprzez obliczenie stosunku intensywności pasm D i G.



Rys. 3.10. Wykresy dopasowań widm Ramana: CNTs, ox-CNTs_{80°C} i ox-CNTs [25]

W doniesieniach literaturowych autorzy biorą pod uwagę intensywność pików lub ich pole powierzchni (*ang. Integrated Intensity*) [181,186,188]. Wartości liczbowe będą się różniły w

zależności od tego, czy weźmie się pod uwagę intensywność pasma, czy jego pole powierzchni, jednakże obserwowany trend dla badanych materiałów pozostanie ten sam. W literaturze znaleźć można wiele wzorów na wielkość klastrów węglowych L_a [181,188–190], jednak szacując wartość L_a wyłącznie na podstawie pomiarów widm Ramana, można popełnić znaczny błąd, właśnie ze względu na różnice przy dopasowaniu widm, jak i ich interpretację.

W poniższym opracowaniu nie oszacowano wielkości klastrów węglowych, lecz zbadano wpływ procesu utleniania na nieuporządkowanie struktur węglowych. W tym celu, po usunięciu tła, przeprowadzono dopasowania widm Ramana pierwszego rzędu i wzięto pod uwagę pole powierzchni pod pikami uzyskanymi z dopasowań. Pasma pierwszego i drugiego rzędu zostały osobno dopasowane poprzez ich rozbitcie na poszczególne składowe: odpowiednio pasma: I, D, D'', G i D' oraz G' i D+G (Rys. 3.10). Piki zostały dopasowane za pomocą krzywej Lorentzowskiej, wyjątek stanowił pik D'' dopasowany krzywą Gaussowską.

Dopasowania widm Ramana dla materiałów węglowych, wykonuje się przede wszystkim dla oznaczenia wartości dwóch stosunków powierzchni pików pasma D do pasma G (A_D/A_G) oraz pasma D' do G ($A_{D'}/A_G$) [181,186,188]. Wyniki otrzymane dla nanorurek nieutlenionych oraz utlenionych zestawiono w Tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Intensywność dopasowanych pików oraz obliczone stosunki powierzchni pasma D do pasma G oraz pasma D' do G dla nanorurek nieutlenionych oraz utlenionych [25]

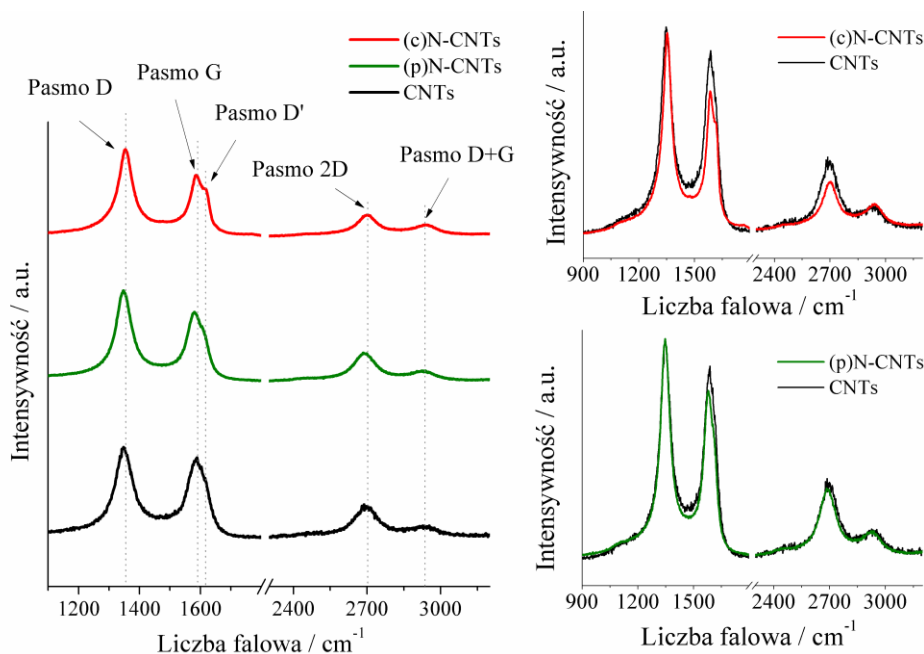
	Widma pierwszego rzędu									
	Pasma I		Pasma D		Pasma D''		Pasma G		Pasma D'	
	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_I)	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_D)	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem ($A_{D''}$)	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_G)	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem ($A_{D'}$)
CNTs	1213	5,6	1350	49,1	1501	7,8	1585	32,5	1618	5
ox-CNTs_80°C	1190	8,4	1352	50,8	1510	6,9	1587	27,2	1619	6,8
ox-CNTs	1180	7,4	1354	57,5	1520	3,9	1592	23,9	1620	7,3

	Widma drugiego rzędu					
	G'-band		D+G-band		A_D/A_G	$A_{D'}/A_G$
	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_{2D})	Środek pików / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_{D+G})		
CNTs	2696	80,2	2931	19,8	1,51	0,15
ox-CNTs_80°C	2702	72,1	2941	27,9	1,87	0,25
ox-CNTs	2704	60,3	2943	39,7	2,41	0,30

Intensywność pików związanych z defektami struktury wzrastała wraz ze stopniem utlenienia nanorurek: D obserwowanego przy liczbie falowej $1350 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, D' widocznego przy

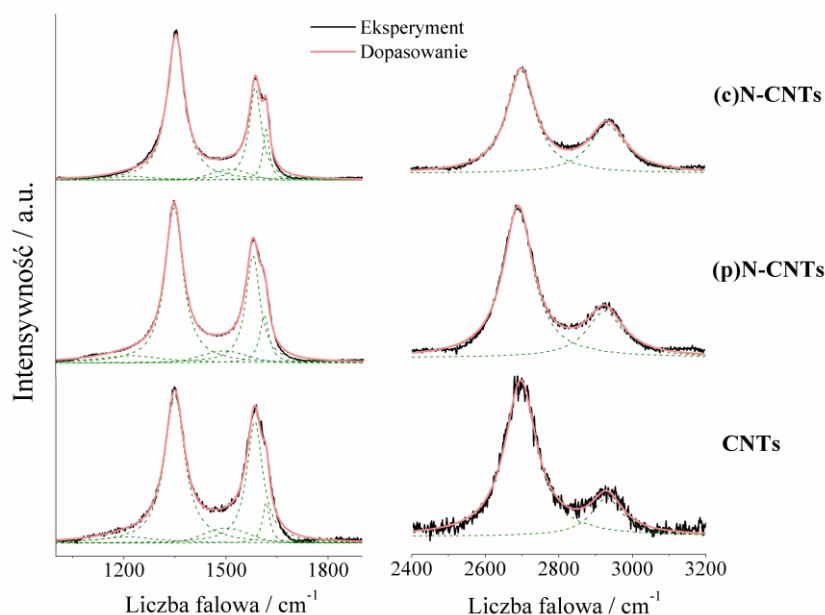
1619 ± 2 cm⁻¹ oraz D+G (2941 ± 10 cm⁻¹). Z kolei powierzchnia pod pasmami, związanymi z miarą uporządkowania struktury CNTs, takimi jak pasmo G, widoczne przy 1587 ± 5 cm⁻¹ oraz G' (2700 ± 4 cm⁻¹), malała proporcjonalnie wraz z postępowaniem procesu funkcjonalizacji. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia nanorurek, pasmo D", obecne przy 1501 cm⁻¹ dla niemodyfikowanych CNTs, przesuwało się w stronę wyższych wartości liczb falowych oraz zmniejszało swoją intensywność, co sugeruje, że ilość węgla amorficznego uległa zmniejszeniu. Opisane zmiany w widmach Ramana wskazują, że podczas procesu utleniania miara nieuporządkowania wzrasta. Jest to spójne z doniesieniami literaturowymi, w których opisane są zjawiska cięcia CNTs, otwierania ich końców, tworzenia defektów i wbudowania się tlenowych grup funkcyjnych [63,131]. Zmiany te potwierdzają wartości liczbowe stosunków $A_{D'}/A_G$, jak i $A_{D''}/A_G$, które wzrosły po procesie utleniania (odpowiednio z 1,51 na 2,41 oraz z 0,15 na 0,30). Wysokie wartości stosunków $A_{D'}/A_G$ i $A_{D''}/A_G$ po utlenianiu sugerują, że uporządkowanie płaszczyzn węglowych nanorurek zmniejszyło się [135,173,191]. Tym samym można stwierdzić, że miara nieuporządkowania wynika prawdopodobnie z pojawienia się na ich powierzchni defektów i/lub grup funkcyjnych. Proces utleniania powoduje także wzrost defektów w strukturze CNTs, co jednocześnie łączy się ze wzrostem ich reaktywności [173]. Zauważalne jest także przesunięcie się położenia pasm w kierunku wyższych liczb falowych. Może to być spowodowane zmianą struktury CNTs np. poprzez doczepienie się grup funkcyjnych do ich powierzchni lub/i pojawienie się tlenu w strukturze sieci węglowej [183,192].

Przy pomocy spektroskopii Ramana scharakteryzowano również otrzymane nanorurki wzbogacone azotem: (c)N-CNTs i (p)N-CNTs, zachowując te same warunki pomiaru, co w przypadku nanorurek utlenionych (Rys. 3.11).



Rys. 3.11. Widmo rozpraszania Ramana ilustrujące różnice w strukturze nanorurek węglowych przed i po modyfikowaniu. Wstawka: porównanie nanorurek niemodyfikowanych z (c)N-CNTs oraz (p)N-CNTs

Widmo pierwszego rzędu, podobnie jak w przypadku nanorurek utlenionych, rozbito na pięć pasm (I, D, D", G, D'), a spektrum drugiego rzędu na dwa pasma (G', D+G) (Rys. 3.12).



Rys. 3.12. Wykresy dopasowań widm Ramana: CNTs, (p)N-CNTs_80°C i (c)N-CNTs

Charakterystyczne pasma zostały zaobserwowane przy $1217 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo I), $1350 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo D), $1501 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo D''), $1581 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo G), $1614 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo D'), $2690 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo G') oraz $2930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo D+G). Analogicznie na ich podstawie obliczono stosunki A_D/A_G oraz $A_{D'}/A_G$ (Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Intensywność widm pierwszego i drugiego rzędu otrzymane dla nanorurek wzbogaconych azotem oraz obliczone dla nich stosunki powierzchni pasma D do pasma G oraz pasma D' do G [175]

Widma pierwszego rzędu										
	Pasma I		Pasma D		Pasma D''		Pasma G		Pasma D'	
	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_I)	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_D)	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem ($A_{D''}$)	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_G)	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem ($A_{D'}$)
CNTs	1213	5,6	1350	49,1	1501	7,8	1585	32,5	1618	5
(c)N-CNTs	1220	3,7	1353	57,0	1512	6,2	1586	25,8	1617	7,4
(p)N-CNTs	1219	7,5	1346	50,0	1491	6,8	1576	27,8	1610	7,9

Widma drugiego rzędu						
	G'-band		D+G-band		$A_{D'}/A_G$	A_D/A_G
	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_{2D})	Środek piku / cm^{-1}	Pole pod pikiem (A_{D+G})		
CNTs	2696	80,2	2931	19,8	1,51	0,15
(c)N-CNTs	2700	63,5	2935	36,5	2,21	0,29
(p)N-CNTs	2690	73,1	2926	26,9	1,80	0,28

Analizując wyniki można zauważyć, że podobnie jak proces utleniania, chemiczna modyfikacja powoduje powiększenie pól pod pikami związanymi z miarą nieuporządkowania np. powierzchnia pod pikiem D zwiększyła się z 49,1 do 57,0, a A_{D+G} z 19,8 na 36,5. Podobna sytuacja jest w przypadku pasma D', będącego słabszym ramieniem pasma G, które staje się widoczne dla struktur o znacznym wskaźniku nieuporządkowania. Na Rysunku 3.12 widać, że ramie to jest przede wszystkim widoczne dla nanorurek (c)N-CNTs. Zauważalne jest zmniejszenie pól pasm związanych z miarą uporządkowania G i G', a także pasma D", związanego z ilością węgla amorficznego.

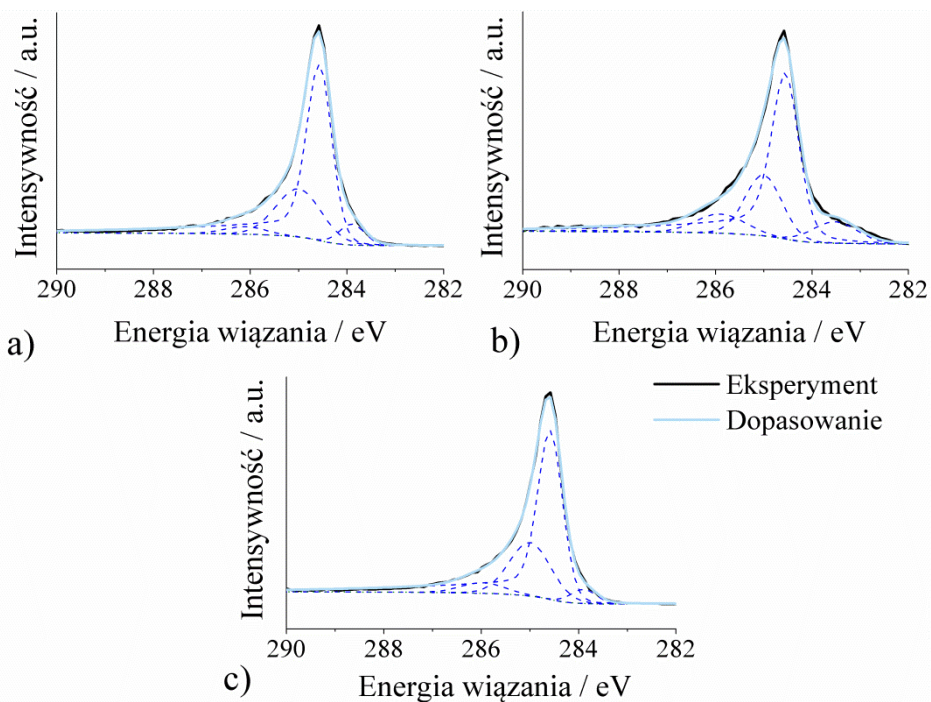
Trochę inna sytuacja jest w przypadku nanorurek modyfikowanych plazmą azotową: widoczne są zmiany w strukturze, spowodowane dodatkiem heteroatomu (pole pod pikiem G (A_G) zmalało z 32,5 dla CNTs do 27,8 dla (p)N-CNTs, a $A_{D'}$ wzrosło z 5 do 7,9). Porównując wyniki, uzyskane dla wszystkich modyfikowanych nanorurek widzimy, że metoda domieszkowania plazmą nie powoduje tak dużych zmian strukturalnych, jak w przypadku metod chemicznych. We wstawce Rys. 3.11 dobrze widać różnicę pomiędzy pasmami CNTs a (c)N-CNTs, szczególnie w przypadku pasm: G, G' oraz D". Ponadto warto zwrócić uwagę na dobrze zarysowany pik D'. Z kolei, widmo nanorurek domieszkowanych plazmą prawie nakłada się na widmo nanorurek niemodyfikowanych.

Na podstawie dopasowań obliczono także stosunki $A_{D'}/A_G$ i $A_{D'}/A_G$ (Tabela 3.6). Po procesie modyfikacji wzrósł zarówno stosunek $A_{D'}/A_G$, jak i $A_{D'}/A_G$: $A_{D'}/A_G$ odpowiednio z 1,51 dla niemodyfikowanych CNTs do 2,21 dla funkcjonalizowanych chemicznie i 1,80 dla poddanych plazmie, zaś $A_{D'}/A_G$ z 0,15 dla niemodyfikowanych na 0,29 dla (c)N-CNTs i 0,28 dla (p)N-CNTs. Wyniki te potwierdzają zmiany w strukturze nanorurek po ich modyfikacji. Otrzymany wynik stosunku $A_{D'}/A_G$ potwierdza wcześniejsze obserwacje o mniejszym wpływie na strukturę metody wykorzystującej plazmę azotową.

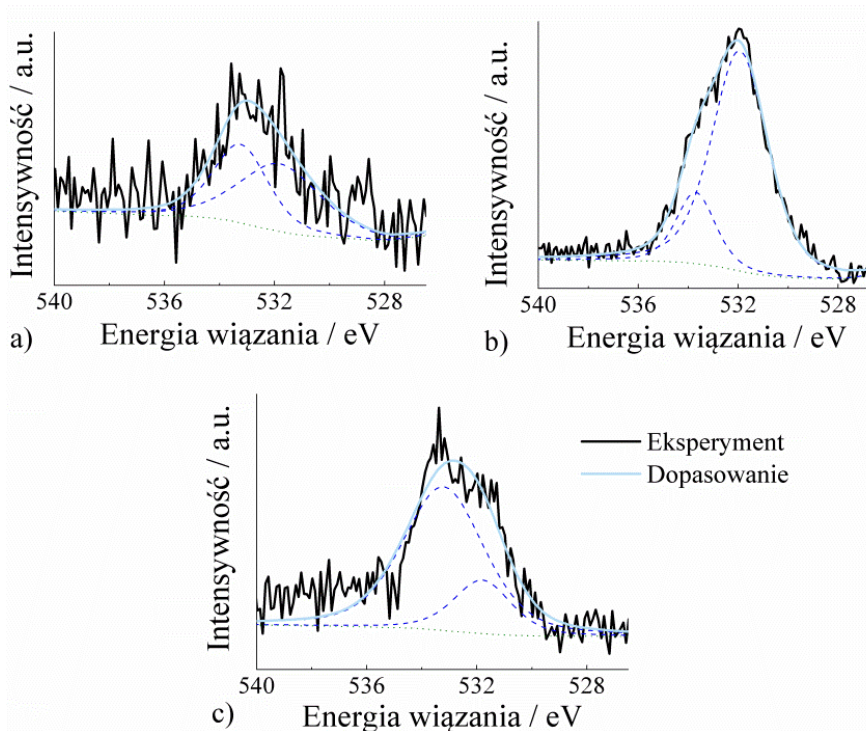
3.5.2.3. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

W celu sprawdzenia, jakie grupy funkcyjne znajdują się na powierzchni nanorurek, a tym samym chcąc potwierdzić obecność tlenu i/lub azotu, przeprowadzono badanie metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniami X. Eksperyment wykonano spektrometrem z monochromatycznym źródłem promieniowania rentgenowskiego Al K α , emitującym fotoelektrony. Dopasowania widm zostały wykonane mieszanymi pikami Gaussowsko-Lorentzowskimi po uprzednim usunięciu tła.

Dopasowanie widm C 1s i O 1s nanorurek węglowych przed i po utlenieniu przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 3.13 i 3.14. W Tabeli 3.7 natomiast zaprezentowano ilościową zawartość tlenu i węgla oraz energie wiązań odpowiadające dopasowanym pikom.



Rys. 3.13. Dopasowania widm C 1s: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) COOH-CNTs [193]



Rys. 3.14. Dopasowania widm O 1s: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) COOH-CNTs [193]

Tabela 3.7. Wyniki dopasowania widm C 1s i O 1s CNT, ox-CNTs oraz COOH-CNTs [25]

	CNTs		ox-CNTs		COOH-CNTs		Wiązanie
	BE / eV	at%	BE / eV	at%	BE / eV	at%	
C 1s	283,9	5,8	283,5	8,0	283,9	3,9	C=C
	284,6	65,2	284,6	52,6	284,6	62,3	C-C sp ² , C-H
	285,0	24,0	285,0	18,7	285,0	24,5	C-C sp ³
	286,1	3,5	285,9	7,8	286,0	5,2	C-O
	-	-	288,4	1,0	-	-	C=O
O 1s	531,8	0,8	531,9	9,6	531,8	0,9	O=C
	533,2	0,7	533,7	2,2	533,2	3,2	O-C

W przypadku niemodyfikowanych CNTs oraz COOH-CNTs widmo C 1s zostało rozbite na cztery piki składowe ($283,7 \pm 0,2$ eV, 284,6 eV, 285,0 eV, $286,0 \pm 0,1$ eV), zaś utlenione nanorurki ox-CNTs na pięć pików (dodatkowy sygnał przy 288,4 eV). Analizując widmo C 1s widać różnicę w ilości węgla sp², reprezentującego węglową sieć krystaliczną (jego obecność jest widoczna w zakresie 284,4 – 284,7 eV [194]). Utlenione chemicznie nanorurki zawierają mniejszą ilość C-C sp² w porównaniu do CNTs (52,6 at% w stosunku do 65,2 at%). Może to być wynikiem powstania defektów w ich strukturze i/lub przyłączeniem grup funkcyjnych na powierzchni, czego dowodem jest np. pik przy $286,0 \pm 0,1$ eV przypisywany obecności wiązań C-O oraz pasmo 288,4 eV świadczące o wiązaniu C=O [183,194,195]. Na tej podstawie można stwierdzić, iż powierzchnia nanorurek została sfunkcjonalizowana grupami tlenowymi (np. karboksylową, karbonylową, estrową, chinonową *etc.*).

Widmo O 1s zostało rozbite na dwa sygnały: $531,8 \pm 0,1$ eV oraz $533,5 \pm 0,3$ eV. Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, iż po utlenianiu nanorurek węglowych na ich powierzchni pojawiły się polarne wiązania C=O oraz C-O. Wrosła również ilość tlenu – z 0,8 at% dla CNTs do 9,6 at% dla ox-CNTs w wiązaniu C=O ($531,8 \pm 0,1$ eV) oraz z 0,7 at% do 2,2 at% w wiązaniu C-O ($533,4 \pm 0,3$ eV). Istnieje duże prawdopodobieństwo, że na powierzchni nanorurek węglowych, po funkcjonalizacji chemicznej z zastosowaniem HNO₃, wytworzyły się głównie grupy karboksylowe.

W przypadku COOH-CNTs zastanawiająca jest ilość tlenu połączona z węglem wiązaniem podwójnym. Producent deklaruje, że ilość grup karboksylowych wynosi 3,8 at%, a w przeprowadzonym badaniu XPS ilość węgla C=O wyniosła zaledwie 0,9 at%. Jednak należy wziąć pod uwagę, że XPS jest metodą powierzchniową, a istotne błędy pomiarowe może powodować niejednorodna funkcjonalizacja nanorurek.

W przebadanych próbkach CNTs, ox-CNTs i COOH-CNTs całkowita ilość tlenu wynosi odpowiednio 1,5 at%, 11,8 at% i 4,1 at%. Otrzymane wyniki są spójne z rezultatami uzyskanymi za pomocą spektroskopii Ramana.

W przypadku domieszkania azotem nanorurek węglowych, badanie XPS przeprowadzono, by upewnić się, czy zastosowane techniki rzeczywiście przynoszą efekty w postaci wbudowanych w strukturę grafenową heteroatomów, czy też doczepieniem się do powierzchni CNTs azotowych grup funkcyjnych. Analizując widma N 1s w materiałach

węglowych, wyróżnia się cztery sygnały zlokalizowane w granicach: 398,3 – 398,9 eV; 400,1 – 400,5 eV; 401,2 – 401,5 eV; 402,8 – 403,8 eV, odpowiadające odpowiednio azotowi pirydynowemu (N1), pirolowemu (N2), czwartorzędomemu (N3) oraz tlenkowi pirydyny (N4) [196–199].

W Tabeli 3.8 przedstawiono wyniki badań nanorurek modyfikowanych dynamiczną plazmą azotową ((p)N-CNTs_250W i (p)N-CNTs_1000W). Wiązania zostały dopasowane na podstawie odpowiednich odnośników literaturowych [135,183,194,196,200–202].

Tabela 3.8. Wyniki dopasowania widm C 1s, O 1s i N 1s dla (p)N-CNTs_250W i (p)N-CNTs_1000W [175]

	(p)N-CNTs_250W		(p)N-CNTs_1000W		Wiązanie
	BE / eV	at%	BE / eV	at%	
C 1s	284,5	90,7	284,5	89,1	C-C sp ² , C-H
	285,3	7,4	285,3	4,9	C-C sp ³
	530,9	1,0	-	-	O=C
O 1s	-	-	532,2	3,4	O=C, O-C=O
	533,2	1,0	-	-	O-C
	-	-	534,4	1,3	C(O)-O-(O)C
N 1s	-	-	399,4	0,8	N1, N2
	-	-	406,7	0,6	azot nitrowy

Analizując wyniki z Tabeli 3.8. widać od razu, że azot można zaobserwować tylko w jednej próbce: (p)N-CNTs_1000W. Widmo N 1s zostało rozłożone na dwa sygnały widoczne przy 399,4 eV oraz 406,7 eV. Pik przy mniejszej energii wiązania został przypisany dwóm rodzajom azotów: pirydynowemu i pirolowemu (sygnał ten nie został rozbity ze względu na jego niską intensywność). Pasma przy 406,7 eV jest stosunkowo rzadko obserwowane dla próbek węglowych i zostało ono przypisane grupie nitrowej [127,199,202].

Wyniki XPS są kompatybilne z zaobserwowaną wcześniej dyspersją tych nanorurek: próbka (p)N-CNTs_250W nie posiadająca wzbogacenia w azot nie dysperguje się, natomiast w przypadku (p)N-CNTs_1000W zauważalna jest większa zwilżalność (Rys. 3.6a i b). W związku z powyższym procedurę plazmy azotowej postanowiono zmodyfikować w taki sposób, by spowodować aby plazmie została poddana jak największa powierzchnia nanorurek. W tym celu przy fiolce, będącej dozownikiem CNTs, zainstalowano urządzenie generujące wibrację, co powinno zmniejszyć aglomeracje nanorurek porywanych przez gaz nośny. W ten sposób otrzymane nanorurki zostały oznaczone jako (p)N-CNTs.

W Tabeli 3.9 przedstawiono porównanie pomiędzy trzema rodzajami nanorurek wzbogaconych o azot wraz z oszacowaną na podstawie pomiarów ilościową zawartością tlenu, węgla i azotu oraz energie wiązań odpowiadające dopasowanym pikom. Z kolei na Rys. 3.15 znajdują się dopasowania widm C 1s oraz N 1s nanorurek modyfikowanych azotem (w przypadku widma N 1s intensywność energii wiązań znacznie się waha, jednakże nie odbiega to od wyników podanych w literaturze [185]).

Tabela 3.9. Wyniki dopasowania widm C 1s, O 1s, N 1s dla CNTs, (p)N-CNTs_50W (czas poddania działania plazmy wynosił 1 h), (p)N-CNTs i (c)N-CNTs

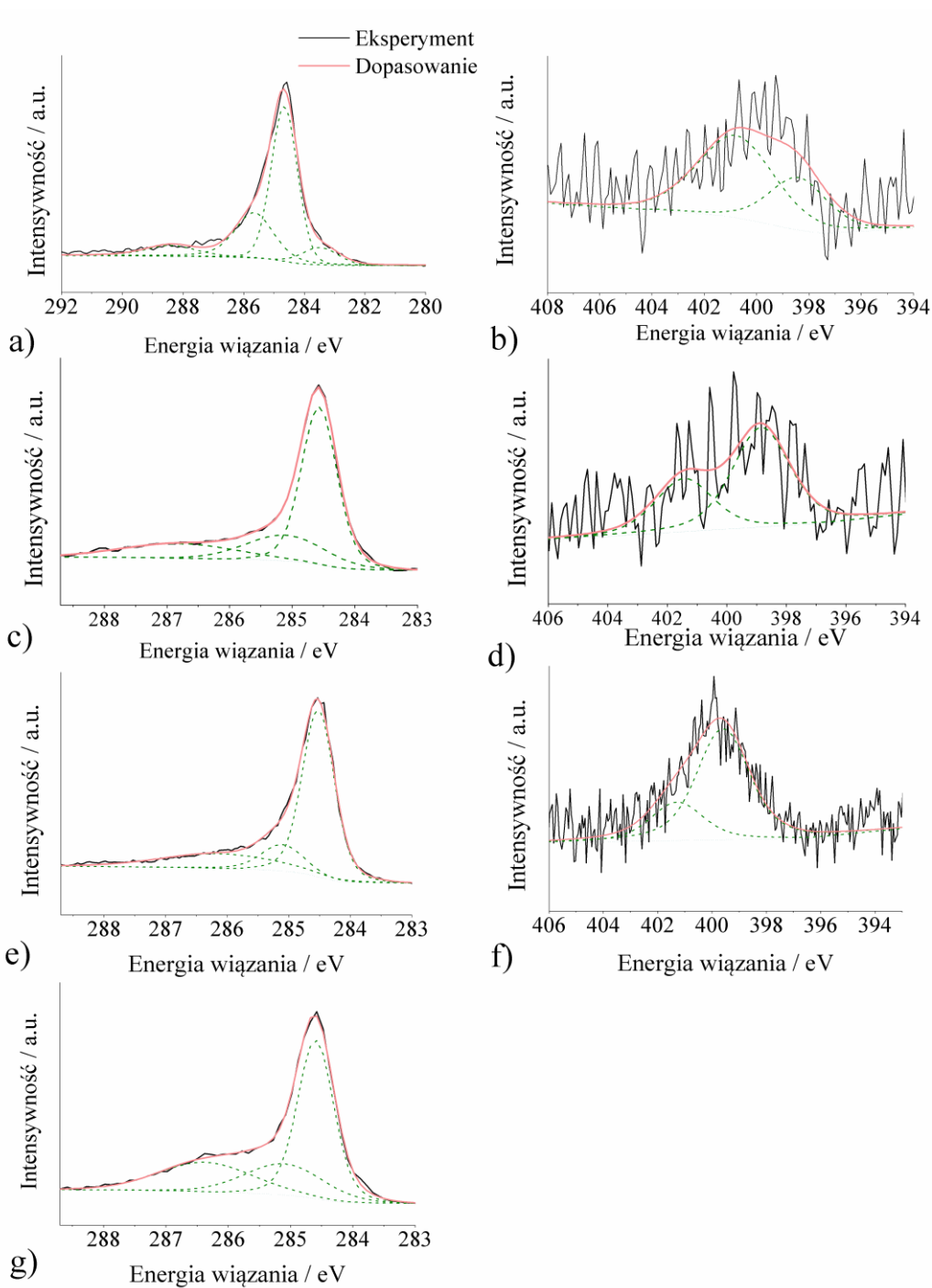
	CNTs		(p)N-CNTs_50W		(p)N-CNTs		(c)N-CNTs		Wiązanie
	BE / eV	at%	BE / eV	at%	BE / eV	at%	BE / eV	at%	
C 1s	-	-	283,5	7,3	-	-	-	-	C=C
	284,6	49,3	284,7	47,7	284,6	54,7	284,5	54,7	C-C sp ² , C-H
	285,1	20,2	285,7	27,2	285,1	19,0	285,1	11,7	C-C sp ³
	286,4	23,2	-	-	286,8	15,7	286,1	17,3	C-O
	-	-	288,4	7,2	-	-	-	-	C=O
O 1s	533,6	7,3	532,4	6,6	532,7	6,8	531,1	3,7	O-C, O=C
							533,2	6,5	
N 1s	-	-	398,4	1,3	398,9	2,5			N pirydynowy
	-	-					399,6	4,1	N pirydynowy, N pirolowy, NH ₂
	-	-	400,8	2,7	401,4	1,3	400,9	1,8	N pirolowy, N czwartorzędowy

Widma C 1s zostały rozłożone na trzy sygnały: $284,6 \pm 0,1$ eV, $285,4 \pm 0,3$ eV, $286,4 \pm 0,4$ eV oraz w przypadku (p)N-CNTs_50W, otrzymanych przy pomocy plazmy statycznej, widmo dodatkowo zawierało pik przy 283,5 eV oraz 288,4 eV. Najsilniejszy sygnał we wszystkich próbkach stanowił węgiel sp² przy ok. 284,6 eV i wynosił około 50 at%.

Analizując widma O 1s można wysnuć wniosek, że działanie plazmą nie powoduje znacznego wprowadzenia tlenu w strukturę nanorurek. Całkowita zawartość tlenu dla nanorurek: niedomieszkowanych CNTs, poddanych działaniu plazmy statycznej i (p)N-CNTs wynosi odpowiednio 7,3 at%, 6,6 at% oraz 6,8 at%. Wzrost ilości tego pierwiastka zauważalny jest natomiast w przypadku nanorurek funkcjonalizowanych chemicznie (10,2 at%).

Dla próbek modyfikowanych plazmą azotową widmo N 1s, zostało rozbite na dwa piki: $398,6 \pm 0,3$ eV oraz $401,1 \pm 0,3$ eV. Sygnał o mniejszej energii przypisany został azotowi pirydynowemu, natomiast sygnał wyższy mógł być związany zarówno z azotem pirolowym, jak i czwartorzędowym. W obu tych próbkach całkowita zawartość azotu była na podobnym poziomie i wynosiła 4 at% dla (p)N-CNTs_50W oraz 3,8 at% dla (p)N-CNTs. Co ciekawe w wodzie dobrze dyspergują tylko (p)N-CNTs (Rys. 3.6c). Wynikać to może z faktu, że nanorurki w komorze plazmowej (metoda plazmy statycznej) pozostawały zaglomerowane, co uniemożliwiło jednorodne wprowadzenie grup azotowych. Modyfikacja jedynie powierzchni aglomeratów nanorurek sprawiała, że nie tworzyły one homogenicznej zawiesiny.

Widmo N 1 s próbki modyfikowanej chemicznie zostało rozłożone również na dwa piki. Sygnał obecny przy 400,9 eV, związany jest zarówno z azotem pirolowym, jak i czwartorzędowym. Inna sytuacja jest dla sygnału przy 399,6 eV. Może on być przypisany azotowi pirolowemu, jak i pirydynowemu. Jednakże przesunięcie się tego piku może być determinowane obecnością grup aminowych, które występują w zakresie 399,4 – 400,4 eV [199,203]. Obecność tych grup jest możliwa, biorąc pod uwagę sposób funkcjonalizacji tych nanorurek (Rys 2.22).



Rys. 3.15. Dopasowania widm dla (p)N-CNTs_50W: a) C 1s, b) N 1s; (p)N-CNTs: c) C 1s, d) N 1s; (c)N-CNTs: e) C 1s, f) N 1s oraz CNTs: g) C 1s

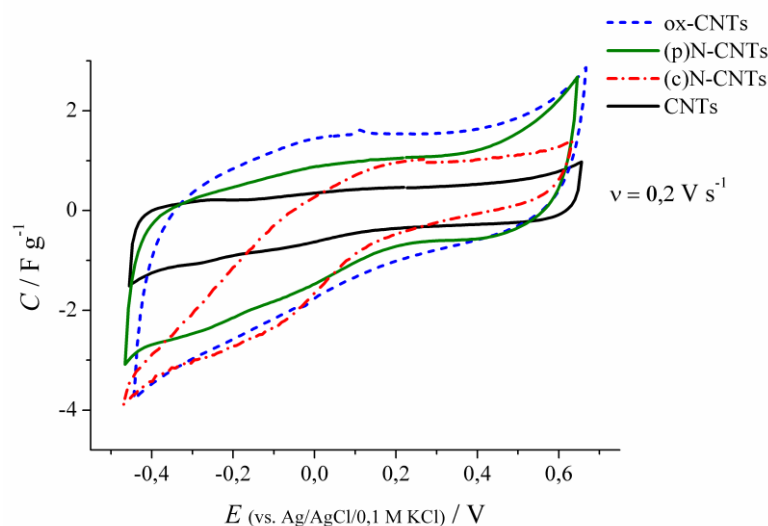
3.5.2.4. Techniki Brunauera, Emmetta i Tellera

Za pomocą techniki Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) dokonano również pomiaru powierzchni właściwej dwóch rodzajów nanorurek węglowych: CNTs oraz ox-CNTs. Otrzymano wartości $271,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla niemodyfikowanych nanorurek węglowych i $269,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla utlenionych. Jak widać modyfikacja chemiczna nie wpłynęła na wartość powierzchni właściwej.

3.6. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych nanorurek

W celu zmierzenia odpowiedzi elektrochemicznej badanych nanorurek węglowych, przygotowano warstwy elektrodowe zawierające CNTs oraz materiał wiążący - poli(flourek winylidenu). W tym celu odważono 25 mg niemodyfikowanych oraz modyfikowanych nanorurek i zdyspergowano je w 4 ml rozpuszczalnika - *N*-metylo-2-pirolidonie, działając przez 20 godzin falami ultradźwiękowymi. W dalszej kolejności dodano 25 mg 10% roztworu pVDF w NMP. Powstałą zawiesinę, w której stosunek masowy nanorurek do materiału wiążącego wynosił 10:1, poddano ponownie działaniu energii ultradźwięków (10 h). Następnym krokiem było powolne odparowanie rozpuszczalnika poprzez mieszanie na łaźni wodnej w 80°C. Na drucik platynowy zostały naniesione zawiesiny o odpowiedniej lepkości (techniką *dip-coating*), a następnie wysuszone w suszarce (80°C, 12 h). Do badań elektrochemicznych zostały użyte te druciki, na których warstwy miały zbliżoną masę.

Chcąc sprawdzić zachowanie elektrochemiczne warstw CNTs, ox-CNTs, (p)N-CNTs i (c)N-CNTs, przeprowadzono pomiar voltamperometrii cyklicznej (Rys. 3.16).



Rys. 3.16. Krzywe voltamperometryczne CNTs, ox-CNTs, (p)N-CNTs, (c)N-CNTs otrzymane w 0,1 M KCl

Kształt krzywych sugeruje pojemnościowy charakter warstw. Zbadane nanorurki charakteryzują się dość niską wartością pojemności właściwej, nieprzekraczającą $3 F g^{-1}$. Mimo niskiej pojemności widać znaczny jej wzrost dla nanorurek po modyfikacjach, który spowodowany jest najprawdopodobniej obecnością grup funkcyjnych i/lub heteroatomów, dających dodatkową pseudopojemność [18,24,26–28]. Niska pojemność niemodyfikowanych nanorurek może też wynikać z ich słabej dyspergowalności i tendencji do aglomeracji. W doniesieniach literaturowych można znaleźć wartości pojemności właściwej nanorurek węglowych w granicach $40 - 80 F g^{-1}$ [204]. Niska pojemność badanych w pracy nanorurek może wynikać z braku optymalizacji składu warstw elektrodowych. Jednakże, celem tego badania było jedynie sprawdzenie różnicy między nanorurkami wyjściowymi oraz poddanymi modyfikacjom.

3.7. Nanokompozyty otrzymane metodą chemiczną

Nanokompozyty otrzymano dwoma różnymi metodami: chemiczną i elektrochemiczną. Chemiczny sposób uzyskania nanokompozytów polega na polimeryzacji monomeru w zawiesinie nanorurek przy pomocy utleniacza. Metoda ta może być użyta na większą skalę w łatwiejszy sposób niż metoda elektrochemiczna, co ma znaczenie z punktu widzenia praktycznego zastosowania uzyskanych materiałów.

3.7.1. Przygotowanie nanokompozytów

W metodzie chemicznej użyto dwóch rodzajów nanorurek: TrX-CNTs oraz ox-CNTs. Polegała ona na chemicznym utlenieniu i polimeryzacji monomeru za pomocą utleniacza, którym był FeCl_3 . Reakcja biegła wg schematu przedstawionego na Rys. 2.22. Początkowo zdyspergowano odpowiednie nanorurki, następnie do zawiesiny dodano monomer EDOT i kropla za kroplą dodawano roztwór chlorku żelaza (III). Procedura zakłada jednorodnie rozprowadzenie EDOT-u w zawiesinie CNTs, co ma na celu spolimeryzowanie monomeru na powierzchni nanorurek. Przeciwnikiem dla poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofenu) był w tym przypadku $[\text{FeCl}_4]^-$ bądź nanorurki węglowe posiadające na powierzchni naładowane ujemnie zdysocjowane grupy karboksylowe [205].

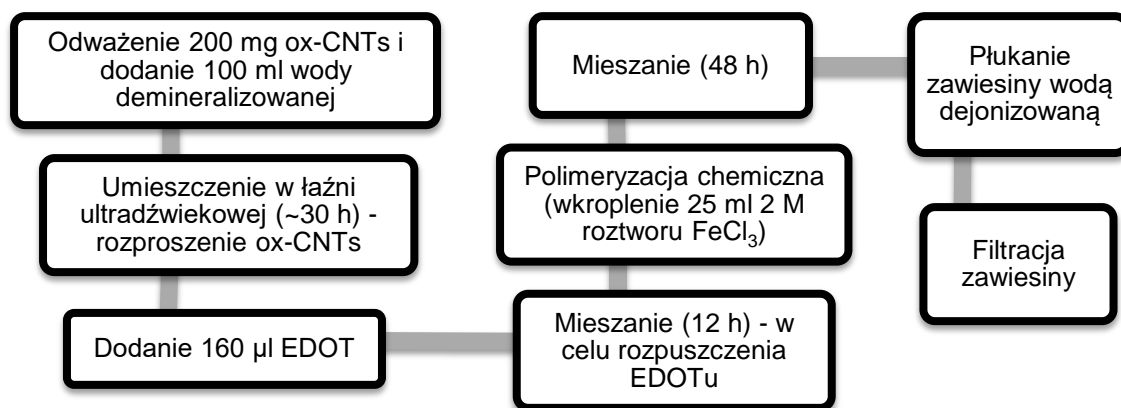
Wykonano pięć różnych kompozytów. Różniły się one nie tylko rodzajem nanorurek, ale także stosunkiem masowym CNTs do EDOTu (Tabela 3.10).

Tabela 3.10. Kompozyty otrzymane metodą chemiczną

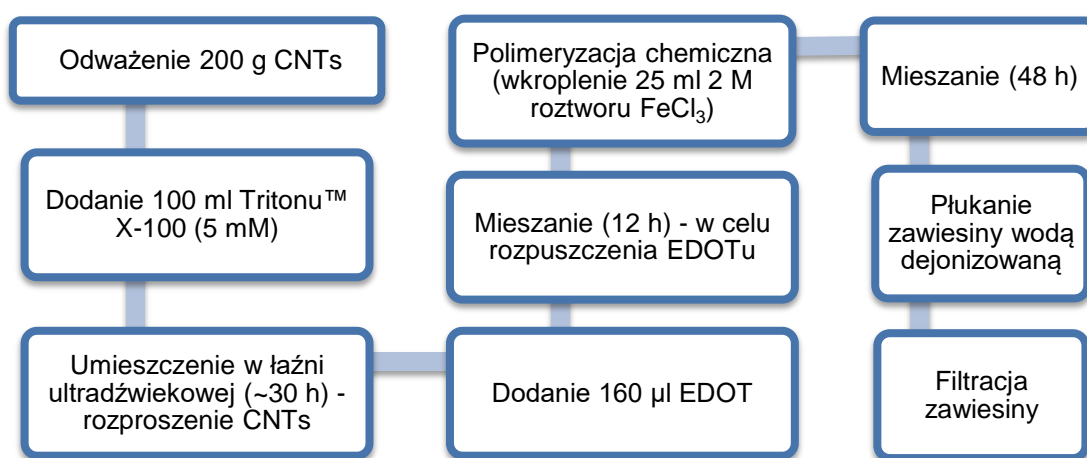
Kompozyt	Stosunek masowy nanorurki:EDOT	Polimeryzacja przy użyciu FeCl_3
ox-CNTs/pEDOT/ FeCl_4	~1:1	tak
TrX-CNTs/pEDOT/ FeCl_4	~1:1	tak
ox-CNTs/pEDOT/PSS	~1:1	nie

W odróżnieniu od pozostałych, polimer przewodzący elektronowo w kompozycie ox-CNTs/pEDOT/PSS nie został, spolimeryzowany za pomocą FeCl_3 . Zawiesinę do syntezy otrzymano poprzez odważenie 0,3 g ox-CNTs i dodanie 60 g komercyjnie dostępnego pEDOT/PSS (1,3 wt% zdyspergowanego w wodzie). Następnie całość poddano działaniu promieniowania ultradźwiękowego (30 h).

Dokładne procedury otrzymywania przedstawiono na Rys. 3.17 i 3.18.



Rys. 3.17. Schemat procedury przygotowania kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄



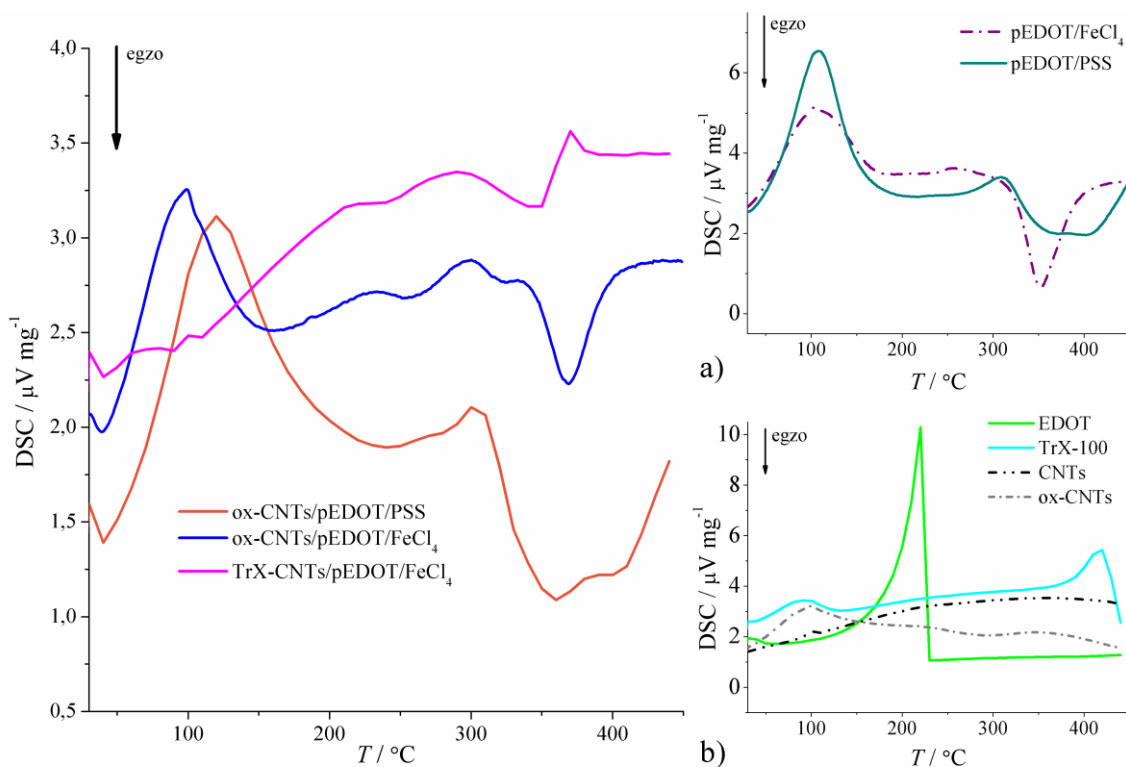
Rys. 3.18. Schemat procedury przygotowania kompozytu TrX-CNTs/pEDOT/FeCl₄

3.7.2. Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych kompozytów

3.7.2.1. Skład kompozytów

W celu sprawdzenia stopnia polimeryzacji EDOTu w kompozycie zawierającym chemicznie spolimeryzowany pEDOT, przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry* - DSC) przeprowadzono badanie trzech kompozytów (ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, ox-CNTs/pEDOT/PSS, TrX-CNTs/pEDOT/FeCl₄), w których stosunek wagowy pomiędzy materiałem węglowym a EDOTem powinien, zgodnie za założeniami warunków syntezy, wynosić 1:1. W celu poprawnej interpretacji rezultatów, pomiary DSC wykonano również dla wszystkich składników badanych kompozytów. Wyniki przedstawiono na Rysunku 3.19.

Na podstawie przedstawionych wykresów można wywnioskować, iż żaden z kompozytów nie zawiera niespolimeryzowanego EDOTu – krzywe nie zawierają piku przy temperaturze 210°C, charakterystycznego dla procesu odparowania EDOTu (zielona krzywa, Rysunek 3.19b).

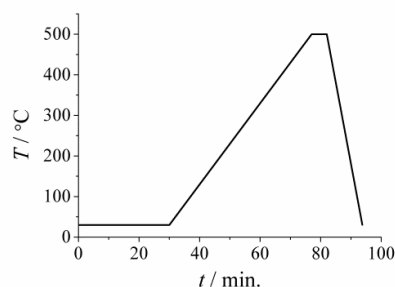


Rys. 3.19. Wyniki DSC dla kompozytów ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, TrX-CNTs/pEDOT/FeCl₄ oraz ox-CNTs/pEDOT/PSS; wstawka a) DSC polimerów przewodzących elektronowo: pEDOT/PSS, pEDOT/FeCl₄; wstawka b) pozostałe komponenty wchodzące w skład kompozytów [193]

Krzywe strumienia ciepła czystych polimerów: pEDOT/PSS oraz pEDOT/FeCl₄ (widoczne na Rys. 3.19a) sugerują, że w temperaturze powyżej 300°C zachodzi reakcja egzotermiczna, która może być przypisana termicznemu rozpadowi tych związków [206,207]. Stąd wniosek, że egzotermiczne piki widoczne we wszystkich kompozytach prawdopodobnie związane są z tą dekompozycją. Natomiast endotermiczny sygnał przy 100°C związany jest z parowaniem wody.

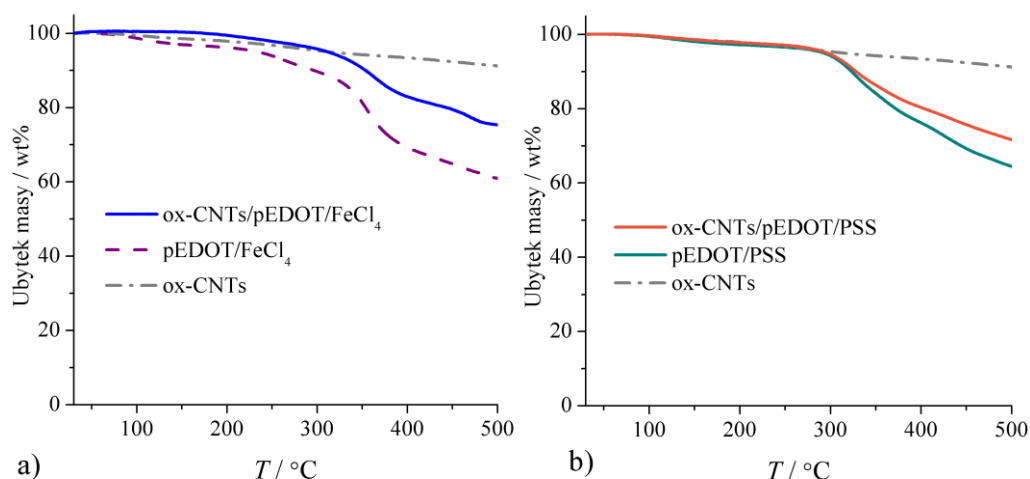
Badanie DSC i woltamperometria cykliczna (Rozdział 3.7.3), to jedyne pomiary przeprowadzone dla kompozytu TrX-CNTs/pEDOT/FeCl₄. Ze względu na rozwarstwienie się zawiesiny, z której uzyskano kompozyt, a tym samym brak możliwości uzyskania homogenicznych warstw elektrodowych na folii aluminiowej, nie została ona zakwalifikowana do dalszych badań. Zjawisko niestabilności zawiesiny CNTs można wytłumaczyć np. desorpcją TrX-100 z powodu przemywania kompozytu po wprowadzeniu utleniacza, a jak wiadomo, zaadsorbowane środki powierzchniowo czynne pozostają w dynamicznej równowadze z otoczeniem [132]. Można więc wywnioskować, że dla nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych niekwalencyjnie poprzez dodatek surfaktantów, chemiczna metoda uzyskania kompozytu nie jest odpowiednia.

W celu sprawdzenia, czy stosunek wagowy już spolimeryzowanego EDOTu do nanorurek węglowych w kompozytach: ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ oraz ox-CNTs/pEDOT/PSS rzeczywiście wynosi 1:1, przeprowadzono analizę termogravimetryczną (*ang. Thermogravimetric Analysis - TgA*) wg programu zamieszczonego na Rysunku 3.20.



Rys. 3.20. Program temperaturowy analizy termograwimetrycznej

Na Rysunku 3.21. przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej. Na Rys. 3.21a widać procentowe ubytki masy kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ (26,1 wt%) i jego poszczególnych składowych pEDOT/FeCl₄ (41,8 wt%) i ox-CNTs (9,3 wt%). Z kolei w przypadku kompozytu ox-CNTs/pEDOT/PSS (Rys. 3.21b) ubytki masy wynoszą: 28,4 wt% dla ox-CNTs/pEDOT/PSS, 35,6 wt% dla pEDOT/PSS.



Rys. 3.21. Ubytek masy podczas analizy termograwimetrycznej kompozytów: a) ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, b) ox-CNTs/pEDOT/PSS

Na podstawie równań (3.1), (3.2) przeliczono stosunek wagowy ox-CNTs do pEDOTu w kompozycie ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄. Wzory (3.1) i (3.3) posłużyły do obliczenia masy kompozytu ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz jego składowych:

$$m_k = m_x + m_y \quad (3.1)$$

$$m_u = 41,8\% m_x + 9,3\% m_y \quad (3.2)$$

$$m_u = 35,6\% m_x + 9,3\% m_y \quad (3.3)$$

gdzie:

m_k – masa całkowita kompozytu, mg,

m_u – ubytek masy z kompozytu, mg,

m_x – masa całkowita pEDOTu, mg,

m_y – masa całkowita ox-CNTs, mg.

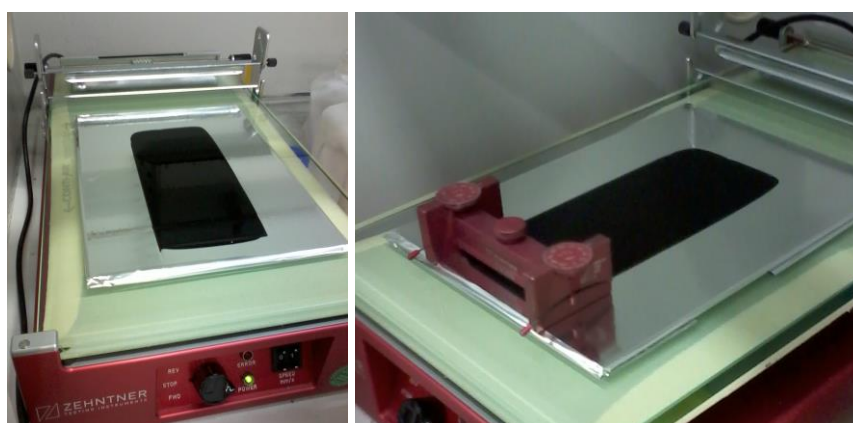
Tabela 3.11. Masy kompozytów oraz ich składowych

Kompozyt	m_k , mg	m_u , mg	m_x , mg	m_y , mg	ox-CNTs:pEDOT (w/w)
ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	3,48	0,91	1,79	1,68	0,94:1,00
ox-CNTs/pEDOT/PSS	12,74	3,61	9,23	3,51	0,38:1,00

Stosunek wagowy ox-CNTs:pEDOT w zawieszynie ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ wyniósł 0,94:1,00 (Tabela 3.11), czyli był on praktycznie taki sam jak założono w procedurze syntezy. Inna sytuacja wystąpiła dla zawiesziny ox-CNTs/pEDOT/PSS: stosunek wagowy CNTs do polimeru wyniósł 0,38:1,00. Taka znaczna różnica pomiędzy zakładanym stosunkiem 1:1, może wynikać z niejednorodności kompozytu – zawieszyna za krótko przebywała w łaźni ultradźwiękowej lub roztwór pEDOT/PSS osiągnął maksymalny poziom wysycenia nanorurkami i dlatego ox-CNTs nie utworzyły homogenicznej zawiesziny.

3.7.2.2. Przewodnictwo kompozytów otrzymanych drogą chemiczną

W celu pomiaru rezystancji powierzchniowej, na szklanych płytkach naniesiono warstwy kompozytów techniką dr Blade'a (grubość mokrego filmu wynosiła 250 μm) za pomocą urządzenia do automatycznego nakładania warstw Zehntner ZAA 2300 (Rys. 3.22).



Rys. 3.22. Przykładowa warstwa nanokompozytu naniesiona na folię aluminiową techniką dr Blade'a

Płytki z naniesionymi w ten sposób warstwami, zostały przebadane w celu wyznaczenia rezystancji powierzchniowej metodą czteropunktową, przy użyciu instrumentu Multi Height Probe firmy Jandel. Ponadto zbadano grubość osuszonych warstw. Wyniki zostały przedstawione w Tabeli 3.12.

Tabela 3.12. Rezystancja powierzchniowa i grubość warstw elektrodowych [193]

Nazwa zawiesziny	Średnia rezystancja powierzchniowa R_s , Ω/\square	Średnia grubość, nm
pEDOT/PSS	1718,5	1218
ox-CNTs/pEDOT/PSS	690,0	2619
pEDOT/FeCl ₄	344,2	1903
ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	185,1	3606

Rezystywność warstwy ρ [Ω m] obliczono na podstawie równania (3.4):

$$\rho = R_s \cdot d, \quad (3.4)$$

gdzie:

d_w – grubość warstwy, m,

R_s – rezystancja powierzchniowa, Ω/\square (*ang. ohms per square*).

Z otrzymanej rezystywności (rezystancji właściwej, oporu właściwego) na podstawie wzoru (3.5) obliczono przewodność kompozytu σ_w (przewodność elektryczną właściwą lub konduktancję właściwą) [$S\ m^{-1}$]. Wyniki zebrano w Tabeli 3.13.

$$\sigma_w = \frac{1}{\rho} \quad (3.5)$$

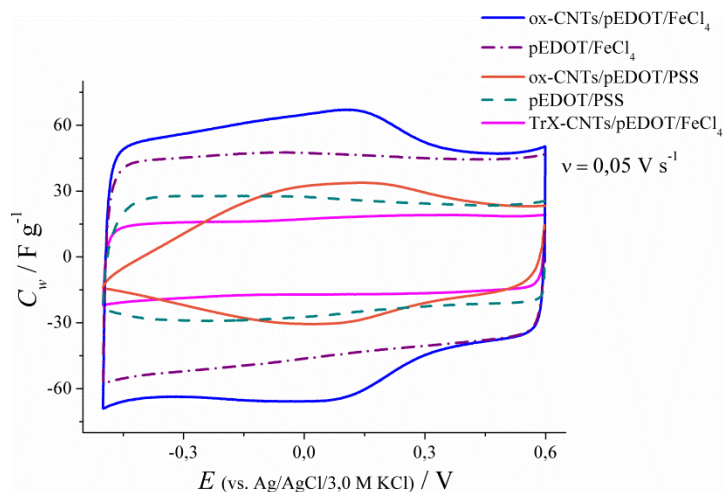
Tabela 3.13. Rezystywność i przewodność elektryczna właściwa warstw elektrodowych [193]

Nazwa zawiesiny	Rezystywność ρ , Ω m	Przewodność elektryczna właściwa σ_w , $S\ m^{-1}$
pEDOT/PSS	$2,1 \cdot 10^{-3}$	478
ox-CNTs/pEDOT/PSS	$1,8 \cdot 10^{-3}$	553
pEDOT/ $FeCl_4$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	1527
ox-CNTs/pEDOT/ $FeCl_4$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	1498

Analizując wyniki rezystancji powierzchniowej widać znaczną różnicę pomiędzy pEDOTem zawierającym różne przeciwjony: $1718,5\ \Omega/\square$ dla pEDOT/PSS i $344,2\ \Omega/\square$ dla pEDOTu z jonami chlorkowymi. Dodatek utlenionych nanorurek w obu przypadkach powoduje znaczący spadek rezystywności powierzchniowej z $1718,5\ \Omega/\square$ na $690,0\ \Omega/\square$ dla ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz z $344,2\ \Omega/\square$ na $185,1\ \Omega/\square$ dla ox-CNTs/pEDOT/ $FeCl_4$. W przypadku rezystywności właściwej tendencja ta jest bardzo widoczna, ze względu na duże różnice grubości badanych warstw elektrodowych. Znaczne różnice grubości uzyskanych warstw kompozytowych spowodowane są różnicami gęstości poszczególnych zawiesin, z których przygotowano warstwy. Ponadto, warstwy uzyskane techniką dr Blade'a mogą być w pewnym stopniu niehomogeniczne i różnić się grubością w obrębie tej samej próbki. Spadek rezystancji powierzchniowej dla kompozytów zawierających ox-CNTs świadczy o wzroście przewodności elektrycznej. Obliczone wartości przewodności przedstawione w Tabeli 3.13. nie obrazują tego, właśnie ze względu na różnice w grubości warstw.

3.7.3. Charakterystyka elektrochemiczna kompozytów, uzyskanych metodą chemiczną w elektrolitach wodnych

W celu zbadania uzyskanych warstw elektrodowych w środowisku wodnym, zawiesiny kompozytów umieszczono na platynowych drucikach poprzez zastosowanie techniki *dip-coating*. W tym celu druciki zanurzono w zawieszynie, a po wyjęciu poddano procesowi suszenia w piecu próżniowym (12 h, $80^\circ C$). Następnie warstwy zostały zbadane poprzez zastosowanie voltamperometrii cyklicznej w $0,1\ M\ KCl$ (Rys. 3.23). Pojemność właściwą obliczono na podstawie równania (2.35).



Rys. 3.23. Wyniki badania metodą woltamperometrii cyklicznej warstw elektrodowych; elektrolit 0,1 M KCl; szybkość polaryzacji 0,05 V s⁻¹ [193]

Najwyższą masową pojemnością właściwą wykazywała się warstwa kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ (powyżej 61 F g⁻¹), następnie pEDOT/FeCl₄ (~49 F g⁻¹), pEDOT/PSS (ok. 27 F g⁻¹), ox-CNTs/pEDOT/PSS (około 24 F g⁻¹), a najniższą kompozyt TrX-CNTs/pEDOT/FeCl₄ (poniżej 19 F g⁻¹), który został wyeliminowany z tego względu z dalszych badań.

Dodatek do polimeru utlenionych nanorurek węglowych powodował zwiększenie pojemności elektrycznej. Jest to widoczne szczególnie w przypadku kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄. Zwiększenie pojemności wynika z obecności sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych, które, jak omówiono wyżej, zwiększają przewodność elektryczną kompozytu oraz gromadzą na swojej powierzchni ładunek elektrycznej warstwy podwójnej, a dodatkowo grupy funkcyjne mogą być źródłem pseudopojemności redoks. Możliwe oddziaływanie CNTs na ECPs omówiono w Rozdziale 2.5.

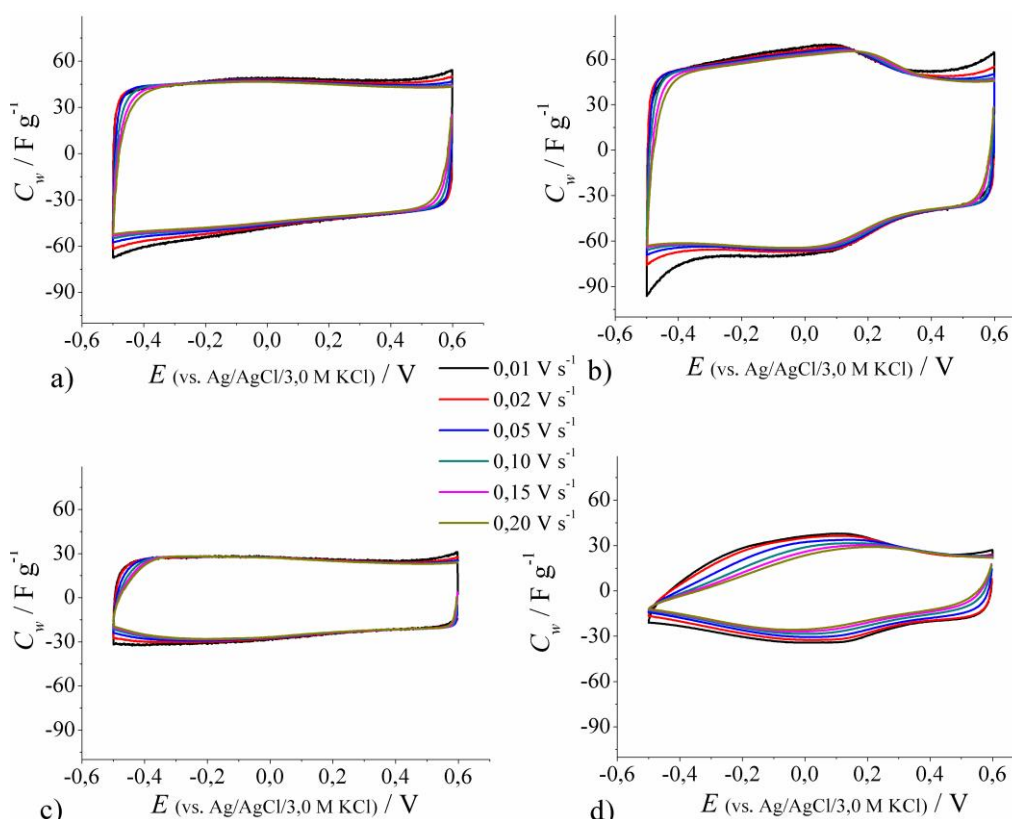
Dla idealnego kondensatora kształt krzywej CV powinien być prostokątny. W takim wypadku procesy elektrodowe nie są kontrolowane dyfuzyjnie i nie występuje zastępcza rezystancja szeregową R_s (ang. *Equivalent Series Resistance*), która jest często ograniczona do rezystancji elektrolitu R_e (ang. *bulk electrolyte resistance*) i opór związany jest z przeniesieniem ładunku R_{ct} (ang. *charge-transfer resistance, leak resistance*) [208,209].

Symetryczny i prawie prostokątny kształt krzywej woltamperometrycznej wskazuje na bardzo dobrą propagację ładunku w warstwie elektrodowej oraz pojemnościowy charakter badanej warstwy. Wraz ze wzrostem rezystancji następuje zwężenie krzywych CV i/lub powstanie kąta nachylenia w stosunku do osi x. Dla badanych kompozytów krzywe woltamperometryczne mają kształt zbliżony do prostokąta. Wyjątek stanowi warstwa ox-CNTs/pEDOT/PSS, dla której krzywa CV ma tzw. „rybi” kształt. Jest to prawdopodobnie spowodowane grubszym filmem osadzonym na druciku (zawieszina, z której przygotowano warstwę miała największą lepkość), a tym samym wzrastał opór związany ze zwiększeniem drogi dyfuzji, co utrudniało transport jonów i limitowało procesy elektrodowe.

Dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ zauważyć można pik przy potencjale około 0,1 V. Prawdopodobnie związany jest on z pseudopojemnością polimeru przewodzącego oraz obecnością na powierzchni ox-CNTs grup funkcyjnych, które też mogą uczestniczyć w reakcjach redoks i tym samym zwiększać pojemność kompozytu [163].

Z kolei na podobnym poziomie są pojemności elektryczne dla pEDOT/PSS i jego kompozytu z nanorurkami. Brak widocznego zwiększenia pojemności może być wynikiem metody syntezy tego kompozytu: polimer był wprowadzany do zawiesiny nanorurek już w formie spolimeryzowanej i mógł nie utworzyć z nimi ścisłej relacji.

Na Rysunku 3.24 przedstawiono krzywe CV badanych warstw kompozytowych w zależności od szybkości polaryzacji, v [$V s^{-1}$].

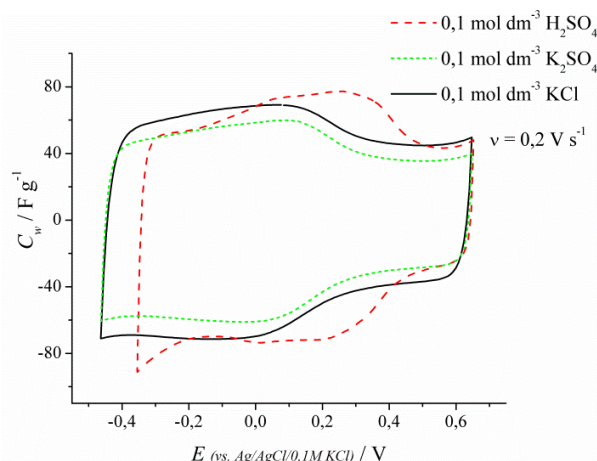


Rys. 3.24. Krzywe voltamperometryczne warstw: a) pEDOT/Cl, b) ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, c) pEDOT/PSS, d) ox-CNTs/pEDOT/PSS w zależności od szybkości polaryzacji; elektrolit 0,1 M KCl [193]

Pojemność właściwa, dla wszystkich warstw z wyjątkiem ox-CNTs/pEDOT/PSS (Rys. 3.24d), jest na tym samym poziomie niezależnie od prędkości polaryzacji. Świadczy to o dobrej propagacji ładunku i szybkiej dyfuzji jonów wewnątrz warstw. Dla ox-CNTs/pEDOT/PSS pojemność zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji, co sugeruje, że dyfuzja jonów jest czynnikiem limitującym, czego przyczyną może być właśnie zbyt duża grubość warstwy elektrodowej.

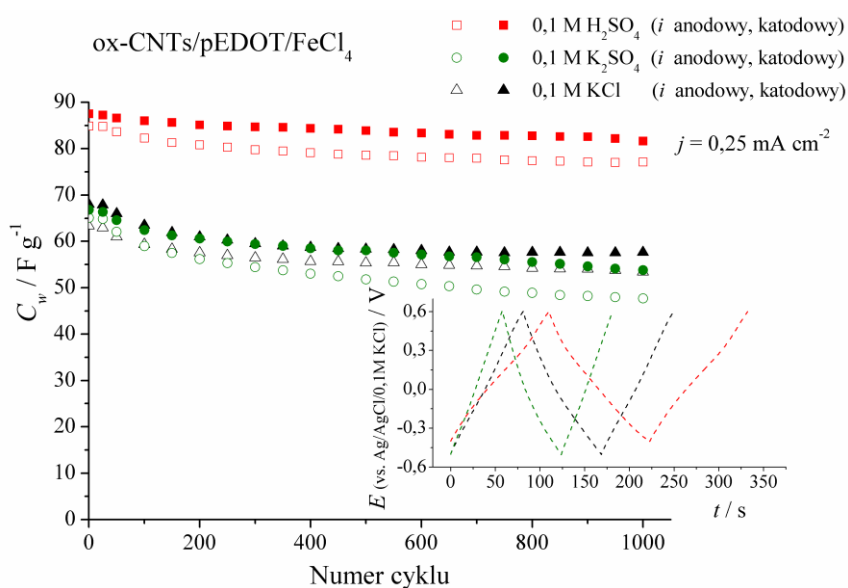
Dla kompozytu o najwyższej pojemnością elektrycznej (ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄) przeprowadzono pomiar metodą voltamperometrii cyklicznej w różnych elektrolitach wodnych (0,1 M KCl, 0,1 M K₂SO₄, 0,1 M H₂SO₄) (Rys. 3.25). W środowisku kwaśnym, zauważyć można przesunięcie w stronę dodatnich potencjałów piku związanego z pseudopojemnością redoks.

Wynika to prawdopodobnie z transferu protonu, który ma miejsce podczas reakcji utleniania i redukcji grupy chinonowej [210,211].



Rys. 3.25. Krzywe voltamperometryczne dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ w różnych elektrolitach; szybkość polaryzacji 0,2 V s⁻¹ [193]

Kolejnym krokiem było zbadanie przy użyciu chronopotencjometrii długości cyklu życia i stabilności warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ (Rys. 3.26). Wartości masowej pojemności właściwej obliczono ze wzoru (2.33).

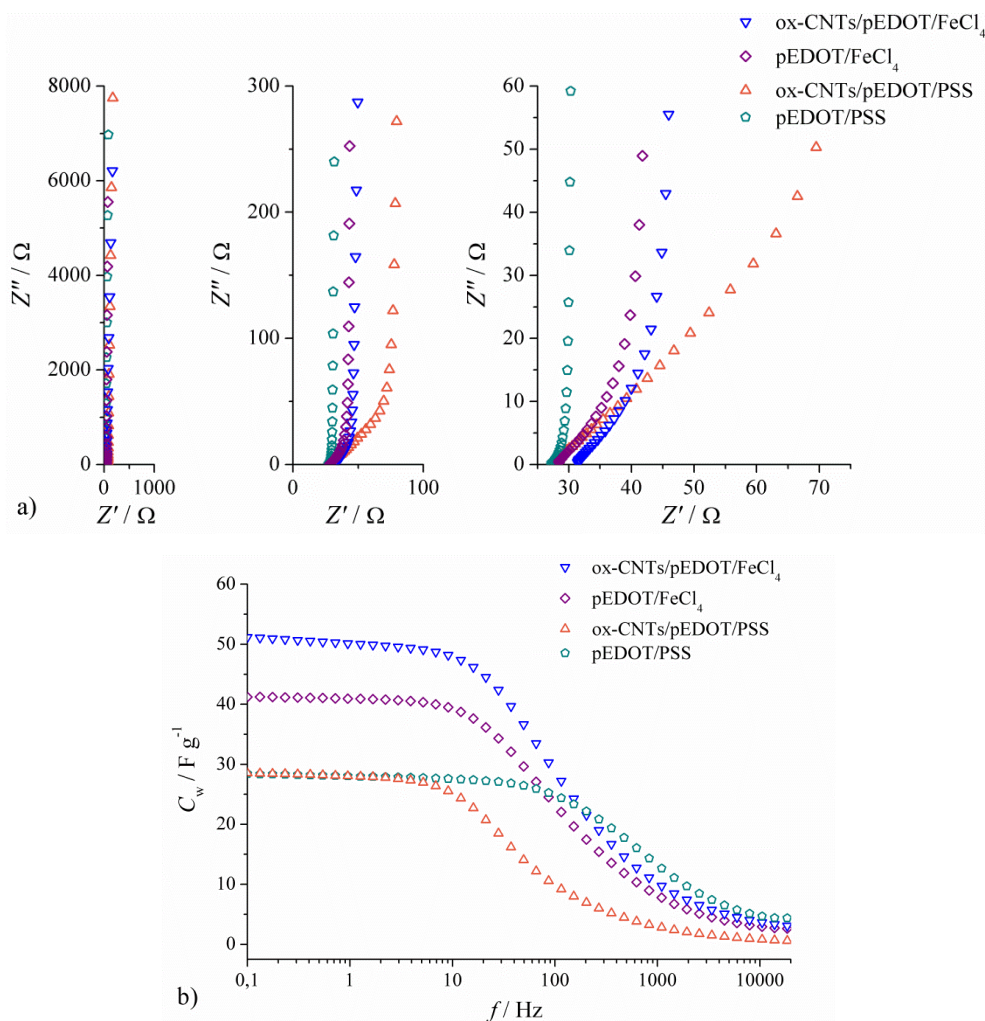


Rys. 3.26. Porównanie pojemności właściwej warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ w różnych elektrolitach w zależności od numeru cyklu; wstawka: krzywe ładowania i rozładowania; gęstość prądu: 0,25 mA cm⁻² [193]

Kompozyt ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ osiągnął najwyższą pojemność w 0,1 M H₂SO₄ – początkowo około 87 F g⁻¹ dla prądu katodowego i około 81 F g⁻¹ po tysiącu cyklach (spadek pojemności wynosi 6,71%). Jak już wspomniano, wyższa pojemność w środowisku kwaśnym może być spowodowana obecnością na powierzchni nanorurek grup chinonowych, które mogą ulegać reakcjom redoks, a zatem być źródłem dodatkowej pseudopojemności [22–25]. Możliwa jest także odwracalna adsorpcja wodoru na powierzchni materiału węglowego, opisana przez Béguin i współautorów [212,213].

Najwyższą stabilność kompozytu odnotowano w roztworze 0,1 M KCl – pojemność pierwszego i tysięcznego cyklu wynosiła odpowiednio 59,5 i 57,6 F g⁻¹, tym samym był to spadek o zaledwie 3,14%. Najgorsze wyniki odnotowano w 0,1 M roztworze K₂SO₄ (59,4 i 53,8 F g⁻¹ - spadek pojemności o 9,4%).

W celu dogłębnego zbadania procesów elektrodowych zachodzących w warstwach, dla wszystkich kompozytów i polimerów przeprowadzono również pomiar metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (Rys. 3.27). Badanie wykonano przy potencjale spoczynkowym $E_s = 0,28 \pm 0,02$ V vs. Ag|AgCl w 1 M KCl w zakresie częstotliwości 0,1 - 100 000 Hz (Rys. 3.27). Amplituda potencjałów wynosiła 10 mV.



Rys. 3.27. a) Wykres Nyquista i b) zależność pojemności właściwej od częstotliwości otrzymana dla ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz czystych polimerów w 1,0 M KCl; elektroda odniesienia to Ag|AgCl [193]

Na Rysunku 3.27a został przedstawiony wykres Nyquista pokazujący zależność rzeczywistej impedancji (Z') od impedancji urojonej (Z'') dla ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz czystych polimerów. W zakresie wysokich częstotliwości w żadnej z warstw nie jest widoczne półkole, związane z oporem przeniesienia ładunku. Impedancja w tym wypadku stanowi linię prostą wznoszącą się pod kątem 45°, która po minięciu punktu przegięcia, dla niskich częstotliwości, zmienia się w prawie pionową prostą. Odcinek ten

świadczy o pojemnościowym charakterze warstw [214]. Region, w którym krzywa nachylona jest pod kątem 45° jest to tzw. impedancja Warburga. Powstała ona na skutek zależności dyfuzji/transportu jonów obecnych w elektrolicie wypełniającym warstwę w kierunku aktywnych miejsc warstwy elektrodowej [214]. Wiąże się to z rozproszeniem oporności/pojemności elektrody, dzięki jej porowatej strukturze.

Widoczna jest także różnica miejsca występowania tzw. częstotliwości kolanowej f_k [Hz] (z ang. *knee frequency*), czyli miejsca w którym nachylenie impedancji zmienia się prawie o 90°. Częstotliwość ta dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ oraz polimeru pEDOT/FeCl₄ wynosi 65,5 Hz, podczas gdy dla filmu ox-CNTs/pEDOT/PSS wynosi 21,2 Hz. Znacząca jest jednak różnica dla polimeru pEDOT/PSS, który częstotliwość przegięcia ma przy 471,5 Hz. Może to być wynikiem różnych porowatości badanych materiałów lub wynikać z grubości materiałów.

Znając te wyniki można obliczyć czas relaksacji τ_0 [s], czyli minimalnego czasu wymaganego do rozładowania całej energii z warstwy elektrodowej z efektywnością większą niż 50% (3.6) [10].

$$\tau_0 = \frac{1}{f_k} \quad (3.6)$$

Obliczone czasy relaksacji zostały zebrane w Tabeli 3.14.

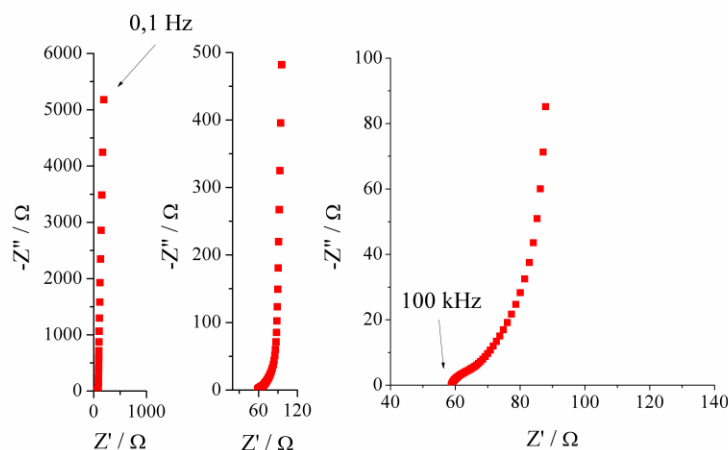
Tabela 3.14. Czasy relaksacji badanych kompozytów i samego polimeru otrzymanych za pomocą metody chemicznej

Material	Czas relaksacji, s
ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	15 · 10 ⁻³
pEDOT/FeCl ₄	15 · 10 ⁻³
ox-CNTs/pEDOT/PSS	47 · 10 ⁻³
pEDOT/PSS	2 · 10 ⁻³

Najniższy czas relaksacji otrzymano dla warstwy samego polimeru: pEDOT/PSS (2 ms), najwyższy – dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/PSS (47 ms). Im niższa wartość czasu relaksacji, tym szybciej dana warstwa może być ładowana i rozładowywana. Jednakże wynik może być zaburzony ze względu na różną grubość warstw.

Na Rys. 3.27b przedstawiony został wykres nazywany wykresem Bode'a. Pojemność właściwa została obliczona za pomocą wzorów (2.42) i (2.29). Ponownie najwyższą pojemnością wyróżniał się film ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ (~52 F g⁻¹) i była to wartość wyższa od samego polimeru przewodzącego elektronowo (~42 F g⁻¹). Pomimo różnicy w kształcie wykresów otrzymanych dla pEDOT/PSS i ox-CNTs/pEDOT/PSS, warstwy te wykazują się zbliżoną pojemnością (ok. 28 F g⁻¹).

Dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ wykonano dodatkowy pomiar EIS w medium o innym pH: 0,1 M H₂SO₄ (Rys. 3.28).



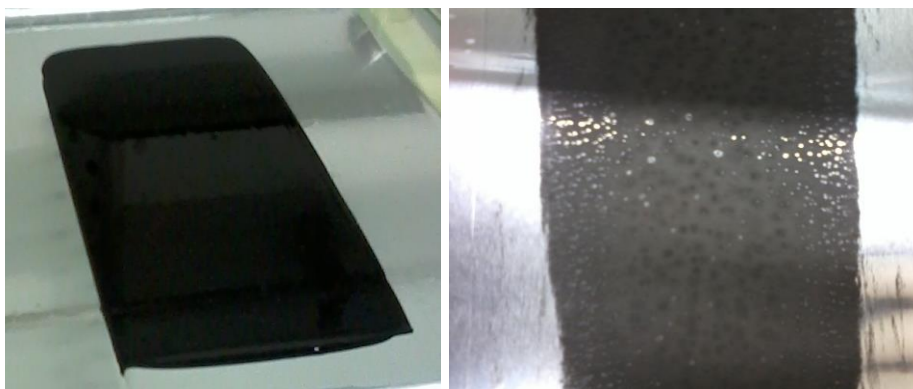
Rys. 3.28. Wykres Nyquista warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ przy potencjale spoczynkowym; elektrolit 0,1 M H₂SO₄

Tym razem dla wysokich częstotliwości widoczne jest półkole, przecinające się w dwóch miejscach z osią Z'. Jego średnica stanowi wartość oporu związanego z przeniesieniem ładunku w materiale elektrodowym ($R_{ct} \approx 10 \Omega$). Z punktu przecięcia znajdującego się przy niższej wartości impedancji rzeczywistej, można odczytać zastępczą rezystancję szeregową R_s , wynoszącą w tym przypadku około 59 Ω . Podobnie jak w elektrolicie obojętnym, krzywa EIS w rejonie niskich częstotliwości zmienia swój kąt nachylenia na prawie pionowy, co potwierdza pojemnościowy charakter warstwy również w środowisku kwaśnym.

3.7.4. Charakterystyka elektrochemiczna kompozytów, uzyskanych metodą chemiczną w elektrolitach niewodnych

Badanie kompozytów w środowisku niewodnym, wymagało naniesienia ich warstw na folię aluminiową techniką Blade'a (Rys. 3.22). W celu uzyskania homogenicznych filmów elektrodowych, wodne zawiesiny kompozytów mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez całą noc. Tak przygotowane zawiesiny nałożono równomiernie na folię Al (wcześniej poddaną działaniu plazmy), stanowiącą w układzie kolektor prądu. Wszystkie mokre warstwy miały grubość 250 μm .

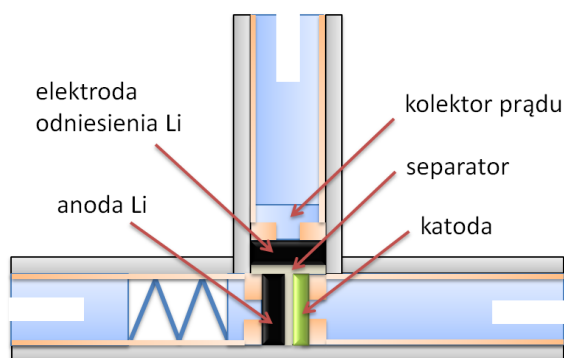
Na morfologię utworzonej warstwy elektrodowej znacząco wpływał rodzaj przeciwjonów domieszkujących polimer. Kompozyty zawierające pEDOT/PSS nakładały się jednolicie i nie było problemów z ich równomiernym rozproszaniem. Inna sytuacja była w przypadku polimerów z przeciwjonem chlorkowym. W nałożonych warstwach tworzyły się małe dziurki (Rys. 3.29). Obecność polianionów PSS⁻ sprawia, że warstwa kompozytu jest mniej krucha i lepiej przyczepiona do podłoża.



Rys. 3.29. Widok warstw naniesionych na folię Al: po lewej jednolita warstwa ox-CNTs/pEDOT/PSS, po prawej ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄

Ze względu na niejednorodną morfologię warstw kompozytowych ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ wykonano dodatkowe warstwy elektrodowe, w których do kompozytów z przeciwjonami chlorkowymi dodano, jako materiał wiążący, komercyjną zawiesinę pEDOT/PSS. Dodając 5, 10 lub 15 % wagowych PEDOT/PSS otrzymano w ten sposób trzy dodatkowe kompozyty: ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+5wt%pEDOT/PSS, ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+10wt%pEDOT/PSS oraz ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+15wt%pEDOT/PSS.

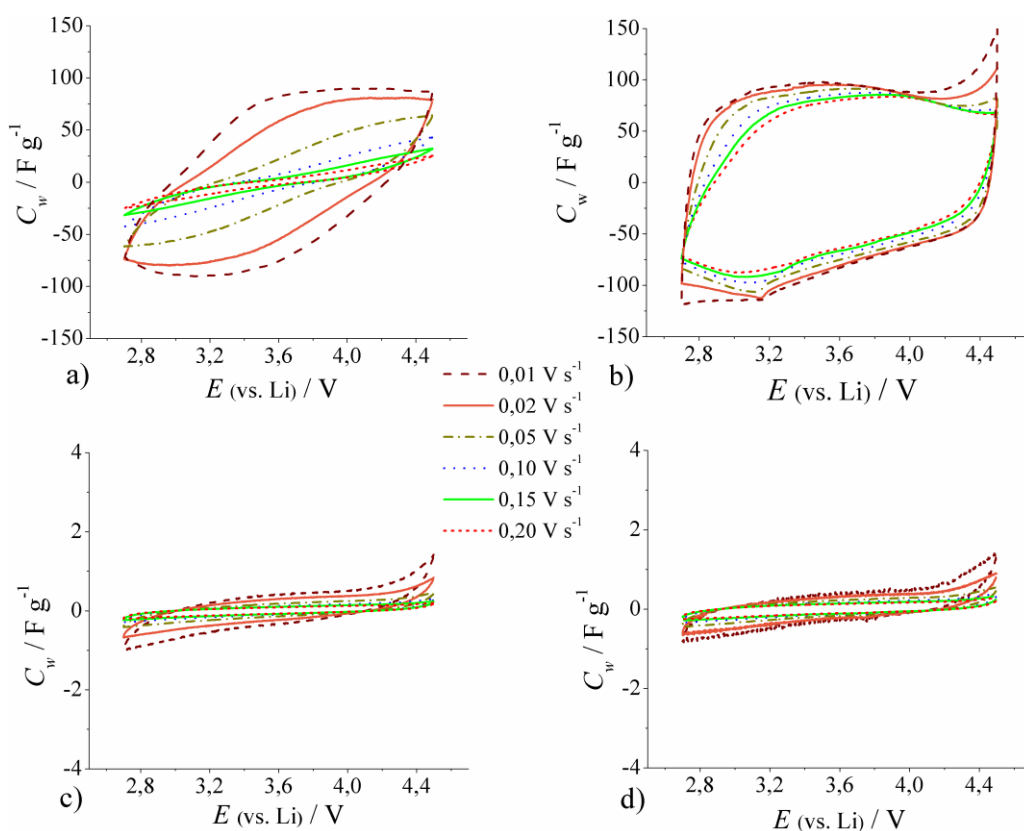
Osadzone na folii kompozyty przebadano w układzie trójelektrodowym (Rys. 3.30), w których przeciwelektrodę oraz elektrodę odniesienia stanowił lit. Za elektrolit posłużył 1 M LiPF₆ w mieszaninie rozpuszczalników EC:DMC. W porównaniu do elektrolitów wodnych, elektrolity niewodne są stabilne w dużo szerszym oknie potencjałów. W związku z tym warstwy kompozytowe badane były w szerszym zakresie potencjałów: 2,7 - 4,5 V.



Rys. 3.30. Schemat naczynka trójelektrodowego

Na Rysunku 3.31 zestawiono pojemności właściwe przebadanych kompozytów. Analizując wykresy, widać znaczną różnicę masowej pojemności właściwej pomiędzy warstwami polimerowymi pEDOT/FeCl₄, a pEDOT/PSS (odpowiednio około 90 F g⁻¹ w porównaniu do około 1 F g⁻¹). Podobne różnice pojemności widoczne są dla kompozytów z nanorurkami ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄. W przypadku ox-CNTs/pEDOT/PSS, obecność nanorurek nie poprawia właściwości elektrochemicznych i warstwa ta, podobnie jak sam polimer pEDOT/PSS, osiąga pojemność mniejszą niż 1 F g⁻¹. Prawdopodobnie wynika to ze słabej zwilżalności pEDOT/PSS w użytym elektrolicie. Inaczej

jest w przypadku kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, dla którego krzywe CV mają bardziej prostokątny kształt, świadczący o pojemnościowym charakterze, niż dla samego polimeru pEDOT/FeCl₄.



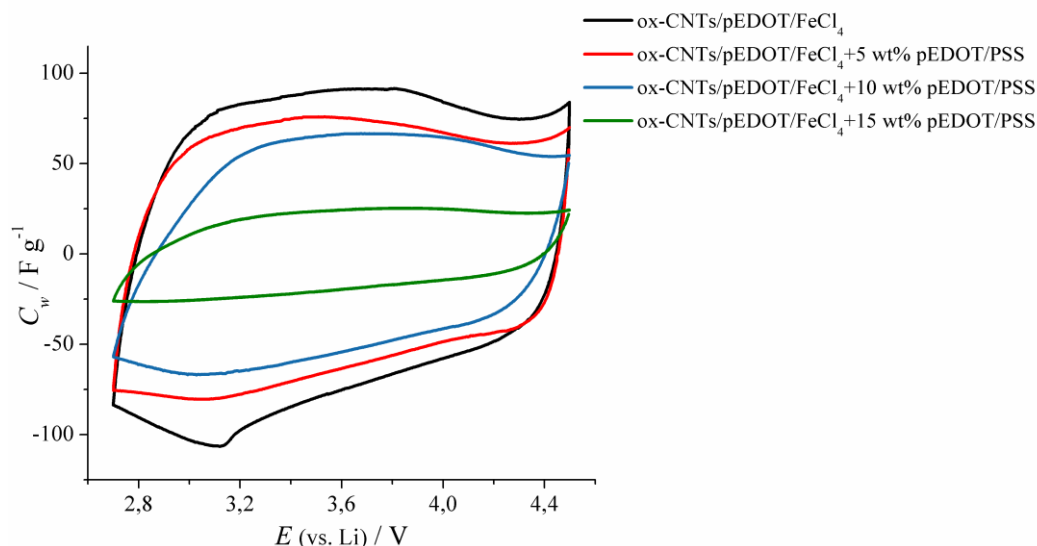
Rys. 3.31. Pojemności elektryczne warstwy: a) pEDOT/FeCl₄, b) ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄, c) pEDOT/PSS, d) ox-CNTs/pEDOT/PSS w zależności od prędkości polaryzacji; elektrolit: 1 M LiPF₆ w EC:DMC 1:1 (v/v), elektroda odniesienia lit [193]

Zauważalna jest także różnica w pojemnościach w zależności od szybkości polaryzacji – w przypadku obu polimerów przewodzących wraz ze wzrostem wartości szybkości polaryzacji następuje spadek pojemności elektrycznej (Rys. 3.31a, c). Przy szybkiej polaryzacji spada pojemność związana z reakcjami redoks polimeru, a głównym źródłem pojemności jest elektryczna warstwa podwójna [215,216].

Podobnie jak w elektrolitach wodnych, kompozyt ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ w porównaniu z samym polimerem przewodzącym osiągnął wyższe pojemności elektryczne. Ponadto warstwa ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ ze wzrastającą szybkością polaryzacji nie wykazuje znaczącego spadku pojemności – inaczej niż pEDOT/FeCl₄ (Rys. 3.31a, b). Świadczy to o lepszej propagacji ładunku i szybszej dyfuzji jonów w kompozycie w stosunku do polimeru, co można tłumaczyć obecnością CNTs i znacznym udziałem pojemności EDL. Kształt krzywej ox-CNT/pEDOT/FeCl₄ jest prostokątny, podobnie jak w elektrolitach wodnych

Zbadano również kompozyty zawierające pEDOT/PSS jako dodatek wiążący: ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+5wt% pEDOT/PSS, ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+10wt% pEDOT/PSS oraz ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄+15wt%pEDOT/PSS (Rys. 3.32). Niestety wraz z dodatkiem materiału

wiążącego nie poprawił się ani wygląd wizualny warstw, ani jej właściwości elektrochemiczne: wraz ze zwiększającą się ilością pEDOT/PSS, pojemność właściwa malała. Zmniejszająca się pojemność kompozytów z dodatkiem pEDOT/PSS wynika prawdopodobnie, jak wspomniano wyżej, ze słabej zwilżalności pEDOT/PSS w użytym elektrolicie. Natomiast niehomogeniczna morfologia jest najprawdopodobniej skutkiem niekorzystnego oddziaływania przeciwjonów chlorkowych na kolektor prądu - aluminium.



Rys. 3.32. Krzywe voltamperometryczne dla kompozytów ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ zawierających pEDOT/PSS jako materiał wiążący; elektrolit: 1 M LiPF₆ w EC:DMC 1:1 (v/v), prędkość polaryzacji 0,05 V s⁻¹ [193]

Podsumowując, przebadano różne kompozyty otrzymane drogą chemiczną, zawierające w swoim składzie zarówno nanorurki sfunkcjonalizowane kowalencyjnie, jak i niekowalencyjnie oraz polimer przewodzący. Warstwy te przebadano w elektrolitach wodnych i niewodnych. Najwyższe pojemności osiągnięto dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄ zarówno w środowisku wodnym o niskim pH jak i niewodnym. W obu przypadkach pojemność właściwa wynosiła około 90 F g⁻¹. W środowisku wodnym kompozyt ten charakteryzował się dobrą cyklicznością i stabilnością: spadek pojemności po 1000 cykli wynosił zaledwie 3,14%. Należy zaznaczyć, iż kompozyt ten wykazywał się wyższą pojemnością niż suma pojemności właściwych samego polimeru przewodzącego oraz tworzących go nanorurek. Dodatek nanorurek zwiększył stabilność oraz konduktancję właściwą kompozytu oraz poprawił dyfuzję jonów.

3.8. Nanokompozyty otrzymane metodą elektrochemiczną

Metoda elektrochemiczna pozwala na otrzymanie nanokompozytów bezpośrednio na elektrodzie oraz na ściśle kontrolowanie parametrów procesu takich jak: stały potencjał osadzania, czas osadzania, ładunek przepływający przez elektrodę. Pozwala to uzyskać jednorodne warstwy elektrodowe o kontrolowanej grubości oraz powtarzalne wyniki.

3.8.1. Elektroosadzanie kompozytów

Metoda elektrochemiczna syntezy kompozytów polegała na elektrodpozycji polimeru wraz nanorurkami węglowymi. Elektrosadzanie zostało przeprowadzone poprzez chronoamperometrię przy odpowiednim potencjale półfali utleniania monomeru ($E_{1/2}$), przy którym natężenie prądu osiąga wartość równą połowie wartości granicznego prądu dyfuzyjnego [8].

Elektroosadzanie nanokompozytu przeprowadzono z zawiesiny zawierającej monomer EDOT, elektrolit oraz modyfikowane nanorurki węglowe:

- z zaadsorbowanym Tritonem™ X-100 (TrX-CNTs),
- dostępne komercyjnie sfunkcjonalizowane grupami karboksylowymi (COOH-CNTs),
- sfunkcjonalizowane grupami tlenowymi (ox-CNTs),
- sfunkcjonalizowane grupami azotowymi i tlenowymi ((c)N-CNTs),
- domieszkowane azotem przy użyciu plazmy ((p)N-CNTs).

Polimerem przewodzącym elektronowo, który zastosowano we wszystkich kompozytach był poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen). Jako elektrolit wybrano poli(4-styrenosulfonian sodu), który może posłużyć zarówno jako źródło przeciwjonu dla ECPs, jak i może ułatwić proces dyspergowania nanorurek. Rozpuszczalnikiem była woda demineralizowana, ze względu na jej małą szkodliwość dla środowiska oraz niską cenę.

Za pomocą metody elektrochemicznej otrzymano następujące nanokompozyty:

- TrX-CNTs/pEDOT/PSS,
- COOH-CNTs/pEDOT/PSS,
- ox-CNTs/pEDOT/PSS,
- (p)N-CNTs/pEDOT/PSS,
- (c)N-CNTs/pEDOT/PSS,

których składy mogły się różnić pod względem ilości nanorurek węglowych czy NaPSS. Poszczególne kompozycje ilościowe zawiesin do syntezy zostały zebrane w Tabeli 3.15.

Tabela 3.15. Skład zawiesin do syntezy, z których uzyskano wybrane nanokompozyty

Kompozyt \ Stężenie	Nanorurki, mg ml ⁻¹	EDOT, mmol dm ⁻³	NaPSS, mol dm ⁻³	TrX-100, mmol dm ⁻³
TrX-CNTs0,2/pEDOT/PSS0,01	0,2	15	0,01	5,0
COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS	0,2		0,1	-
COOH-CNTs1,0/pEDOT/PSS	1,0			-
COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS	3,0			-
ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS	1,0			-
ox-CNTs3,0/pEDOT/PSS	3,0			-
(p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	1,0			-
(c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	1,0			-

Stężenie NaPSS zostało ustalone poprzez sprawdzenie jego zdolności rozpraszania komercyjnie dostępnych nanorurek: COOH-CNTs. Wykonano w tym celu serię zawiesin (Tabela 3.16). Ostatecznie wybrano poziom stężenia poli(4-styrenosulfonianu sodu) wynoszący 0,1 M. Jedyny wyjątek stanowi zawiesina do syntezy zawierająca TrX-CNTs, w którym stężenie NaPSS wynosiło 0,01 M.

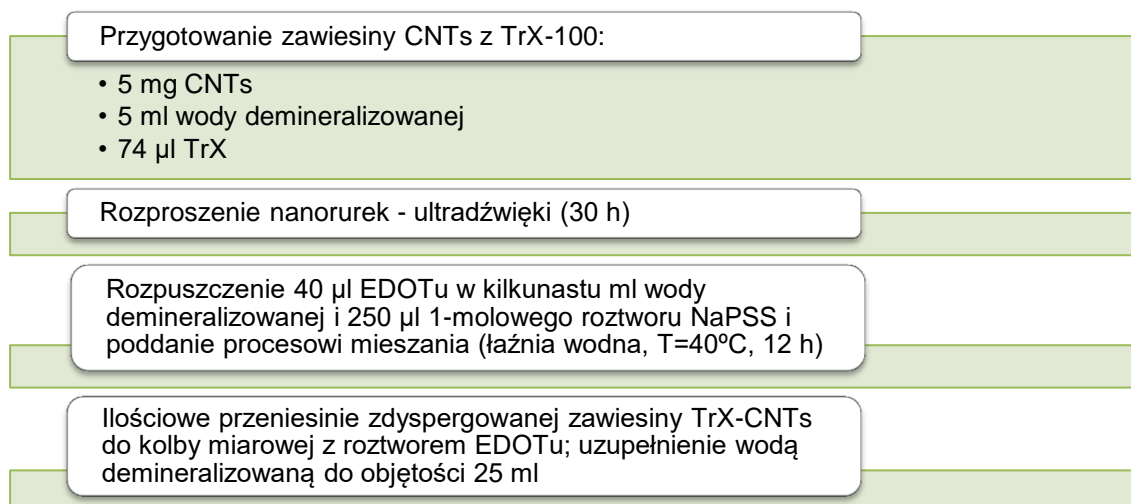
Tabela 3.16. Stężenia PSS, dla których zbadano poziom zdyspergowania nanorurek COOH-CNTs

Stężenie molowe NaPSS, mol dm ⁻³	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
Roztwór dobrze zdyspergowany	tak*	tak	tak	nie	nie

*przy obecności TrX

Stężenie komercyjnie dostępnego 3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu (EDOT) (będącego monomerem pEDOTu) w zawieszynie do elektroosadzania nanokompozytu, zostało wybrane na podstawie jego granicy rozpuszczalności w wodzie i w każdym wypadku wynosiło 15 mM.

Dokładny sposób przygotowania zawiesin został podany na Rysunkach 3.33-3.35.



Rys. 3.33. Schemat procedury wykonania zawiesiny TrX-CNTs0,2/pEDOT/PSS0,01

Przygotowanie dwóch zawiesin COOH-CNTs:

- 3,75 ml wody demineralizowanej
- 1,25 ml 1-molowego NaPSS

Rozproszenie nanorurek - ultradźwięki (30 h)

Rozpuszczenie 80 µl EDOTu w kilkunastu ml wody demineralizowanej i 2,5 ml 1-molowego roztworu NaPSS i poddanie procesowi mieszania (łaźnia wodna, T=40°C, 12 h)

Ilościowe przeniesienie zdyspergowanej zawiesiny TrX-CNTs do kolby miarowej z roztworem EDOTu; uzupełnienie wodą demineralizowaną do objętości 50 ml

Rys. 3.34. Schemat procedury wykonania zawiesiny COOH-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS

Przygotowanie zawiesiny odpowiednich nanorurek:

- 50 mg/150 mg ox-CNTs/(p)N-CNTs/(c)N-CNTs
- 50 ml 0,1 M NaPSS

Rozproszenie nanorurek - ultradźwięki (30 h)

Dodanie 80 µl EDOTu i poddanie procesowi mieszania (łaźnia wodna, T=40°C, 24 h)

Rys. 3.35. Schemat procedury wykonania zawiesin: COOH-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, COOH-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS, ox-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, ox-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS, (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, (c)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS

Początkowo rozpraszanie nanorurek przeprowadzano w osobnych fiolkach, jednak przy wyższej koncentracji CNTs procedurę zmodyfikowano. Oprócz kompozytów zawierających materiał węglowy sporządzono również warstwę samego polimeru przewodzącego (pEDOT/PSS). Roztwór do syntezy wykonano analogicznie do schematu na Rys. 3.35, pomijając kroki związane z nanorurkami.

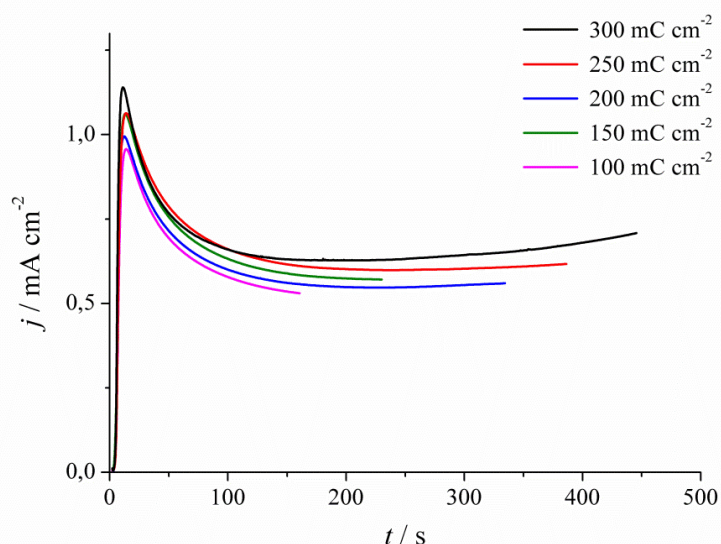
Sporządzone zawiesiny zostały przelane do naczynek elektrochemicznych. Chronoamperometrię przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, w którego skład wchodziły:

- a) elektroda pracująca (elektroda dyskowa z węgla szklanego o powierzchni 0,0314 cm² lub elektroda dyskowa platynowa o powierzchni 0,0177 cm² lub blaszka platynowa lub szklana płytka z osadzonym tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO)),
- b) przeciwelektroda (siatka platynowa),
- c) elektroda odniesienia (elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl⁻).

Zawiesiny przed osadzeniem były zawsze odtleniane za pomocą argonu (przepływ gazu przez naczynko trwał 40 minut). W związku z tendencją do powolnego opadania nanorurek węglowych w zawieszynie zawierającej TrX-CNTs, roztwór był mieszany przed osadzaniem chronoamperometrycznym.

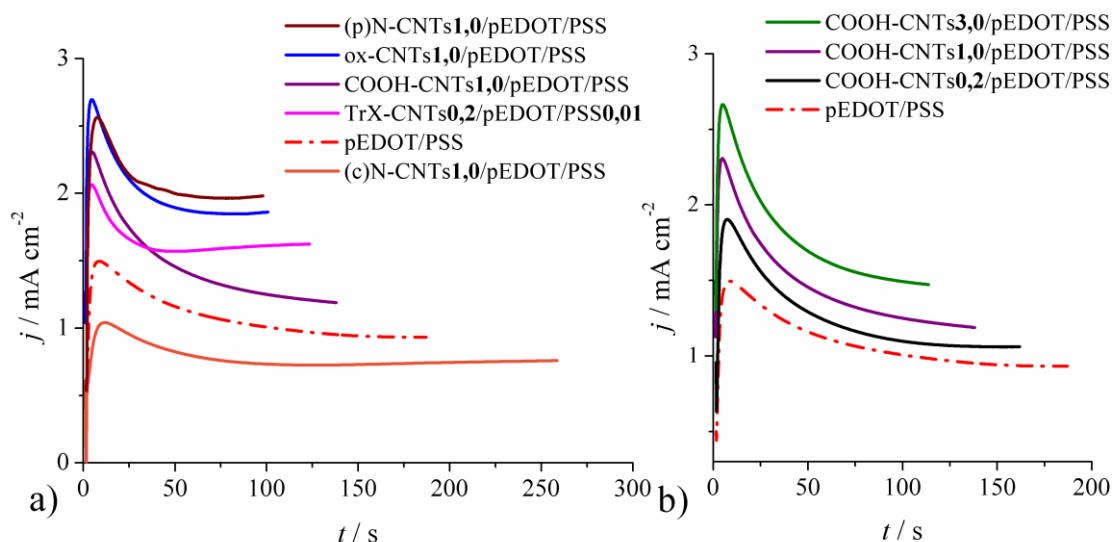
Dla dwóch zawiesin o różnym stężeniu NaPSS zmierzono potencjał półfali utleniania monomeru TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$ oraz COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS: wynosił on odpowiednio $E_{1/2} = +0,98$ V i $E_{1/2} = +0,87$ V względem Ag|AgCl|0,1M KCl. Warstwy z pozostałych zawiesin, w których stężenie NaPSS wynosiło 0,1 M, osadzono również przy potencjale +0,87 V.

Grubość warstwy kontrolowano za pomocą przepływającego ładunku. Nanokompozyt COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS osadzono przepuszczając różne wartości ładunku: 0,1 C cm $^{-2}$, 0,15 C cm $^{-2}$, 0,2 C cm $^{-2}$, 0,25 C cm $^{-2}$, 0,3 C cm $^{-2}$, 0,4 C cm $^{-2}$ (Rys. 3.36). Przedstawione krzywe różnią się długością czasu osadzania – im wyższy ładunek tym dłuższy czas osadzania. Na Rys. 3.36 nie przedstawiono krzywej dla 400 mC cm $^{-2}$, gdyż osadzona tym ładunkiem warstwa odpadała już od podłoża.



Rys. 3.36. Krzywe chronoamperometryczne osadzania warstw dla ładunku 0,2 C cm $^{-2}$ na blaszkach platynowych: a) wybrane krzywe elektrodepozycji nanokompozytów i czystego polimeru, b) krzywe ChA dla nanokompozytów opartych na COOH-CNTs w zależności od stężenia nanorurek w zawieszynie do syntezy

Pozostałe kompozyty osadzono jedynie ładunkiem równym 0,2 C cm $^{-2}$. Taka wartość ładunku została wybrana jako optymalna dla warstw na różnych podłożach elektrodowych. Niższe ładunki osadzania dawały zbyt cienkie warstwy, dla których trudniej było oszacować grubość i masę, co z kolei generowało zbyt duży błąd w przeliczaniu pojemności właściwych (w F cm $^{-3}$ lub F g $^{-1}$). Z kolei zbyt duże ładunki osadzania dawały grubsze warstwy, które miały gorszą przyczepność do niektórych podłoży. Wybrane krzywe osadzania badanych kompozytów zostały przedstawione na Rysunku 3.37.



Rys. 3.37. Pomiar chronoamperometryczny przeprowadzony podczas osadzania warstw ładunkiem $0,2 \text{ C cm}^{-2}$ na blaszce platynowej: a) wybrane krzywe elektroosadzania nanokompozytów i czystego polimeru, b) krzywe ChA dla nanokompozytów bazujących na COOH-CNTs w zależności od stężenia nanorurek w zawieszynie do syntezy [25]

Przyglądając się Rys. 3.37b można zauważyć, iż wraz ze wzrastającą ilością nanorurek w zawieszynie do syntezy, maleje czas osadzania warstwy. Wynika to prawdopodobnie z usprawnionego transportu ładunku, zapewnionego przez materiał węglowy oraz zwiększającej się powierzchni osadzania polimeru, gdyż polimer osadza się również na nanorurkach węglowych przyłączających się w trakcie polimeryzacji.

3.8.2. Właściwości fizykochemiczne osadzonych nanokompozytów

W celu sprawdzenia właściwości fizykochemicznych nanokompozytów przeprowadzono szereg badań, których wyniki zamieszczono w kolejnych podrozdziałach.

3.8.2.1. Morfologia kompozytowych warstw elektrodowych

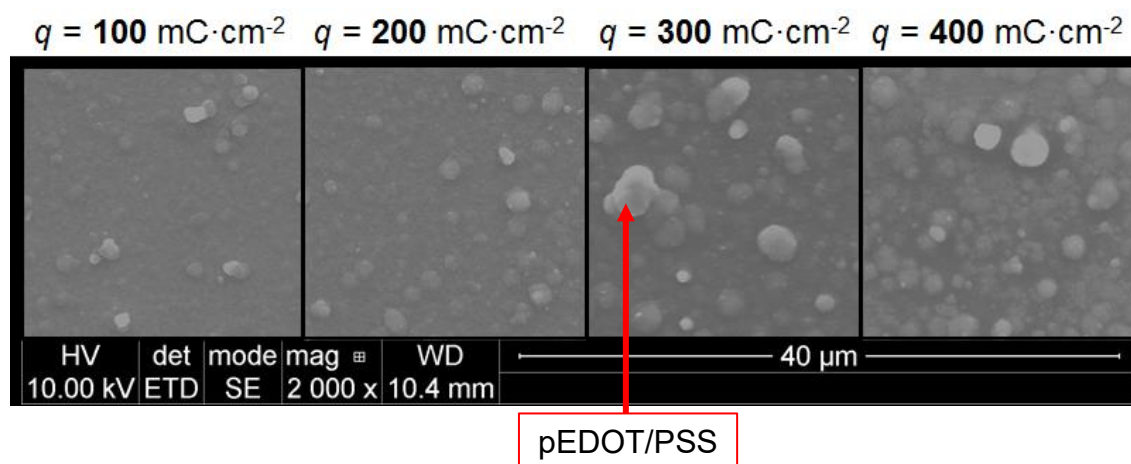
Ocenę morfologii, jednorodności i grubości osadzonych warstw elektrodowych przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Próba zmierzenia grubości osadzonych kompozytów wiązała się z chęcią przedstawienia pojemności elektrycznej nie tylko w postaci masowej pojemności właściwej, ale też przeliczonej na jednostkę objętości (wolumetrycznej pojemności właściwej). W tym celu warstwy osadzono na szklanych płytkach pokrytych domieszkowanym fluorem tlenkiem cyny (FTO).

Warstwę mierzono mniej więcej w połowie długości elektrody, aby uniknąć błędu spowodowanego tzw. efektem brzegowym, czyli narastania grubszej warstwy kompozytu przy brzegach płytek oraz nachodzenia filmu na boki FTO. W tym celu płytka FTO została nacięta po nieprzewodzącej stronie i przed pomiarem złamana w połowie. Grubość filmów była mierzona w kilku punktach każdej elektrody. Dla wybranych kompozytów pomiary zostały powtórzone kilkukrotnie.

Pod względem grubości warstw elektrodowych najszerszej zostały przebadane dwa kompozyty: TrX-CNTs0,2/pEDOT/PSS0,01 oraz COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS.

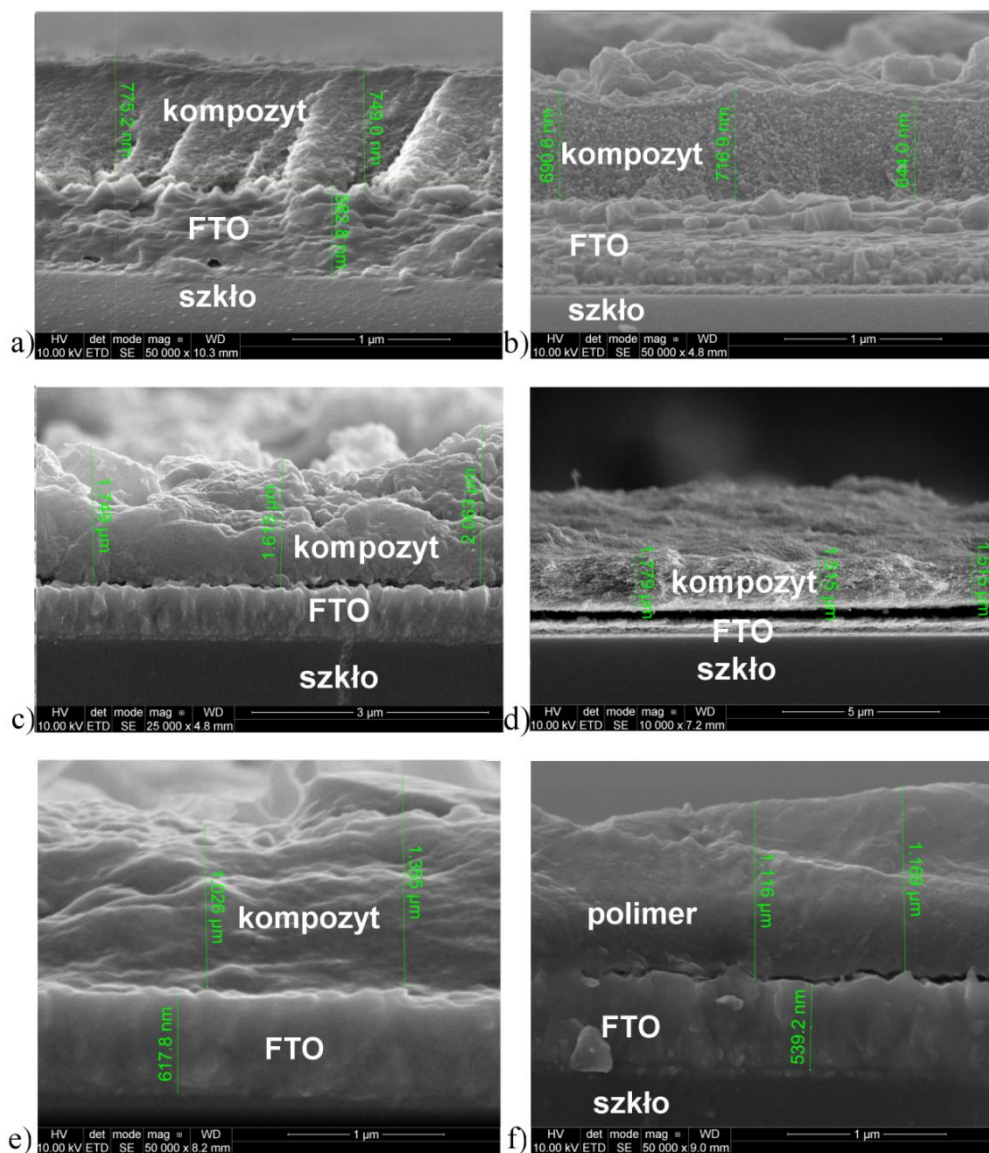
Dla kompozytu COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS otrzymano następujące wartości grubości warstw: $0,49 \pm 0,08 \mu\text{m}$, $0,75 \pm 0,08 \mu\text{m}$, $1,05 \pm 0,09 \mu\text{m}$ i $1,40 \pm 0,05 \mu\text{m}$ odpowiednio dla ładunków: 0,1, 0,2, 0,3 and 0,4 C cm $^{-2}$. Jak widać w tym przypadku odchylenie nie jest duże. Inna sytuacja była w przypadku kompozytu zawierającego TrX-100, którego wyniki w zależności od miejsca pomiaru mocno się różniły. Uzyskano dla niego następujące grubości warstw: $0,50 \pm 0,20 \mu\text{m}$, $1,30 \pm 0,30 \mu\text{m}$, $1,90 \pm 0,30 \mu\text{m}$, $3,00 \pm 1,00 \mu\text{m}$ odpowiednio dla 0,1, 0,2, 0,3 and 0,4 C cm $^{-2}$. Rozrzut wyników może świadczyć o niehomogenicznym osadzaniu się warstwy TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$.

Różnica wynikająca z przepływu różnego ładunku przejawiająca się w grubości kompozytów widoczna jest także na ich powierzchni. Na Rysunku 3.38 przedstawiono widok z góry powierzchni warstw COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS osadzonych przy różnych wartościach ładunku. Analizując poszczególne zdjęcia widać, że wraz ze wzrostem ładunku film staje się mniej gładki i pojawia się więcej kalafiorowatych struktur charakterystycznych dla polimeru przewodzącego pEDOTu [25,217–219].



Rys. 3.38. Zdjęcia SEM otrzymane dla kompozytu COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS w zależności od ładunku osadzania

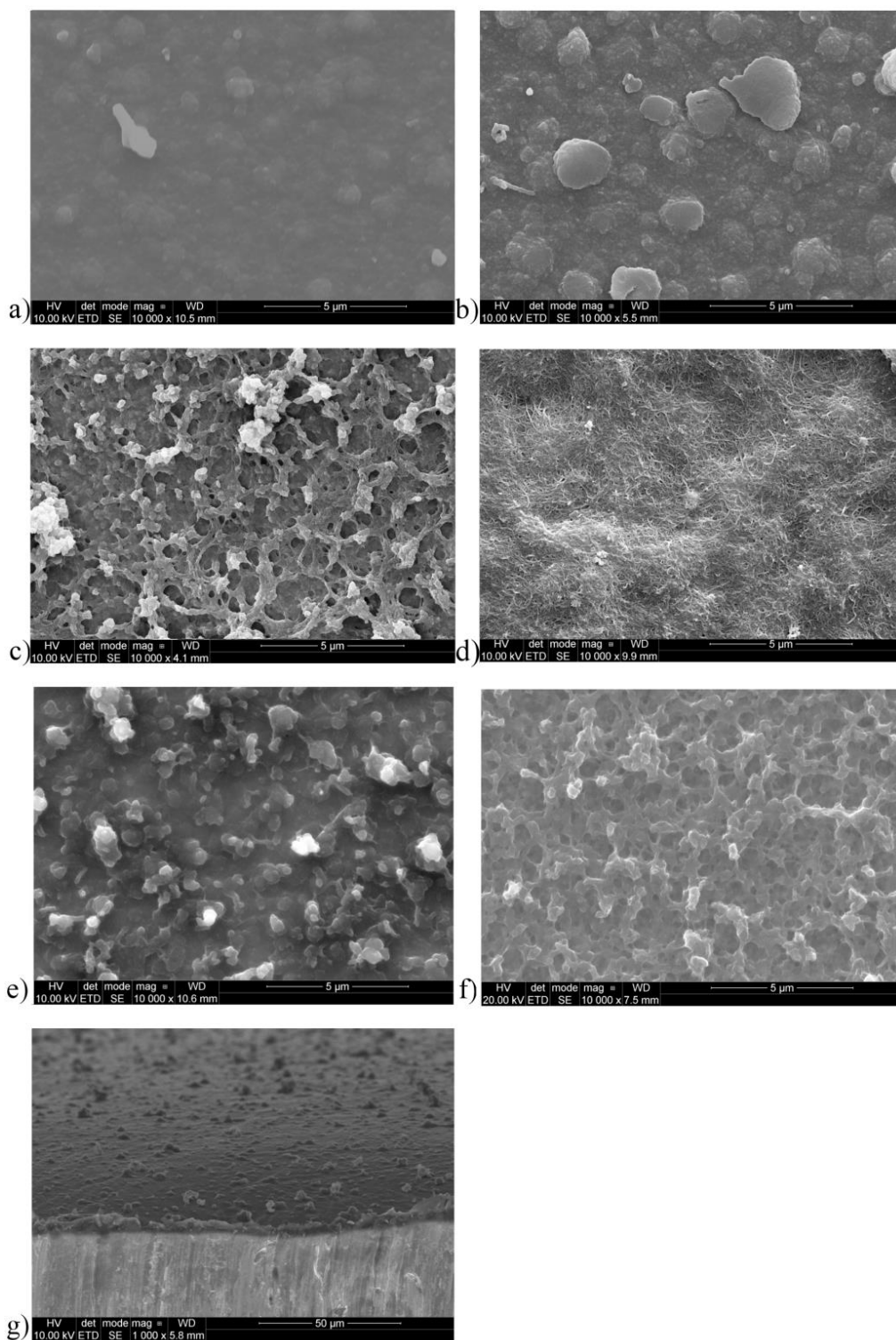
Na Rys. 3.39 zostały przedstawione wybrane przekroje kompozytów i polimeru.



Rys. 3.39. Zdjęcia SEM przekroju wybranych warstw osadzonych ładunkiem $0,2 \text{ C cm}^{-2}$: a) COOH-CNTs $0,2$ /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs $3,0$ /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs $1,0$ /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs $3,0$ /pEDOT/PSS, e) TrX-CNTs $0,2$ /pEDOT/PSS $0,01$, f) pEDOT/PSS [25]

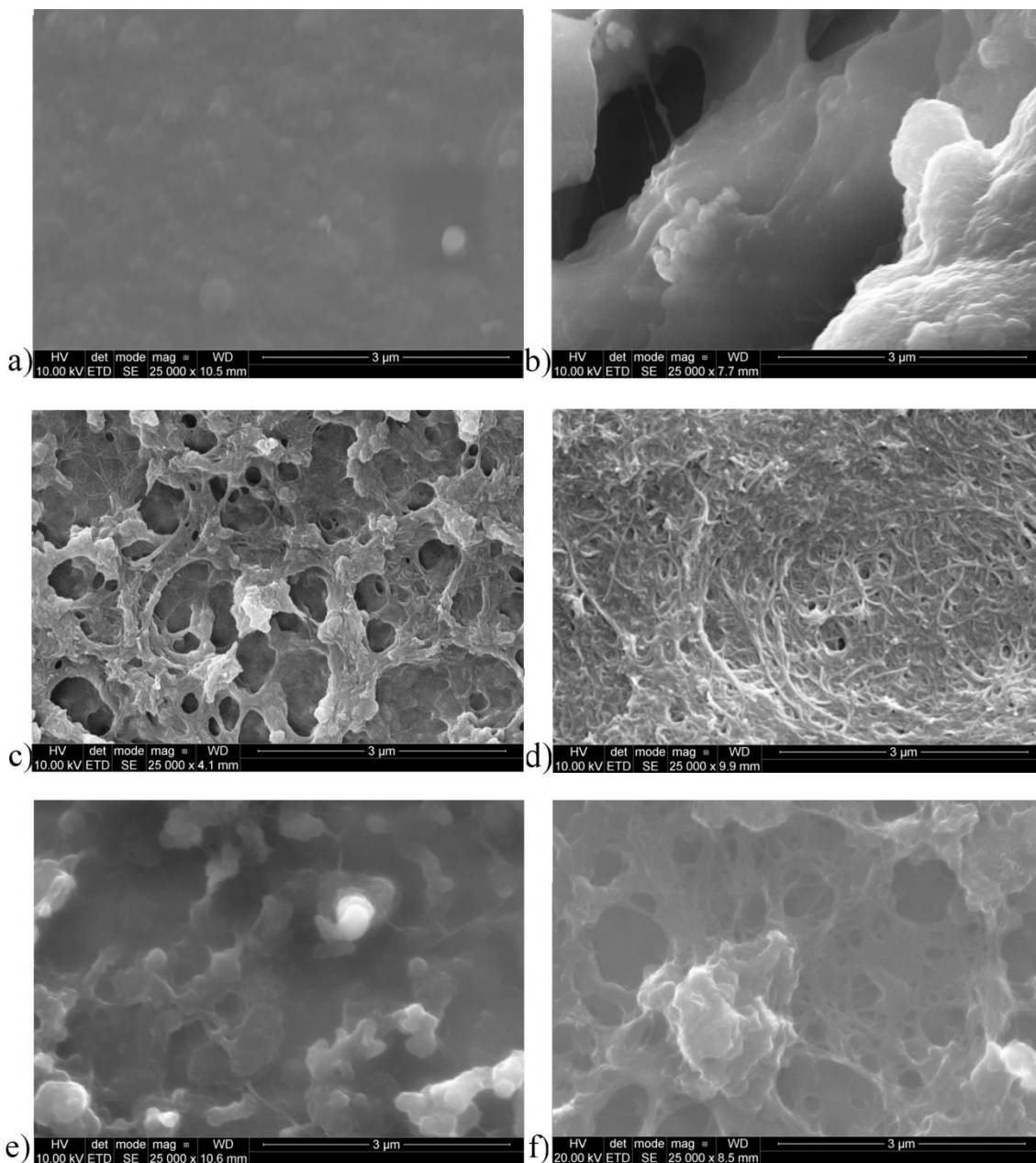
W przypadku kompozytu COOH-CNTs $3,0$ /pEDOT/PSS, większa ilość nanorurek w zawiesinie do syntezy (w porównaniu z COOH-CNTs $0,2$ /pEDOT/PSS) nie zmieniła znacząco grubości filmów o tym samym ładunku osadzania ($0,69 \pm 0,05 \mu\text{m}$) (Rys. 3.39b). Podobnie jest z kompozytami zawierającymi nanorurki utlenione kwasem – filmy otrzymane tym samym ładunkiem z zawiesin o różnej zawartości nanorurek mają podobne grubości – $1,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$ dla ox-CNTs $1,0$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.39c) i $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ox-CNTs $3,0$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.39d). Natomiast sam polimer charakteryzuje się grubością $1,2 \pm 0,2$) (Rys. 3.39f).

Kolejnym badaniem było sprawdzenie morfologii powierzchni kompozytów w celu określenia stopnia jednorodności warstwy (Rys. 3.40).



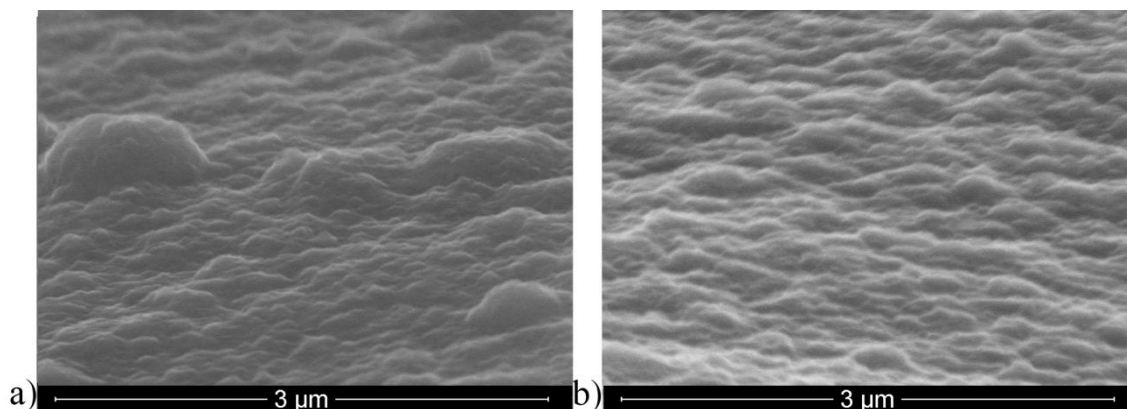
Rys. 3.40. Powierzchnie wybranych kompozytów osadzonych ładunkiem 200 mC cm^{-2} w powiększeniu $1 \times 10\,000$: a) COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, e) (c)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, f) (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, g) TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$ (wyjątkowo przy $1 \times 1\,000$) [25,175]

Jak widać na przedstawionym rysunku, wszystkie warstwy otrzymane drogą elektrochemiczną mają jednolitą strukturę. W celu sprawdzenia, czy poprzez SEM można potwierdzić obecność nanorurek węglowych w kompozycie, wykonano dodatkowe powiększone zdjęcia (Rys. 3.41).



Rys. 3.41. Powierzchnie wybranych kompozytów osadzonych ładunkiem 200 mC cm^{-2} w powiększeniu $\times 25\,000$: a) COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, e) (c)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, f) (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS [25,175]

W przypadku kompozytu COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS oraz COOH-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, na zdjęciach SEM nie widać ewidentnych dowodów na obecność nanorurek węglowych wbudowanych w strukturę kompozytu, nawet po powiększeniu (Rys. 3.41a,b). Postanowiono porównać powierzchnię filmu COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS z czystym polimerem (Rys. 3.42) - jak widać, różnice w morfologii są niezauważalne. Należy jednak zaznaczyć, iż warstwa kompozytu COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS różni się pod względem właściwości elektrochemicznych (więcej w Rozdziale 3.8.3).



Rys. 3.42. Powierzchnie a) COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS oraz b) pEDOT/PSS osadzonych ładunkiem 200 mC cm^{-2} w powiększeniu $1 \times 25\,000$

Dla pozostałych kompozytów obecność nanorurek jest widoczna na zdjęciach: ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.41c), ox-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.41d), (c)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.41e) oraz (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.41f). Ponadto zauważalna jest zdecydowana różnica w morfologii pomiędzy warstwą ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS i ox-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS, które różnią się ilością ox-CNTs. Większe stężenie nanorurek w zawieszynie do osadzania (3 mg ml^{-1}) determinuje powstanie bardziej zwartej struktury, w której dominującą rolę pełni materiał węglowy. Z powodu mniejszej ilości polimeru, pełniącego rolę materiału wiążącego, warstwa ta charakteryzowała się mniejszą adhezją do powierzchni elektrody oraz była bardziej krucha i łamliwa. Z tego powodu większość kompozytów została otrzymana z zawiesin, w których stężenie nanorurek wynosiło 1 mg ml^{-1} .

3.8.3. Właściwości elektrochemiczne nanokompozytów

Wyniki badań właściwości elektrochemicznych otrzymanych warstw zostaną zinterpretowane w zależności od tego czy końcowy wynik pojemności elektrycznej został przeliczony na masę czy objętość. Kompozyty w przypadku, których skupiono się na objętościowej pojemności właściwej C_v to:

- TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$,
- COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS,
- COOH-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS,
- COOH-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS,
- ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS,
- ox-CNTs $_{3,0}$ /pEDOT/PSS.

Z kolei warstwy przebadane pod względem masowej pojemności właściwej C_w to:

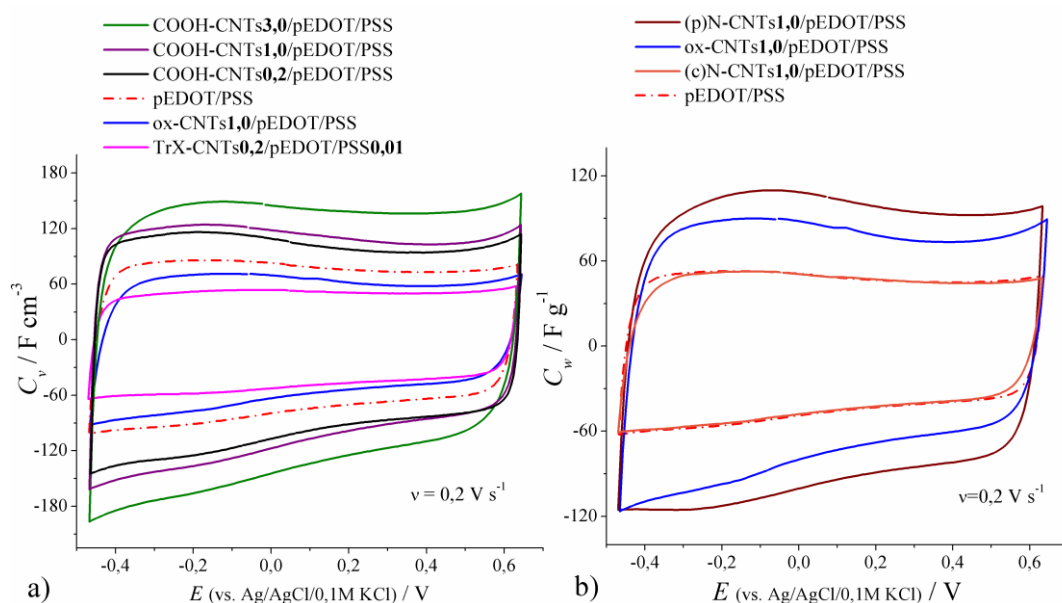
- ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS,
- (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS,
- (c)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS.

Wyjątek stanowią dwie warstwy: ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS oraz pEDOT/PSS, w przypadku których obliczono zarówno C_v , jak i C_w .

Charakterystyka elektrochemiczna kompozytów oraz czystego polimeru została przeprowadzona za pomocą trzech technik: a) woltamperometrii cyklicznej, b) chronopotencjometrii oraz c) elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiar odbył się w różnych elektrolitach wodnych: KCl, H₂SO₄, HCl, Na₂SO₄, K₂SO₄.

W celu sprawdzenia czy dana warstwa elektrodowa wykazuje się: i) odwracalnością reakcji ładowania/rozładowania, ii) pojemnościowym charakterem oraz iii) wysoką pojemnością elektryczną, przeprowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej. Pojemność objętościową kompozytów C_v [F cm⁻³] obliczono ze wzoru (2.36), natomiast pojemność właściwą C_w [F g⁻¹] z równania (2.35).

Na Rysunku 3.43 przedstawiono woltamogram zbadanych warstw elektrodowych osadzonych ładunkiem $q = 0,2$ C cm⁻² w 0,1 M KCl. Każda z krzywych woltamperometrycznych jest kształtem zbliżona do prostokąta, co świadczy o ich pojemnościowym charakterze oraz odwracalności procesu ładowania/rozładowywania [220]. Najwyższą wartością C_v wyróżnił się kompozyt COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS (~145 F cm⁻³), co stanowi prawie dwukrotność pojemności, jaką wykazuje się sam sprzężony polimer. Ponadto wraz ze zwiększającą się ilością nanorurek w zawieszynie do syntezy rośnie też wartość C_v : ~105, ~115 i ~145 F cm⁻³ odpowiednio dla COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS, COOH-CNTs1,0/pEDOT/PSS oraz COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS.



Rys. 3.43. Wartości pojemności a) objętościowej, b) masowej wybranych kompozytów osadzonych przy przepływie ładunku o wartości 0,2 C cm⁻²; elektrolit 0,1 M KCl, $v = 0,2$ V s⁻¹ [25,175]

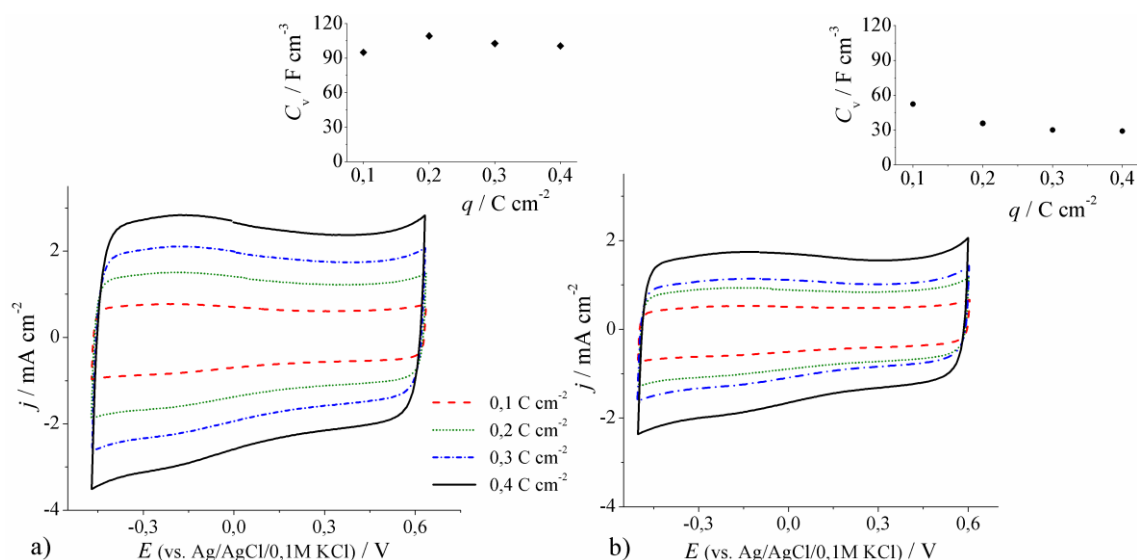
Kompozyt zawierający ox-CNTs charakteryzuje się trochę niższą pojemnością objętościową niż sam polimer (ok. 60 F cm⁻³ w porównaniu do ~65 F cm⁻³). Sytuacja jednak się odwraca, gdy porównamy wartości pojemności właściwej: ~80 F g⁻¹ do ~45 F g⁻¹ odpowiednio dla ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS i pEDOT/PSS. Wyższa wartość pojemności gravimetrycznej spowodowana jest obecnością w kompozycie nanorurek, które są lżejsze od polimeru. Zwiększenie ilości utlenionych nanorurek węglowych w zawieszynie do syntezy kompozytu

(z 1 mg ml^{-1} do 3 mg ml^{-1}) spowodowało pogorszenie się adhezji warstwy, która podczas pomiarów elektrochemicznych odrywała się od elektrody. ECPs pełnią rolę materiału wiążącego i zbyt mała ich ilość w stosunku do materiału węglowego prowadzi do pogorszenia się cech kompozytu takich jak giętkość czy adhezja.

Najniższą wartość pojemności objętościowej zaobserwowano dla warstwy TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$ (około 45 F cm^{-3}). Wynik ten można tłumaczyć niejednorodnością warstwy, spowodowaną prawdopodobnie zbyt dużą aglomeracją nanorurek węglowych, co z kolei wynikało z niewystarczającej hydrofilowości nanorurek po ich niekwalencyjnym funkcjonalizowaniu za pomocą TritonuTM X-100.

Natomiast najwyższą pojemnością przeliczoną na jednostkę masy materiału elektroaktywnego (ponad 100 F g^{-1}) wyróżnia się (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS (Rys. 3.43b). Stanowi to prawie dwukrotność pojemności właściwej otrzymanej dla samego polimeru skoniugowanego. Nie widać natomiast wpływu nanorurek na pojemność warstwy z (c)N-CNTs.

Na Rys. 3.44 przedstawiono krzywe CV dwóch kompozytów: COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS oraz TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$, w zależności od wartości ładunku osadzania tych warstw.

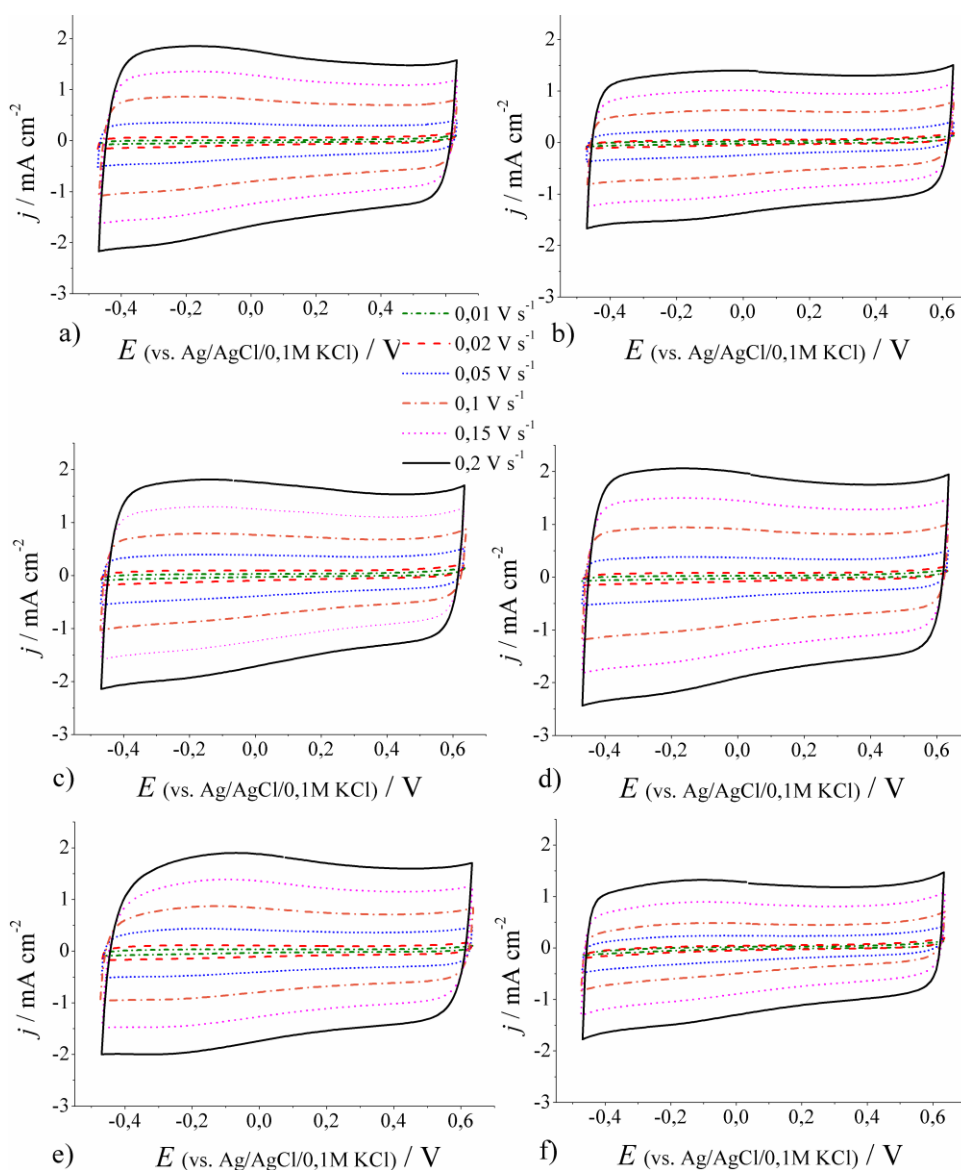


Rys. 3.44. Zależność gęstości prądowej od szybkości polaryzacji dla warstw elektrodowych osadzonych różnymi ładunkami (0,1, 0,2, 0,3 and 0,4 C cm $^{-2}$) na elektrodach dyskowych z węgla szklanego: a) COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. Wstawka: średnia pojemność objętościowa warstw w zależności od ładunku osadzania q [25]

Jak widać, w przypadku warstwy zawierającej COOH-CNTs gęstość prądowa rośnie proporcjonalnie do grubości filmu wzrastającej wraz z ładunkiem. Zjawisko to można wytłumaczyć faktem, że przy tej samej prędkości polaryzacji grubsza warstwa generuje większą wartość natężenia prądu. Wynik ten potwierdza trafność analizy SEM. Pojemność objętościowa obliczona na podstawie oszacowanych grubości praktycznie nie wzrasta wraz z ładunkiem przepuszczonym przez warstwę. Można na tej podstawie wnioskować, że wzrost grubości filmu nie wpłynął znacząco ani na zwiększenie wewnętrznej rezystancji materiału, ani na pogorszenie dyfuzji jonów wewnątrz kompozytu. Inna sytuacja obrazuje się dla kompozytu z TrX-CNTs. W tym przypadku gęstość prądu nie wzrasta proporcjonalnie do grubości warstwy, a obliczona

średnia objętościowa pojemność, ze względu na duże rozbieżności pomiarów grubości na podstawie obrazów SEM, należy do wyników szacunkowych.

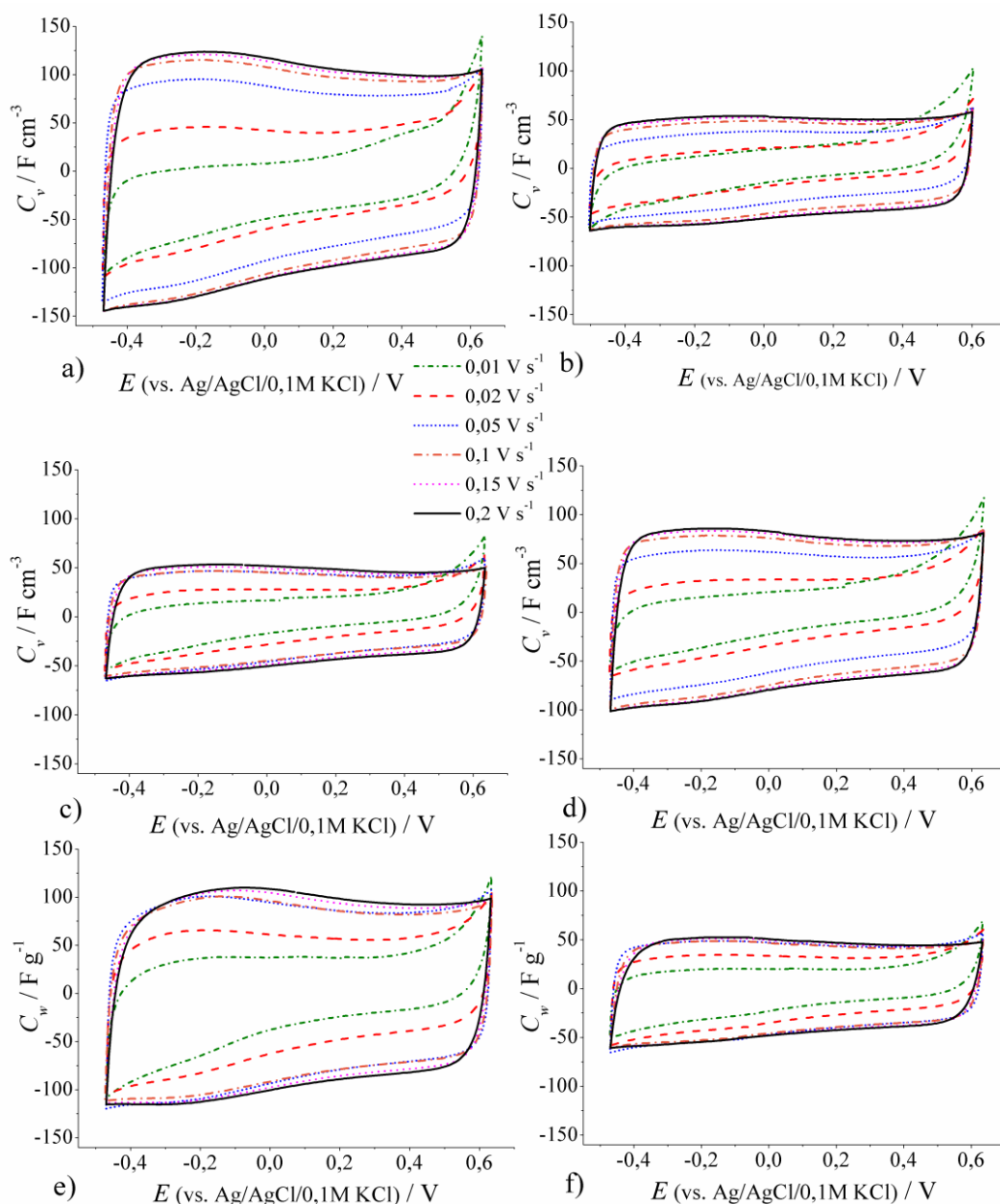
Na Rysunku 3.45 przedstawiono krzywe CV badanych kompozytów w zależności od prędkości polaryzacji: 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 V s⁻¹.



Rys. 3.45. Krzywe CV wybranych kompozytów ($q=0,2 \text{ C cm}^{-2}$): a) COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs0,2/pEDOT/PSS0,01, c) ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS, d) pEDOT/PSS, e) (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS, f) (c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS przy różnych wartościach prędkości polaryzacji; elektrolit 0,1 M KCl [25]

Gęstość prądowa wszystkich materiałów wzrasta liniowo wraz z rosnącą v . Dla wysokich szybkości przemiatania – od $0,1 \text{ V s}^{-1}$ uzyskiwane są najwyższe wartości pojemności elektrycznej (Rys. 3.46). Skoniugowane polimery ulegają reakcji redoks, która wymaga dyfuzji jonów do i z warstwy elektrodowej. Jak wspomniano w Rozdziale 2.6.1.3, odpowiedź elektrochemiczną materiału można przedstawić posługując się elementami elektrycznymi równoważnego obwodu zastępczego. Procesy elektrochemiczne, a tym samym odpowiedź impedancyjna polimerów skoniugowanych, są zależne od częstotliwości. Pojemność całkowita warstwy elektrodowej zależy od komponentów pojemności posiadających różną stałą czasową,

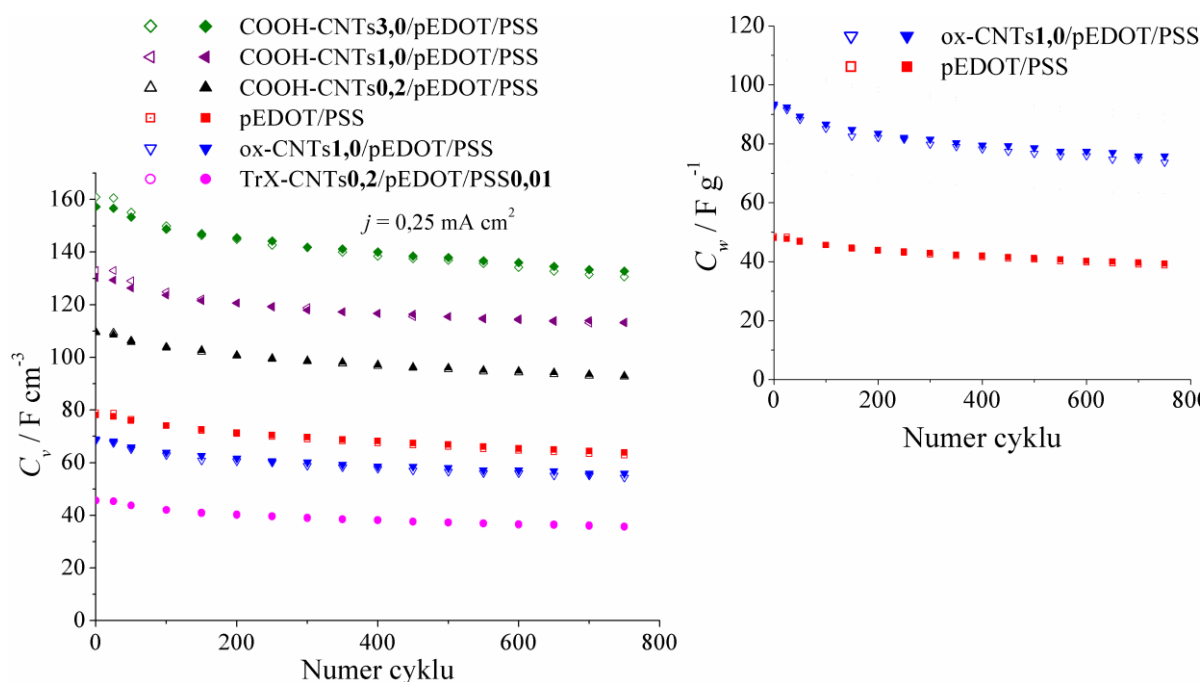
co w konsekwencji skutkuje zależnością od przyłożonego potencjału czy częstotliwości. Może to być też powodem niższej wartości objętościowej pojemności otrzymanej przy niskich prędkościach polaryzacji ($<1 \text{ V s}^{-1}$). Podobne zachowanie nie jest widoczne w przypadku idealnych kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej, w których bardzo szybko następuje proces ładowania i rozładowywania materiału elektrodowego. Zachowanie było widoczne u wszystkich przedstawionych warstw. Różniła się natomiast wartość pojemności wolumetrycznej lub grawimetrycznej (Rys. 3.46).



Rys. 3.46. Pojemność właściwa objętościowa lub masowa dla wybranych kompozytów ($q=0,2 \text{ C cm}^{-2}$): a) COOH-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs $_{0,2}$ /pEDOT/PSS $_{0,01}$, c) ox-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, d) pEDOT/PSS, e) (p)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS, f) (c)N-CNTs $_{1,0}$ /pEDOT/PSS przy różnych wartościach prędkości skanowania; elektrolit 0,1 M KCl [25]

Na Rys. 3.47 przedstawiono porównanie długości cyklu życia badanych kompozytów i polimeru podczas ładowania i rozładowania prądem o gęstości równej $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ustalonej

na podstawie geometrycznej powierzchni podłoża. Pomiar chronopotencjometryczny wykonano w 0,1 M KCl w zakresie potencjałów $-0,5 \div 0,6$ V. Wartości wolumetrycznej pojemności obliczono na podstawie równania (2.34), a masowej ze wzoru (2.33).



Rys. 3.47. Porównanie pojemności objętościowej dla studiowanych materiałów w zależności od numeru cyklu; elektrolit: 0,1 M KCl, $j=0,25$ mA cm⁻². Warstwy zostały osadzone na węglu szklistym ładunkiem 0,2 C cm⁻². Wstawka: zależność pojemności właściwej warstw pEDOT/PSS i ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS. Pusty symbol oznacza prąd anodowy, pełny – katodowy [25]

Uzyskane wartości pojemności C_v są w zgodzie z wynikami otrzymanymi z woltamperometrii cyklicznej. Najwyższą wartość pojemności objętościowej ponownie uzyskał kompozyt: COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS (160,9 F cm⁻³). Następne w kolejności są warstwy zawierające również nanorurki z grupami karboksylowymi: COOH-CNTs1,0/pEDOT/PSS (133,1 F cm⁻³), COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS (109,7 F cm⁻³). Dwie warstwy: TrX-CNTs0,2/pEDOT/PSS0,01 oraz ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS osiągnęły niższe wartości pojemności objętościowej niż dla samego polimeru przewodzącego elektronowo. W przypadku warstwy z ox-CNTs sytuacja się zmienia, kiedy objętościową pojemność przeliczy się na grawimetryczną: początkowa C_w kompozytu wynosiła 93,4 F g⁻¹ podczas gdy pEDOT/PSS wykazywał się wartością 48,2 F g⁻¹ (wstawka Rys. 3.47). Ponadto pojemności obliczone w oparciu o wartość natężenia prądu anodowego i katodowego są bardzo do siebie zbliżone. Tym samym można stwierdzić, iż proces akumulowania ładunku elektrycznego jest procesem odwracalnym.

W Tabeli 3.17 zestawiono poszczególne wartości pojemności objętościowej oraz objętościowej energii właściwej E_v [Wh dm⁻³] obliczonej na podstawie równania (3.7):

$$E_v = \frac{C \cdot \Delta E^2}{2 \cdot V \cdot 3600 \cdot 0,001} = \frac{C \cdot \Delta E^2}{7,2 \cdot V}, \quad (3.7)$$

gdzie:

V – objętość warstwy elektroaktywnej, cm⁻³,

C – pojemność elektryczna, F,

ΔE – zakres potencjałów, V.

Tabela 3.17. Porównanie pojemności objętościowej oraz objętościowej gęstości energii przed i po 750 cyklach ładowania/rozładowywania. Wyniki otrzymane dla pomiarów w 0,1 M KCl przy $j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$

	E_d , Wh dm^{-3}		C_v , F cm^{-3}		% C_v po 750 cyklach
	Wstępna	Po 750 cyklach	Wstępna	Po 750 cyklach	
TrX-CNTs 0,2 /pEDOT/PSS 0,01	7,6	6,0	45,5	35,5	78,1
ox-CNTs 1,0 /pEDOT/PSS	11,4	9,1	67,6	54,4	80,5
pEDOT/PSS	13,3	10,6	79,0	62,9	79,6
COOH-CNTs 0,2 /pEDOT/PSS	18,4	15,2	109,7	92,7	84,5
COOH-CNTs 1,0 /pEDOT/PSS	22,4	19,1	133,1	113,4	85,2
COOH-CNTs 3,0 /pEDOT/PSS	27,0	22,0	160,9	130,6	81,2

Po 750 cyklach ładowania i rozładowywania najbardziej stabilna była warstwa COOH-CNTs**1,0**/pEDOT/PSS – ubytek pojemności wynosił 14,8%. Następna w kolejności była warstwa COOH-CNTs**0,2**/pEDOT/PSS (-15,5%). Wyższe stężenie COOH-CNTs w zawiesinie do syntezy spowodowało wzrost pojemności objętościowej, jednak negatywnie wpłynęło na stabilność kompozytu (-18,8%). Najniższą cyklicznością cechował się sam polimer – po 750 cyklach pojemność wyniosła poniżej 80% wartości początkowej.

Chronopotencjometrię dla kompozytów z nanorurkami wzbogaconymi o azot przeprowadzono dla wyższej wartości gęstości prądu tj. $5,8 \text{ A g}^{-1}$ (Rys. 3.48a).

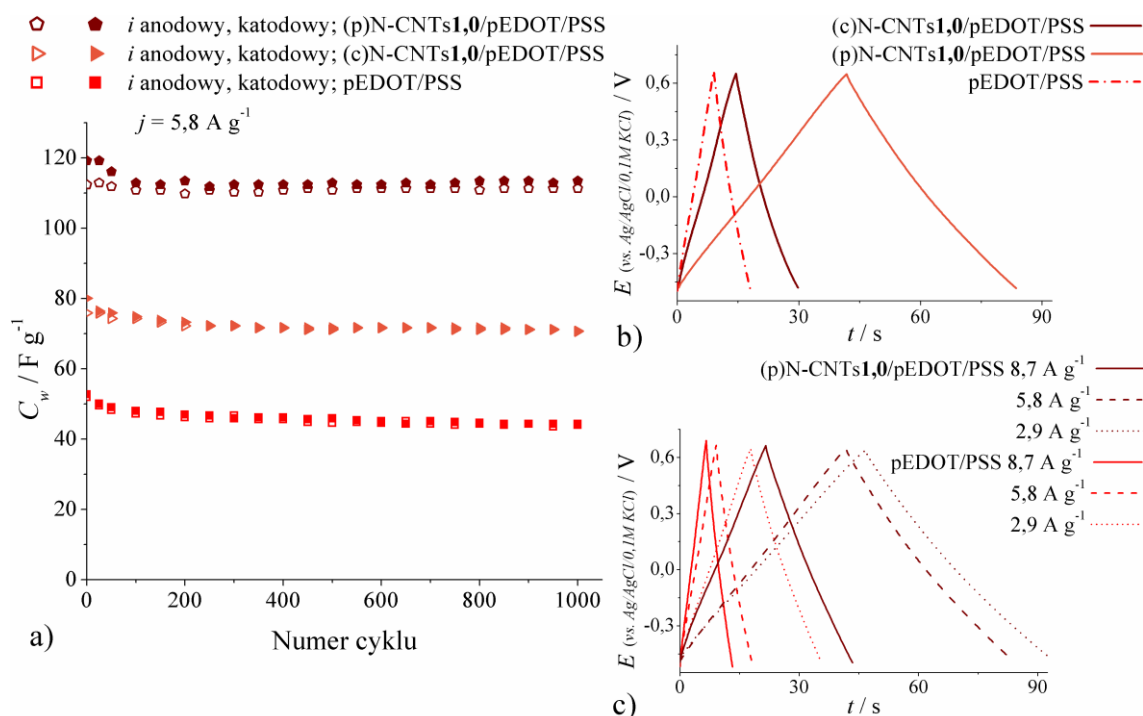
Najwyższą pojemność właściwą ($119,2 \text{ F g}^{-1}$) oraz bardzo dobrą cykliczność (95,1% pojemności początkowej) prezentował kompozyt: (p)N-CNTs**1,0**/pEDOT/PSS. Wykazywał się on prawie dwukrotnie wyższą pojemnością właściwą niż sam polimer ($52,7 \text{ F g}^{-1}$) oraz zdecydowanie lepszą stabilnością (84,1%). Warstwa zawierająca (c)N-CNTs charakteryzowała się wyższą pojemnością właściwą i nieznacznie lepszą stabilnością niż sam polimer (Tabela 3.17). W obu przypadkach widoczny jest pozytywny wpływ nanorurek na właściwości mechaniczne kompozytów. Krzywe potencjometryczne w przypadku wszystkich elektrod mają symetryczny kształt co świadczy o szybkim i odwracalnym procesie ładowania i rozładowywania badanych kompozytów (Rys. 3.48b, c).

W Tabeli 3.17 przedstawiono wartości energii właściwej E_w [Wh kg^{-1}] obliczonej z równania (3.8):

$$E_w = \frac{C \cdot \Delta E^2}{2 \cdot m_e \cdot 3600 \cdot 0,001} = \frac{C \cdot \Delta E^2}{7,2 \cdot m_e}, \quad (3.8)$$

gdzie:

m_e – masa materiału elektrodowego dla jednej elektrody, g.



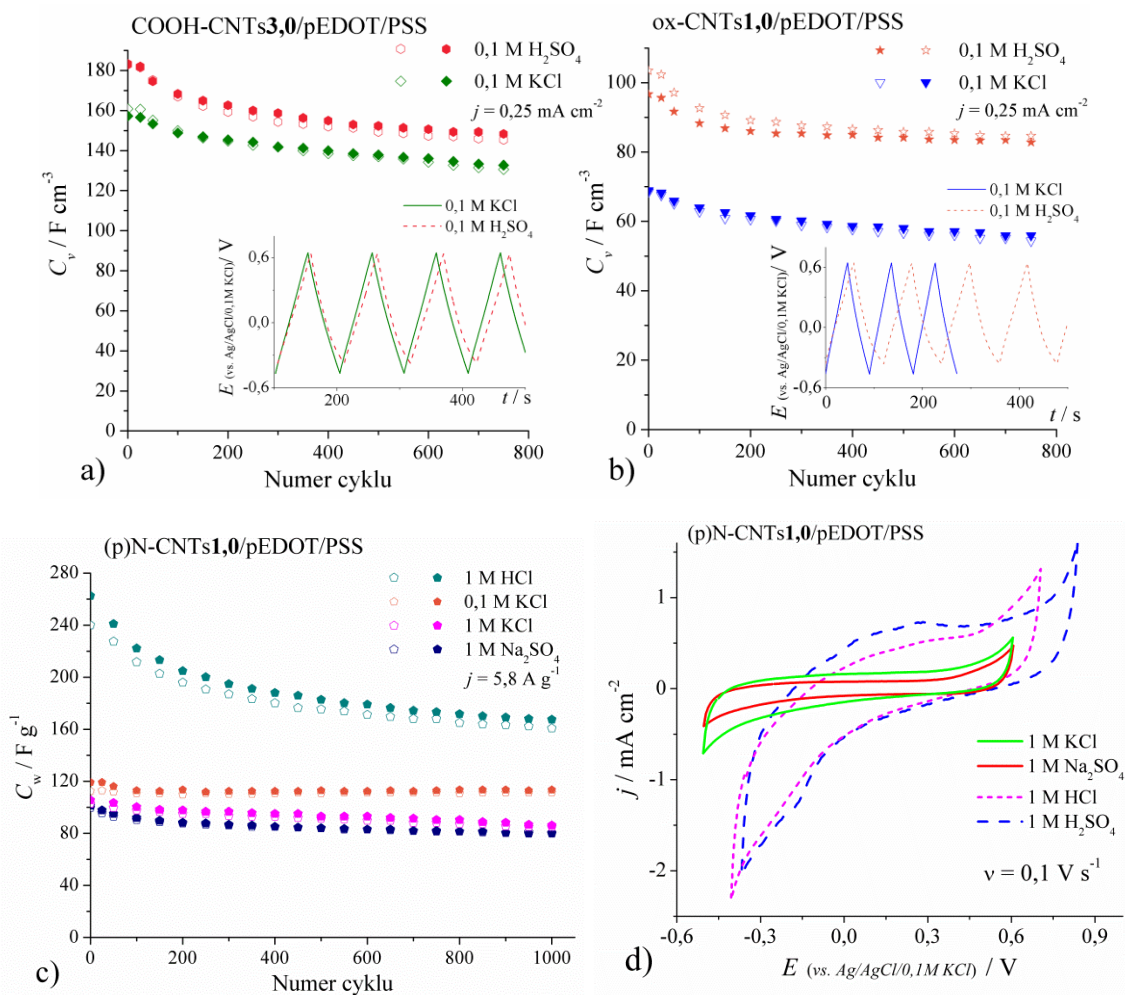
Rys. 3.48. a) Wyniki wielocyklicznego galwanostaticznego ładowania/rozładowywania otrzymane dla (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS, (c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS oraz czystego polimeru; gęstość prądu $5,8 \text{ A g}^{-1}$; elektrolit: $0,1 \text{ M KCl}$, b) krzywe chronopotencjometryczne w $0,1 \text{ M KCl}$ dla $j = 5,8 \text{ A g}^{-1}$, c) przykładowe krzywe chronopotencjometryczne warstw (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS i pEDOT/PSS otrzymane dla różnych wartości gęstości prądu [175]

Tabela 3.18. Porównanie wartości pojemności właściwej oraz gęstości energii przed i po 1000 cyklach ładowania/rozładowywania. Wyniki otrzymane dla pomiarów w $0,1 \text{ M KCl}$ przy $j=5,8 \text{ A g}^{-1}$

	E_w , Wh kg^{-1}		C_w , F g^{-1}		% C_w po 1000 cykli
	Wstępna	Po 1000 cykli	Wstępna	Po 1000 cykli	
pEDOT/PSS	8,9	7,4	52,7	44,3	84,1
(c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	13,5	11,9	80,1	70,7	88,3
(p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	20,0	19,1	119,2	113,4	95,1

Wartości gęstości energii dla warstwy (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS wynoszą 20 Wh kg^{-1} i $19,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ odpowiednio przed i po 1000 cyklach ładowania i rozładowywania. Są to wartości stosunkowo wysokie w porównaniu z danymi literaturowymi dla podobnych materiałów. Ghaffari *et.al.* uzyskał dla swojego kompozytu składającego się z uporządkowanych nanorurek węglowych oraz pEDOTu maksymalnie $11,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ [155].

Dla wybranych kompozytów: COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS, ox-CNTs1,0/pEDOT/PS oraz (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS porównano także zachowanie w różnych elektrolitach. W tym celu przeprowadzono testy długotrwałego ładowania/rozładowania (Rys. 3.49a, b, c) oraz voltamperometrię cykliczną (Rys. 3.49d).



Rys. 3.49. Chronopotencjometria warstw osadzonych na elektrodzie GC ładunkiem $q=0,2 \text{ mC cm}^{-2}$ w różnych elektrolitach: a) COOH-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS ($j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$), b) ox-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS ($j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$), c) (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS ($j=5,8 \text{ A g}^{-1}$); pusty symbol oznacza prąd anodowy, pełny – katodowy; wstawki: anodowe i katodowe fragmenty krzywych ChP; d) CV kompozytu (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS otrzymana w różnych elektrolitach; prędkość polaryzacji $0,1 \text{ V s}^{-1}$ [25,175]

Wartości pojemności właściwej uzyskane w środowisku kwaśnym są wyższe w porównaniu do elektrolitu neutralnego. Widać zatem tą samą tendencję, co w przypadku kompozytów otrzymanych metodą chemiczną – wyższa odpowiedź prądowa występuje w elektrolitach o niskim pH. W przypadku kompozytów zawierających nanorurki wzbogacone azotem, zjawisko to może się wywodzić z reakcji redoks heteroatomów azotu (głównie reakcji azotu pirydynowego o najbardziej zasadowym charakterze [45,87]) lub doczepionych grup funkcyjnych np. aminowej. Ponadto we wszystkich warstwach mogą zachodzić reakcje utlenienia i redukcji grup tlenowych – przede wszystkim pary chinon/hydrochinon czy też adsorpcja wodoru [24,25,45,221,222]. Dodatkowo decydująca może być w tym wypadku wielkość hydratowanych jonów H^+ , K^+ , Na^+ (Tabela 3.19). Małe protony z łatwością dyfundują w głąb materiału węglowego oraz mogą być z powodzeniem adsorbowane w jego małych porach, co w konsekwencji przyczynia się do zwiększenia pojemności wynikającej z tworzenia się EDL [15,16]. Ponadto ważne jest także przewodnictwo jonowe – wartość pojemności

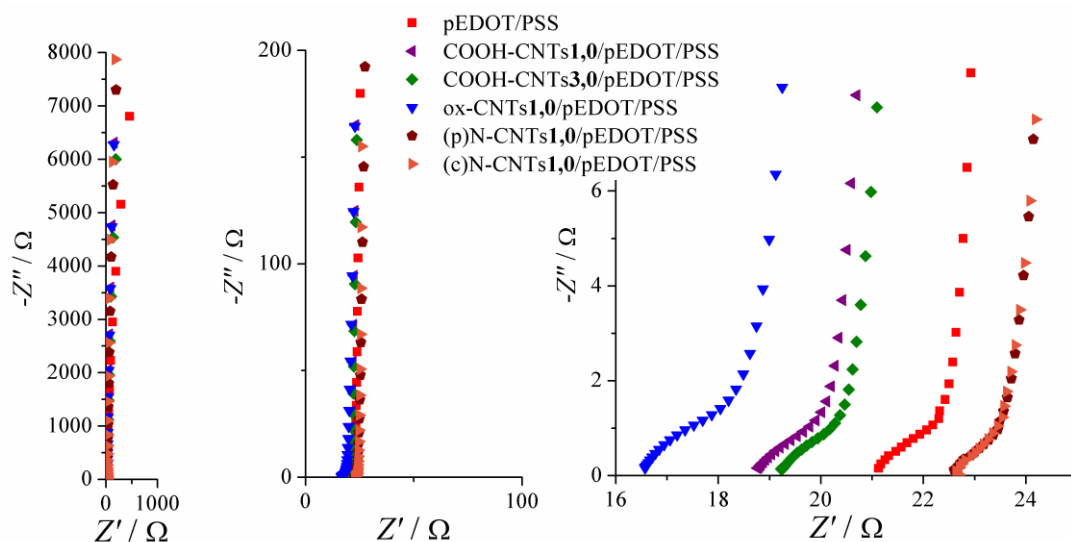
elektrycznej rośnie wraz ze wzrostem przewodnictwa, a kwas siarkowy (VI) wyróżnia się bardzo wysoką wartością przewodnictwa jonowego równą $0,8 \text{ S cm}^{-1}$ dla $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w 25°C [23].

Tabela 3.19. Wielkości solwatowanych oraz niesolwatowanych jonów oraz ich przewodnictwo jonowe. Opracowanie na podstawie: [23]

Jon	Wielkość samego jonu, m	Wielkość solwatowanego jonu, m	Przewodnictwo molowe, $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H^+	$1,15 \cdot 10^{-10}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$	350,1
K^+	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$3,31 \cdot 10^{-10}$	73,5
Na^+	$0,95 \cdot 10^{-10}$	$3,58 \cdot 10^{-10}$	50,11
Cl^-	$1,81 \cdot 10^{-10}$	$3,32 \cdot 10^{-10}$	76,31
SO_4^{2-}	$2,90 \cdot 10^{-10}$	$3,79 \cdot 10^{-10}$	160,0

W celu sprawdzenia kinetyki zachodzących reakcji elektrodowych oraz ustalenia w jak dużym stopniu są one limitowane zjawiskiem dyfuzji, przeprowadzono pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla kompozytów: pEDOT/PSS, COOH-CNTs1,0/pEDOT/PSS, COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS, ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS, (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS, (c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS.

Pomiar impedancji realizowano w układzie trójelektrodowym w 1,0-molowym roztworze KCl przy potencjale spoczynkowym $E_s = 0,12 - 0,21 \text{ V}$ (w zależności od materiału), w szerokim zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 100 kHz, a amplituda potencjałów wynosiła 10 mV. Potencjał był mierzony względem Ag|AgCl. Wykresy Nyquista i Bode'a przedstawiono odpowiednio na Rys. 3.50 i 3.51.



Rys. 3.50. Wykres Nyquista otrzymany na podstawie wyników impedancji kompozytów w kontakcie z 1,0 M KCl; elektroda referencyjna Ag|AgCl

Zależność $-Z''$ od Z' w przypadku wszystkich warstw wygląda bardzo podobnie. Nachylenie krzywej Nyquista widoczne przy niskich wartościach częstotliwości jest prawie pionową linią oznaczającą raptowny wzrost urojonej części impedancji. Zjawisko to dowodzi, że

badane materiały mają pojemnościowy charakter oraz szybką kinetykę procesu transportu ładunku [220]. Przy wysokich częstotliwościach (pomiędzy 100 a 2 kHz) widoczne jest płaskie półkole połączone z krótką linią nachyloną pod kątem 45°. Jest to stosunkowo wąski region (w odróżnieniu od EIS warstw otrzymanych drogą chemiczną) i świadczy o bardzo szybkiej kinetyce reakcji oraz sprawnym transporcie jonów [220]. W każdym z badanych kompozytów otrzymanych elektrochemicznie widoczne jest półkole w regionie wysokich częstotliwości. Średnica półkola, będąca wartością rezystancji przenoszenia ładunku R_{ct} jest podobna dla wszystkich badanych materiałów i wynosi około 2 Ω . Wyjątek stanowi kompozyt ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS, dla którego wartość R_{ct} jest zbliżona do 3 Ω . Częstotliwość kolanowa f_k jest także podobna dla kompozytów zawierających COOH-CNTs oraz ox-CNTs i wynosi w przybliżeniu 830 Hz. Wartość ta dla filmu pEDOT/PSS wynosi 1 kHz, z kolei kompozyty zawierające wzbogacone azotem nanorurki charakteryzują się wartością 1,45 Hz. Wysoka wartość f_k świadczy o formowaniu się stabilnej podwójnej warstwy elektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości.

Podobnie jak w przypadku kompozytów otrzymanych metodą chemiczną, na podstawie wzoru (3.6) obliczono czasy relaksacji poszczególnych warstw. Wyniki zgromadzono w Tabeli 3.20.

Tabela 3.20. Czasy relaksacji badanych kompozytów i samego polimeru otrzymanych metodą elektrochemiczną

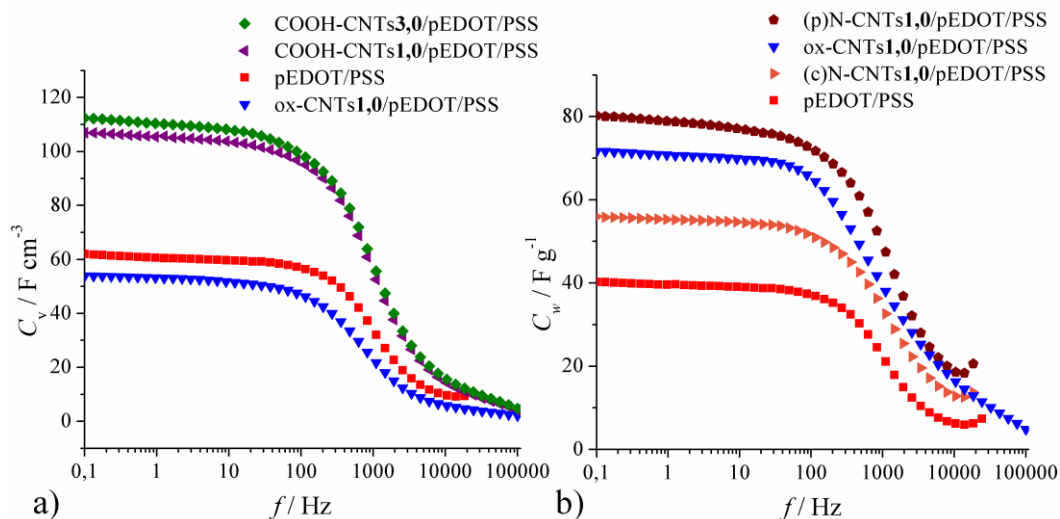
Material	Czas relaksacji, s
COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS	$1,2 \cdot 10^{-3}$
COOH-CNTs1,0/pEDOT/PSS	$1,2 \cdot 10^{-3}$
COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS	$1,2 \cdot 10^{-3}$
ox-CNTs1,0/pEDOT/PSS	$1,2 \cdot 10^{-3}$
(p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	$0,7 \cdot 10^{-3}$
(c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS	$0,7 \cdot 10^{-3}$
pEDOT/PSS	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Najniższy czas relaksacji zaobserwowano dla warstw (p)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS oraz (c)N-CNTs1,0/pEDOT/PSS (0,7 ms). Jest to dowód na to, że warstwa ta może być szybciej ładowana i rozładowywana niż sam polimer sprzężony. Ponadto należy zauważyć, iż są to wartości zdecydowanie niższe niż te otrzymane dla kompozytów i polimeru uzyskanych metodą chemiczną. Może to świadczyć o większej jednorodności warstw poddanych elektroosadzaniu.

Miejsce przecięcia się impedancji urojonej z rzeczywistą stanowi wartość rezystancji elektrolitu. Wartość R_e badanych warstw mieści się w zakresie $17,9 \div 22,6 \Omega$. Oprócz różnic wynikających bezpośrednio ze struktury warstwy, należy brać pod uwagę, że rozbieżność tych wyników może wywodzić się z różnej temperatury wykonywania pomiaru EIS. W każdym wypadku była to temperatura pokojowa mogąca się od siebie nieznacznie różnić.

W przypadku wykresu Bode'a (Rys. 3.51), w zakresie 0,1 Hz do około 830 Hz, widoczna jest prawie pozioma krzywa. Wartości pojemności objętościowej zostały obliczone

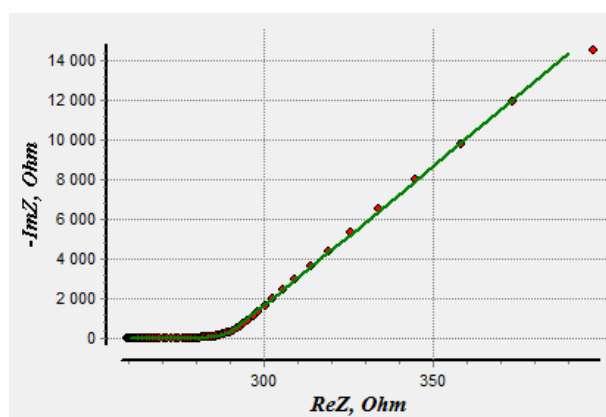
z urojonej części impedancji na podstawie wzorów: (2.42) i (2.30). Otrzymane w ten sposób wyniki są zgodne z pozostałymi technikami elektrochemicznymi – CV i ChP. Najwyższą pojemnością objętościową wykazywał się ponownie kompozyt COOH-CNTs3,0/pEDOT/PSS, natomiast pojemnością właściwą warstwa z (p)N-CNTs.



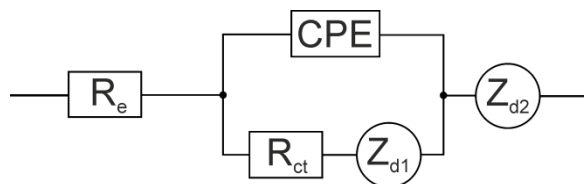
Rys. 3.51. Wykresy Bode'a otrzymane na podstawie wyników impedancji warstw elektrodowych w 1,0 M KCl przedstawiające zależność a) pojemności objętościowej, b) pojemności właściwej od częstotliwości; elektroda referencyjna Ag|AgCl [25,175]

Na podstawie wyników EIS można wyciągnąć wniosek, iż obecność w matrycy polimerowej sfunkcjonalizowanych nanorurek nie zmienia ani rezystancji warstwy elektrodowej, ani rezystancji transferu ładunku. Jednakże może ona wpłynąć na zwiększenie się pojemności elektrycznej filmu.

Dla kompozytu COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS dopasowano elektryczny obwód zastępczy. Do tego celu użyto programu EIS Spectrum Analyser. Dopasowanie umieszczono na Rys. 3.52, natomiast dobrany obwód jest na Rysunku 3.53. Wybrane parametry obliczone z elektrycznego obwodu zastępczego umieszczono w Tabeli 3.21.



Rys. 3.52. Dopasowanie elektrycznego układu zastępczego dla kompozytu COOH-CNTs0,2/pEDOT/PSS za pomocą programu EIS Spectrum Analyser



Rys. 3.53. Elektryczny obwód zastępczy dla warstwy COOH-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS dla pomiaru impedancyjnego wykonanego w temperaturze 18°C w 0,1 M roztworze KCl. R_e – opór elektrolitu, R_{ct} – opór procesu przeniesienia ładunku, CPE – element stałofazowy, Z_d – impedancja związana z dyfuzją

W skład dopasowanego obwodu, oprócz rezystancji elektrolitu (R_e) oraz rezystancji przeniesienia ładunku (R_{ct}), wchodzi także element stałofazowy CPE oraz dwie impedancje dyfuzyjne Z_{D1} i Z_{D2} . Element stałofazowy opisany jest przez 2 parametry Q i n . W przypadku dopasowanego obwodu wynoszą one odpowiednio $Q = 3,98 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} s^{-n} cm^{-2}$, $n = 0,981$ (dla $n = 1$ element CPE odpowiada w obwodzie zastępczym kondensatorowi, $n = 0,5$ przybliża CPE do impedancji Warburga). Funkcje Z_{D1} i Z_{D2} określają procesy dyfuzji ładunku do elektrody blokującej (w przypadku badanej elektrody platynowej, w ośrodku o skończonej drodze dyfuzji l). W przypadku cienkiej warstwy elektrodowej długość drogi dyfuzji będzie w przybliżeniu równa grubości materiału osadzanego (dla przedstawionej elektrody to 0,9 μm). Dwa elementy Z_D w elektrycznym obwodzie zastępczym mogą być interpretowane jako dwa strumienie ładunku, odzwierciedlając tym samym dwa komponenty materiału kompozytowego. Oszacowane na podstawie wartości Z_D efektywne współczynniki dyfuzji, są wielkości rzędu $10^{-7} + 10^{-4} cm^2 s^{-1}$. Funkcja Z_D jest scharakteryzowana dwoma parametrami: R_L – całkowitym przestrzennym oporem i C_L – całkowitą pojemnością. Podobne układy zastępcze można znaleźć w literaturze dla materiałów hybrydowych oraz kompozytowych zawierających w swym składzie polimery elektroaktywne [219,223].

Tabela 3.21. Wybrane parametry obliczone z elektrycznego obwodu zastępczego. $D_{eff1,2}$ – efektywny współczynnik dyfuzji; $C_{L1,2}$ – objętościowe pojemności właściwe

$D_{eff1}, cm^2 s^{-1}$	$D_{eff2}, cm^2 s^{-1}$	$C_{L1}, F cm^{-3}$	$C_{L2}, F cm^{-3}$	$R_{ex} \Omega$
$7,28 \cdot 10^{-7}$	$7,91 \cdot 10^{-4}$	132,44	25,76	259,48

Otrzymane warstwy elektrodowe charakteryzowały się pojemnością objętościową w zakresie od około 45 $F cm^{-3}$ do 160 $F cm^{-3}$. Trudno znaleźć artykuły odnoszące się do pojemności objętościowej – najczęściej pojemność prezentuje się w przeliczeniu na jednostkę masy. Jest to dość zaskakujące biorąc pod uwagę fakt, iż objętość stanowi ważny czynnik jeżeli chcemy otrzymać superkondensator, który mógłby być zastosowany np. w samochodach. Ghaffari i współautorzy otrzymali uporządkowane nanorurki węglowe pokryte pEDOTem. Maksymalna wartość pojemności objętościowej wynosiła tylko 84 $F cm^{-3}$ przy gęstości prądu 0,5 $A g^{-1}$ [148]. Z kolei Wilamowska *et al.* dla elektrochemicznie otrzymanych materiałów hybrydowych zawierających pEDOT i nieorganiczne elektroaktywne pochodne błękitu pruskiego uzyskała pojemności objętościowe w zakresie 40-80 $F cm^{-3}$ [219]. Ponadto Lisowska-Oleksiak i współautorzy badali osadzone elektrochemicznie filmy pEDOT/PSS w wodnych i niewodnych

elektrolitach i uzyskali maksymalnie wartości 16 i 25 F cm⁻³ [224,225]. Można zatem uznać, że pojemność otrzymana dla warstwy COOH-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS jest bardzo zadowalająca.

Z kolei wartości pojemności właściwej mieszczą się w zakresie od 45 do 120 F g⁻¹. Są to wyniki względnie wysokie, jeżeli zostaną one porównane do wartości literaturowych. Lota i współautorzy uzyskali pojemność równą 95 F g⁻¹ dla warstwy złożonej z wielościennych nanorurek węglowych (85 wt%) i pEDOTu (15 wt%) dla pomiaru w 1 M H₂SO₄ oraz około 16,0 F g⁻¹ w 1 M Na₂SO₄ [226]. Abdiryim *et al.* osiągnął wartość pojemności właściwej równą 43 F g⁻¹ dla samego pEDOTu i 141 F g⁻¹ dla kompozytów zawierających pEDOT w połączeniu z jednościennymi nanorurkami węglowymi (stanowiącymi 8% wagowych kompozytu) w 1 M H₂SO₄ [169]. Z kolei Bai i współautorzy udokumentowali 73 F g⁻¹ dla pEDOTu i 81 F g⁻¹ dla kompozytu zawierającego polimer przewodzący i MWCNTs w 1 M LiClO₄ [49].

Duże rozpiętości otrzymanych pojemności (zarówno C_w , jak i C_v) mogą wynikać z faktu, że dużo różnych czynników wpływa na właściwości elektrochemiczne otrzymanych kompozytów. Kluczowy wydaje się wpływ nie tylko homogenicznej dyspersji materiału węglowego wewnątrz matrycy polimerowej, ale też sposób funkcjonalizacji i stężenie CNTs.

4. PODSUMOWANIE

Celem pracy doktorskiej było uzyskanie materiału elektrodowego na bazie polimeru przewodzącego oraz różnych typach nanorurek węglowych (sfunkcjonalizowanych niekowalencyjnie, utlenionych, wzbogaconych azotem).

Pierwszym celem pośrednim było zbadanie czy zastosowane metody modyfikacji CNTs pozwoliły na zwiększenie hydrofilowości i reaktywności chemicznej tego materiału węglowego. Uzyskane wyniki badań XPS oraz spektroskopii Ramana sugerują, że udało się przeprowadzić zarówno funkcjonalizację chemiczną nanorurek, jak i domieszkowanie za pomocą plazmy azotowej. Okazało się, że funkcjonalizacja niekowalencyjna przy użyciu środków powierzchniowo czynnych nie jest wystarczająca aby otrzymać CNTs o pożądanych cechach. Może się to wiązać z faktem, że zaadsorbowane na powierzchni nanorurek węglowych ŚPC pozostają w dynamicznej równowadze z otaczającym roztworem, co mocno ogranicza ich zastosowanie. Przeprowadzone modyfikacje nanorurek węglowych zwiększyły ich polarność, dzięki czemu uzyskano homogeniczne wodne zawiesiny CNTs, które z kolei, pozwoliły na otrzymanie jednorodnych materiałów kompozytowych łączących nanorurki i polimer przewodzący pEDOT. Ponadto technika domieszkowania za pomocą plazmy azotowej efektywnie wprowadza heteroatomy w strukturę grafenową, nie powodując przy tym znaczących zmian w strukturze CNTs, co potwierdziły wyniki badań XPS oraz spektroskopii Ramana. Udowodniono ponadto, że grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni nanorurek oraz heteroatomy będące w ich strukturze, wpływają na końcowe właściwości kompozytów, zarówno pod względem odpowiedzi elektrochemicznej, jak i jednorodności struktury.

Udało się również uzyskać nanokompozytu zarówno metodą chemiczną, jak i elektrochemiczną poprzez elektroosadzanie. Oprócz sposobu modyfikacji CNTs, kluczowym aspektem wpływającym na końcowe właściwości kompozytu jest stężenie materiału węglowego w zawiesinie do syntezy. Zbyt duża ilość nanorurek w stosunku do polimeru przewodzącego (pełniącego m. in. rolę materiału wiążącego) może prowadzić do pogorszenia się mechanicznych cech kompozytu takich jak jego giętkość czy adhezja do kolektora prądu.

Niezależnie od metody syntezy, połączenie pEDOT-u i CNTs pozwoliło uzyskać kompozyty łączące w sobie unikalne właściwości każdego z komponentów. Nanorurki węglowe wzmocniły właściwości mechaniczne polimeru, zwiększyły porowatość i usprawniły dyfuzję jonów, a polimer, jako dobrze przewodząca matryca, zmniejszył rezystancję materiału węglowego i zwiększył pojemność właściwą.

W przypadku chemicznej polimeryzacji, najwyższą pojemność zarówno w elektrolitach wodnych, jak i niewodnych, udało się uzyskać dla warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl₄. Kompozyt ten wyróżnia się również najwyższą przewodnością, co potwierdza znaczący wpływ nanorurek węglowych. W przypadku elektroosadzania, najwyższą wolumetryczną pojemnością charakteryzował się kompozyt COOH-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS (ponad 160 F cm⁻³), natomiast najlepszą pojemnością masową – warstwa (p)N-CNTs/pEDOT/PSS (~120 F g⁻¹). Dla wszystkich zbadanych kompozytów najwyższe wartości pojemności uzyskano w środowisku kwaśnym. Może to być związane z: i) pseudopojemnością redoks grup funkcyjnych i/lub wbudowanych

heteroatomów, *ii*) wysokim przewodnictwem molowym elektrolitu, *iii*) dużą ruchliwością protonu, *iv*) adsorpcją wodoru. Można zatem wysnuć wniosek, iż odpowiedni wybór elektrolitu do superkondensatora stanowi znacząco wpływa na jego pojemność, a tym samym jego energię właściwą.

Na podstawie wyników EIS można wyciągnąć wniosek, iż obecność w matrycy polimerowej sfunkcjonalizowanych nanorurek nie zmienia znacząco rezystancji warstwy elektrodowej, ani rezystancji transferu ładunku. Jednakże może ona wpłynąć na poprawę dyfuzji jonów oraz zwiększenie się pojemności elektrycznej filmu.

Tym samym udowodniono, że łączenie ze sobą materiałów o różnym mechanizmie magazynowania energii może być dobrym rozwiązaniem.

WYKAZ LITERATURY

- [1] U.S. Energy Information Administration <https://www.eia.gov/> dostępna 21.03.2017.
- [2] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications.*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- [3] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1993.
- [4] G. Kortum, *Elektrochemia*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1970.
- [5] J. Koryta, J. Dvořák, B. Vlasta, *Elektrochemia*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1980.
- [6] A. Kiszka, *Elektrochemia II. Elektrodyka*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [7] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, 2013.
- [8] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Second, John Wiley & Sons, INC., 2001.
- [9] Z. Stojek, *The Electrical Double Layer and Its Structure. W: Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications (praca zbiorowa pod redakcją F. Scholz)* Springer, 2010, str. 3–8.
- [10] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, CRC Press, 2016.
- [11] B.E. Conway, B. V. Tilak, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3571–3594.
- [12] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597.
- [13] B.E. Conway, W.G. Pell, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 637–644.
- [14] G. Lota, K. Fic, K. Jurewicz, E. Frackowiak, *Cent. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 20–24.
- [15] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1293–1302.
- [16] G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1592.
- [17] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [18] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950.
- [19] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–54.
- [20] T. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3541–3552.
- [21] G. Lota, E. Frackowiak, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 87–90.
- [22] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 654–668.
- [23] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539.

- [24] Y.H. Lee, K.H. Chang, C.C. Hu, *J. Power Sources* **227** (2013) 300–308.
- [25] A. Dettlaff, M. Wilamowska, *Synth. Met.* **212** (2016) 31–43.
- [26] A.B. Fuertes, G.A. Ferrero, M. Sevilla, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 14439–14448.
- [27] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, *J. Mater. Chem. A* **4** (2015) 1144–1173.
- [28] W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, J. Huang, J. Yang, D. Zhao, Z. Jiang, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 569–573.
- [29] D.W. Wang, F. Li, L.C. Yin, X. Lu, Z.G. Chen, I.R. Gentle, G.Q. Lu, H.M. Cheng, *Chem. - A Eur. J.* **18** (2012) 5345–5351.
- [30] S. Yamazaki, T. Ito, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta* **86** (2012) 294–297.
- [31] G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 38–41.
- [32] M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [33] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Zeraouli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120** (2014) 59–80.
- [34] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **22** (2010) E28–62.
- [35] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, 2002.
- [36] P. Droege, *Urban Energy Transition From Fossil Fuels to Renewable Power*, Elsevier Science, 2008.
- [37] J. Miller, A. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 53–57.
- [38] Y. Li, J. Song, J. Yang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **37** (2014) 627–633.
- [39] M.E. Abdelhamid, A.P. O'Mullane, G.A. Snook, *RSC Adv.* **5** (2015) 11611–11626.
- [40] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, Y. Cui, *Nano Energy* **2** (2013) 213–234.
- [41] A. Dettlaff, M. Wilamowska-Zawłocka, E. Klugmann-Radziemska, *Chemik* **70** (2016) 247–254.
- [42] J.B. Goodenough, K.S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 1167–1176.
- [43] P.J. Hall, M. Mirzaeian, S.I. Fletcher, F.B. Sillars, A.J.R. Rennie, G.O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 1238–1251.
- [44] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11–27.
- [45] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **26** (2014) 2219–2251.
- [46] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, *J. Power Sources* **196** (2011) 1–12.
- [47] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, *Nat. Commun.* **7** (2016) 1–13.
- [48] J.Y. Lee, K. Liang, K.H. An, Y.H. Lee, *Synth. Met.* **150** (2005) 153–157.
- [49] X. Bai, X. Hu, S. Zhou, J. Yan, C. Sun, P. Chen, L. Li, *Electrochim. Acta* **87** (2013) 394–400.

- [50] L. Dai, D.W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, *Small* **8** (2012) 1130–66.
- [51] X. Sun, H. Sun, H. Li, H. Peng, *Adv. Mater.* **25** (2013) 5153–5176.
- [52] C. Chen, Y. Zhang, *Nanowelded Carbon Nanotubes: From Field-Effect Transistors to Solar Microcells*, Springer, 2008.
- [53] K. Kordatos, A.D. Vlasopoulos, S. Strikos, A. Ntziouni, S. Gavela, S. Trasobares, V. Kasselouri-Rigopoulou, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2466–2472.
- [54] B.K. Kaushik, M.K. Majumder, *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects Analysis and Design*, Springer, 2015.
- [55] A. Dettlaff, M. Wilamowska-Zawłocka, E. Klugmann-Radziemska, *Przem. Chem.* **96** (2017) 218–222.
- [56] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications*, World Scientific, 2004.
- [57] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **61** (2001) 1899–1912.
- [58] P. Taylor, Y. Lan, Y. Wang, Z.F. Ren, *Adv. Phys.* **60** (2011) 553–678.
- [59] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **106** (2006) 1105–1136.
- [60] G. Lota, K. Lota, E. Frackowiak, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1828–1832.
- [61] H.-S.P. Wong, D. Akinwande, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*, Cambridge University Press, 2010.
- [62] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 4889–4899.
- [63] A. Morelos-Gómez, F. Tristán-López, R. Cruz-Silva, S.M. Vega-Díaz, M. Terrones, *Modified Carbon Nanotubes*. W: *Springer Handbook of Nanomaterials* (Praca zbiorowa pod redakcją R. Vajtai) Springer, 2013, str. 188–232.
- [64] M. Terrones, A.G. Souza Filho, A.M. Rao, *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*. W: *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Praca zbiorowa pod redakcją A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus) Springer, 2008, str. 531–604.
- [65] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* **396** (1998) 323–324.
- [66] M. V. Chernysheva, E.A. Kiseleva, N.I. Verbitskii, A.A. Eliseev, A. V. Lukashin, Y.D. Tretyakov, S. V. Savilov, N.A. Kiselev, O.M. Zhigalina, A.S. Kumskov, A. V. Krestinin, J.L. Hutchison, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **40** (2008) 2283–2288.
- [67] P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon N. Y.* **48** (2010) 575–586.
- [68] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon N. Y.* **33** (1995) 883–891.
- [69] S. Van Dommele, PhD Thesis: *Nitrogen Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Catalysis*, University of Utrecht, 2008.
- [70] J. McMurry, *Organic Chemistry*, Thomson, 2008.
- [71] C. Ewels, M. Glerup, V. Krstic, *Chemistry of Carbon Nanotubes*, American Scientific Publishers, 2007.

- [72] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, *Catalysts* **5** (2015) 1574–1602.
- [73] C.P. Ewels, M. Glerup, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** (2005) 1345–1363.
- [74] S. Hussain, R. Amade, E. Jover, E. Bertran, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 7620–7628.
- [75] B. Dawoud, E. Amer, D. Gross, *Int. J. Energy Res.* **31** (2007) 135–147.
- [76] L. Wang, R. Wang, H. Zhao, L. Liu, D. Jia, *Mater. Lett.* **149** (2015) 85–88.
- [77] D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 1800–1809.
- [78] K.-S. Kim, S.-J. Park, *J. Electroanal. Chem.* **673** (2012) 58–64.
- [79] P.P. Sharma, J. Wu, R.M. Yadav, M. Liu, C.J. Wright, C.S. Tiwary, B.I. Yakobson, J. Lou, P.M. Ajayan, X.D. Zhou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54** (2015) 13701–13705.
- [80] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, K.S. Loh, *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 11444–11450.
- [81] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **87** (2013) 709–716.
- [82] A. Zhao, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, W. Xia, *Electrochim. Acta* **98** (2013) 139–145.
- [83] D.P. Dubal, N.R. Chodankar, Z. Caban-Huertas, F. Wolfart, M. Vidotti, R. Holze, C.D. Lokhande, P. Gomez-Romero, *J. Power Sources* **308** (2016) 158–165.
- [84] Q. Zhao, X. Wang, H. Xia, J. Liu, H. Wang, J. Gao, Y. Zhang, J. Liu, H. Zhou, X. Li, S. Zhang, X. Wang, *Electrochim. Acta* **173** (2015) 566–574.
- [85] R. Silva, D. Voiry, M. Chhowalla, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 7823–7826.
- [86] W. Xia, J. Masa, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 593–596.
- [87] M. Antonietti, K. Müllen, *Chemical Synthesis and Applications of Graphene and Carbon Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2017.
- [88] N.G. Tsierkezos, S.H. Othman, U. Ritter, L. Hafermann, A. Knauer, J.M. Köhler, C. Downing, E.K. McCarthy, *Sensors Actuators B Chem.* **231** (2016) 218–229.
- [89] N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **648** (2010) 169–175.
- [90] Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, *Carbon N. Y.* **48** (2010) 3057–3065.
- [91] D. Higgins, Z. Chen, Z. Chen, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1570–1575.
- [92] M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, H. Abou-Rachid, X. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 4563–4568.
- [93] A.R. John, P. Arumugam, *J. Power Sources* **277** (2015) 387–392.
- [94] G. Keru, P.G. Ndungu, V.O. Nyamori, *J. Nanomater.* **2013** (2013) 1–7.

- [95] A.A. Koós, F. Dillon, E.A. Obraztsova, A. Crossley, N. Grobert, *Carbon N. Y.* **48** (2010) 3033–3041.
- [96] A.Z. Sadek, V. Bansal, D.G. McCulloch, P.G. Spizzirri, K. Latham, D.W.M. Lau, Z. Hu, K. Kalantar-Zadeh, *Sensors Actuators, B Chem.* **160** (2011) 1034–1042.
- [97] V. Thirumal, A. Pandurangan, R. Jayavel, S.R. Krishnamoorthi, R. Ilangovan, *Curr. Appl. Phys.* **16** (2016) 816–825.
- [98] R. Kumar, R.K. Singh, R.S. Tiwari, *Mater. Des.* **94** (2016) 166–175.
- [99] J.-B. Kim, S.-J. Kong, S.-Y. Lee, J.-H. Kim, H.-R. Lee, C.-D. Kim, B.-K. Min, *J. Korean Phys. Soc.* **60** (2012) 1124–1128.
- [100] A. Kumar, S. Parveen, S. Husain, J. Ali, M. Zulfequar, Harsh, M. Husain, *Appl. Surf. Sci.* **322** (2014) 236–241.
- [101] A. Salar Elahi, K. Mikaili Agah, M. Ghoranneviss, *Results Phys.* **7** (2017) 757–761.
- [102] A.U. Haq, J. Lim, J.M. Yun, W.J. Lee, T.H. Han, S.O. Kim, *Small* **9** (2013) 3829–3833.
- [103] C. Kim, H.-R. Lee, H.T. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **183** (2016) 8–12.
- [104] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, M. Terrones, J.Y. Cavallé, *Chem. Phys. Lett.* **444** (2007) 1–8.
- [105] L. Shi, M. Sauer, O. Domanov, P. Rohringer, P. Ayala, T. Pichler, *Phys. Status Solidi* **252** (2015) 2558–2563.
- [106] C.H. Choi, S.Y. Lee, S.H. Park, S.I. Woo, *Appl. Catal. B Environ.* **103** (2011) 362–368.
- [107] C.H. Choi, S.H. Park, S.I. Woo, *Appl. Catal. B Environ.* **119–120** (2012) 123–131.
- [108] X. Li, L. Kong, J. Yang, M. Gao, T. Hu, X. Wu, M. Li, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **113** (2013) 735–739.
- [109] Z. Xu, H. Li, M. Fu, H. Luo, H. Sun, L. Zhang, K. Li, B. Wei, J. Lu, X. Zhao, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 18230.
- [110] Z. Zhao, Y. Dai, G. Ge, X. Guo, G. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 18895–18899.
- [111] Y. Wang, Y. Liu, W. Liu, H. Chen, G. Zhang, *J. Wang, Mater. Lett.* **154** (2015) 64–67.
- [112] T. Pan, H. Liu, G. Ren, Y. Li, X. Lu, Y. Zhu, *Sci. Bull.* **61** (2016) 889–896.
- [113] H.T. Chung, P. Zelenay, *Chem. Commun.* **51** (2015) 13546–13549.
- [114] U. Dettlaff-Weglikowska, J.-M. Benoit, P.-W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, S. Roth, *Curr. Appl. Phys.* **2** (2002) 497–501.
- [115] H.T. Ham, C.M. Koo, S.O. Kim, Y.S. Choi, I.J. Chung, *Macromol. Res.* **12** (2004) 384–390.
- [116] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, X. Fan, *Appl. Surf. Sci.* **276** (2013) 476–481.
- [117] A. Yildirim, T. Seçkin, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014) 1–6.
- [118] P. Santhosh, A. Gopalan, K.P. Lee, *J. Catal.* **238** (2006) 177–185.

- [119] B. Pan, D. Cui, R. He, F. Gao, Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **417** (2006) 419–424.
- [120] T.C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 338–341.
- [121] M. Sevilla, L. Yu, L. Zhao, C.O. Ania, M. Titiric, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2** (2014) 1049–1055.
- [122] R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4208–4215.
- [123] M. Scardamaglia, C. Struzzi, F.J. Aparicio Rebollo, P. De Marco, P.R. Mudimela, J.-F. Colomer, M. Amati, L. Gregoratti, L. Petaccia, R. Snyders, C. Bittencourt, *Carbon N. Y.* **83** (2015) 118–127.
- [124] Y.H. Lai, H. Bin Lian, K.Y. Lee, *Diam. Relat. Mater.* **18** (2009) 544–547.
- [125] G.R.S. Iyer, P.D. Maguire, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 16162.
- [126] L. Hussein, *RSC Adv.* **6** (2016) 13088–13100.
- [127] Y. Li, N. Chopra, *Carbon N. Y.* **77** (2014) 675–687.
- [128] W.J. Lee, U.N. Maiti, J.M. Lee, J. Lim, T.H. Han, S.O. Kim, *Chem. Commun.* **50** (2014) 6818–30.
- [129] T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C.W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wagberg, *Carbon N. Y.* **50** (2012) 3535–3541.
- [130] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, K.L. Lim, *Electrochim. Acta* **129** (2014) 47–54.
- [131] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, *Carbon N. Y.* **50** (2012) 3–33.
- [132] T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 24802.
- [133] X. Mao, G.C. Rutledge, T.A. Hatton, *Nano Today* **9** (2014) 405–432.
- [134] K. Fink, J. Boratyński, *Postepy Hig. Med. Dosw.* **68** (2014) 1276–1286.
- [135] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon N. Y.* **46** (2008) 833–840.
- [136] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, *Carbon N. Y.* **49** (2011) 24–36.
- [137] M. Pandurangappa, G.K. Raghu, Chemically Modified Carbon Nanotubes: Derivatization and their Applications. W: Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices (praca zbiorowa pod redakcją J.M. Marulanda) 2008, str. 499–526.
- [138] G. Inzelt, Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [139] W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Brédas, *Phys. Rep.* **319** (1999) 231–251.
- [140] Y. Li, Organic Optoelectronic Materials, Springer, Cham, 2015.

- [141] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties and Characetrization, 2007.
- [142] A. Elschner, S. Kirchmeyer, PEDOT. Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer., CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [143] R. Kroon, D.A. Mengistie, D. Kiefer, J. Hynynen, J.D. Ryan, L. Yu, C. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 6147–6164.
- [144] L. Okrasa, J. Ulański, [Http://www.kfm.p.lodz.pl/](http://www.kfm.p.lodz.pl/) (2014) dostępna dnia 24.04.2017.
- [145] S. Roth, D. Carroll, One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- [146] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 135–190.
- [147] S. Roth, D. Carroll, One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.
- [148] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, D. Bhattacharya, K.K. Gleason, B.L. Wardle, Q.M. Zhang, *Electrochim. Acta* **112** (2013) 522–528.
- [149] D.E. Shen, L.A. Estrada, A.M. Österholm, D.H. Salazar, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 7509.
- [150] B.N. Reddy, M. Deepa, A.G. Joshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 2062–71.
- [151] H. Lee, H. Kim, M.S. Cho, J. Choi, Y. Lee, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 7460–7466.
- [152] T. Tevi, S.W. Saint Birch, S.W. Thomas, A. Takshi, *Synth. Met.* **191** (2014) 59–65.
- [153] Y.K. Hsu, Y.C. Chen, Y.G. Lin, L.C. Chen, K.H. Chen, *J. Power Sources* **242** (2013) 718–724.
- [154] R. Liu, S. Il Cho, S.B. Lee, *Nanotechnology* **19** (2008) 215710.
- [155] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, D. Bhattacharya, K.K. Gleason, B.L. Wardle, Q.M. Zhang, *Electrochim. Acta* **112** (2013) 522–528.
- [156] J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, A. Fin, *J. Electroanal. Chem.* **489** (2000) 17–27.
- [157] K.H. Skorenko, A.C. Faucett, J. Liu, N.A. Ravvin, W.E. Bernier, J.M. Mativetsky, W.E. Jones, *Synth. Met.* **209** (2015) 297–303.
- [158] D. Muenmart, R. Tarsang, S. Jungsuttiwong, T. Keawin, T. Sudyoardsuk, V. Promarak, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 14579.
- [159] D.N. Nguyen, H. Yoon, *Polymers* **8** (2016) 1–38.
- [160] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, CRC Press, 2011.
- [161] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *J. Power Sources* **153** (2006) 413–418.
- [162] D. Antiohos, G. Folkes, P. Sherrell, S. Ashraf, G.G. Wallace, P. Aitchison, A.T. Harris, J. Chen, A.I. Minett, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 15987.
- [163] C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 525–537.

- [164] L. Chen, Z. Song, G. Liu, J. Qiu, C. Yu, J. Qin, L. Ma, F. Tian, W. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 360–365.
- [165] S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 593–598.
- [166] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007) 2981–2985.
- [167] K. Lota, G. Lota, A. Sierczynska, I. Acznik, *Synth. Met.* **203** (2015) 44–48.
- [168] Y. Li, L. Kang, G. Bai, P. Li, J. Deng, X. Liu, Y. Yang, F. Gao, W. Liang, *Electrochim. Acta* **134** (2014) 67–75.
- [169] T. Abdiryim, A. Ubul, R. Jamal, F. Xu, A. Rahman, *Synth. Met.* **162** (2012) 1604–1608.
- [170] C. Fernández-Sánchez, C.J. McNeil, K. Rawson, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **24** (2005) 37–48.
- [171] C. Klumpp, K. Kostarelos, M. Prato, A. Bianco, *Biochim. Biophys. Acta* **1758** (2006) 404–412.
- [172] P. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, *Compos. Part A* **41** (2010) 1345–1367.
- [173] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon N. Y.* **43** (2005) 3124–3131.
- [174] A. Jung, R. Graupner, L. Ley, A. Hirsch, *Phys. Status Solidi* **243** (2006) 3217–3220.
- [175] A. Dettlaff, M. Sawczak, E. Klugmann-Radziemska, R. Miotk, M. Wilamowska-Zawłocka, *RSC Adv.* (w trakcie recenzji) (2017).
- [176] Y.A.J. Al-Hamadani, K.H. Chu, A. Son, J. Heo, N. Her, M. Jang, C.M. Park, Y. Yoon, *Sep. Purif. Technol.* **156** (2015) 861–874.
- [177] E. Arici, S. Karazhanov, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **41** (2016) 137–149.
- [178] K. Fic, G. Lota, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta* **60** (2012) 206–212.
- [179] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon N. Y.* **43** (2005) 1731–1742.
- [180] F. Tuinstra, L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126–1130.
- [181] A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095–14107.
- [182] M.N. Tchoul, W.T. Ford, G. Lolli, D.E. Resasco, *Chem. Mater.* **19** (2007) 5765–5772.
- [183] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Compd.* **501** (2010) 77–84.
- [184] O. Beyssac, B. Goffe, J. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, *Spectrochim. Acta Part A* **59** (2003) 2267–2276.
- [185] Y. Li, N. Chopra, *Carbon N. Y.* **77** (2014) 675–687.
- [186] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon N. Y.* **43** (2005) 1731–1742.
- [187] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, *Vib. Spectrosc.* **74** (2014) 57–63.

- [188] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 64304.
- [189] K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L.G. Cançado, M.A. Pimenta, A. Jorio, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 117–121.
- [190] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 163106.
- [191] R. Yudianti, H. Onggo, Y. Saito, T. Iwata, J. Azuma, *Open Mater. Sci. J.* **5** (2011) 242–247.
- [192] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* **388** (1997) 257–259.
- [193] A. Dettlaff, P.R. Das, L. Komsiyńska, O. Osters, M. Wilamowska-Zawłocka, publikacja będzie wysłana do czasopisma z listy filadelfijskiej.
- [194] B.-J. Kim, J.-P. Kim, J.-S. Park, *Nanoscale Res. Lett.* **9** (2014) 236.
- [195] C.A. Thorogood, G.G. Wildgoose, A. Crossley, R.M.J. Jacobs, J.H. Jones, R.G. Compton, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4964–4974.
- [196] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su, *Chem. Commun. (Camb.)* (2008) 4891–4893.
- [197] Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7491.
- [198] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 4085.
- [199] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, *Carbon N. Y.* **35** (1997) 1799–1810.
- [200] A. Benko, A. Frączek-Szczypta, E. Menaszek, J. Wyrwa, M. Nocuń, M. Błażewicz, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **26** (2015) 1–13.
- [201] A.I. Stadnichenko, S. V. Koshcheev, A.I. Boronin, *Moscow Univ. Chem. Bull.* **62** (2007) 343–349.
- [202] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.* **17** (2005) 491–501.
- [203] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, *Carbon N. Y.* **33** (1995) 1641–1653.
- [204] M. Yang, B. Cheng, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7021–7027.
- [205] C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 525–537.
- [206] Y. Lei, H. Oohata, S. Kuroda, S. Sasaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.* **149** (2005) 211–217.
- [207] L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 8319–8323.
- [208] J.H. Jang, S. Yoon, B.H. Ka, Y.-H. Jung, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1418–1422.

- [209] X. Li, K. Song, G. Wei, R. Lu, C. Zhu, *Energies* **8** (2015) 7703–7728.
- [210] A. Ullah, A. Rauf, U.A. Rana, R. Qureshi, M.N. Ashiq, H. Hussain, H.-B. Kraatz, A. Badshah, A. Shah, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) H157–H163.
- [211] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer, 2014.
- [212] F. Béguin, K. Kierzek, M. Friebe, A. Jankowska, J. Machnikowski, K. Jurewicz, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2161–2167.
- [213] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **78** (2004) 981–987.
- [214] J.E. Yang, I. Jang, M. Kim, S.H. Baeck, S. Hwang, S.E. Shim, *Electrochim. Acta* **111** (2013) 136–143.
- [215] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, Y. Tong, Y. Li, *Nano Lett.* **14** (2014) 2522–7.
- [216] R. Ranjusha, K.M. Sajesh, S. Roshny, V. Lakshmi, P. Anjali, T.S. Sonia, A. Sreekumaran Nair, K.R.V. Subramanian, S. V. Nair, K.P. Chennazhi, A. Balakrishnan, *Microporous Mesoporous Mater.* **186** (2014) 30–36.
- [217] Y. Xiao, X. Cui, D.C. Martin, *J. Electroanal. Chem.* **573** (2004) 43–48.
- [218] Y. Ma, F. Zhao, B. Zeng, *Talanta* **104** (2013) 27–31.
- [219] M. Wilamowska, A. Lisowska-Oleksiak, *Solid State Ionics* **188** (2011) 118–123.
- [220] D. Antiohos, G. Folkes, P. Sherrell, S. Ashraf, G.G. Wallace, P. Aitchison, A.T. Harris, J. Chen, A.I. Minett, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 15987.
- [221] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *J. Power Sources* **195** (2010) 4234–4241.
- [222] M. Seredych, M. Koscinski, M. Sliwiska-Bartkowiak, T.J. Bandosz, *J. Power Sources* **220** (2012) 243–252.
- [223] A. Lisowska-Oleksiak, A. Nowak, *Solid State Ionics* **179** (2008) 72–78.
- [224] A. Lisowska-Oleksiak, A. Kupniewska, *Solid State Ionics* **157** (2003) 241–248.
- [225] A. Lisowska-Oleksiak, K. Kazubowska, A. Kupniewska, *J. Electroanal. Chem.* **501** (2001) 54–61.
- [226] Q. Yang, S.K. Pang, K.C. Yung, *J. Electroanal. Chem.* **728** (2014) 140–147.

WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 1.1. Prognozowana energia netto wygenerowana na świecie do 2040 roku z uwzględnieniem podziału na źródła pochodzenia. Opracowanie własne na podstawie: [1].....	11
Rys. 1.2. Zużycie energii elektrycznej pochodzącej z odnawialnych źródeł energii na świecie (stan z listopada 2016 roku). Opracowanie własne wg: [1].....	11
Rys. 2.1. Modele podwójnej warstwy elektrycznej: a) Helmholtza, b) Gouy'a – Chapmana, c) Gouy'a – Chapmana – Sterna. Żółta krzywa pokazuje zależność potencjału od odległości od elektrody. φ_r – potencjał wewnętrzny roztworu, inaczej potencjał Galvaniego roztworu; φ_e – potencjał Galvaniego elektrody. Opracowanie własne na podstawie: [7,8].....	15
Rys. 2.2. Współczesny model podwójnej warstwy elektrycznej. Opracowanie własne na podstawie: [8,9]	16
Rys. 2.3. Utlenianie i redukcja grupy chinonowej w elektrolicie a) kwaśnym, b) obojętnym bądź zasadowym. Opracowanie wg: [22–25]	20
Rys. 2.4. Przykładowe reakcje redoks grup azotowych wbudowanych w strukturę CNTs: a) pirydynowej, b,c) pirolowej, oraz grupy funkcyjnej: d,e) aminowej. Opracowanie wg: [18,24,26–28].....	21
Rys. 2.5. Reakcja redoks hydroksypirydyną. Opracowanie własne wg: [24,26,27,29] ..	21
Rys. 2.6. Zasada domieszkowania typu p i n. Opracowanie własne na podstawie na podstawie: [32]	22
Rys. 2.7. Przykładowa krzywa woltametryczna a) superkondensatora, b) baterii. Zielone przerywane krzywe pokazują przebiegi pojedynczych reakcji redoks. Opracowanie własne.....	25
Rys. 2.8. Krzywe ładowania i rozładowania idealnego kondensatora elektrochemicznego i baterii. Opracowanie własne na podstawie: [2].....	25
Rys. 2.9. Wykres Ragone'a. Opracowanie własne: [41].....	26
Rys. 2.10. Zasada działania EDLC pokazana na przykładzie jego ładowania. Opracowanie własne	28
Rys. 2.11. Proces tworzenia nanorurki węglowej. Wstawka: a) SWCNTs, b) DWCNTs, c) MWCNTs. Opracowanie własne: [55]	32
Rys. 2.12. Wizualizacja wektora chiralnego (kropkowane linie wskazują miejsca przecięcia płaszczyzny; nanorurka powstanie poprzez takie jej zwiniecie by początek i koniec wektora chiralnego stykał się ze sobą) oraz podział CNTs w zależności od kierunku skręcenia wskazanego przez strzałki: a) nanorurki "zygzakowate", b) nanorurki "fotelowe", c) nanorurki "skrętne". Opracowanie własne na podstawie: [57]	33
Rys. 2.13. Modele molekularne przedstawiające schematycznie: a) domieszkowanie endohedralne, b) domieszkowanie egzohedralne, c) domieszkowanie w płaszczyźnie grafenowej. Opracowanie własne na podstawie: [63,64]	36
Rys. 2.14. Konfiguracje elektronowe azotu: a) pirydynowego, b) pirolowego, c) czwartorzędowego. Opracowanie własne na podstawie: [69–73].....	37
Rys. 2.15. Prekursory bogate w azot będące cieczami jonowymi: a) EMIM-dca, b) BMIM-tcm. Opracowanie własne.....	38

Rys. 2.16. Przykładowe konfiguracje azotu wbudowanego w strukturę grafenową: a) azot aminowy pierwszorzędowy, b) azot nitrylowy, c) azot pirydynowy, d) azot międzywęzłowy, e) azot czwartorzędowy, wbudowany z miejsce węgla, f) kompleks azot pirydynowy - dziura, g) azot pirolowy, h) azot pirazolowy. Opracowanie własne na podstawie: [71,73,128]	40
Rys. 2.17. Przykładowe konfiguracje tlenu i azotu wbudowanego w strukturę grafenową: a) tlenek N-pirydiny, b) grupa laktamowa, c) grupa nitrowa, d) grupa amidowa, e) grupa hydroksypirydynowa, f) grupa nitrozyłowa. Opracowanie własne	40
Rys. 2.18. Transformacja Thrower-Stone-Wales'a. Opracowanie własne wg: [63]	42
Rys. 2.19. Defekty CNTs ingerujące w hybrydyzację sp^2 węgla w strukturze grafenowej. Opracowanie własne na podstawie: [63].....	43
Rys. 2.20. Wybrane sposoby modyfikacji niekowalencyjnej nanorurek węglowych: a) owijanie polimeru wokół CNTs, b) zastosowanie środków powierzchniowo czynnych. Opracowanie własne na podstawie: [132].....	44
Rys. 2.21. Przykładowe konfiguracje wbudowanego w nanorurki tlenu: a) grupa karboksylowa, b) bezwodnik kwasowy, c) grupa hydroksylowa, d) grupa aldehydowa, e) grupa chinonowa, f) grupa pironowa, g) grupa eterowa, h) grupa piranowa, i) grupa ketonowa, j) grupa hydroksychinonowa. Opracowanie własne wg: [63]	46
Rys. 2.22. Organiczna funkcjonalizacja nanorurek prowadzące do wprowadzenia azotowych grup funkcyjnych na ich powierzchni. Opracowanie własne wg: [137]	47
Rys. 2.23. Podział polimerów aktywnych elektrochemicznie. Opracowanie własne na podstawie: [138]	47
Rys. 2.24. Przykłady polimerów skoniugowanych: a) poliacetylen - pA, b) polipirol - pPy, c) politiofen - pTh, d) poli(<i>p</i> -fenylenowinylen) - pPV, e) polianilina - pANI, f) poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) – pEDOT, g) polifenylen - pPP. Opracowanie własne	48
Rys. 2.25. Hybrydyzacja węgla sp^2 wraz ze stanami energetycznymi poszczególnych elektronów.	48
Rys. 2.26. Przewodność właściwa polimerów skoniugowanych. Opracowanie własne na podstawie: [138]	49
Rys. 2.27. Domieszkowanie typu p i n na przykładzie poliacetyleny. Opracowanie własne na podstawie: [145,146].....	50
Rys. 2.28. Rodzaje solitonów wraz z liczbą spinową. Opracowanie własne na wg: [145]	51
Rys. 2.29. Formy fenylenu: a) podstawowa, b) chinonowa. Wg: [145]	51
Rys. 2.30. Mechanizm domieszkowania typu p pEDOTu. Strzałki narysowane na diagramie energetycznym linią przerywaną przedstawiają możliwe przejścia elektronowe. Opracowanie własne na podstawie: [142,145,146]	52
Rys. 2.31. Struktury mezomeryczne domieszkowanego pEDOTu. Opracowanie własne wg: [142].....	54
Rys. 2.32. Struktura pEDOT/PSS. Opracowanie własne wg: [141]	54

Rys. 2.33. Mechanizm polimeryzacji na przykładzie trimeru EDOTu. Opracowanie własne na podstawie: [39,141,157,158]	55
Rys. 2.34. Chemiczna polimeryzacja EDOTu. Opracowanie własne na podstawie: [141,160].....	56
Rys. 2.35. Wykres zmian nadawanego elektrodom potencjału od czasu. Opracowanie własne.....	59
Rys. 2.36. Zmiana przykładanego napięcia i otrzymywanego prądu w funkcji czasu. Opracowanie własne	60
Rys. 2.37. Obwód zastępczy Randles'a, R_e – opór elektrolitu pomiędzy elektrodą pracującą a referencyjną, C_{dl} – pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, R_{ct} – opór związany z przeniesieniem ładunku, W – tzw. impedancja Warburga odzwierciedlająca wpływ transportu masowego elektroaktywnych pierwiastków. Opracowanie własne na podstawie [170].....	62
Rys. 3.1. Schemat procedury chemicznego otrzymywania (c)N-CNTs (pirydyna jest dodawana w celu neutralizacji tworzącego się HCl)	69
Rys. 3.2. Sposób domieszkowania CNTs przy użyciu przepływowej plazmy azotowej [175].....	70
Rys. 3.3. 1 mg ml ⁻¹ CNTs a) w wodzie, b) w roztworze SDBS, c) w roztworze Tritonu™ X-100	72
Rys. 3.4. Nanorurki funkcjonalizowane kowalencyjnie w wodzie: a) ox-CNTs_80°C, b) ox-CNTs, c) (c)N-CNTs oraz d) nanorurki komercyjne w COOH-CNTs 0,1 M NaPSS [25]	74
Rys. 3.5. Nanorurki węglowe domieszkowane azotem poprzez plazmę w komorze przez czas: a) 2 minut, b) 5 minut, c) 20 minut, d) 1 godziny. Dolne fiołki - zawiesiny poddane ultradźwiękom przez 1 h, środkowe – przez 4 h, górne - przez 8 h [175].....	75
Rys. 3.6. Nanorurki modyfikowane plazmą azotową metodą dynamiczną przy mocy a) 250 W rozproszone w wodzie, b) 1000 W z dodatkiem PSS (0,1 M), c) 1000 W z dodaną wibracją rozproszone w wodzie, d) 1000 W z dodaną wibracją z dodatkiem PSS (0,1 M) [175].....	76
Rys. 3.7. Zdjęcia otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) (c)N-CNTs, d) (p)N-CNTs.....	77
Rys. 3.8. Powiększenie a) x100 000 ox-CNTs, b) x 200 000 (p)N-CNTs wraz ze zmierzonymi wartościami średnic zewnętrznych nanorurek [175]	77
Rys. 3.9. Widmo rozpraszania Ramana pokazujące różnice w strukturze nanorurek węglowych przed i po utlenianiu. Wstawka: porównanie CNTs z komercyjnie dostępnymi COOH-CNTs [25]	78
Rys. 3.10. Wykresy dopasowań widm Ramana: CNTs, ox-CNTs_80°C i ox-CNTs [25] 79	
Rys. 3.11. Widmo rozpraszania Ramana ilustrujące różnice w strukturze nanorurek węglowych przed i po modyfikowaniu. Wstawka: porównanie nanorurek niemodyfikowanych z (c)N-CNTs oraz (p)N-CNTs.....	81
Rys. 3.12. Wykresy dopasowań widm Ramana: CNTs, (p)N-CNTs_80°C i (c)N-CNTs 82	
Rys. 3.13. Dopasowania widm C 1s: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) COOH-CNTs [193]	84
Rys. 3.14. Dopasowania widm O 1s: a) CNTs, b) ox-CNTs, c) COOH-CNTs [193]	84

Rys. 3.15. Dopasowania widm dla (p)N-CNTs_50W: a) C 1s, b) N 1s; (p)N-CNTs: c) C 1s, d) N 1s; (c)N-CNTs: e) C 1s, f) N 1s oraz CNTs: g) C 1s	88
Rys. 3.16. Krzywe voltamperometryczne CNTs, ox-CNTs, (p)N-CNTs, (c)N-CNTs otrzymane w 0,1 M KCl	89
Rys. 3.17. Schemat procedury przygotowania kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	91
Rys. 3.18. Schemat procedury przygotowania kompozytu TrX-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	91
Rys. 3.19. Wyniki DSC dla kompozytów ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ , TrX-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ oraz ox-CNTs/pEDOT/PSS; wstawka a) DSC polimerów przewodzących elektronowo: pEDOT/PSS, pEDOT/FeCl ₄ ; wstawka b) pozostałe komponenty wchodzące w skład kompozytów [193]	92
Rys. 3.20. Program temperaturowy analizy termogravimetrycznej	93
Rys. 3.21. Ubytek masy podczas analizy termogravimetrycznej kompozytów: a) ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ , b) ox-CNTs/pEDOT/PSS	93
Rys. 3.22. Przykładowa warstwa nanokompozytu naniesiona na folię aluminiową techniką dr Blade'a	94
Rys. 3.23. Wyniki badania metodą voltamperometrii cyklicznej warstw elektrodowych; elektrolit 0,1 M KCl; szybkość polaryzacji 0,05 V s ⁻¹ [193]	96
Rys. 3.24. Krzywe voltamperometryczne warstw: a) pEDOT/Cl, b) ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ , c) pEDOT/PSS, d) ox-CNTs/pEDOT/PSS w zależności od szybkości polaryzacji; elektrolit 0,1 M KCl [193]	97
Rys. 3.25. Krzywe voltamperometryczne dla kompozytu ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ w różnych elektrolitach; szybkość polaryzacji 0,2 V s ⁻¹ [193]	98
Rys. 3.26. Porównanie pojemności właściwej warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ w różnych elektrolitach w zależności od numeru cyklu; wstawka: krzywe ładowania i rozładowania; gęstość prądu: 0,25 mA cm ⁻² [193]	98
Rys. 3.27. a) Wykres Nyquista i b) zależność pojemności właściwej od częstotliwości otrzymana dla ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ , ox-CNTs/pEDOT/PSS oraz czystych polimerów w 1,0 M KCl; elektroda odniesienia to Ag AgCl [193]	99
Rys. 3.28. Wykres Nyquista warstwy ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ przy potencjale spoczynkowym; elektrolit 0,1 M H ₂ SO ₄	101
Rys. 3.29. Widok warstw naniesionych na folię Al: po lewej jednolita warstwa ox-CNTs/pEDOT/PSS, po prawej ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄	102
Rys. 3.30. Schemat naczynka trójelektrodowego	102
Rys. 3.31. Pojemności elektryczne warstwy: a) pEDOT/FeCl ₄ , b) ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ , c) pEDOT/PSS, d) ox-CNTs/pEDOT/PSS w zależności od prędkości polaryzacji; elektrolit: 1 M LiPF ₆ w EC:DMC 1:1 (v/v), elektroda odniesienia lit [193]	103
Rys. 3.32. Krzywe voltamperometryczne dla kompozytów ox-CNTs/pEDOT/FeCl ₄ zawierających pEDOT/PSS jako materiał wiążący; elektrolit: 1 M LiPF ₆ w EC:DMC 1:1 (v/v), prędkość polaryzacji 0,05 V s ⁻¹ [193]	104
Rys. 3.33. Schemat procedury wykonania zawiesziny TrX-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS _{0,01}	106

Rys. 3.34. Schemat procedury wykonania zawiesiny COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS..	107
Rys. 3.35. Schemat procedury wykonania zawiesin: COOH-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, COOH-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, ox-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, ox-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, (p)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, (c)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS.....	107
Rys. 3.36. Krzywe chronoamperometryczne osadzania warstw dla ładunku 0,2 C cm ⁻² na blaszkach platynowych: a) wybrane krzywe elektrodpozycji nanokompozytów i czystego polimeru, b) krzywe ChA dla nanokompozytów opartych na COOH-CNTs w zależności od stężenia nanorurek w zawiesinie do syntezy	108
Rys. 3.37. Pomiar chronoamperometryczny przeprowadzony podczas osadzania warstw ładunkiem 0,2 C cm ⁻² na blaszce platynowej: a) wybrane krzywe elektroosadzania nanokompozytów i czystego polimeru, b) krzywe ChA dla nanokompozytów bazujących na COOH-CNTs w zależności od stężenia nanorurek w zawiesinie do syntezy [25]	109
Rys. 3.38. Zdjęcia SEM otrzymane dla kompozytu COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS w zależności od ładunku osadzania.....	110
Rys. 3.39. Zdjęcia SEM przekroju wybranych warstw osadzonych ładunkiem 0,2 C cm ⁻² : a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, e) TrX-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS _{0,01} , f) pEDOT/PSS [25]	111
Rys. 3.40. Powierzchnie wybranych kompozytów osadzonych ładunkiem 200 mC cm ⁻² w powiększeniu 1x10 000: a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, e) (c)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, f) (p)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, g) TrX-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS _{0,01} (wyjątkowo przy x1 000) [25,175]	112
Rys. 3.41. Powierzchnie wybranych kompozytów osadzonych ładunkiem 200 mC cm ⁻² w powiększeniu x25 000: a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS, b) COOH-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, c) ox-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, d) ox-CNTs _{3,0} /pEDOT/PSS, e) (c)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, f) (p)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS [25,175]	113
Rys. 3.42. Powierzchnie a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS oraz b) pEDOT/PSS osadzonych ładunkiem 200 mC cm ⁻² w powiększeniu 1x25 000	114
Rys. 3.43. Wartości pojemności a) objętościowej, b) masowej wybranych kompozytów osadzonych przy przepływie ładunku o wartości 0,2 C cm ⁻² ; elektrolit 0,1 M KCl, v = 0,2 V s ⁻¹ [25,175].....	115
Rys. 3.44. Zależność gęstości prądowej od szybkości polaryzacji dla warstw elektrodowych osadzonych różnymi ładunkami (0,1, 0,2, 0,3 and 0,4 C cm ⁻²) na elektrodach dyskowych z węgla szklanego: a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS _{0,01} ; v = 0,2 V s ⁻¹ . Wstawka: średnia pojemność objętościowa warstw w zależności od ładunku osadzania q [25].....	116
Rys. 3.45. Krzywe CV wybranych kompozytów (q=0,2 C cm ⁻²): a) COOH-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs _{0,2} /pEDOT/PSS _{0,01} , c) ox-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, d) pEDOT/PSS, e) (p)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS, f) (c)N-CNTs _{1,0} /pEDOT/PSS przy różnych wartościach prędkości polaryzacji; elektrolit 0,1 M KCl [25].....	117

Rys. 3.46. Pojemność właściwa objętościowa lub masowa dla wybranych kompozytów ($q=0,2 \text{ C cm}^{-2}$): a) COOH-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS, b) TrX-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS_{0,01}, c) ox-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, d) pEDOT/PSS, e) (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, f) (c)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS przy różnych wartościach prędkości skanowania; elektrolit 0,1 M KCl [25]..... 118

Rys. 3.47. Porównanie pojemności objętościowej dla studiowanych materiałów w zależności od numeru cyklu; elektrolit: 0,1 M KCl, $j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$. Warstwy zostały osadzone na węglu szklistym ładunkiem $0,2 \text{ C cm}^{-2}$. Wstawka: zależność pojemności właściwej warstw pEDOT/PSS i ox-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS. Pusty symbol oznacza prąd anodowy, pełny – katodowy [25] 119

Rys. 3.48. a) Wyniki wielocyklicznego galwanostatycznego ładowania/rozładowywania otrzymane dla (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS, (c)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS oraz czystego polimeru; gęstość prądu $5,8 \text{ A g}^{-1}$; elektrolit: 0,1 M KCl, b) krzywe chronopotencjometryczne w : 0,1 M KCl dla $j = 5,8 \text{ A g}^{-1}$, c) przykładowe krzywe chronopotencjometryczne warstw (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS i pEDOT/PSS otrzymane dla różnych wartości gęstości prądu [175] .. 121

Rys. 3.49. Chronopotencjometria warstw osadzonych na elektrodzie GC ładunkiem $q=0,2 \text{ mC cm}^{-2}$ w różnych elektrolitach: a) COOH-CNTs_{3,0}/pEDOT/PSS ($j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$), b) ox-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS ($j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$), c) (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS ($j=5,8 \text{ A g}^{-1}$); pusty symbol oznacza prąd anodowy, pełny – katodowy; wstawki: anodowe i katodowe fragmenty krzywych ChP; d) CV kompozytu (p)N-CNTs_{1,0}/pEDOT/PSS otrzymana w różnych elektrolitach; prędkość polaryzacji $0,1 \text{ V s}^{-1}$ [25,175] 122

Rys. 3.50. Wykres Nyquista otrzymany na podstawie wyników impedancji kompozytów w kontakcie z 1,0 M KCl; elektroda referencyjna Ag|AgCl 123

Rys. 3.51. Wykresy Bode'a otrzymane na podstawie wyników impedancji warstw elektrodowych w 1,0 M KCl przedstawiające zależność a) pojemności objętościowej, b) pojemności właściwej od częstotliwości; elektroda referencyjna Ag|AgCl [25,175]..... 125

Rys. 3.52. Dopasowanie elektrycznego układu zastępczego dla kompozytu COOH-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS za pomocą programu EIS Spectrum Analyser 125

Rys. 3.53. Elektryczny obwód zastępczy dla warstwy COOH-CNTs_{0,2}/pEDOT/PSS dla pomiaru impedancyjnego wykonanego w temperaturze 18°C w 0,1 M roztworze KCl. R_e – opór elektrolitu, R_{ct} – opór procesu przeniesienia ładunku, CPE – element stałofazowy, Z_d – impedancja związana z dyfuzją..... 126

WYKAZ TABEL

Tabela 2.1. Porównanie właściwości kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej z pseudopojemnościowymi.....	30
Tabela 2.2. Właściwości nanorurek węglowych	32
Tabela 2.3. Porównanie właściwości węgla, tlenu i azotu. Opracowanie na podstawie: [69].....	37
Tabela 2.4. Przykładowe metody otrzymywania N-CNTs. Opracowanie własne: [55] ..	41
Tabela 2.5. Właściwości polimerów przewodzących elektronowo w zależności od ich stanu domieszkowania. Opracowanie własne na podstawie: [138]	53
Tabela 2.6. Wybrane właściwości najpopularniejszych polimerów przewodzących elektronowo w stanie domieszkowanym. Opracowanie własne na podstawie: [39,141,142]	53
Tabela 3.1. Zestawienie środków powierzchniowo czynnych przebadanych pod względem dyspergowalności nanorurek	68
Tabela 3.2. Warunki modyfikacji nanorurek węglowych przy użyciu plazmy azotowej..	71
Tabela 3.3. Zestawienie roztworów CNTs i Tritonu™ X-100. Podział ze względu na stężenie CNTs	72
Tabela 3.4. Zestawienie roztworów CNTs i Tritonu™ X-100 – podział ze względu na stężenie TrX-100	73
Tabela 3.5. Intensywność dopasowanych pików oraz obliczone stosunki powierzchni pasma D do pasma G oraz pasma D' do G dla nanorurek nieutlenionych oraz utlenionych [25]	80
Tabela 3.6. Intensywność widm pierwszego i drugiego rzędu otrzymane dla nanorurek wzbogaconych azotem oraz obliczone dla nich stosunki powierzchni pasma D do pasma G oraz pasma D' do G [175].....	82
Tabela 3.7. Wyniki dopasowania widm C 1s i O 1s CNT, ox-CNTs oraz COOH-CNTs [25].....	85
Tabela 3.8. Wyniki dopasowania widm C 1s, O 1s i N 1s dla (p)N-CNTs_250W i (p)N-CNTs_1000W [175].....	86
Tabela 3.9. Wyniki dopasowania widm C 1s, O 1s, N 1s dla CNTs, (p)N-CNTs_50W (czas poddania działania plazmy wynosił 1 h), (p)N-CNTs i (c)N-CNTs.....	87
Tabela 3.10. Kompozyty otrzymane metodą chemiczną.....	90
Tabela 3.11. Masy kompozytów oraz ich składowych.....	94
Tabela 3.12. Rezystancja powierzchniowa i grubość warstw elektrodowych [193]	94
Tabela 3.13. Rezystywność i przewodność elektryczna właściwa warstw elektrodowych [193].....	95
Tabela 3.14. Czasy relaksacji badanych kompozytów i samego polimeru otrzymanych za pomocą metody chemicznej	100
Tabela 3.15. Skład zawiesin do syntez, z których uzyskano wybrane nanokompozyty	106

Tabela 3.16. Stężenia PSS, dla których zbadano poziom zdyspergowania nanorurek COOH-CNTs	106
Tabela 3.17. Porównanie pojemności objętościowej oraz objętościowej gęstości energii przed i po 750 cyklach ładowania/rozładowywania. Wyniki otrzymane dla pomiarów w 0,1 M KCl przy $j=0,25 \text{ mA cm}^{-2}$	120
Tabela 3.18. Porównanie wartości pojemności właściwej oraz gęstości energii przed i po 1000 cyklach ładowania/rozładowywania. Wyniki otrzymane dla pomiarów w 0,1 M KCl przy $j=5,8 \text{ A g}^{-1}$	121
Tabela 3.19. Wielkości solwatowanych oraz niesolwatowanych jonów oraz ich przewodnictwo jonowe. Opracowanie na podstawie: [23]	123
Tabela 3.20. Czasy relaksacji badanych kompozytów i samego polimeru otrzymanych metodą elektrochemiczną	124
Tabela 3.21. Wybrane parametry obliczone z elektrycznego obwodu zastępczego. $D_{\text{eff}1,2}$ – efektywny współczynnik dyfuzji; $C_{L1,2}$ – objętościowe pojemności właściwe	126