

Streszczenie

Założeniem pracy było opracowanie sposobu syntezy kompozytów mezoporowatej krzemionki z polimerami przewodzącymi takimi jak: polipirol oraz $C_{60}Pd$, 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 $m^2 \cdot g^{-1}$ odpowiednio dla MCM-41 oraz MCM-48.

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 pikowego 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 wypełnieniu porów krzemionki polipirole 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 pikowego 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 typu „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.

22. 04. 2022

Żabieła Żabińska