

Izabela Zabłocka

**KOMPOZYTY MEZOPOROWATEJ KRZEMIONKI I
POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH**

Praca doktorska

*Promotor: **prof. dr hab. Krzysztof Winkler***

*Promotor pomocniczy: **dr Monika Wysocka-
Żołopa***

Praca wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów
Instytutu Chemii
Uniwersytetu w Białymstoku

Białystok 2022

*Pracę tę dedykuję mojemu Mężowi i Córkom
oraz Rodzicom i Teściowej bez wysiłku,
wsparcia i pomocy których jej realizacja
nie byłaby możliwa*

*Promotorom pracy,
Panu **profesorowi Krzysztofowi Winklerowi** oraz
Pani **doktor Monice Wysockiej-Żołopie** składam
serdeczne podziękowania za nieocenioną pomoc
i wsparcie, cenne uwagi i sugestie oraz zaangażowanie
i życzliwość okazane mi podczas kilkuletniej opieki
naukowej w trakcie studiów magisterskich i
doktoranckich*

Składam serdeczne podziękowania Pani **profesor Alinie Dubis** za cenne wskazówki i pomoc przy prowadzeniu eksperymentów metodą spektroskopii w podczerwieni.

Składam serdeczne podziękowania Pani **profesor Agnieszce Wilczewskiej** za cenne wskazówki i pomoc przy prowadzeniu eksperymentów metodą termogravimetrii.

Chciałabym również bardzo podziękować Panu **dr hab. Jakubowi Gonclonowi** za pomoc w wykonaniu obliczeń teoretycznych i ich interpretacji.

Pragnę złożyć najszczerze podziękowania pracownikom Zakładu Chemii Materiałów zwłaszcza Pani **dr Annie Basie**, Pani **dr Joannie Breczko** oraz Pani **dr Emilii Grądzkiej** za przychylność, pomoc w prowadzeniu eksperymentów oraz miłą atmosferę pracy.

Szczególne słowa wdzięczności kieruję do Pana **profesora Tadeusza Krogulca**, który udzielił mi wielu cennych uwag i wskazówek dotyczących niniejszej pracy.

Spis treści

1. Wstęp	3
2. Cel pracy	5
3. Część literaturowa	7
3.1. Struktury porowate	9
3.1.1. Podział ze względu na materiał.....	11
3.1.2. Podział ze względu na wielkość porów	27
3.2. Mezoporowata krzemionka	32
3.2.1. Metody tworzenia i struktura	34
3.2.2. Kompozyty z udziałem polimerów	41
3.2.3. Właściwości elektrochemiczne polimerów przewodzących wbudowanych w strukturę krzemionki.....	44
3.2.4. Koordynacyjne polimery fullerenowe	51
3.3. Metody pomiaru stosowane w pracy	55
3.3.1. Chronowoltamperometria cykliczna.....	55
3.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	58
3.3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	59
3.3.4. Izotermy adsorpcji-desorpcji.....	61
3.3.5. Spektroskopia IR	63
3.3.6. Termograwimetria.....	65
3.3.7. Rentgenowska spektrometria fotoelektronów	67
4. Część eksperymentalna	69
4.1. Warunki eksperymentalne.....	71
4.1.1. Odczynniki	71
4.1.2. Aparatura	72

4.2. Tworzenie mezoporowatych cząstek krzemionkowych.....	75
4.3. Kompozyt polipirol@MCM-41	80
4.3.1. Warunki tworzenia	80
4.3.2. Badania strukturalne i morfologiczne	82
4.3.3. Badania właściwości elektrochemicznych	93
4.4. Kompozyt polipirol@MCM-48	102
4.4.1. Warunki tworzenia	102
4.4.2. Badania strukturalne i morfologiczne	104
4.4.3. Badania właściwości elektrochemicznych kompozytu polipirolu oraz krzemionki.....	116
4.5. Porównanie struktury i właściwości elektrochemicznych kompozytów MCM-41 i MCM-48 z polipirolelem	123
4.6. Zastosowanie kompozytu polipirolu@MCM-48 do oznaczania dopaminy	127
4.6.1. Optymalizacja warunków pomiaru.....	128
4.6.2. Detekcja dopaminy na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48.....	134
4.6.3. Detekcja dopaminy w obecności interferentów	141
4.7. Kompozyty mezoporowatej krzemionki i polimeru C ₆₀ Pd.....	148
5. Podsumowanie	165
6. Streszczenie	169
7. Abstract	173
8. Wykaz prac opublikowanych	176
9. Wykaz ważniejszych symboli i indeksów	177
10. Bibliografia	179

1. Wstęp

Materiały porowate są używane przez ludzi od wielu lat. Już Starożytni Egipcjanie, Grecy i Rzymianie byli w stanie wykorzystać charakterystyczne właściwości materiałów takich jak: węgiel czy glina [1]. Wraz z postępem technologicznym możliwe stało się syntezowanie coraz to nowszych substancji porowatych. Szerokie zainteresowanie tymi materiałami wzbudza fakt, iż odpowiednia kontrola syntezy pozwala uzyskać produkt o ściśle określonej morfologii, której najważniejszym czynnikiem jest rozmiar i ułożenie porów. Ogromną zaletą jest możliwość stworzenia zarówno nieorganicznego, hybrydowego jak i organicznego materiału porowatego, co znacznie poszerza możliwości jego wykorzystania. Główne dziedziny zastosowania to kataliza (modyfikacja katalizatorów), adsorpcja (oczyszczanie wód), medycyna (przebieżniki leków) czy modyfikacja powierzchni elektrod.

Materiały porowate cechują się dużą powierzchnią właściwą, przez co stanowią doskonały element modyfikujący. Ich rola polega na powiększeniu powierzchni dostępnej dla substancji badanej przez wnikięcie jej w pory materiału porowatego. Dzięki takiej kombinacji możliwe jest otrzymanie produktu łączącego w sobie właściwości wyjściowego materiału oraz powierzchni struktury porowatej. Do takich modyfikacji często stosowane są mezoporowate krzemionki. Cechują się one wysoką stabilnością termiczną i łatwą kontrolą wielkości i morfologii porów, co umożliwia otrzymanie materiału o ściśle określonych parametrach pasujących do stawianych wymagań, podyktowanych dalszym wykorzystaniem. Dodatkowo usunięcie krzemionki z zsyntezowanego kompozytu pozwala na otrzymanie struktury, która odwzorowuje układ porów.

Powierzchnia mezoporowatej krzemionki może być modyfikowana różnymi materiałami. Jednymi z nich są polimery przewodzące, które są wykorzystywane w elektrotechnologii. Zastosowanie mezoporowatych krzemionek umożliwia znaczące zwiększenie powierzchni polimerów, co ma potencjalne zastosowanie w zminiaturyzowanych układach przewodnikowych.

2. Cel pracy

Miniaturyzacja układów magazynujących energię zbudowanych z polimerów przewodzących z jednoczesnym zwiększeniem ich powierzchni przez zastosowanie mezoporowatych krzemionek stała się szeroko badanym zagadnieniem w ostatnich latach. Oprócz wykorzystania tych układów w elementach przewodzących możliwe jest także zastosowanie ich w elektrochemicznych detektorach analitycznych dzięki znacznie zwiększonej powierzchni, co ma wpływ na obniżenie limitów wykrywalności. Szerokie możliwości zastosowania tego rodzaju kompozytów jak również możliwość tworzenia nowych materiałów stały się głównym powodem do pochylenia się nad tą tematyką w prezentowanej pracy doktorskiej.

Celem mojej pracy było opracowanie sposobów syntezy kompozytów mezoporowatych krzemionek MCM-41 oraz MCM-48 z polimerami przewodzącymi takimi jak: polipirol i polimer C₆₀Pd, a następnie zbadanie ich wybranych właściwości morfologicznych oraz elektrochemicznych.

Tworzenie kompozytów z udziałem krzemionki oraz materiałów polimerowych wymaga wprowadzenia polimeru w pory krzemionki. Z reguły jednak, proces ten prowadzi także do osadzania polimeru na powierzchni materiału krzemionkowego. Moim celem była natomiast synteza kompozytu z materiałem polimerowym osadzonym jedynie lub przede wszystkim w porach krzemionki.

Realizacja tych celów wymagała:

- opracowania metody syntezy kompozytów polipirolu z krzemionkami MCM-41 oraz MCM-48, a także kompozytu krzemionki MCM-48 z polimerem C₆₀Pd zwracając szczególną uwagę na to, aby polimer znajdował się tylko wewnątrz porów krzemionki
- zbadania morfologii oraz właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów

- wykonania badań właściwości elektrochemicznych dla struktur polimerowych otrzymanych po usunięciu krzemionki z wyżej wymienionych kompozytów

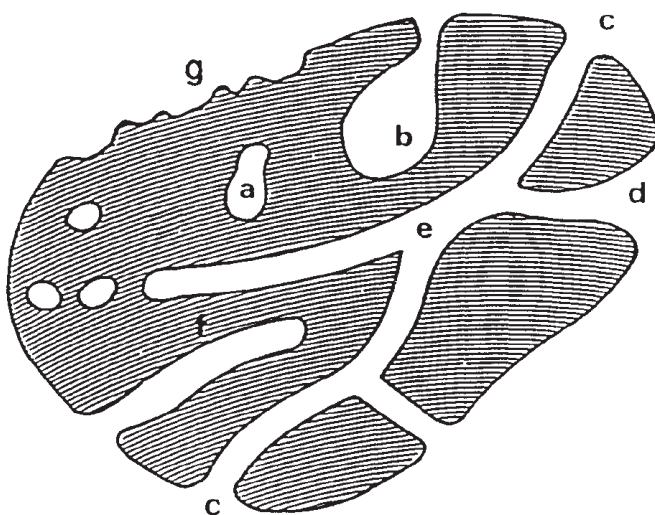
Dalszy plan badań zakładał pokazanie możliwości praktycznego wykorzystania tworzonych materiałów kompozytowych. Realizując ten cel podjęłam się opracowania metody elektrochemicznej detekcji dopaminy na elektrodzie modyfikowanej kompozytem krzemionki i polipirołu w obecności interferentów takich jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy.

3. Część literaturowa

3.1. Struktury porowate

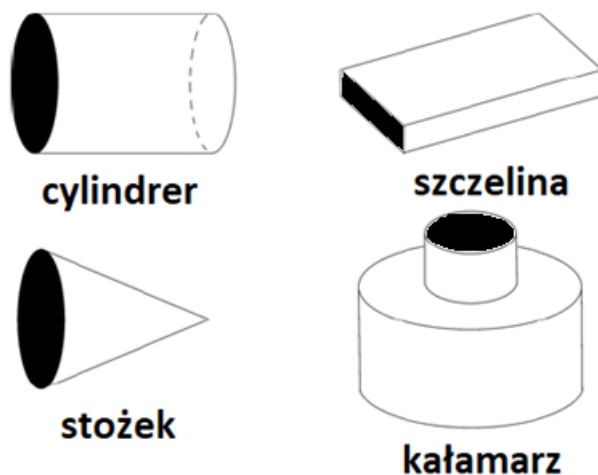
Materiały porowate to ciała stałe, które posiadają w swojej budowie wnęki, kanały lub szczeliny. Takie ujęcie definicji struktur porowatych przez IUPAC powoduje, iż trudno jest znaleźć lub przygotować naprawdę nieporowate ciało stałe, ponieważ większość materiałów jest w pewnym stopniu porowata. Aby móc uściślić tą definicję należało by raczej skupić się na opisie porów.

Pory należy przede wszystkim klasyfikować według ich dostępności dla fazy zewnętrznej (ciekłej lub gazowej). W tym przypadku wyróżniamy pory zamknięte, które są całkowicie odizolowane od innych porów i powierzchni materiału, a tym samym są niedostępne dla fazy zewnętrznej (pory a na **Rys. 1**) oraz pory otwarte, które mają możliwość ciągłego kontaktu z otoczeniem zewnętrznym (pory b-f na **Rys. 1**). Niektóre pory mogą być otwarte obustronnie (pory c-e na **Rys. 1**) lub tylko z jednej strony, czyli tzw. pory ślepe (pory b, f na **Rys. 1**). Oprócz tego określa się również kształt porów. Wyróżniane są pory cylindryczne otwarte (pory c na **Rys. 1**) bądź ślepe (pory f na **Rys. 1**), pory w kształcie kałamarza (pory b na **Rys. 1**) oraz pory w kształcie lejka lub nacięcia (pory d na **Rys. 1**) [2].



Rys. 1. Schematyczny przekrój substancji porowatej [2].

Należy podkreślić, że w literaturze występuje szereg innych klasyfikacji materiałów porowatych opartych m.in. na pochodzeniu porów, ich strukturze, wielkości czy dostępności dla otoczenia [3–9]. Według jednej z tych klasyfikacji, pory podzielone są ze względu na kształt jaki przyjmują z wyróżnieniem: cylindra, szczeliny, stożka czy kałamarza (**Rys. 2**), co w dużym stopniu odpowiada klasyfikacji zaproponowanej przez IUPAC, przy czym różnicą jest kształt lejka zamiast geometrii stożka [7]. Oprócz tego w literaturze możemy doszukać się informacji o portach o budowie romboidalnej, eliptycznej czy kwadratowej [3]. Różnorodność oraz ilość materiałów porowatych powoduje, iż trudno jest jednoznacznie uściślić i ujednoczyć klasyfikację materiałów porowatych.

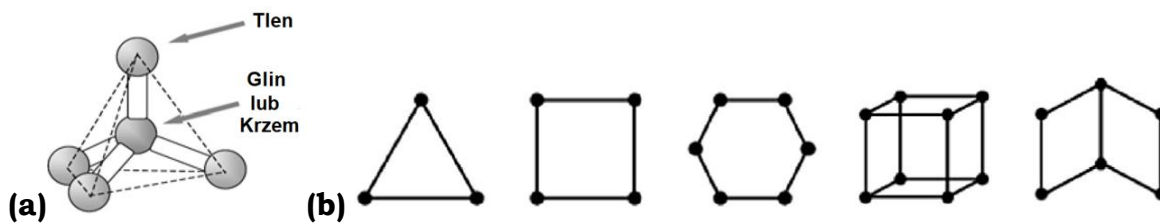


Rys. 2. Klasyfikacja geometrii porów [7].

3.1.1. Podział ze względu na materiał

Materiały porowate odgrywają ogromne znaczenie w katalizie, adsorpcji, membranach, rozdzielaczach molekularnych oraz w dziedzinach energii i zdrowia. Tak szerokie zastosowanie powoduje, iż w przeciągu ostatnich dwudziestu lat pojawiła się ogromna liczba tych tworzyw, które znacząco różnią się budową, rozmiarem i kształtem porów oraz materiałem budującym. Początkowo największy udział miały porowate zeolity, które stanowią najbardziej liczne grono materiałów porowatych. Z czasem dodatkowo pojawiły się szkielety metalo-organiczne (MOFs) posiadające budowę hybrydową, w której obecny jest metal oraz organiczny ligand, a także całkowicie organiczne szkielety kowalencyjne (COFs) [10]. Oprócz tego, do materiałów porowatych zalicza się m.in. geopolimery, polioksometalany (POMs) oraz porowate materiały węglowe.

Zeolity to krystaliczne, porowate, uwodnione glinokrzemiany, które są zbudowane z nieskończenie rozciągającej się trójwymiarowej sieci sąsiadujących ze sobą czworościanów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ oraz $[\text{AlO}_4]^{5-}$ połączonych poprzez współdzielenie atomów tlenu [11,12]. Zasadniczo ich strukturę można uznać za nieorganiczny polimer zbudowany z czworościennych jednostek TO_4 , gdzie T oznacza odpowiednio jon Si^{4+} lub Al^{3+} . Każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch atomów T [13]. W naturalnych zeolitach molowy stosunek Si/Al. waha się między 1 a 5. Laboratoryjna synteza zeolitów pozwala znacząco podwyższyć ilość atomów krzemu [14]. Podstawową jednostką budującą zeolit jest czworościan, który tworzy geometryczne układy zwane „drugorzędnymi jednostkami budującymi” (SBU z ang. “Secondary Building Units”). Mogą być one prostymi wielościanami np. sześciiany, pryzmaty heksagonalne lub sześciooktaedry (**Rys. 3**), które następnie tworzą unikalne szkielety zeolitowe o różnych wymiarach komórki elementarnej oraz rozmiarze porów. Szkielety te identyfikowane są przez trzyliterowe kody (np. MFI, LTA, CHA, RHO) [15].



Rys. 3. a) Pierwotna jednostka budująca szkielet zeolitowy [11] oraz b) przykłady drugorzędnych jednostek budujących (SBU), w których kule w wierzchołkach reprezentują pierwotne jednostki budujące [15].

Typowe zeolity wykazują rozmiary porów od 0,3 do 1,0 nm i objętość od około 0,10 do 0,35 cm³·g⁻¹. Możemy wyróżnić:

- zeolity o małych porach z ośmioma pierścieniami, gdzie wolne otwory zawierają się w granicach 0,30 - 0,45 nm (np. Zeolit A),
- zeolity o średnich porach z dziesięcioma pierścieniami, gdzie wolne otwory zawierają się w granicach 0,45 - 0,60 nm (np. ZSM - 5),
- zeolity o dużych porach z dwunastoma pierścieniami, gdzie wolne otwory zawierają się w granicach 0,6 - 0,8 nm (np. zeolity X, Y),
- wyjątkowo duże zeolity z czternastoma pierścieniowymi porami (np. UTD - 1) [16].

Zeolity posiadają dobrze zdefiniowane pory, które dla materiałów wykorzystywanych w przemyśle wynoszą poniżej 0,8 nm. Ten rozmiar porów pozwala na adsorpcje odpowiednich cząsteczek jakie mogą reagować w porach. Jednak stosunkowo mała średnica porów jest też wadą w przetwarzaniu dużych cząsteczek, takich jak te obecne we frakcjach ciężkiego oleju. W związku z tym dąży się również do syntezy zeolitów o znacznie większych porach [14].

Struktury zeolitowe wraz z opisem parametrów komórki zawarte są w Atlasie Typów Struktur Zeolitowych, który stworzony został przez IZA (z ang. International Zeolite Association) [17]. Na jego podstawie opracowano również ogólnodostępną bazę zeolitów (<http://www.iza-structure.org/databases>), w której znajduje się 248 typów tych materiałów (2020 r). Pierwszy sztuczny zeolit zsyntezowano w 1862 [18], jednak to

pionierska praca Barrera opisująca syntezę zeolitów z żelu glinokrzemianowego pociągnęła za sobą szereg badań dotyczących syntezy nowych zeolitów [19]. W *Tabeli 1* przedstawiono trendy rozwoju tej dziedziny od momentu rozpoczęcia syntezy tych struktur do dnia dzisiejszego [16].

Tabela 1. Trendy rozwoju struktur zeolitowych [16]

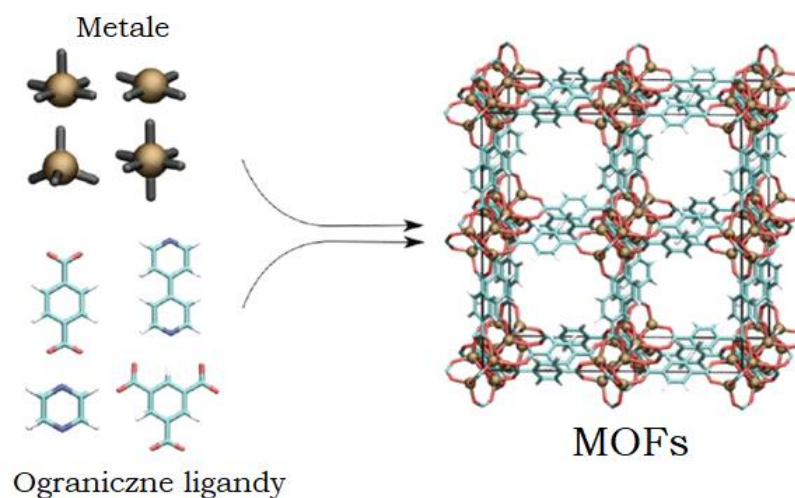
Czas odkrycia	Rodzaj struktury	Liczba odkrytych struktur
Lata 1940 - 1950	Zeolity o niskim stosunku Si/Al	38
Lata 1950 - 1960	Zeolity o wysokim stosunku Si/Al	
Wczesne lata 1970	Sita molekularne SiO ₂	
Późne lata 1970	Sita molekularne AlPO ₄	
Późne lata 1970 do wczesnych lat 1980	Sita molekularne SAPO i MeAPO Metalo-krzemiany, aluminokrzemiany	
Lata 1980 - 1990	Sita molekularne oparte na AlPO ₄	64
Lata 1990 - 2000	Metalofosfaty Mezoporowate sita molekularne Szkielety oktaedryczno-tetraedryczne Szkielety metalo-organiczne	85
Lata 2000 - 2012	UZM aluminokrzemiany Germanokrzemiany Sita molekularne SiO ₂ w fluorkowym medium	176 201 (do 2012 roku)

Pierwszy zeolit o nazwie „beta” posiadający wysoką zawartość krzemionki, został zsyntetyzowany pod koniec lat sześćdziesiątych XX w. [20]. Natomiast w latach siedemdziesiątych wyprodukowano materiały zeolitowe, które były już całkowicie zbudowane z krzemionki [21]. Na początku lat osiemdziesiątych nastąpiło odkrycie sit molekularnych z glinofosforanu, które były pierwszymi bezkrzemianowymi materiałami zeolitowymi [22]. W 1992 zsyntezowano uporządkowane materiały mezoporowate (OMMs z ang. Ordered Mesoporous Materials), charakteryzujące się dobrze zdefiniowanymi porami, których wielkość można zmieniać w zakresie od 2 do 50 nm [23–25]. Do ostatniej dużej grupy należą szkielety metalo-organiczne (MOFs) zsyntezowane pod koniec

lat dziewięćdziesiątych XX w. Zbudowane są one z atomów metali połączonych organicznymi łącznikami [26].

Podstawowym sposobem syntezy zeolitów jest metoda hydrotermalna opierająca się na procesie wielofazowej krystalizacji, zwykle obejmującej co najmniej jedną fazę ciekłą oraz zarówno amorficzne, jak i krystaliczne fazy stałe [19]. W zależności od temperatury reakcji, syntezy te można podzielić na syntezę podkrytyczną i nadkrytyczną. Synteza podkrytyczna obejmuje temperatury w zakresie 100–240°C, natomiast w syntezie nadkrytycznej temperatura może dochodzić do 1000°C, przy ciśnieniu do 3000 barów. Podstawowym elementem jest powstający układ hydrożelowo-glinokrzemianowy. W takim systemie woda pełni rolę zarówno reagenta jak i medium reakcyjnego. Na budowę powstającego produktu w głównej mierze wpływa stosunek składników żelu, temperatura oraz ciśnienie. Ponadto, istotną rolę odgrywa także czystość reagentów, alkaliczność, obecne kationy nieorganiczne, czas prowadzenia syntezy, mieszanie, obecne matryce organiczne, rozpuszczalniki oraz zawartość wody. Głównymi zaletami tej syntezy jest wysoka reaktywność reagentów, niskie zużycie energii, niskie zanieczyszczenie powietrza, łatwa kontrola oraz tworzenie faz metastabilnych i unikalnych faz skondensowanych [14,19,27].

Początki badań dotyczących szkieletów metalo-organicznych (MOFs) wywodzą się z badań nad zeolitami, a dokładniej z próbami otrzymania katalizatorów o większych porach [28,29]. Jest to duża grupa materiałów, które są rodzajem hybrydowej organiczno-nieorganicznej substancji stałej zbudowanej z sieci jonów metali skoordynowanych z cząsteczkami organicznymi. Stanowią one podklasę szerszej rodziny zwanej polimerami koordynacyjnymi (CP) [28]. Tak jak zeolity, tworzą one trójwymiarowe szkielety przez połączenie wtórnych jednostek budowlanych (SBU), jednak oprócz części nieorganicznej (mianowicie czworościanów SiO_4 i AlO_4) zawierają one organiczne łączniki związane z centrum metalu za pomocą wiązań kowalencyjnych (**Rys. 4**) [16].



Rys. 4. Schemat MOFs [30].

Wiązanie koordynacyjne metal-ligand jest silniejsze niż wiązanie wodorowe, jak również ma większą kierunkowość niż inne słabe oddziaływania, takie jak np. nakładanie się wiązań π - π . Dzięki temu można zsyntezować materiały MOFs o określonej porowatości tj. możliwe jest całkowite usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika (wymagane do uwolnienia wewnętrznej przestrzeni materiału) bez degradacji struktury. Kształt, rozmiar, wymiar oraz środowisko chemiczne porów może być dokładnie kontrolowane przez odpowiedni dobór jednostek budulcowych (metalów i łączników organicznych) oraz ich połączenia [28].

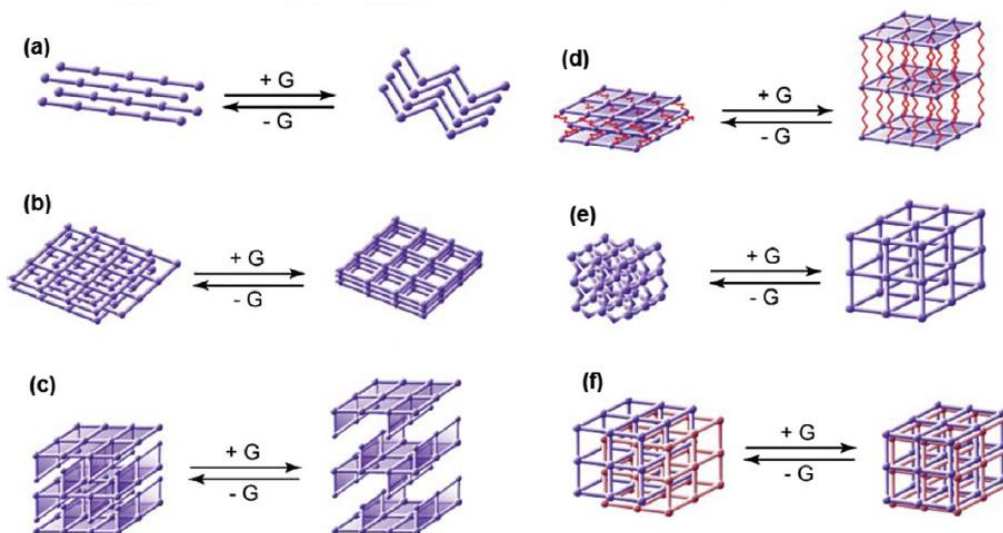
Organiczne ligandy nadają sztywność szkieletowi jak również w dużym stopniu umożliwiają kontrolę porów, jednak zbyt duże łączniki mogą osłabiać strukturę lub zmniejszać jej porowatość poprzez wzajemne przenikanie się sieci. MOFs cechuje wysoka porowatość (do 90% wolnej objętości), ogromna powierzchnia właściwa (ponad $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i określone objętości porów do $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [28,29].

Brak ściśle określonej definicji materiałów MOFs powoduje trudności w ustaleniu zasad ich nomenklatury przez to powstaje różnorodność nazw ustalanych przez badaczy. Możemy spotkać się ze stosowaniem akronimu opisującego typ składników materiału po którym dodawany jest numer wskazujący na chronologiczny porządek zsyntezowania np. MOF-n²⁹ (szkielet metalo-organiczny numer 29) czy COF-n³⁰ (szkielet kowalencyjo-

organiczny numer 30). Oprócz tego akronim może opisywać typ struktury np. ZMOF-n³³ (szkielet metalo-organiczny typu zeolitowego numer 33), jak również nazwę laboratorium w którym dany materiał został zsyntezowany np. HKUST-n³⁶ (z ang. Hongkong University of Science and Technology numer 36). Innym sposobem tworzenia nomenklatury jest użycie “empirycznej formuły” materiału. Wyraża ona metal, ligand i ich stechiometrię w jednostkach powtórzeniowych np. $[Zn_4(O)(bdc)_3]$ (gdzie bdc=1,4-benzenodikarboksylian) [28]. Zaproponowana została również bardziej systematyczna terminologia opierająca się na trójwymiarowych strukturach sieci krystalicznych materiału, które opisane są trzyliterowymi kodami takimi jak np. sod, rho, gis. Metoda ta pozwala opisać zarówno nowe jak i już zsyntezowane szkielety, jednak zauważa się tu brak informacji o naturze chemicznej materiału [31–33].

Szkielety metalo-organiczne cechują się zróżnicowaną wymiarowością i topologią związaną z geometrią jonów metali i ligandów łączących. W szkieletach jednowymiarowych (1D) wiązania koordynacyjne rozłożone są w jednym kierunku, przez co powstające puste przestrzenie przystosowane są do cząsteczek o małych rozmiarach. Szkielety dwuwymiarowe (2D) powstają przez nakładanie się na siebie (warstwowo lub naprzemiennie) warstw pojedynczych przy utworzeniu tzw. stosów lub przez nakładanie się na siebie splecionych warstw z utworzeniem jednowymiarowych kanałów. Sposób ułożenia warstw oraz funkcjonalność wnętrza kanału można kontrolować za pomocą modyfikacji ligandu wchodzącego w skład warstwy. Istnieją dwa sposoby akomodacji cząsteczek-gości w strukturach dwuwymiarowych: w przestrzeni między siatkami warstw oraz w przestrzeni między warstwami. Trójwymiarowe (3D) szkielety MOFs są bardzo porowate i stabilne ze względu na wiązania koordynacyjne rozłożone w trzech kierunkach. W przypadku warstwowych układów 3D odwracalne zjawisko wydłużania i skracania międzywarstwowego umożliwiają silne wiązania między strukturami. Rozszerzające się i kurczące szkielety działają jak gąbki. Utrzymanie tej samej topologii przy znacznej zmianie objętości jest możliwe dzięki silnym interakcjom między gospodarzem a gościem.

W przypadku przenikających się siatek 3D, które są gęsto upakowane przy nieobecności gości, wprowadzenie cząsteczek powoduje przesunięcie jednej sieci względem drugiej [34,35]. Schematyczny obraz struktur przy obecności i nieobecności cząsteczek-gości został zobrazowany na **Rys. 5** [35].



Rys. 5. Perspektywiczny rzut wymiarowości: a) łańcuchy 1D, b) ułożone warstwy 2D, c) warstwy naprzemienne 2D, d) warstwowe układy 3D, e) siatki rozszerzające się i kurczące 3D oraz f) wzajemnie przenikające się siatki 3D, G = goście [35].

Synteza materiałów MOFs zazwyczaj przebiega w fazie ciekłej z wykorzystaniem jednego rozpuszczalnika lub mieszaniny kilku rozpuszczalników. Oprócz wody, która jest najczęściej stosowana, głównymi rozpuszczalnikami są alkohole, dialkiloformamidy i pirydyna. Podstawowymi składnikami są roztwory zawierające metal oraz organiczny ligand. Wykorzystywane są różne metale na stabilnych stopniach utlenienia takie jak: metale alkaliczne, metale przejściowe, metale grup głównych czy metale ziem rzadkich. Jeśli chodzi o organiczne ligandy preferowane są raczej sztywne cząsteczki zawierające sprzężone układy aromatyczne. Często wykorzystywane są cząsteczki zawierające aromatyczne układy polikarboksylowe, bipirydynę oraz poliazaheterocykle (imidazole, triazole, tetrazole, pirymidyny, pirazyny itp.) [28]. Podczas syntezy tworzy się krystaliczny szkielet przez samorzutne formowanie się jednostek

połączonych wiązaniami koordynacyjnymi zawierającymi metal oraz organiczny ligand. Dodatkowo do podstawowego roztworu mogą być wprowadzone cząsteczki pomocnicze takie jak np. aminy (głównie etanoloamina), które sprzyjają reakcji bez obecności w końcowym szkielecie formującego się materiału [34].

Bardzo ważnym parametrem reakcji tworzenia MOFs jest temperatura. Zawiera się ona w zakresie od temperatury pokojowej do 250°C. W niskich temperaturach (do 100°C) ze względu na niską szybkość parowania rozpuszczalników promowany jest wzrost pojedynczego kryształu. Natomiast w wyższych temperaturach (tj. w technice solwotermicznej) tworzenie się monokryształu MOFs przebiega w krótszym czasie reakcji. Pod wpływem wzrostu temperatury właściwości dielektryczne rozpuszczalnika zmieniają się prowadząc do osłabienia oddziaływań między cząsteczkami rozpuszczalnika i zwiększonej dysocjacji. Dlatego szkielety MOFs uzyskane metodą solwotermiczną są bardziej złożone niż te uzyskane w temperaturze pokojowej cechując się wyższą wymiarowością całej struktury i nieorganicznych podsieci.

Oprócz temperatury na strukturę powstającego produktu ma wpływ środowisko reakcji (głównie stosowane jest środowisko kwasowe), stężenie reagentów (stosunek molowy metal/organiczny ligand), geometria koordynacyjna jonów metali, charakter organicznego ligandu (długość ligandu, objętość, kąty wiązań, chiralność itp.), rodzaj stosowanego rozpuszczalnika czy wybór materiałów prekursorowych, które wpływają na ogólną wytrzymałość szkieletu [29,34–40].

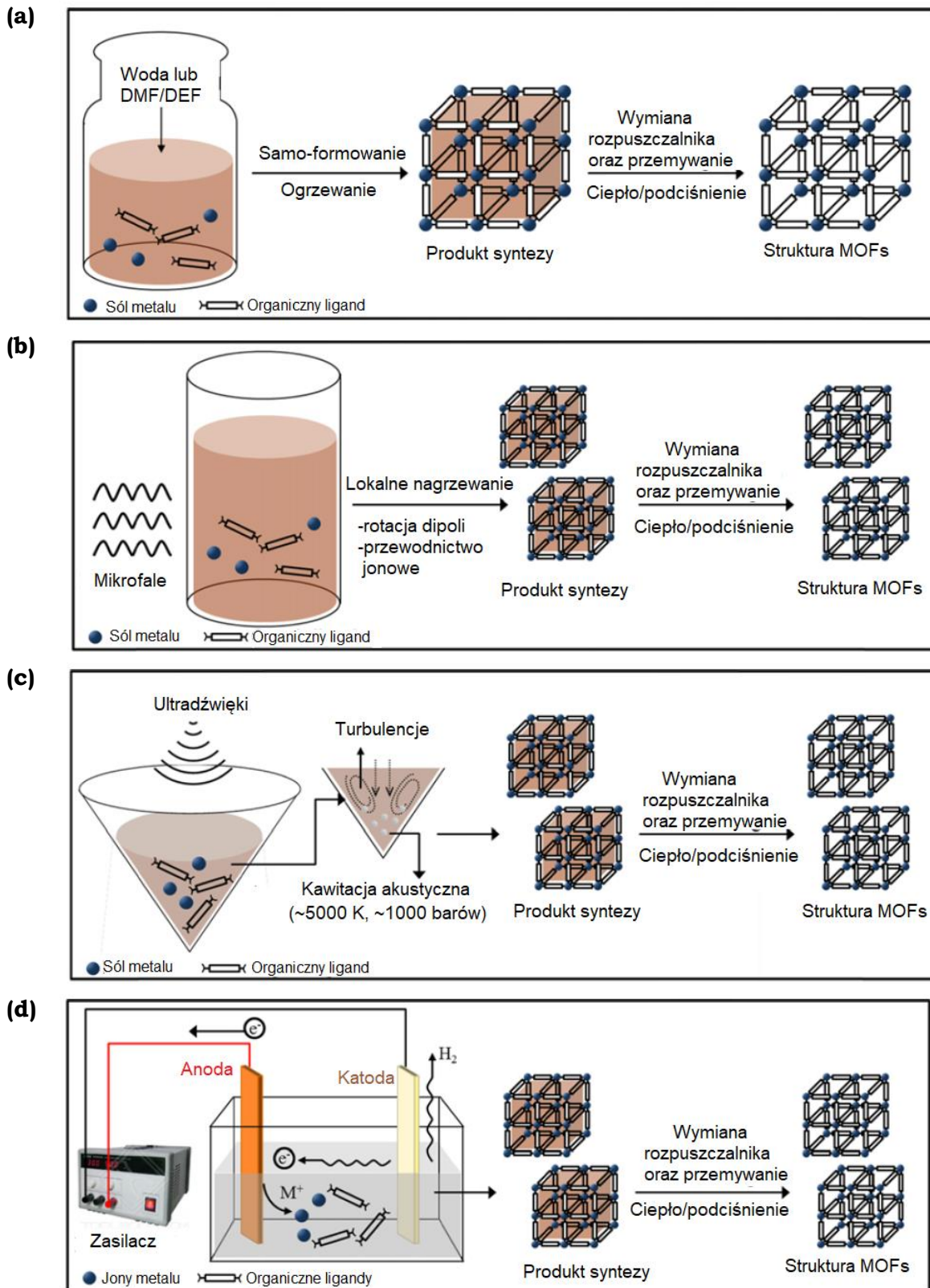
Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego podczas syntezy MOFs skraca czas syntezy (przez nagrzewanie się fazy ciekłej w wyniku ruchu cząsteczek), a otrzymane materiały mają podobne właściwości fizyczne i strukturalne do tych otrzymanych metodą solwotermiczną. Metoda mikrofalowa znajduje potencjalne zastosowanie w syntezie nieorganicznych nanoporowatych materiałów, które wymagają kilku dni na krystalizację przy użyciu zwykłej metody solwotermicznej. Zapewnia to skuteczny sposób ich otrzymywania przy krótkim czasie krystalizacji, łatwą kontrolę

morfologii, a otrzymane produkty mają wąski rozkład wielkości cząstek [41,42].

Oprócz promieniowania mikrofalowego można wykorzystać ultradźwięki. Metoda ultradźwiękowa jest łatwa, wydajna, tania i przyjazna dla środowiska. Mieszanina reakcyjna poddawana jest działaniu ultradźwięków. Dzięki temu w roztworze formują się i pękają pęcherzyki (tzw. kawitacja akustyczna) powodując lokalny wzrost temperatury (do 4727°C) i ciśnienia (do 1000 barów). Skutkuje to wyjątkowo szybkimi prędkościami ogrzewania i chłodzenia z wytwarzaniem drobnych kryształów. Wykorzystuje się ją do syntezy nanometaloorganicznych koordynacyjnych polimerów [43–45].

Alternatywną metodą jest synteza elektrochemiczna, która daje możliwość precyzyjnej kontroli warunków syntezy, a jednocześnie jest prosta i opłacalna. W procesie elektrochemicznym na anodzie wydzielają się jony metali (bez użycia soli metalu tak jak w metodzie solwotermicznej), które reagują z organicznymi ligandami rozpuszczonymi w roztworze soli przewodzącej. W celu uniknięcia osadzania się metalu na katodzie stosuje się rozpuszczalniki protonowe, jednak wtedy podczas prowadzenia procesu powstaje wodór. Główną zaletą tej metody jest szybkość oraz wysoka czystość powstającego produktu ze względu na brak obecności przeciwjonów takich jak: azotany, nadchlorany lub chlorki pochodzących z soli metali [45].

Oprócz wyżej wymienionych metod do syntezy materiałów MOFs stosuje się także syntezę mechanochemiczną, która polega na mechanicznym zerwaniu wiązań wewnątrzcząsteczkowych, a następnie transformacji chemicznej, syntezę z wykorzystaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników, syntezę mikroprzepływową czy syntezę przekształcenia suchego żelu w krystaliczny materiał MOFs [45–47]. Na **Rys. 6** przedstawiono schematyczny przebieg syntezy materiałów MOFs z użyciem metody solwotermicznej (**Rys. 6a**), metody z wykorzystaniem promieniowania magnetycznego (**Rys. 6b**), metody z wykorzystaniem ultradźwięków (**Rys. 6c**) oraz metody elektrochemicznej (**Rys. 6d**) [45].



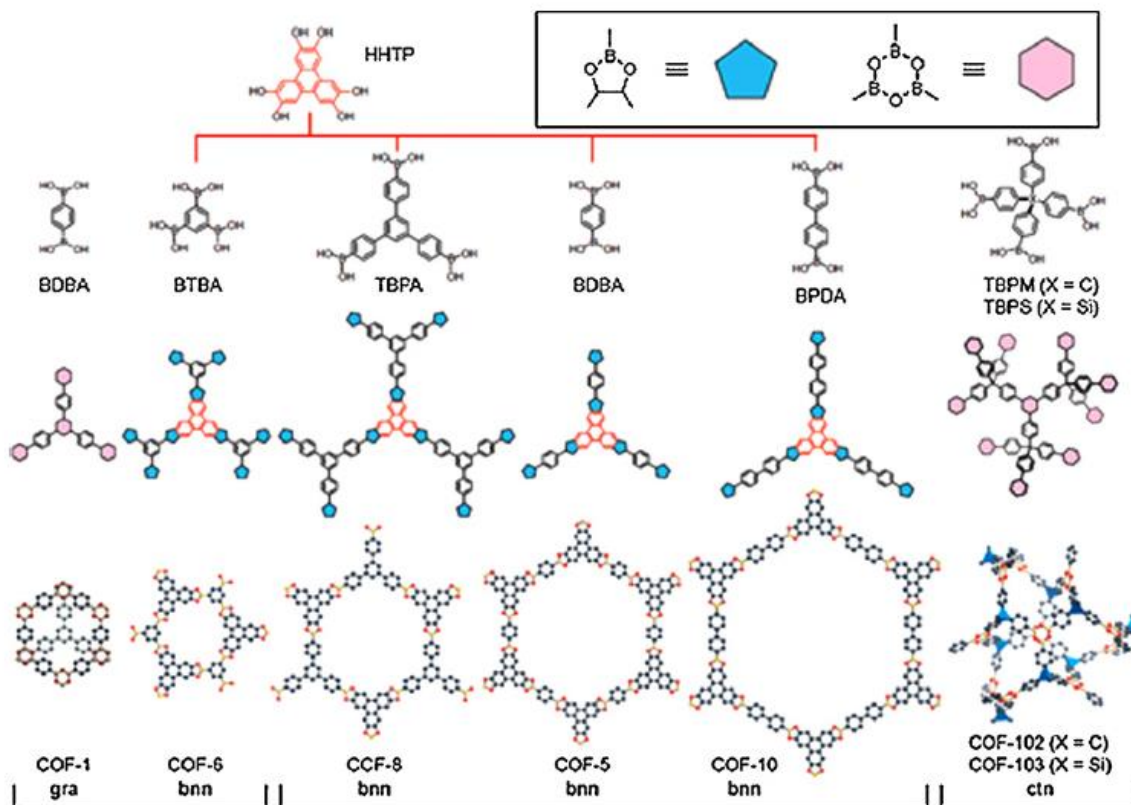
Rys. 6. Schematyczny przebieg syntezy materiałów MOFs z użyciem metody: a) solwotermicznej, b) z wykorzystaniem promieniowania magnetycznego, c) z wykorzystaniem ultradźwięków oraz d) elektrochemicznej [45].

Szkielety kowalencyjno-organiczne (COFs) to grupa krystalicznych porowatych polimerów, w których jednostki organiczne połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi [48]. Badania nad tymi strukturami zostały zapoczątkowane w 2005 roku kiedy to opublikowano pierwszą udaną syntezę dwuwymiarowego materiału COFs [49]. Późniejsze prace opisywały syntezę coraz to nowszych szkieletów kowalencyjno-organiczych posiadających dwu- lub trójwymiarową strukturę. Ze względu na to, iż są one zbudowane z jednostek powtarzalnych o niskiej masie cząsteczkowej połączonych silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, szkielety COFs mają niską gęstość, posiadają wysoką stabilność termiczną oraz porowatość o określonej strukturze.

W zależności od wymiarowości bloków konstrukcyjnych materiały COFs mogą być sklasyfikowane jako szkielety 2D lub 3D. W szkieletach 2D kowalencyjnie związane jednostki budujące tworzą dwuwymiarowe warstwy, które układając się dalej, tworzą strukturę przypominającą okresowo wyrównane kolumny. Oddziaływania typu π zapewniają tworzenie się układów o strukturze kolumnowej, które są trudne do utworzenia za pośrednictwem konwencjonalnego podejścia opartego na tworzeniu zarówno kowalencyjnych jak i niekowalencyjnych oddziaływań. Dodatkowo uporządkowane kolumny w 2D COFs mogą ułatwić przenoszenie ładunku w kierunku ułożenia. Szkielety trójwymiarowe posiadają szkielet rozwinięty w trzech wymiarach dzięki obecności atomu węgla lub krzemu w bloku budującym, które posiadają hybrydyzację sp^3 . Szkielety 3D charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą (w niektórych przypadkach powyżej $4000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), małą gęstością (do $0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) oraz dużą otwartością porów [50,51].

Aby uzyskać krystaliczny i uporządkowany COFs, jednostki budujące muszą spełniać dwa wymagania: (1) reakcja ich formowania powinna być reakcją odwracalną bez nieodwracalnych reakcji ubocznych oraz (2) ich geometria powinna być dobrze zachowana w szkielecie COFs, tj. powinny być sztywne konformacyjnie. Większość materiałów COFs oparta jest na związkach boru, głównie kwasach borowych [49,52–54]. Ulegają one samo-

lub współ- kondensacji tworząc sześć- lub pięcioczłonowe pierścienie z wiązaniami B-O, które następnie tworzą szkielet COFs. Schemat przykładowych materiałów tworzonych z użyciem związków boru przedstawiono na **Rys. 7** [55]. Oprócz tego, do syntezy materiałów COFs wykorzystuje się cyklotrimeryzację nitrylu otrzymując jednostki budowlane oparte na triazynie oraz odwracalną reakcje tworzenia wiązania iminowego [48,56,57].



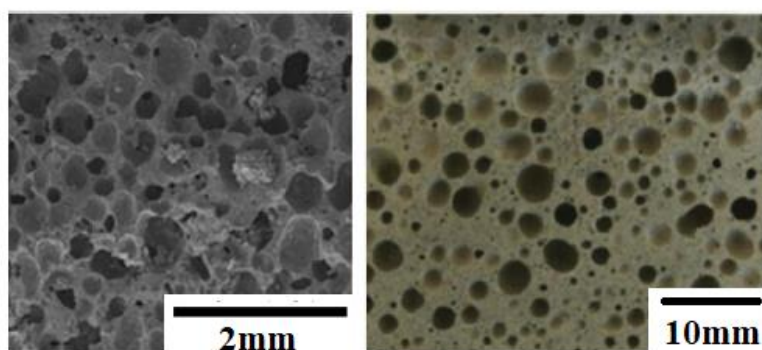
Rys. 7. Schemat struktur COFs tworzonych z użyciem związków boru [55].

Tak jak w przypadku szkieletów MOFs w syntezie COFs wykorzystuje się również metodę solwotermiczną. W szczelnie zamkniętym naczyniu umieszcza się monomery i mieszaninę rozpuszczalników, a następnie prowadzi się reakcję w temperaturze od 80 do 120°C przez 2 do 9 dni. Ważnym elementem jest kontrola ciśnienia, które znacznie wpływa na wydajność reakcji. Na koniec powstały osad zbiera się, przemywa odpowiednimi rozpuszczalnikami i suszy [49]. Dobór mieszaniny rozpuszczalników, ciśnienia i temperatury wpływa na rozpuszczalność reagentów, szybkość reakcji, proces zarodkowania kryształów, tempo

wzrostu oraz strukturę powstającego produktu [50]. W warunkach destylacji zwrotnej możliwe jest prowadzenie syntezy COFs w ciśnieniu otoczenia bez konieczności stosowania uszczelnionych naczyń. Metoda ta jest łatwa do kontroli, a czas przebiegu reakcji wynosi 3 dni [58]. Aby otrzymać szkielety COFs w postaci cienkich filmów, podczas syntezy stosuje się pojedyncze warstwy grafenu, grafitu czy metalu np. srebra i miedzi [59–62]. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego znacznie skraca czas reakcji (do 200 razy szybciej) przy zachowaniu pożądanych właściwości produktu [63,64]. Innym sposobem syntezy jest metoda jonotermalna, w której monomery wprowadza się do stopionej soli np. chlorku cynku. Sól pełni rolę zarówno katalizatora reakcji jak i rozpuszczalnika [56]. Możliwe jest również otrzymywanie koloidalnych zawiesin nanocząstek materiałów COFs, które po usunięciu rozpuszczalnika tworzą cienkie przezroczyste warstwy [65].

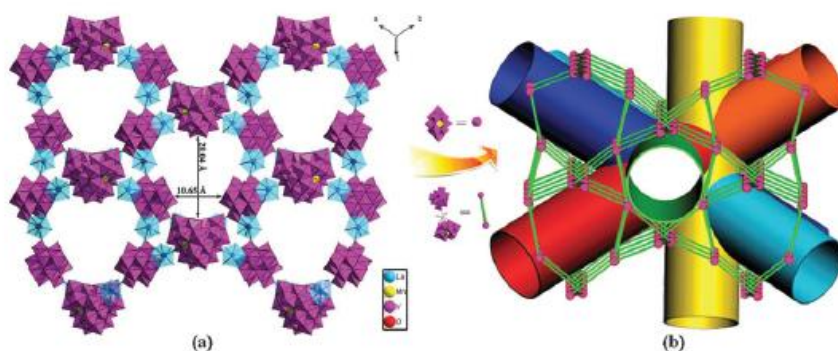
Wprowadzanie różnorodnych modyfikacji przy syntezie materiałów porowatych prowadzi do otrzymywania ogromnej ilości struktur o zróżnicowanych właściwościach. Często klasyfikuje się je jako oddzielne grupy bądź przypisuje się je jako podgrupy wyżej opisanych materiałów. Z powodu braku jednoznacznych definicji nie można określić, które podejście jest bardziej właściwe.

Przykład stanowią geopolimery (**Rys. 8**), które definiuje się jako półkryształiczne, trójwymiarowe materiały glinokrzemianowe wytworzone z naturalnego lub syntetycznego glinokrzemianu (lub odpadów glinokrzemianowych takich jak: metakaolin, żużel, czerwone błoto, szkło, itp.) zmieszanego z wodnym roztworem zawierającym składnik reaktywny np. wodorotlenek sodu lub potasu czy kwas fosforowy (V). Do ich syntezy zazwyczaj stosuje się metodę bezpośredniego spieniania, w której wprowadza się powietrze lub gaz do jednorodnej zawiesiny geopolimeru, a następnie utwardza się powstałą moką gąbkę w określonej temperaturze. Powstałe w ten sposób komponenty cechują się niejednorodnością pod względem morfologii porów (szeroki zakres rozmiarów porów, zmienny stosunek porów otwartych do zamkniętych) [66].



Rys. 8. Przykładowa mikrostruktura geopolimeru [66].

Innym przykładem są polioksometalany (POMs) (**Rys. 9**). Są to anionowe aglomeraty tlenków metali składające się głównie z połączonych ze sobą wielościanów metali przejściowych z grupy 5 i 6 na najwyższym stopniu utlenienia (MO_x) ($M = \text{V}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}, \text{Ta}^{\text{V}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$ i W^{VII}). Dodatkowo często są one funkcjonalizowane grupami organicznymi. Można wyróżnić dwie kategorie tych modyfikacji: 1) grupy organiczne występują jako aniony lub cząsteczki rozpuszczalnika oddziałujące z nieorganicznym POMs poprzez oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe lub siły van der Waalsa; 2) organiczne cząsteczki łączą się z POMs poprzez silne wiązania kowalencyjne lub jonowo-kowalencyjne [67]. Ponieważ szkielet na bazie POMs zawierający łączniki organiczne zwykle ma niską stabilność, możliwe jest łączenie różnych jednostek POMs z nieorganicznymi łącznikami. Uzyskane w ten sposób czysto nieorganiczne szkielety stanowią nowy rodzaj materiałów porowatych wykazujących wysoką trwałość i możliwość wszechstronnego zastosowania [68].

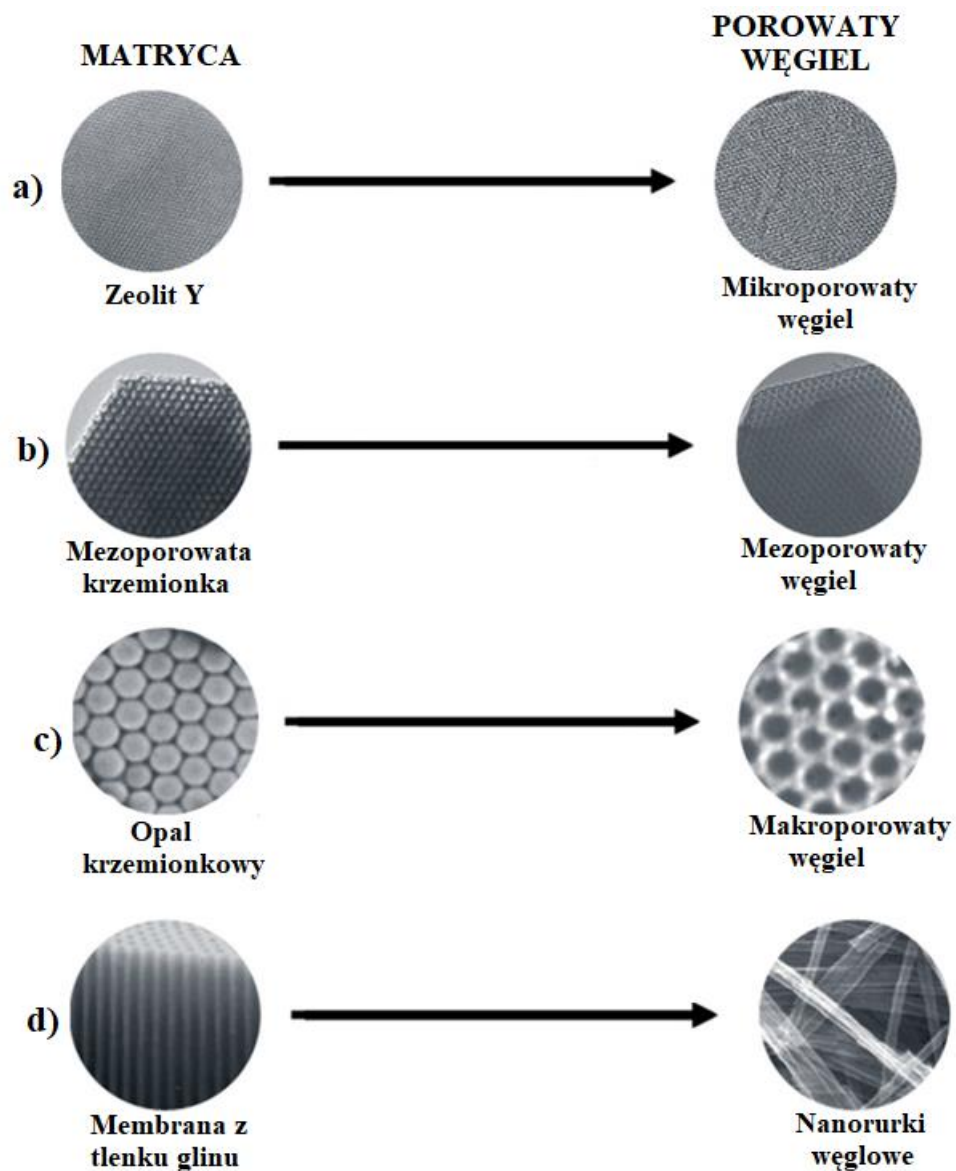


Rys. 9. Schemat a) szkieletu, b) kanałów w szkielecie związku POMs zawierającego anion $[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}]^{7-}$ oraz kation La^{3+} [68].

Opisując materiały porowate warto zwrócić uwagę na porowate węgle. Do ich najważniejszych właściwości należą: duża powierzchnia właściwa (powyżej $3600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), duże objętości porów (do $1,68 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), charakterystyczna morfologia, kontrola porów, doskonała stabilność termiczna, chemiczna i mechaniczna. W zależności od wybranego sposobu syntezy można otrzymać węgle o mikro, mezo i makroporach o uporządkowanej, nieuporządkowanej i amorficznej strukturze. Tak szeroka gama materiałów powoduje, że znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach takich jak np. oczyszczanie wód, kataliza czy elektrotechnologia [69,70].

Do syntezy porowatych materiałów węglowych stosuje się różne metody. Do tradycyjnych metod należą m.in. aktywacja chemiczna i fizyczna prekursorów węgla oraz połączenie tych procesów [71–73], katalityczna aktywacja prekursorów węgla za pomocą soli metali lub związków metaloorganicznych [74,75], karbonizacja mieszanin polimerów złożonych z ulegającego karbonizacji polimeru i pirolizowalnego polimeru [76,77], karbonizacja polimerowego aerożelu zsyntetyzowanego w warunkach nadkrytycznego suszenia [78]. Otrzymanie struktury uporządkowanej przy wykorzystaniu tych metod jest bardzo trudne, dlatego przy ich syntezie wykorzystuje się nieorganiczne matryce określane jako „templaty”. Koncepcja tej metody jest kilkietapowa. Pierwszy krok to przygotowanie nieorganicznej matrycy, drugi etap to karbonizacja, zaś ostatnim elementem jest usunięcie matrycy nieorganicznej zazwyczaj przez ogrzewanie tzw. kalcynację. Jako matryce stosuje się różne materiały nieorganiczne takie jak nanocząsteczki krzemionki (zol krzemionkowy), zeolity, anodowe membrany z tlenku glinu i mezoporowate materiały krzemionkowe. Na **Rys. 10** przedstawiono zdjęcia materiałów otrzymanych podczas syntezy mikroporowatych, mezoporowatych i makroporowatych węgla przy użyciu, odpowiednio, zeolitu, mezoporowatej krzemionki i syntetycznego opalu krzemionkowego. Dodatkowo na **Rys. 10d** przedstawiono zdjęcia uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej materiałów otrzymanych podczas syntezy nanorurek

węglowych (CNTs) przy użyciu anodowej matrycy membranowej z tlenku glinu [70].



Rys. 10. Zdjęcia SEM: a) mikroporowatych, b) mezoporowatych i c) makroporowatych materiałów węglowych oraz d) nanorurek węglowych zsyntetyzowanych przy użyciu odpowiedniej matrycy [70].

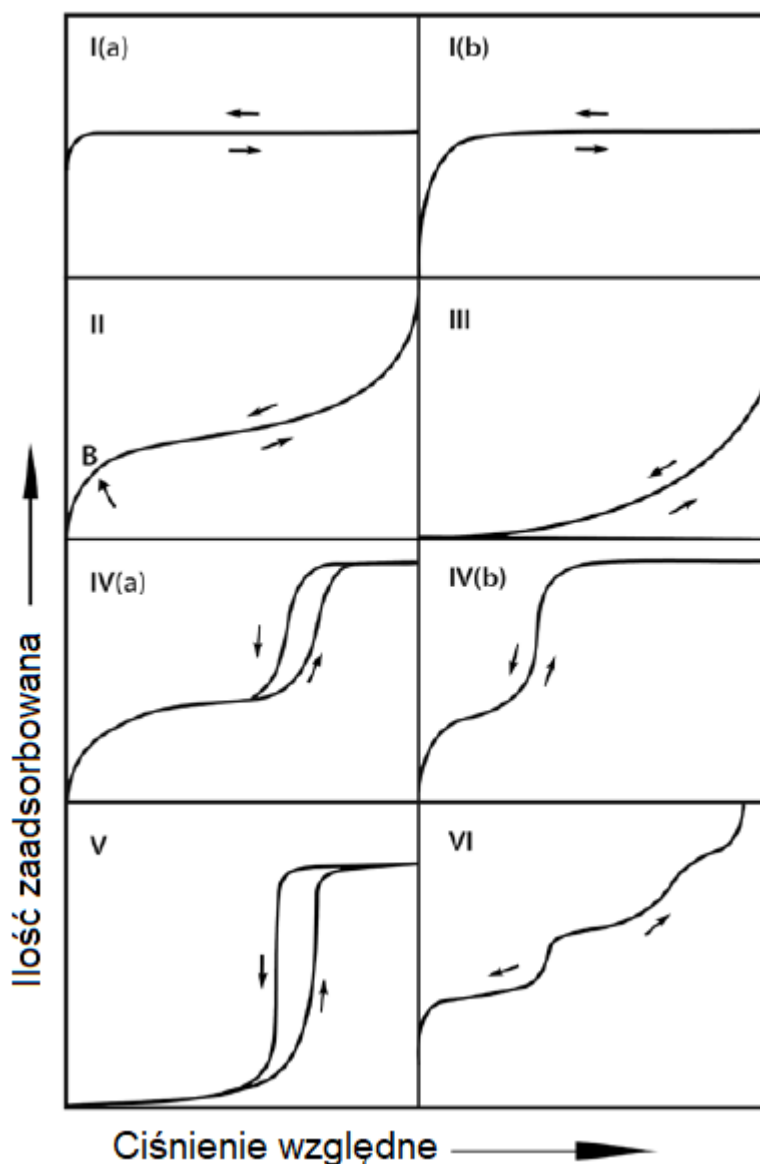
3.1.2. Podział ze względu na wielkość porów

Ważnym elementem przy charakterystyce materiałów porowatych jest rozmiar porów definiowany przez IUPAC jako odległość między dwiema przeciwległymi ścianami porów. Określenie tej wielkości jest jednak miarodajne tylko w przypadku, gdy geometryczny kształt porów jest dobrze określony i znany np. cylindryczny, w kształcie szczeliny itp. [2].

Klasyfikacja porów zaproponowana przez IUPAC, opiera się głównie na różnych mechanizmach występujących podczas rejestracji izotermy adsorpcji – desorpcji azotu przy temperaturze około -196°C i ciśnieniu 1 bary. Wyróżnia się trzy grupy materiałów:

- *mikroporowate* posiadające średnicę mniejszą niż 2 nm
- *mezoporowate* posiadające średnicę w zakresie od 2 do 50 nm
- *makroporowate* posiadające średnicę przekraczającą 50 nm [2].

Wstępnego określenia rodzaju porów można dokonać analizując kształt izotermy. Pierwsza klasyfikacja izoterm zaproponowana przez IUPAC w 1985 uwzględnia sześć typów [79]. W 2015 roku przedstawiono zaktualizowany podział izoterm i związanych z nimi pętli histerezy pokazanych na **Rys. 11** [80].



Rys. 11. Typy izoterm wg IUPAC [80].

Izotermy typu I charakteryzują mikroporowate ciała stałe o stosunkowo małych powierzchniach zewnętrznych (np. niektóre węgle aktywowane, zeolity sit molekularnych i niektóre porowate tlenki). Typ I (a) jest obserwowany dla mikroporowatych materiałów mających głównie wąskie mikropory (o szerokości poniżej 1 nm). Typ I (b) obserwowany jest w przypadku materiałów, których rozkład wielkości porów mieści się w szerszym zakresie tj. szersze mikropory i prawdopodobnie wąskie mezopory (mniejsze niż 2,5 nm). Odwracalne izotermy typu II są uzyskiwane dla nieporowatych lub makroporowatych adsorbentów. Ich kształt jest wynikiem nieograniczonej adsorpcji monowarstwowo-

wielowarstwowej. W przypadku izotermy typu III oddziaływania adsorbent-adsorbat są stosunkowo słabe, a zaadsorbowane cząsteczki skupione są wokół najkorzystniejszych miejsc na powierzchni nieporowatej lub makroporowatej substancji stałej. Typ IV przypisywany jest adsorbentom mezoporowatym (np. żelom tlenkowym, adsorbentom przemysłowym i mezoporowatym sitom molekularnym). W przypadku izotermy typu IV (a) kondensacji kapilarnej towarzyszy histereza. W przypadku adsorbentów o mniejszej szerokości mezoporów obserwuje się całkowicie odwracalne izotermy typu IV (b). Zasadniczo izotermy tego typu są rejestrowane dla porów stożkowych i cylindrycznych, które są zamknięte na stożkowym końcu. Izotermy typu V obserwuje się dla adsorpcji wody na hydrofobowych mikroporowatych i mezoporowatych adsorbentach. Odwracalna stopniowa izoterma typu VI jest przykładem adsorpcji warstwa-po-warstwie na bardzo jednolitej nieporowatej powierzchni. Przykład stanowią tu izotermy zarejestrowane dla sadz grafitowych [80,81].

W późniejszym czasie zmodyfikowano pierwotny podział wielkości porów uściślając, że zdefiniowane *mikro-*, *mezo-* oraz *makropory* są *nanoporami* z wyznaczeniem górnej granicy nieprzekraczającej 100 nm. Dodatkowo dokonano podziału *mikroporów* wyróżniając *supermikropory* o średnicy od 0,7 do 2 nm oraz *ultramikropory* o średnicy mniejszej niż 0,7 nm [16,80]. Górna granica *ultramikroporów* (0,7 nm) odpowiada grubości dwuwarstwy (grubość monowarstwy na powierzchniach stałych wynosi 0,354 nm) zaadsorbowanych cząsteczek azotu, w pobliżu wejścia porów [3].

W literaturze pojawia się również inna klasyfikacja dotycząca głównie węgla aktywnych. Pory dzielone są zgodnie z szerokością czyli średnicą pora cylindrycznego czy odległością między dwoma bokami pora szczelinowego. Wyróżnia się:

- *makropory* ($x > 100-200$ nm)
- *mezopory* ($1,5-1,6 < x < 100-200$ nm)
- *supermikropory* ($0,6-0,7 < x < 1,5-1,6$ nm)
- *mikropory* ($x < 0,6-0,7$ nm)

gdzie x jest efektywnym promieniem porów mierzonym prostopadle do kierunku ruchu cząsteczek podczas wypełniania porów [5]. Podział ten odnosi się do mechanizmów adsorpcji i odpowiadającym im liniowym zakresom wielkości porów w porównaniu do klasyfikacji IUPAC. W literaturze pojawia się również pojęcie *submikroporów*, które są uznawane za najmniejsze istniejące pory. Jednak pojawiają się klasyfikacje, gdzie traktowane są one jako pory większe od *ultramikroporów* i mniejsze od *mikroporów*, co może wprowadzać w błąd podczas interpretacji wyników uzyskanych w badaniach materiałów porowatych [3,82]. Dodatkowo można spotkać się również z pojęciem *ultraporu*, które nie jest tożsame z pojęciem *ultramikroporu*. Rozmiary *ultraporu* są mniejsze niż 0,35 nm i do ich badania wykorzystywane są cząsteczki helu, a nie azotu w temperaturze 30°C [7,9].

W 2007 roku T.J. Mays [83] zaproponowała nową klasyfikację porów przedstawioną na **Rys. 12**. Oparta jest ona na skali logarytmicznej i dotyczy porów nie mniejszych niż 0,1 nm i nie większych niż 100 mm. Wyróżnione zostały trzy grupy główne:

- nanopory o wielkości porów od 0,1 nm do 100 nm
- mikropory o wielkości porów od 0,1 μm do 100 μm
- milipory o wielkości porów od 0,1 mm do 100 mm

Przedstawiony podział wyraźnie koresponduje z układem jednostek SI nie opierając się na procesach fizyko-chemicznych zachodzących w porach (tak jak w przypadku wcześniej omówionych klasyfikacji). Jako że trzy rzędy wielkości rozmiaru porów w każdym zakresie mogą być dość szerokie, do odróżniania i klasyfikacji materiałów porowatych wprowadzono dodatkowy podział każdej grupy na *sub-* *inter-* i *super-* *nanopory*, *mikropory* oraz *milipory* gdzie zakres wielkości porów wynosi odpowiednio:

- subnanopory od 0,1 nm do 1 nm
- internanopory od 1 nm do 10 nm
- supernanopory od 10 nm do 100nm

- submikropory od 0,1 μm do 1 μm
- intermikropory od 1 μm do 10 μm
- supermikropory od 10 μm do 100 μm

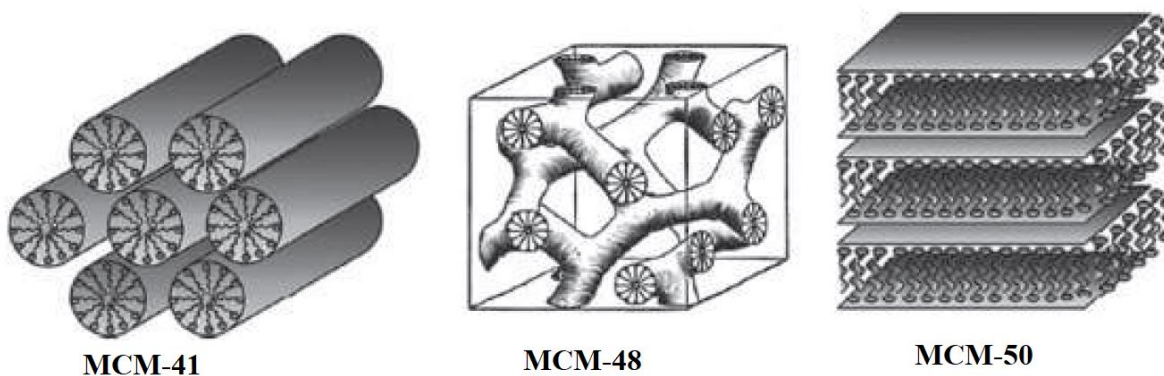
- submilipory od 0,1 mm do 1 mm
- intermilipory od 1mm do 10 mm
- supermilipory od 10 mm do 100 mm [83].

Mikropory			Mezopory			Makropory			wg IUPAC		
2 nm			50 nm								
Klasyfikacja wielkości porów											
Nanopory			Mikropory			Milipory					
Sub-	Inter-	Super-	Sub-	Inter-	Super-	Sub-	Inter-	Super-			
0.1 nm 100 pm/1Å	1 nm	10 nm	100 nm 0.1 μm	1 μm	10 μm	100 μm 0.1 mm	1 mm	10 mm	100 mm		

Rys. 12. Nowa klasyfikacja wielkości porów wg T.J. Mays w porównaniu z obecną nomenklaturą podaną wg IUPAC [83].

3.2. Mezoporowata krzemionka

Stosując pojęcie mezoporowata krzemionka na wstępie należy zaznaczyć, iż odnosi się ono do materiałów zbudowanych z tlenku krzemu (IV), których pory mieszczą się w zakresie od 2 do 50 nm (zgodnie z klasyfikacją IUPAC). Początki badań nad tymi materiałami datuje się na pięćdziesiąte lata XX wieku kiedy to firma Mobil Research and Development Corporation opublikowała syntezę sit molekularnych – M41S [24]. Głównymi przedstawicielami tej grupy są materiały MCM-41 o budowie heksagonalnej, MCM-48 o budowie regularnej oraz MCM-50 o budowie lamelarniej (**Rys. 13**). W ich syntezie wykorzystuje się matryce tworzone przez surfaktant (najczęściej czwartorzędową sól amoniową) oraz źródło krzemionki.



Rys. 13. Mezoporowate krzemionki M41S [84].

Kolejną dużą grupą mezoporowatych krzemionek są materiały zsyntezowane na Uniwersytecie w Kalifornii nazywane z ang. Santa Barbara Amorphous (SBA) do której należą SBA-11 o budowie sześcienniej, SBA-12 o trójwymiarowej budowie heksagonalnej, SBA-15 o budowie heksagonalnej oraz SBA-16 o budowie sześcienniej klatki [85]. Struktury te syntezuje się wykorzystując jako surfaktanty niejonowe trójblokowe kopolimery, takie jak: alkilopoli(tlenek etylenu) (PEO), oligomeryczne surfaktanty oraz kopolimery blokowe poli(tleneku alkilenu) [86].

Oprócz tego zsyntezowano inne mezoporowate krzemionki, które różnią się symetrią i kształtem porów. Można wyróżnić materiały: KIT-5 (Korea Advanced Institute of Science and Technology) o strukturze dużej sześcienniej klatki [87], FSM-16 (z ang. Folded Sheets of Mesoporous Materials) o strukturze heksagonalnej powstającej z krzemianów warstwowych [88], TUD-1 (Technical Delft University) [89], HMM-33 (Hiroshima Mesoporous Material-33) [90], COK-12 (Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse / Centre for Research Chemistry and Catalysis) o budowie heksagonalnej [91] oraz FDU-1 (Fudan University) o budowie sześcienniej [92]. Charakterystyka strukturalna niektórych krzemionkowych materiałów mezoporowatych została przedstawiona w Tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka strukturalna niektórych mezoporowatych krzemionek

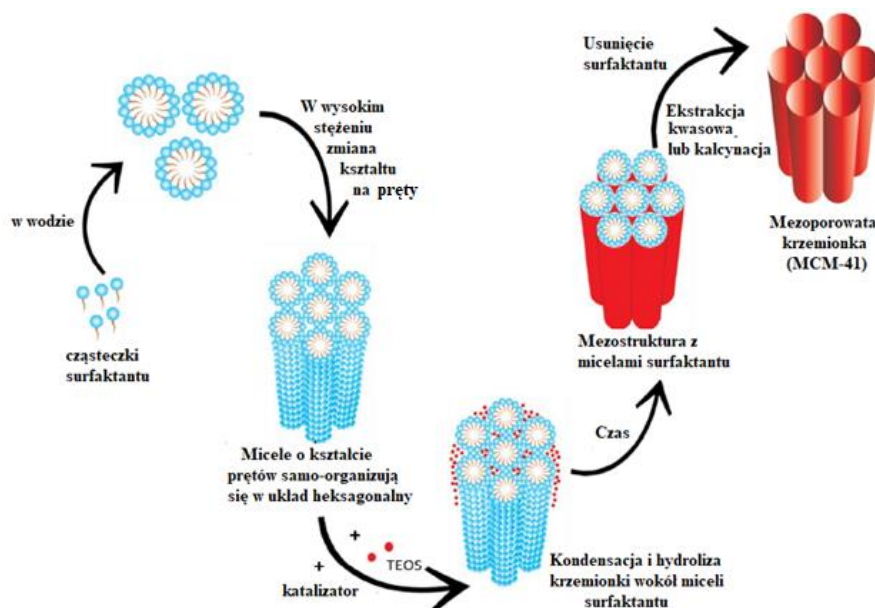
Grupa	Typ	Symetria porów	Wielkość porów (nm)	Objętość porów (cm³g⁻¹)	Oдноśnik
	MCM-41	heksagonalna $P6mm$	1,5-8	>1,0	[93,94]
M41S	MCM-48	sześcienna $Ia3d$	2-5	>1,0	[93,94]
	MCM-50	lamelarna $p2$	2-5	>1,0	[95,96]
	SBA-11	sześcienna $Pm3m$	2,1-3,6	0,68	[96-98]
SBA	SBA-12	heksagonalna $P6_3/mmc$	3,1	0,83	[99-101]
	SBA-15	heksagonalna $p6mm$	6-10	1,17	[94,102]
	SBA-16	sześcienna $Im3m$	5-15	0,91	[94]
KIT	KIT-5	sześcienna $Fm3m$	9,3	0,45	[87,103]
COK	COK-12	heksagonalna $P6m$	5,8	0,45	[91,104]
FDU	FDU-1	sześcienna $Im3m$	12	0,77	[92]

3.2.1. Metody tworzenia i struktura

Synteza materiałów z grupy M41S stała się bazą do opracowywania nowych mezoporowatych krzemionek. Podstawowa metoda tworzenia materiałów M41S opiera się na wykorzystaniu matrycy organicznej. W tym celu wykorzystuje się trzy główne składniki:

- prekursor krzemionki (tetraetyloortokrzemian - TEOS, tetrametyloortokrzemian - TMOS, tetrametoksywinylosilan - TMVS, metakrzemian sodu bądź tetrakis(2-hydroksyetylo)ortokrzemian - THEOS),
- środek powierzchniowo czynny (niejonowy lub kationowy surfaktant)
- katalizator (wodorotlenek sodu, amoniak).

Oprócz tego w mieszaninie reakcyjnej znajdują się również rozpuszczalniki oraz związki zapobiegające agregacji. Odpowiedni dobór reagentów oraz warunków reakcji pozwala na kontrolę rozmiaru cząstek, wielkości porów oraz struktury powstającej mezoporowatej krzemionki. Schemat mechanizmu syntezy mezoporowatej krzemionki MCM-41 przedstawiono na **Rys. 14** [86].



Rys. 14. Schemat mechanizmu syntezy mezoporowatej krzemionki (MCM-41) [86].

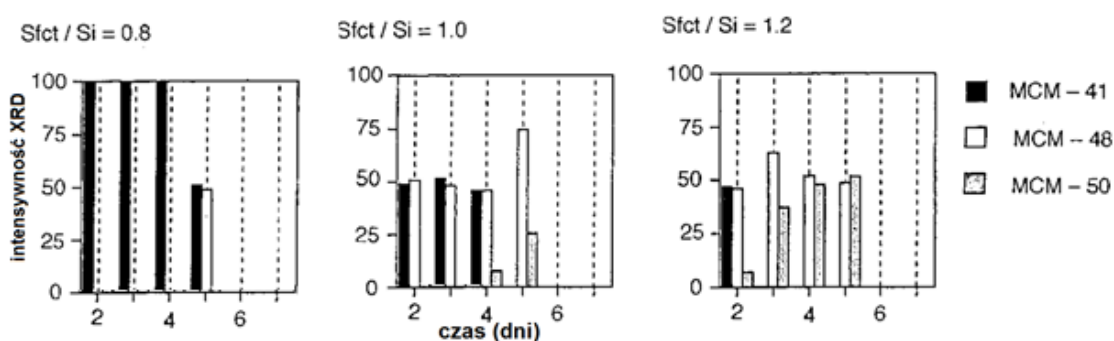
Poglądy na temat mechanizmu syntezy mezoporowatych krzemionek ewaluowały z biegiem lat. Podstawowym elementem, na którym opierają się wszystkie teorie jest fakt, iż cząsteczki surfaktantu po osiągnięciu tzw. krytycznego stężenia micelnego-CMC (z ang. Critical Micellization Concentration) grupują się w micelle, które następnie ulegają agregacji tworząc ciekłokrystaliczny rdzeń. Na kształt powstającej struktury w głównej mierze wpływa stężenie użytego surfaktantu [105]. Problemem staje się wyjaśnienie roli krzemionki. Opracowano dwa możliwe sposoby udziału krzemionki w mechanizmie syntezy. Pierwszy zakłada, iż zhydrolizowana krzemionka adsorbuje się wokół zagregowanych miceli, zaś drugi przypuszcza jednoczesne oddziaływanie środka powierzchniowo czynnego i krzemionki już na etapie początkowym [24]. Dalsze prace opierały się na próbach ostatecznego wyjaśnienia roli krzemionki w mieszaninie reakcyjnej. Zakładały one występowanie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ujemnymi jonami krzemionki oraz dodatnimi jonami surfaktantu już w pierwszym etapie syntezy, co jak do tej pory wydaje się być najbardziej prawdopodobnym mechanizmem [106–110].

Analizując ciągle postępy w modyfikacjach syntezy materiałów mezoporowatych można zauważyć, iż ogromna ilość czynników wpływa na strukturę powstającego produktu. Pierwszym elementem jest rodzaj użytego surfaktantu. Rozpatrując podstawową syntezę hydrotermalną materiałów mezoporowatych w przypadku grupy M41S najczęściej stosowanymi surfaktantami są czwartorzędowe sole amoniowe o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$, gdzie $X=Cl$ lub Br . Jeśli zamiast soli amoniowych zastosujemy triblokowe kopolimery otrzymamy, w zależności od doboru pozostałych warunków, materiały z grupy SBA, KIT, COK czy FUD.

W odniesieniu do czwartorzędowych soli amoniowych na wielkość powstających porów w znacznej mierze wpływa długość łańcucha alkilowego użytego środka powierzchniowo czynnego: im dłuższy łańcuch, tym większa średnica porów. Badania pokazują, iż najlepszym rozwiązaniem jest stosowanie prostych łańcuchów, w których liczba

atomów węgla jest większa od 12 [111]. Zastosowanie surfaktantów anionowych prowadzi do powstania materiałów o zaburzonej strukturze lamelarnej, co ogranicza ich praktyczne wykorzystanie. Mogą jednak stanowić dodatek w syntezie z użyciem kationowych surfaktantów wpływając na tworzenie się uporządkowanej struktury micelarnej. Wykorzystanie obojętnego surfaktantu wraz z obojętnie naładowaną krzemionką prowadzi do otrzymania mezoporowatych sit molekularnych o heksagonalnej strukturze (HMS z ang. Heksagonal Mesoporous Sieves) [112].

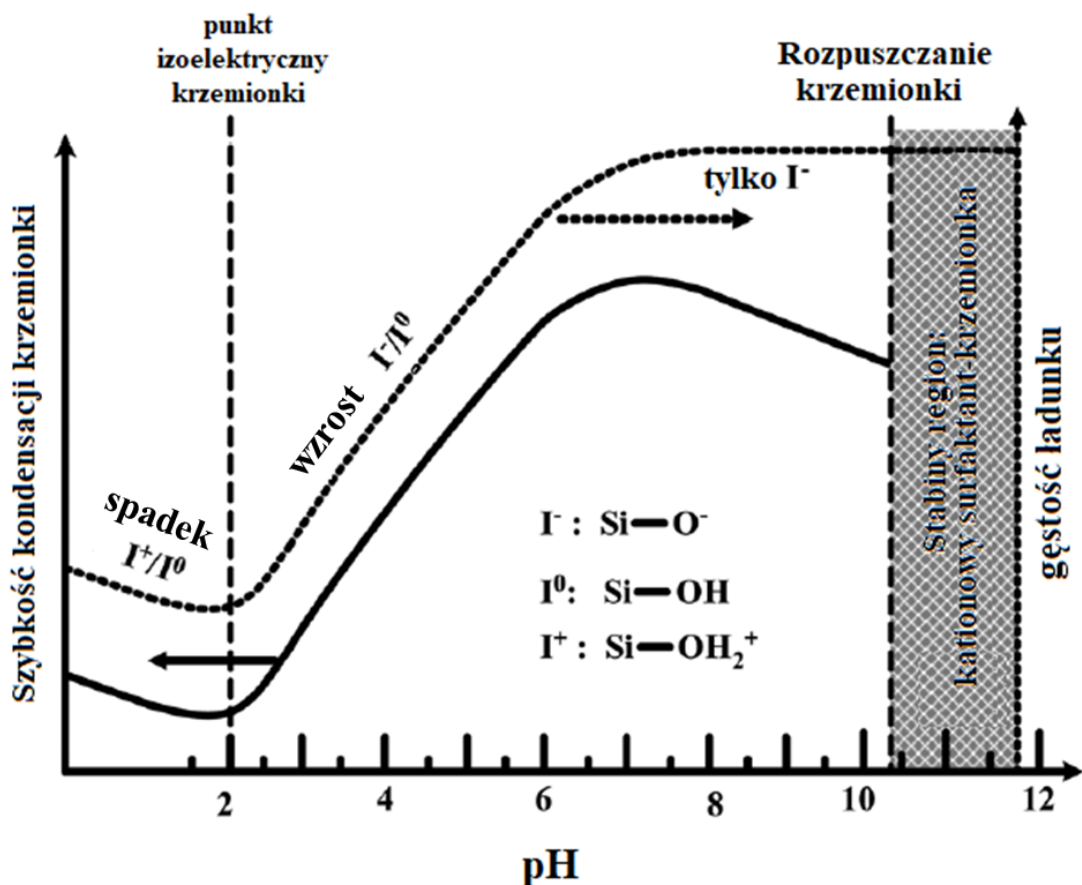
Istotnym elementem jest odpowiedni dobór stosunku użytego surfaktantu do krzemionki, ponieważ znacząco wpływa to na strukturę powstającego produktu. Analiza badań pokazuje, że wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego surfaktantu do krzemionki następuje spadek udziału struktury heksagonalnej (MCM-41) przy jednoczesnym wzroście udziału struktury laminarnej (MCM-50) poprzez strukturę regularną (MCM-48) (**Rys. 15**) [113]. Przykładowo, w syntezie z użyciem TEOS oraz surfaktantu CTMA (kation cetylotrimetyloamoniowy) przy stosunku molowym surfaktantu do krzemionki mniejszym o 1 powstaje struktura heksagonalna, gdy stosunek ten wynosi od 1 do 1,5 tworzy się struktura regularna, zaś w przedziale od 1,2 do 2 zaczyna dominować struktura lamelarna [114].



Rys. 15. Wykresy przedstawiające udziały materiałów MCM-41, MCM-48 oraz MCM-50 wyliczone na podstawie intensywności pików z dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w zależności od czasu prowadzenia syntezy oraz stosunku ilości surfaktantu do krzemionki [113].

Analiza wykresów przedstawionych na **Rys. 15** oraz analiza wyników tych badań pokazuje, iż czas prowadzenia syntezy również wpływa na strukturę powstającego produktu. Podczas syntezy następuje szereg transformacji międzyfazowych. Na początku powstaje faza heksagonalna, która przekształca się w fazę lamelarną pierwszą, a następnie przechodzi w fazę regularną. Dalsze prowadzenie syntezy powoduje przejście do fazy lamelarniej drugiej, która pozostaje stabilna [115].

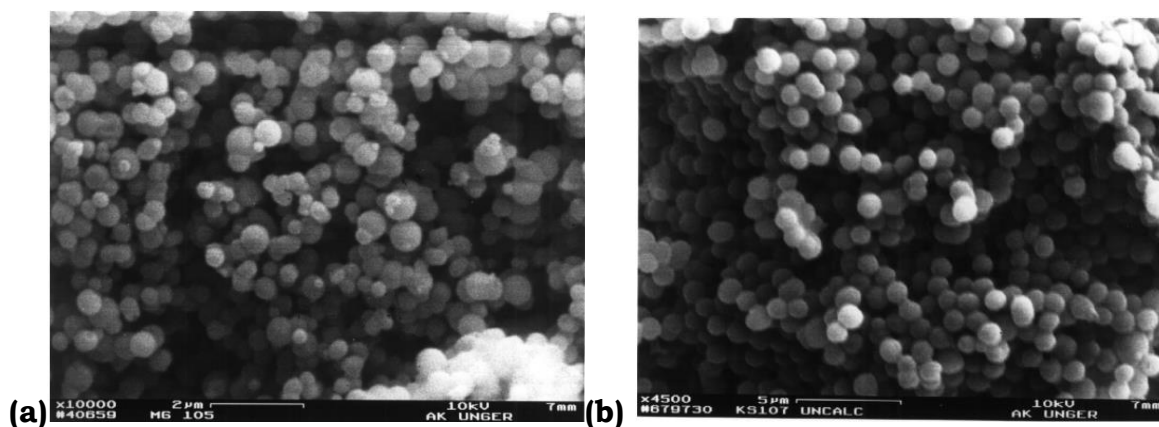
Środowisko reakcji wpływa na hydrolizę i kondensację wiązań w krzemionce. Hydroliza wiązania Si-OR może przebiegać zarówno w środowisku kwaśnym jak i w zasadowym. W środowisku obojętnym szybkość hydrolizy jest najmniejsza. Zależność szybkości kondensacji krzemionki i gęstości ładunku od pH przedstawiono na **Rys. 16**. Przy pH poniżej punktu izoelektrycznego krzemionki (IEP = 2,0), cząstki krzemionki są naładowane dodatnio, a gęstość ładunku rośnie wraz ze spadkiem pH. Gdy pH jest wyższe niż IEP krzemionki, cząstki te stają się ujemne, a gęstość ładunku ujemnie naładowanych cząstek krzemionki (tj. krzemianów) rośnie wraz z pH. Jony krzemionki obdarzone ładunkiem ujemnym (pH 2–7) mają tendencję do łączenia się z dodatnio naładowanymi środkami powierzchniowo czynnymi lub z obojętnymi polimerami poprzez oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe. W warunkach alkalicznych (pH >7,0) krzemiany z wysoką wartością ujemnej gęstości ładunku mogą łączyć się z kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi jedynie poprzez silne oddziaływanie elektrostatyczne. Szybkość kondensacji osiąga maksimum i spada powyżej pH równego 7,5 z powodu stopniowej niestabilności krzemianów przy wyższym pH. Niemniej jednak, w powstających kompozytach surfaktant-krzemionka, występują na tyle silne oddziaływania, że mogą one stabilnie istnieć w środowisku silnie zasadowym (pH do 12). W większości syntez mezoporowatych krzemionek reakcję prowadzi się powyżej pH = 10,5 [116,117].



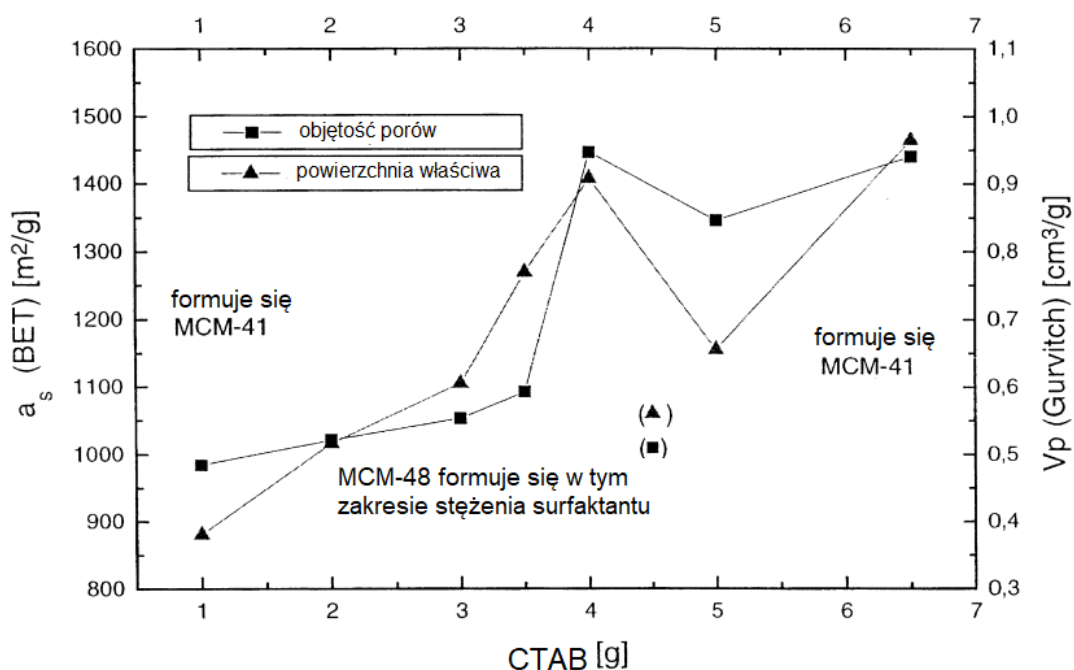
Rys. 16. Wpływ wartości pH na szybkość kondensacji krzemionki, właściwości ładunku i gęstość ładunku na powierzchni cząstek krzemionki [117].

Przez szereg lat wprowadzano różne modyfikacje syntezy materiałów mezoporowatych pozwalające na otrzymanie cząstek o różnej morfologii z uwzględnieniem kształtu zewnętrznego, określonej średnicy porów oraz ich uporządkowaniem. Dodatkowo pozwalają one na znaczne skrócenie czasu syntezy, stosowanie temperatury pokojowej podczas prowadzenia reakcji czy stosowanie zasad zielonej chemii.

Zastosowanie jako surfaktantu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB), tetraetyloortokrzemianu jako źródła krzemionki w środowisku wody, etanolu i amoniaku pozwala na otrzymanie materiałów z grupy M41S w postaci rozseparowanych kulek (**Rys. 17**) [118,119]. Struktura powstającego produktu zależy od stosunku użytych reagentów, zwłaszcza od stężenia zastosowanego surfaktantu (**Rys. 18**) [119].



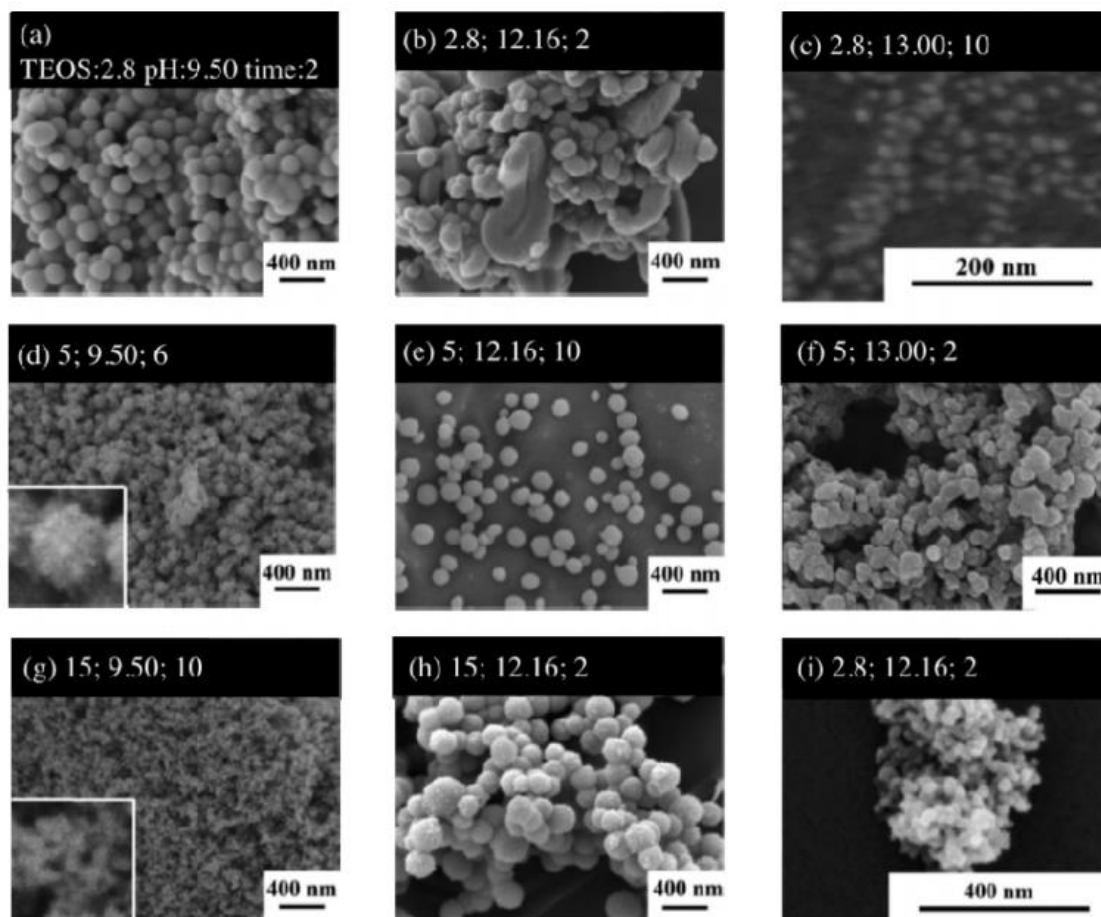
Rys.17. Zdjęcia SEM materiału MCM-41 [118] oraz MCM-48 [119].



Rys. 18. Wpływ stężenia surfaktantu CTAB w roztworze wyjściowym na powierzchnię właściwą (a_s) i objętość porów (V_p) dla materiałów MCM-48 oraz MCM-41 [119].

Zmieniając stosunek stężenia metanolu do wody można uzyskać kuliste monodispersyjne mezoporowate krzemionki o budowie heksagonalnej z szerokim zakresem średnich rozmiarów porów o średnicy cząstek od dziesiątek do kilkuset nanometrów [120]. Stosując mieszaninę kationowego i obojętnego surfaktantu uzyskuje się kuliste mezoporowate krzemionki o określonej średnicy (od 65 do 740 nm) poprzez zmianę stosunku źródła krzemionki do surfaktantu [121]. Można również

kontrolować średnicę powstających kulistych cząsteczek mezoporowatych krzemionek poprzez zmianę środowiska reakcji (pH) [122–124]. Wiąże się to z szybkością kondensacji krzemionki, która zależna jest od wartości pH. Oprócz tego, o kształcie i rozmiarze powstających cząstek decyduje czas prowadzenia reakcji, dodatek różnych surfaktantów (np. Pluronic F127), a nawet szybkość mieszania [125]. Na **Rys. 19** przedstawiono zdjęcia SEM przykładowych struktur powstających przy zastosowaniu różnych ilości źródła krzemionki (TEOS), środowiska reakcji (pH) oraz czasu prowadzenia syntezy [122].



Rys. 19. Zdjęcia SEM kulistych mezoporowatych krzemionek otrzymanych z wykorzystaniem TEOS oraz CTAB przy różnych wartościach ilości TEOS (mililitry), czasu syntezy (godziny) oraz wartości pH [122].

3.2.2. Kompozyty z udziałem polimerów

Uporządkowana struktura porów, możliwość kontroli rozmiarów i duża powierzchnia właściwa mezoporowatych krzemionek stworzyła możliwość wykorzystania ich do tworzenia kompozytów z polimerami. Powstające nanokompozyty polimerowe wykazują specyficzne właściwości łączące zalety nieorganicznej krzemionki (sztywność, stabilność termiczna, duża powierzchnia właściwa) oraz polimerów organicznych (elastyczność, dielektryczność, ciągliwość i przetwarzalność) [126]. Dodanie nawet małych ilości matryc krzemionkowych w syntezie, może znacznie zmienić makroskopowe właściwości polimeru [127].

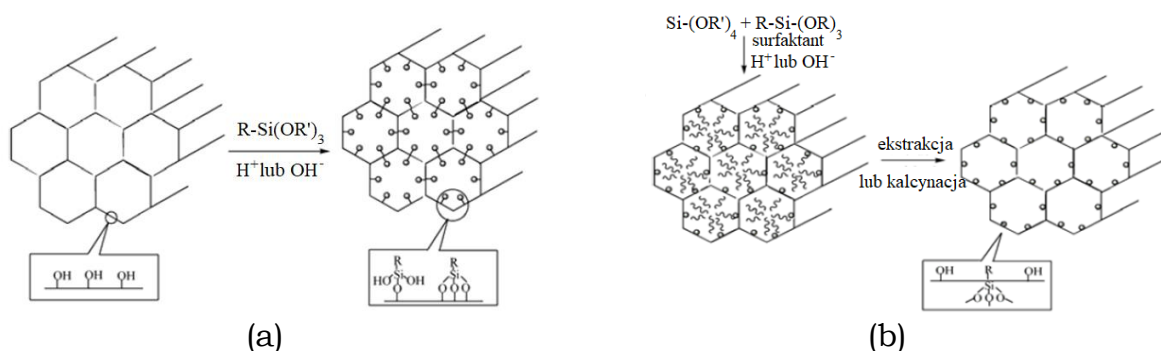
Istnieje kilka sposobów tworzenia krzemionkowo-polimerowych kompozytów. Główne z nich opierają się na mieszaniu, polimeryzacji *in-situ* oraz polimeryzacji powierzchniowo-inicjowanej [128].

Najprostszą z nich jest mieszanie mezoporowatej krzemionki z polimerem. Zazwyczaj wykorzystuje się mieszanie topnieniowe [129–131] lub mieszanie w roztworze [132–135]. Pierwsze, polega na łączeniu krzemionki z polimerem powyżej jego temperatury topnienia lub temperatury zeszklenia. Drugi sposób dotyczy łączenia polimeru z krzemionką w rozpuszczalniku. Trudnością mieszania topnieniowego jest tendencja polimeru do aglomeracji, co skutkuje zmniejszoną dyspersją. Wadą mieszania w roztworze jest głównie problem z całkowitym usunięciem rozpuszczalnika z finalnego produktu [126].

Podczas polimeryzacji *in-situ* początkowo wprowadza się monomer do wnętrza krzemionki, a następnie przeprowadza się jego polimeryzację w masie lub roztworze. Niejednokrotnie, w celu uzyskania lepszych oddziaływań pomiędzy mezoporowatą krzemionką a polimerem, modyfikuje się powierzchnię krzemionki odpowiednimi grupami funkcyjnymi [136–140]. Główną zaletą tej metody jest możliwość łatwej kontroli syntezy oraz lepsza jakość produktu końcowego [138].

Polimeryzacja powierzchniowo-inicjowana może przebiegać na dwa sposoby: „szczepienie-do” oraz „szczepienie-od” powierzchni mezoporowatej krzemionki [141–144]. „Szczepienie-do” polega na przyłączaniu polimerów do powierzchni krzemionki, zaś „szczepienie-od” polega na wzroście łańcucha polimerowego od powierzchni krzemionki [126].

Odpowiednia modyfikacja powierzchni krzemionki w celu wprowadzenia określonych grup funkcyjnych może znacznie zwiększyć oddziaływania pomiędzy krzemionką a polimerem wpływając również na jego dyspersję. Funkcjonalizację można przeprowadzić zarówno po syntezie krzemionki (**Rys. 20a**) jak również podczas syntezy krzemionki (**Rys. 20b**) [145].



Rys. 20. Mechanizm funkcjonalizowania a) po syntezie krzemionki oraz b) podczas syntezy krzemionki [145].

W zależności od potencjalnego zastosowania, do syntezy kompozytów stosuje się polimery o zróżnicowanych właściwościach. Najczęściej stosowanymi monomerami są etylen, styren, propylen, pirol, anilina, metakrylan metylu oraz octan winylu. Jeśli chodzi o mezoporowate krzemionki główną rolę odgrywają materiały MCM-41, MCM-48 oraz SBA-15. W zależności od wykorzystanej metody tworzenia można otrzymać kompozyty, w których polimer jest tylko w środku krzemionki, polimer jest tylko na zewnątrz, bądź polimer występuje zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz. W Tabeli 3 zestawiono przykładowe kompozyty mezoporowatych krzemionek z polimerami opisując metodę ich otrzymywania oraz krótką charakterystykę.

Tabela 3. Zestawienie przykładowych kompozytów polimerów i mezoporowatych krzemionek

Nazwa polimeru	Rodzaj krzemionki	Metoda otrzymywania	Charakterystyka	Lit.
polianilina	SBA-15	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[146–148]
polianilina	SBA-15	Polimeryzacja chemiczna	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[149]
polianilina	KIT-6	Polimeryzacja <i>in-situ</i> w fazie gazowej	Polimer wewnątrz krzemionki	[150]
polianilina	MCM-41	Polimeryzacja w fazie gazowej	Polimer wewnątrz krzemionki	[146,151,152]
polipirol	MCM-41	Polimeryzacja w roztworze	Długie łańcuchy polimeru wewnątrz krzemionki	[153]
polipirol	MCM-41	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[140]
polipirol	SBA-15	Polimeryzacja z nadrukiem molekularnym	Polimer wewnątrz krzemionki	[154]
polipirol	SBA-15	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[155,156]
polipirol	SBA-15	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[157]
polistyren	MCM-41	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[158]
polietylen	MCM-41	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[159–161]
polipropylen	MCM-41	Mieszanie topnieniowe	Polimer na zewnątrz (sieć nanokompozytowa)	[131]
polipropylen	MCM-41	Izospecyficzna polimeryzacja	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[162]
polipropylen	SBA-15	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[163]
glikol polietylenowy	MCM-41	Mieszanie w roztworze	Polimer na zewnątrz krzemionki	[164,165]
glikol polietylenowy	SBA-15	Mieszanie w roztworze	Polimer na zewnątrz krzemionki	[165]
poli (1,4-fenylenowinylen)	MCM-41	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[166]
poli (metakrylan metylu)	MCM-41	Polimeryzacja w masie	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[167]
poli (metakrylan metylu)	MCM-48	Polimeryzacja w masie	Polimer wewnątrz i na zewnątrz krzemionki	[168]
poli (metakrylan metylu)	MCM-48	Polimeryzacja <i>in-situ</i>	Polimer wewnątrz krzemionki	[169]

3.2.3. Właściwości elektrochemiczne polimerów przewodzących wbudowanych w strukturę krzemionki

Materiały krzemowe niewątpliwie zmonopolizowały branżę elektroniczną. Postęp technologiczny wymaga jednak miniaturyzacji układów, co spotyka się z pewnymi ograniczeniami. Głównym z nich jest fakt, że mniejsze elementy oparte na bazie krzemu (głównie procesory) generują znacznie więcej ciepła niż ich większe odpowiedniki. Uzasadnione stało się zatem poszukiwanie nowych materiałów, które sprostałyby stawianym wymaganiom. Jednym z kandydatów są nanokompozyty polimerów przewodzących i mezoporowatych krzemionek. Polimery przewodzące wykazują wysokie przewodnictwo elektryczne oraz możliwość odwracalnej wymiany ładunku na skutek procesów elektrochemicznych, mają jednak niewystarczająco odpowiednie właściwości mechaniczne i niską trwałość w podwyższonych temperaturach. W celu poprawienia ich użyteczności należałoby również obniżyć ich stałą dielektryczną, która opisuje reakcję materiału na zewnętrzne pole elektryczne. Jednym ze sposobów jest zmiana gęstości materiału do której idealnie nadają się mezoporowate krzemionki [170].

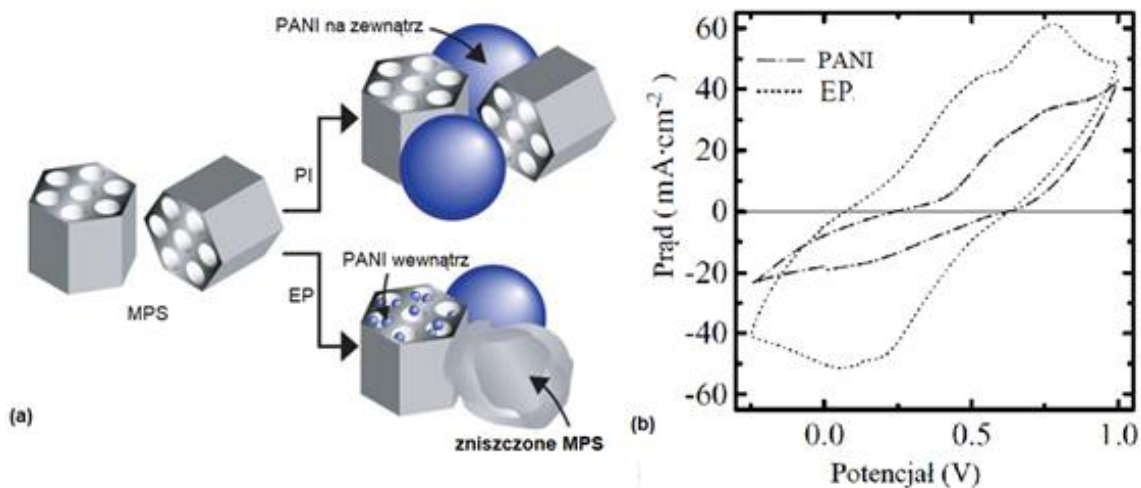
Większość dotychczasowych badań związanych z kompozytami polimerów przewodzących i mezoporowatej krzemionki opiera się na opisie ich syntezy oraz właściwości fizycznych. Dość rzadko jednak opisane zostają badania właściwości elektrochemicznych polimerów tworzących kompozyty. Głównym przedstawicielem polimerów przewodzących, z którym tworzone są materiały hybrydowe jest polianilina (PANI).

Polianilina wykazuje przewodnictwo półprzewodnikowe rzędu $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o wiele rzędów wielkości wyższe niż w przypadku zwykłych polimerów ($10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), jednak niższe niż w przypadku typowych metali ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [171]. Występuje ona w kilku różniących się stopniem utlenienia formach, z których wyróżnia się leukoemeraldynę (formę całkowicie zredukowaną), emeraldynę (formę częściowo utlenioną w postaci soli) oraz pernigranilinę (formę całkowicie utlenioną). Zdolność do

przewodnictwa posiada protonowana sól emeraldyny [172]. Protonowanie umożliwia powstanie nośników ładunku na atomie azotu iminowego. Czynnikiem protonującym są zazwyczaj kwasy Lewisa, takie jak: HClO_4 , FeCl_3 , NH_4BF_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 czy H_3PO_4 [173]. Najczęściej stosowanym sposobem syntezy polianiliny jest polimeryzacja elektrochemiczna, która przebiega w wodnych roztworach zawierających monomer, elektrolit podstawowy oraz kwas. Otrzymany w ten sposób polimer cechuje się wysoką czystością i nie wymaga dalszego oczyszczania z rozpuszczalnika nieprzereagowanych cząsteczek monomeru czy innych substancji obecnych w roztworze. Wadą tej metody jest otrzymywanie stosunkowo małych ilości polianiliny (polimer osadza się wyłącznie na powierzchni elektrody) [174]. Metody wykorzystywane do elektrochemicznej polimeryzacji to m.in. metody potencjostatyczne (przy stałym potencjale rzędu 0,7-1,2 V wzg. nasyconej elektrody kalomelowej), galwanostatyczne (przy gęstości prądu nie przekraczającej $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) oraz potencjodynamiczne (przy zmiennym potencjale w zakresie od -0,2 do 0,7-1,2 V wzg. nasyconej elektrody kalomelowej) [175,176]. Innym sposobem otrzymywania polianiliny jest polimeryzacja chemiczna z użyciem utleniacza np. nadsiarczanu amonu. W celu zsyntezowania polianiliny w formie soli emeraldyny, polimeryzację prowadzi się w środowisku kwaśnym (pH od 1 do 3) przez zastosowanie kwasów lub roztworów buforowych. Wydajność tej syntezy nie przekracza 90%, a otrzymany produkt cechuje się wysokim przewodnictwem ($\sim 1,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Polimeryzacja chemiczna i możliwości jej modyfikacji umożliwia otrzymanie polimeru o różnych właściwościach fizykochemicznych i morfologicznych. Ponadto syntezę polimeru można prowadzić w obecności różnych matryc, co jest bardzo utrudnione w przypadku polimeryzacji elektrochemicznej, dlatego też tę właśnie metodę stosuje się przy syntezie kompozytów polianiliny z mezoporowatą krzemionką [177].

W pierwszych pracach dotyczących kompozytów z udziałem polianiliny i mezoporowatej krzemionki materiał hybrydowy tworzono na dwa sposoby. Pierwszy z nich (PI) opierał się na wprowadzeniu polimeru do porów

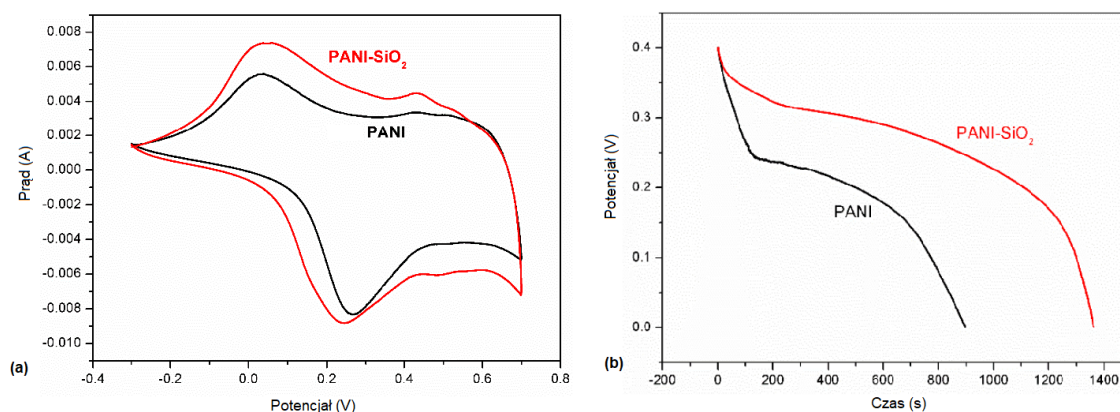
krzemionki przez mieszanie w roztworze o różnym stosunku masowym aniliny do krzemionki. Drugi sposób wykorzystywał polimeryzację *in-situ* (EP), w której do krzemionki wprowadzano monomer, a następnie dodawano inicjator jakim był nadsiarczan amonu (APS). Analiza morfologii powstałych materiałów wykazała, iż w przypadku pierwszej metody polimer występował tylko na zewnątrz krzemionki, o czym świadczyła niezmienną średnicą porów krzemionki. W przypadku metody drugiej występowały zmiany w średnicy porów krzemionki po procesie polimeryzacji świadczące o obecności polimeru wewnątrz porów, niemniej jednak znaczna część krzemionki uległa zniszczeniu tracąc swoją mezoporowatą strukturę (**Rys. 21a**) [178].



Rys. 21. a) Schematyczna ilustracja tworzenia kompozytu polianiliny (PANI) i mezoporowatej krzemionki (MPS) metodą PI i EP oraz b) krzywe CV zarejestrowane dla czystej PANI oraz kompozytu EP [178].

Przeprowadzone badania elektrochemiczne zsyntezowanych materiałów wykazały natomiast, iż tylko w przypadku kompozytu tworzonego metodą *in-situ*, przy dużym nadmiarze monomeru, nastąpił wzrost wartości prądu piku utlenienia polimeru w kompozycie (**Rys. 21b**). Ponadto, obliczona wartość pojemności właściwej (C_s) dla tego kompozytu wzrosła ponad ośmiokrotnie w porównaniu do czystej polianiliny (C_s EP=225,8 F·g⁻¹, C_s PANI=27,9 F·g⁻¹), co dawało bardzo obiecujące podstawy do dalszych badań [178].

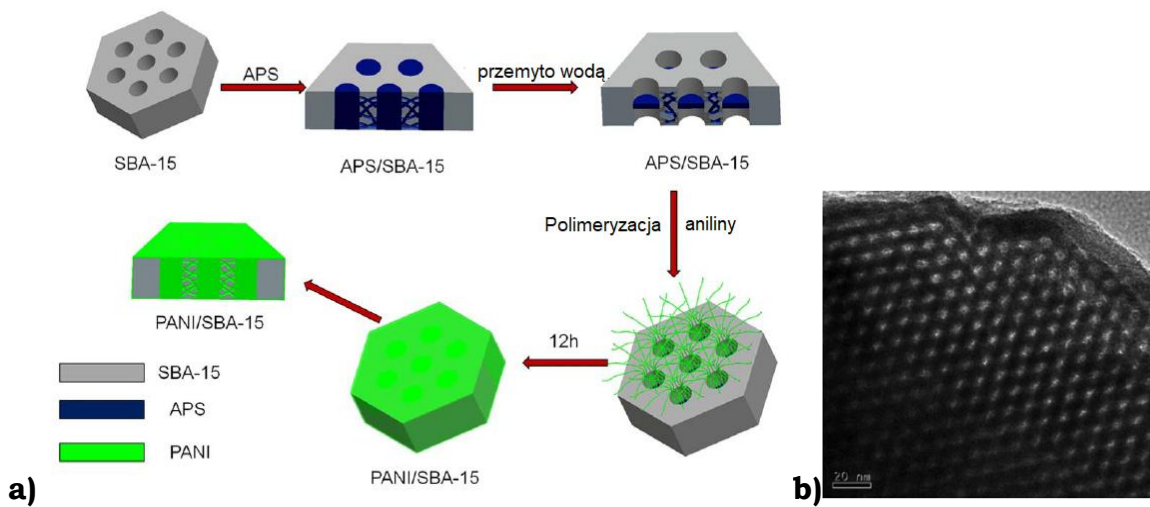
Kompozyty polianiliny i mezoporowatej krzemionki (PANI-SiO₂) otrzymywane były również za pomocą polimeryzacji w fazie gazowej [179]. W tym celu do odgazowanej krzemionki wprowadzano przez 48 godzin gaz anilinowy, a następnie materiał ten zanurzano w roztworze kwasu solnego zawierającym inicjator polimeryzacji jakim był APS. Otrzymany kompozyt wykazywał podobne właściwości elektrochemiczne, co czysty polimer (**Rys. 22**). Niemniej jednak, otrzymana wartość prądu pikowego utlenienia była większa dla kompozytu w porównaniu do czystej polianiliny. Analiza krzywych ładowania/rozładowania galwanostatycznego wykazała, iż czas rozładowania kompozytu wynosił 1362,2 s, zaś czystej polianiliny 894,6 s. Wartość C_s obliczona dla kompozytu wynosiła 1702,75 F·g⁻¹, zaś dla czystej polianiliny 1118,25 F·g⁻¹. Wzrost wartości pojemności właściwej w przypadku kompozytu była wynikiem zwiększonej powierzchni, a tym samym zwiększonej ilości miejsc elektroaktywnych polimeru w tym materiale [179].



Rys. 22. Krzywe: a) CV oraz b) galwanostatyczne zarejestrowane dla kompozytu PANI-SiO₂ i czystej polianiliny (PANI) [179].

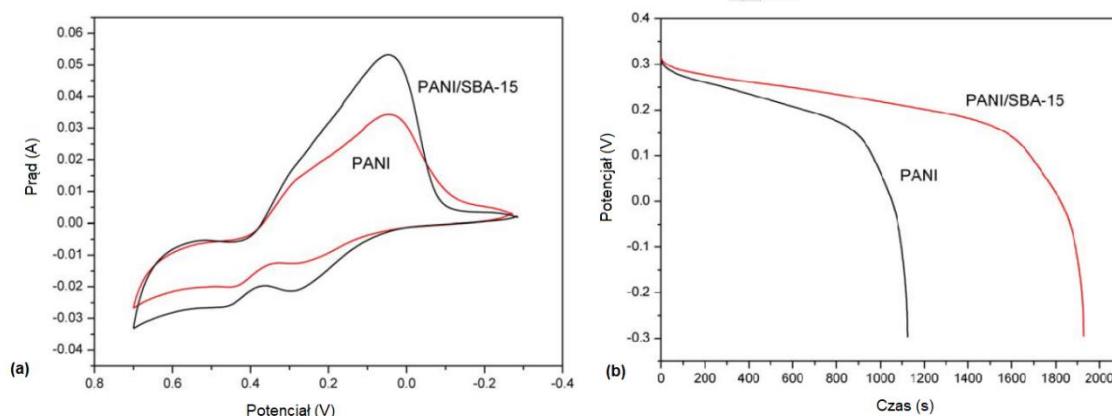
Badano również materiały składające się z PANI oraz SBA-15. Aby otrzymać kompozyt, w którym polimer całkowicie wypełniał pory krzemionki oraz jej zewnętrzną część wykorzystano polimeryzację impregnacyjną, w której wprowadzono inicjator (APS) wewnątrz porów SBA-15, a następnie dodano monomer aniliny (AN) (**Rys. 23**). Otrzymany kompozyt posiadał prawie 10 razy większą powierzchnię właściwą

w porównaniu do czystej polianiliny, co miało wpływ na jego właściwości elektrochemiczne [180].



Rys. 23. a) Schemat syntezy kompozytu PANI/SBA-15 oraz b) zdjęcie TEM powstałego kompozytu PANI/SBA-15 [180].

Również w tym przypadku kompozyt wykazywał podobne właściwości elektrochemiczne co czysty polimer, przy czym prąd piku utlenienia kompozytu był większy w porównaniu do wartości prądu uzyskanego dla czystej polianiliny (**Rys. 24a**). Jednocześnie badania galwanostatyczne (**Rys. 24b**) pokazały, iż czas rozładowywania kompozytu PANI/SBA-15 (1927 s) był dłuższy w porównaniu do czystej polianiliny (1121 s). Różnice w obliczonej wartości pojemności właściwej (C_s) czystej polianiliny i kompozytu PANI/SBA-15, która wynosiła odpowiednio 933,64 oraz 1598,90 $F \cdot g^{-1}$ (zachowując te same masy materiału elektroaktywnego) mogły być spowodowane występowaniem powstałej w kompozycie przewodzącej sieci polimeru, w której występuje więcej elektroaktywnych miejsc zdolnych do odwracalnej wymiany ładunku [180].



Rys. 24. Krzywe: a) CV oraz b) galwanostaticzne zarejestrowane dla kompozytu PANI/SBA-15 i czystej polianiliny (PANI) [180].

Polipirol jest również jednym z intensywniej badanych polimerów przewodzących. Przewodnictwo właściwe domieszkowanego polimeru może osiągać $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dodatkowo cechuje się on wysoką elastycznością w porównaniu do innych polimerów przewodzących, co stwarza możliwość tworzenia polimeru o zróżnicowanych formach morfologicznych [181]. Polipirol powstaje w wyniku elektrochemicznego lub chemicznego utlenienia monomeru pirolowego. W polimeryzacji elektrochemicznej stosuje się metody potencjostaticzne lub galwanostaticzne w układzie trójelektrodowym prowadzone zarówno w środowisku wodnym jak i organicznym. Oprócz monomeru pirolu oraz elektrolitu podstawowego w roztworze często znajdują się inne substancje mające wpływ na morfologię oraz właściwości fizyczne i elektrochemiczne powstającego polimeru. Chemiczna polimeryzacja pirolu jest znacznie łatwiejsza w przeprowadzeniu w porównaniu do polimeryzacji polianiliny. W przypadku polipirolu może być ona prowadzona w obojętnym roztworze wodnym (bez obecności kwasu). Dodatkowo można zastosować również wiele rozpuszczalników organicznych, o ile zarówno monomer pirolu jak i utleniacz będzie w nich rozpuszczalny. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są bezwodny chlorek żelaza (III) oraz nadsiarczan amonu [182]. Tak szeroka możliwość modyfikacji procesu syntezy oraz doboru substratów powoduje, że polipirol stał się obiecującym kandydatem do tworzenia kompozytów z mezoporowatą krzemionką.

Przykładem otrzymania tego typu kompozytów jest elektrochemiczna polimeryzacja pirolu w obecności krzemionki MCM-41 [183]. Badania morfologii kompozytu wskazały, iż polipirol osadzał się zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz cząstek krzemionki. Niemniej jednak wyniki uzyskane przy pomocy badań chronowoltamperometrycznych wykazały, iż dopiero przy zastosowaniu dużych stężeń pirolu ($\geq 0,5$ M) w czasie prowadzonej syntezy można było uzyskać odpowiedzi prądowe podobne do otrzymywanych dla czystego polimeru, co było wynikiem całkowitego zobojętnienia ładunku ujemnego pochodzącego z powierzchni krzemionki [183].

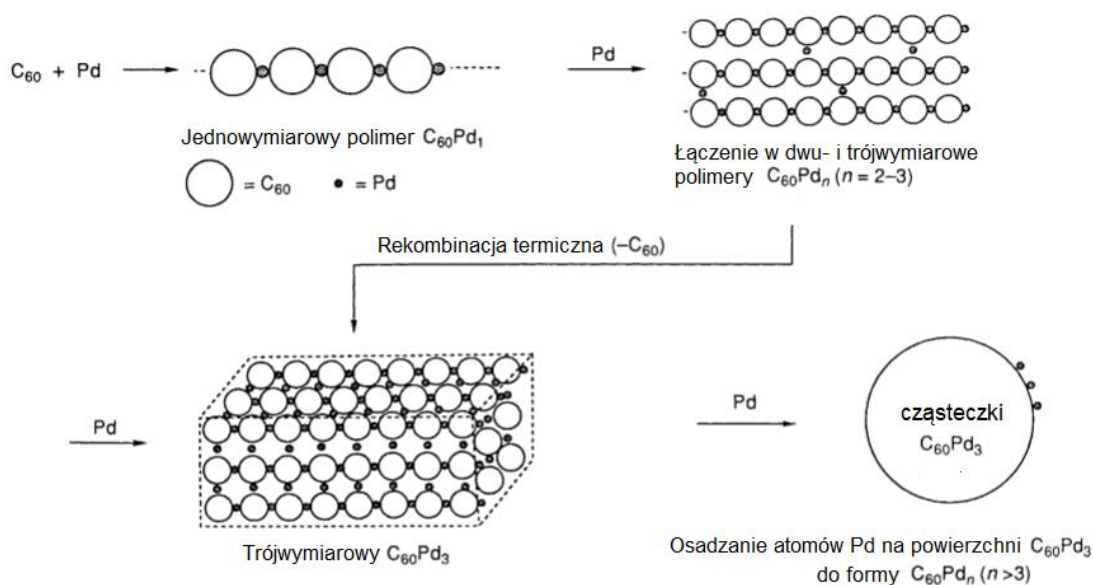
Pozostałe prace dotyczące elektrochemicznych właściwości kompozytów mezoporowatych krzemionek z polipirolelem odnoszą się do wykorzystania tych materiałów jako składników cieczy elektroteologicznych, które wykazują odwracalne przejście fazowe od stanu przypominającego ciecz do stanu przypominającego ciało stałe pod wpływem działania ekstremalnego pola elektrycznego o różnej sile [155,184,185].

Podsumowując, do tej pory pojawiło się wiele prac opisujących różne sposoby syntezy oraz właściwości chemiczne i fizykochemiczne kompozytów polimerów przewodzących z mezoporowatą krzemionką. Niemniej jednak, rzadko opisywane są właściwości elektrochemiczne tych materiałów. Jedną z możliwości zastosowania kompozytów polimerowych z mezoporowatą krzemionką jest wykorzystanie ich w elementach elektrycznych takich jak kondensatory czy bioczuJNIKI, dlatego badania pod kątem właściwości elektrochemicznych tych materiałów są niezbędną częścią pełnej charakterystyki tych kompozytów, co stało się jednym z głównych celów mojej pracy badawczej.

3.2.4. Koordynacyjne polimery fullerenowe

Większość polimerów wprowadzanych w strukturę mezoporowatej krzemionki wykazuje właściwości typu „p”. Kompozyty krzemionki i polimerów o charakterze elektronowo-akceptorowym (typ „n”) nie były do tej pory syntezowane. W swojej pracy podjęłam próbę syntezy kompozytów krzemionki i koordynacyjnego polimeru fullerenowego – C₆₀Pd. W tej części pracy scharakteryzuję zatem krótko polimery fullerenu z metalem przejściowym jakim jest pallad.

W polimerach o wzorze ogólnym C₆₀Pd_n pallad łączy się wiązaniem koordynacyjnym z podwójnymi wiązaniami między dwoma sześciokątnymi pierścieniami węglowymi w klatce fullerenu. Polimer taki tworzony może być w warunkach chemicznych lub elektrochemicznych. Chemiczna polimeryzacja polega na syntezie w roztworze benzenu zawierającym fulleren oraz kompleks palladu na zerowym stopniu utlenienia metalu. Struktura tworzonej sieci fullerenowej zależy od stosunku stężeń prekursorów procesu polimeryzacji, kompleksu Pd⁰ i fullerenu C₆₀. Początkowo powstaje liniowa cząsteczka polimeru (C₆₀Pd), która pod wpływem dodatkowych ilości metalu przekształca się w dwuwymiarową (C₆₀Pd₂) i trójwymiarową (C₆₀Pd₃) sieć w której atomy palladu tworzą heksagonalne otoczenie fullerenów. Dodatkowo przy stosunku stężeń [Pd]/[C₆₀] przekraczającym 3:1 można zaobserwować osadzanie się nanocząstek palladu na powierzchni polimeru. Mechanizm tworzenia się polimeru C₆₀Pd_n przedstawiono schematycznie na **Rys. 25** [186].

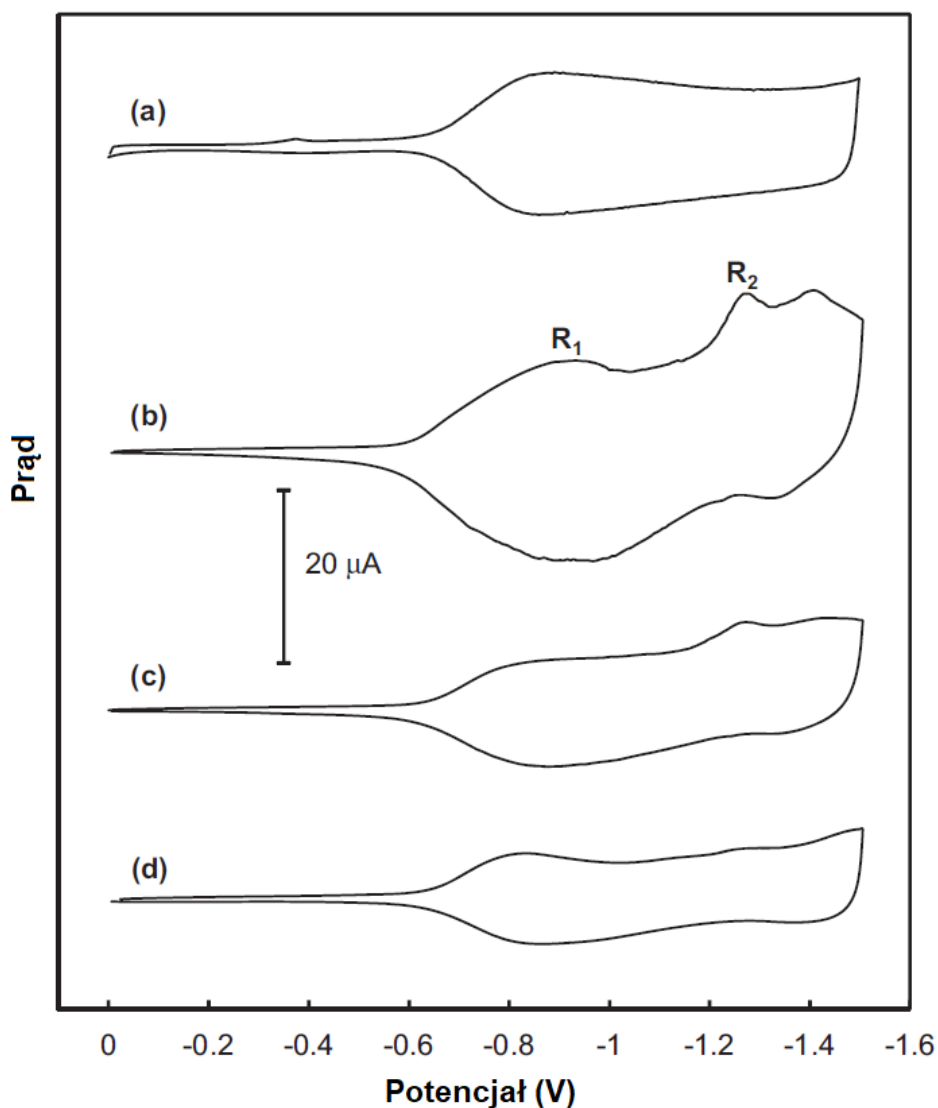


Rys. 25. Schemat mechanizmu tworzenia polimerów $C_{60}Pd_n$ [186].

Metoda elektrochemiczna polega na prowadzeniu procesu elektrodowego w roztworze zawierającym kompleks Pd (II) oraz C_{60} , w zakresie potencjałów redukcji kompleksu palladu (II). Polimer osadza się na powierzchni elektrody w postaci cienkiego, jednolitego filmu [187]. Podczas polimeryzacji chemicznej otrzymuje się polimer w postaci małych kulistych cząstek, które zlepione są w sześciennie struktury o wielkości od 20 do 80 μm . Wielkość kulistych cząsteczek zależy od użytego w syntezie stosunku fullereny do palladu [186]. Zaletą chemicznej polimeryzacji jest możliwość otrzymywania znacznie większych ilości polimeru w stosunku do metody elektrochemicznej, co jest pożądane w syntezie komercyjnej [188].

Właściwości elektrochemiczne otrzymanych polimerów w dużej mierze zależą od zastosowanego sposobu syntezy. Polaryzacja katodowa elektrody pokrytej warstwą $C_{60}Pd_n$ prowadzi do redukcji sieci fullerenowych tworzących łańcuch polimerowy. Procesom tym odpowiadają dwa słabo wykształtowane piki $R_1: C_{60}/C_{60}^-$ oraz $R_2: C_{60}^-/C_{60}^{2-}$ (**Rys. 26**). Właściwości elektrochemiczne polimerów syntezowanych chemicznie zmieniają się w zależności od rozmiaru cząstek syntezowanych polimerów. Najmniejsze cząstki (stosunek 1:1 $[Pd]/[C_{60}]$) cechują się największą odwracalnością

procesów elektrochemicznych oraz najwyższą wydajnością procesu elektoredukcji [188].



Rys. 26. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla: a) elektrochemicznie zsyntezowanego polimeru C₆₀Pd (synteza z wykorzystaniem chronowoltamperometrii cyklicznej w zakresie potencjałów od -0,2 do -1,05 V, w roztworze acetonitrilu i toluenu w stosunku 1:4, z użyciem 0,27mM C₆₀, 3,56mM octanu palladu oraz 0,1M nadchloranu tetra (n-butylu)amonu); oraz chemicznie zsyntezowanego polimeru z użyciem: b) 0,48mM C₆₀ i 0,24mM Pd₂(dba)₃·CHCl₃, c) 0,48mM C₆₀ i 0,48mM Pd₂(dba)₃·CHCl₃ oraz d) 0,48mM C₆₀ i 0,73mM Pd₂(dba)₃·CHCl₃. Krzywe rejestrowane w acetonitrylu zawierającym 0,1M nadchloran tetra (n-butylu)amonu przy szybkości polaryzacji 100 mV·s⁻¹ [188].

Procesom redukcji polimeru towarzyszy transport kationów elektrolitu podstawowego z roztworu do sieci polimerowej. Proces ten ogranicza wydajność procesu redukcji polimeru. Obniżenie powierzchni jonów domieszkujących prowadzi do wzrostu ładunku procesu redukcji sieci polimerowych [187,189]. Rozpuszczalnik odgrywa również istotną rolę w procesach elektrodowych polimerów $C_{60}Pd_n$ [188].

3.3. Metody pomiaru stosowane w pracy

3.3.1. Chronowoltamperometria cykliczna

Chronowoltamperometria cykliczna jest metodą pozwalającą na badanie kinetyki reakcji z przeniesieniem elektronu, termodynamiki procesów redoks oraz reakcji przebiegających z procesem adsorpcji [190]. Opiera się na pomiarze płynącego przez obwód prądu podczas liniowo zmieniającego się w czasie potencjału przykładanego do elektrody badanej. W przypadku gdy zarówno faza utleniona jak i zredukowana są rozpuszczalne w roztworze, a procesy redoks są odwracalne krzywa chronowoltamperometryczna przybiera kształt przedstawiony na **Rys. 27a**. Podczas pomiaru potencjał elektrody wskaźnikowej względem elektrody odniesienia zmienia się liniowo w czasie, od $E_{\text{początk.}}$, aż do wyznaczonej wartości $E_{\text{końc.}}$. Następnie potencjał przybiera wartości w odwrotnym kierunku wracając do wartości $E_{\text{początk.}}$. Na krzywej rejestrowane są dwa piki powstające w wyniku anodowego utlenienia i_{pa} oraz katodowej redukcji i_{pk} . Wartość prądu piku (i_{p}) dla procesów kontrolowanych dyfuzją liniową z obszaru nieskończonego opisuje równanie Randlesa-Sevcika [191]:

$$i_p = 2,69 * 10^5 * n^{3/2} * A * \nu^{1/2} * D^{1/2} * C \quad \text{przy } T=24^\circ\text{C} \quad (1)$$

gdzie:

n -liczba elektronów biorących udział w procesie redoks

A -powierzchnia elektrody [cm^2]

ν -szybkość zmian potencjału [$\frac{\text{V}}{\text{s}}$]

D -współczynnik dyfuzji [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

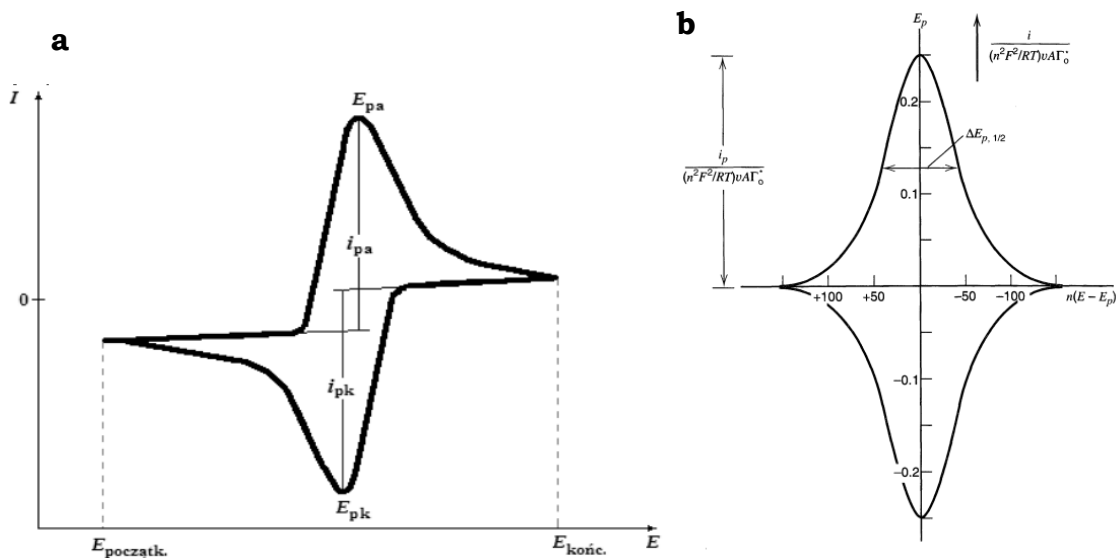
C -stężenie substancji w głębi roztworu [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$]

Analizując powyższe równanie oraz otrzymaną krzywą można wyznaczyć między innymi stężenie depolaryzatora, współczynnik dyfuzji oraz odwracalność procesu. Wartości potencjałów, przy których występuje maksimum natężenia prądu dla anodowego utlenienia oraz katodowej redukcji (oznaczone odpowiednio: E_{pa} oraz E_{pk}) pozwalają na określenie

odwracalności procesu elektrodowego. W przypadku procesów odwracalnych zależność ta opisana jest równaniem:

$$E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,057}{n} \quad \text{przy } T=24^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

W przypadku procesów nieodwracalnych różnica tych potencjałów przyjmuje wartość większą [192].



Rys. 27. Schematyczna a) cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna [193] oraz b) krzywa chronowoltamperometryczna otrzymana dla odwracalnych procesów redoks z udziałem substancji osadzonej na powierzchni elektrody [194].

Krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane dla procesów z udziałem substancji osadzonej na powierzchni elektrody przybierają kształt przedstawiony na **Rys. 27b**.

W tym przypadku potencjał piku anodowego jest równy potencjałowi piku katodowego, zaś wartość prądu piku (i_p) opisana jest równaniem:

$$i_p = 9,4 * 10^5 * n^2 * A * \Gamma * v \quad \text{przy } T=298\text{K} \quad (3)$$

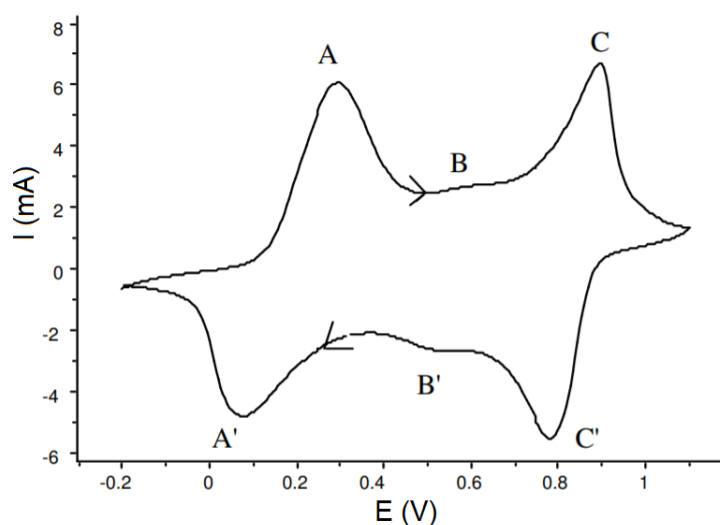
gdzie:

Γ -stopień pokrycia powierzchni

Tworzenie fazy stałej na powierzchni elektrody również istotnie wpływa na procesy elektrodowe. Przykładem jest elektrokryształizacja. Szybkość

procesu elektrodowego kontrolowana jest szybkością krystalizacji, w związku z tym w rejestrowanej krzywej obserwuje się powstawanie w cyklu powrotnym histerezy, która jest wynikiem obniżenia nadpotencjału procesu elektrodowego na elektrodzie badanej pokrytej osadzonym materiałem.

W związku z tym, że obiektem moich badań elektrochemicznych były polimery przewodzące, przedstawię krótką charakterystykę voltamperometryczną elektrody pokrytej polianiliną (**Rys. 28**).



Rys. 28. Przykładowa cykliczna krzywa chronovoltamperometryczna otrzymana dla polianiliny osadzonej elektrochemicznie na elektrodzie węglowej zarejestrowana w 1M HCl [195].

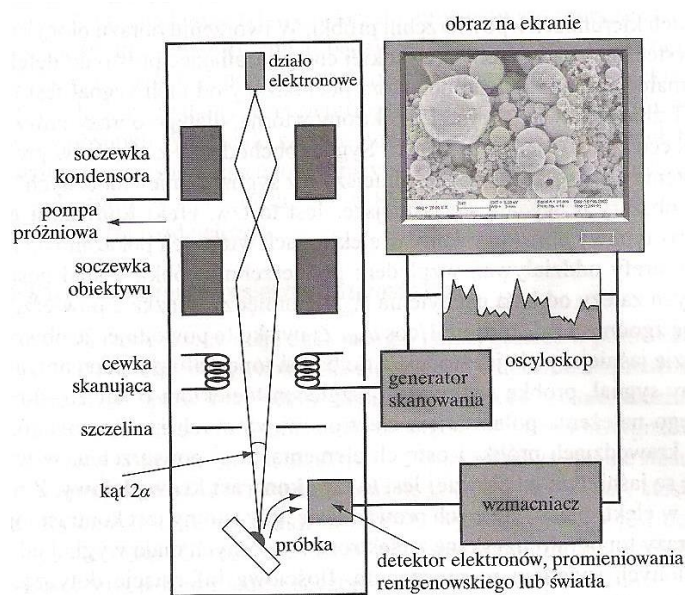
Wygląd krzywych voltamperometrycznych otrzymanych przy użyciu elektrod pokrytych polianiliną, zależy od sposobu syntezy tego polimeru. Synteza elektrochemiczna przeprowadzana jest w środowisku kwaśnym, ponieważ tak otrzymana polianilina wykazuje właściwości elektrochemiczne. Na krzywej można zaobserwować trzy pary pików utlenienia i redukcji, których kształt i potencjał maksimum prądów zależy m.in. od sposobu i warunków polimeryzacji, pH środowiska pomiaru oraz rodzaju elektrolitu. Pierwsza para pików (A, A' na **Rys. 28**) odpowiada utlenieniu sprotonowanej leukoemeraldyny do sprotonowanej emeraldyny. Druga para pików (C, C' na **Rys. 28**) odpowiada dwuelektronowemu utlenieniu sprotonowanej emeraldyny do sprotonowanej pernigraniliny (formy całkowicie utlenionej). Trzecia para pików (B, B' na **Rys. 28**) wiąże

się najprawdopodobniej z występowaniem różnych struktur polimerowych wpływających na zaburzenie liniowości polianiliny, a tym samym pogorszenie jej właściwości przewodzących [196].

Chronowoltamperometria pozwala w podobny sposób badać szereg innych polimerów przewodzących, w tym również polipirołu, który był przedmiotem mojej pracy.

3.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy–SEM) jest techniką pozwalającą na obrazowanie powierzchni. Na **Rys. 29** została przedstawiona schematyczna budowa mikroskopu elektronowego [197].



Rys. 29. Schemat mikroskopu elektronowego [197].

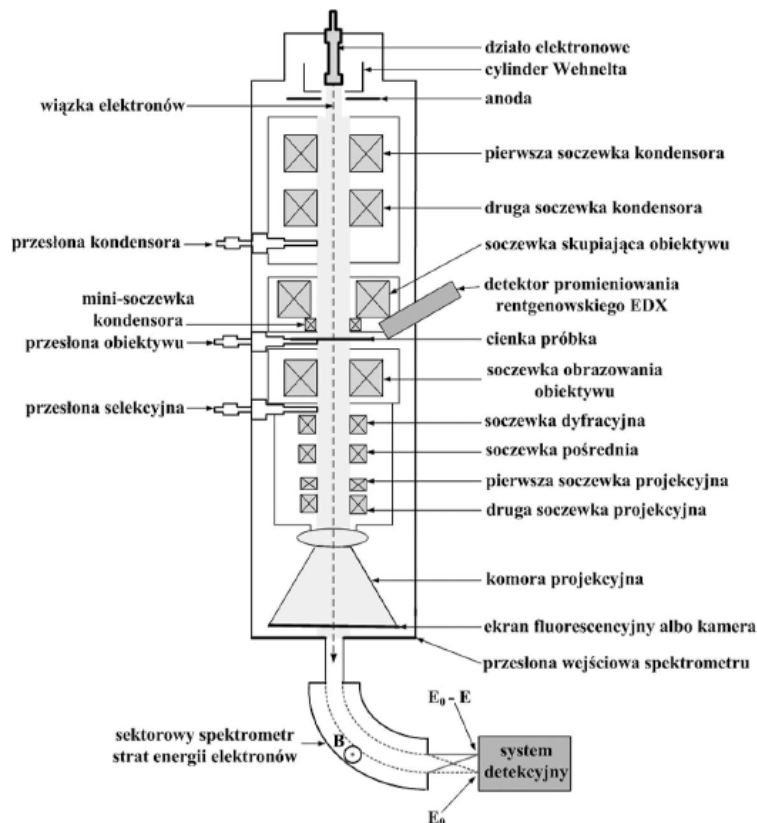
Podstawowym elementem jest działo elektronowe (zbudowane najczęściej z włókna wolframowego), które odpowiada za wygenerowanie wiązki elektronów. Układ soczewek elektromagnetycznych skupia wiązkę, a następnie zakrzywia jej tor ruchu kierując bezpośrednio na próbkę. Cewki odchyłające umożliwiają skanowanie próbki nadając wiązce elektronów ruch skanujący. Aby zapewnić stabilność wiązki i wyeliminować

możliwość jej rozproszenia na cząsteczkach gazu stosuje się próżnię [198]. W efekcie końcowym elektrony padające na próbkę mogą ulec rozproszeniu, odbiciu, pochłonięciu, przeniknięciu lub spowodować emisję promieniowania w wyniku zderzenia z atomami. Do tworzenia obrazu najczęściej wykorzystuje się elektrony wtórne, które pochodzą od atomów znajdujących się blisko powierzchni. Ich energia kinetyczna nie przekracza 50 eV. Detektor, po wychwyceniu tych elektronów przekształca ich energię na impulsy świetlne tworzące ciemniejsze i jaśniejsze pola generujące obraz. Oprócz detekcji elektronów wtórnych istnieje również detekcja elektronów absorbowanych, elektronów wstecznie rozproszonych tzw. elektronów odbitych, dyfrakcji elektronów oraz emisji promieniowania rentgenowskiego.

Wykorzystując SEM możliwe jest uzyskiwanie obrazów o dużej głębi i ostrości. Ponadto dodatkowa integracja z analizatorem EDX umożliwia ilościową i jakościową analizę chemiczną składu badanej próbki. Dzięki temu obserwuje się szerokie wykorzystanie tej techniki do badań topografii powierzchni w wielu dziedzinach [199].

3.3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy-TEM) jest techniką, w której detektor wychwytyje elektrony przechodzące przez próbkę. Na **Rys. 30** przedstawiono schemat budowy mikroskopu transmisyjnego [197].



Rys. 30. Schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego [197].

Wiązka elektronów najczęściej tworzona jest z wykorzystaniem kryształu LaB_6 lub włókna wolframowego, z których zbudowana jest katoda uwalniająca elektrony w procesie termoemisji. Wytworzone elektrony wstępnie formowane są w Cylindrze Wehnelta, który otacza katodę. Dalsze formowanie odbywa się z wykorzystaniem układu soczewek elektromagnetycznych. W celu zapewnienia jak największej jasności i skupionej wiązki elektronów stosuje się kondensatory, które służą do skupienia i zmieniania średnicy wiązki, a także umieszczoną za nimi przesłonę, która ma za zadanie odcinania rozproszonych elektronów. W komorze preparatowej umieszczony jest poziomo ruchomy stolik, na którym umieszcza się próbkę. Elektrony przechodzące przez preparat kierowane są dalej z wykorzystaniem przesłon zwiększających kontrast oraz układu soczewek elektronooptycznych, a następnie zostają rzutowane na ekran pokryty substancją fluorescencyjną lub na urządzenie fotograficzne

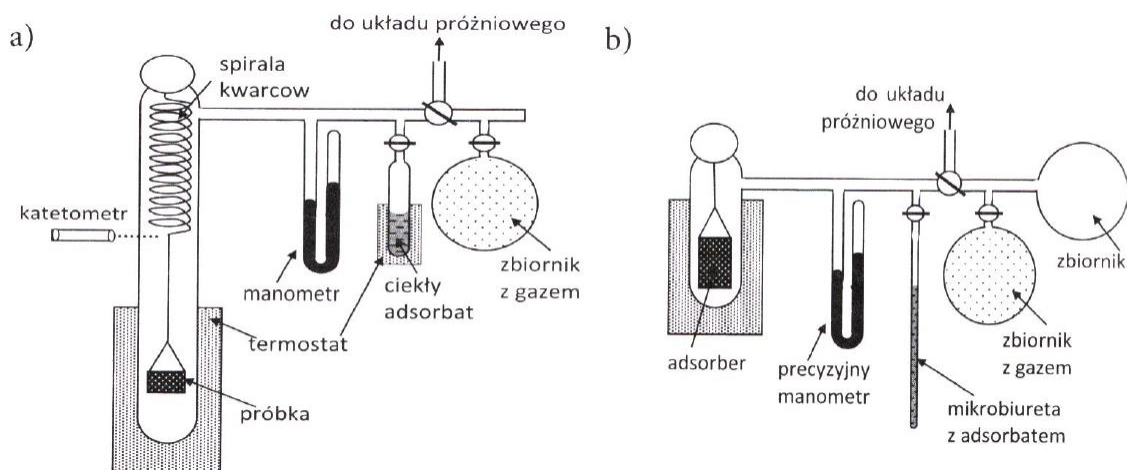
tworząc obraz. Aby zapewnić jednolitość wiązki w komorze mikroskopu panuje próżnia. Grubość preparatu nie może przekraczać 250 nm [198].

W elektronowym mikroskopie transmisyjnym dodatkowo mogą występować detektory umożliwiające analizę składu chemicznego próbki. Zaliczamy do nich spektrometr strat energii przechodzących elektronów oraz detektor promieniowania rentgenowskiego [199].

3.3.4. Izotermy adsorpcji-desorpcji

Zjawisko adsorpcji opiera się na zmianie stężenia substancji na określonej powierzchni. Jednym z rodzajów adsorpcji jest proces zachodzący w układzie gaz-ciało stałe. Istnieje wiele teorii opisujących podstawy mechanizmów adsorpcji. Jedną z nich jest teoria wielomolekularnej adsorpcji-desorpcji par Brunauera, Emmetta i Tellera-BET. Opiera się ona na opisie kolejnych zaadsorbowanych warstw przez zastosowanie równania Langmuira.

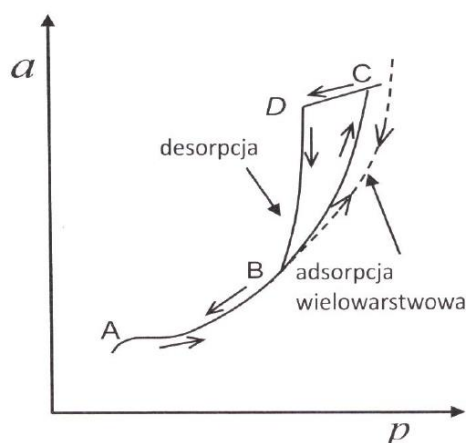
Ilość zaadsorbowanego gazu można wyznaczyć z wykorzystaniem metod statycznych bądź dynamicznych. Pierwszy rodzaj (najczęściej stosowany) opiera się na wyznaczeniu objętości ubytku gazu (metoda objętościowa) lub określeniu zmiany masy adsorbentu poprzez pomiar ilości gazu doprowadzonego oraz ilości gazu, który pozostał niezaadsorbowany (metoda grawimetryczna). Schemat aparatury pomiarowej obu metod przedstawiono na **Rys. 31**. Druga metoda polega na przepuszczaniu nośnika, czyli gazu obojętnego wymieszanego ze znaną ilością adsorbentu, a następnie wyznaczeniu momentu pojawienia się adsorbowanego gazu za badanym adsorbentem. Technika pomiarowa wykorzystująca opisany sposób pomiaru jest adsorpcyjna chromatografia gazowa.



Rys. 31. Schemat aparatury do pomiaru adsorpcji: a) metodą grawimetryczną oraz b) metodą objętościową [200].

Na podstawie otrzymanych wyników wyznacza się izoterm adsorpcji-desorpcji gazu, czyli zależność ilości substancji zaadsorbowanej od ciśnienia przy stałej temperaturze. Ponadto, analiza izoterm dostarcza informacji m.in. o wielkości powierzchni właściwej adsorbentu, objętości oraz rozmiarze i funkcji rozkładu porów. Kształt izoterm pozwala na wstępne określenie struktury adsorbentu, co zostało opisane w rozdziale 3.1.2. [201].

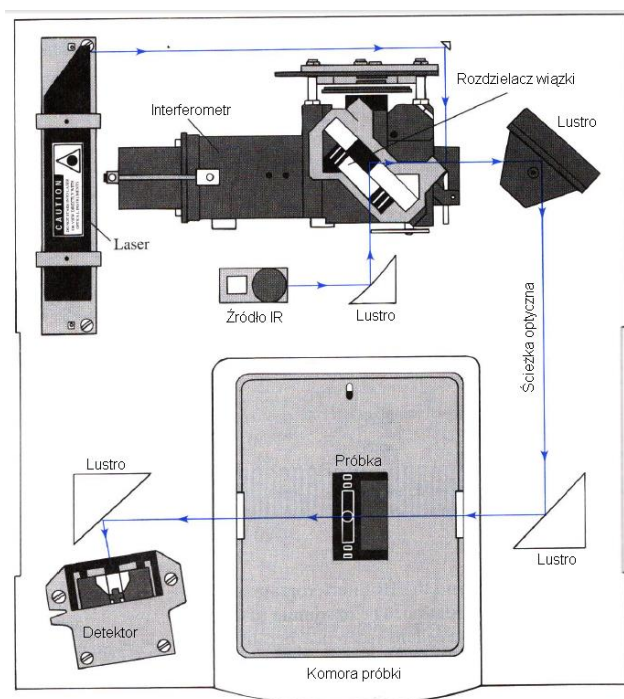
W przypadku adsorbentów porowatych dodatkowym zjawiskiem występującym w procesie adsorpcji gazu jest tzw. efekt kapilarny polegający na adsorpcji pary cieczy wewnątrz porów. W zależności od kształtu i rozmiaru porów kondensacja kapilarna może przebiegać przy różnej wartości prężności pary i z różnym stopniem wypełnienia porów. W efekcie końcowym na otrzymanej izotermie adsorpcji-desorpcji pojawia się tzw. pętla histerezy charakteryzująca się innym przebiegiem krzywej adsorpcji w porównaniu do krzywej desorpcji, schematycznie przedstawiona na **Rys. 32** [200].



Rys. 32. Schematyczna krzywa adsorpcji-desorpcji dla materiału porowatego (linia ciągła) oraz dla adsorpcji wielowarstwowej na powierzchni płaskiej (linia przerywana) [200].

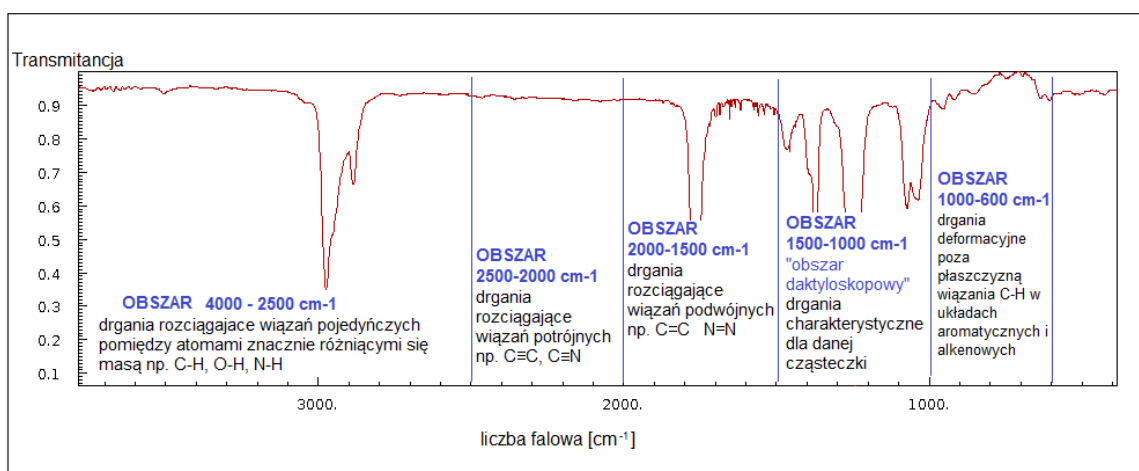
3.3.5. Spektroskopia IR

Spektroskopia w podczerwieni (ang. Infrared-IR) jest metodą, w której wykorzystuje się zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego przez materię. Promieniowanie podczerwone zawiera się w długości fali od 2 do 50 μm . Absorpcja tego promieniowania przez cząsteczki wywołuje drgania oscylacyjne, które dzielą się na drgania rozciągające (związane ze zmianą długości wiązań lub rotacją cząsteczki wokół osi) oraz drgania deformacyjne (oparte na zmianach wartości kątów pomiędzy atomami). Aby możliwa była absorpcja promieniowania podczerwonego cząsteczka musi cechować się zmianą momentu dipolowego podczas oscylacji. Ponadto energia zaadsorbowana musi ściśle odpowiadać wartości energii przejścia pomiędzy kolejnymi poziomami oscylacyjnymi. Do wykonania pomiarów wykorzystuje się najczęściej spektrometry Fouriera, których podstawowe elementy to: źródło promieniowania (najczęściej włókno Nernsta lub globar), komora na próbkę i odnośnik wraz z kuetwą wykonaną z materiału przepuszczającego promieniowanie IR (np. z kryształu KBr lub NaCl), interferometr Michelsona, detektor (najczęściej detektor termiczny) oraz komputer z rejestratorem. Schemat budowy spektrometru przedstawiono na **Rys. 33** [202,203].



Rys. 33. Schemat budowy spektrometru IR [203].

Rejestrowane widmo IR jest zależnością transmitancji lub absorpcji promieniowania od długości fali lub liczby falowej. Analiza widma pozwala na wstępne określenie składu próbki przez identyfikację wiązań pomiędzy atomami. Drgają one przy określonych wartościach długości fali dzięki czemu można określić ich położenie na widmie IR. Wyróżnia się pięć charakterystycznych obszarów schematycznie przedstawionych na **Rys. 34** [204,205].

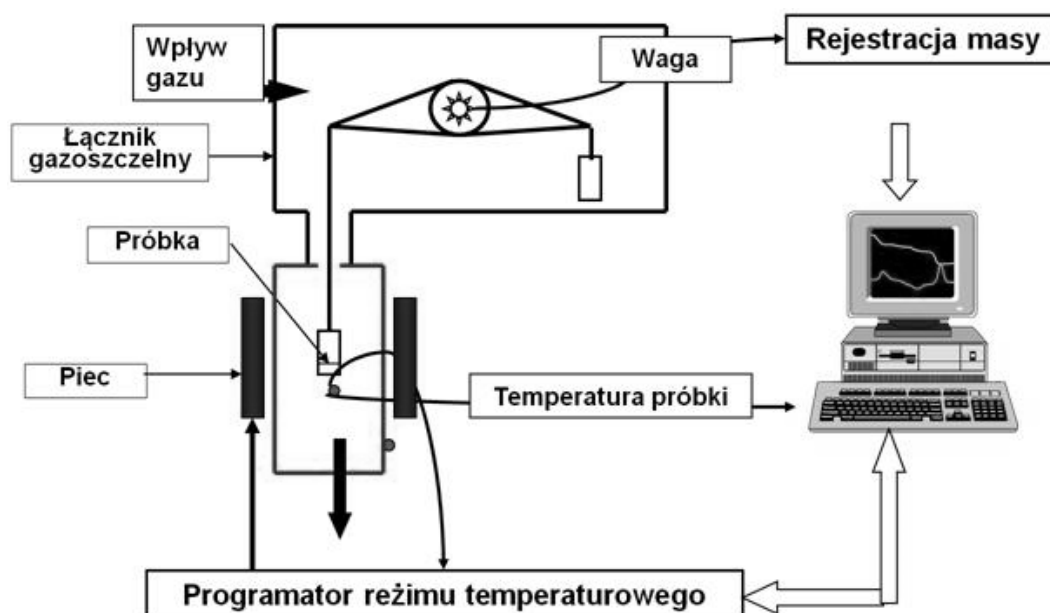


Rys. 34. Charakterystyczne obszary na widmie IR.

Do głównych zastosowań spektroskopii w podczerwieni można zaliczyć: określenie struktury cząsteczki na podstawie tabeli częstości grupowych, identyfikację substancji o znanej strukturze, analizę ilościową, określenie czystości związków, kontrolę przebiegu reakcji, oraz badanie oddziaływań międzycząsteczkowych.

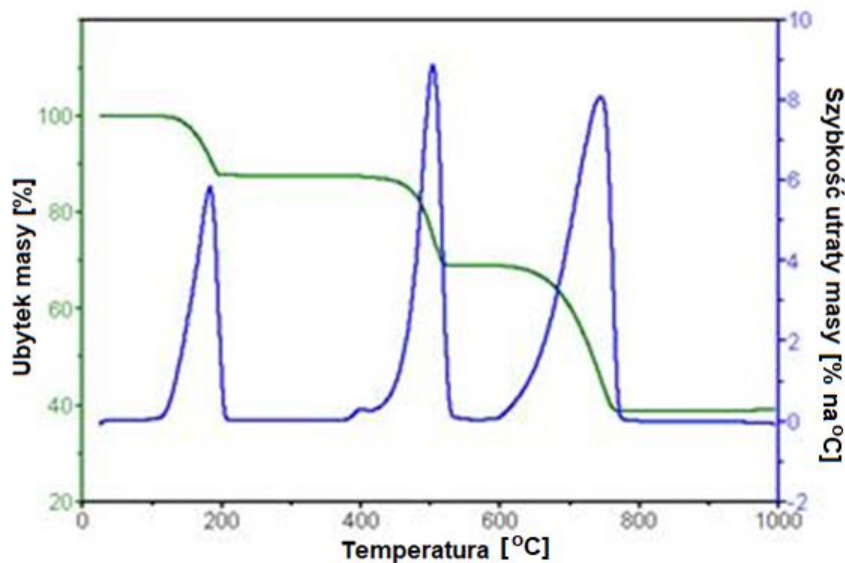
3.3.6. Termogravimetria

Termogravimetria (TGA z ang. Thermogravimetric Analysis) jest metodą fizykochemiczną, w której rejestruje się zależność masy próbki od temperatury lub czasu zmiany wzrostu temperatury w określonych warunkach. Badania prowadzi się wykorzystując bardzo czułą mikrowagę (najczęściej o zakresie od 1 do 100 mg) o specjalnej konstrukcji przeznaczoną do pomiarów zmiany masy próbki podczas jej ogrzewania. Oprócz wagi głównymi elementami analizatora termogravimetrycznego są: piec, system doprowadzający gaz obojętny oraz komputer umożliwiający kontrolę, rejestrację i analizę danych (**Rys. 35**) [203].



Rys. 35. Schemat działania termowagi [206].

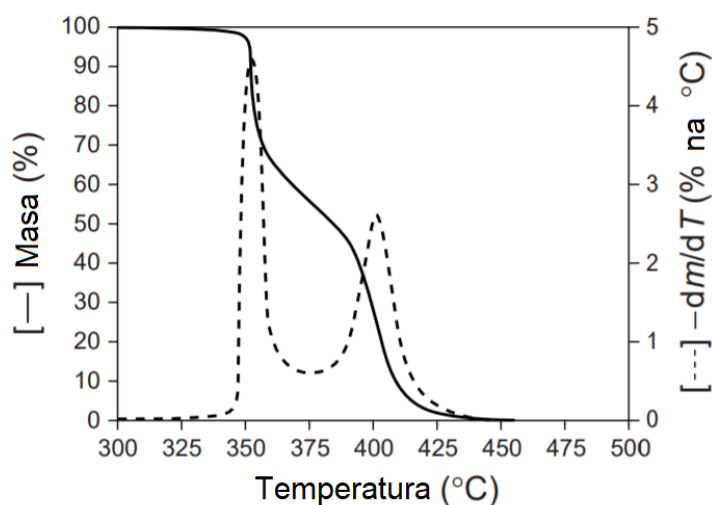
W celu wykonania analizy próbkę umieszcza się w naczynku połączonym z termowagą, a następnie ogrzewa do określonej temperatury. Pomiar rejestrowany jest w zadanym zakresie temperatur w atmosferze gazu obojętnego lub utleniającego. Wynikiem rejestrowanych danych jest krzywa termograwimetryczna (krzywa TGA), która jest zależnością masy próbki od czasu i/lub temperatury (**Rys. 36**).



Rys. 36. Główne typy przebiegu krzywych w analizie termograwimetrycznej: Krzywa zielona przedstawia ubytek masy [%] podczas pomiaru, zaś krzywa niebieska szybkość utraty masy [% na °C] [206].

Ubytek masy, podczas ogrzewania, następuje w wyniku przemian chemicznych lub fizycznych takich jak np. rozkład, sublimacja, desorpcja, desolvatacja lub parowanie. Ewentualny przyrost masy może być spowodowany reakcją substancji badanej z gazem zastosowanym przy pomiarze. Analiza kolejnych etapów krzywej termograwimetrycznej pozwala na określenie m.in. składu próbki, temperatury rozkładu czy chwilowego stopnia konwersji substratu danej reakcji. Analizę termograwimetryczną wykorzystuje się zatem głównie do badań stabilności termicznej, kinetyki procesów, charakterystyki materiałów (zwłaszcza polimerów), analizy składu oraz stymulacji procesów przemysłowych [203,207,208]. Na **Rys. 37** przedstawiono krzywą termogravimetryczną zmiany masy (linia ciągła) oraz szybkości utraty masy (linia przerywana) zarejestrowaną dla mieszaniny

polietylenu i nylonu-6. Na podstawie tej krzywej możliwa jest zarówno ilościowa jak i jakościowa analiza mieszaniny [209].

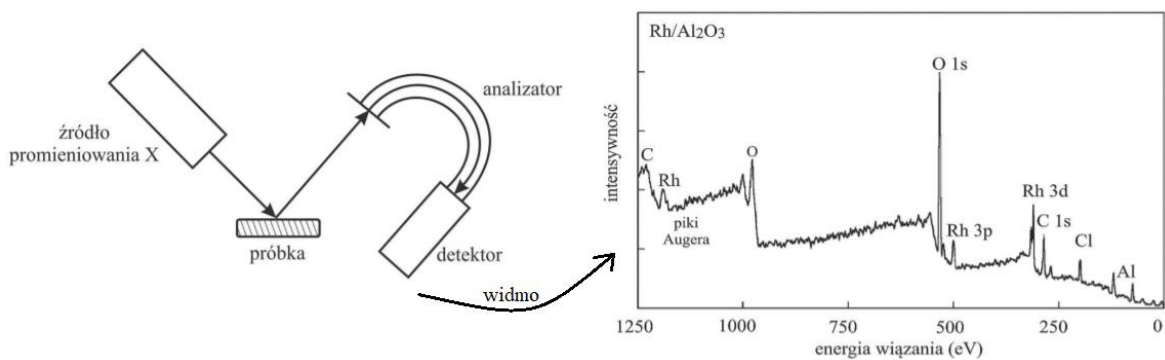


Rys. 37. Krzywe termogravimetryczne: krzywa ciągła przedstawia ubytek masy [%] podczas pomiaru, zaś krzywa przerywana szybkość utraty masy [% na °C] zarejestrowane dla mieszaniny polietylenu oraz nylonu-6 [209].

3.3.7. Rentgenowska spektrometria fotoelektronów

Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS, z ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) polega na pomiarze rozkładu energetycznego elektronów emitowanych z próbki pod wpływem naświetlania jej promieniowaniem rentgenowskim. Energia padających na próbkę fotonów wynosi od 150 do 3000 eV. Przy naświetleniu następuje wybitcie elektronu z wewnętrznej powłoki atomu, który następnie przechodzi w stan swobodny z określoną energią. Pomiar energii kinetycznej wybitych fotoelektronów umożliwia określenie energii wiązania elektronów na poszczególnych powłokach. Aparatura pomiarowa składa się z: układu próżniowego, źródła promieniowania X, analizatora energii elektronów oraz detektora, a jej uproszczony schemat został przedstawiony na **Rys. 38**. Wyniki pomiaru z wykorzystaniem metody XPS przedstawione są w postaci widma, które jest wykresem zależności liczby zliczeń na sekundę w funkcji energii wiązania (eV). Początkowo wykonuje się widmo zbiorcze (w całym zakresie

energii), które pozwala na zidentyfikowanie pierwiastków znajdujących się w warstwie powierzchniowej, a także wyznaczenie granic energetycznych dla pomiarów szczegółowych. Widma szczegółowe rejestruje się w wąskim zakresie energii przy zastosowaniu dużej rozdzielczości. Po odpowiedniej obróbce (m.in. usunięciu linii satelitarnych i linii tła oraz rozdzieleniu nakładających się pików) można przeprowadzić dokładną analizę ilościową. XPS jest jedną z podstawowych metod służących do badania struktury elektronicznej ciał stałych [210–212].



Rys. 38. Schemat przedstawiający aparaturę do pomiaru metodą XPS oraz przykładowe widmo XPS [212].

4. Część eksperymentalna

4.1. Warunki eksperymentalne

4.1.1. Odczynniki

Uporządkowaną mezoporowatą krzemionkę MCM-41 oraz MCM-48 syntezowano według procedury opisanej w literaturze [118,119]. Do syntezy użyto: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy-CTAB $C_{19}H_{42}BrN$ (Aldrich Chemical Co.), tetraetyloortokrzemian-TEOS $C_8H_{20}O_4Si$ (Aldrich Chemical Co.), alkohol etylowy C_2H_5OH (Polskie Odczynniki Chemiczne), woda amoniakalna $NH_3 \cdot H_2O$ (Polskie Odczynniki Chemiczne).

Bezwodny chlorek żelaza (III) $FeCl_3$ (Aldrich Chemical Co.), pirol C_4H_5N (Aldrich Chemical Co.), chlorek sodu $NaCl$ (Polskie Odczynniki Chemiczne), nadchloran sodu $NaClO_4$ (Aldrich Chemical Co.), azotan (V) sodu $NaNO_3$ (Polskie Odczynniki Chemiczne), wodorotlenek sodu $NaOH$ (Aldrich Chemical Co.), krzemionka SiO_2 (Aldrich Chemical Co.), kwas fluorowodorowy HF (Aldrich Chemical Co.), nadchloran tetra(*n*-butylo)amoniowy (*n*- Bu_4N) ClO_4 (Sigma Chemical Co.), nadchloran tetra(etylo)amoniowy (Et_4N) ClO_4 (Sigma Chemical Co.), nadchloran tetra(*n*-heksylo)amoniowy (*n*- Hx_4N) ClO_4 (Sigma Chemical Co.), kwas moczowy $C_5H_4N_4O_3$ (Sigma-Aldrich Co.), 1-kwas askorbinowy $C_6H_8O_6$ (Sigma-Aldrich Co.), dopamina (Sigma-Aldrich Co.), chlorotrimetylosilan C_3H_9ClSi (Sigma-Aldrich Co.), kompleks tri(dibenzylidenoaceton) dipalladu $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ $C_{51}H_{42}Cl_3O_3Pd_2$ (Sigma-Aldrich Co.), fulleren C_{60} (Sigma-Aldrich Co.), bufor fosforanowy NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 (Aldrich Chemical Co.), kompleks heksacyjanożelazianowy $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Sigma-Aldrich Co.) stosowane były bez dodatkowego oczyszczenia.

Rozpuszczalniki bezwodne: dichlorometan (DCM) (Sigma-Aldrich Co.), acetonitryl (ACN) (Fluka Chemical Co.), benzen (Sigma-Aldrich Co.), toluen (Sigma-Aldrich Co.), aceton (Sigma-Aldrich Co.), tetrahydrofuran (THF) (Sigma-Aldrich Co.) stosowane również bez dodatkowego oczyszczenia.

4.1.2. Aparatura

4.1.2.1. Techniki elektrochemiczne

Eksperymenty woltamperometryczne prowadzone były przy użyciu potencjostatu/galwanostatu Autolab Model 283 (EG&G Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA) w układzie trójelektrodowym.

Jako elektrodę pracującą stosowano dyskową elektrodę złotą o średnicy 1,5 mm (Bioanalytical Systems Inc.). Przed każdym eksperymentem elektroda ta była polerowana za pomocą tlenku glinu o rozmiarze 0,3 μm , a następnie płukana wodą destylowaną i osuszana bibułą.

W rozpuszczalnikach organicznych elektrodę odniesienia, Ag/Ag⁺, stanowił drut srebrny umieszczony w spieku ceramicznym (Bioanalytical Systems Inc.) i zanurzony w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,09M (*n*-Bu₄N)ClO₄ oraz 0,01M AgNO₃. Dla pomiarów wykonywanych w środowisku wodnym elektrodą odniesienia była elektroda Ag/AgCl.

Elektrodą pomocniczą była blaszka platynowa o powierzchni około 1 cm².

W celu sporządzenia elektrody modyfikowanej kompozytem polipirol@MCM-41, kompozytem polipirol@MCM-48, kompozytem C₆₀Pd@MCM-48*a*, kompozytem C₆₀Pd₃@MCM-48*b*, czystym polipirolelem oraz polimerem C₆₀Pd₃ zastosowano metodę odparowania rozpuszczalnika. W tym celu odważano 2 mg materiału, dodawano 2 ml dichlorometanu i poddawano działaniu ultradźwięków przez 5 minut. Następnie tak przygotowaną mieszaninę наносono czterokrotnie w ilości 2 μl na oczyszczoną elektrodę złotą. Po odparowaniu rozpuszczalnika zmodyfikowaną elektrodę przenoszono do odpowiedniego rozpuszczalnika.

4.1.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa i Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej rejestrowano przy użyciu mikroskopu Inspect S50 (FEI Company). Napięcie przyspieszające wiązki elektronowej wynosiło 20 keV, a średnia odległość robocza wynosiła 10 mm. Skład chemiczny osadzonych warstw określano przy użyciu zintegrowanego analizatora rentgenowskiego EDX.

Obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej rejestrowano przy użyciu mikroskopu Tecnai G² 20 X-TWIN (FEI Company). Emiterem wiązki był kryształ LaB₆ zaś detektor HAADF pracował w zakresie 120/200 kV.

4.1.2.3. Izotermy adsorpcji-desorpcji

Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu rejestrowane były za pomocą automatycznego analizatora Micrometrics ASAP 2020. Pomiaru były prowadzone przy temperaturze -196°C.

4.1.2.4. Spektroskopia IR

Widma IR rejestrowano za pomocą spektrometru Magna IR 550 II Serie. Spektrometr ten wyposażony był w rozdzielacz wiązki KBr oraz detektor DTGS. Rozdzielczość spektralna wynosiła 4 cm⁻¹.

4.1.2.5. Termograwimetria

Analizę termograwimetryczną prowadzono przy użyciu systemu Mettler Toledo Star TGA/DSC. Pomiar prowadzony był w środowisku gazu obojętnego jakim był azot, który przepływał z szybkością 0,1 dm³/min. Do pomiaru wykorzystano próbki o wadze 2 mg, które umieszczano w aluminiowej tacce i ogrzewano od 50°C do 1000°C ze zmianą temperatury 10°C na 1 minutę.

4.1.2.6. DFT

W teoretycznych badaniach funkcjonałów gęstości (DFT) stosowano metodę PWSCF. Do badań zastosowano uogólnione przybliżenie gradientu (GGA) z funkcjonału wymiennie-korelacyjnego Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) z korekcją dyspersji Grimme's 3D oraz funkcję zrzutu Becke-Johnsona (BJ). Interakcje pomiędzy jonami i elektronami walencyjnymi są opisane przez pseudopotencjały Vanderbilta. Kinetyczna energia odcięcia dla podstawowej fali płaskiej została ustawiona na 30 Ry. Całkowita energia została zminimalizowana przy użyciu Siły Hellmana-Feynmana. Wszystkie geometrie zostały zoptymalizowane do momentu aż pozostałe siły były mniejsze niż 10^{-2} eV/Å. Kryterium konwergencji dla elektronicznej samospójnej iteracji zostało ustawione na wartość mniejszą niż 1,4 meV. Aproksymacja superkomórki została zastosowana przy użyciu próbkowania strefy Brillouina w punkcie Γ . Aby obliczyć gęstość stanów (DOS) a $1 \times 1 \times 4$ zastosowano metodę k-mesh.

4.1.2.7. Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)

Widma XPS były rejestrowane przy użyciu spektrometru PHI 5000 VersaProbe (Scanning ESCA Microprobe ULVAC-PHI). Jako źródło wzbudzenia wykorzystano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie o energii $h\nu = 1486,6$ eV ($AlK\alpha$) o mocy 23 W. Widma przeglądowe i wysokorozdzielcze XPS rejestrowane były z funkcją dopasowania energii odpowiednio: 117,4 i 23,5 eV. Funkcja liniowa lub Shirley'a odcięcia tła była użyta do wyznaczenia intensywności poszczególnych sygnałów XPS. Zarejestrowane widma w wąskim zakresie energii wiązań rozplatane były przy użyciu asymetrycznej funkcji Gaussa/Lorentza przy użyciu oprogramowania CasaXPS wersja 2.3.19. Zmierzone energie wiązań dla poszczególnych pierwiastków wykrytych na powierzchni badanych próbek korygowane były w stosunku do pików węgla $C1s = 284,8$ eV (wiązanie C-C) stosowanego jako standard wewnętrzny.

4.2. Tworzenie mezoporowatych cząstek krzemionkowych

W syntezie struktur mezoporowatych bardzo ważną rolę odgrywa odpowiedni dobór warunków jej prowadzenia, ponieważ ma to wpływ na strukturę oraz morfologię końcowego produktu. W swojej pracy wykorzystałam dwa rodzaje mezoporowatej krzemionki, a mianowicie krzemionkę MCM-48 oraz MCM-41. Głównym celem syntezy było prowadzenie jej w taki sposób, aby otrzymać materiały składające się z jednorodnych kulistych cząstek o uporządkowanych strukturach porów. Synteza materiału MCM-41 oparta była na sposobie opisanym przez M. Grüna i współpracowników [118], zaś synteza materiału MCM-48 przez K. Schumachera i współpracowników [119]. Otrzymywanie materiału krzemionkowego o określonej morfologii wymagało jednak doboru optymalnych warunków opisanych poniżej.

Przebieg obu syntez wyglądał bardzo podobnie. Na początku do kolby okrągłodennej wprowadzono określoną ilość surfaktantu jakim był bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB). Dla MCM-41 ilość użytego CTBA wynosiła 2,55 g, zaś dla MCM-48 2,4 g. Następnie, w obu przypadkach, dodano 50 ml wody dejonizowanej oraz 96% etanol (EtOH), którego ilość w syntezie MCM-41 wynosiła 76 ml, zaś w przypadku tworzenia MCM-48, 51,5 ml. Roztwory mieszano, aż do całkowitego rozpuszczenia się surfaktantu. Następnie dodano 25% wodę amoniakalną ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 17 ml dla MCM-41 oraz 15 ml dla MCM-48 i mieszano przez 10 minut stosując szybkość 450 obrotów/minutę. W kolejnym kroku do mieszaniny dodano tetraetyloortokrzemian (TEOS): 5,0 ml oraz 3,64 ml odpowiednia dla MCM-41 i MCM-48, a następnie mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej stosując tę samą szybkość.

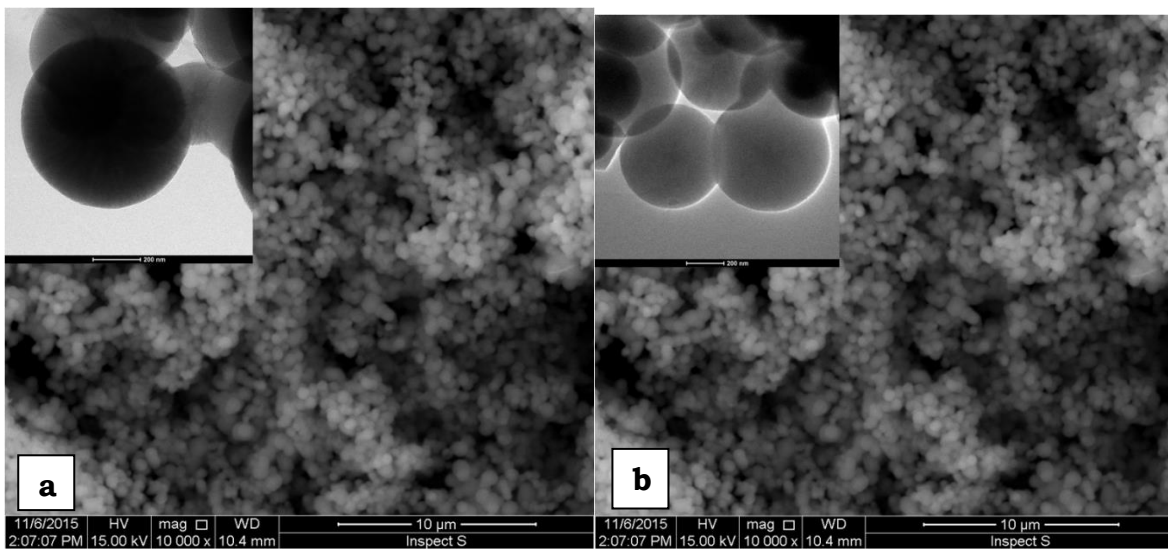
Stosunek molowy dla mieszanin reakcyjnych wynosił:

- **MCM-41:** 1 TEOS: 0,3 CTAB: 11 NH_3 : 144 H_2O : 58 EtOH
- **MCM-48:** 1 TEOS: 0,4 CTAB: 12,5 NH_3 : 174 H_2O : 54 EtOH

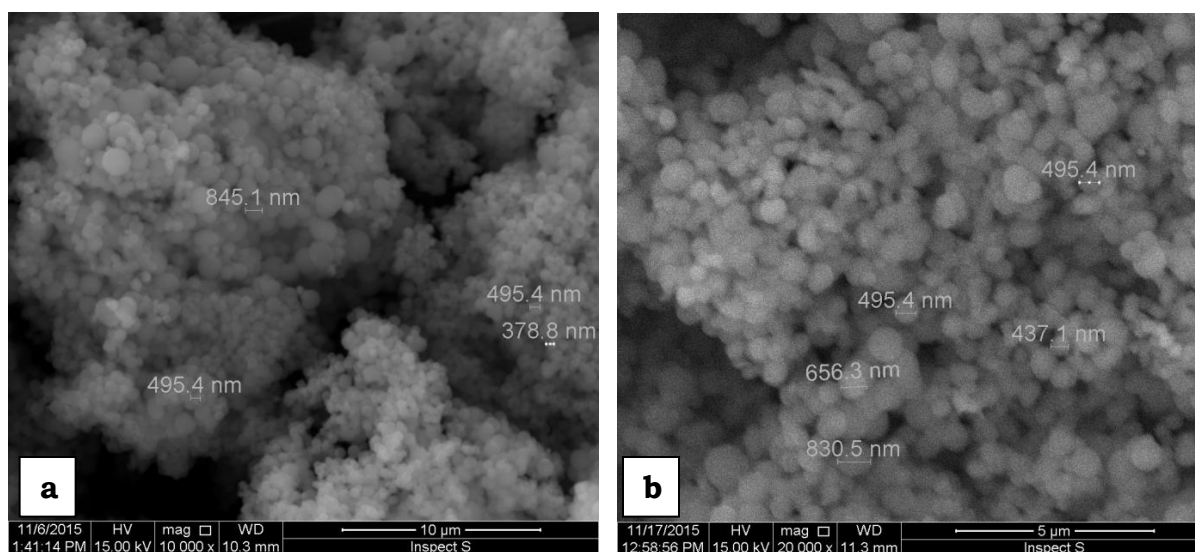
Następnym etapem było odwirowanie otrzymanych produktów (oba przez 10 minut stosując szybkość 6000 obrotów/minutę). Po zlaniu roztworu znad osadu, osady te przemyto wodą dejonizowaną i ponownie odwirowano (w tych samych warunkach). Po tym procesie osady pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Ostatnim krokiem była kalcynacja, która w przypadku obu materiałów polegała na suszeniu w piecu w temperaturze 550°C przez 6 godzin.

Oba końcowe produkty otrzymane były w postaci białego proszku. W celu określenia ich morfologii wykonano zdjęcia techniką SEM oraz TEM (**Rys. 39**). W celu porównania wykonano również zdjęcia SEM dla komercyjnie otrzymanej krzemionki MCM-48 (**Rys. 40**).



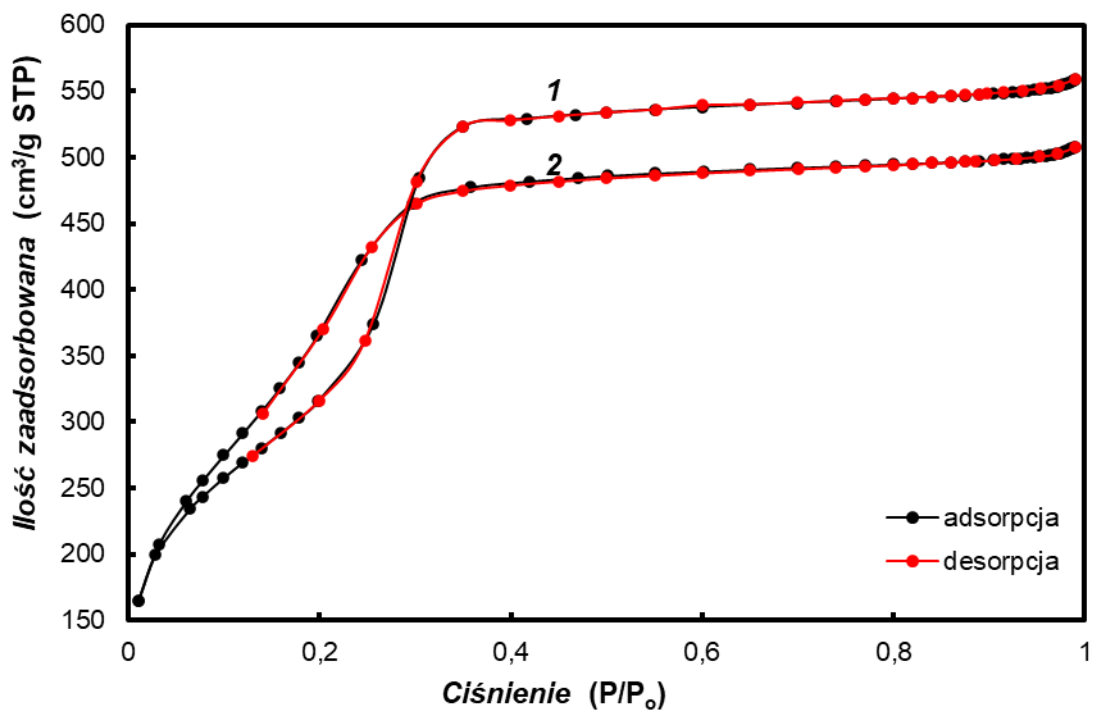
Rys. 39. Zdjęcia uzyskane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (wewnątrz) uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o strukturze a) MCM-41 oraz b) MCM-48.



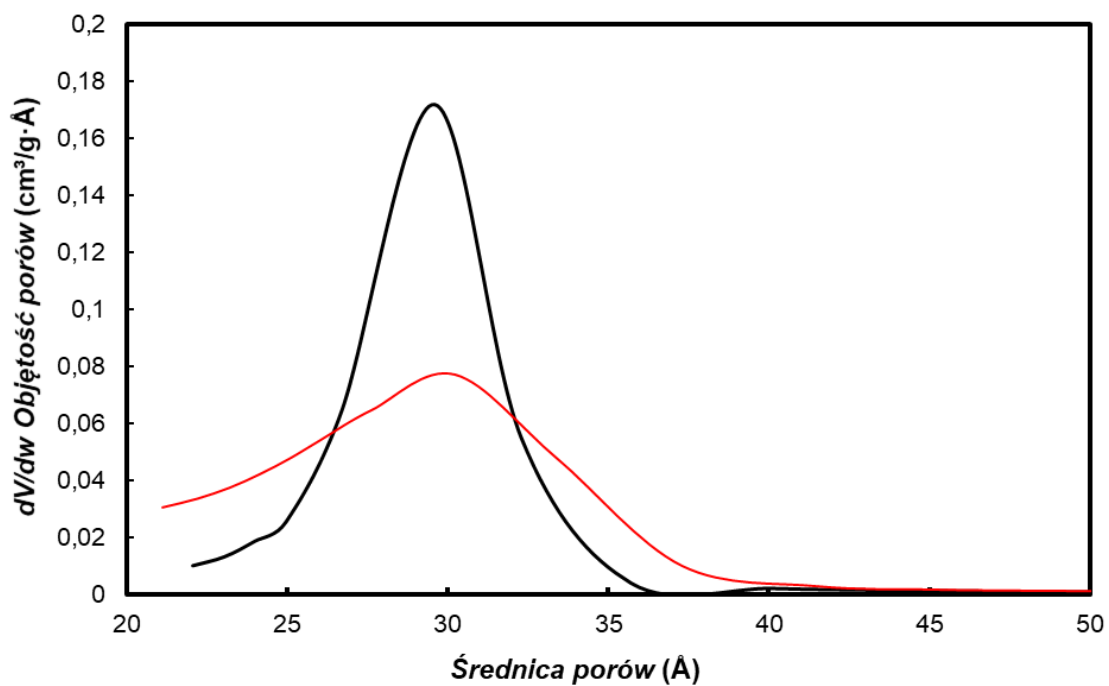
Rys. 40. Zdjęcia uzyskane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o strukturze MCM-48 otrzymanej: a) komercyjnie, b) w procesie syntezy.

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, iż obie zsyntezowane krzemionki mają strukturę kulistych cząstek o średnicy w zakresie od 400 do około 800 nm. Zdjęcia TEM potwierdzają dobrze zdefiniowany sferyczny kształt oraz uporządkowaną strukturę porów, których średnica dla obu materiałów zawiera się w granicach 3 nm. Dodatkowo można wywnioskować, iż krzemionka powstała w procesie syntezy cechuje się lepiej zdefiniowaną morfologią w porównaniu do krzemionki produkowanej do celów komercyjnych, o czym świadczy wyraźna separacja struktur kulistych.

Aby ściślej określić morfologię otrzymanych krzemionek zarejestrowano izotermy adsorpcji-desorpcji azotu (**Rys. 41**), na podstawie których sporządzono wykres zależności objętości porów od ich średnicy (**Rys. 42**). Uzyskane wyniki zestawiono w *Tabeli 4*.



Rys. 41. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu zarejestrowane dla: 1) MCM-41 oraz 2) MCM-48.



Rys. 42. Wykres zależności objętości porów od średnicy porów dla: MCM-41 (czarny) oraz MCM-48 (czerwony).

Tabela 4. Parametry morfologiczne obliczone na podstawie zarejestrowanych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla krzemionek MCM-41 oraz MCM-48

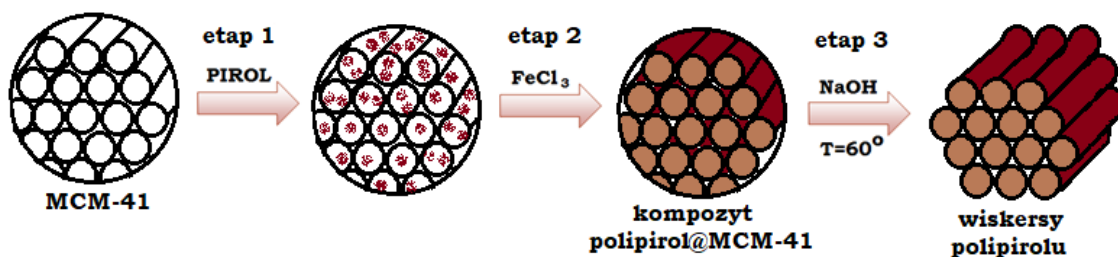
Materiał	Powierzchnia właściwa m²·g⁻¹	Objętość porów cm³·g⁻¹	Średnica porów nm
MCM-41	1184	0,86	3,0
MCM-48	1520	0,74	3,1

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż izotermy adsorpcji azotu dla obu krzemionek cechują się kształtem typu IV wg klasyfikacji IUPAC, co jest charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Krzemionka MCM-48 wykazuje większą powierzchnię właściwą w porównaniu do krzemionki MCM-41, jednak ta cechuje się większą objętością porów. Średnica porów obu krzemionek jest podobna i wynosi około 3 nm.

4.3. Kompozyt polipirol@MCM-41

4.3.1. Warunki tworzenia

W celu syntezy kompozytów polipirolu i mezoporowatej krzemionki MCM-41 zaproponowałam metodę polimeryzacji *in-situ*. Umożliwiała ona tworzenie polimeru w porach materiału krzemionkowego. Pierwszym elementem był odpowiedni dobór parametrów i warunków procesu.



Rys. 43. Schemat syntezy kompozytu polipirol@MCM-41 oraz wiskersów polipirolu.

Ogólny schemat syntezy (przedstawiony na **Rys. 43**) opierał się na następujących krokach:

1) Wprowadzenie monomeru do wnętrza krzemionki

Odważoną ilość zsyntezowanej krzemionki MCM-41 (5 mg) umieszczono w zlewce. Następnie dodano do niej 10 ml dichlorometanu (DCM). Zlewkę umieszczono na mieszadle i kroplami dodawano pirol. Stężenie pirolu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 0,1 lub 0,2 mol/dm³. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po tym czasie mieszaninę odwirowywano przez 10 minut, po czym zlano roztwór z nad osadu i dodano DCM w ilości 7 ml w celu przepłukania. Ponownie przeprowadzono wirowanie i dekantację. Proces przemywania osadu powtórzono trzykrotnie. Przemyty osad pozostawiono do całkowitego wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

2) Polimeryzacja chemiczna

Proces polimeryzacji prowadzono z użyciem bezwodnego chlorku żelaza (III). Ilość użytego FeCl_3 zależała od ilości krzemionki oraz wprowadzonego pirolu.

W przypadku dodania 0,2M pirolu ilość użytego FeCl_3 wynosiła 26 mg na 1 mg MCM-41 z monomerem pirolu, zaś dla 0,1M pirolu ilość FeCl_3 wynosiła 13 mg na 1 mg MCM-41 z monomerem pirolu.

Pierwszym etapem polimeryzacji było umieszczenie krzemionki MCM-41 z wprowadzonym monomerem pirolu wewnątrz porów w zlewce i dodanie 8 ml wody dejonizowanej. Następnie obliczoną z podanego stosunku ilość chlorku żelaza (III) rozpuszczono w 2 ml wody dejonizowanej. Rozpuszczony FeCl_3 dodawano kroplami do zlewki z krzemionką stale mieszając roztwór. Czas mieszania wynosił 2 godziny. Ostatnim krokiem było odwirowanie mieszaniny i jej przepłukanie wodą dejonizowaną. Czas wirowania wynosił 10 minut. Czynność przemywania powtórzono czterokrotnie.

Przemyty osad suszono przez 18 godzin w piecu o temperaturze 80°C otrzymując kompozyt polipirol@MCM-41.

Z przeprowadzonych badań porównujących strukturę oraz morfologię kompozytów otrzymanych z użyciem 0,1 oraz 0,2M pirolu wynikało, iż do dalszych badań wykorzystywano kompozyt otrzymany z użyciem pirolu o stężeniu mniejszym, ponieważ w jego przypadku, po procesie polimeryzacji stwierdzono obecność polipirolu wewnątrz porów nie obserwując tego polimeru za zewnątrz krzemionki. Natomiast kompozyty otrzymane przy użyciu 0,2M pirolu charakteryzowały się obecnością polimeru zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz krzemionki.

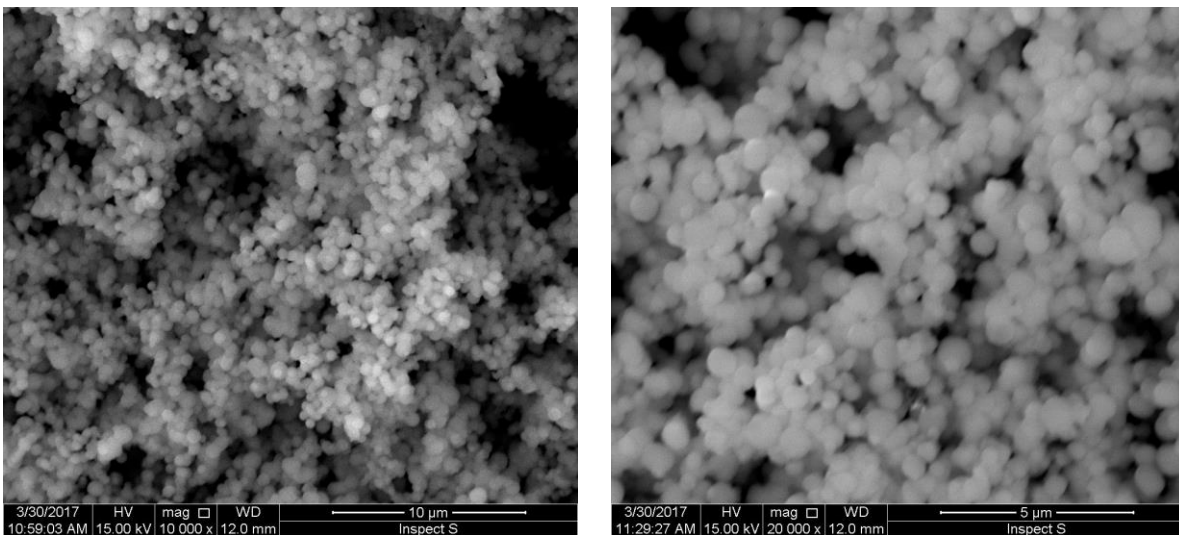
3) Otrzymanie wiskersów polipirolu

Dodatkowym elementem syntezy kompozytu polipirol@MCM-41 było usunięcie z nich krzemionki w celu otrzymania wiskersów polipirolu. Do tego celu wykorzystano 2M roztwór wodorotlenku sodu, który

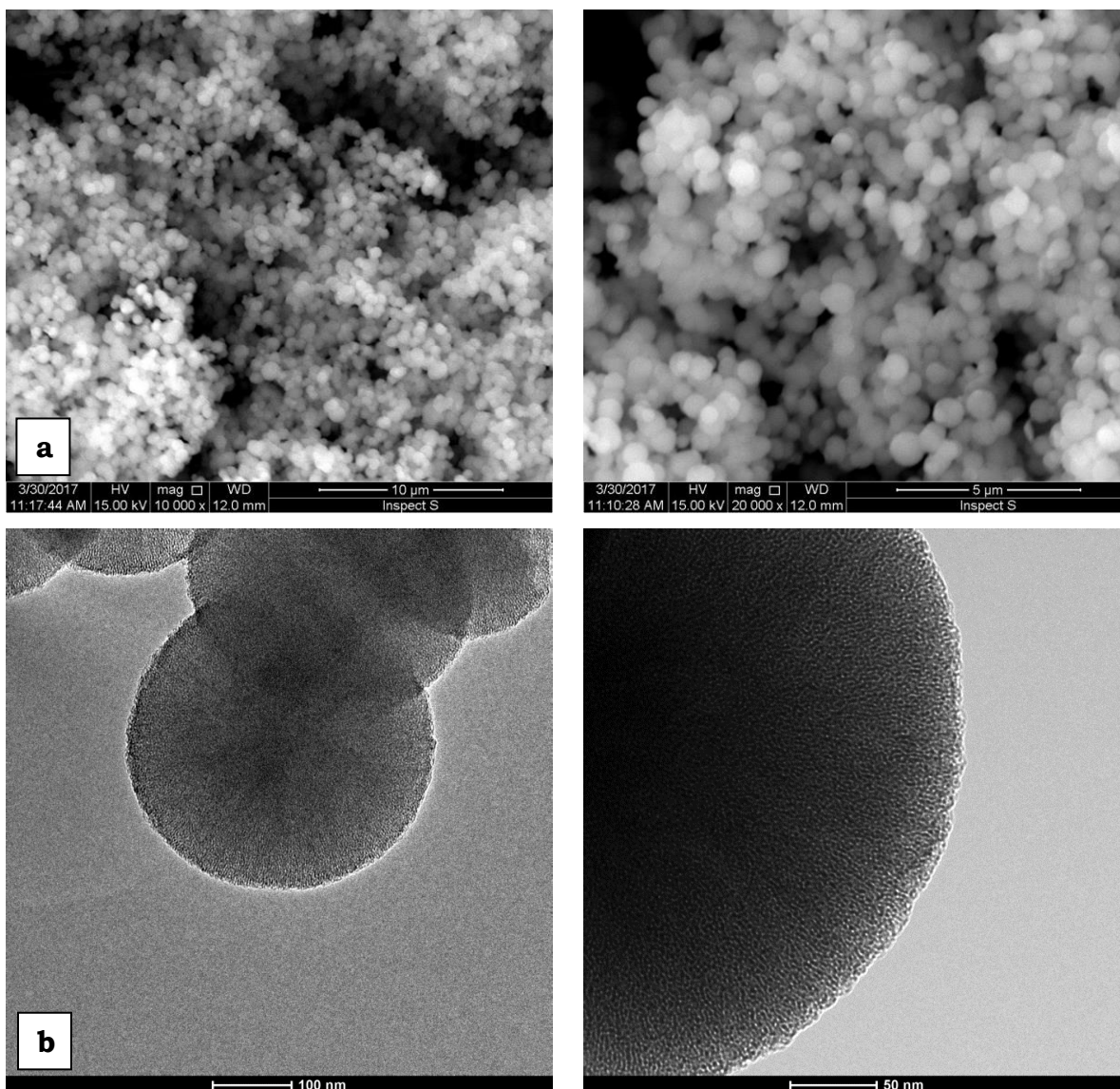
w ilości 3 ml (ogrzany do temperatury 60°C) dodano do odważonego kompozytu. Następnie roztwór mieszano przez 10 minut utrzymując temperaturę 60°C. Po tym czasie mieszaninę odwirowano i powtórzono cały proces 4-krotnie. Ostatnim elementem było 4-krotne przemycie otrzymanego osadu wodą dejonizowaną w celu usunięcia pozostałości wodorotlenku sodu. Po tym kroku otrzymany produkt suszono przez 18 godzin w piecu o temperaturze 80°C otrzymując czarny osad.

4.3.2. Badania strukturalne i morfologiczne

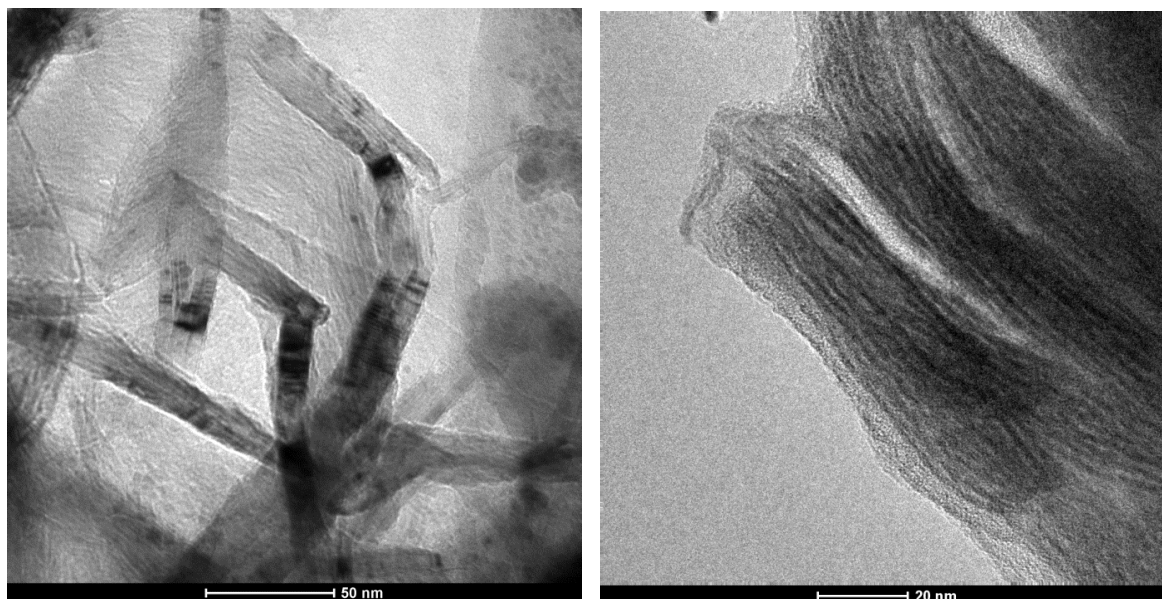
Badania morfologii uzyskanych materiałów przeprowadzono wykorzystując skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (**Rys. 44-46**).



Rys. 44. Zdjęcia uzyskane przy różnych powiększeniach techniką skaningowej mikroskopii elektronowej uporządkowanej mezoporowatej krzemionki MCM-41 z wprowadzonym monomerem pirolu wewnątrz porów.



Rys. 45. Zdjęcia uzyskane przy różnych powiększeniach techniką: a) skaningowej mikroskopii elektronowej oraz b) transmisyjnej mikroskopii elektronowej kompozytu polipirrol@MCM-41.



Rys. 46. Zdjęcia uzyskane przy różnym powiększeniu techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej wiskersów polipirołu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipiroł@MCM-41.

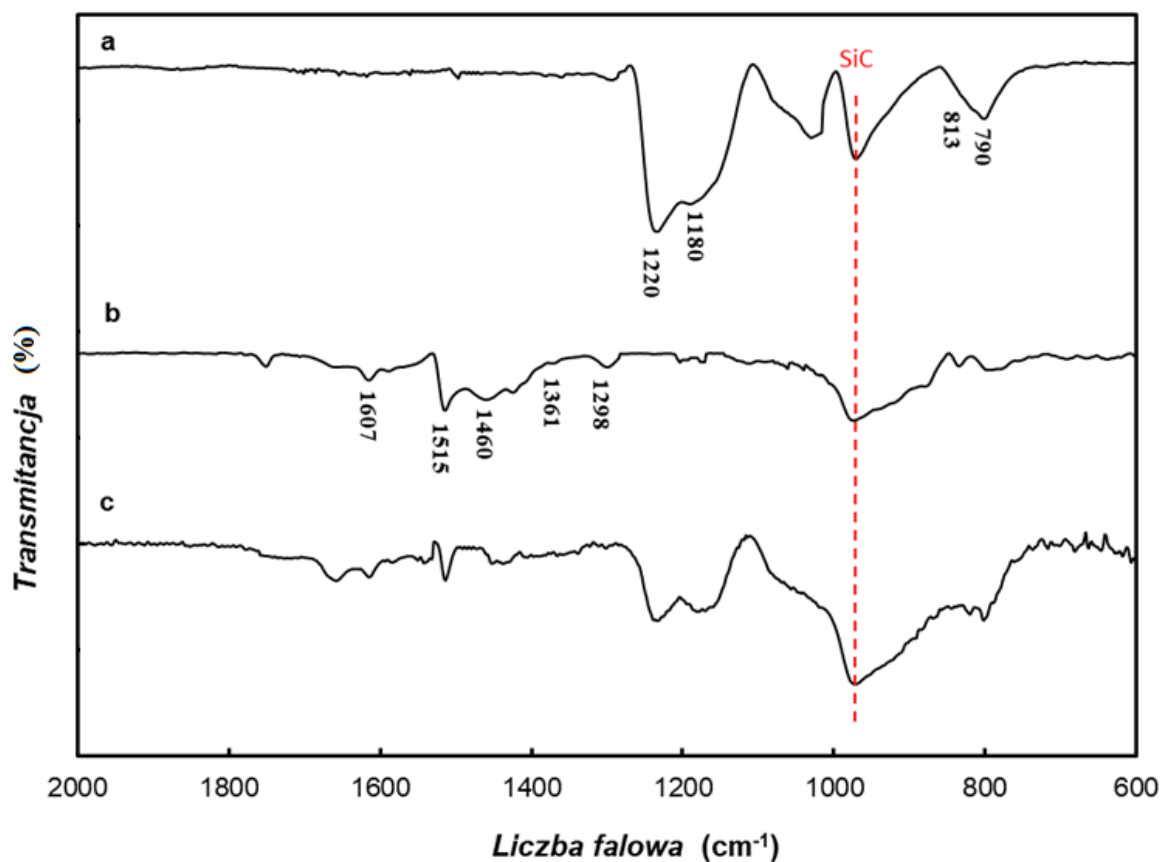
Analizując wyniki badań można stwierdzić, iż zarówno proces wprowadzania monomeru pirolu jak i proces polimeryzacji nie niszczy kulistej struktury krzemionki MCM-41. Ponadto nie obserwuje się polipirołu na zewnętrznej powierzchni materiału MCM-41.

Uzyskano również struktury polipirołu w postaci cienkich długich włosów o średnicy od około 1 do 2 nm oraz długości od 50 do 150 nm po usunięciu matrycy krzemionkowej. Pasma te są „zbite” w większe aglomeraty, które po części odwzorowują strukturę krzemionki MCM-41.

Zarejestrowano widma IR z użyciem metody odbicia rozproszonego w podczerwieni DRIFT (z ang. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) przedstawione na **Rys. 47** dla czystej krzemionki MCM-41, chemicznie zsyntezowanego polipirołu oraz kompozytu polipiroł@MCM-41. W przypadku czystej krzemionki (**Rys. 47a**) występują szerokie pasma przy liczbach falowych 1220 cm^{-1} oraz 1180 cm^{-1} pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania Si-O-Si. Sygnały przy liczbie falowej 790 cm^{-1} oraz 813 cm^{-1} można przypisać symetrycznym drganiom

rozciągającym wiązania Si-O-Si. W widmie czystego polipirolu (**Rys. 47b**) piki przy liczbach falowych: 1607 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} oraz 1460 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających wiązania C=C, natomiast sygnały przy liczbach falowych 1647 cm^{-1} i 1361 cm^{-1} odpowiadają wiązaniom C=N oraz C-N. Pasma przy liczbie falowej 1298 cm^{-1} wynika z drgań płaskich =C-H. Istnieje zatem szereg sygnałów w zakresie od 1300 do 1650 cm^{-1} związanych z obecnością polipirolu, których nie obserwuje się dla czystej krzemionki MCM-41. W widmie kompozytu polipirol@MCM-41 (**Rys. 47c**) obserwuje się pasma występujące w czystym polipirolu (pasma od 1300 do 1650 cm^{-1}) jak również pasma występujące w czystej krzemionce (1220 cm^{-1} oraz 1180 cm^{-1}). Pasma występujące w każdym otrzymanym widmie przy liczbie falowej 964 cm^{-1} przypisano krysztalowi węgla krzemu (SiC).

W Tabeli 5 zestawiono pasma i odpowiadające im wiązania w odniesieniu do danych literaturowych.

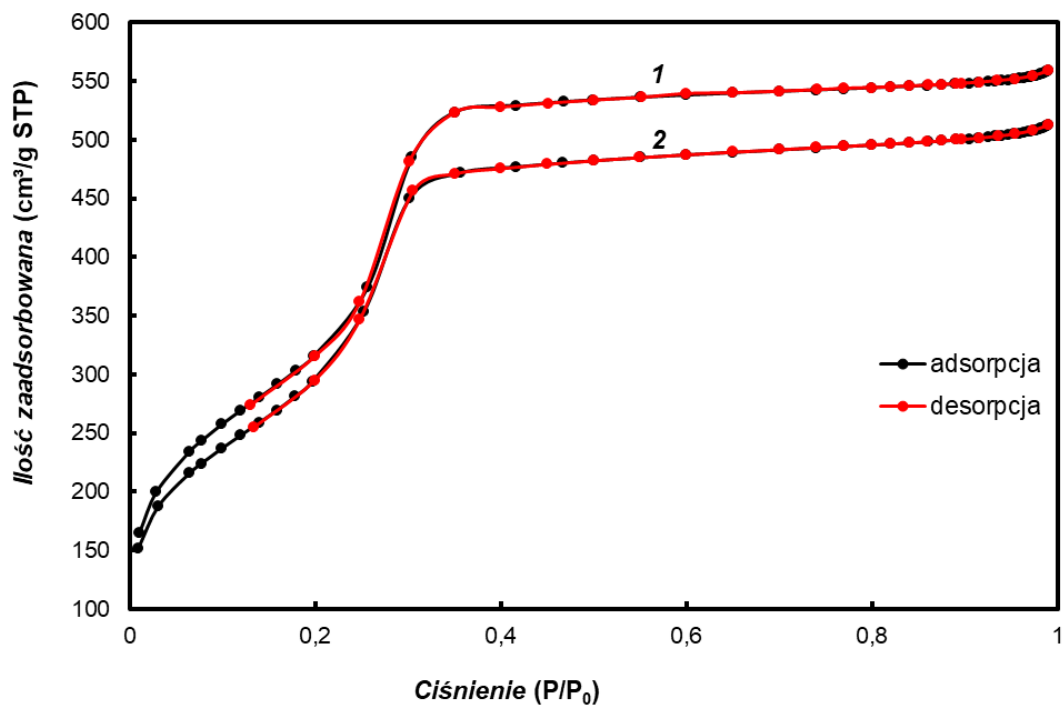


Rys. 47. Widma zarejestrowane na podłożu z SiC z wykorzystaniem metody DRIFT dla: a) krzemionki MCM-41, b) chemicznie zsyntezowanego polipirolu oraz c) kompozytu polipirol@MCM-41.

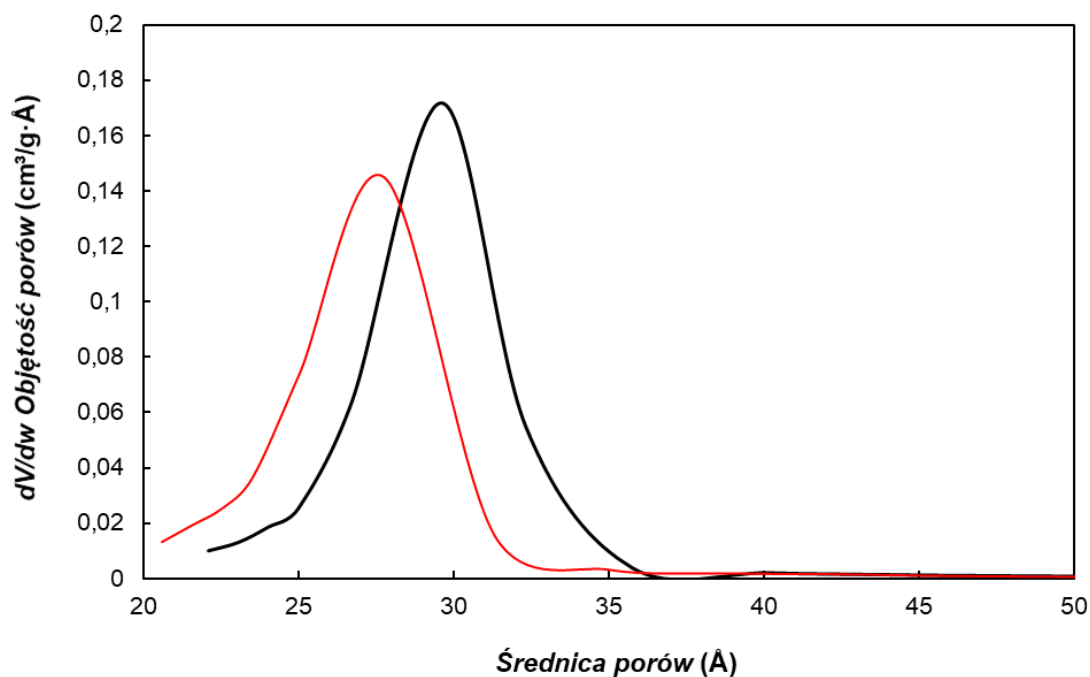
Tabela 5. Zestawienie pasm występujących w zarejestrowanych widmach IR (metoda DRIFT) dla MCM-41, chemicznie zsyntezowanego polipirolu oraz kompozytu polipirol@MCM-41

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania	Typ drgania	Lit.
1220 cm ⁻¹	Si-O-Si	asymetryczne rozciągające	[213]
1180 cm ⁻¹	Si-O-Si	asymetryczne rozciągające	[213]
790 cm ⁻¹	Si-O-Si	symetryczne rozciągające	[213]
813 cm ⁻¹	Si-O-Si	symetryczne rozciągające	[213]
1607 cm ⁻¹	C=C	rozciągające	[214,215]
1515 cm ⁻¹	C=C	rozciągające	[214,215]
1460 cm ⁻¹	C=C	rozciągające	[214,215]
1647 cm ⁻¹	C=N, C-N	drgania płaskie	[214,215]
1361 cm ⁻¹	C=N, C-N	drgania płaskie	[214,215]
1298 cm ⁻¹	=C-H	drgania płaskie	[214,215]

Kolejny etap badań obejmował rejestrację izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla czystej krzemionki MCM-41 i dla kompozytu polipirol@MCM-41 (**Rys. 48**) oraz sporządzenie wykresu zależności średnicy porów od ich objętości (**Rys. 49**). Oba materiały charakteryzują się izotermą typu IV wg IUPAC z wąskim rozkładem porów, co jest charakterystyczne dla uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Struktura krzemionki w kompozycie nie uległa zniszczeniu po procesie polimeryzacji. Widoczna jest jednak zmiana w zakresie średnicy, objętości porów oraz powierzchni właściwej w kompozycie polipirol@MCM-41 w porównaniu z czystą krzemionką, co przedstawiono w Tabeli 6. Związane jest to z obecnością polimeru wewnątrz porów. Niemniej jednak, występuje tu niecałkowite wypełnienie porów polimerem, o czym świadczą małe zmiany w wielkości i średnicy porów. Należy przewidywać, iż polipirol osadza się najprawdopodobniej na ścianach porów mezoporowatej krzemionki.



Rys. 48. Izoterm adsorpcji-desorpcji azotu zarejestrowane dla: 1) MCM-41 oraz 2) kompozytu polipirol@MCM-41.

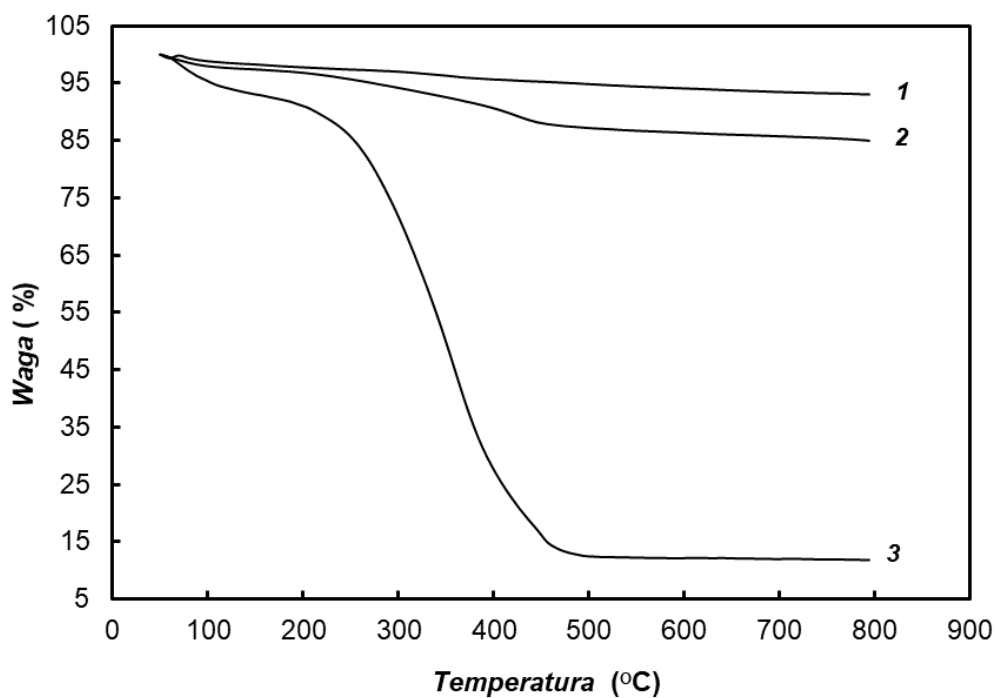


Rys. 49. Wykres zależności objętości porów od średnicy porów dla: MCM-41 (czarny) oraz dla kompozytu polipirol@MCM-41 (czerwony).

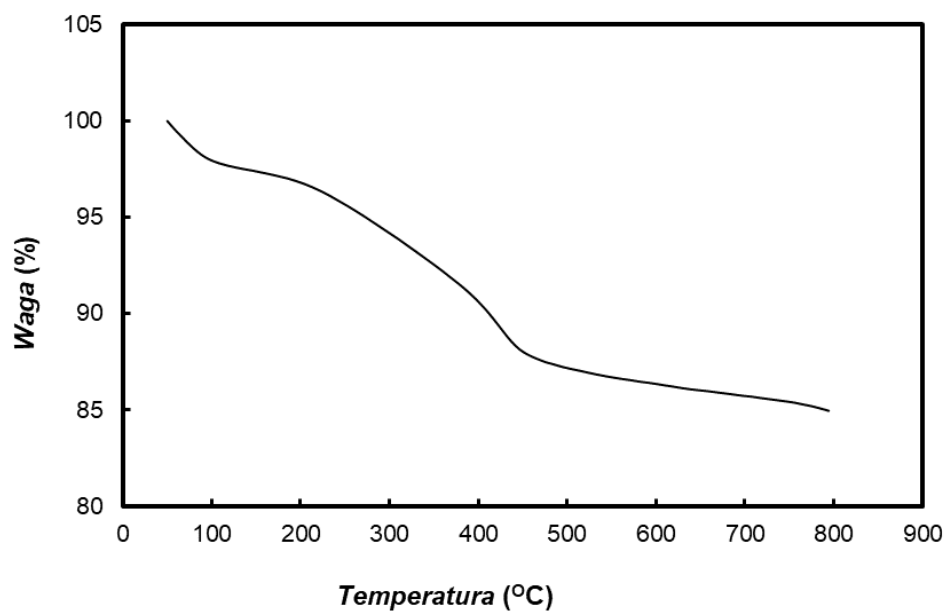
Tabela 6. Parametry morfologiczne obliczone na podstawie zarejestrowanych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla MCM-41 oraz kompozytu polipirol@MCM-41

Materiał	Powierzchnia właściwa m²·g⁻¹	Objętość porów cm³·g⁻¹	Średnica porów nm
MCM-41	1184	0,86	3,0
polipirol@MCM-41	1092	0,81	2,8

Krzywe stabilności termogravimetrycznej dla MCM-41, czystego polipirolu oraz kompozytu polipirol@MCM-41 przedstawiono na **Rys. 50-51**. W badanym zakresie temperatur krzemionka wykazuje stabilność termiczną. Natomiast na krzywej zarejestrowanej dla czystego polipirolu obserwuje się trzystopniowy spadek masy. Pierwsza utrata wagi poniżej 100°C związana jest z utratą wody, która używana jest w procesie polimeryzacji. Powolny ubytek masy w zakresie temperatur od 100 do 250°C wynika z rozkładu domieszki anionowej ze struktury polimeru. Domieszkę anionową w postaci anionów chlorkowych stosuje się podczas syntezy polipirolu w celu stabilizacji utlenionej formy powstającego polimeru. Trzecią utratę wagi zaczynającą się od 250°C przypisać można rozkładowi polipirolu. Krzywa zarejestrowana dla kompozytu polipirol@MCM-41 w zakresie temperatur do 500°C przybiera podobny przebieg jak krzywa zarejestrowana dla polipirolu. Niemniej jednak rozkład tego polimeru w kompozycie zachodzi przy temperaturze o około 50°C wyższej w porównaniu do czystego polipirolu. W konsekwencji stabilność termiczna tego polimeru w kompozycie jest znacząco większa.



Rys. 50. Krzywe termograwimetryczne zarejestrowane dla: 1) MCM-41, 2) kompozytu polipirrol@MCM-41 oraz 3) czystego polipirrolu zsyntezowanego chemicznie.

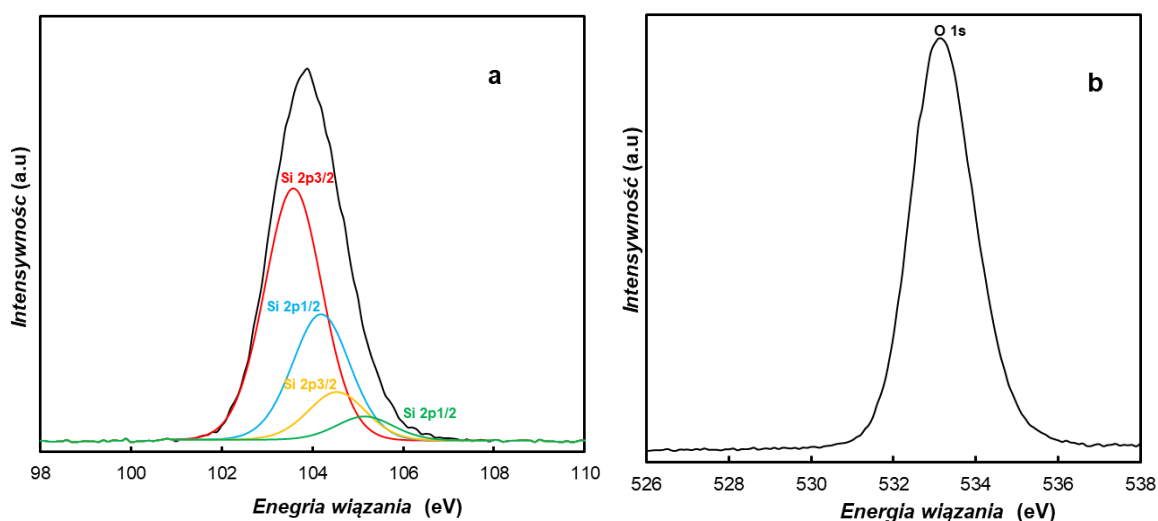


Rys. 51. Krzywa termograwimetryczna zarejestrowana dla kompozytu polipirrol@MCM-41.

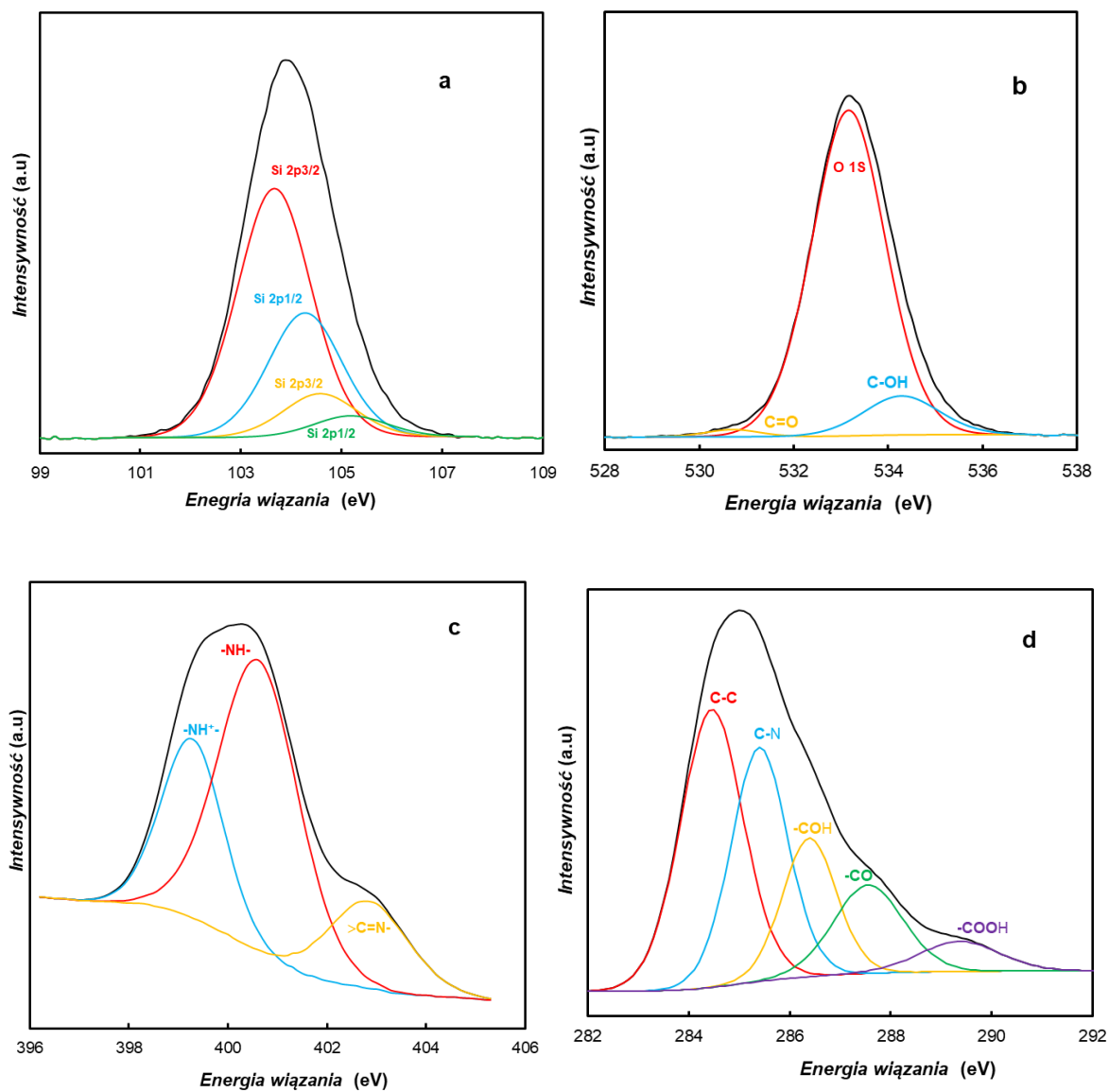
Do określenia składu kompozytu polipirol@MCM-41 wykorzystano również metodę XPS. Na początku zarejestrowano widmo dla czystej krzemionki MCM-41 (**Rys. 52**). Widmo otrzymane dla krzemu (**Rys. 52a**) cechuje się czterema pikami o różnych intensywnościach pochodzącymi od energii wiązania Si 2p_{3/2} oraz Si 2p_{1/2}. Pik charakteryzujący się największą intensywnością występujący przy 103,583 eV jest charakterystyczny dla krzemionkowych materiałów mezoporowatych. W przypadku widma zarejestrowanego dla tlenu (**Rys. 52b**) występuje charakterystyczny pojedynczy pik przy 532,975 eV odpowiadający fotoemisji atomów tlenu obecnych w krzemionce.

Na **Rys. 53** przedstawiono widma XPS zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-41 i porównano je z widmami otrzymanymi dla czystej krzemionki. W przypadku krzemu widmo kompozytu polipirol@MCM-41 (**Rys. 53a**) wygląda analogicznie jak widmo otrzymane dla czystej krzemionki MCM-41 (**Rys. 52a**). W widmie tlenu kompozytu (**Rys. 53b**) następuje przesunięcie pików w stronę większej energii wiązania, która wynosi 533,16 eV. Dodatkowo pojawiają się dwa inne pikiny przy energii wiązania 530,4 eV oraz 534 eV, które związane są z procesem utlenienia polipirolu. Proces ten zachodzi dwuetapowo [216]. W pierwszym stadium powstają kationorodniki oraz dikationorodniki, a ładunek dodatni jest delokalizowany na kilka ugrupowań pirolowych. Dalsze utlenianie prowadzi do modyfikacji łańcucha pirolowego i tworzenia szeregu grup funkcyjnych w tym grup C=O oraz COOH [217]. Sygnał w otrzymanym widmie przy 530,4 eV jest związany z obecnością grup C=O, natomiast pik przy 534 eV odpowiada grupom C-OH powstającym w wyniku reakcji łańcucha polipirolowego z wodą podczas procesu polimeryzacji. Widma azotu oraz węgla (**Rys. 53c** i **d** odpowiednio) dodatkowo potwierdzają obecność polipirolu w materiale kompozytowym. Sygnał azotu można rozłożyć na trzy składowe zlokalizowane przy energiach wiązania 399,281 eV, 400,625 eV oraz 402,843 eV odpowiadające dodatnio naładowanym ugrupowaniom (-NH⁺), obojętnemu atomowi azotu w grupie (-NH-) i atomowi azotu w ugrupowaniu iminowym (>C=N-). Obecność wiązania >C=N- również

wskazuje na powstawanie całkowicie utlenionej formy polipirolu. W widmie węgla (**Rys. 53d**) obserwuje się asymetryczny pik zlokalizowany przy 285,102 eV, składający się z kilku składowych. Dwa dominujące piki są zlokalizowane przy energii wiązania wynoszącej 284,456 eV oraz 285,4 eV, co przypisuje się odpowiednio wiązaniom C–C i C–N. Sygnały obserwowane przy 286,388 eV, 287,552 eV oraz 289,353 eV przypisuje się ugrupowaniom powstającym w procesach utleniania polipirolu, takim jak: –COH, –CO i –COOH [218,219].



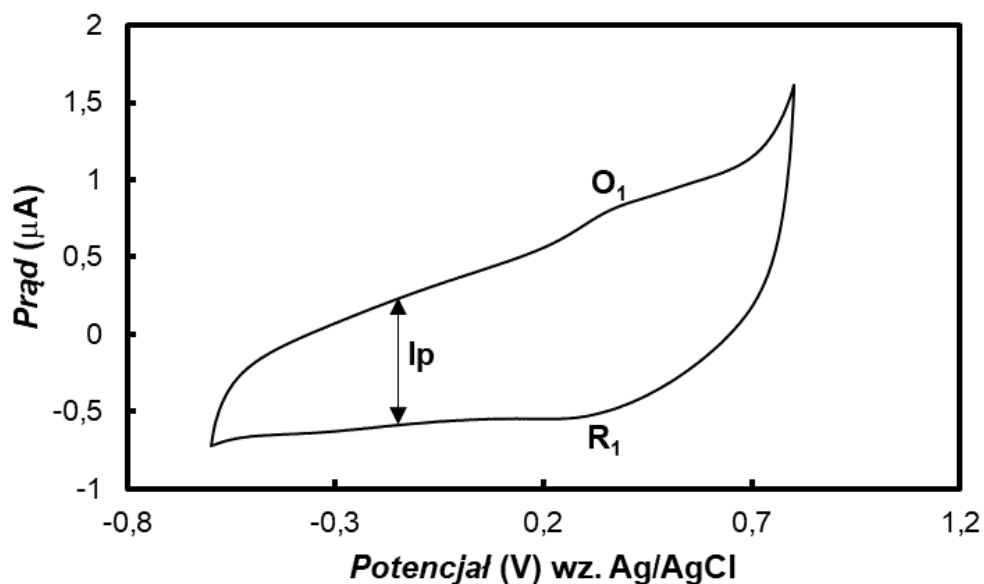
Rys. 52. Widma fotoelektronów rentgenowskich zarejestrowane dla krzemionki MCM-41. Obszarami energii wiązania są elektrony: a) Si 2p oraz b) O 1s.



Rys. 53. Widma fotoelektronów rentgenowskich zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-41. Obszarami energii wiązania są elektrony: a) Si 2p, b) O 1s, c) N 1s oraz d) C 1s.

4.3.3. Badania właściwości elektrochemicznych

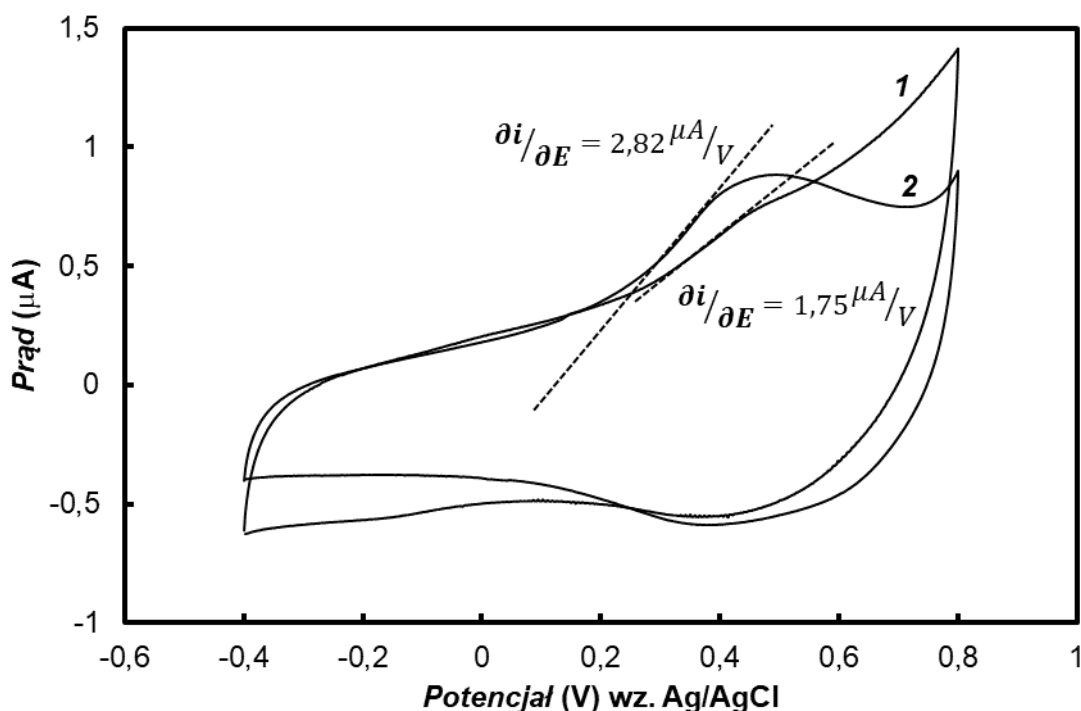
Badania właściwości elektrochemicznych kompozytu polipirol@MCM-41 poprzedzone były rejestracją krzywych chronowoltamperometrycznych dla polipirolu zsyntezowanego chemicznie za pomocą chlorku żelaza (III) w roztworze wodnym (**Rys. 54**).



Rys. 54. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna zarejestrowana dla polipirolu otrzymanego chemicznie za pomocą FeCl_3 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na otrzymanej krzywej widoczny jest pik anodowego utlenienia polipirolu (O_1) przy potencjale około 0,3 V oraz pik redukcji (R_1) przy potencjale około 0,25 V. W zakresie potencjałów mniej dodatnich niż potencjał utlenienia obserwuje się duży prąd pojemnościowy (I_p) związany z ładowaniem warstwy podwójnej na granicy roztwór/polimer. Dodatkowo, w tym zakresie potencjałów, widoczne jest duże nachylenie krzywej chronowoltamperometrycznej w cyklu anodowym, co prawdopodobnie jest wynikiem wysokiej oporności warstwy nanoszonej na powierzchnię elektrody metodą odparowania rozpuszczalnika.

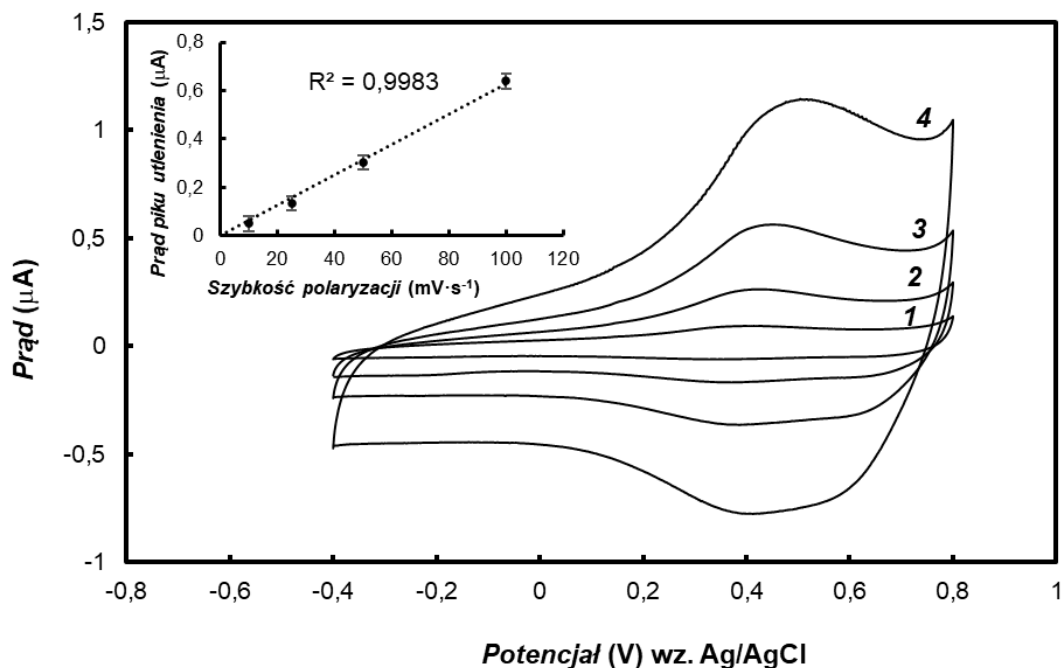
Badania właściwości elektrochemicznych kompozytu polipiol@MCM-41 wykonano stosując cykliczną chronowoltamperometrię. Na elektrodę złotą została naniesiona określona ilość kompozytu metodą odparowania rozpuszczalnika. Następnie elektrodę umieszczano w naczynku badawczym w roztworze wodnym zawierającym elektrolit podstawowy. Zauważono, że czas zanurzenia elektrody z naniesionym materiałem badanym wpływa na otrzymywane wyniki, co pokazano na **Rys. 55**. Krzywa chronowoltamperometryczna zarejestrowana natychmiast po umieszczeniu elektrody w roztworze pokazuje słabo ukształtowany prąd utlenienia polipiolu (pik O_1 przy potencjale około 0,4 V). Nachylenie krzywej chronowoltamperometrycznej w zakresie potencjału formowania się piku $\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{1/2}}$ wynosi $1,75 \text{ mA}\cdot\text{V}^{-1}$. Na znacznie bardziej odwracalny charakter procesów wymiany ładunku wskazują natomiast wyniki badań woltamperometrycznych wykonanych dla warstwy trzymanej w roztworze 10 minut przed zarejestrowaniem krzywej. Zarówno pik utlenienia jak i redukcji przybierają znacznie lepiej zdefiniowaną formę przy jednoczesnym zmniejszeniu prądów pojemnościowych (I_p) związanych z ładowaniem warstwy podwójnej na granicy roztwór/polimer, w porównaniu z krzywą otrzymaną zaraz po zanurzeniu elektrody w roztworze. Nachylenie krzywej chronowoltamperometrycznej w zakresie potencjału formowania się piku $\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{1/2}}$ w tym przypadku wynosi $2,82 \text{ mA}\cdot\text{V}^{-1}$. Krzywe otrzymywane po czasie dłuższym niż 10 minut mają ten sam kształt, co krzywa zarejestrowana po 10 minutach. W związku z tym wszystkie pomiary chronowoltamperometryczne były wykonywane po upływie 10 minut od zanurzenia elektrody w roztworze.



Rys. 55. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane: 1) od razu po zanurzeniu oraz 2) po 10 minutach od zanurzenia elektrody dla kompozytu polipirol@MCM-41 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Faradajowskiemu procesowi utlenienia polipirolu towarzyszy transport anionów elektrolitu z roztworu do fazy stałej. Elektrolit musi zatem przedostać się do porów materiału mezoporowatego przed pomiarem. Takie zachowanie wyjaśnia efekt wpływu czasu trzymania elektrody z naniesionym kompozytem w roztworze przed rejestracją krzywej chronowoltamperometrycznej.

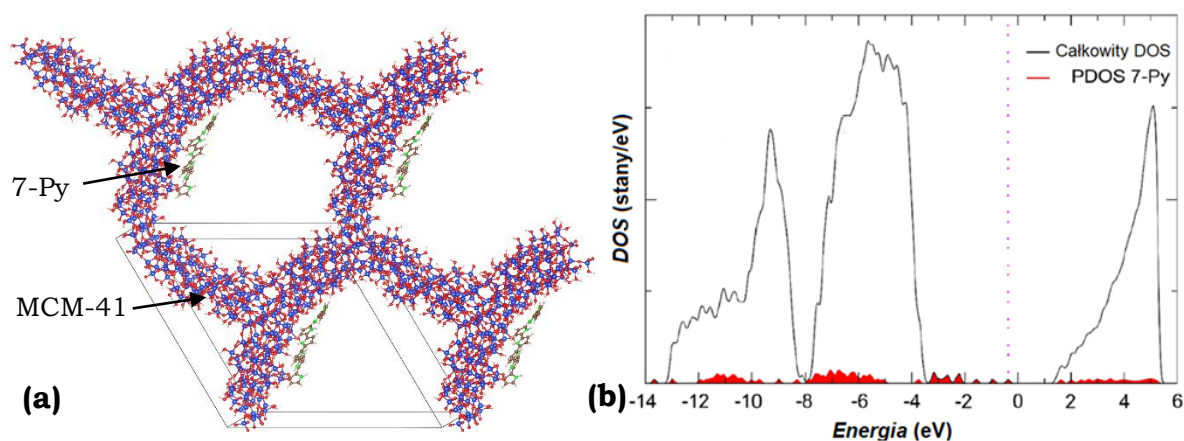
Badano również wpływ szybkości polaryzacji na prądy utlenienia kompozytu w warunkach chronowoltamperometrycznych (**Rys. 56**). Pomiary te pozwoliły sporządzić wykres zależności prądu piku utlenienia od szybkości polaryzacji (**Rys. 56**). Zależność ta jest liniowa, co wskazuje na udział materiału osadzonego na elektrodzie w procesach elektrochemicznych.



Rys. 56. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl dla kompozytu polipirol@MCM-41 naniesionych na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła: 1) 10, 2) 25, 3) 50 oraz 4) 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wewnątrz wykres przedstawiający zależność prądu pikowego utlenienia od szybkości polaryzacji.

W analizie wyników badań elektrochemicznych ciał stałych bardzo użyteczne może być określenie rozkładu poziomów energetycznych badanych materiałów. Stosując teorię funkcjonału gęstości określono rozkład stanów energetycznych na granicy faz MCM-41/polipirol. W badaniach tych przyjęto model MCM-41 składający się z 579 atomów o heksagonalnej symetrii i stałych sieciowych $a=40,6 \text{ \AA}$ oraz $c=12,20 \text{ \AA}$ [220]. Zoptymalizowany rozmiar najmniejszej komórki elementarnej reprezentującej polipirol wynosi $7,174 \text{ \AA}$ [221]. Rozmiar ten uniemożliwia periodyczne dopasowanie struktury MCM-41 i komórki elementarnej polipirolu. W związku z tym podwojony został rozmiar komórki elementarnej krzemionki wzdłuż osi z, w której umieszczono oligomer składający się z 7 jednostek pirolowych (7-Py) **Rys. 57a**. Rozkład poziomów energetycznych na granicy faz w takiej strukturze przedstawiono na

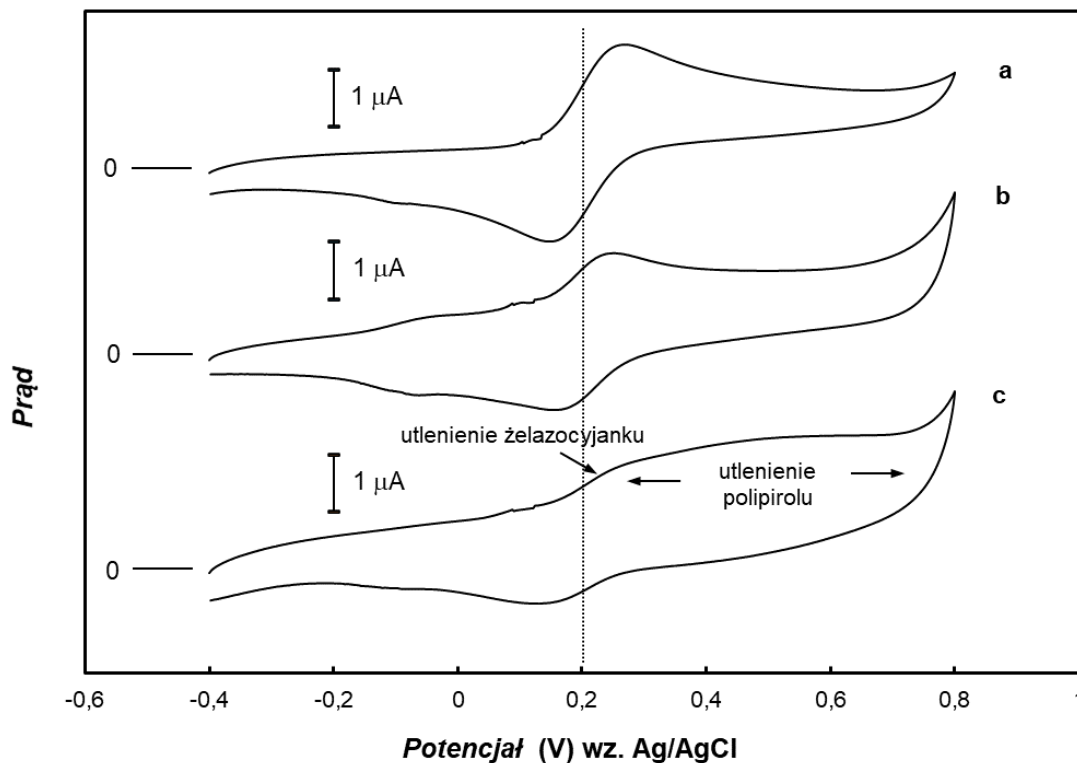
Rys. 57b. Układ ten posiada właściwości półprzewodnikowe. Zajęte pasma poniżej energii poziomu Fermiego (-3,5 - -0,4 eV) odpowiadają poziomom energetycznym zlokalizowanym na oligomerze pirolowym, zaś niezajęte pasma powyżej poziomu Fermiego pochodzą zarówno od 7-Py jak i MCM-41. Zajęte pasma tworzące pasma energetyczne Fermiego są odpowiedzialne za proces utleniania w zakresie potencjałów dodatnich. Obsadzone pasma energetyczne zlokalizowane na MCM-41 znajdują się natomiast przy energiach niższych o 3,5 eV od energii poziomu Fermiego. Obserwowany proces utlenienia jest zatem związany z materiałem polimerowym. Wpływ krzemionki ogranicza się natomiast do zmian morfologicznych polipirolu, które są odpowiedzialne za wzmacnianie sygnałów prądowych utlenienia polimeru w materiale kompozytowym.



Rys. 57. a) widok zoptymalizowanych struktur 7-Py/MCM-41, b) całkowity (czarna linia) oraz przewidywany (czerwona linia) DOS dla 7-Py/MCM-41 z obliczenia DFT(PBE)+D3(BJ). Energia Fermiego jest zaznaczona przerywaną różową linią.

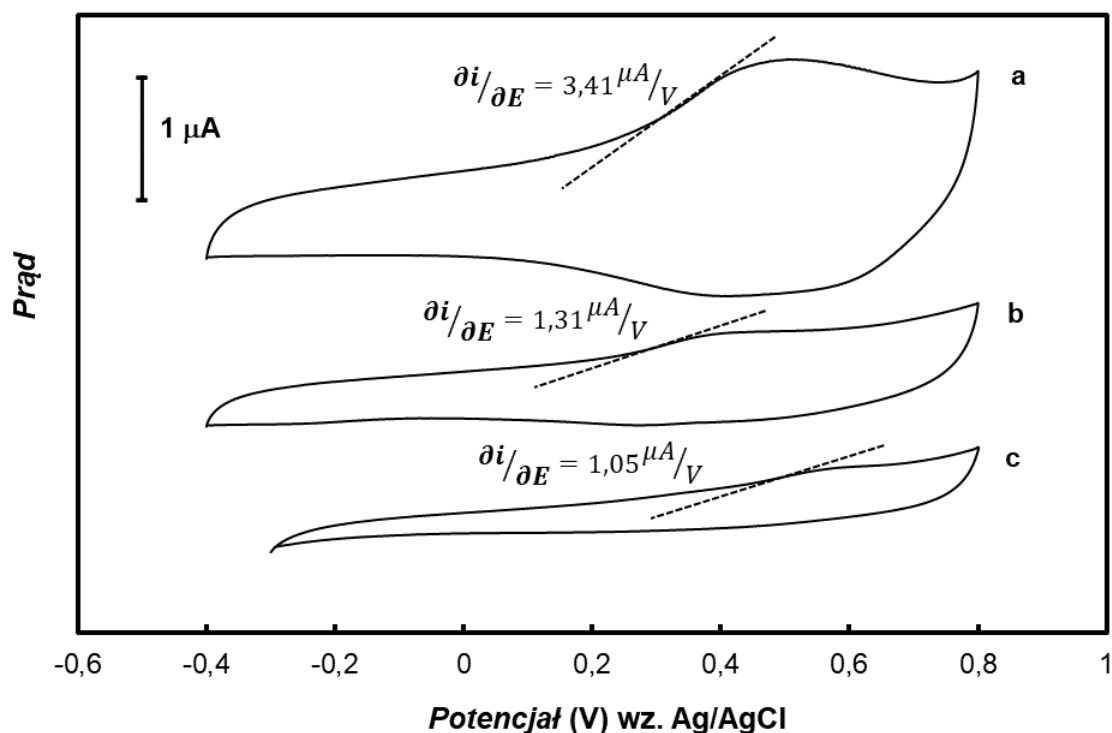
Procesy wymiany ładunku na granicy faz kompozyt polipirol@MCM-41/roztwór elektrolitu badano również stosując układ redoks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. W tym celu zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne dla czystej elektrody złotej oraz elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-41 w roztworze wodnym zawierającym kompleks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o stężeniu 10^{-3}M oraz $0,1\text{M}$ NaCl (**Rys. 58**). Pierwszy pomiar dla kompozytu wykonano po 1 minucie od zanurzenia elektrody

w roztworze (**Rys. 58b**), zaś drugi po czasie 10 minut od zanurzenia elektrody w roztworze (**Rys. 58c**). Na wszystkich krzywych można zaobserwować piki utlenienia i redukcji związane z wymianą elektronów w układzie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Proces ten przebiega na zewnętrznej granicy faz kompozyt/roztwór elektrolitu. Piki utlenienia $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na elektrodzie pokrytej kompozytem obserwowane są przy tych samych potencjałach jak w przypadku czystej elektrody złotej. Proces związany z utlenieniem polipirolu można zaobserwować przy bardziej dodatnich potencjałach tylko w przypadku, gdy pomiar jest prowadzony po 10 minutach od zanurzenia elektrody w roztworze.



Rys. 58. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla: a) czystej elektrody złotej oraz elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-41 po: b) 1 minucie od zanurzenia elektrody oraz c) 10 minutach od zanurzenia elektrody w roztworze wodnym zawierającym kompleks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o stężeniu 10^{-3}M oraz $0,1\text{M}$ NaCl. Szybkość polaryzacji wynosiła $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

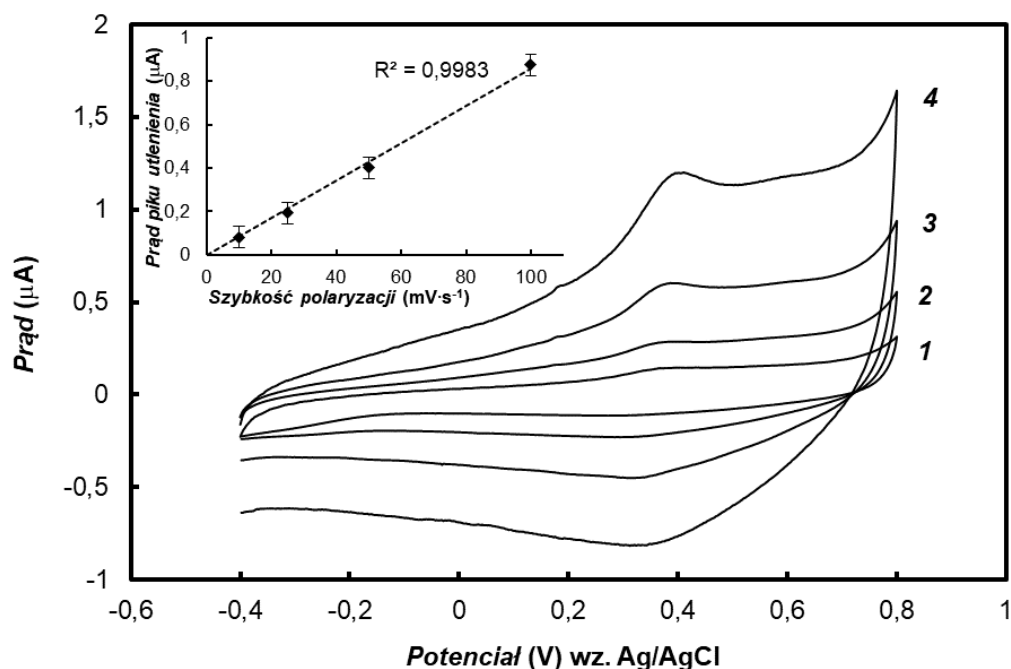
Wpływ elektrolitu podstawowego na otrzymywane krzywe chronowoltamperometryczne przedstawiono na **Rys. 59**. Pomiary wykonane zostały dla tej samej ilości materiału kompozytowego osadzonego na powierzchni elektrody. Procesowi utlenienia polipirołu towarzyszy transport anionów elektrolitu podstawowego w głąb fazy stałej. Rodzaj elektrolitu podstawowego istotnie wpływa zarówno na natężenie rejestrowanych prądów jak i potencjał procesów elektrodowych polipirołu. Spośród badanych elektrolitów, najwyższy ładunek procesu utlenienia polipirołu uzyskano dla elektrolitu zawierającego jony Cl⁻. W tym przypadku piki prądowe odpowiadające utlenieniu polipirołu i redukcji utlenionej formy polimeru są najlepiej ukształtowane. Zmienia się również nachylenie krzywych zależności prąd-potencjał w połowie wysokości piku, wskazując na znacznie szybszy proces elektrodowy w roztworze NaCl w porównaniu z dwoma pozostałymi elektrolitami. Promień jonowy dla anionów chlorkowych jest znacząco mniejszy niż promień pozostałych dwóch anionów [222]. Jego transport do warstwy wprowadzonej do wnętrza porów krzemionki jest zatem łatwiejszy i może tłumaczyć obserwowane różnice w przebiegu krzywych chronowoltamperometrycznych.



Rys. 59. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-41 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M: a) NaCl, b) NaClO₄ oraz c) NaNO₃. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV·s⁻¹.

Zbadano właściwości elektrochemiczne wiskersów polipirolu powstałych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-41. W tym celu zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne stosując różne szybkości zmian potencjału, które przedstawiono na **Rys. 60**. Dodatkowo na ich podstawie sporządzono wykres zależności prądu piku utlenienia od szybkości polaryzacji (wewnątrz **Rys. 60**). Tak jak w przypadku kompozytu zależność ta jest liniowa, co wskazuje na udział materiału osadzonego na elektrodzie w procesach elektrochemicznych. Na krzywych chronowoltamperometrycznych można zaobserwować wyraźnie wykształcone piki anodowego utlenienia polipirolu przy potencjale ok 0,4 V. Bardziej ostre piki zarówno utlenienia jak i redukcji w porównaniu z pikami otrzymanymi dla kompozytu polipirol@MCM-41 wykazują, iż sieć wiskersów polipirolu ma większą powierzchnię aktywną wynikającą z jednakowej

struktury tego materiału oraz porowatego charakteru warstwy osadzonej na powierzchni elektrody, umożliwiającej łatwą penetrację jonu elektrolitu podstawowego.

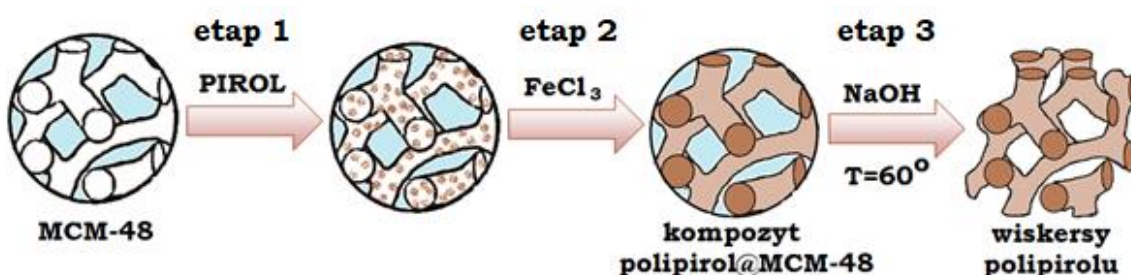


Rys. 60. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl dla wiskersów polipirolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-41, naniesionych na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła: 1) 10, 2) 25, 3) 50 oraz 4) 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wewnątrz wykres przedstawiający zależność prądu pikowego utlenienia od szybkości polaryzacji.

4.4. Kompozyt polipirol@MCM-48

4.4.1. Warunki tworzenia

Proces syntezy kompozytu polipirol@MCM-48 przebiegał analogicznie do procesu syntezy kompozytu polipirol@MCM-41. Także w tym przypadku wykorzystana została polimeryzacja *in-situ*, której ogólny schemat został przedstawiony na **Rys. 61** oraz został opisany poniżej.



Rys. 61. Schemat syntezy kompozytu polipirol@MCM-48 oraz wiskersów polipirolu.

1) Wprowadzenie monomeru do wnętrza krzemionki

Odważoną ilość zsyntezowanej krzemionki MCM-48 (5mg) umieszczono w zlewce. Następnie dodano do niej 10 ml dichlorometanu (DCM). Zlewkę umieszczono na mieszadle i kroplami dodawano pirol. Końcowe stężenie pirolu wynosiło 0,1M. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po tym czasie mieszaninę odwirowywano przez 10 minut, po czym zlano roztwór z nad osadu i w celu przepłukania dodano DCM. Ponownie przeprowadzono wirowanie i dekantację. Proces przemywania osadu powtórzono trzykrotnie. Przemyty osad pozostawiono do całkowitego wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

2) Polimeryzacja chemiczna

Proces polimeryzacji prowadzono z użyciem bezwodnego chlorku żelaza (III). Ilość użytego FeCl_3 zależała od ilości krzemionki i wynosiła ona 13 mg na 1 mg MCM-48 z monomerem pirolu.

Pierwszym etapem polimeryzacji było umieszczenie krzemionki MCM-48 z wprowadzonym monomerem pirolu wewnątrz porów w zlewce i dodanie 8 ml wody dejonizowanej. Następnie obliczoną z podanego stosunku ilość chlorku żelaza (III) rozpuszczono w 2 ml wody dejonizowanej. Rozpuszczony FeCl_3 dodawano kroplami do zlewki z krzemionką stale mieszając roztwór. Czas mieszania wynosił 2 godziny. Ostatnim krokiem było odwirowanie mieszaniny i jej przepłukanie wodą dejonizowaną, co przeprowadzono analogicznie jak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41.

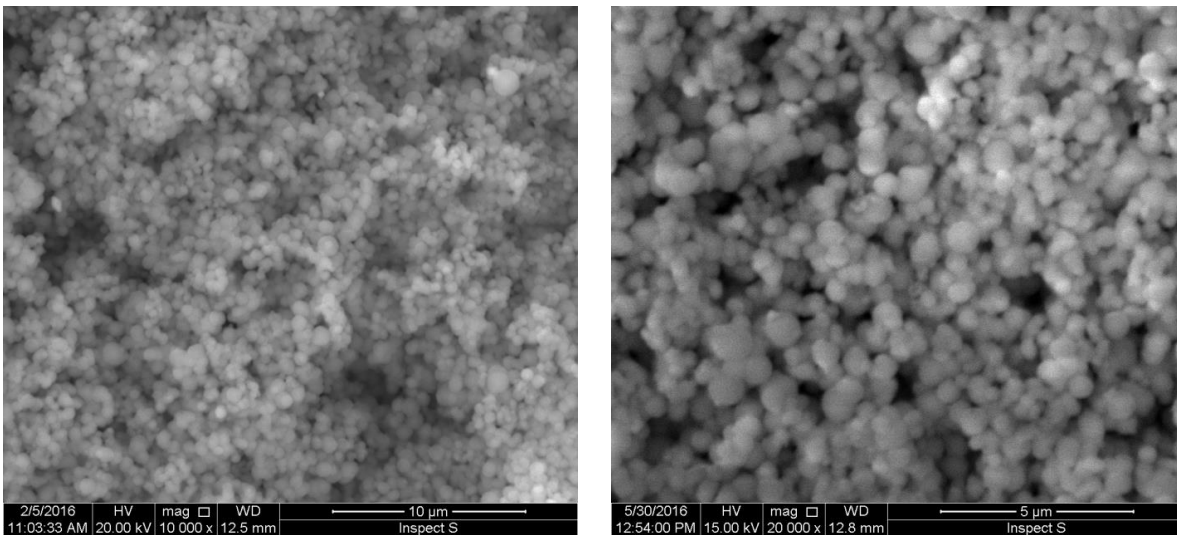
Przemity osad suszono przez 18 godzin w piecu o temperaturze 80°C otrzymując kompozyt polipirol@MCM-48.

3) Otrzymanie wiskersów polipirolu

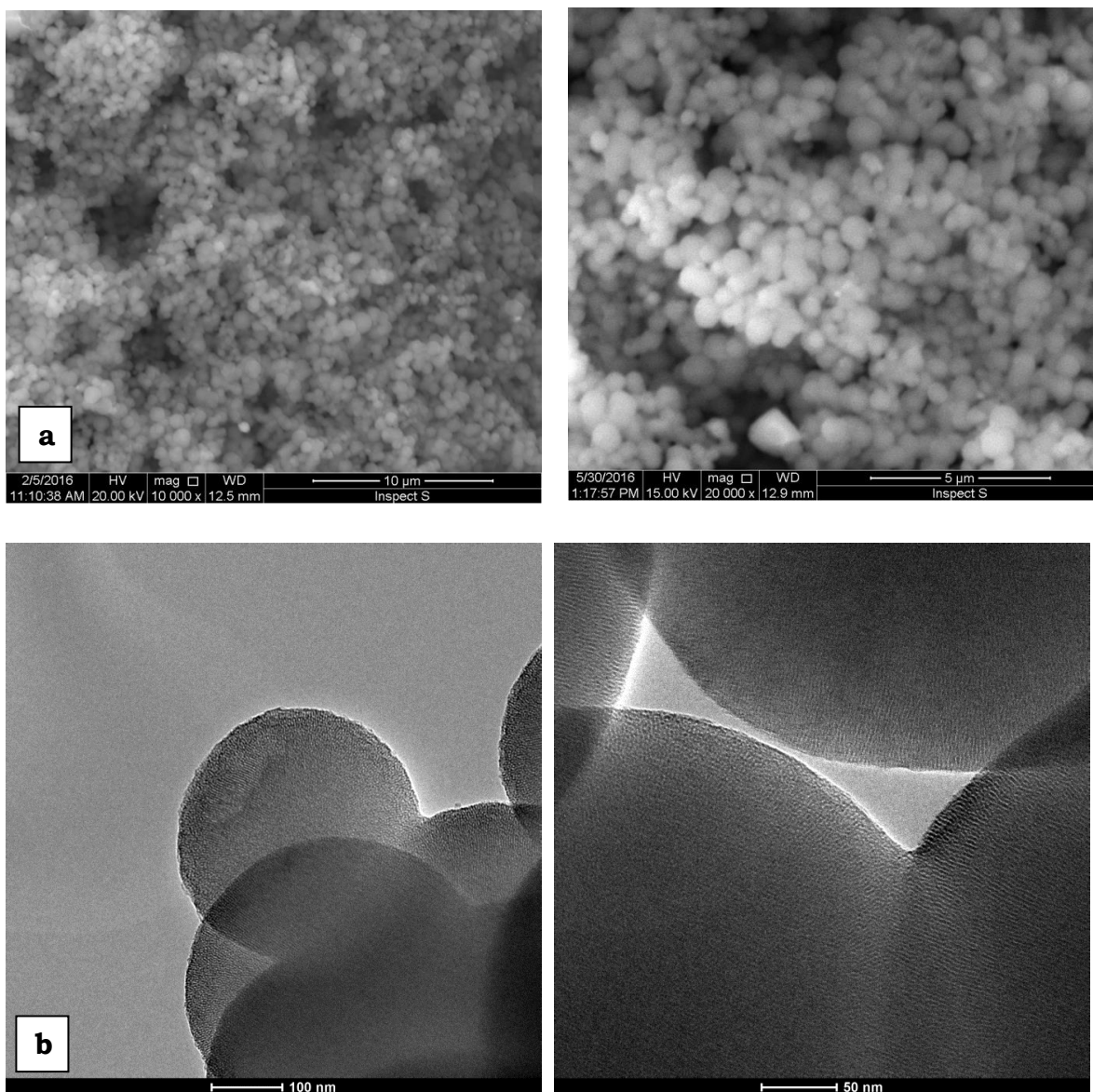
Również w tym przypadku usunięto krzemionkę z części kompozytu w celu otrzymania wiskersów polipirolu. Ponownie użyto 2M roztwór wodorotlenku sodu, który w ilości 3 ml (ograny do temperatury 60°C) dodawano do odważonego kompozytu polipirol@MCM-48. Następnie roztwór mieszano przez 10 minut utrzymując temperaturę 60°C . Po tym czasie mieszaninę odwirowano i powtórzono cały proces 4-krotnie. Ostatnim elementem było 4-krotne przemycie otrzymanego osadu wodą dejonizowaną w celu usunięcia pozostałości wodorotlenku sodu. Po tym kroku osad suszono przez 18 godzin w piecu o temperaturze 80°C otrzymując wiskersy polipirolu.

4.4.2. Badania strukturalne i morfologiczne

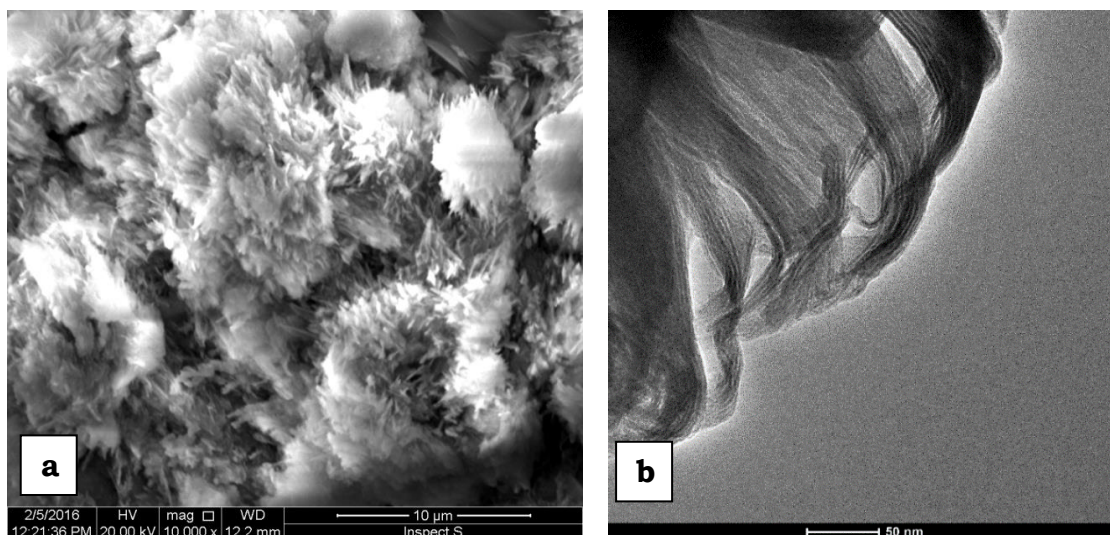
W celu określenia morfologii struktur powstałych w kolejnych etapach syntezy wykonano zdjęcia z zastosowaniem skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (**Rys. 62-64**).



Rys. 62. Zdjęcia uzyskane przy różnych powiększeniach techniką skaningowej mikroskopii elektronowej dla uporządkowanej mezoporowatej krzemionki MCM-48 z wprowadzonym monomerem pirolu wewnątrz porów.



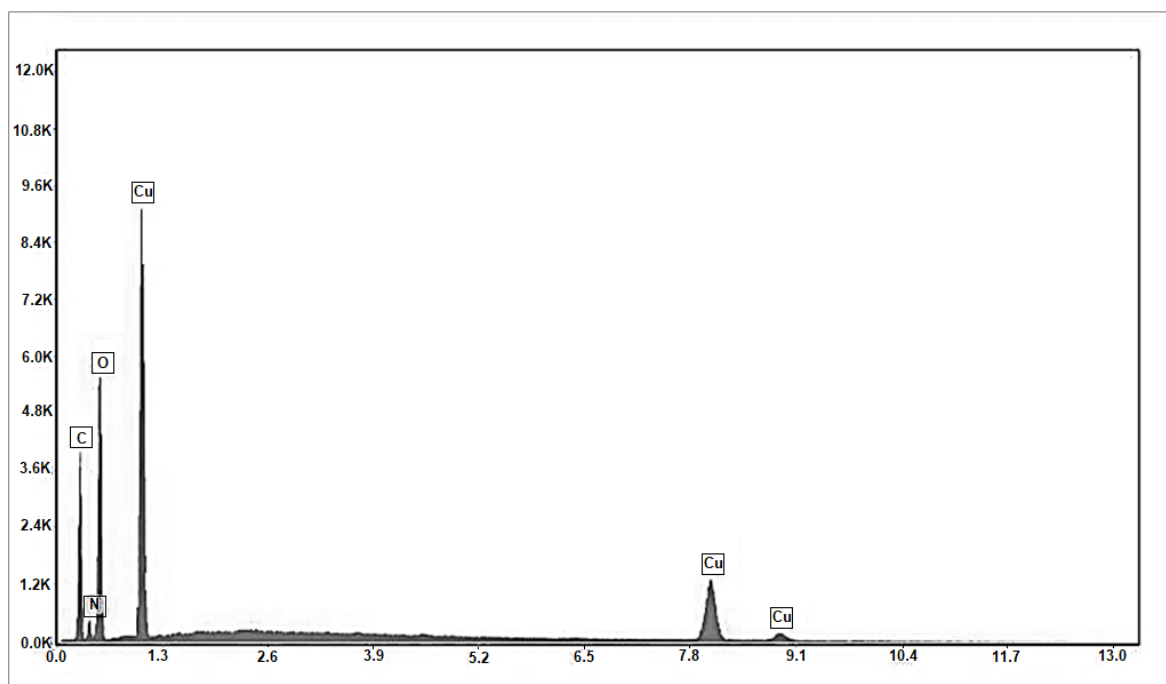
Rys. 63. Zdjęcia kompozytu polipirol@MCM-48 uzyskane przy różnych powiększeniach techniką: a) skaningowej mikroskopii elektronowej oraz b) transmisyjnej mikroskopii elektronowej.



Rys. 64. Zdjęcia wiskersów polipirolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48 uzyskane techniką: a) skaningowej mikroskopii elektronowej oraz b) transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

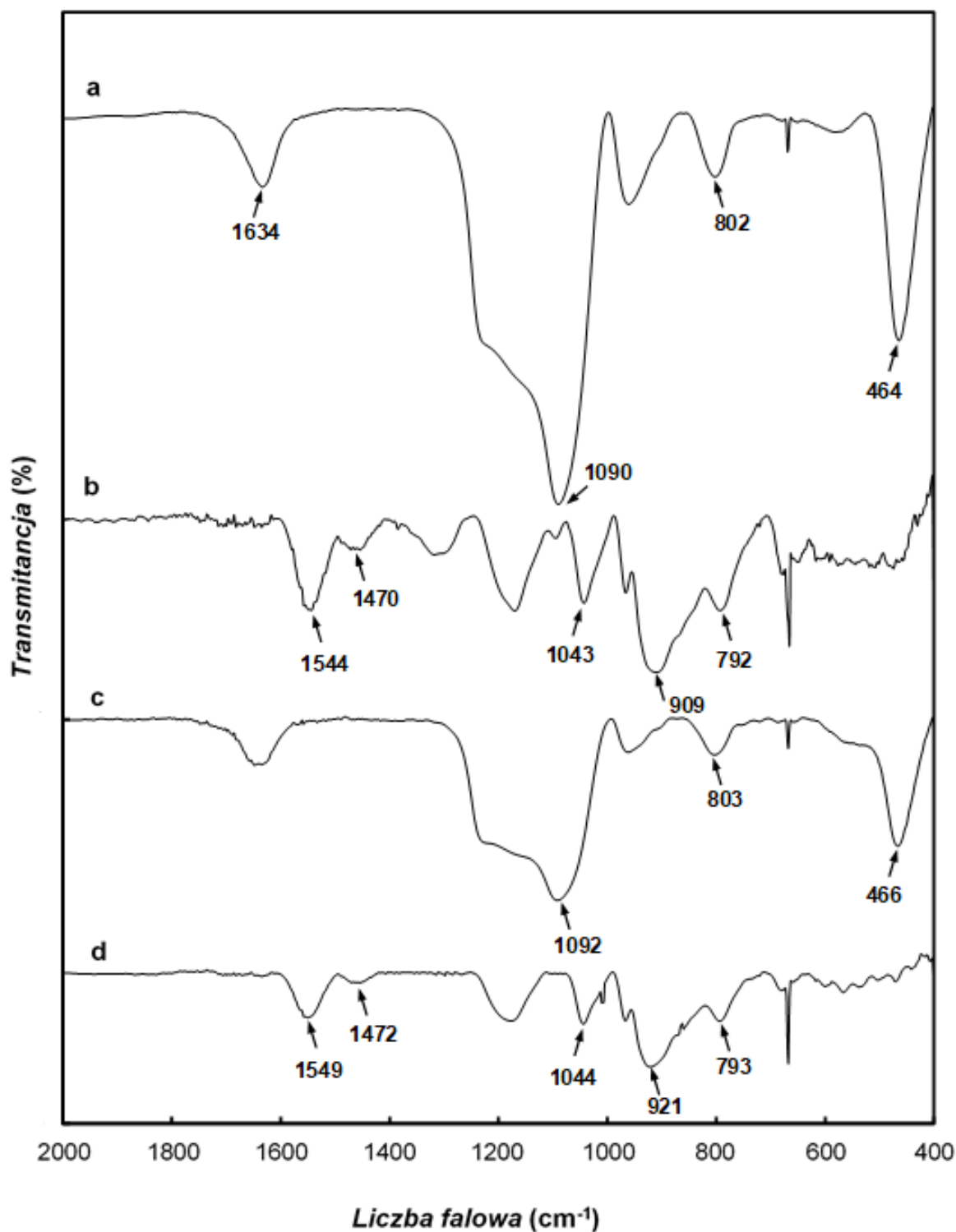
Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż tak jak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41 zarówno w procesie wprowadzania monomeru pirolu wewnątrz porów MCM-48 jak i w procesie polimeryzacji struktura krzemionki nie została naruszona. Dodatkowo nie obserwuje się polipirolu na zewnątrz krzemionki w otrzymanym kompozycie polipirol@MCM-48. Po usunięciu krzemionki z kompozytu otrzymano polipirol w postaci cienkich długich włosów tworzących większe skupiska (**Rys. 64b**). Średnica wiskersów wynosi około 1 nm, zaś ich długość zawiera się w zakresie od 50 do 150 nm. Tak jak w przypadku wiskersów otrzymanych z kompozytu polipirol@MCM-41 pasma te agregują się w większe skupiska przypominające strukturę porów krzemionki MCM-48, jednak zauważa się liczne zniekształcenia i nierówności spowodowane kilkukrotnym przemywaniem i wirowaniem w procesie syntezy. Przeprowadzono również analizę składu tego materiału w celu potwierdzenia obecności polipirolu (**Rys. 65**). Uzyskane wyniki wskazują, iż otrzymany materiał zawiera w swym składzie węgiel i azot. Brak sygnałów pochodzących od krzemu świadczy o całkowitym usunięciu krzemionki. Podłożem, na którym umieszczono analit w celu wykonania badania była

miedź, od której pochodzą pozostałe piki w widmie analizy składu pierwiastkowego.



Rys. 65. Analiza składu wiskersów polipirolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48.

Kolejną techniką wykorzystaną w celu charakterystyki otrzymanych struktur była spektroskopia w podczerwieni z transformacją fourierowską FTIR. Przy jej użyciu zarejestrowano widma kolejnych materiałów, które przedstawione są na **Rys. 66**.



Rys. 66. Widma zarejestrowane na podłożu z KBr z wykorzystaniem metody FTIR dla: a) MCM-48, b) chemicznie zsyntezowanego polipirrolu, c) kompozytu polipirrol@MCM-48 oraz d) wiskersów polipirrolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirrol@MCM-48.

Zarówno w przypadku czystej krzemionki MCM-48 oraz kompozytu polipirrol@MCM-48 (**Rys. 66a** i **c**) obserwuje się silne pasmo przy liczbie

falowej odpowiednio 1090 cm^{-1} oraz 1092 cm^{-1} związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania Si-O-Si. W obu tych widmach występuje również pasmo przy liczbie falowej około 802 cm^{-1} , które pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających wiązania Si-O-Si oraz sygnał przy liczbie falowej około 464 cm^{-1} związany z drganiami zginającymi wiązania Si-O-Si. Pasma występujące przy liczbie falowej wynoszącej około 1634 cm^{-1} pochodzi od drgań zginających wiązania O-H cząsteczek wody zaadsorbowanych na krzemionce. W widmach zarejestrowanych dla polipirolu zsyntezowanego chemicznie oraz dla wiskersów polipirolu otrzymanych przez rozpuszczenie krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48 (**Rys. 66b i d**) można zaobserwować pasma pochodzące od podstawowych drgań pierścienia pirolowego znajdujące się przy liczbach falowych około 1544 oraz 1470 cm^{-1} . Zespoły pasm pojawiające się na obu tych widmach w zakresie od 1000 - 1400 cm^{-1} są bardzo złożone. Pasma przy około 1040 cm^{-1} odpowiadają głównie drganiom zginającym wiązania C-H w płaszczyźnie i związanym z tym deformacjom pierścienia. Szerokie pasmo przy liczbie falowej około 910 cm^{-1} odpowiada drganiom pierścienia pirolowego (wiązania C-H, N-H) poza płaszczyzną. W zakresie liczby falowej około 790 cm^{-1} pojawia się pasmo pochodzące od złożonego kompleksu drgań: rozciągających C=C, rozciągających C-C w pierścieniu, rozciągających C-N, między pierścieniowych rozciągających C-C, deformacyjnych C-N-C oraz zginających w płaszczyźnie C-H i N-H. Oba otrzymane widma cechują się zbliżoną strukturą charakterystyczną dla widm polipirolu. Dodatkowo nie obserwuje się pasm pochodzących od krzemionki w widmie wiskersów polipirolu, co świadczy o całkowitym usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48.

W *Tabeli 7* zamieszczono liczby falowe odpowiadające drganiom występującym w badanych kompozytach i polimerach.

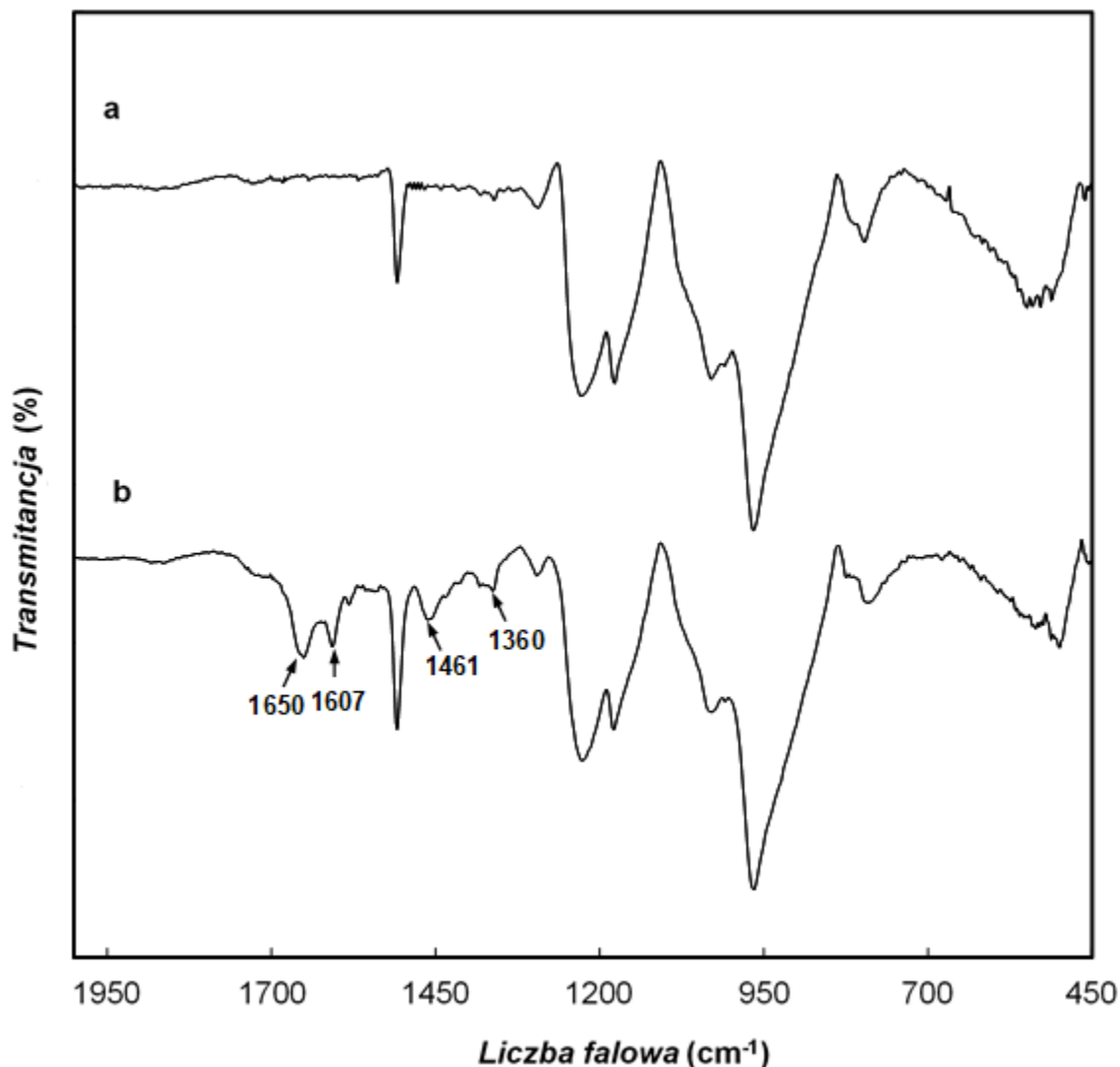
Tabela 7. Zestawienie pasm występujących w zarejestrowanych widmach IR dla MCM-48, chemicznie zsyntezowanego polipirołu, kompozytu polipiroł@MCM-48 oraz wiskersów polipirołu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipiroł@MCM-48

Liczba falowa [cm^{-1}]	Rodzaj wiązania	Typ drgania	Lit.
1090 ^a , 1092 ^c	Si-O-Si	asymetryczne rozciągające	[223]
802 ^a , 803 ^c	Si-O-Si	symetryczne rozciągające	[223]
464 ^a , 466 ^c	Si-O-Si	zginające	[223]
1634 ^{a,c}	O-H	zginające	[224]
1544 ^b , 1549 ^d	pierścień pirolowy	kompleks drgań w pierścieniu	[214,225]
1470 ^b , 147 ^d	pierścień pirolowy	kompleks drgań w pierścieniu	[214,225]
1043 ^b , 1044 ^d	C-H	zginające	[214,225]
909 ^b , 921 ^d	C-H, N-H	pierścienia poza płaszczyznę	[214,225]
792 ^b , 793 ^d	C=C, C-C, C-N, C-N-C, C-H, N-H	kompleks drgań w pierścieniu	[214,225]

gdzie: ^a-MCM-48, ^b-chemicznie zsyntezowany polipiroł, ^c-kompozyt polipiroł@MCM-48, ^d-wiskersy polipirołu otrzymane po usunięciu krzemionki z kompozytu polipiroł@MCM-48

W kompozycie polipiroł@MCM-48 stosunek polipirołu do krzemionki jest dość niski dlatego w widmie tego materiału (**Rys. 66c**) przeważają sygnały pochodzące od krzemionki, które interferują z pasmami charakterystycznymi dla polipirołu. Aby rozwiązać ten problem zarejestrowano widma z użyciem metody DRIFT dla czystej krzemionki MCM-48 oraz kompozytu polipiroł@MCM-48 osadzonych na powierzchni kryształu węgla krzemu (SiC), które przedstawiono na **Rys. 67**. W zakresie liczby falowej poniżej 1250 cm^{-1} występują szerokie pasma pochodzące od krzemionki MCM-48 oraz węgla krzemu. Jednak pasma dla liczb falowych wyższych niż 1300 cm^{-1} wskazują na obecność polipirołu wewnątrz porów kompozytu. Faktem jest, iż sygnały pochodzące od polipirołu w kompozycie polipiroł@MCM-48 są znacznie mniej intensywne w porównaniu z sygnałami pochodzącymi od MCM-48, co związane jest z niskim stosunkiem masowym polimeru do krzemionki w tym kompozycie. Sygnały związane z drganiami pierścienia pirolowego obserwowane są przy liczbie falowej około 1460 cm^{-1} . Pasma przy liczbie falowej 1607 cm^{-1} odpowiada prawdopodobnie drganiom rozciągającym C=C w pierścieniu.

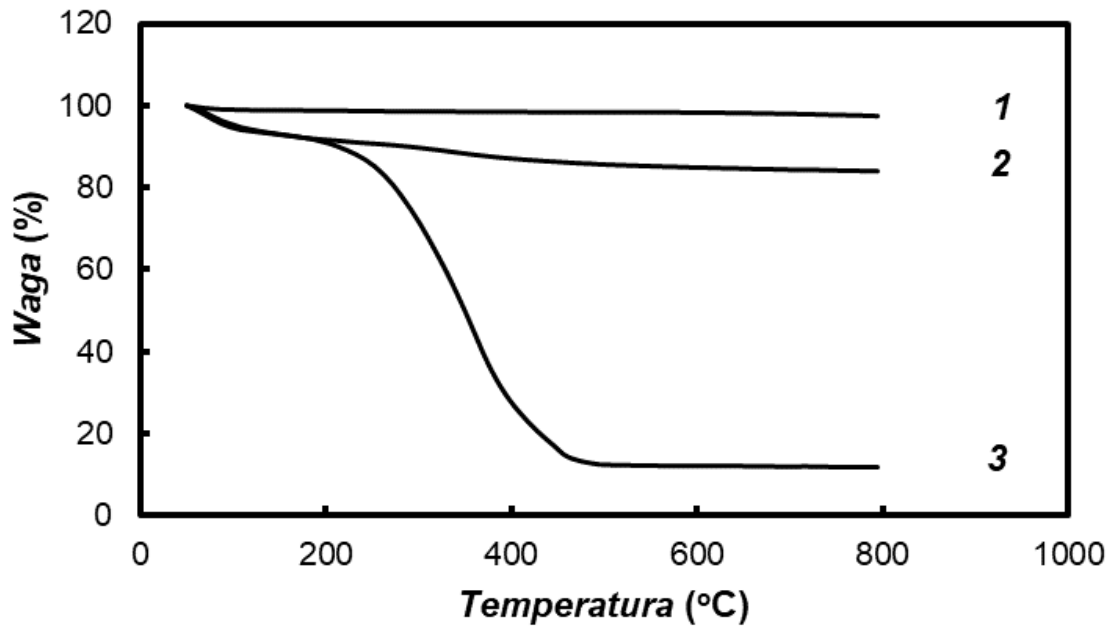
W widmie zarejestrowanym dla kompozytu występuje również wiele pasm związanych z obecnością polipirolu w zakresie liczby falowej od 1300 do 1400 cm^{-1} , których nie obserwuje się dla czystego MCM-48.



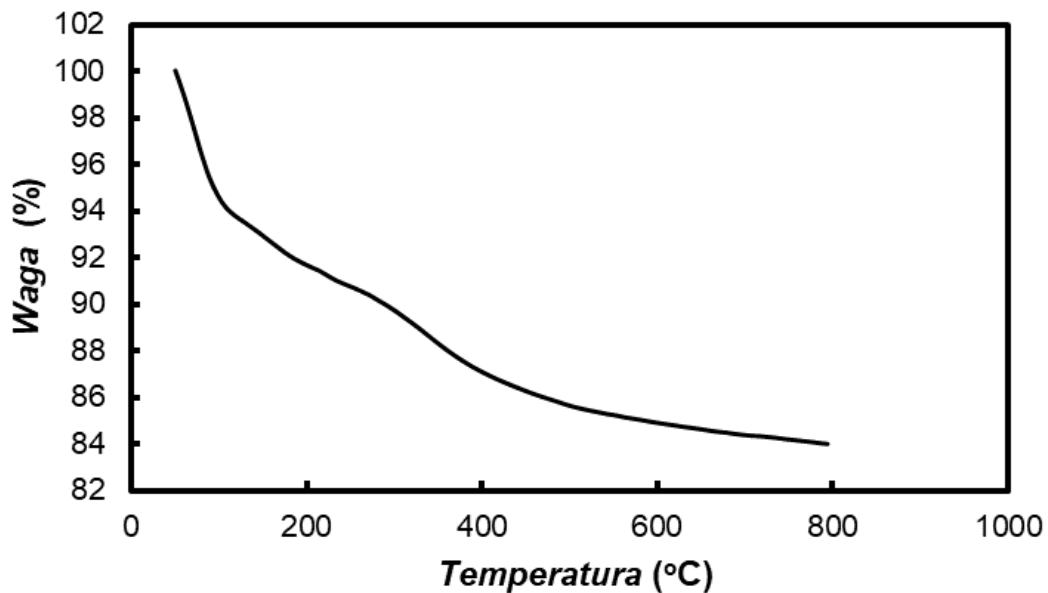
Rys. 66. Widma zarejestrowane na podłożu z SiC z wykorzystaniem metody DRIFT dla: a) MCM-48 oraz b) kompozytu polipirol@MCM-48.

Do zbadania stabilności termicznej otrzymanych materiałów oraz oszacowania zawartości polimeru w kompozycie wykorzystano technikę termogrametrii (TGA). Pomiar przeprowadzono dla czystego polipirolu zsyntezowanego chemicznie, kompozytu polipirol@MCM-48 oraz

zsyntezowanej krzemionki MCM-48 w zakresie temperatur od 0 do 800°C. Wyniki tych prac przedstawiono na **Rys. 68** oraz **Rys. 69**.



Rys. 68. Krzywe termogravimetryczne zarejestrowane dla: 1) MCM-48, 2) kompozytu polipirrol@MCM-48 oraz 3) czystego polipirolu zsyntezowanego chemicznie.



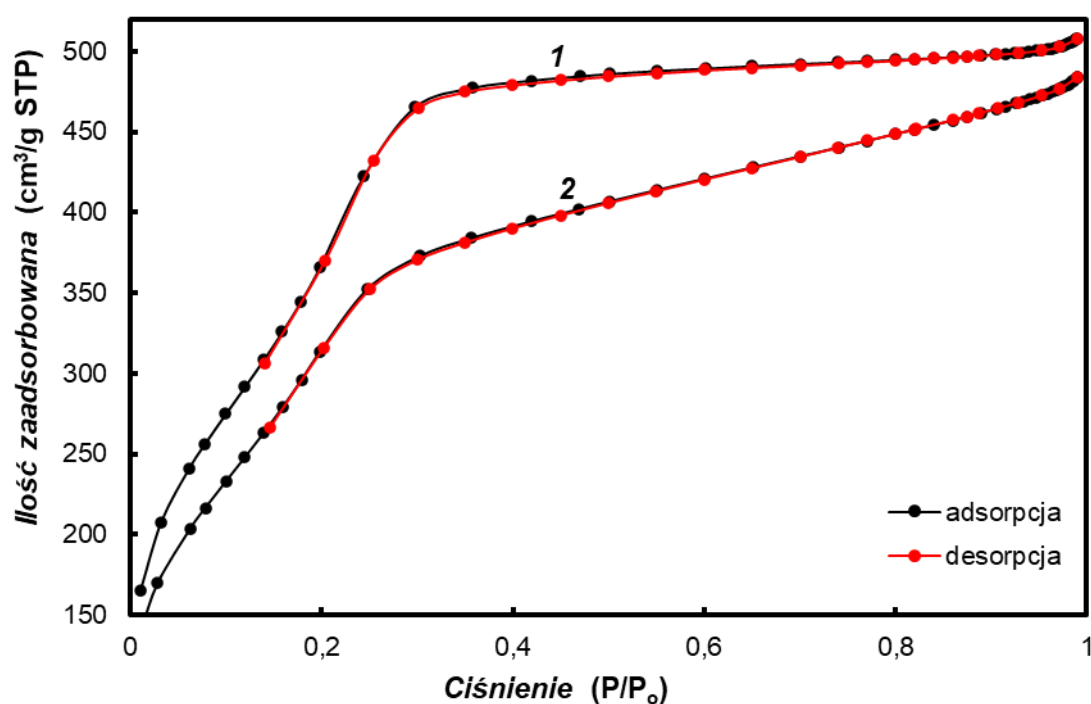
Rys. 69. Krzywa termogravimetryczna zarejestrowana dla kompozytu polipirrol@MCM-48.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż w badanym zakresie temperatur krzemionka MCM-48 pozostaje stabilna termicznie. Zachowanie termiczne polipirołu zostało opisane w badaniach TGA przeprowadzonych w rozdziale poświęconym kompozytowi polipiol@MCM-41. Stabilność termiczna polipirołu obecnego w porach krzemionki MCM-48 również w tym przypadku jest wyższa w porównaniu z czystym polimerem, a rozkład tego materiału w kompozycie zachodzi przy temperaturze o około 50°C wyższej niż w przypadku czystego polipirołu. Porównując wszystkie krzywe można oszacować ilość polipirołu obecnego w porach krzemionki w kompozycie polipiol@MCM-48. Utrata masy kompozytu w temperaturach powyżej 250°C odpowiadająca rozkładowi polimeru pokazuje, iż ilość polipirołu w kompozycie nie przekracza 5% wagowych.

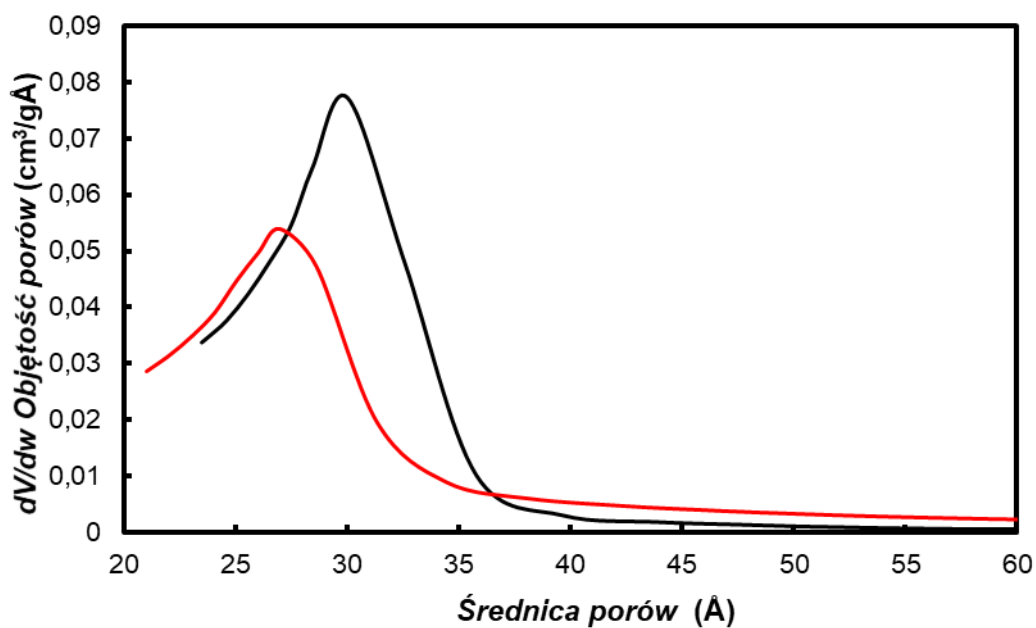
W celu potwierdzenia obecności polimeru wewnątrz porów zarejestrowano również krzywe adsorpcji-desorpcji azotu dla czystej krzemionki MCM-48 oraz dla kompozytu polipiol@MCM-48. Otrzymane izotermy przedstawiono na **Rys. 70**. Obie krzywe klasyfikują się jako izotermy typu IV wg IUPAC, co świadczy o tym, iż mezoporowata struktura krzemionki została zachowana w procesie polimeryzacji. Analizując dane obliczone na podstawie otrzymanych izoterm (przedstawione w *Tabeli 8* oraz na **Rys. 71**) można zauważyć, iż średnica porów w czystej krzemionce wynosi ok 3,1 nm. W przypadku kompozytu polipiol@MCM-48 następuje zmniejszenie średnicy porów do około 2,7 nm. Podobnie objętość porów zmniejsza się z 0,74 cm³·g⁻¹ (dla czystej krzemionki) do 0,70 cm³·g⁻¹ (dla kompozytu) oraz powierzchnia właściwa z 1520 m²·g⁻¹ (dla czystej krzemionki) do 1270 m²·g⁻¹ (dla kompozytu). Potwierdza to obecność polimeru wewnątrz porów krzemionki MCM-48 w kompozycie. Niemniej jednak zmiany te nie są stosunkowo duże, co może wskazywać na tylko częściowe wypełnienie porów. Dodatkowo polimer prawdopodobnie osadza się tylko na powierzchni porów, a nie całkowicie je zapełnia, co zostało schematycznie zilustrowane na **Rys. 72**.

Tabela 8. Parametry morfologiczne obliczone na podstawie zarejestrowanych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla MCM-48 oraz kompozytu polipirol@MCM-48

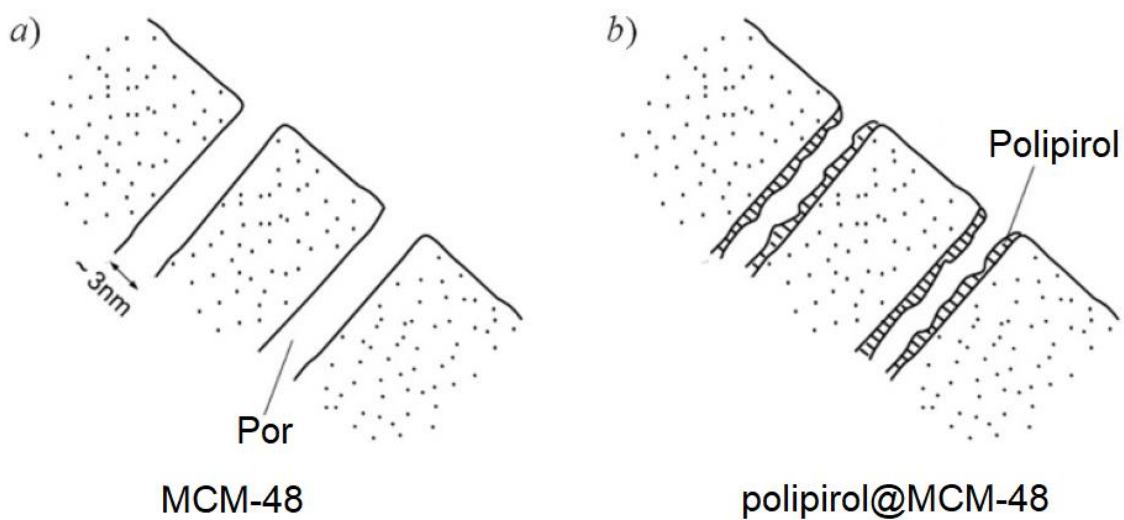
Material	Powierzchnia właściwa $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Objętość porów $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Średnica porów nm
MCM-48	1520	0,74	3,1
polipirol@MCM-48	1270	0,70	2,7



Rys. 70. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu zarejestrowane dla: 1) MCM-48 oraz 2) kompozytu polipirol@MCM-48.



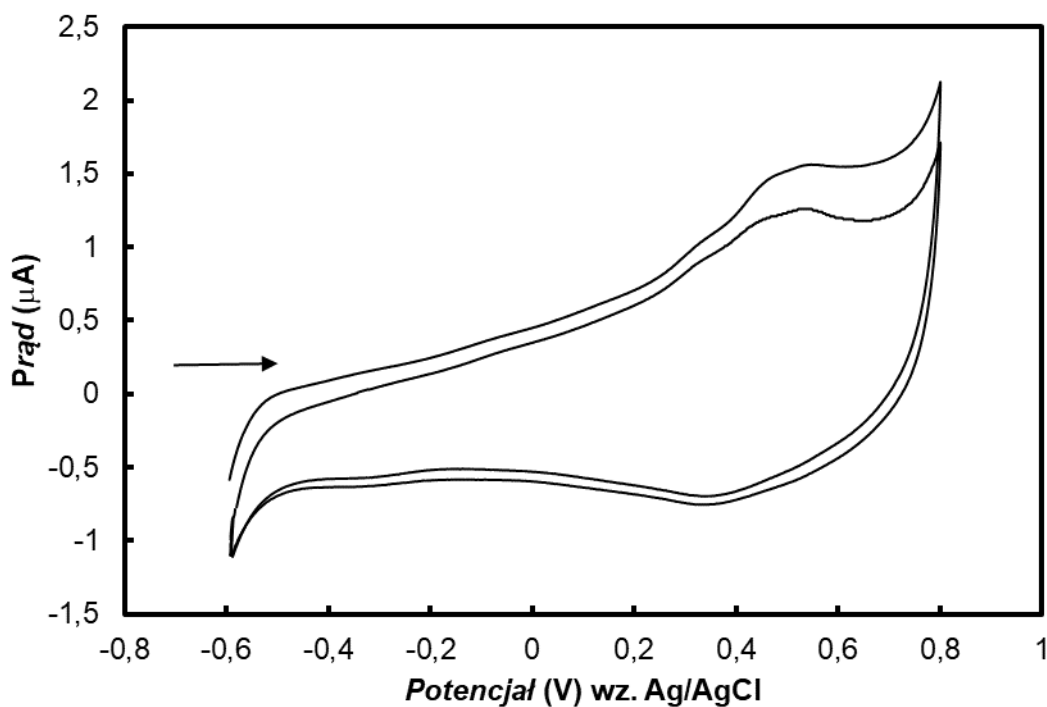
Rys. 71. Wykres zależności objętości porów od średnicy porów dla: MCM-48 (czarny) oraz dla kompozytu polipirol@MCM-48 (czerwony).



Rys. 72. Schematyczny rysunek przedstawiający: a) powierzchnię MCM-48 oraz b) powierzchnię kompozytu polipirol@MCM-48.

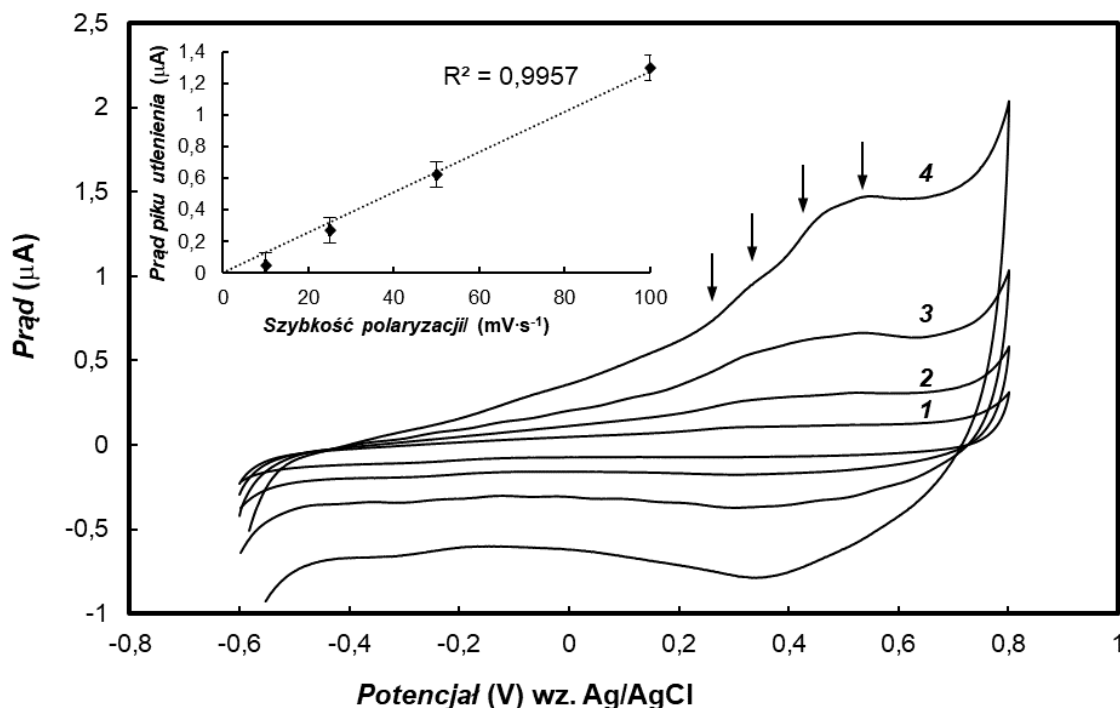
4.4.3. Badania właściwości elektrochemicznych kompozytu polipirolu oraz krzemionki

Tak jak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41, w celu zbadania właściwości elektrochemicznych materiału polipirol@MCM-48, materiał kompozytowy nanoszono na elektrodę złotą, a następnie rejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne po 10 minutach od zanurzenia elektrody w roztworze (**Rys. 73**). Pik utlenienia polipirolu składa się z kilku składowych nieznacznie różniących się potencjałem. Niemniej jednak piki związane z utlenianiem i redukcją fazy polimerowej są bardziej wyraźne w przypadku kompozytu w stosunku do pików otrzymanych dla czystego polimeru (**Rys. 54**). W kompozycie polipirol@MCM-48 w zakresie potencjałów od 0,25 do około 0,6 V widoczny jest szereg sygnałów utlenienia (zaznaczonych strzałkami na **Rys. 74**) świadczący o obecności różnych form polimeru wykazujących różnice w energii wymiany elektronu pomiędzy materiałem polimerowym i elektrodą. Proces utlenienia polipirolu związany jest z transportem jonów z elektrolitu w głąb materiału polimerowego. Jest on zależny od stopnia wypełnienia porów krzemionki polimerem, co może tłumaczyć nieregularność kształtu otrzymanej krzywej.



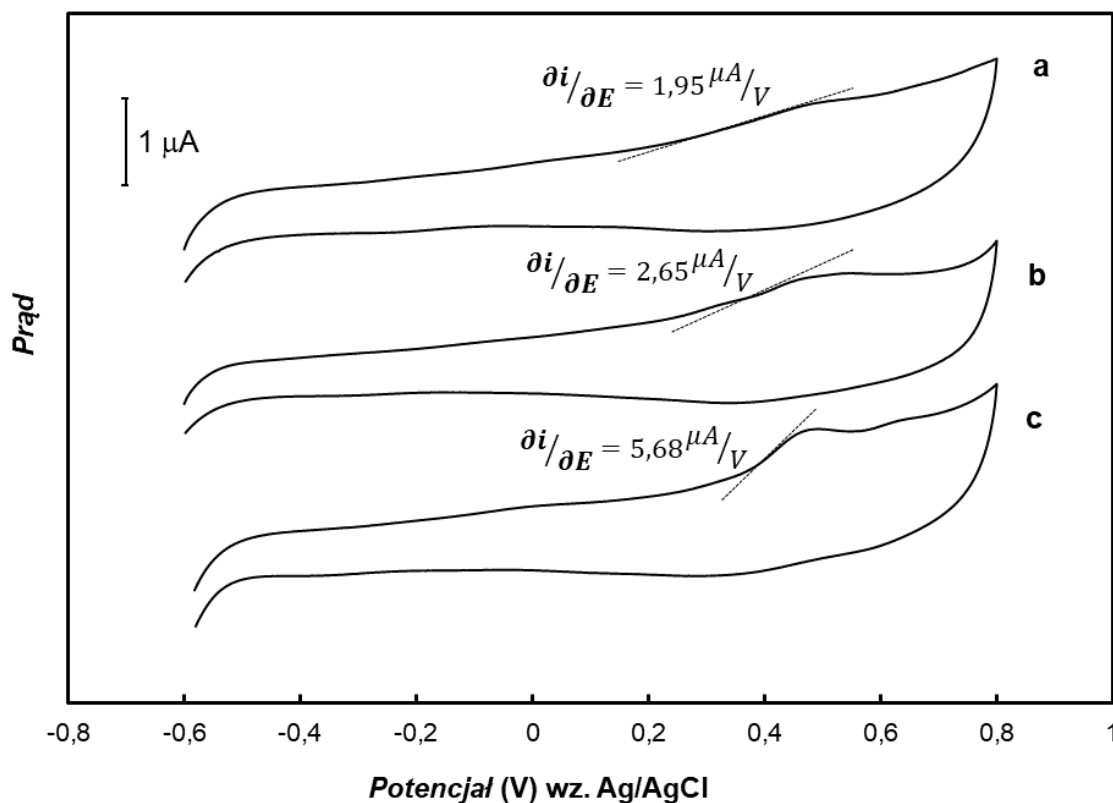
Rys. 73. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-48 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Zbadano również wpływ szybkości polimeryzacji w zakresie od 10 do $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na przebieg krzywych chronowoltamperometrycznych dla kompozytu polipirol@MCM-48 (**Rys. 74**). Zależność prądu piku utlenienia od szybkości polaryzacji jest liniowa, co świadczy o udziale formy obecnej na powierzchni elektrody w procesach wymiany ładunku.



Rys. 74. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-48 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl. Szybkość zmian potencjału wynosiła: 1) 10, 2) 25, 3) 50 oraz 4) 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wewnątrz wykres przedstawiający zależność prądu pikowego utlenienia od szybkości polaryzacji.

Podczas procesu utlenienia polipirolu następuje interkalacja anionu elektrolitu podstawowego w strukturę polimeru. Rodzaj użytego elektrolitu ma zatem wpływ na odpowiedzi prądowe uzyskane w warunkach cyklicznej woltamperometrii. Na **Rys. 75** przedstawiono wpływ elektrolitów podstawowych o wspólnym kationie (Na^+) i różnym anionie na otrzymane krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-48.

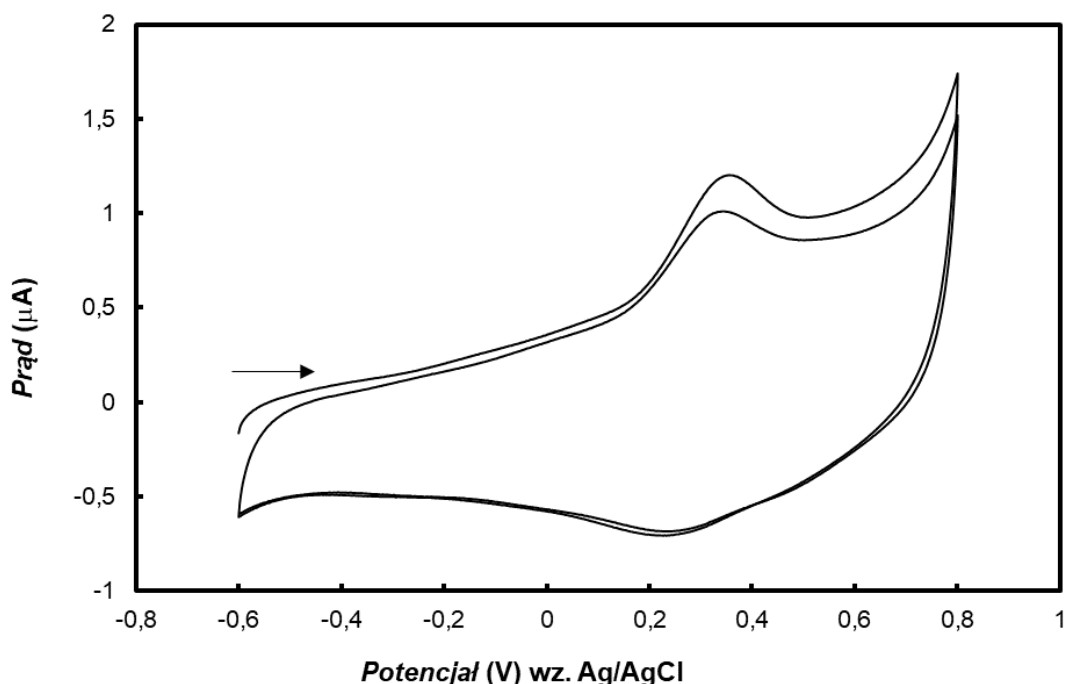


Rys. 75. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu polipirol@MCM-48 naniesionego na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M: a) NaNO₃, b) NaClO₄ oraz c) NaCl. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV·s⁻¹.

Analizując otrzymane krzywe można stwierdzić, że elektrolit podstawowy ma wpływ na wielkość rejestrowanych prądów. Podobnie jak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41 procesy utleniania polipirolu w roztworze zawierającym NaCl cechuje najlepsza odwracalność. Pik utlenienia polipirolu jest najlepiej wykształtowany. Największe jest również nachylenie zależności prąd-potencjał w połowie wysokości pików. Wartości $\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{1/2}}$ podane są przy krzywych chronowoltamperometrycznych przedstawionych na **Rys. 75**.

Dodatkowo przeprowadzono badania elektrochemiczne wiskersów polipirolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48. Na **Rys. 76** przedstawiono cykliczne krzywe

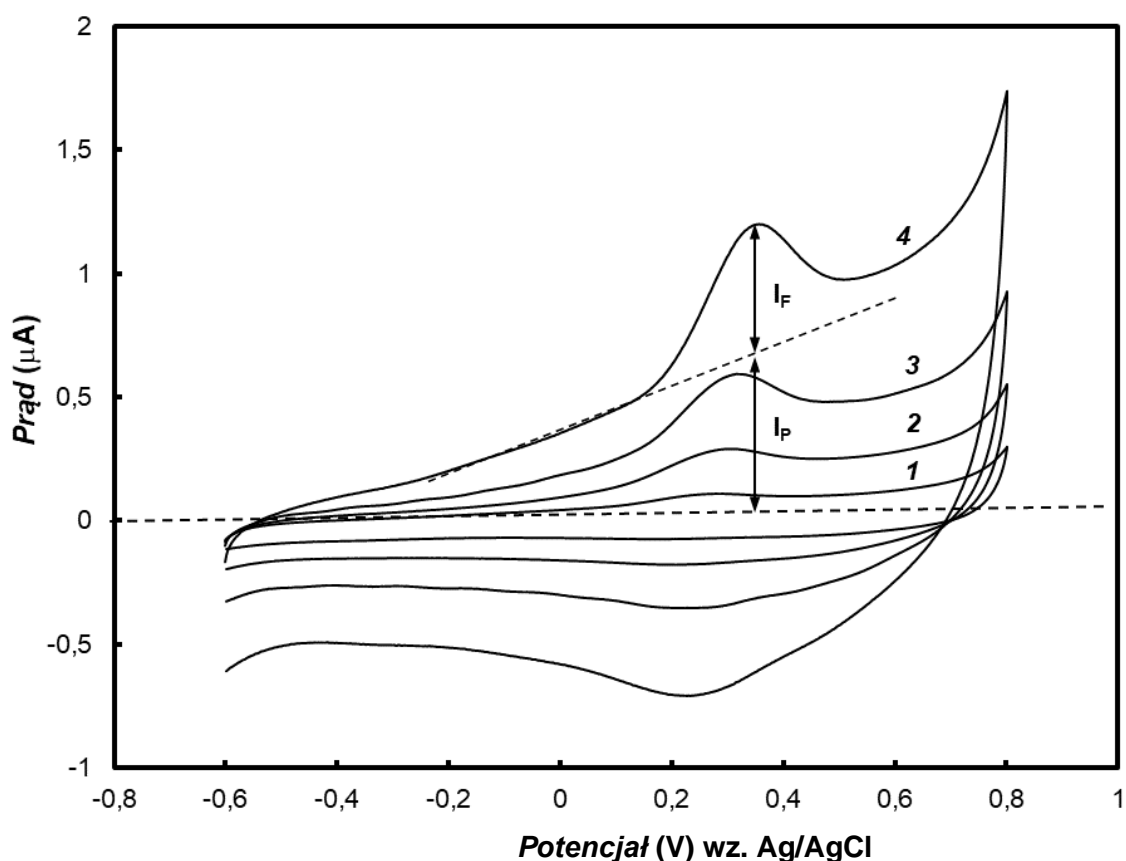
chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl dla wiskersów polipirolu naniesionych na elektrodę złotą. Otrzymane struktury cechują się lepszą odwracalnością procesu redoks w porównaniu z kompozytem, czego wynikiem jest mniejsza różnica potencjałów maksimum prądów pików utlenienia i redukcji (około 60mV). Ponadto, otrzymane piki utlenienia dla wiskersów są znacznie lepiej wykształtowane. Struktura nanowiskersowa jest niewątpliwie odpowiedzialna za obserwowane zachowania tej warstwy polimerowej. Transport elektrolitu podstawowego w głąb warstwy składającej się z tych wiskersów jest w tym przypadku ułatwiony. Zwiększa się zatem ilość materiału ulegającego utlenieniu i odwracalność wymiany ładunku.



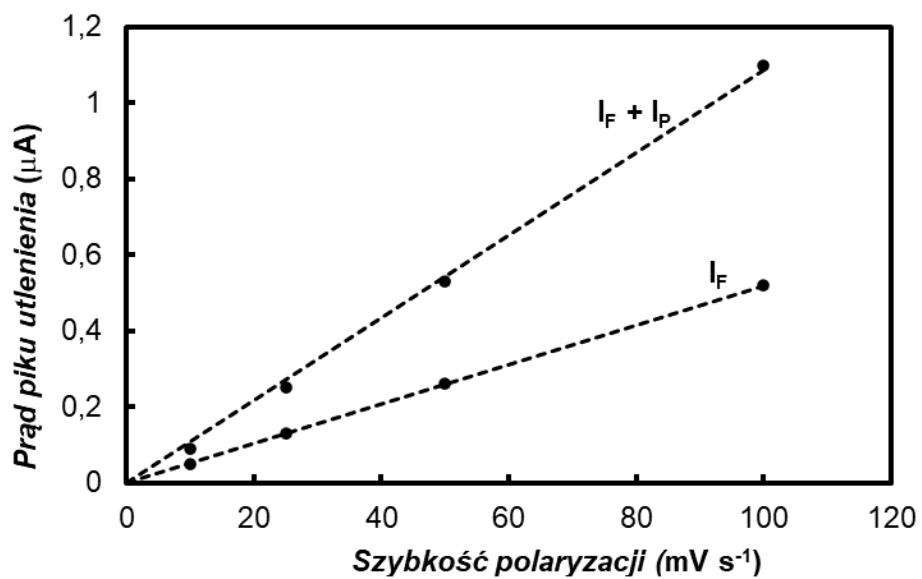
Rys. 76. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl dla wiskersów polipirolu otrzymanych po rozpuszczeniu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48 naniesionych na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tak jak w przypadku kompozytu, zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne stosując różne szybkości polaryzacji (**Rys. 77**). Na ich podstawie sporządzono wykres zależności prądów

faradajowskich oraz prądu całkowitego dla procesu utlenienia od szybkości polaryzacji (**Rys. 78**). W obu przypadkach są to zależności liniowe. Szybkość utleniania warstwy zależna jest zatem od kinetyki przeniesienia elektronu pomiędzy elektrodą a elektroaktywnym materiałem obecnym na powierzchni elektrody, tak jak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-48.



Rys. 77. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl dla wiskersów polipirolu otrzymanych po rozpuszczeniu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48 naniesionych na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła: 1) 10, 2) 25, 3) 50 oraz 4) 100 mV·s⁻¹.



Rys. 78. Zależność prądu całkowitego oraz Faradajowskiego pikowego utlenienia od szybkości polaryzacji dla wiskersów polipirolu otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipirol@MCM-48.

4.5. Porównanie struktury i właściwości elektrochemicznych kompozytów MCM-41 i MCM-48 z polipirolem

Zsyntezowane krzemionki MCM-41 oraz MCM-48 mają kształt cząstek o rozmiarach od 400 do 800 nm różniących się między sobą strukturą porów: MCM-41 posiada pory ułożone heksagonalnie, zaś MCM-48 wykazuje budowę regularną. Dlatego też kompozyty z polipirolem uzyskane przy użyciu tych krzemionek wykazują różnice w strukturze i właściwościach elektrochemicznych.

Badania uzyskane metodą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej wskazują, że budowa obu kompozytów jest do siebie zbliżona. Zarówno materiał MCM-41 jak i MCM-48 zachował swoją kulistą strukturę oraz geometrię porów po procesie wprowadzania monomeru pirolu oraz chemicznej polimeryzacji. W obu przypadkach nie obserwuje się przebiegu procesu polimeryzacji na zewnątrz krzemionki.

Widoczna różnica występuje jednak w strukturze wiskersów polipirołu otrzymanych po rozpuszczeniu krzemionki z obu kompozytów. Struktury polipirołu uzyskane w wyniku usunięcia krzemionki z kompozytu polipiroł@MCM-41 wykazują ułożenie w sposób heksagonalny (analogicznie do porów krzemionki MCM-41), podczas gdy w wiskersach polipirołu uzyskanych po usunięciu krzemionki z kompozytu polipiroł@MCM-48 widoczny jest bardziej zaburzony schemat ułożenia, co związane jest z regularną strukturą porów krzemionki MCM-48. W obu przypadkach wiskersy zbite są w większe aglomeraty tworzące strukturę cienkich włosów.

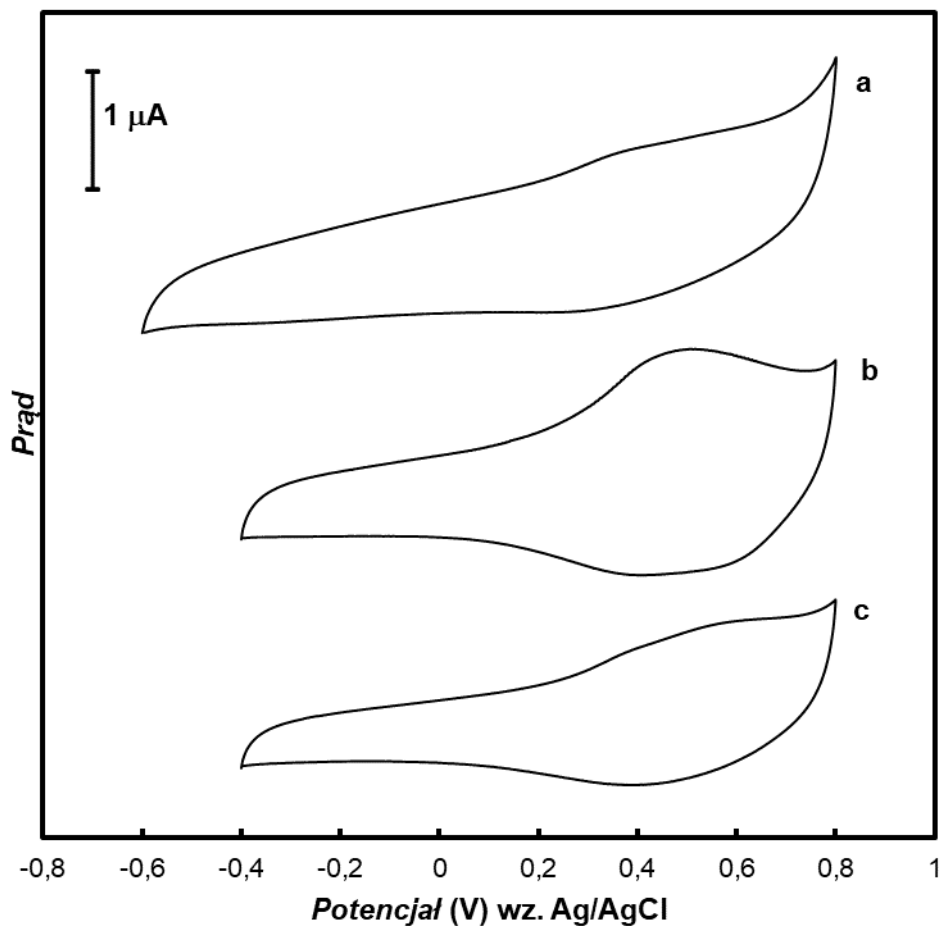
W widmach IR czystych krzemionek jak i kompozytów dla obu materiałów obserwowane są sygnały odpowiadające tym samym drganiom. Nieznaczne różnice można zaobserwować w kształcie otrzymanych pików i ich intensywności. W obu kompozytach występują piki pochodzące od polipirołu, których nie obserwuje się w czystych krzemionkach (pasma przy liczbie falowej od około 1300 do 1650 cm^{-1}). W każdym widmie

zawierającym materiał krzemionkowy obserwuje się szerokie pasma występujące przy liczbie falowej około 1120 cm^{-1} oraz 1180 cm^{-1} pochodzące od wiązań krzemu z tlenem.

Wszystkie otrzymane izotermy adsorpcji-desorpcji azotu charakteryzują się kształtem typu IV wg klasyfikacji IUPAC. Analizując ich przebieg i dane obliczone na ich podstawie można stwierdzić, że zarówno w przypadku materiałów z krzemionką MCM-41 jak i MCM-48 po procesie polimeryzacji pirolu w ich wnętrzu, następuje zmniejszenie się wartości powierzchni właściwej, objętości porów i średnicy. Niemniej jednak w przypadku kompozytu polipirol@MCM-48 zmiana ta jest większa (około 16,45% w stosunku do masy MCM-48) niż w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41 (około 7,77% w stosunku do masy MCM-41). Podobna zależność zachodzi w odniesieniu do średnicy porów. Dla kompozytu polipirol@MCM-48 zmiana średnicy porów w stosunku do czystej krzemionki wynosi około 12,90% zaś dla kompozytu polipirol@MCM-41 zmiana średnicy porów w stosunku do czystej krzemionki wynosi około 6,67%. Świadczy to o różnicy w grubości warstwy polipirolu osadzonego wewnątrz porów, która jest znacznie większa dla kompozytu polipirol@MCM-48.

Krzywe termogravimetryczne uzyskane dla kompozytów również charakteryzują się podobnym przebiegiem. Obserwowana zmiana masy jest wynikiem odparowania zaadsorbowanej na powierzchni krzemionki wody (temperatury poniżej 100°C), rozkładowi domieszki anionowej znajdującej się w strukturze polimeru (temperatury od 100°C do 250°C) oraz rozkładowi polipirolu (temperatury od 250°C do 450°C). Stabilność termiczna polipirolu obecnego zarówno w porach krzemionki MCM-41 jak i MCM-48 jest wyższa w porównaniu z czystym polimerem, a rozkład tego materiału w obu kompozytach zachodzi przy temperaturze o około 50°C wyższej, niż w przypadku czystego polipirolu. Porównując ubytek masy polimeru względem masy całego kompozytu można stwierdzić, że w kompozycie polipirol@MCM-41 wynosi on około 9% zaś w przypadku kompozytu polipirol@MCM-48 wynosi on około 5%.

W celu porównania właściwości elektrochemicznych zsyntezowanych kompozytów na **Rys. 79** przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla czystego polipirołu zsyntezowanego chemicznie (**Rys. 79a**), kompozytu polipiroł@MCM-41 (**Rys. 79b**) oraz kompozytu polipiroł@MCM-48 (**Rys. 79c**). W przypadku obu kompozytów następuje przesunięcie potencjału piku utlenienia i redukcji w stronę potencjałów bardziej dodatnich w porównaniu do czystego polimeru. Najbardziej odwracalnym procesem redoks cechuje się kompozyt polipiroł@MCM-41. Chronowoltamperogram zarejestrowany dla tego kompozytu wykazuje najlepiej wykształcone piki w porównaniu do pozostałych materiałów. Niemniej jednak zarówno kompozyt polipiroł@MCM-41 jak i kompozyt polipiroł@MCM-48 wykazują lepsze właściwości elektrochemiczne (rozpatrując odwracalność procesu redoks, wielkość prądu piku utlenienia oraz wielkość prądu ładowania warstwy podwójnej) w porównaniu do czystego polipirołu zsyntezowanego chemicznie. Niewątpliwie związane jest to z powstającą uporządkowaną strukturą polimeru, którego powierzchnia aktywna jest znacznie zwiększona przez obecność krzemionki w kompozycie.



Rys. 79. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla: a) czystego polipirołu zsyntezowanego chemicznie b) kompozytu polipiroł@MCM-41 oraz c) kompozytu polipiroł@MCM-48 naniesionych na elektrodę złotą w roztworze wodnym zawierającym 0,1M NaCl. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.6. Zastosowanie kompozytu polipirolu@MCM-48 do oznaczania dopaminy

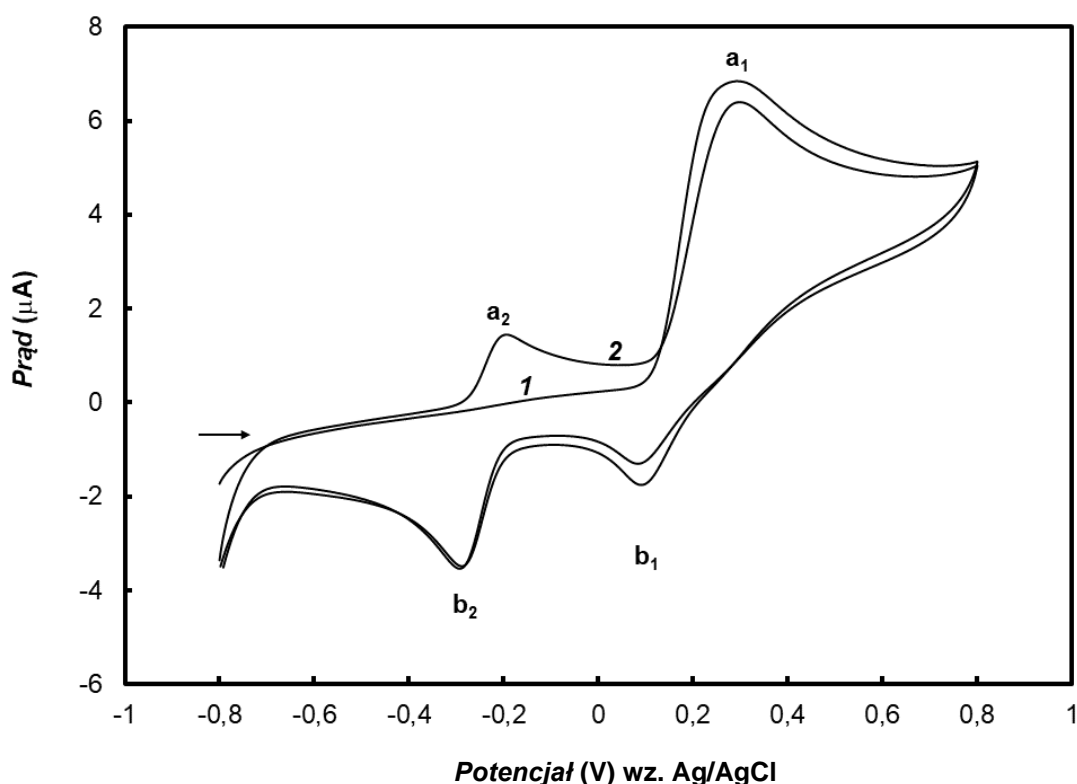
Dopamina jest jednym z najważniejszych neuroprzekaźników w ośrodkowym układzie nerwowym, moczowym czy hormonalnym. Określenie jej stężenia z surowicy krwi jest ważne w przypadku osób chorych na Parkinsona lub osób zażywających narkotyki. Z chemicznego punktu widzenia dopamina należy do grupy katecholamin, które ulegają utlenieniu. Pozwala to na elektrochemiczną detekcję dopaminy z wykorzystaniem odpowiednio zmodyfikowanej elektrody. Chronowoltamperometryczne oznaczanie dopaminy ma szereg zalet takich jak szybka reakcja, małe wymiary sprzętu, wysoka dokładność czy łatwa obsługa. W przypadku elektrody niezmodyfikowanej problem w detekcji stwarzają interferenty takie jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy, które mają podobny potencjał utlenienia w stosunku do dopaminy. W wyniku tego następuje nakładanie się pików utlenienia tych składników, co uniemożliwia wiarygodną detekcję dopaminy oraz określenie jej stężenia. Rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie elektrody zmodyfikowanej, która pozwoli rozseparować piki umożliwiając tym samym selektywną analizę ilościową i jakościową dopaminy.

W literaturze pojawia się wiele propozycji modyfikacji elektrody z wykorzystaniem polimerów [226–233], nanocząstek metali [234–238], materiałów węglowych [239–244] czy tlenków metali [245–247]. Niemniej jednak wciąż szuka się elektrody, która będzie cechowała się wysoką czułością i selektywnością względem dopaminy.

Materiały z udziałem polipirolu dają możliwość selektywnego oznaczania dopaminy [248–254]. Podejmując te badania miałam zatem na uwadze, że kompozyty polipirolu z mezoporowatą krzemionką będą mogły być wykorzystane do modyfikacji elektrody w celu selektywnej detekcji dopaminy.

4.6.1. Optymalizacja warunków pomiaru

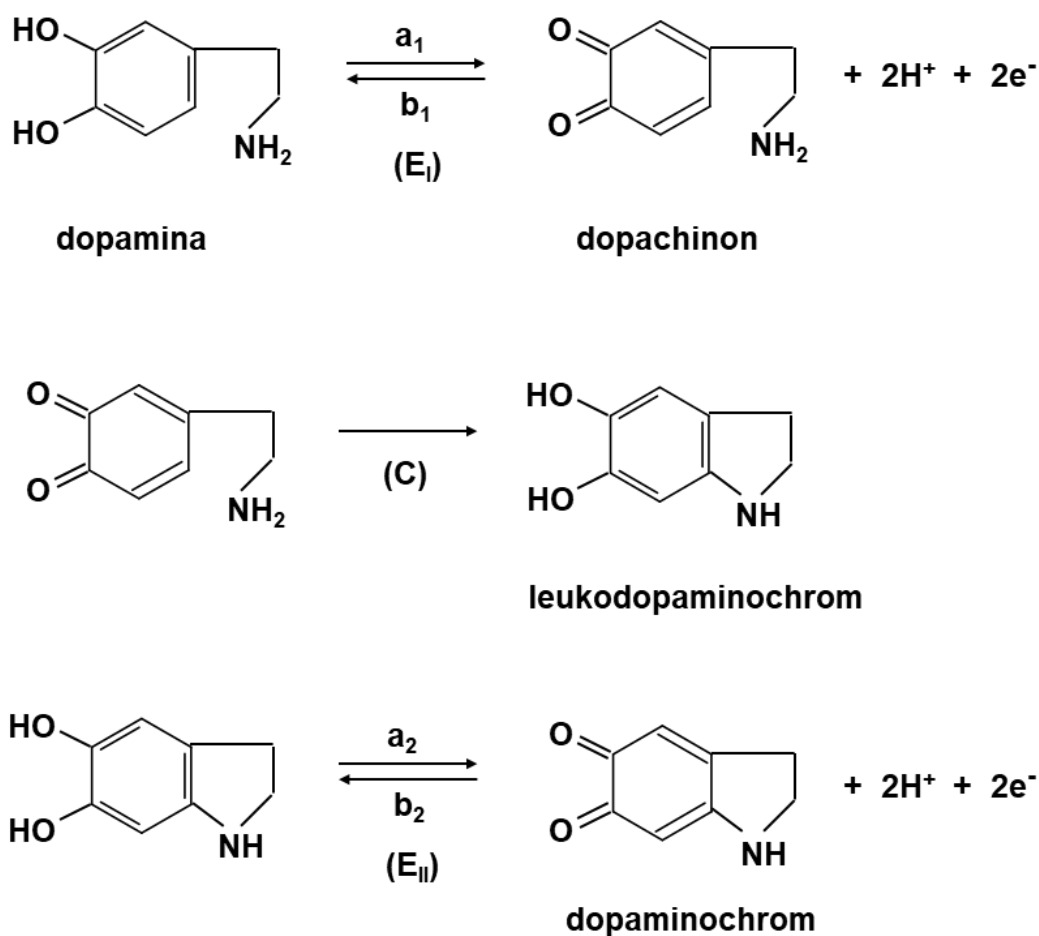
Na początku zbadano charakter elektrochemiczny dopaminy na czystej elektrodzie złotej. W tym celu zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne po zanurzeniu czystej elektrody złotej w roztworze buforu fosforanowego (pH=7,4) zawierającego 1 mM dopaminy (**Rys. 80**).



Rys. 80. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne: 1) cykl pierwszy oraz 2) cykl drugi zarejestrowane przy użyciu czystej elektrody złotej zanurzonej w roztworze buforu fosforanowego (pH=7,4) zawierającego 1 mM dopaminy. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

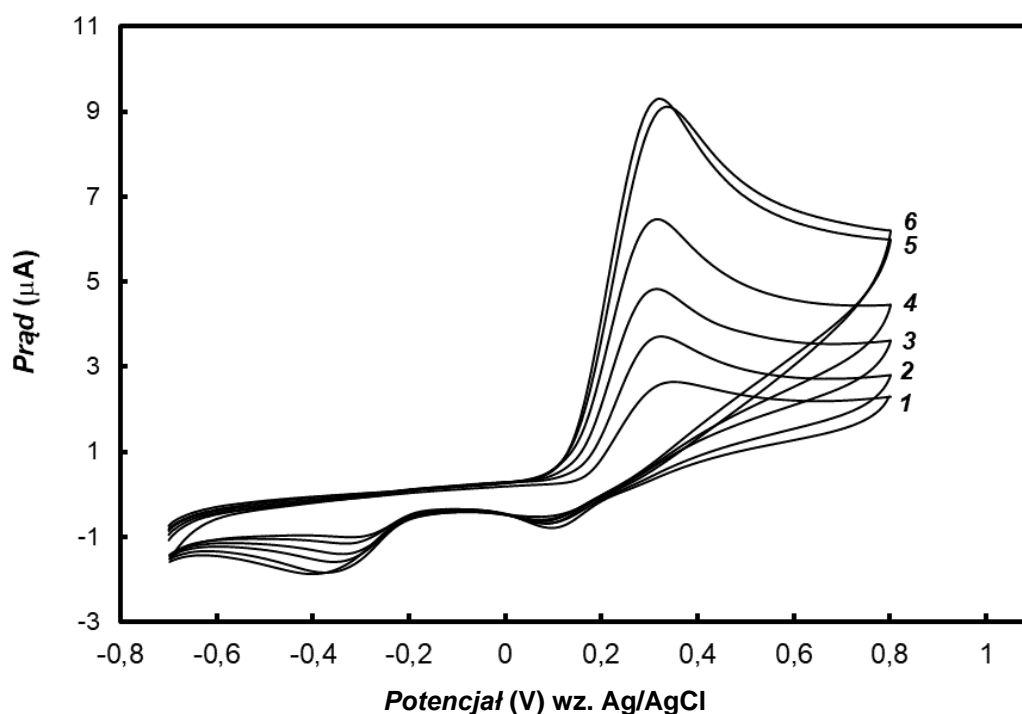
Elektrochemiczne utlenienie dopaminy w roztworze wodnym przebiega zgodnie z mechanizmem ECE przedstawionym schematycznie na **Rys. 81**. Wyróżnia się w nim trzy etapy: E_I-elektrochemiczny, C-chemiczny oraz ponownie E_{II}-elektrochemiczny. W pierwszym cyklu (**Rys. 80**, krzywa 1) następuje utlenienie dopaminy do dopachinonu (pik a₁), a w cyklu

odwrotnym ponowna redukcja do dopaminy (pik b_1). Część dopachinonu ulega reakcji cyklizacji, tworząc leukodopaminochrom, który jest natychmiast utleniany do dopaminochromu, a następnie redukowany z powrotem do postaci leukodopaminochromu (pik b_2). Dlatego w drugim cyklu (**Rys. 80**, krzywa 2) pojawia się pik a_2 , który odpowiada utlenianiu leukodopaminochromu do dopaminochromu, z jednoczesnym zmniejszeniem wysokości pików a_1 dopaminy na rzecz pików a_2 .



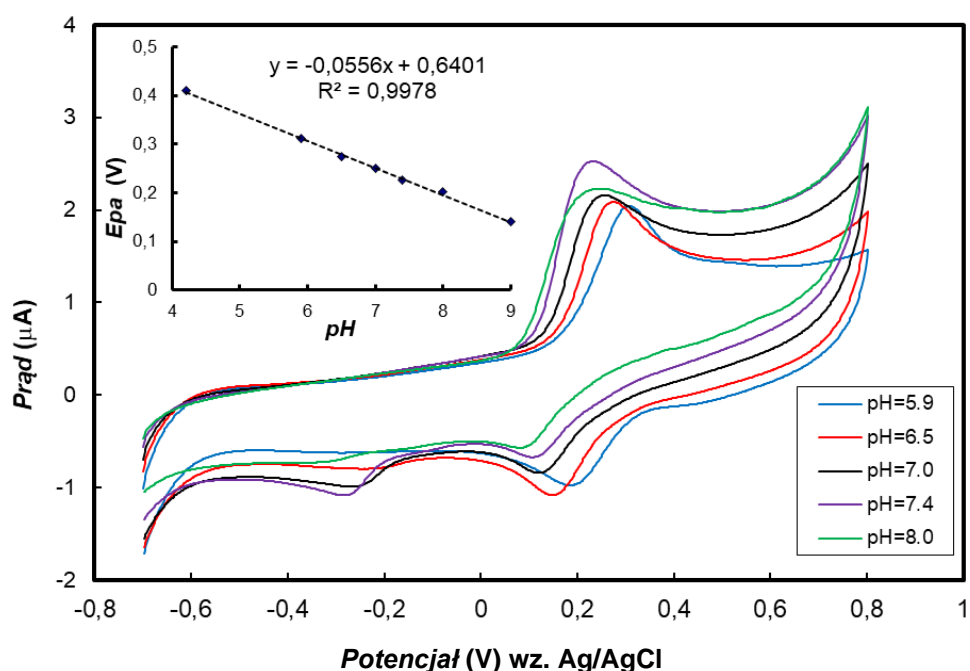
Rys. 81. Schemat przedstawiający mechanizm ECE utleniania dopaminy na czystej elektrodzie.

W związku z porowatą strukturą kompozytu polipirol@MCM-48 zbadano wpływ czasu trzymania elektrody w roztworze przed wykonaniem pomiaru (**Rys. 82**). W tym celu zmodyfikowaną elektrodę zanurzano w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz dopaminę w stężeniu 1 mM, a następnie wykonywano pomiar po określonym czasie od momentu zanurzenia. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że wysokość piku utlenienia dopaminy zależy od czasu trzymania elektrody w roztworze. Wraz ze wzrostem czasu zateżania wzrasta wartość prądu piku utlenienia. Stałą wartość osiąga się przy zateżaniu wynoszącym około 10 minut. Dłuższe trzymanie elektrody w roztworze nie wpływa na wysokość prądu utlenienia. Dlatego też, wszystkie pomiary były wykonywane po upływie 10 minut od zanurzenia elektrody w roztworze. Konieczność stosowania odpowiedniego czasu zanurzenia jest efektem stopniowego wnikania analitu w pory kompozytu polipirol@MCM-48.



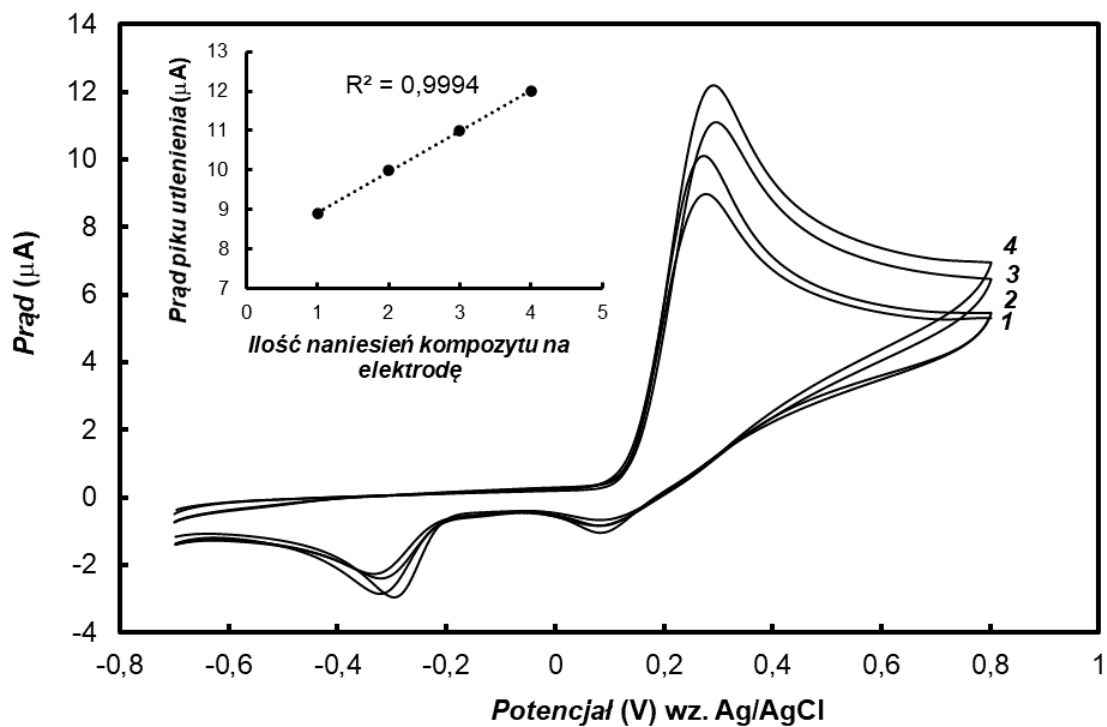
Rys. 82. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym bufor fosforanowy (pH=7,4) oraz 1 mM dopaminę po czasie: 1) 0, 2) 1, 3) 3, 4) 5, 5) 10 oraz 6) 15 minut od zanurzenia. Szybkość zmian potencjału wynosiła $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Kolejnym etapem było zbadanie wpływu pH na elektrochemiczne utlenienie dopaminy. Zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne w roztworach buforowych o pH od 5,9 do 8,0 zawierających 1 mM dopaminę (**Rys. 83**). Analizując wyniki można stwierdzić, że wraz ze wzrostem pH potencjał pikowy anodowego utlenienia dopaminy przesuwają się w stronę potencjałów bardziej ujemnych. Dodatkowo zależność wartości potencjału utlenienia od pH jest liniowa, a wartość nachylenia wynosi $-0,056\text{V/pH}$, co wskazuje, że utlenienie dopaminy na elektrodzie modyfikowanej kompozytem polipirol@MCM-48 przebiega zgodnie z reakcją E_{II} na **Rys. 81**. Zaobserwowano również, że zarówno prądy szczytowe utleniania, jak i redukcji uzyskały maksymalne wartości przy pH wynoszącym 7,4. Uwzględniając pH środowiska fizjologicznego, jako elektrolit pomocniczy wykorzystywany w dalszych badaniach, wybrano bufor fosforanowy o pH wynoszącym 7,4.



Rys. 83. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym 1 mM dopaminę oraz bufor o pH: 5,9 (krzywa niebieska), 6,5 (krzywa czerwona), 7,0 (krzywa czarna), 7,4 (krzywa fioletowa) oraz 8,0 (krzywa zielona). Szybkość zmian potencjału wynosiła $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wewnątrz wykres zależności potencjału pikowego utlenienia (E_{pa}) od pH.

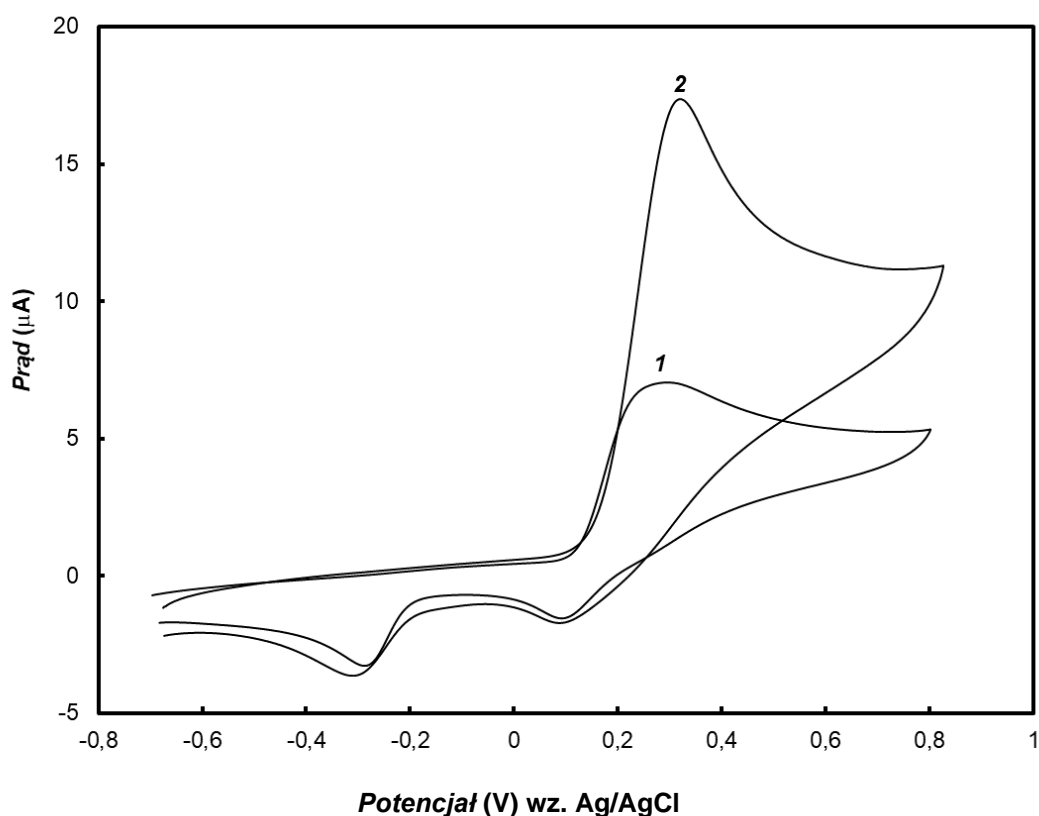
Zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne przedstawiające wpływ grubości warstwy naniesionego kompozytu polipirol@MCM-48 na elektrodę złotą na elektrochemiczne utlenianie dopaminy (**Rys. 84**). Warstwy o różnych grubościach kompozytu uzyskiwano nanosząc na powierzchnię elektrody różne objętości roztworów zawierających zdyspergowany kompozyt. Nanoszono zatem kolejne warstwy materiału powtarzając procedurę, polegającą na nanoszeniu kropli roztworu o objętości 2 μl i odparowaniu rozpuszczalnika. Naniesienie jedno-, dwu-, trzy- oraz czterokrotne powodowało tworzenie stabilnej warstwy materiału kompozytowego na powierzchni elektrody. Kolejne naniesienia powodowały jednak częściowe odpadanie kompozytu z elektrody. Zakładając, że grubość warstwy jest proporcjonalna do masy kompozytu osadzonego na powierzchni elektrody wraz ze wzrostem grubości warstwy można przyjąć liniowy wzrost prądu utlenienia kompozytu polipirol@MCM-48. Maksymalną wartość prądu piku utlenienia otrzymuje się przy czterokrotnym naniesieniu kompozytu na elektrodę, co też zostało wykorzystane w następnych badaniach.



Rys. 84. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 naniesionym: 1) jednokrotnie ($2\mu\text{l}$), 2) dwukrotnie ($4\mu\text{l}$), 3) trzykrotnie ($6\mu\text{l}$) oraz 4) czterokrotnie ($8\mu\text{l}$) w roztworze zawierającym 1 mM dopaminę oraz bufor fosforanowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.6.2. Detekcja dopaminy na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48

Na **Rys. 85.** przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla roztworu zawierającego 1 mM dopaminę na czystej elektrodzie złotej oraz na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48

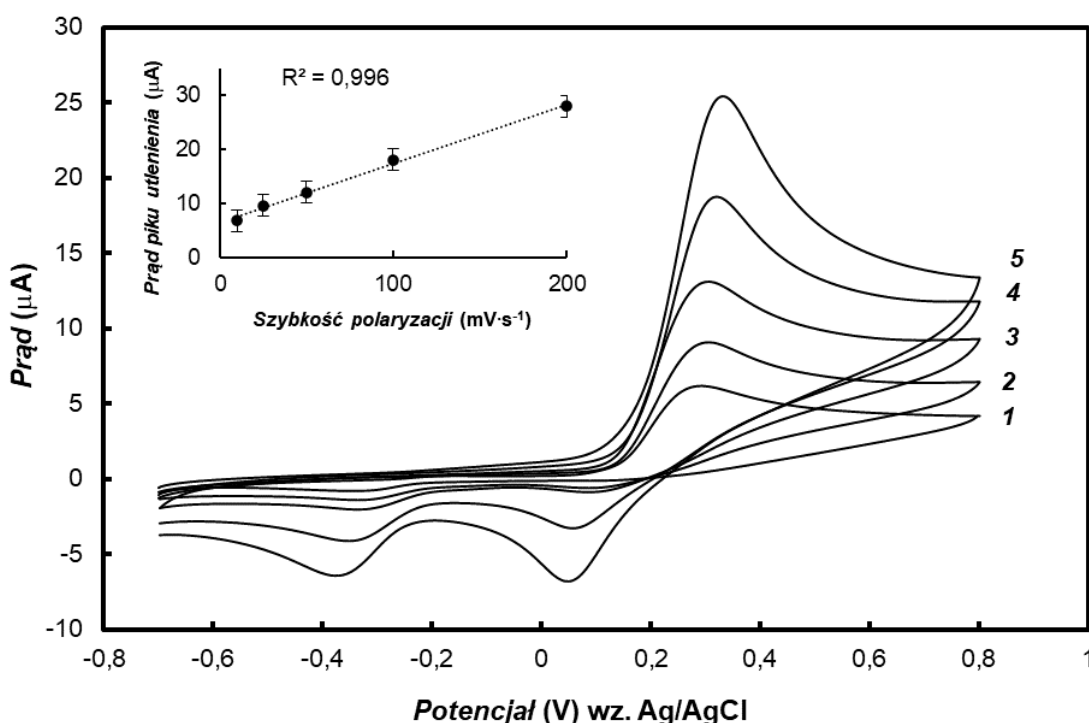


Rys. 85. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz 1 mM dopaminę na elektrodzie: 1) złotej oraz 2) pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

W przypadku zastosowania elektrody pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 prąd piku utlenienia wzrasta prawie trzykrotnie w porównaniu z czystą elektrodą. Zaobserwowany wzrost prądu jest wynikiem dwóch efektów. Proces utlenienia polipirolu oraz dopaminy przebiega w podobnym zakresie potencjałów. Polipirol może być zatem mediatorem przeniesienia ładunku pomiędzy elektrodą a dopaminą. Dodatkowo obserwowany wzrost czułości

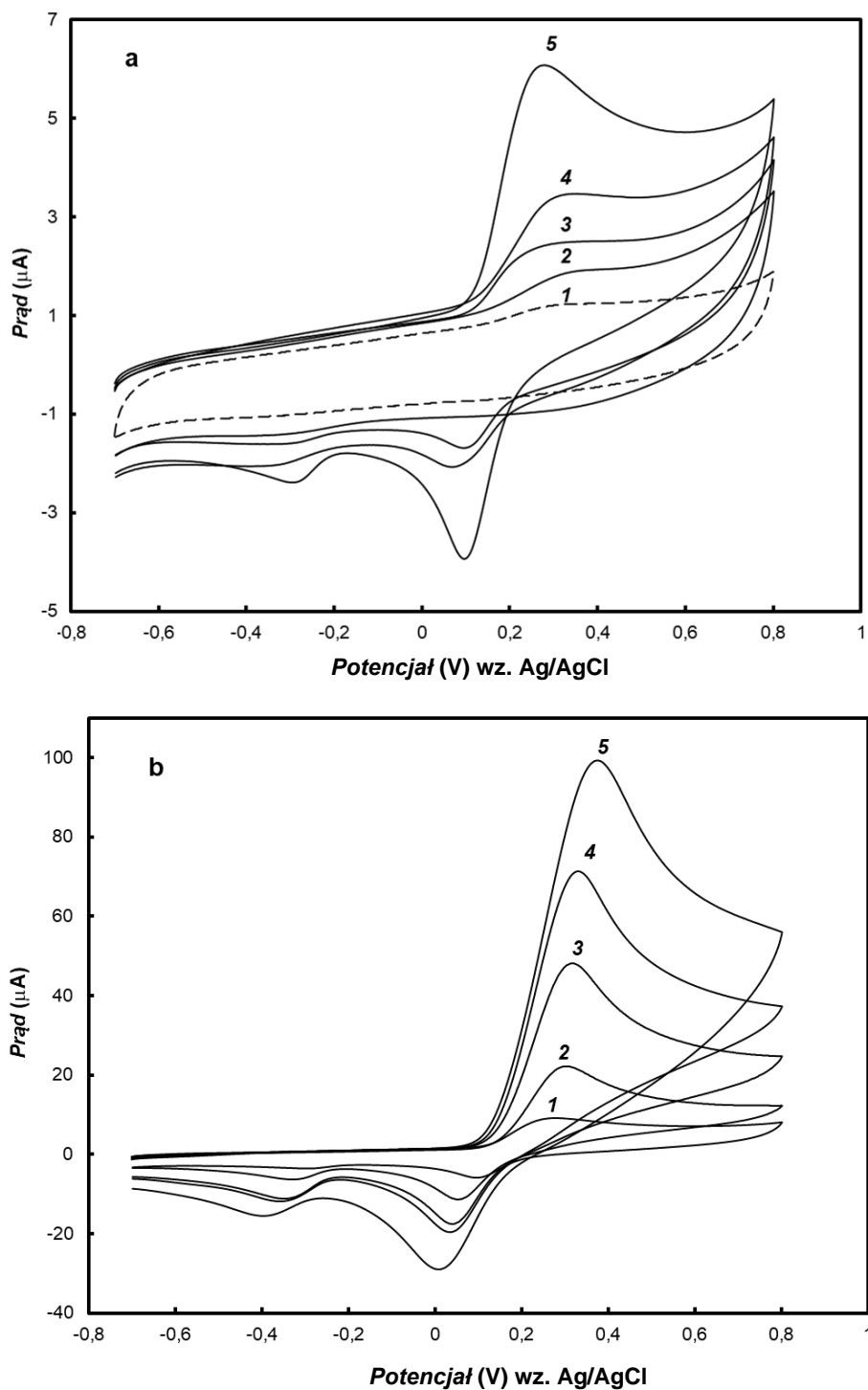
analitycznego oznaczania dopaminy jest również wynikiem struktury kompozytu, która dzięki zastosowaniu mezoporowatej krzemionki wykazuje się dużą powierzchnią właściwą.

Zbadano również wpływ szybkości zmian potencjału na prąd pikowy utlenienia dopaminy (**Rys. 86**). Uwzględnione zostały szybkości zmian potencjału w zakresie od 10 do 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wraz ze wzrostem szybkości zmian potencjału wzrasta liniowo prąd pikowy utlenienia dopaminy, co wskazuje na proces elektrodowy przebiegający w warstwie osadzonego na powierzchni elektrody kompozytu.

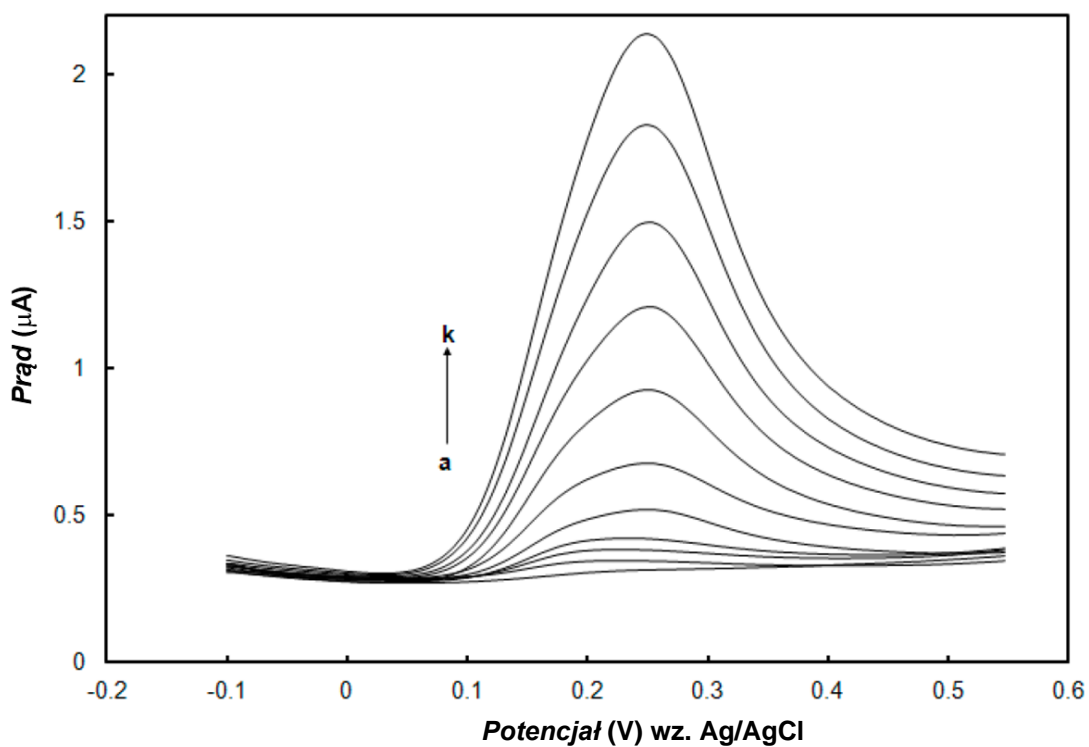


Rys. 86. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze zawierającym 1mM dopaminę oraz bufor fosforanowy na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Szybkość zmian potencjału wynosiła: 1) 10, 2) 25, 3) 50, 4) 100 oraz 5) 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wewnątrz wykres przedstawiający zależność prądu utlenienia od szybkości polaryzacji.

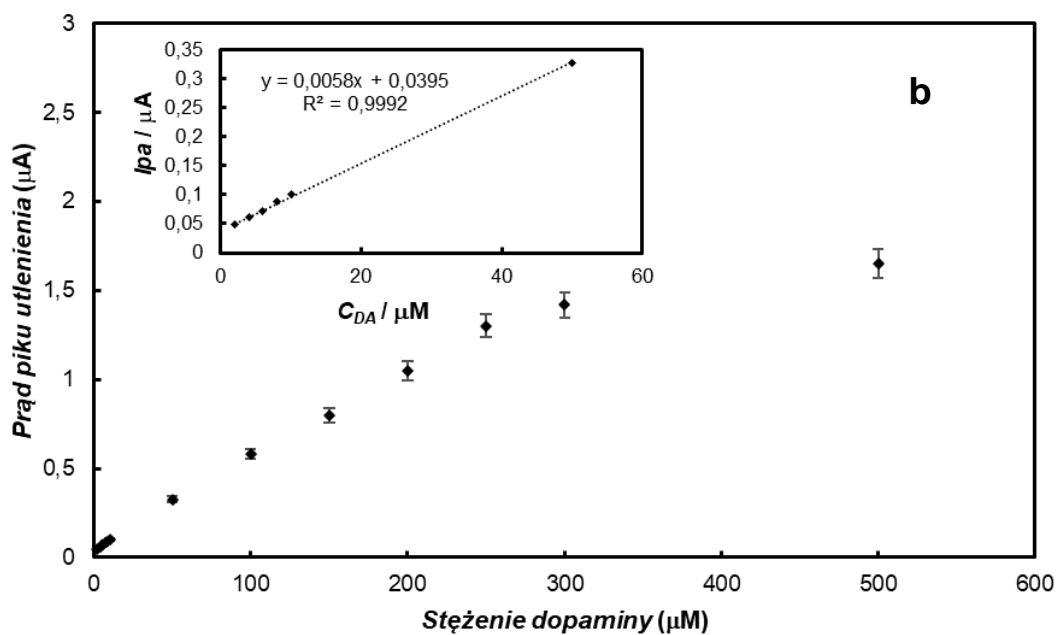
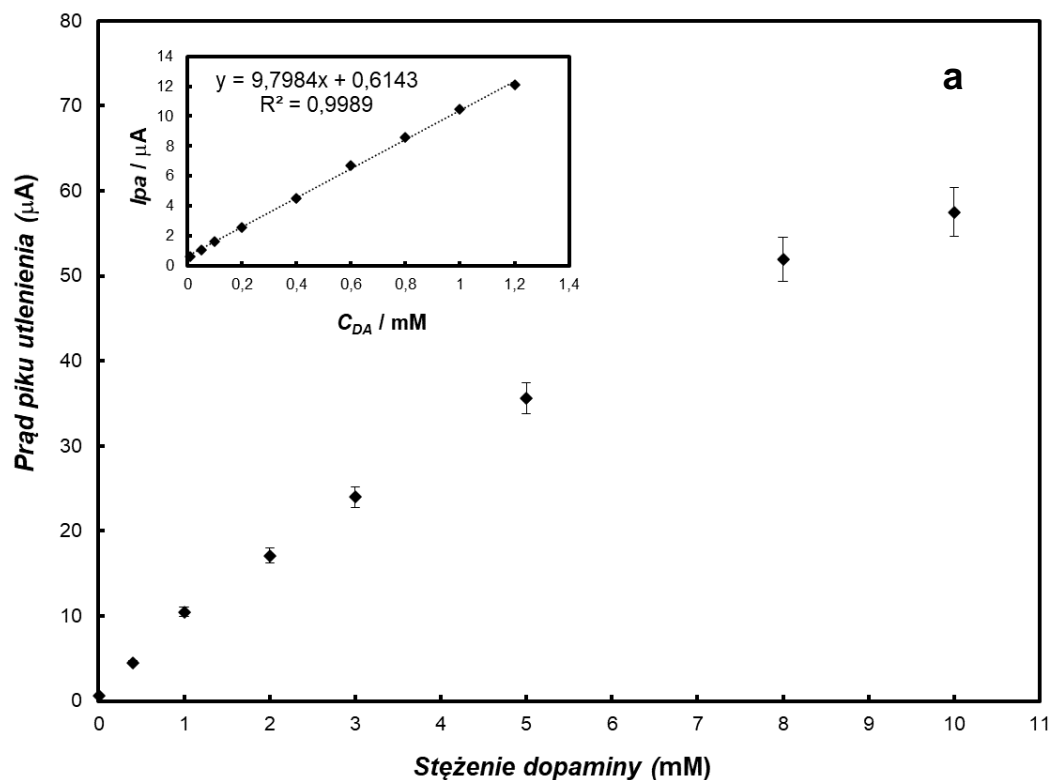
Do wyznaczenia stężenia dopaminy w roztworze wykorzystano cykliczną chronowoltamperometrię (**Rys. 87**) oraz woltamperometrię fali prostokątnej (**Rys. 88**). Na ich podstawie sporządzono również wykresy zależności prądu pikowego utlenienia od stężenia dopaminy (**Rys. 89**).



Rys. 87. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz dopaminę o stężeniu: a) 0 mM (krzywa 1), 0,01 mM (krzywa 2), 0,05 mM (krzywa 3), 0,1 mM (krzywa 4), 0,2 mM (krzywa 5); b) 0,5 mM (krzywa 1), 1 mM (krzywa 2), 3 mM (krzywa 3), 5 mM (krzywa 4) oraz 10 mM (krzywa 5). Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Rys. 88. Krzywe woltamperometryczne fali prostokątnej zarejestrowane na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz dopaminę o stężeniu: a) 0, b) 2, c) 6, d) 10, e) 25, f) 50, g) 100, h) 150, i) 200, j) 250 oraz k) 300 μM . Amplituda zastosowana przy pomiarze wynosiła 25 mV, częstotliwość 25 Hz, a skok potencjału był co 4 mV.



Rys. 89. Zależność prądu pikowego utlenienia od stężenia dopaminy dla: a) cyklicznej chronowoltamperometrii oraz b) woltamperometrii fali prostokątnej z użyciem elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Wewnątrz liniowa zależność prądu pikowego utlenienia (I_{pa}) od stężenia dopaminy (C_{DA}) dla obu tych metod.

W przypadku chronowoltamperometrii cyklicznej zależność liniowa dla stężenia dopaminy jest obserwowana w zakresie stężeń od 10 μM do 1,2 mM (wewnątrz **Rys. 89a**), co opisuje równanie liniowe $y=9,7984x + 0,6143$, a współczynnik R^2 wynosi 0,9989. Granicę wykrywalności (LOD) dla oznaczania dopaminy obliczono korzystając z następującej zależności:

$$\text{LOD}=3s/m$$

gdzie: **s** to odchylenie standardowe prądu pikowego próby oraz **m** to nachylenie krzywej kalibracji.

Granica wykrywalności dopaminy z użyciem chronowoltamperometrii cyklicznej wynosi 2,5 μM .

Woltamperometria fali prostokątnej wykazuje zależność liniową w zakresie stężeń od 2 μM do 0,25 mM (wewnątrz **Rys. 89b**) opisaną równaniem $y=0,0058x + 0,0395$, a współczynnik R^2 wynosi 0,9992. Granica wykrywalności dla tej metody to 0,7 μM . Modyfikacja elektrody złotej kompozytem polipirol@MCM-48 pozwala zatem na czułe oznaczanie dopaminy w stosunkowo dużym zakresie stężeń.

W Tabeli 9 przedstawiono literaturowe wyniki otrzymane dla oznaczania stężenia dopaminy przy użyciu różnych elektrod modyfikowanych polipirolelem. Wyniki otrzymane w tej pracy z wykorzystaniem woltamperometrii fali prostokątnej są porównywalne lub lepsze od wyników prezentowanych w literaturze. Jedynie wykorzystanie szklanej elektrody węglowej pokrytej mikrosferami polipirolu i zredukowanego tlenku grafitu dało lepszą czułość oznaczania dopaminy [248]. Elektroda złota pokryta kompozytem polipirol@MCM-48 wykazuje wydajność analityczną oznaczania dopaminy porównywalną do elektrod modyfikowanych za pomocą nanomateriałów węglowych [240] i nanocząstek metalicznych [235–238].

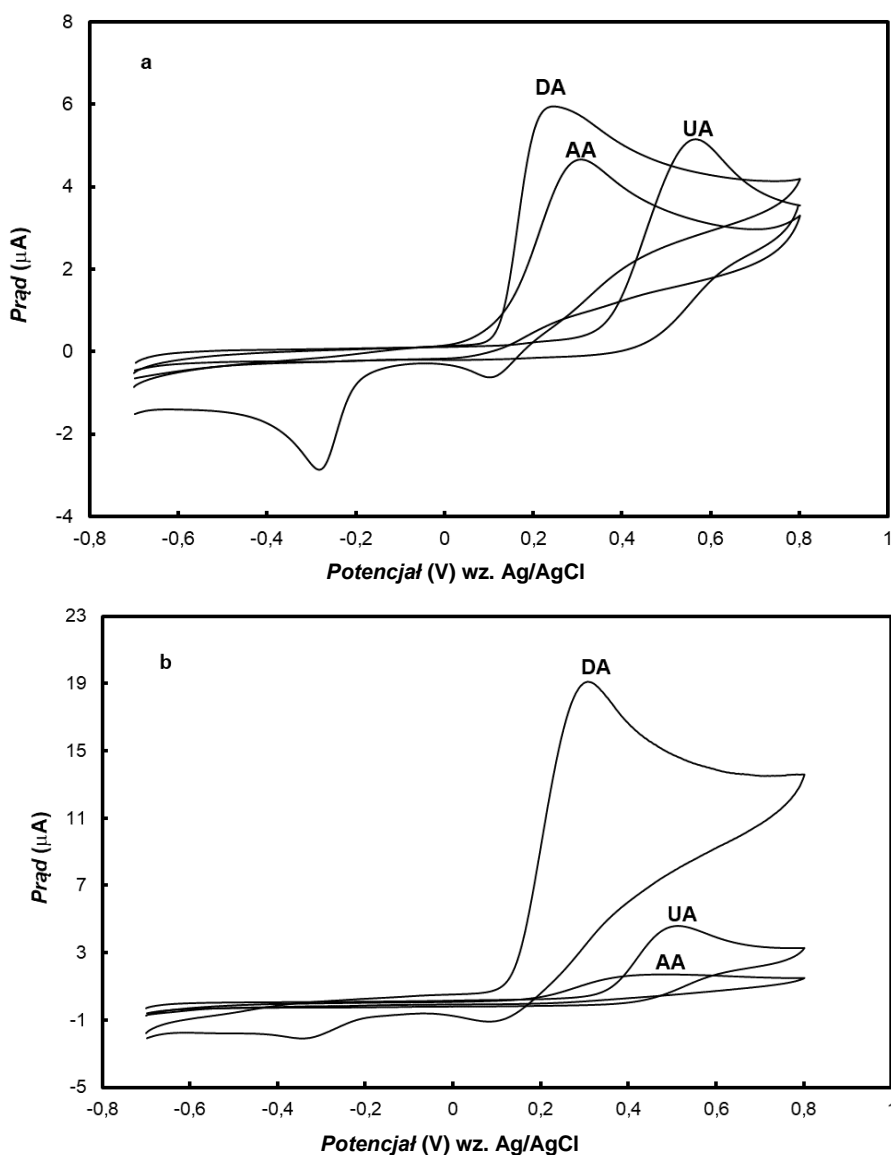
Tabela 9. Porównanie wyników dotyczących oznaczania stężenia dopaminy z użyciem różnych elektrod modyfikowanych polipirole

Elektroda modyfikowana	Metoda	Zakres liniowości	Współczynnik korelacji	Limit detekcji	Lit.
PPyox/grafen/GCE	CV	0,5-10 μM	0,997	0,1 μM	[249]
		25 μM -1,0 mM	0,996		
PPy-RGO mikrosfery/GCE	DPV	10 μM -10 mM	0,9996	1 nM	[248]
PPy/żelazocyjanek/elektroda z pasty węglowej	LSV	0,1-1,2 mM	0,9984	38,6 μM	[250]
	DPV	0,2-0,95 mM	0,9998	15,1 μM	
Au/PPy/Ag/GCE	Amperometria	0,1-5 mM	-	50 μM	[251]
PPy/-cyklodekstryna/GCE	CV	2-10 μM	-	6 μM	[252]
ZnO-Cu _x O-PPy/GCE	DPV	0,1-130 μM	0,9922	0,04 μM	[253]
PPy domieszkowany sulfonowaną cyklodekstryną/GCE	Amperometria ze stałym potencjałem	7,5-40 μM	0,999	3,2 μM	[254]
PPy-MCM-48/Au elektroda	CV	10 μM-1,2 mM	0,9989	2,5 μM	badania
	SWV	2-250 μM	0,9992	0,7 μM	własne

GCE-szklana elektroda węglowa; CV-cykliczna chronowoltamperometria; DPV-woltamperometria różnicowa; LSV-woltamperometria liniowa; SWV-woltamperometria fali prostokątnej; PPy-polipirol; PPyox-ponadutleniony polipirol; RGO-zredukowany tlenek grafenu

4.6.3. Detekcja dopaminy w obecności interferentów

W celu zbadania wpływu interferentów takich jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy na detekcję dopaminy zarejestrowano krzywe chronowoltamperometryczne na czystej elektrodzie złotej oraz na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym dopaminę oraz wyżej wymienione kwasy (**Rys. 90**).

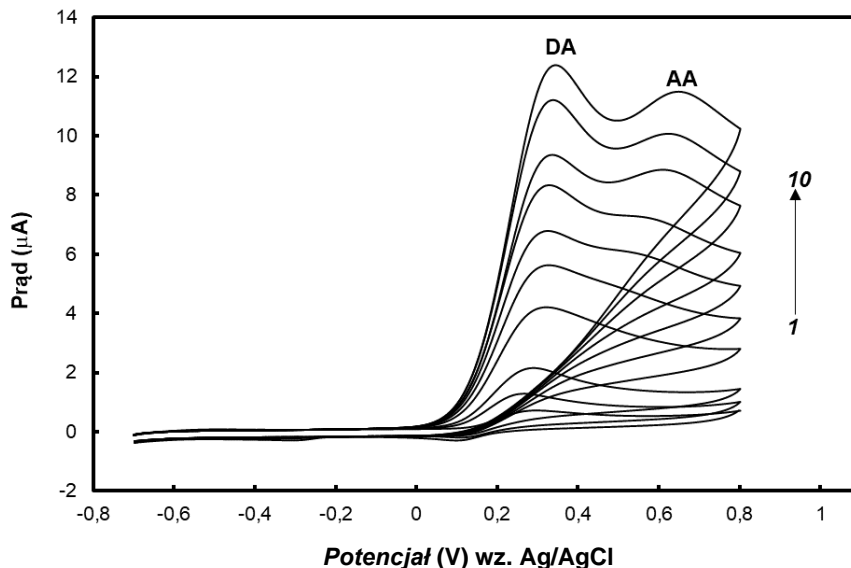


Rys. 90. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz 1 mM dopaminę (DA), 1 mM kwas askorbinowy (AA) oraz 1 mM kwas moczowy (UA) na elektrodzie: a) złotej oraz b) pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

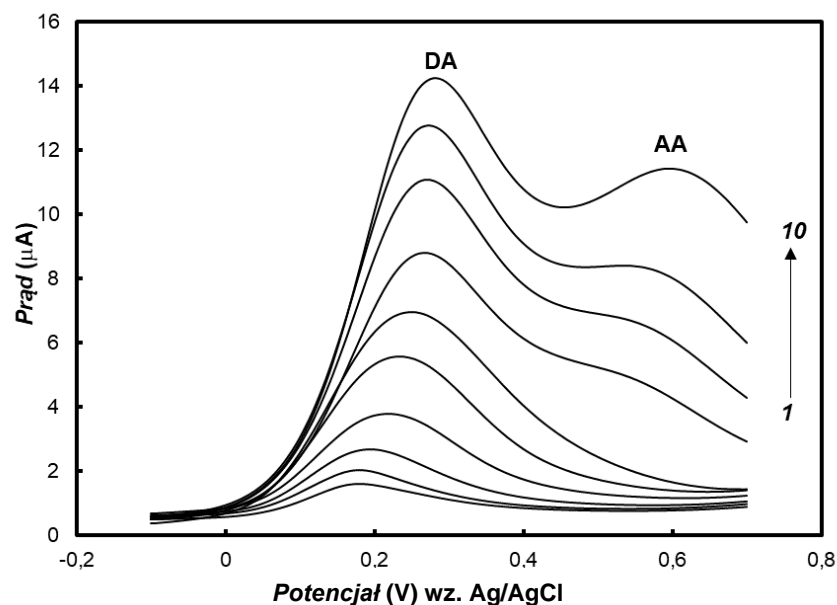
Na czystej elektrodzie złotej potencjały pików utlenienia dopaminy i kwasu askorbinowego są bardzo blisko siebie (0,25 V oraz 0,3 V), co uniemożliwia selektywną detekcję dopaminy. Kwas moczowy charakteryzuje się nieodwracalnym pikiem utlenienia przy potencjale około 0,5 V i nie stwarza problemu podczas detekcji dopaminy.

W przypadku elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 potencjały, przy których występuje pik utlenienia dla dopaminy i kwasu moczowego są bardzo podobne do tych otrzymanych na czystej elektrodzie. Jednak potencjał utleniający kwasu askorbinowego przesuwa się w stronę bardziej dodatnich potencjałów (o około 0,2 V) w porównaniu do czystej elektrody złotej. Taka zmiana potencjału wynika z efektu kinetycznego [255].

Zbadano możliwość detekcji dopaminy w obecności samego kwasu askorbinowego za pomocą chronowoltamperometrii (**Rys. 91**) oraz woltamperometrii fali prostokątnej (**Rys. 92**).



Rys. 91. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy, 0,1 mM dopaminę oraz kwas askorbinowy o stężeniu: 1) 0, 2) 0,1, 3) 0,5, 4) 1, 5) 2, 6) 3, 7) 4, 8) 5, 9) 6, oraz 10) 7 mM na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

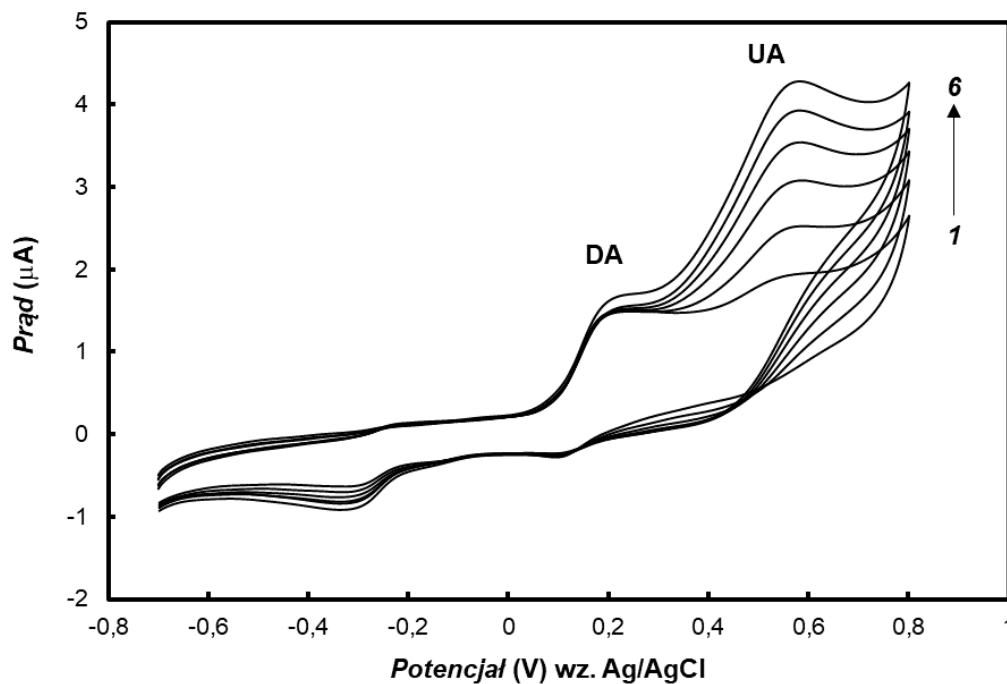


Rys. 92. Krzywe woltamperometryczne fali prostokątnej zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy, 0,1 mM dopaminę oraz kwas askorbinowy o stężeniu: 1) 0, 2) 0,1, 3) 0,5, 4) 1, 5) 2, 6) 3, 7) 4, 8) 5, 9) 6, oraz 10) 7 mM na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Amplituda zastosowana przy pomiarze wynosiła 25 mV, częstotliwość 25 Hz, a skok potencjału był co 4 mV.

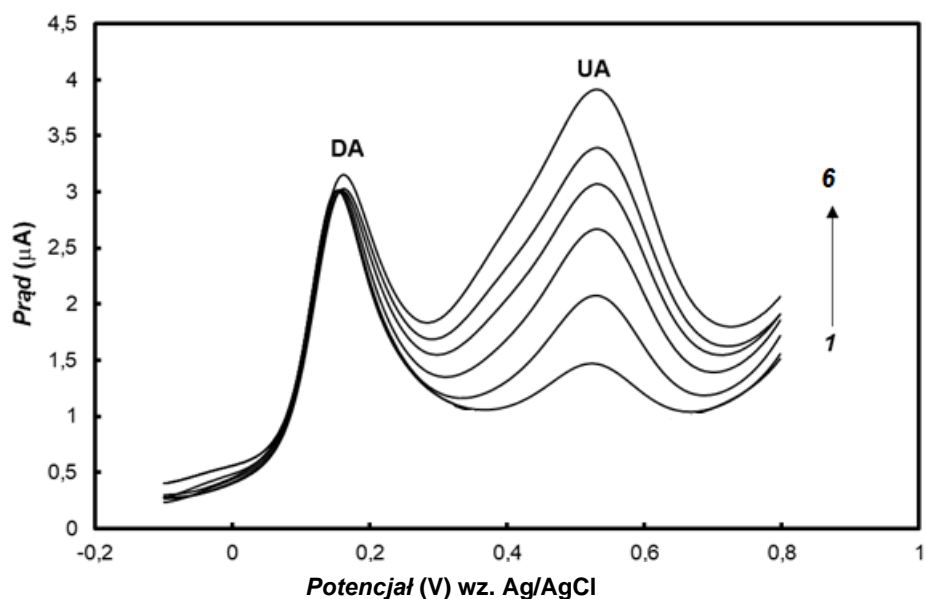
Pik związany z utlenieniem kwasu askorbinowego pojawia się dopiero kiedy jego stężenie jest prawie 40 krotnie większe od stężenia dopaminy. W środowisku biologicznym stężenie kwasu askorbinowego jest o rząd wielkości większe w porównaniu do stężenia dopaminy, dlatego użycie elektrody złotej modyfikowanej kompozytem polipirol@MCM-48 będzie skutkowało wysoką selektywnością wykrywania dopaminy. Przy mniejszych stosunkach stężenia kwasu askorbinowego do dopaminy widoczny jest tylko pik utlenienia pochodzący od dopaminy. Niemniej jednak obecność kwasu askorbinowego w roztworze zwiększyła czułość oznaczania dopaminy. Granica wykrywalności dopaminy przy użyciu woltamperometrii fali prostokątnej w roztworze zawierającym 1 mM kwasu askorbinowego (co odpowiada warunkom środowiska biologicznego) wynosiła 0,5 μM , podczas gdy bez kwasu askorbinowego granica wykrywalności wynosiła 0,7 μM . Fakt, że współistnienie kwasu askorbinowego w roztworze pomiarowym znacznie wzmacnia sygnał prądu pikowego utlenienia dopaminy jest prawdopodobnie spowodowany zdolnością kwasu askorbinowego do

redukcji dopachinonu do dopaminy, wzmacniając w ten sposób utlenianie dopaminy na powierzchni elektrody. Efekt ten powoduje poprawę czułości oznaczania dopaminy [256].

Wpływ kwasu moczowego na wykrywanie dopaminy został również zbadany za pomocą chronowoltamperometrii cyklicznej (**Rys. 93**) oraz woltamperometrii fali prostokątnej (**Rys. 94**). Potencjał prądu pikowego utlenienia dopaminy z zastosowaniem elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 wynosi około 0,2 V zaś potencjał pikowego utlenienia kwasu moczowego wynosi około 0,55 V. Jak widać w mieszaninie dopaminy i kwasu moczowego następuje przesunięcie potencjału utlenienia dopaminy w stronę potencjałów bardziej ujemnych w porównaniu do roztworu zawierającego tylko dopaminę. Efektem tego jest lepsze rozseparowanie pików, które pozwala na detekcję dopaminy.



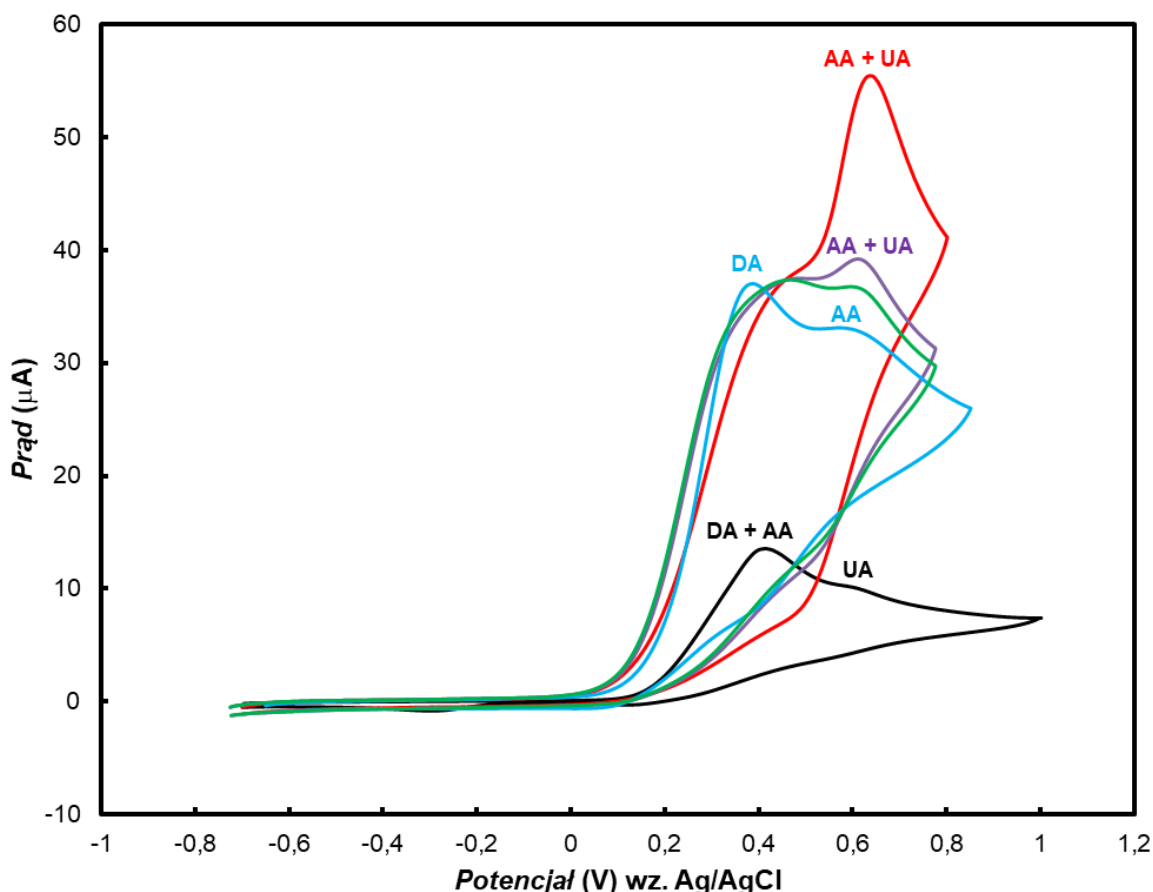
Rys. 93. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy, 0,1 mM dopaminę oraz kwas moczowy o stężeniu: 1) 0,1, 2) 0,2, 3) 0,3, 4) 0,4, 5) 0,5 oraz 6) 0,6 mM na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Rys. 94. Krzywe woltamperometryczne fali prostokątnej zarejestrowane w roztworze zawierającym bufor fosforanowy, 0,1 mM dopaminę oraz kwas moczowy o stężeniu: 1) 0,1, 2) 0,2, 3) 0,3, 4) 0,4, 5) 0,5 oraz 6) 0,6 mM na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48. Amplituda zastosowana przy pomiarze wynosiła 25 mV, częstotliwość 25 Hz, a skok potencjału był co 4 mV.

Ostatnim etapem było zbadanie możliwości detekcji dopaminy w mieszaninie zawierającej oba interferenty z wykorzystaniem chronowoltamperometrii cyklicznej (**Rys. 95**). Wykonano pomiary dla roztworu zawierającego dopaminę w stężeniu 0,1 mM, kwas askorbinowy w stężeniu 10 mM oraz kwas moczowy o stężeniach 0,5 mM, 1,5 mM i 5 mM na elektrodzie złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 (**Rys. 95** krzywe: niebieska, zielona, fioletowa oraz czerwona). Dla porównania zamieszczono również krzywą zarejestrowaną dla mieszaniny na czystej elektrodzie złotej (**Rys. 95** krzywa czarna), na której widoczne są dwa piki. Pik przy potencjale około 0,40 V pochodzi zarówno od dopaminy jak i kwasu askorbinowego, co uniemożliwia jednoczesne oznaczenie tych związków. Pik utlenienia kwasu moczowego pojawił się przy potencjale około 0,55 V. Na krzywej niebieskiej, która została zarejestrowana dla dopaminy przy wysokim stężeniu kwasu askorbinowego widoczne są dwa rozseparowane piki pochodzące od obu tych związków. Występuje tu, wcześniej wspomniane wzmocnienie prądu piku utlenienia dopaminy

w obecności kwasu askorbinowego. Kolejne krzywe: zielona, fioletowa oraz czerwona zostały zarejestrowane w roztworze zawierającym dopaminę, kwas askorbinowy o identycznych stężeniach oraz kwas moczowy o różnym stężeniu. Widoczne jest nakładanie się pików utlenienia kwasu askorbinowego oraz kwasu moczowego przy potencjale około 0,55 V, co skutkuje powstaniem w tym miejscu pików o dużym prądzie. Pik utlenienia dopaminy pojawia się przy potencjale około 0,30 V, co powoduje rozseparowanie pików utlenienia tych związków o około 250 mV.



Rys. 95. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na czystej elektrodzie złotej (krzywa czarna) oraz na elektrodzie pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 w roztworze zawierającym bufor fosforanowy oraz: mieszaninę 0,1 mM dopaminy z 10 mM kwasem askorbinowym (krzywa niebieska); mieszaninę 0,1 mM dopaminy, 10 mM kwasu askorbinowego i 0,5 mM kwasu moczowego (krzywa zielona); mieszaninę 0,1 mM dopaminy, 10 mM kwasu askorbinowego i 1,5 mM kwasu moczowego (krzywa fioletowa) oraz mieszaninę 0,1 mM dopaminy, 10 mM kwasu askorbinowego i 5 mM kwasu moczowego (krzywa czerwona). Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Zastosowanie elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 umożliwia oznaczenie dopaminy zarówno bez jak i w obecności interferentów takich jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy.

4.7. Kompozyty mezoporowatej krzemionki i polimeru C₆₀Pd

Polipirol będący przedmiotem badań przedstawionych w poprzednich rozdziałach zaliczany jest do polimerów typu „p”. Łańcuch polimerowy ulega utlenieniu, czemu z reguły towarzyszy transport anionów elektrolitu podstawowego w głąb warstwy polimeru. Grupa polimerów typu „p” jest stosunkowo duża. Obok polipirolu, do polimerów tych zaliczamy m.in. polianilinę, politiofen, poliacetylen, polietylenodioksytiofen, poli(fenyłowinylen) i pochodne tych polimerów. Polimery typu „n”, w przypadku których łańcuch polimerowy ulega redukcji, a materiałem domieszkowanym są kationy elektrolitu podstawowego, występują znacznie rzadziej. Do tej grupy materiałów zaliczane są polimery z udziałem fullerenów. Elektronowo-akceptorowy charakter grup fullerenowych obecnych w strukturze polimeru zapewnia możliwość redukcji łańcucha polimerowego. Jednymi z intensywniej badanych polimerów są koordynacyjne polimery, w których sieci fullerenowe łączone są w większe łańcuchy za pośrednictwem atomów lub jonów metali przejściowych.

Założeniem pracy było zsyntezowanie polimeru C₆₀Pd wewnątrz porów krzemionki MCM-48. Aby osiągnąć pożądany produkt podjęto szereg prób syntezy tego kompozytu. Opracowując sposób syntezy wykonano wiele badań związanych z określeniem morfologii oraz właściwości elektrochemicznych otrzymywanych produktów. Niemniej jednak w pracy zostaną przedstawione tylko wybrane.

Początkowo przyjęto schemat syntezy, który opierał się na następujących etapach:

- Wprowadzenie fullerenu C₆₀ do wnętrza porów krzemionki MCM-48: Rozpuszczono różne ilości fullerenu C₆₀ w 4 ml lub w 10 ml benzenu korzystając z ultradźwięków. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodawano różną ilość krzemionki MCM-48 i mieszano przez 20 godzin. Po tym czasie roztwór odwirowywano i przemywano

2-krotnie w benzenie. Następnie suszono w piecu w temperaturze 60°C przez 24 godziny.

- Polimeryzacja:

W naczynku sporządzano roztwór zawierający 10 ml benzenu oraz 5, 10 lub 15 mg kompleksu palladu Pd₂(dba)₃·CHCl₃. Następnie, tak sporządzony roztwór odtleniano przez 30 minut. Po tym czasie do naczynka dodawano określoną ilość wcześniej sporządzonej krzemionki MCM-48 z wprowadzonym fullerenem C₆₀. Roztwór reakcyjny mieszano i odtleniano przez 24 godziny. Po przeprowadzonej syntezie produkt odwirowywano i przemywano 6-krotnie benzenem (aż do uzyskania bezbarwnego roztworu). Produkt syntezy pozostawiono do wyschnięcia w piecu w temperaturze 60°C przez 24 godziny.

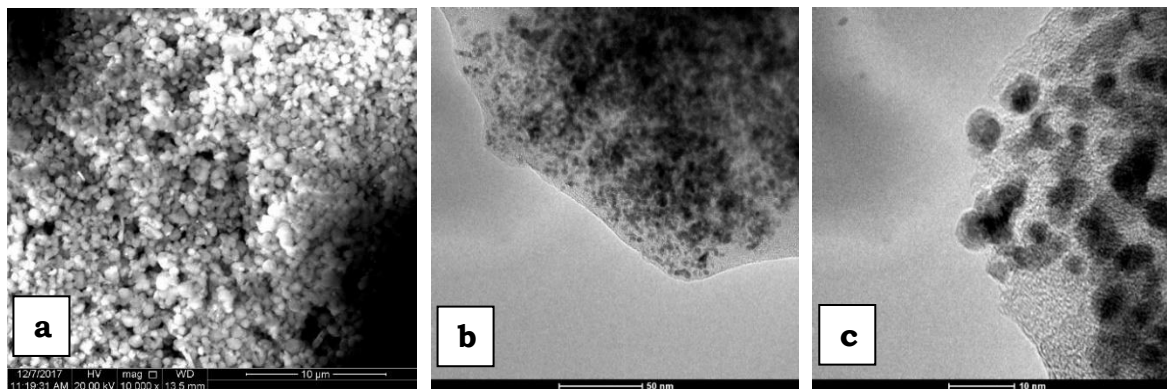
Ponadto, zamiast benzenu jako rozpuszczalników użyto również dichlorometanu oraz tetrahydrofuranu.

Parametrami zmiennymi były ilości użytej krzemionki, fullerenu C₆₀, kompleksu palladu Pd₂(dba)₃·CHCl₃ oraz rozpuszczalnika.

Najbardziej korzystnymi warunkami syntezy było użycie 10 mg kompleksu palladu Pd₂(dba)₃·CHCl₃ w połączeniu z 26 mg krzemionki MCM-48 z wprowadzonym fullerenem C₆₀ wewnątrz porów. W celu wprowadzenia fullerenu użyto 5 mg C₆₀ rozpuszczonego w 4 ml benzenu oraz 31 mg MCM-48. Produkt tej syntezy określono jako kompozyt C₆₀Pd@MCM-48*a*.

Polimer osadzony w porach krzemionki można wyizolować. W tym celu do kompozytu dodawano 10 ml 20% kwasu fluorowodorowego (HF) i mieszano przez 20 minut. Następnie mieszaninę odwirowywano i przemywano 3-krotnie wodą. Powstały produkt pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Usunięcie krzemionki z tego kompozytu za pomocą kwasu fluorowodorowego prowadziło do powstania niewielkich ilości czarnego osadu.

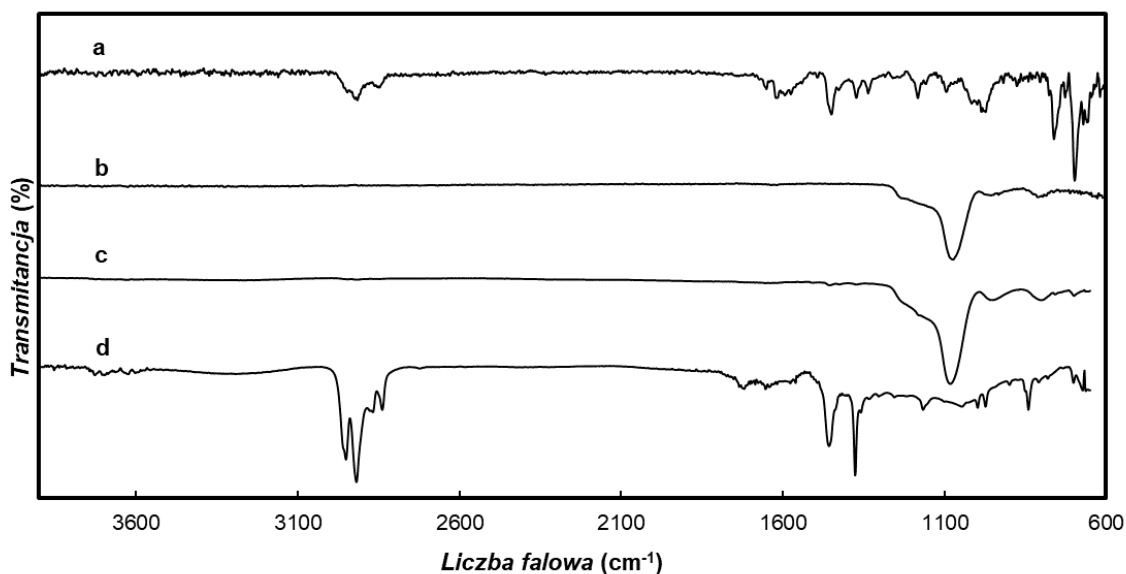
Aby określić morfologię powstających produktów wykonano zdjęcia za pomocą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej, które przedstawiono na **Rys. 96**.



Rys. 96. Zdjęcia uzyskane techniką a) skaningowej mikroskopii elektronowej dla kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ oraz b) i c) transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla struktur powstałych po rozpuszczeniu krzemionki z kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$.

Na zdjęciu uzyskanym metodą SEM widoczna jest kulista struktura krzemionki, która została nienaruszona podczas polimeryzacji. Nie obserwuje się obecności polimeru na zewnątrz krzemionki. Po rozpuszczeniu krzemionki z kompozytu na zdjęciach uzyskanych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej widoczne są ciemniejsze sfery kuliste o średnicy od 2 do 5 nm tworzące aglomeraty, które przypisywane są polimerowi $C_{60}Pd$.

Zarejestrowano widma spektroskopii IR dla polimeru $C_{60}Pd_3$ syntezowanego chemicznie, krzemionki MCM-48, kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ oraz struktur $C_{60}Pd$ otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ (**Rys. 97**).

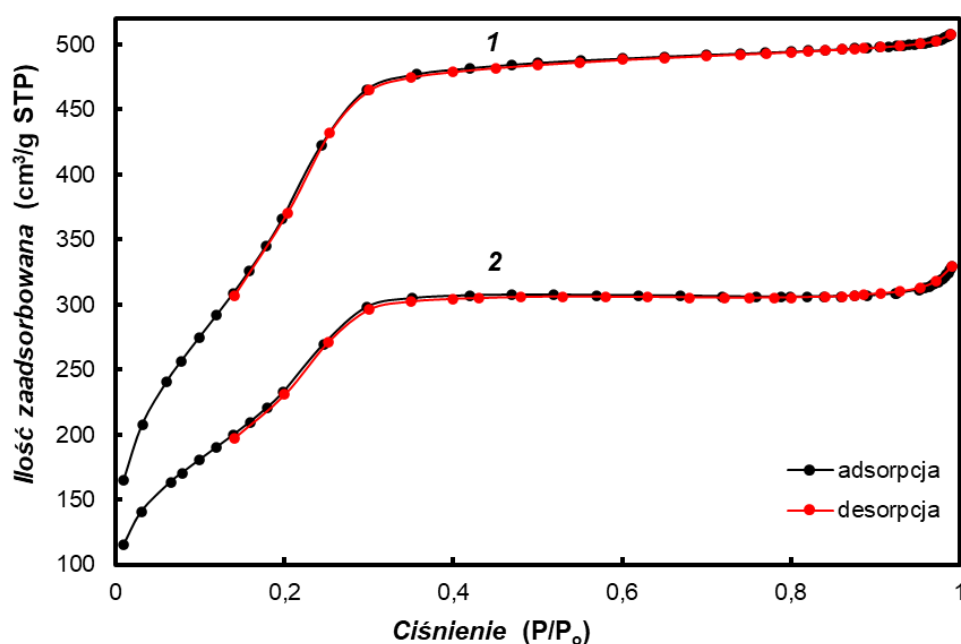


Rys. 97. Widma zarejestrowane na podłożu z germanu z wykorzystaniem metody FTIR dla: a) czystego polimeru $C_{60}Pd_3$ syntezowanego chemicznie, b) krzemionki MCM-48, c) kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ oraz d) struktur $C_{60}Pd$ po usunięciu krzemionki z kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$.

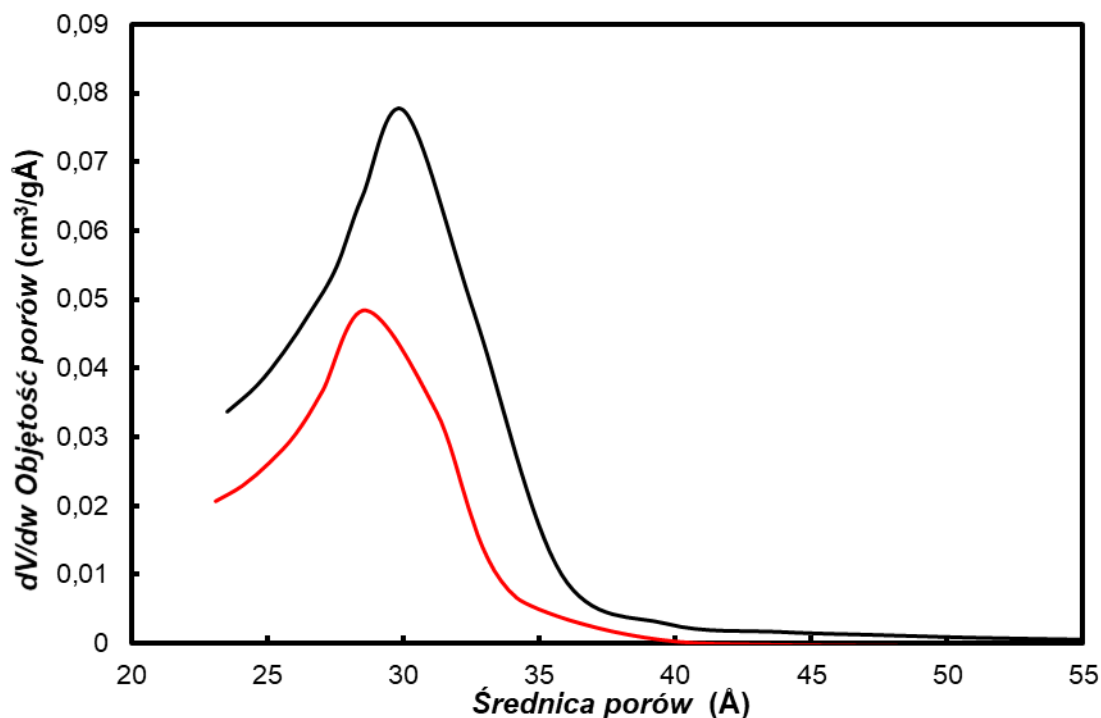
Polimery, w których strukturę tworzy sieć fullerenowa wykazują charakterystyczne pasma w zakresie liczb falowych od około 500 do 1650 cm^{-1} [257]. W przypadku widma zarejestrowanego dla chemicznie zsyntezowanego polimeru $C_{60}Pd_3$ (**Rys. 97a**) widoczne są ostre pasma w zakresie liczb falowych od 650 do 900 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych występujących w strukturze fullerenu [258]. Dodatkowo pojawiają się pasma od 900 do 1180 cm^{-1} odpowiadające drganiom zginającym wiązań C-C oraz -C-H, jak również pasma w zakresie od 1400 do 1650 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-C. Pasma w zakresie od 2840 do 3000 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań symetrycznych i asymetrycznych grupy -C-H [259,260]. W widmie zarejestrowanym dla struktur $C_{60}Pd$ otrzymanych po usunięciu krzemionki z kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ (**Rys. 97d**) można zaobserwować pasma pojawiające się w zakresach od 2840 do 3000 cm^{-1} oraz od 1300 do 1650 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy -C-H oraz drgań zginających C-C i -C-H odpowiednio. Ugrupowania -C-H mogą pochodzić od niewielkich ilości nieprzereagowanego kompleksu palladu. Pojawiają się również

pasma, w zakresie liczb falowych od 650 do 1300 cm^{-1} charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych, niemniej jednak są one mniej intensywne w porównaniu z czystym polimerem. Zarówno w widmie krzemionki (**Rys. 97b**) jak i w widmie kompozytu (**Rys. 97c**) widoczne jest szerokie pasmo przy liczbie falowej około 1090 cm^{-1} , które jest związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania Si-O-Si obecnego w krzemionce MCM-48. Na widmie kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd@MCM-48a}$ nie obserwuje się piku w zakresie od 2840 do 3000 cm^{-1} , jak również pasm w innych zakresach (od 650 do 1300 cm^{-1}), co może być spowodowane bardzo małą ilością polimeru w stosunku do krzemionki.

Zarejestrowano izotermy adsorpcji-desorpcji dla kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd@MCM-48a}$ (**Rys. 98** krzywa 2) porównując je z czystą krzemionką MCM-48 (**Rys. 98** krzywa 1). Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż obie izotermy przyjmują kształt typu IV wg klasyfikacji IUPAC, co potwierdza, że krzemionka zachowuje swoją strukturę podczas procesu polimeryzacji. Na **Rys. 99** oraz w *Tabeli 10* zestawiono obliczone parametry takie jak: średnica, objętość porów oraz powierzchnia właściwa dla czystej krzemionki MCM-48 oraz kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd@MCM-48a}$.



Rys. 98. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu zarejestrowane dla: 1) krzemionki MCM-48 oraz 2) kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd@MCM-48a}$.



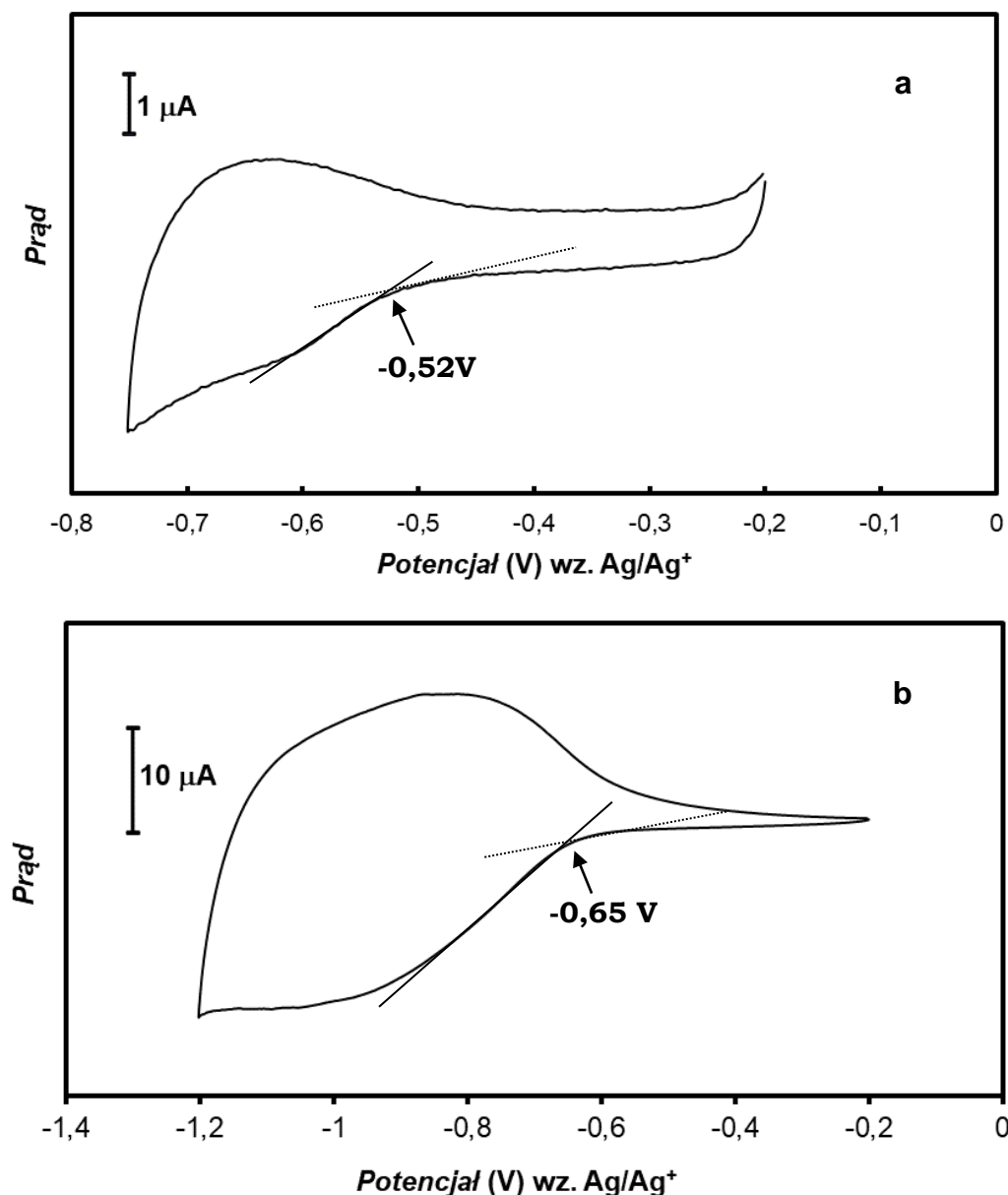
Rys. 99. Wykres zależności objętości porów od średnicy porów dla krzemionki MCM-48 (czarny), kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd}@MCM-48a$ (czerwony).

Tabela 10. Parametry morfologiczne obliczone na podstawie zarejestrowanych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla krzemionki MCM-48 oraz kompozytu $\text{C}_{60}\text{Pd}@MCM-48a$

Materiał	Powierzchnia właściwa $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Objętość porów $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Średnica porów nm
MCM-48	1520	0,74	3,1
$\text{C}_{60}\text{Pd}@MCM-48a$	938	0,40	2,9

Wszystkie wyliczone parametry: powierzchnia właściwa, objętość porów oraz ich średnica są mniejsze dla kompozytu w porównaniu z czystą krzemionką MCM-48. Znaczne zmniejszenie wyżej wymienionych wielkości może wynikać zarówno z obecności polimeru C_{60}Pd jak i niespolimeryzowanego fullrenu C_{60} wprowadzanego w pierwszym etapie syntezy wewnątrz porów MCM-48.

W celu zbadania właściwości elektrochemicznych zsyntezowanego kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ zarejestrowano krzywą chronowoltamperometryczną w roztworze acetonitrylu, który zawierał 0,1M nadchloran tetra(etylo)amoniowy (TEAP) jako elektrolit podstawowy (**Rys. 100a**). Dodatkowo zarejestrowano krzywą w tych samych warunkach dla chemicznie zsyntezowanego $C_{60}Pd_3$ (**Rys. 100b**).



Rys. 100. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla: a) kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ oraz b) chemicznie otrzymanego $C_{60}Pd_3$ naniesionych na elektrodę złotą w roztworze acetonitrylu zawierającego 0,1M TEAP. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Krzywa zarejestrowana dla kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ znacząco różni się od krzywej zarejestrowanej dla czystego polimeru $C_{60}Pd_3$. W przypadku kompozytu widoczna jest para słabo wykształtowanych pików. Wzrost prądu redukcji obserwowany jest przy potencjale około $-0,55$ V. Dla porównania potencjał wzrostu prądu pików redukcji dla polimeru $C_{60}Pd_3$ wynosi około $-0,65$ V. Wartości rejestrowanych prądów dla kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48a$ są znacznie mniejsze, niż prądy rejestrowane dla czystego polimeru.

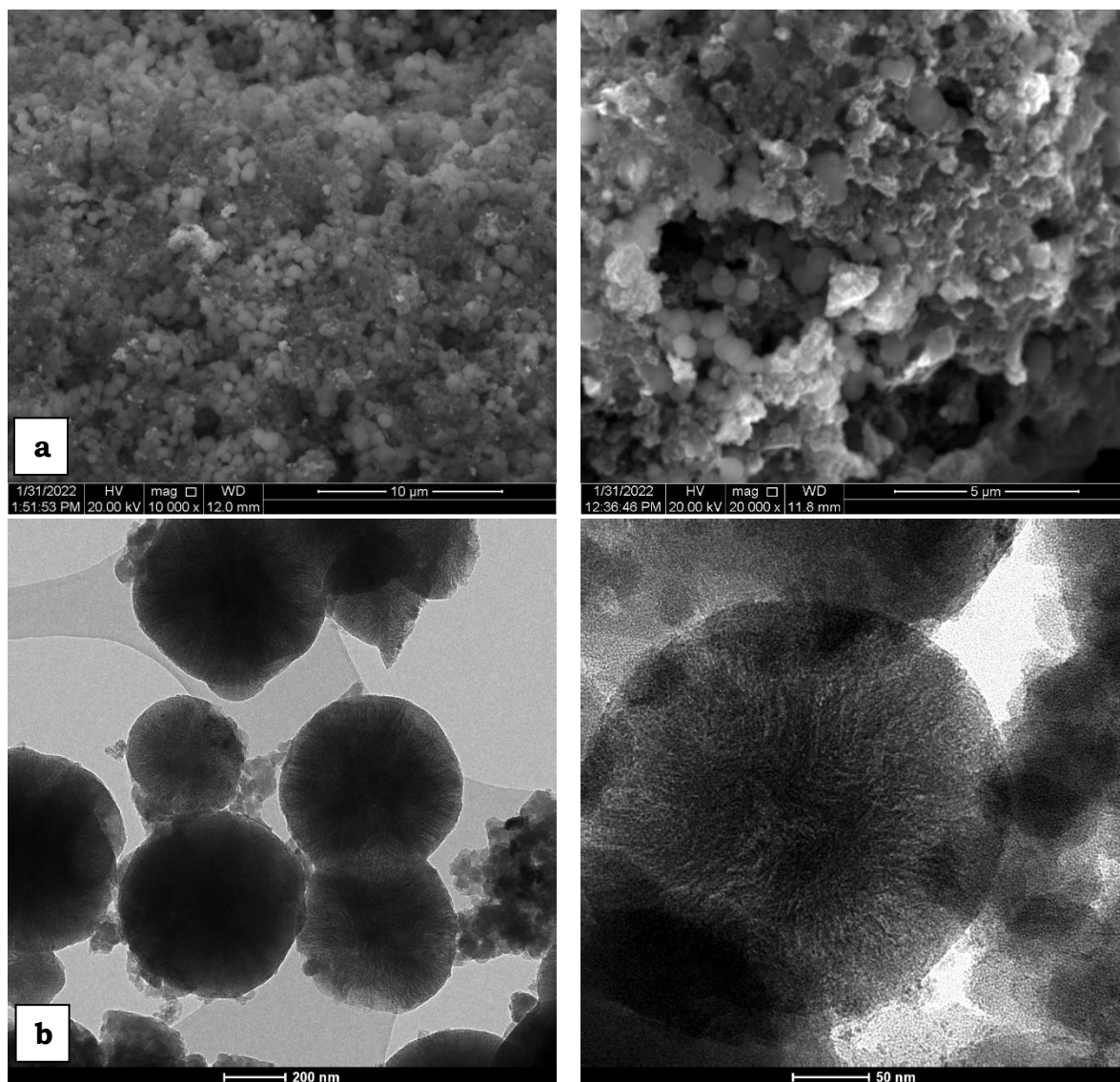
Drugi sposób syntezy przebiegał następująco:

- W jednym naczynku rozpuszczono 7 lub 10 mg fullerenu C_{60} w 10 ml benzenu, zaś w drugim naczynku rozpuszczono 5, 10 lub 15 mg kompleksu palladu $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ w 10 ml benzenu. Oba roztwory odtleniano przez godzinę. Po tym czasie roztwory połączono i dodano określoną ilość krzemionki MCM-48. Tak przygotowaną mieszaninę odtleniano i mieszano przez 24 godziny. Roztwór odwirowywano i przemywano benzenem 6-krotnie, a następnie pozostawiono do suszenia w piecu w temperaturze $60^{\circ}C$ przez 24 godziny.

Parametrami zmiennymi były ilości użytej krzemionki, fullerenu C_{60} oraz kompleksu palladu $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$.

Dla syntezy tym sposobem najbardziej efektywne było użycie 7 mg fullerenu C_{60} rozpuszczonego w 10 ml benzenu, 15,1 mg kompleksu palladu $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ rozpuszczonego również w 10 ml benzenu oraz 10 mg MCM-48. Produkt tej syntezy określono jako kompozyt $C_{60}Pd_3@MCM-48b$.

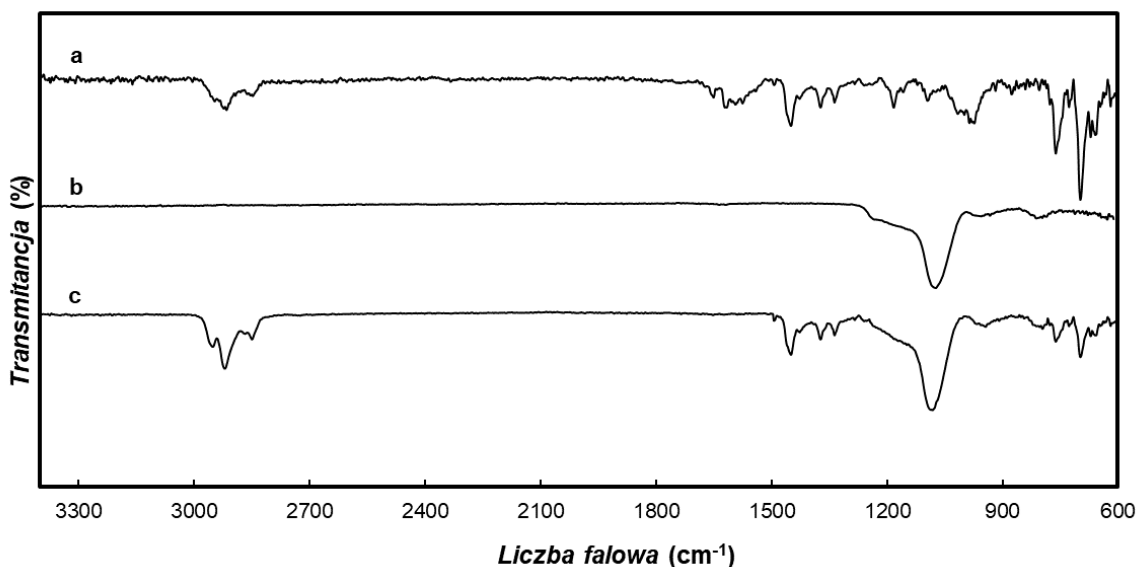
W celu określenia morfologii powstałego produktu zarejestrowano zdjęcia z użyciem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (**Rys. 101**).



Rys. 101. Zdjęcia uzyskane przy różnych powiększeniach techniką: a) skaningowej mikroskopii elektronowej oraz b) transmisyjnej mikroskopii elektronowej kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$.

Na zdjęciach skaningowej mikroskopii elektronowej uzyskanych dla kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ (**Rys. 101a**) widoczne są zarówno kuliste struktury krzemionkowe jak i zaglomerowane struktury polimeru $C_{60}Pd_3$ otaczające krzemionkę. Analizując zdjęcia uzyskane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (**Rys. 101b**) można stwierdzić, iż polimer $C_{60}Pd_3$ znajduje się również wewnątrz porów krzemionki.

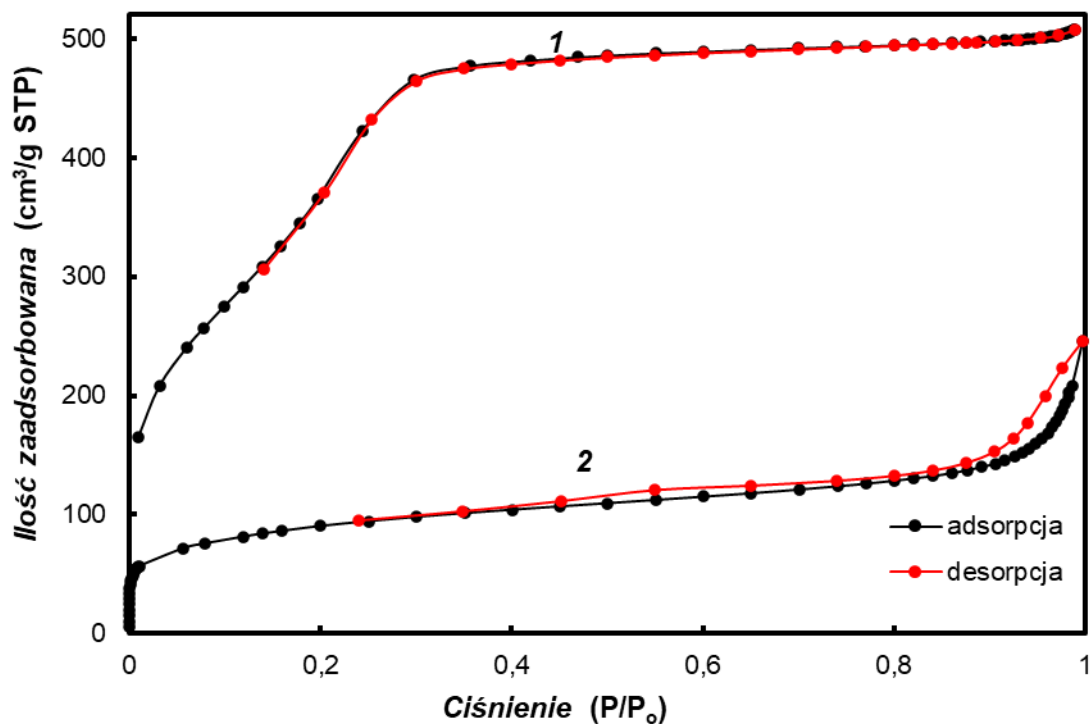
Również w tym przypadku zarejestrowano widmo IR kompozytu porównując je z widmami zarejestrowanymi dla czystego polimeru $C_{60}Pd_3$ oraz krzemionki MCM-48 (**Rys. 102**).



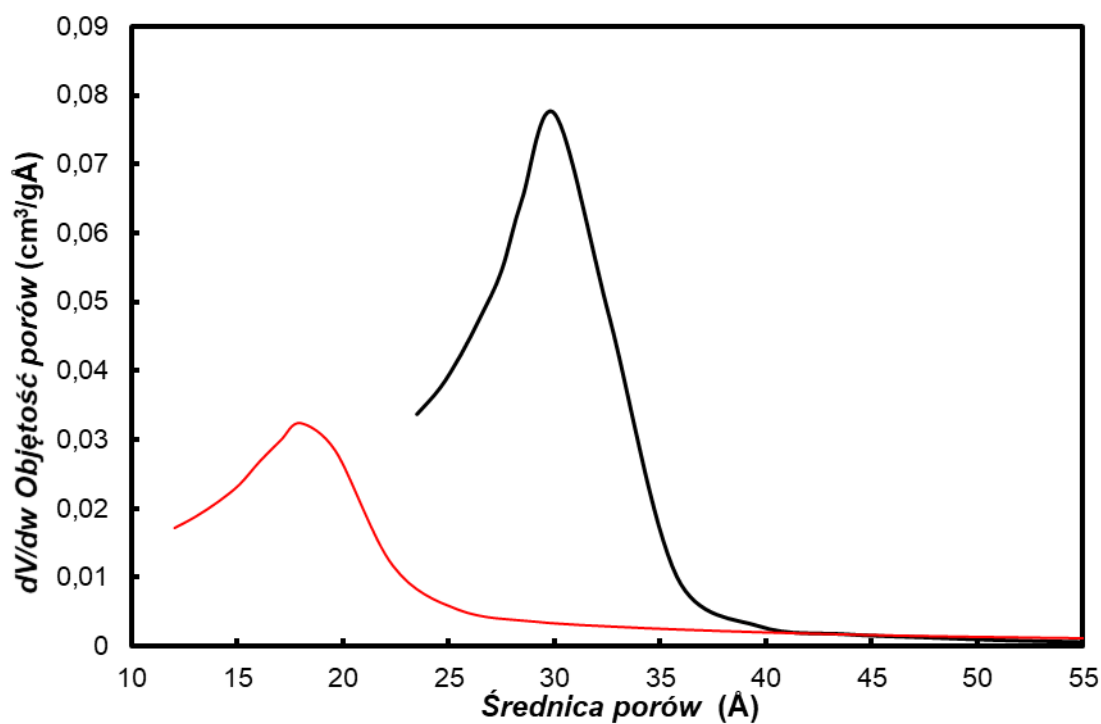
Rys. 102. Widma zarejestrowane na podłożu z germanu z wykorzystaniem metody FTIR dla: a) czystego polimeru $C_{60}Pd_3$ syntezowanego chemicznie, b) krzemionki MCM-48 oraz c) kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$.

Pasma występujące na widmach polimeru $C_{60}Pd_3$ (**Rys. 102a**) oraz czystej krzemionki (**Rys. 102b**) zostały opisane wcześniej. W widmie kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ (**Rys. 102c**) widoczne jest pasmo w zakresie od 2840 do 3000 cm^{-1} , które pojawiło się również na widmie czystego polimeru $C_{60}Pd_3$ i jest charakterystyczne dla drgań symetrycznych i asymetrycznych grupy -C-H. Na widmie pojawiają się również pasma od 1400 do 1650 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-C oraz pasma poniżej 900 cm^{-1} odpowiadające drganiom pierścienia aromatycznego jednoznacznie potwierdzając obecność polimeru $C_{60}Pd_3$ w kompozycie. Dodatkowo obserwuje się szerokie pasmo przy liczbie falowej około 1090 cm^{-1} , które jest związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania Si-O-Si obecnego w krzemionce MCM-48.

Zarejestrowano krzywą adsorpcji-desorpcji azotu dla kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ (**Rys. 103** krzywa 2) i porównano ją z wynikami otrzymanymi dla czystej krzemionki MCM-48 (**Rys. 103** krzywa 1). Na podstawie otrzymanych izoterm wykonano wykres zależności objętości porów od ich średnicy (**Rys. 104**) oraz obliczono powierzchnię właściwą, objętość oraz średnicę porów (*Tabela 11*).



Rys. 103. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu zarejestrowane dla: 1) krzemionki MCM-48 oraz 2) kompozytu $C_{60}Pd@MCM-48b$.



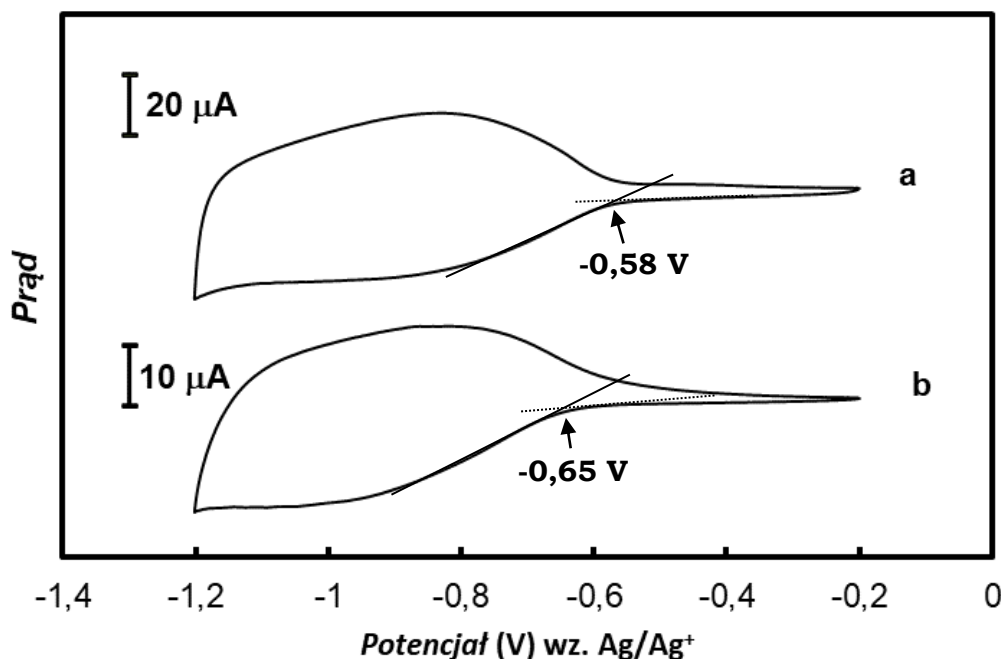
Rys. 104. Wykres zależności objętości porów od średnicy porów dla krzemionki MCM-48 (czarny), kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ (czerwony).

Tabela 11. Parametry morfologiczne obliczone na podstawie zarejestrowanych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla krzemionki MCM-48 oraz kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b

Materiał	Powierzchnia właściwa m²·g⁻¹	Objętość porów cm³·g⁻¹	Średnica porów nm
MCM-48	1520	0,74	3,1
C₆₀Pd₃@MCM-48b	314	0,31	1,7

W przypadku kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b zarejestrowana izoterma charakteryzuje się kształtem typu II wg klasyfikacji IUPAC, który jest charakterystyczny dla nieporowatych lub makroporowatych adsorbentów. Jest to wynikiem obecności polimeru nie tylko wewnątrz, ale również na zewnątrz krzemionki. Wszystkie wyliczone parametry są znacznie mniejsze dla kompozytu w porównaniu z czystą krzemionką. Taki efekt może być wynikiem zarówno obecności polimeru w porach krzemionki jak i częściowego przesłonięcia porów polimerem osadzonym na jej powierzchni.

Przeprowadzono badania elektrochemiczne z wykorzystaniem chronowoltamperometrii cyklicznej dla kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b (**Rys. 105a**). W celu porównania właściwości elektrochemicznych zarejestrowano również krzywą chronowoltamperometryczną dla czystego polimeru C₆₀Pd₃ zsyntezowanego chemicznie (**Rys. 105b**). Badania prowadzone były w acetonitrylu zawierającym 0,1M TEAP jako elektrolit podstawowy.

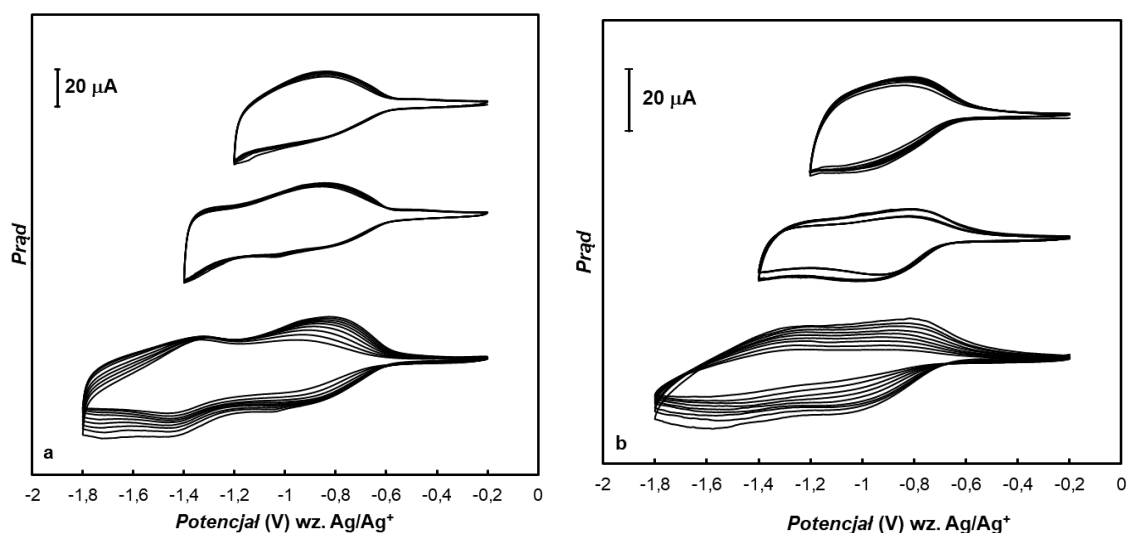


Rys. 105. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla: a) kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b oraz b) czystego polimeru C₆₀Pd₃ naniesionego na elektrodę złotą w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1M TEAP. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV·s⁻¹.

W przypadku kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b oraz chemicznie syntezowanego polimeru C₆₀Pd₃ krzywe chronowoltamperometryczne (**Rys. 105**) cechują się podobnym przebiegiem w rejestrowanym zakresie potencjałów. Na obu krzywych występuje pik redukcji i utlenienia ugrupowań fullerenowych: C₆₀/C₆₀⁻, wchodzących w skład łańcucha polimeru. Wzrost prądu piku redukcji w przypadku kompozytu obserwowany jest przy potencjale mniej ujemnym niż dla czystego polimeru. W kompozycie C₆₀Pd₃@MCM-48b proces redoks jest bardziej odwracalny w porównaniu z czystym polimerem, o czym świadczy mniejsza różnica w potencjale separacji piku redukcji i utlenienia dla kompozytu.

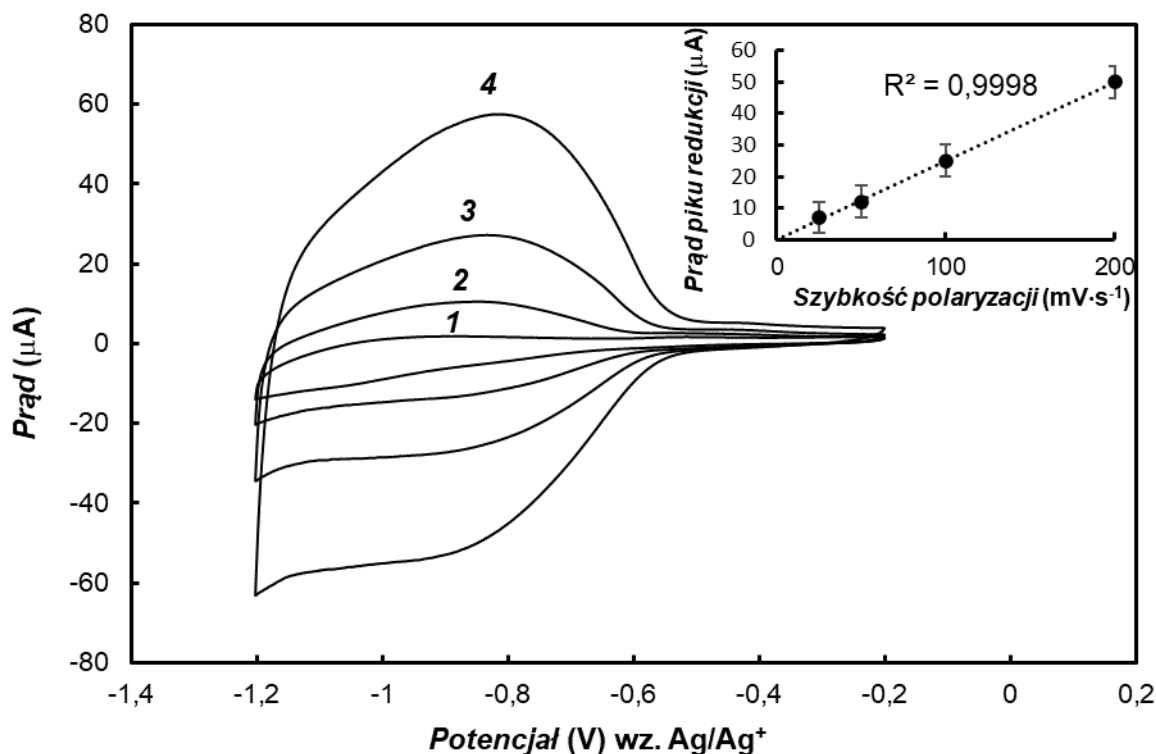
Zbadano elektrochemiczną stabilność kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b (**Rys. 106a**) oraz polimeru C₆₀Pd₃ syntezowanego chemicznie (**Rys. 106b**) w różnym zakresie potencjałowym. W tym celu po naniesieniu warstwy materiału na elektrodę złotą zarejestrowano po 10 cykli

chronowoltamperometrycznych w zakresie potencjałów od -0,2 do -1,2 V; od -0,2 do -1,4 V oraz od -0,2 do -1,8 V. Powolny proces rozkładu obu materiałów obserwuje się, gdy potencjał zawracania przekracza wartość -1,6 V. W zakresie potencjałów od -0,2 do -1,8 V z każdym kolejnym cyklem woltamperometrycznym prąd piku redukcji i utlenienia maleje, co świadczy o degradacji warstwy elektroaktywnej. Niemniej jednak w przypadku kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ spadek wartości prądów pierwszego piku redukcji jest w pierwszych sześciu cyklach dużo mniejszy (od 0,3 do 3%) w porównaniu do spadku jaki następuje w czystym polimerze (od 10 do 25%). Świadczy to o wpływie krzemionki na stabilność polimeru $C_{60}Pd_3$.



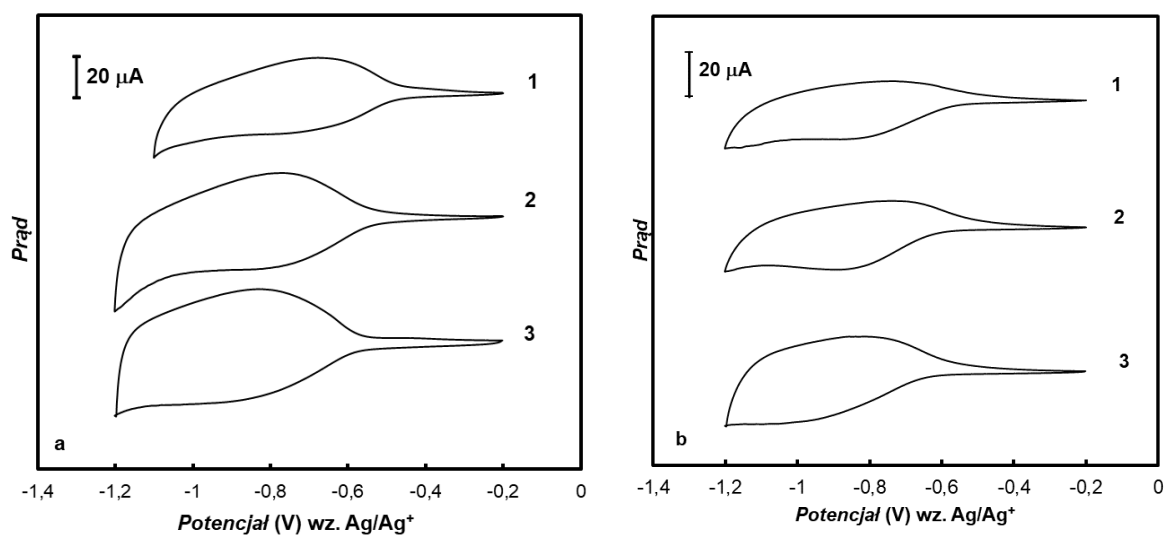
Rys. 106. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w różnych zakresach potencjałów dla: a) kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ oraz b) polimeru $C_{60}Pd_3$ zsyntezowanego chemicznie naniesionych na elektrodę złotą w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1M TEAP. Szybkość zmian potencjału wynosiła $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na **Rys. 107** przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ stosując różne szybkości polaryzacji. Zależność prądu piku katodowej redukcji od szybkości polaryzacji jest liniowa (**Rys. 107**). Świadczy to o udziale formy osadzonej na elektrodzie złotej w procesie wymiany ładunku.



Rys. 107. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1M TEAP dla kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b naniesionego na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła: 1) 25, 2) 50, 3) 100 oraz 4) 200 mV·s⁻¹. Wewnątrz wykres przedstawiający zależność prądu piku redukcji od szybkości polaryzacji.

Zbadano również wpływ elektrolitu podstawowego na rejestrowane krzywe chronowoltamperometryczne kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b oraz polimeru C₆₀Pd₃ (**Rys. 108**). Uzyskane wyniki pokazują, że wielkość kationu elektrolitu podstawowego ma wpływ na rejestrowane prądy redukcji. W przypadku obu materiałów zauważalne jest przesunięcie potencjału piku redukcji w stronę potencjałów bardziej dodatnich wraz ze wzrostem wielkości kationu elektrolitu podstawowego. Dodatkowo wzrasta również odwracalność procesów redoks wg kolejności THxAP<TBAP<TEAP. Jest to spowodowane możliwością wnikięcia kationów elektrolitu podstawowego pomiędzy struktury polimerowe. W każdym elektrolicie uzyskane krzywe chronowoltamperometryczne dla kompozytu C₆₀Pd₃@MCM-48b cechują się lepiej zdefiniowanym kształtem pików oraz większą odwracalnością procesów redoks w porównaniu z czystym polimerem C₆₀Pd₃.



Rys. 108. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1M: 1) THxAP, 2) TBAP oraz 3) TEAP dla: a) kompozytu $C_{60}Pd_3@MCM-48b$ oraz b) polimeru $C_{60}Pd_3$ zsyntezowanego chemicznie naniesionych na elektrodę złotą. Szybkość polaryzacji wynosiła $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. Podsumowanie

Nauka jest dziedziną życia, która każdego dnia potrafi nas zaskakiwać. Cytując słowa polskiej noblistki Marii Skłodowskiej-Curie: „*Nauczyłam się, że droga postępu nie jest ani szybka ani łatwa.*”. Podejmując badania związane z opracowaniem sposobu syntezy nowych kompozytów niejednokrotnie zmagalam się z trudnościami, których rozwiązanie wymagało wiele czasu i cierpliwości. Pomimo wielu drobnych sukcesów, wciąż pozostały problemy, na których rozwiązanie przyjdzie jeszcze czas.

Celem mojej pracy było opracowanie sposobów syntezy kompozytów składających się z uporządkowanych mezoporowatych krzemionek z polipirolem oraz polimerem C₆₀Pd. Poprzez zastosowanie skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, adsorpcji-desorpcji azotu, spektroskopii IR, termogravimetrii oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej określiłam skład i morfologię otrzymanych struktur. Wykorzystanie metod elektrochemicznych takich jak: chronowoltamperometria cykliczna, czy woltamperometria fali prostokątnej pozwoliło na szczegółowe zbadanie właściwości elektrochemicznych syntezowanych kompozytów.

W swojej pracy pokazałam, że możliwe jest otrzymanie wiskersów polipirołu, których struktura odwzorowuje kształt porów krzemionek użytych podczas syntezy. Do najważniejszych osiągnięć zaliczam:

- określenie warunków tworzenia kompozytów krzemionki MCM-48 oraz MCM-41 z polipirolem
- określenie struktury wiskersów polipirołu otrzymanych po rozpuszczeniu krzemionki z kompozytów
- zbadanie właściwości elektrochemicznych zarówno kompozytów jak i wiskersów

- zbadanie możliwości zastosowania kompozytu polipirol@MCM-48 w detekcji dopaminy w obecności interferentów takich jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy
- opracowania sposobu syntezy kompozytu C₆₀Pd@MCM-48, w którym polimer znajduje się zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz krzemionki.
- ustalenie właściwości elektrochemicznych zsyntezowanego kompozytu C₆₀Pd@MCM-48.

W przypadku kompozytów z udziałem polipirolu zaproponowane metody syntezy pozwoliły tworzyć materiały, dla których polimer tworzył cienkie warstwy na ściankach porów krzemionki. Dzięki temu materiał kompozytowy zachowywał morfologię mezoporowatą i jednocześnie zawierał elektroaktywny składnik polimerowy.

Otrzymane kompozyty składające się z mezoporowatej krzemionki oraz polipirolu wykazują lepsze właściwości elektrochemiczne w porównaniu z czystym polipirolem syntezowanym chemicznie. Cechują się one większą odwracalnością procesu utlenienia i redukcji, wyraźnie ukształtowanymi pikami redoks oraz większą wartością prądu faradajowskiego pikę utlenienia w porównaniu do czystego polimeru. Podobne właściwości elektrochemiczne wykazują wiskersy polipirolu otrzymane po usunięciu krzemionki z kompozytów.

Znacznie zwiększona powierzchnia właściwa oraz niecałkowite wypełnienie porów polimerem w kompozycie stworzyło idealne warunki do wykorzystania go w detekcji dopaminy. Modyfikowana elektroda złota kompozytem polipirol@MCM-48 pozwala na selektywne i czułe oznaczenie dopaminy nawet w obecności interferentów takich jak: kwas moczowy czy kwas askorbinowy.

Tworzenie struktur, w których polimer koordynacyjny C₆₀Pd znajduje się jedynie w porach krzemionki jest znacznie trudniejsze. Zsyntezowany kompozyt C₆₀Pd₃@MCM-48 zawierający polimer zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz krzemionki wykazuje podobne właściwości elektrochemiczne do czystego polimeru C₆₀Pd₃. Należy jednak zauważyć, że wykorzystanie

krzemionki w procesie syntezy pozytywnie wpływa na stabilność elektrochemiczną polimeru oraz na odwracalność procesów redukcji i utlenienia.

Opisane właściwości elektrochemiczne stwarzają możliwość dalszego wykorzystania kompozytów polipirolu i mezoporowatej krzemionki zarówno w elementach bioczuJNIKÓW jak i kondensatorach. W dalszym ciągu jednak szereg zagadnień dotyczących elektrochemii kompozytów wymaga kolejnych badań. Do najważniejszych z nich można zaliczyć:

1. Określenie sposobu syntezy kompozytu składającego się z polimeru C₆₀Pd oraz mezoporowatej krzemionki, w którym polimer znajdował by się wyłącznie w porach krzemionki. Układ ten, przybierając strukturę wiskersów stanie się nanomateriałem zdolnym do magazynowania dużych ilości energii.
2. Zaprojektowanie kondensatora, w którym wykorzystane zostaną kompozyty polipirolu oraz polimeru C₆₀Pd z mezoporowatą krzemionką jako materiały elektroaktywne.
3. Dokładne ustalenie warunków oraz sposobu wykorzystania kompozytu polipirol@MCM-48 w bioczuJNIKU służącym do detekcji dopaminy w obecności interferentów.

Większość wyników prezentowanych w tej pracy stało się podstawą publikacji:

Wysocka-ŻoŁopa M., ZabŁocka I., Basa A., Winkler, K., Formation and characterization of mesoporous silica MCM-48 and polypyrrole composite. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 53(1) (2017) 78.

ZabŁocka I., Wysocka-ŻoŁopa M., Winkler K., Electrochemical detection of dopamine at a gold electrode modified with a polypyrrole-mesoporous silica molecular sieves (MCM-48) film. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(1) (2019) 111.

Wysocka-ŻoŁopa M., ZabŁocka I., Grądzka E., Goclon J., Winkler K., Synthesis and characterization of polypyrrole@ MCM-41 nanocomposites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317 (2021) 110954.

6. Streszczenie

Założeniem pracy było opracowanie sposobu syntezy kompozytów mezoporowatej krzemionki z polimerami przewodzącymi takimi jak: polipirol oraz C₆₀Pd, a następnie zbadanie ich morfologii oraz właściwości elektrochemicznych.

W części teoretycznej przedstawiono charakterystykę głównych materiałów mezoporowatych z uwzględnieniem dotychczasowych badań na temat syntezy kompozytów z polimerami przewodzącymi. Najwięcej uwagi poświęcono krzemionkom z grupy uporządkowanych materiałów mezoporowatych (OMS).

W celu określenia morfologii oraz składu otrzymywanych struktur wykorzystano skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię w podczerwieni oraz rentgenowską spektrometrię fotoelektronów. Dodatkowo zarejestrowano izotermy adsorpcji-desorpcji azotu oraz krzywe termogravimetryczne. W badaniach elektrochemicznych wykorzystano głównie technikę chronowoltamperometrii cyklicznej, jak również woltamperometrię fali prostokątnej.

Do tworzenia kompozytów wykorzystano krzemionki MCM-41 oraz MCM-48. Oba materiały syntezowano w postaci kulistych struktur o średnicy od 400 do 800 nm. Krzemionka MCM-41 charakteryzuje się heksagonalnym ułożeniem porów, zaś krzemionka MCM-48 posiada pory o ułożeniu regularnym. Zakres średnicy porów w obu materiałach zawiera się w granicy 3 nm, a powierzchnia właściwa wynosi 0,86 oraz 0,74 m²·g⁻¹ odpowiednio dla MCM-41 oraz MCM48.

Synteza kompozytów z polipirolelem opiera się na wprowadzeniu monomeru pirolu wewnątrz krzemionki, a następnie jego polimeryzacji z wykorzystaniem chlorku żelaza (III). Badania struktury kompozytów polipirol@MCM-41 oraz polipirol@MCM-48 potwierdzają obecność polimeru wewnątrz porów krzemionki. Podczas procesu polimeryzacji struktura

krzemionki pozostaje nienaruszona. Niemniej jednak polimer osadza się na wewnętrznych ścianach porów nie zapelniając ich całkowicie. Porównanie zmiany średnicy i objętości porów oraz powierzchni właściwej czystych krzemionek oraz syntezowanych kompozytów wykazuje, że w przypadku kompozytu polipirol@MCM-48 grubość warstwy polipirolu osadzonego wewnątrz porów jest znacznie większa, niż w przypadku kompozytu polipirol@MCM-41. Dzięki obecności krzemionki, stabilność termiczna kompozytów polipirol@MCM-41 oraz polipirol@MCM-48 wzrasta w porównaniu do czystego polimeru.

Kompozyty polipirol@MCM-41 oraz polipirol@MCM-48 cechują się znacznie większą odwracalnością procesów utlenienia i redukcji w porównaniu z polipirolelem syntezowanym chemicznie. Dodatkowo piki utlenienia i redukcji charakteryzują się lepiej zdefiniowanym kształtem jak również wysoką odpowiedzią prądową w porównaniu do czystego polimeru. Jest to efektem zwiększonej powierzchni materiału elektroaktywnego przez zastosowanie mezoporowatej krzemionki. W procesie wymiany ładunku bierze udział materiał osadzony na elektrodzie (kompozyt polipirol@MCM-41 oraz kompozyt@MCM-48), o czym świadczy liniowa zależność prądu piku utlenienia od szybkości polaryzacji.

Usunięcie krzemionki z kompozytów polipirol@MCM-41 oraz polipirol@MCM-48 skutkuje otrzymaniem nanostruktur polimerowych w postaci cienkich włosów zlepionych w większe aglomeraty. Ułożenie polipirolu po usunięciu krzemionki odzwierciedla strukturę porów krzemionek użytych w syntezie kompozytów. Wiskersowe struktury polipirolu posiadają dużą powierzchnię elektroaktywną, co skutkuje znacznym polepszeniem właściwości elektrochemicznych w porównaniu do polipirolu syntezowanego chemicznie.

Dzięki niecałkowitemu zapelnieniu porów krzemionki polipirolelem w kompozycie polipirol@MCM-48 możliwe jest wykorzystanie tego materiału przy elektrochemicznej detekcji dopaminy. Użycie elektrody złotej pokrytej kompozytem polipirol@MCM-48 przy detekcji dopaminy powoduje prawie 3-krotny wzrost natężenia prądu piku utlenienia dopaminy w porównaniu

do czystej elektrody. Jest to wynikiem pokrywania się potencjałów utlenienia polipirolu i dopaminy, a w efekcie wykazanie wysokiej elektrokatalitycznej aktywności kompozytu w stosunku do dopaminy. Granica wykrywalności dopaminy z zastosowaniem chronowoltamperometrii cyklicznej wynosi $2,5 \mu\text{M}$, a liniowy zakres zmian prądu pikowego od stężenia obserwowany jest przy stężeniach od $10 \mu\text{M}$ do $1,2 \text{ mM}$. W przypadku woltamperometrii fali prostokątnej granica wykrywalności wynosi $0,7 \mu\text{M}$, a liniowy zakres zmian prądu pikowego od stężenia obserwowany jest przy stężeniach od 2 do $250 \mu\text{M}$. Użycie kompozytu polipirol@MCM-48 do modyfikowania powierzchni elektrody złotej w celu detekcji dopaminy umożliwia oznaczenie ilościowe i jakościowe tego analitu w obecności interferentów takich jak: kwas askorbinowy oraz kwas moczowy.

Synteza kompozytu mezoporowatej krzemionki z polimerem przewodzącym typ „*n*” jest ważnym elementem z punktu tworzenia kondensatorów. Opracowana metoda syntezy pozwala na otrzymanie kompozytu krzemionki MCM-48 z polimerem fullerenowym C_{60}Pd . W przypadku tego kompozytu polimer znajduje się zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz krzemionki tworząc większe skupiska. Zastosowanie krzemionki zwiększa stabilność elektrochemiczną polimeru oraz polepsza jego właściwości elektrochemiczne w porównaniu do czystego polimeru. W kompozycie $\text{C}_{60}\text{Pd}_3\text{@MCM-48}$ proces redukcji i utlenienia jest bardziej odwracalny przy jednoczesnym wzroście wartości prądów tych pików w porównaniu do czystego polimeru syntezowanego chemicznie.

7. Abstract

Studies were focused on the new synthesis procedures of mesoporous silica and conductive polymer. Polypyrrole and coordination $C_{60}Pd$ polymers were applied as a polymeric competent of studied composites. Morphology spectroscopic and electrochemical properties of formed material were investigated.

In the theoretical part of the manuscript main mesoporous materials are described. The most attention was paid to silicas from the group of ordered mesoporous materials (OMS). In this part of the manuscript, the knowledge on the composites of mesoporous and polymeric materials is briefly p

Scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectrometry were used to determine the morphology and composition of the obtained structures. Additionally, nitrogen adsorption-desorption isotherms and thermogravimetric curves were recorded. In electrochemical studies were used cyclic voltammetry and square wave voltammetry.

MCM-41 and MCM-48 silicas were used to create composites. Both materials were synthesized as spherical structures with a diameter of 400 to 800 nm. MCM-41 silica has a hexagonal arrangement of pores, while MCM-48 silica has pores of regular arrangement. The pore diameter range in both materials is 3 nm, and the specific surface area is 0.86 and 0.74 $m^2 \cdot g^{-1}$ for MCM-41 and MCM48, respectively.

The synthesis of composites with polypyrrole is based on the introduction of the pyrrole monomer into the silica pores and its subsequent polymerization with the use of iron (III) chloride. Results of the SEM, TEM, IR spectroscopy and nitrogen adsorption-desorption mesurments confirm the presence of the polymer inside the pores of silica. The structure of the silica remains intact during the polymerization

process. Nevertheless, the polymer settles on the inner walls of the pores without completely filling them. The comparison of the change in the pore diameter and volume as well as the specific surface area of pure silicas and the synthesized composites shows that in the case of the polypyrrole@MCM-48 composite, the thickness of the polypyrrole layer deposited inside the pores is much greater than in the case of the polypyrrole@MCM-41 composite. Due to the presence of silica, the thermal stability polymeric component introduced to the silica pores increases compared to pure polymer.

The polypyrrole@MCM-41 and polypyrrole@MCM-48 composites also exhibit much greater reversibility of the redox processes under voltametric conditions compared to chemically synthesized polypyrrole. In addition, the oxidation and reduction peaks are characterized by a better defined shape as well as a high current response compared to pure polymer. This is due to the increased surface area of the electroactive material through the use of mesoporous silica.

Removal of silica from the composites of polypyrrole@MCM-41 and polypyrrole@MCM-48 results in polymer nanostructures formation in the form of thin hairs clumped into larger agglomerates. The arrangement of the polypyrrole after removal of the silica reflects the pore structure of the silicas used in the synthesis of the composites. Polypyrrole structures have a large electroactive surface. Also in this case, a significant improvement in electrochemical properties compared to chemically synthesized polypyrrole is observed due to the large surface of electroactive material.

Due to incomplete filling of the silica pores with polypyrrole in the polypyrrole@MCM-48 composite it is possible to use this material for electrochemical dopamine detection. The use of a gold electrode coated with the polypyrrole@MCM-48 composite for dopamine detection causes almost 3-fold increase in the value of the dopamine oxidation peak compared to the pure electrode. Such behavior is related to the overlapping of the oxidation potentials of polypyrrole and dopamine, and mediation of electron transfer during to dopamine oxidation. The limit of detection for dopamine

using cyclic chronovoltammetry is 2.5 μM and the range of linearity is from 10 μM to 1.2 mM. For square wave voltammetry, the detection limit is 0.7 μM and the range of linearity is 2 to 250 μM . The use of the polypyrrole@MCM-48 composite deposited on the surface of the gold electrode, enables the quantitative and qualitative determination of dopamine in the presence of interferents such as ascorbic acid and uric acid.

The synthesis of the composite of mesoporous silica with the "n" type conducting polymer is an important issue particularly for the charge storage devices production. The developed method of synthesis allows to obtain a composite of MCM-48 silica with C₆₀Pd fullerene polymer. In this composite, the polymer is formed both inside and outside of the silica pores to form larger clusters. The use of silica increases the electrochemical stability of the polymer and improves its electrochemical properties compared to a pure polymer. In the C₆₀Pd@MCM-48 composite, the reduction and oxidation process is more reversible with the simultaneous increase in the reduction currents compared to pure chemically synthesized polymer.

8. Wykaz prac opublikowanych

Wysocka-Żołopa M., Zabłocka I., Basa A., Winkler K., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 53(1) (2017) 78. Formation and characterization of mesoporous silica MCM-48 and polypyrrole composite.

Zabłocka I., Wysocka-Żołopa M., *Wiadomości Chemiczne* 72, 11-12 (2018) 841. Kompozyty uporządkowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych z rodziny M41S.

Zabłocka I., Wysocka-Żołopa, M., Winkler K., *International Journal of Molecular Sciences*, 20(1) (2019) 111. Electrochemical detection of dopamine at a gold electrode modified with a polypyrrole-mesoporous silica molecular sieves (MCM-48) film.

Wysocka-Żołopa M., Zabłocka I., Grądzka E., Goclon J., Winkler K., *Microporous and Mesoporous Materials*, 317 (2021) 110954. Synthesis and characterization of polypyrrole@MCM-41 nanocomposites.

9. Wykaz ważniejszych symboli i indeksów

Związki chemiczne

AA – kwas askorbinowy
AN – anilina
APS – nadsiarczan amonu
CTBA – bromek heksadecylotrimetyloamoniów
DA – dopamina
EtOH – etanol
[Fe(CN)₆]⁴⁻ – kompleks heksacyjanożelazianowy
PANI – polianilina
Pd(dba) – kompleks tri(dibenzylidenoaceton) dipalladu
PEO – alkilopoli(tlenek etylenu)
PPy – polipirol
RGO – zredukowany tlenek grafenu
TBAP – nadchloran tetra(n-butylo)amoniowy
TEAP – nadchloran tetra(etylo)amoniowy
TEOS – tetraetyloortokrzemian
THEOS – tetrakis(2-hydroksyetylo)ortokrzemian
TH_xAP – nadchloran tetra(n-heksylo)amoniowy
TMOS – tetrametyloortokrzemian
TMVS – tetrametoksywinylosilan
UA – kwas moczowy

Skróty

1D – jednowymiarowy
2D – dwuwymiarowy
3D – trójwymiarowy
BET – teoria par Brunauera, Emmetta i Tellera
CMC – krytyczne stężenie micelarne (Critical Micellization Concentration)
COFs – organiczne szkielety kowalencyjne
COK – Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
CP – polimery koordynacyjne
CV – chronowoltamperometria cykliczna
DFT – teoria funkcjonałów gęstości
DPV – woltamperometria różnicowa
DRIFT – metoda odbicia rozproszonego w podczerwieni
EDX – analiza rentgenowska (Energy Dispersive X-ray Analysis)
FDU – Fudan University
FSM – Folded Sheets os Mesoporous Materials
GCE – szklana elektroda węglowa
HMM – Hiroshima Mesoporous Material
HMS – Heksagonal Mesoporous Sieves
IPE – punkt izoelektryczny
IR – spektrometria w podczerwieni

IZA – *International Zeolite Association*
KIT – *Korea Advanced Institute of Science and Technology*
LSV – *woltamperometria liniowa*
MCM – *Mobil Composition of Matter*
MOFs – *szkielety metalo-organiczne*
OMMs – *uporządkowane materiały mezoporowate*
POMs – *polioksometalany*
SBA – *Santa Barbara Amorphous*
SBU – *drugorzędne jednostki budujące (Secondary Building Units)*
SEM – *skaningowa mikroskopia elektronowa*
SWV – *woltamperometria fali prostokątnej*
TEM – *transmisyjna mikroskopia elektronowa*
TGA – *termograwimetria*
TUD – *Technical Delft University*
XSP – *rentgenowska spektrometria fotoelektronów*

Pozostałe symbole i indeksy

A – *powierzchnia elektrody*
 a_s – *powierzchnia właściwa*
 C_{DA} – *stężenie dopaminy*
 C_s – *pojemność właściwa*
D – *współczynnik dyfuzji*
 δE – *zmiana potencjału*
 δi – *zmiana prądu*
E – *potencjał elektrody*
 $E_{1/2}$ – *potencjał w połowie formowania się piku*
 E_{pa} – *potencjał w maksimum natężenia prądu utlenienia*
 E_{pk} – *potencjał w maksimum natężenia prądu redukcji*
 Γ – *stopień pokrycia powierzchni*
 i_p – *prąd piku*
 i_{pa} – *prąd piku utlenienia*
 i_{pk} – *prąd piku redukcji*
 I_F – *prąd faradajowski*
 I_p – *prąd pojemnościowy*
m – *nachylenie krzywej kalibracji*
n – *liczba elektronów wymienianych w reakcji*
O – *pik utlenienia*
R – *pik redukcji*
s – *odchylenie standardowe prądu piku ślepej próby*
T – *temperatura*
v – *szybkość zmian potencjału*
 V_p – *objętość porów*

10. Bibliografia

- [1] K.S.W. Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241, 3.
- [2] J. Rouquerol *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66, 1739.
- [3] B. Zdravkov *et al.*, *Open Chemistry*, 2007, 5, 269.
- [4] R.L. Burwell, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units–Appendix II // Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - appendix 2: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry*. Pergamon, 1976.
- [5] M.M. Dubinin, A.A. Isirikyan, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1980, 29, 6.
- [6] E.A. Boucher, *Journal of Materials Science*, 1976, 11, 1734.
- [7] K. Kaneko, *Journal of Membrane Science*, 1994, 96, 59.
- [8] R. Colman, N.D. Vitharana, *Proceedings 8th Australia New Zealand Conference on Geomechanics*, Hobart. Institution of Engineers, Australia, 1999.
- [9] M. Ruike *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98, 9594.
- [10] A.G. Slater, A.I. Cooper, *Science (New York, N.Y.)*, 2015, 348, 8075.
- [11] B. Bogdanov *et al.*, *Natural&Mathematical science*, 2009, 4, 6.
- [12] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. R.E. Krieger, 1984.
- [13] H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001, 137.
- [14] V. Blay, L.F. Bobadilla, A. Cabrera García, *Zeolites and Metal-Organic Frameworks: From Lab to Industry*. Amsterdam University Press, 2018.
- [15] B. Ilić, S.G. Wettstein, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239, 221.
- [16] *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH, 2010.
- [17] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types: Dedicated to Walter M. Meier*. Elsevier, 2007.
- [18] T.B. Reed, D.W. Breck, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78, 5972.
- [19] T. Abdullahi, Z. Harun, M.H.D. Othman, *Advanced Powder Technology*, 2017, 28, 1827.
- [20] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, 1967, US Patent No. 3,308,069.
- [21] E.M. Flanigen *et al.*, *Nature*, 1978, 271, 512.
- [22] S.T. Wilson *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104, 1146.
- [23] Zhao *et al.*, *Science (New York, N.Y.)*, 1998, 279, 548.
- [24] J.S. Beck *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114, 10834.
- [25] C.T. Kresge *et al.*, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [26] H. Li *et al.*, *Nature*, 1999, 402, 276.
- [27] E.B.G. Johnson, S.E. Arshad, *Applied Clay Science*, 2014, 97–98, 215.
- [28] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, *Chemical reviews*, 2010, 110, 4606.
- [29] A. Elrasheedy *et al.*, *Membranes*, 2019, 9, 88.
- [30] https://www.vistec.ac.th/academic/research_detail.php?school=MSE&id=198,
- [31] Reticular Chemistry Structure Resource, <http://rcsr.anu.edu.au/home.>,
- [32] N.W. Ockwig *et al.*, *Accounts of chemical research*, 2005, 38, 176.
- [33] M. O’Keeffe *et al.*, *Accounts of chemical research*, 2008, 41, 1782.
- [34] G. Férey, *Chemical Society reviews*, 2008, 37, 191.
- [35] K.K. Gangu *et al.*, *Inorganica Chimica Acta*, 2016, 446, 61.
- [36] Z.-P. Deng *et al.*, *CrystEngComm*, 2012, 14, 6548.
- [37] X. Li *et al.*, *Crystal Growth & Design*, 2009, 9, 3423.
- [38] M. Hakimi *et al.*, *Polyhedron*, 2014, 70, 92.
- [39] S. Banfi *et al.*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, 2714.
- [40] J.-B. Li *et al.*, *CrystEngComm*, 2012, 14, 4444.
- [41] C. Oliver Kappe, *Chemical Society reviews*, 2008, 37, 1127.
- [42] S. Caddick, *Tetrahedron*, 1995, 51, 10403.
- [43] K. Akhbari, A. Morsali, P. Retailleau, *Ultrasonics sonochemistry*, 2013, 20, 1428.
- [44] M. Martos *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 2939.

- [45] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30, 1667.
- [46] P. Massiani, A. Gédéon, F. Babonneau, *Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges*. Elsevier Science Limited, 2008.
- [47] F. Himeur *et al.*, *Solid State Sciences*, 2010, 12, 418.
- [48] S.-Y. Ding, W. Wang, *Chemical Society reviews*, 2013, 42, 548.
- [49] A.P. Côté *et al.*, *Science (New York, N.Y.)*, 2005, 310, 1166.
- [50] X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chemical Society reviews*, 2012, 41, 6010.
- [51] S.S. Han *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 11580.
- [52] R.W. Tilford *et al.*, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2008, 20, 2741.
- [53] E.L. Spitler *et al.*, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2012, 51, 2623.
- [54] D.N. Bunck, W.R. Dichtel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2012, 51, 1885.
- [55] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, 530.
- [56] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2008, 47, 3450.
- [57] F.J. Uribe-Romo *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 11478.
- [58] R.W. Tilford *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 5296.
- [59] J.W. Colson *et al.*, *Science (New York, N.Y.)*, 2011, 332, 228.
- [60] N.A.A. Zwaneveld *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 6678.
- [61] C.-X. Wang *et al.*, *Physical chemistry chemical physics*, 2019, 21, 13222.
- [62] C.-Z. Guan, D. Wang, L.-J. Wan, *Chemical Communications*, 2012, 48, 2943.
- [63] N.L. Campbell *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 204.
- [64] L.K. Ritchie *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132, 132.
- [65] B.J. Smith *et al.*, *ACS central science*, 2017, 3, 58.
- [66] C. Bai, P. Colombo, *Ceramics International*, 2018, 44, 16103.
- [67] P. Ma *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378, 281.
- [68] D. Liu *et al.*, *Chemical Communications*, 2013, 49, 3673.
- [69] W. Tian *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2020, 27, 1909265.
- [70] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2006, 18, 2073.
- [71] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2000, 12, 62.
- [72] Y. Zou, B.-X. Han, *Energy & Fuels*, 2001, 15, 1383.
- [73] T. ZHANG *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2004, 105, 53.
- [74] H. Marsh, B. Rand, *Carbon*, 1971, 9, 63.
- [75] H. Tamai *et al.*, *Chemistry of Materials*, 1996, 8, 454.
- [76] N. Patel, K. Okabe, A. Oya, *Carbon*, 2002, 40, 315.
- [77] A. Oya, N. Kasahara, *Carbon*, 2000, 38, 1141.
- [78] R.W. Pekala, *Journal of Materials Science*, 1989, 24, 3221.
- [79] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57, 603.
- [80] M. Thommes *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87, 1051.
- [81] Rahman *et al.*, *Energies*, 2019, 12, 4565.
- [82] P.G. Cheremskoj, *Metodi izsledovania poresti tvurdi tel. Energoatomizdat*, 1985.
- [83] T.J. Mays, in *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005*, Elsevier, 2007, 160, 57.
- [84] C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, *Tetrahedron*, 2008, 64, 2011.
- [85] D. Zhao *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120, 6024.
- [86] R. Narayan *et al.*, *Pharmaceutics*, 2018, 10, 118.
- [87] F. Kleitz *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 14296.
- [88] S. Inagaki, in *Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials, Proceedings of the Meeting on Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials*, Elsevier, 2004, 148, 109.
- [89] J.C. Jansen *et al.*, *Chemical Communications*, 2001, 713.
- [90] T. Yokoi *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 13664.
- [91] J. Jammaer *et al.*, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 8290.
- [92] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chemical Communications*, 2000, 575.

- [93] D. Kumar *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 187–188, 109.
- [94] S. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117, 1.
- [95] S. Wang, H. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 97, 21.
- [96] T. Ukmar, O. Planinšek, *Acta Pharmaceutica*, 2010, 60, 373.
- [97] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered mesoporous materials*. Wiley-VCH, 2013.
- [98] K.S. Kim *et al.*, *Journal of Porous Materials*, 2015, 22, 1297.
- [99] S. Ge *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 539, 154.
- [100] A. Mayoral, R.M. Blanco, I. Diaz, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2013, 90, 23.
- [101] *Nanoporous materials: science and engineering*. Imperial College Press, 2004.
- [102] A. Galarneau *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2003, 27, 73.
- [103] R. Javad Kalbasi, A. Zirakbash, *RSC Advances*, 2015, 5, 12463.
- [104] M. Vialpando *et al.*, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 100, 3411.
- [105] C.-Y. Chen *et al.*, *Microporous Materials*, 1993, 2, 27.
- [106] M. Luechinger *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 64, 203.
- [107] A. Galarneau *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 201, 105.
- [108] A. Firouzi *et al.*, *Science*, 1995, 267, 1138.
- [109] A. Monnier *et al.*, *Science*, 1993, 261, 1299.
- [110] A. Sayari, *Chemistry of Materials*, 1996, 8, 1840.
- [111] S. Biz, M.L. Occelli, *Catalysis Reviews*, 1998, 40, 329.
- [112] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials*, 1996, 8, 2068.
- [113] A.A. Romero *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 5294.
- [114] J.C. Vartuli *et al.*, *Chemistry of Materials*, 1994, 6, 2317.
- [115] J. Xu *et al.*, *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 3690.
- [116] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 927.
- [117] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 3862.
- [118] M. Grün *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 207.
- [119] K. Schumacher, M. Grün, K.K. Unger, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 201.
- [120] K. Yano, Y. Fukushima, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14, 1579.
- [121] R.I. Nooney *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 4721.
- [122] Y.-D. Chiang *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 13158.
- [123] Y.-S. Lin *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 4570.
- [124] F. Lu *et al.*, *Small*, 2009, 5, 1408.
- [125] T.-W. Kim, P.-W. Chung, V.S.-Y. Lin, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 5093.
- [126] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chemical Reviews*, 2008, 108, 3893.
- [127] L. Wei, T. Tang, B. Huang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42, 941.
- [128] L. Wei, N. Hu, Y. Zhang, *Materials*, 2010, 3, 4066.
- [129] P. León D. *et al.*, *Macromolecular Symposia*, 2006, 245–246, 628.
- [130] B.L. López *et al.*, *e-Polymers*, 2005, 5.
- [131] N. Wang *et al.*, *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 157, 44.
- [132] X. Wang *et al.*, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 1287.
- [133] J. Xi *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 88, 1.
- [134] S. Kim, E.-J. Hwang, S.-J. Park, *Current Applied Physics*, 2008, 8, 729.
- [135] H. Kao, Y. Tsai, S. Chao, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 1261.
- [136] J. He *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2003, 15, 3894.
- [137] K. Moller, T. Bein, R.X. Fischer, *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 1841.
- [138] F.-A. Zhang, D.-K. Lee, T.J. Pinnavaia, *Polymer*, 2009, 50, 4768.
- [139] V.S.-Y. Lin *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 9040.
- [140] Q. Cheng *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98, 504.
- [141] Q. Fu *et al.*, *Advanced Materials*, 2003, 15, 1262.
- [142] Z. Zhou, S. Zhu, D. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 2428.
- [143] M. Kruk *et al.*, *Macromolecules*, 2008, 41, 8584.
- [144] F. Audouin *et al.*, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, 29, 914.
- [145] F. Hoffmann *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45, 3216.
- [146] D.Y. Takamori *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274, 212.

- [147] M. Sasidharan, N.K. Mal, A. Bhaumik, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 278.
- [148] Min S. Cho *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23, 713.
- [149] S. Weng *et al.*, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, 69, 130.
- [150] Y.-Q. Dou *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 341, 353.
- [151] F.F. Fang, H.J. Choi, W.S. Ahn, *Composites Science and Technology*, 2009, 69, 2088.
- [152] M.S. Cho, H.J. Choi, W.-S. Ahn, *Langmuir*, 2004, 20, 202.
- [153] R. Guo *et al.*, *ChemPhysChem*, 2005, 6, 2025.
- [154] A. Mehdinia *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39, 88.
- [155] Q. Cheng *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93, 263.
- [156] M. Shafiqabadi, A. Dashti, H.-A. Tayebi, *Synthetic Metals*, 2016, 212, 154.
- [157] L. Gai *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288, 109584.
- [158] L.D. Pérez *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111, 2229.
- [159] J.M. Campos *et al.*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9, 3966.
- [160] M.L. Cerrada *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130, 215.
- [161] A. Bento *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 2012, 415–416, 702.
- [162] H. Nakajima *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, 41, 3324.
- [163] R. Barranco-García *et al.*, *Polymer*, 2018, 151, 218.
- [164] B.M. Abu-Zied, M.A. Hussein, A.M. Asiri, *Composites Part B: Engineering*, 2014, 58, 185.
- [165] L. Feng *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95, 3550.
- [166] A.G. Pattantyus-Abraham, M.O. Wolf, *Chemistry of Materials*, 2004, 16, 2180.
- [167] M.A. Sibeko *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2016, 51, 3957.
- [168] L.D. Pérez *et al.*, *e-Polymers*, 2007, 7.
- [169] M.T. Run *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 105, 341.
- [170] Ł. Laskowski *et al.*, *Molecules*, 2019, 24, 2395.
- [171] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure and Applied Chemistry*, 2002, 74, 857.
- [172] J.E. de Albuquerque *et al.*, *Synthetic Metals*, 2004, 146, 1.
- [173] W.J. Feast *et al.*, *Polymer*, 1996, 37, 5017.
- [174] T. Lindfors, L. Harju, *Synthetic Metals*, 2008, 158, 233.
- [175] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 177, 293.
- [176] O.L. Gribkova *et al.*, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, 42, 1085.
- [177] Zh.A. Boeva, V.G. Sergeev, *Polymer Science Series C*, 2014, 56, 144.
- [178] T. Takei *et al.*, *Journal of Porous Materials*, 2005, 12, 337.
- [179] L. Zu *et al.*, *Materials*, 2015, 8, 1369.
- [180] Z. Hu *et al.*, *Polymer Composites*, 2017, 38, 1616.
- [181] Y. Huang *et al.*, *Nano Energy*, 2016, 22, 422.
- [182] Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems. CRC Press, 2003.
- [183] M. Nakayama *et al.*, *Synthetic Metals*, 2002, 128, 57.
- [184] Q. Cheng *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 94, 193.
- [185] F.F. Fang, H.J. Choi, W.-S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130, 338.
- [186] H. Nagashima *et al.*, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 377.
- [187] K. Winkler *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147, 2597.
- [188] E. Brancewicz *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2014, 128, 91.
- [189] A. Hayashi *et al.*, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, 2116.
- [190] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. Wiley-VCH, 2000.
- [191] A. Cygański, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Podstawy metod elektroanalizy. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1999.
- [192] A. Barański, Z. Galus, Elektroanalizy i metody wyznaczania stałych fizykochemicznych: praca zbiorowa. Państw. Wydaw. Naukowe, 1979.
- [193] <http://pirg.ch.pw.edu.pl/instrukcje/cv-pl.pdf>.
- [194] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [195] R. Ansari, M.B. Keivani, *E-Journal of Chemistry*, 2006, 3, 202.
- [196] G. Ybarra, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 3, 330.

- [197] R.W. Kelsall *et al.*, Nanotechnologie. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [198] A. Barbacki, Mikroskopia elektronowa. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007.
- [199] J. Ryczkowski, Uniwersytet Rzeszowski, Wydawnictwo, Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko. Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
- [200] A. Stokłosa, Wydawnictwo Oświatowe Fosze, Wprowadzenie do chemii fizycznej. T. 3, T. 3., Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 2020.
- [201] J. Ościk, Adsorpcja. Państw. Wydaw. Naukowe, 1983.
- [202] A. Błażewicz *et al.*, Chemia analityczna: podręcznik dla studentów. 2, 2., Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2015.
- [203] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [204] K. Małek, L.M. Proniewicz, A. Adamski, Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2005.
- [205] N.L. Alpert, W.E. Kaiser, H.A. Szymanski, Spektroskopia w podczerwieni- Teoria i praktyka. PWN, 1974.
- [206] <http://laboratoria.net/pl/artykul/chemia-analityczna/15901.html>.
- [207] Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 5: Recent advances, techniques and applications. Elsevier, 2008.
- [208] W. Balcerowiak, *Journal of Thermal Analysis*, 1988, 33, 211.
- [209] H.M. Ng *et al.*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (John Wiley & Sons, Inc.) John Wiley & Sons, Inc., 2018, 1.
- [210] T. Nunney, R. White, *Microscopy Today*, 2011, 19, 22.
- [211] A. Hrynkiewicz *et al.*, Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska: praca zbiorowa. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [212] H. Züchner, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1994, 98, 1349.
- [213] J. Pires *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317, 206.
- [214] R. Kostić *et al.*, *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 102, 3104.
- [215] M.A. Chougule *et al.*, *Soft Nanoscience Letters*, 2011, 01, 6.
- [216] F. Beck, P. Braun, M. Oberst, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1987, 91, 967.
- [217] P.A. Christensen, A. Hamnett, *Electrochimica Acta*, 1991, 36, 1263.
- [218] W. Liang, J. Lei, C.R. Martin, *Synthetic Metals*, 1992, 52, 227.
- [219] J. Wang *et al.*, *RSC Advances*, 2019, 9, 23109.
- [220] P. Ugliengo *et al.*, *Advanced Materials*, 2008, 20, 4579.
- [221] J. Goclon, K. Winkler, *ChemistrySelect*, 2018, 3, 373.
- [222] B. Tansel, *Separation and Purification Technology*, 2012, 86, 119.
- [223] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, G. Kordas, *Physical Review B*, 1993, 48, 12499.
- [224] M.D. Alba, Z. Luan, J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 2178.
- [225] J. Lei, W. Liang, C.R. Martin, *Synthetic Metals*, 1992, 48, 301.
- [226] G. Fabregat *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 14933.
- [227] L. Jiang *et al.*, *Sensors*, 2005, 5, 199.
- [228] P.R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, *Bioelectrochemistry*, 2003, 59, 11.
- [229] G. Jin, Y. Zhang, W. Cheng, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107, 528.
- [230] M. Ates *et al.*, *Microchimica Acta*, 2008, 160, 247.
- [231] B. Fabre, L. Taillebois, *Chemical Communications*, 2003, 2982.
- [232] X. Lin *et al.*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 122, 309.
- [233] P. Kalimuthu, S.A. John, *Bioelectrochemistry*, 2009, 77, 13.
- [234] Y. Oztekin *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2012, 76, 201.
- [235] J. Tashkhourian *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 633, 85.
- [236] J. Li *et al.*, *Analytical Methods*, 2012, 4, 1725.
- [237] J. Huang *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24, 632.
- [238] L. Li *et al.*, *Analytical Chemistry*, 2011, 83, 661.
- [239] R.N. Goyal *et al.*, *Electroanalysis*, 2008, 20, 757.
- [240] Z. Wang *et al.*, *The Analyst*, 2002, 127, 653.
- [241] Y. Wang *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 889.

- [242] Y.-R. Kim *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25, 2366.
- [243] Y. Zhao *et al.*, *Talanta*, 2005, 66, 51.
- [244] Z. Wang *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 540, 129.
- [245] S. Reddy, B.E. Kumara Swamy, H. Jayadevappa, *Electrochimica Acta*, 2012, 61, 78.
- [246] Q. Li, Y. Wang, G. Luo, *Materials Science and Engineering: C*, 2000, 11, 71.
- [247] S. Elhag *et al.*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203, 543.
- [248] T. Qian, S. Wu, J. Shen, *Chemical Communications*, 2013, 49, 4610.
- [249] Zhuang, Z., Li, J., Xu, R., Xiao, D., *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6, 2149.
- [250] J.-B. Raoof, R. Ojani, S. Rashid-Nadimi, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 4694.
- [251] X. Feng *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 8463.
- [252] N. Izaoumen *et al.*, *Analytical Letters*, 2005, 38, 1869.
- [253] Kh. Ghanbari, N. Hajheidari, *Analytical Biochemistry*, 2015, 473, 53.
- [254] C.C. Harley, A.D. Rooney, C.B. Breslin, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 150, 498.
- [255] Franck. Malem, Daniel. Mandler, *Analytical Chemistry*, 1993, 65, 37.
- [256] M.D. Rubianes, G.A. Rivas, *Analytica Chimica Acta*, 2001, 440, 99.
- [257] S.G. Stepanian *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 15769.
- [258] R. Belka *et al.*, in (Romaniuk, R. S.) 2014, 929015.
- [259] A.V. Talyzin *et al.*, *Chemical Physics*, 2006, 325, 445.
- [260] J. Guan *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 4139.