

Wykorzystanie cienkich warstw polielektrolitowych zawierających polimery przewodzące do otrzymania ultracienkich ogniw słonecznych

Tomasz Kruk*

Na powierzchnię Ziemi w ciągu godziny dociera więcej energii ze Słońca, niż cała ludzkość zużywa przez rok. Intensywne wykorzystywanie energii słonecznej staje się nie przywilejem, ale imperatywem. Wydaje się bowiem, że jedynie Słońce pozwoli zaspokoić potrzeby energetyczne przyszłości. Szacuje się, że każdego dnia Słońce zalewa Ziemię energią o mocy 170 000 TW. Jak gigantyczna to wartość łatwo sobie uświadomić, porównując tę liczbę z obecnym całkowitym zużyciem mocy przez naszą cywilizację, zaledwie 13,5 TW. Mimo ogromnego potencjału, udział Słońca w ogólnej produkcji energii pozostaje wyjątkowo niski. Wykorzystywane na Ziemi paliwa kopalne, takie jak ropa naftowa czy węgiel kamienny lub brunatny, magazynują energię słoneczną. Spalając je, odzyskujemy niestety, z niewielką wydajnością energię fotonów, które miliony lat temu zainicjowały proces fotosyntezy w roślinach, z których paliwa te powstały. Podobnie Słońce, daje początek większości źródeł energii odnawialnej: wiatrowi, biomasie czy energii wód. Spośród znaczących źródeł energii, jedynie jądrowa nie ma bezpośredniego związku ze Słońcem. Postulat wykorzystywania energii słonecznej nie oznacza zatem, że mamy używać jakiegoś nowego źródła energii po prostu musimy nauczyć się korzystać z energii słonecznej zupełnie inaczej niż dotychczas, ponieważ ludzkość zbliża się do punktu, w którym dotychczasowe źródła energii nie będą w stanie zaspokoić rosnącego zapotrzebowania [1].

Wykorzystanie zjawiska fotowoltaicznego, wzbudza obecnie bardzo duże zainteresowanie. Instalacje fotowoltaiczne są atrakcyjne w zastosowaniu z powodu niskich kosztów eksploatacji i ich prostoty. Pierwotnie fotoogniwa znajdowały zastosowanie głównie w satelitach kosmicznych, lecz prace naukowców pozwoliły wprowadzić baterie słoneczne do życia codziennego jako odnawialne źródło energii. Są one niezwykle przydatne do wytwarzania energii „na miejscu” (np. na ścianach i dachach budynku) bez ujemnego wpływu na wygląd

estetyczny, dodatkowy hałas czy emisję zanieczyszczeń. W wielu przypadkach są mniej kosztownym rozwiązaniem niż bezpośrednie rozciągnięcie sieci energetycznej. Są też bardzo praktycznym i ekonomicznym rozwiązaniem tam gdzie trzeba dostarczać małe ilości elektryczności np. do oświetlenia ulic, instalacji sygnalizacyjnych oraz zabezpieczających. Od blisko pięćdziesięciu lat poszukuje się materiału, który byłby optymalny dla wytwarzania fotoogniw słonecznych.

Grupą materiałów, na które warto zwrócić uwagę to polimery przewodzące prąd. Impulsem do ich badań i rozwoju było odkrycie pod koniec lat sześćdziesiątych minionego stulecia związków organicznych przewodzących prąd jak metale. Polimery te mają zastąpić metale i półprzewodniki w elektronice XXI wieku. Główną zaletą nowej technologii ogniw słonecznych, opartych na organicznych polimerach przewodzących, jest ich prostota produkcji oraz co za tym idzie niska cena w przeliczeniu na jednostkę prądu wytwarzanego przez ogniwo słoneczne. Organiczne polimery przewodzące umożliwiają zbudowanie ogniwa słonecznego o bardzo małej grubości (materiałem nośnym może być cienka folia plastikowa), elastycznego oraz ekologicznego – półprodukty do produkcji takich urządzeń mogą być w pełni biodegradowalne [2].



Rys. 1. Elastyczne polimerowe ogniwo słoneczne



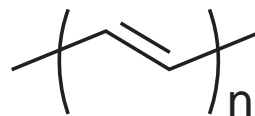
Na istotne znaczenie materiałów organicznych wskazują intensywne prace nad zjawiskiem sztucznej fotosyntezy czy najróżniejszymi bionaśladowczymi układami do fotoindukowanej separacji ładunku elektrycznego. Funkcjonalne układy organiczne mają istotną przewagę nad materiałami nieorganicznymi, umożliwiają bowiem przechowywanie przejętej energii promieniowania w wiązaniach chemicznych. Jest to bardzo ważne, ponieważ ponad połowę zebranej energii słonecznej trzeba będzie w jakiejś postaci zmagazynować.

Polimery przewodzące

Większość polimerów szeroko stosowanych w przemyśle i życiu codziennym należy do typowych izolatorów. Jednakże istnieją też polimery przewodzące prąd elektryczny. Są one znane już od połowy XIX wieku, lecz ich znaczenie do niedawna praktyczne było niedoceniane. Dopiero prace z lat 60 – tych ubiegłego wieku wykazały możliwości ich szerszego zastosowania w praktyce. Od tego czasu budzą one zainteresowanie dzięki swoim właściwościom oraz przede wszystkim, możliwościom ich stosowania w wielu dziedzinach techniki i nauki, m.in. w elektronice, sensorach, ogniwach. Samo odkrycie polimerów

przewodzących było po części przypadkowe. Na początku lat siedemdziesiątych jeden z trójki przyszłych noblistów, Shirakawa, pracował w Tokio nad nową metodą syntezy poliacetyleny. Pewnego dnia dodał przez pomyłkę tysiąc razy więcej katalizatora niż zamierzał i uzyskał zdumiewający rezultat – zamiast czarnego proszku w aparaturze reakcyjnej wytworzyła się powłoka o typowo metalicznym połysku.

Za ojców nauki o polimerach przewodzących uważa się Hideki Shirakawie, Alana G. MacDiarmida oraz Alana J. Heegera, którzy w 2000 roku za prace nad poliacetylenem dostali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Wykazali oni, że poddanie poliacetyleny (rys. 2) – polimeru o bardzo prostej budowie chemicznej – działaniu par bromu lub jodu powoduje wzrost jego przewodnictwa elektrycznego ok. 18 rzędów wielkości.



Rys. 2. Poliacetylen

METTLER TOLEDO

W naszej ofercie:

- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- pH-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe pH-/Redox, O₂, przewodności, zmętnienia



Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21
tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88
e-mail: Polska@mt.com, www.mt.com





Pierwsze polimery przewodzące były nietrwałe, ponadto nierozpuszczalne i nietopliwe, a przez to nieprzetwarzane w technologicznie użyteczne formy. Nie wzbudzały więc praktycznie żadnego zainteresowania naukowców zajmujących się przemysłowym zastosowaniem tworzyw sztucznych. Obecnie znanych już jest wiele różnych polimerów przewodzących, trwałych oraz wykazujących dość wysokie przewodnictwo.

Polimery przewodzące to polimery zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego.

Najprostszy otrzymany w laboratorium polimer organiczny to **poliacetylen** $(CH)_n$, którego wzór przedstawiono poniżej [2].

Wzór można zapisać w postaci struktur granicznych:



Rodzaje polimerów przewodzących

Ze względu na mechanizm przewodzenia istnieją trzy rodzaje polimerów przewodzących [2].

• Przewodzące po głównym łańcuchu – przewodzenie odbywa się dzięki istnieniu pasm przewodnictwa powstających w wyniku delokalizacji elektronów w wiązaniach chemicznych.

Cechą tego rodzaju polimerów jest zwykle układ sprzężonych wiązań wielokrotnych, dlatego często nazywane są polimerami skoniugowanymi lub polimerami metalicznymi. Niektóre tego rodzaju polimery nie zawierają jednak wiązań wielokrotnych lecz ich przewodnictwo wynika z nakładania się pustych orbitali d wzdłuż głównego łańcucha. Ważne jest także, że zależność przewodnictwa elektrycznego tych polimerów w funkcji temperatury jest taka sama jak dla metali, wraz ze wzrostem temperatury maleje.

Polimerami przewodzącymi po głównym łańcuchu są między innymi: poliacetylen, polimery zawierające pierścień aromatyczny oraz polimery heterocykliczne takie jak: polianilina, polipirol, politiofen oraz ich pochodne. Zdolność do przewodnictwa posiadają też polifosfazeny, polisilany oraz polisiarczki.

Polimery przewodzące elektronowo mogą występować w postaci neutralnej (brak ładunku), utlenionej (czyli w postaci kationowej) lub zredukowanej (postać anionowa). Ta ostatnia forma jest najczęściej nietrwała, szczególnie w kontakcie z powietrzem. Znaczącą poprawę przewodnictwa tych polimerów uzyskuje się najczęściej przez ich utlenianie lub (rzadziej) redukcję neutralnego łańcucha polimeru [5].

• Przewodzące poprzez mechanizm kompleksowania z przeniesieniem ładunku; polimery tego rodzaju zawierają grupy boczne o strukturze kompleksów zdolnych do przenoszenia ładunku.

Polimery tego typu są to polimery, które zawierają grupę funkcyjną, która może być odwracalnie zredukowana i utleniana. Grupa ta może być związana z łańcuchem polimeru kowalen-

cyjnie bądź elektrostatycznie. W przypadku tych polimerów łańcuch polimeru może, ale nie musi posiadać właściwości przewodzenia prądu elektrycznego. Charakterystyczna dla tych polimerów jest natomiast obecność izolowanych przestrzennie i elektrycznie grup funkcyjnych o właściwościach redoks. Przyjmuje się, że przewodzenie prądu elektrycznego w tych polimerach następuje przez przeskakowanie elektronów pomiędzy punktami aktywnymi. Są nimi najczęściej grupy funkcyjne będące związkami chemicznymi metali przejściowych. Jednak zakres potencjałów przewodnictwa jest dość wąski i zależy od potencjału. Maksimum przewodnictwa występuje przy potencjale, przy którym stosunek formy utlenionej do zredukowanej jest 1:1. Przykładem takiego polimeru jest poliwinylferrocen [3,4].

• Przewodzące jonowo zwane polielektrolitami, w których jony są transportowane przez kanały występujące między łańcuchami polimerów.

W większości polimerów przewodzących jonowo elementem odpowiedzialnym za przewodnictwo jest kation, poruszający się skokowo pomiędzy grupami elektronodonorowymi. Takiemu ruchowi ładunku towarzyszy, zgodnie z zasadą zachowania elektroobojętności, ruch anionu w przeciwną stronę. Stąd wynika logiczna zależność pomiędzy przewodnictwem tych polimerów, a temperaturą. Wyższa temperatura zmniejsza lepkość polimeru, zwiększa ruchliwość jonów, a zatem poprawia przewodnictwo. Wpływ na przewodnictwo polimeru ma też stężenie soli, będącej elektrolitem, podobnie jak w klasycznych roztworach elektrolitów, dlatego też nazywane są one elektrolitami stałymi. Podobnie jak roztwory elektrolitów, polimery jonowe są charakteryzowane przez liczbę jonową i ruchliwość jonową. Im wyższe są te parametry i wynikające z nich przewodnictwo, tym lepsze są parametry ogniwa, w których te elektrolity pracują. Przykładem takiego polimeru jest nafion [5, 6].

Te trzy rodzaje mechanizmu przewodzenia polimerów są często z sobą mieszane w jednym materiale aby zwielokrotnić ich efekt, np.: polimery przewodzące „po głównym łańcuchu” są często modyfikowane kompleksami z przeniesieniem ładunku.

Zastosowanie polimerów przewodzących [5]

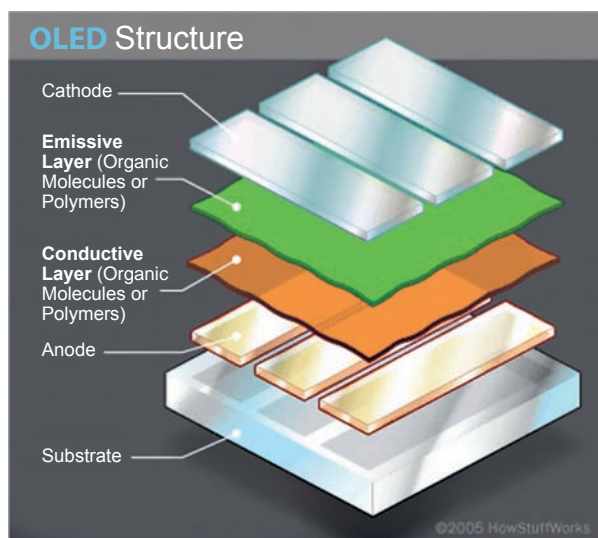
Polimery przewodzące występujące w stanie niezdomieszkowanym i zdomieszkowanym różnią się znacznie nie tylko przewodnictwem elektrycznym, ale też i innymi właściwościami, m.in. barwą, właściwościami mechanicznymi oraz strukturą. Zależność różnych cech polimerów przewodzących od stopnia zdomieszkowania znacznie poszerza możliwości zastosowań tych materiałów. Bardzo obiecująca jest perspektywa budowy plastycznych baterii i kondensatorów, gdzie można wykorzystać procesy utleniania i redukcji polimerów. Dzięki zależności barwy polimeru od stopnia jego zdomieszkowania pomyślano też o wykorzystaniu tych materiałów do konstrukcji wskaźników elektrochromowych (gdzie barwa zależy od przyłożonego



potencjału), wyświetlaczy oraz do powlekania szyb, które po przyłożeniu odpowiedniego potencjału można w sposób odwracalny zaciemniać.

Obiecującą właściwością przewodzących polimerów jest możliwość łatwej zmiany ich przewodności elektrycznej za pomocą różnych czynników, np. oświetlenia, temperatury, ilości i rodzaju domieszek, a nawet atomów gazów osadzonych na ich powierzchni. Polimery, których przewodność elektryczna zmienia się pod wpływem oświetlenia – polimery fotoprzewodzące – są powszechnie stosowane jako fotoreceptory w kserografach. Zależność przewodności elektrycznej od temperatury umożliwia wykorzystanie przewodzących polimerów do budowy termometrów. Cienkie lub porowate warstwy niektórych polimerów przewodzących mogą zmieniać swoją przewodność elektryczną pod wpływem atomów osiadających na ich powierzchni. Jest to spowodowane uwalnianiem lub wiązaniem nośników prądu przez te atomy. Takie warstwy stosowane są jako czujniki wykrywające różne gazy. Zbudowane zostały również akumulatory, ogniwa słoneczne i tranzystory, w których zastosowano przewodzące polimery. Duże nadzieje wiąże się z budową diod wysyłających światło (rys. 3), w których element świecący stanowi warstwa przewodzącego polimeru umieszczona między elektrodami połączonymi ze źródłem zasilania. Matryce złożone z milionów takich diod mogą w niedalekiej przyszłości stanowić płaskie i elastyczne ekrany odbiorników telewizyjnych i komputerów. Ekrany te z łatwością można by zawieszać na ścianie, a po użyciu bezpiecznie zwinąć w rolkę.

Przewodzące tworzywa sztuczne znalazły wiele zastosowań w typowych obwodach elektronicznych, jako inhibitory korozji, ekrany elektromagnetyczne w układach elektronicznych, warstwy antystatyczne na emulsjach fotograficznych oraz ab-



Rys. 3. Dioda wysyłająca światło, gdzie element świecącym jest warstwa przewodzącego polimeru umieszczona między elektrodami [7]

sorbujące mikrofałe powłoki, które czynią pokryte nimi obiekty niewidocznymi dla radarów. Można wyprodukować takie polimery przewodzące, które reagują na światło, co więcej materiały tego typu mogą reagować np. wyłącznie na określony kolor światła. Już dziś uczeni potrafią otrzymywać polimery wrażliwe na pewne substancje, np. białka czy jony. Takie polimery już znalazły zastosowanie w biosensorach, służą do wykrywania np. określonych enzymów w krwi. W końcu organiczne polimery przewodzące mają możliwość zrewolucjonizowania rynku urządzeń przetwarzających energię słoneczną na prąd elektryczny (rys. 4).



Rys. 4. Fotoogniwo słoneczne [8]

Znaczenie zjawiska fotowoltaicznego

Zastosowanie zjawiska fotowoltaicznego do produkcji energii elektrycznej posiada również bardzo poważne znaczenie w skali globalnej, kiedy świat stoi w obliczu katastrofy związanej z emisją CO₂, gdzie za ok. 50 – 70 lat stanie przed kolejnym poważnym problemem energetycznym wynikającym z wyczerpania się tradycyjnych zasobów energii: węgla, ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Obecnie przemysł związany z fotowoltyką jest jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu. Dynamika jego wzrostu porównywalna jest z dynamiką wzrostu przemysłu mikroelektronicznego w początkowym okresie jego rozwoju. W ostatnich kilkunastu latach obserwuje się stały wzrost zainteresowania wytwarzaniem energii elektrycznej z ogniw fotowoltaicznych. Niestety stosunkowo wysoka cena tych źródeł jest przeszkodą dla większego wykorzystania darmowej energii słonecznej. Specjaliści z różnych firm na całym świecie pracują intensywnie, by zwiększyć wydajność produkowanych ogniw, jednocześnie zmniejszając koszty ich produkcji. Podstawą w procesach fotowoltaicznych jest zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu między cząsteczką donora a cząsteczką akceptora. Dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę badania fotoindukowanego przeniesienia elektronu

za pomocą filmu polielektrolitowego wytworzonego techniką warstwa po warstwie (z ang. „layer by layer”) z udziałem polimerów przewodzących jakimi są sulfonowane pochodne politiofenu jako donora elektronów.

Fotoindukowane przeniesienie elektronu

Reakcje przeniesienia elektronu należą do najprostszych reakcji chemicznych powszechnych w roztworach elektrolitów. Przebieg takiej reakcji nie wymaga zerwania starych ani tworzenia nowych wiązań, a jedynie przeniesienia elektronu między dwoma cząsteczkami, lub najczęściej dwoma jonami. Podstawą do analizy przebiegu procesu przeniesienia elektronu między cząsteczkami lub jonami jest uwzględnienie solwatacji jonów przez cząsteczki rozpuszczalnika. Cząsteczki (jony) substratu reakcji są w roztworze otoczone przez cząsteczki rozpuszczalnika, a struktura trwałej warstwy solwacyjnej jest zależna od ładunku jonu, jego rozmiarów oraz natury chemicznej. Jeśli elektron zostanie przeniesiony od reagującego jonu lub cząsteczki do innego jonu lub cząsteczki, to wytworzony produkt reakcji (a także substrat) znajdują się w otoczeniu cząsteczek rozpuszczalnika, które muszą zmienić położenia i przyjąć orientację odpowiadającą nowemu minimum energii układu.

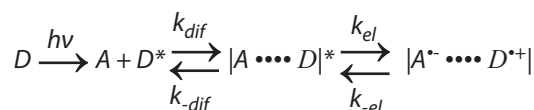
Natomiast fotoindukowane przeniesienie elektronu, jak sama nazwa wskazuje jest procesem który polega na przeniesieniu elektronu, który z kolei jest indukowany kwantem światła.

Ogromne znaczenie fotoindukowanego przeniesienia elektronu w badaniach naukowych wynika z jego roli w procesie fotosyntezy. W aparatach fotosyntetycznych roślin zielonych elektrony mogą być przenoszone na znaczne odległości dzięki efektywnej separacji ładunku. Dlatego w układach, w których podobnie jak u roślin mamy do czynienia z efektem antenowym proces ten może mieć fundamentalne znaczenie. Jeden z etapów procesu fotosyntezy polega na absorpcji kwantu światła, a następnie wzbudzeniu elektronu. Jako że fotosynteza jest najważniejszą przemianą biochemiczną występującą na Ziemi, cieszy się ona bardzo dużym zainteresowaniem. Innym przykładem wykorzystania zjawiska fotoindukowanego przeniesienia elektronu jest konwersja energii słonecznej przez sztuczne systemy, która wykorzystuje zjawisko fotoindukowanej separacji ładunku, stanowiące podstawę w fotovoltaice organicznej [9].

Fotoindukowane przeniesienie elektronu jest procesem, w którym dochodzi do efektywnego rozdziału ładunku [10]. Wzbudzona zostaje cząsteczka donora, po czym oddaje ona elektron cząsteczce akceptora. Powstają indywidua molekularne A⁻, D⁺, zwane odpowiednio anionorodnikiem oraz kationorodnikiem. Są one chwilowo egzystującymi stanami przejściowymi, gdzie za ich istnienie odpowiedzialne są procesy utleniania i redukcji dwóch różnych cząsteczek, przy czym jedna z nich musi znajdować się w stanie wzbudzonym. Można wyróżnić

dwa przypadki, gdy cząsteczka donora znajduje się w stanie wzbudzonym (najczęściej występujący przypadek) lub gdy cząsteczka akceptora jest w stanie wzbudzonym. Natomiast bez względu na to która z cząsteczek jest w stanie wzbudzonym, przeniesienie elektronu zawsze zachodzi od donora do akceptora.

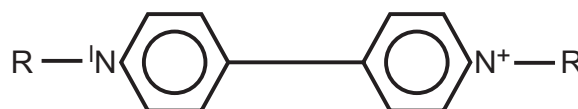
Schemat procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu ilustruje poniższe równanie:



gdzie: k_{el} i k_{-el} – są to stałe szybkości przejścia (k_{el}) i powrotu elektronu (k_{-el}) [11].

Fotoindukowane przeniesienie elektronu jest procesem odwracalnym, gdzie ważną rolę odgrywa dyfuzja, która odpowiedzialna jest za wytworzenie wzbudzonej pary elektronowej.

Proces ten można bardzo łatwo śledzić dla modelowych układów, gdzie akceptorem elektronu jest cząsteczka wiołogenu (V_i), ponieważ powstające aniono- (lub kationo)- rodniki V_i mają intensywne błękitne zabarwienie, a ich widma absorpcji elektronowej wykazują charakterystyczne pasma przy długościach fali 396 nm i 600 nm [12]. Sam proces jest szczególnie efektywny w obecności dodatkowego donora np. trietanolaminy (TEA), który dostarcza dodatkowe elektrony do układu. Ma to na celu regenerację cząsteczki donora „pierwotnego”, aby proces przeniesienia elektronu był mierzalny.



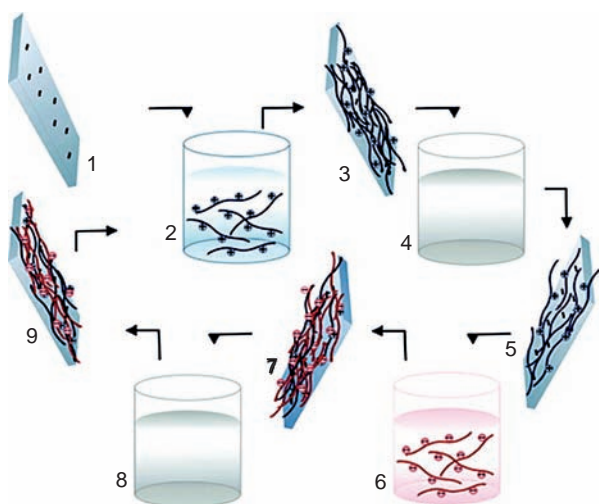
Rys. 5. Struktura wiołogenu

Metoda tworzenia warstw polielektrolitowych techniką „warstwa po warstwie” (ang. „layer by layer”)

Metoda tworzenia filmów polielektrolitowych oparta jest na oddziaływaniach elektrostatycznych, które powodują przyciąganie się ładunków różnoimiennych, a odpychanie ładunków jednoimiennych. Nie są one jednak jedyną siłą formowania multiwarstw. Drugoplanową rolę w trakcie tworzenia filmów pełnią również siły dyspersji, oddziaływania hydrofobowe oraz wiązania wodorowe. Mimo tego że, ich wpływ na przyłączanie warstw jest znacznie mniejszy od oddziaływań elektrostatycznych, to również pełnią istotną rolę w procesach transportu jonów, mechanizmach przepuszczalności, a także wpływają na selektywną adsorpcję polimerów na powierzchni.



Metoda ta, polega na naprzemiennym nakładaniu na naładowaną powierzchnię substratu, substancji naładowanych przeciwnie do powierzchni. Jako substratu stosuje się zazwyczaj substancje naładowane jednoimiennie o dużej gęstości ładunku, np. krzem, kwarc, ale także może to być złoto, tytan, mika. Taki substrat zanurza się do roztworu polimeru mającego ładunek przeciwny do powierzchni substratu (rys. 6). Oddziaływania elektrostatyczne powodują zbliżanie się cząsteczek roztworu polimeru do substratu, a następnie ich związanie. Kolejnym krokiem jest wyciągnięcie substratu pokrytego warstwą z roztworu polimeru i bardzo dokładne opłukanie wodą destylowaną w celu usunięcia niezwiązanych cząsteczek roztworu polimeru, które mogłyby zanieczyścić następny roztwór. Następnie po opłukaniu substratu zanurzamy go do kolejnego roztworu polimeru mającego trwały ładunek przeciwny do posiadanego przez pierwszy roztwór polimeru. Wszystkie wyżej opisane czynności powtarza się, aż do uzyskania oczekiwanej grubości filmu.



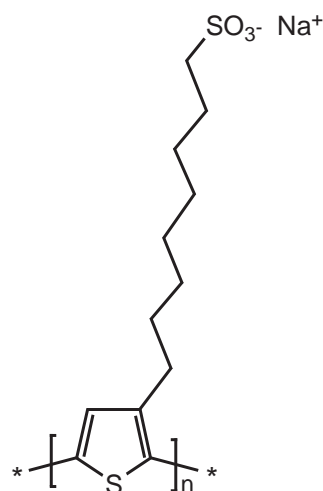
Rys. 6. Schemat ilustrujący powstawanie kolejnych warstw filmu otrzymanego metodą „warstwa po warstwie” (z ang. „layer-by-layer”) [13]

Cienkie warstwy polimerowe stosuje się w celu modyfikacji właściwości powierzchni różnorodnych materiałów, m.in. zapewnienie biokompatybilności, przewodnictwa bądź izolacyjności. Stosuje się je także w celu zmiany zwilżalności czy hydrofobowości. Wielowarstwowe filmy polimerowe wykazały wiele zastosowań m.in. jako powierzchnie „samoczyszczące się”, sensory, warstwy przewodzące, warstwy antykorozyjne, antybakteryjne czy też jako powłoki ochronne np. komórki, leki.

Badania oraz analiza wyników

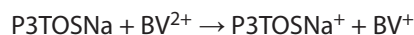
W krótkim artykule ciężko opisać wszystkie problemy oraz dyskusje wyników, związane z przedstawionym zagadnieniem, dlatego skupiono się na najważniejszym aspekcie pracy,

mianowicie pokazaniu, że w otrzymanych warstwach polielektrolitowych z udziałem polimeru przewodzącego zachodzi wspomniany proces przeniesienia elektronu.



Rys. 7. P3TOSNa – polielektrolit stosowany podczas tworzenia filmów jako polianion oraz pełniący funkcje donora elektronów

Głównym celem pracy było trwałe fotoindukowane przeniesienie elektronu z donora do akceptora w filmie polielektrolitowym utworzonym techniką „warstwa po warstwie”. Realizuje się to poprzez wzbudzenie sulfonowanej pochodnej politiofenu (rys. 7) pełniącej rolę donora długością fali 420 nm, a następnie określenie ilości nieprzereagowanego wiologenu BV^{2+} , pełniącego rolę akceptora elektronów. Polimer ten wykorzystywany był również jako polianion w trakcie formowania warstw ze względu na obecność grup sulfonowych w łańcuchu. W momencie gdy nastąpi trwałe przeniesienie elektronu część BV^{2+} przekształca się w BV^+ zgodnie z poniższym równaniem reakcji. Ponieważ BV^+ nie fluoryzuje obserwuje się spadek fluorescencji wiologenu.



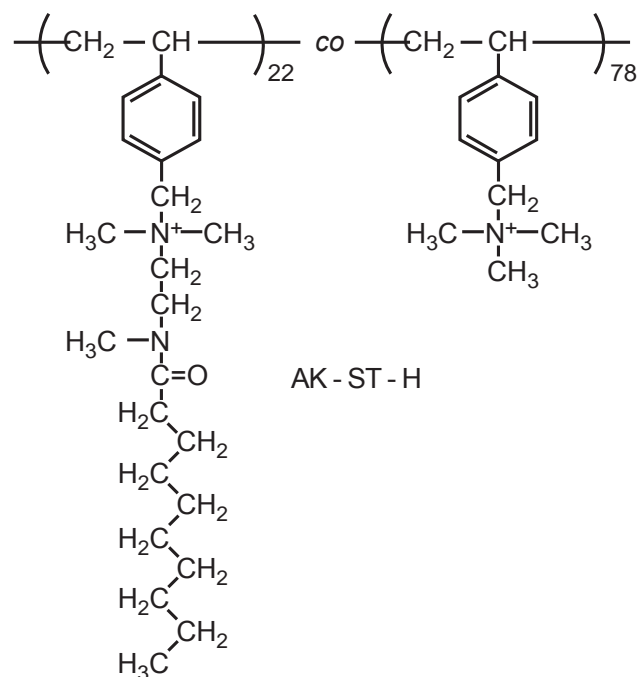
Politiofen będzie dysponował ładunkiem dodatnim, natomiast butylowiologen oraz metylowiologen z dwukationorodnika stają się kationorodnikiem. Przeniesienie elektronu pomiędzy donorem a akceptorem zachodzić będzie do czasu całkowitej transformacji dwukationorodnika w kationorodnik. Na wykresie uwidocznione to będzie spadkiem fluorescencji politiofenu.

Inną substancją, którą wykorzystywano podczas tworzenia filmów polimerowych była sonda molekularna (wspomniana wcześniej cząsteczka wiologenu), która była wprowadzana w procesie solubilizacji do roztworu polimeru AK – ST – H, która pełniła rolę akceptora elektronów.

Badany wiologen nie adsorbuje się na powierzchni substratu, dlatego nie może być użyty bezpośrednio jako akceptor elektronów. Korzystając z literatury wykorzystano przypadek, w którym przeprowadzono w/w proces solubilizacji czyli powolnego, równomiernego rozproszania wiologenu w całej objętości roztworu AK-ST-H. Polimer ten (rys. 8) jest kopolimerem statystycznym będący związkiem poliamfifilowym, o hydrofobowym węglowodorowym łańcuchu bocznym, budowie typu „head type”. Część hydrofilowa znajduje się w pobliżu łańcucha głównego, natomiast część hydrofobową stanowią boczne łańcuchy węglowodorowe. Taki łańcuch w kontakcie z wodą ma tendencję do zwijania się, a następnie tworzenia micel. Ta cecha polimeru pozwala na umieszczanie w powstałych micelach hydrofobowych substancji, takich jak sondy molekularne, akceptory elektronów. Łańcuch polimeru AK-ST-H oparty jest na styrenie, dlatego polimer absorbuje w zakresie ultrafioletu [14]. Polimer ten posiada trwały dodatni ładunek, dlatego wykorzystywany jest do tworzenia filmów jako polikation.

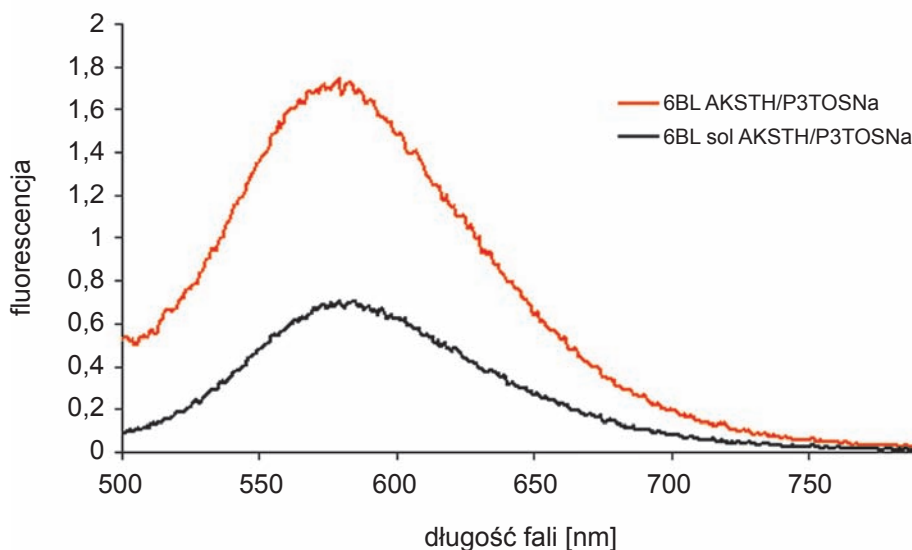
Solubilizację prowadzono do momentu widocznego wzrostu, w widmie absorpcyjnym, charakterystycznego pasma pochodzącego od wiologenu, czyli przy długości fali 264 nm, aby proces przeniesienia elektronu był efektywniejszy.

Z tak przygotowanego, zsolubilizowanego roztworu polimeru przygotowano dwa filmy polielektrolitowe o takiej samej liczbie warstw. Warstwy te różniły się tym, że jeden rodzaj filmu zawierał w hydrofobowych domenach AK-ST-H sondę molekularną pełniącą funkcję akceptora elektronów, natomiast drugi film nie zawierał cząsteczek wiologenu. Następnie przy użyciu spektrofluorymetru przy długości fali wzbudzającej równej 420 nm, mierzono widma emisyjne w zakresie 440 nm – 800 nm obu utworzonych filmów. Rezultaty można zobaczyć na wykresie (rys. 9).



Rys. 8. Kopolimer AK – ST – H stosowany podczas tworzenia filmów jako polikation

Porównując oba widma emisyjne utworzonych filmów, można stwierdzić, że nastąpił proces wygaszania fluorescencji przez przeniesienie elektronu, ponieważ widać wyraźny spadek intensywności fluorescencji w przypadku filmu, gdzie znajduje się sonda molekularna (wiologen), pełniąca funkcję akceptora. Widzimy zatem intensywny spadek fluorescencji, czyli wygaszanie fluorescencji przez przeniesienie elektronu, w przypadku filmu zsolubilizowanym roztworem AK-ST-H.



Rys. 9. Emisja filmów polielektrolitowych z udziałem zsolubilizowanego roztworu AK-ST-H oraz zwykłego roztworu polimeru AK-ST-H

W niniejszej pracy podjęto próby fotoindukowanego przeniesienia elektronu między cząsteczką donora a cząsteczką akceptora, co stanowi podstawę w fotowoltaice organicznej. Proces polegał na absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego, wzbudzeniu donora elektronowego i przekazaniu elektronu do akceptora elektronowego.

Przeprowadzono serie eksperymentów mających na celu udowodnienie, że w filmie polielektrolitowym wytworzonym techniką warstwa po warstwie (z ang. „layer by layer”) z udziałem polimeru przewodzącego jakim jest sulfonowana pochodna politiofenu, pełniącym funkcję donora, następuje przeniesienie elektronu co w przyszłości może zaowocować efektywną produkcją cienkich ogniw słonecznych opartych na polimerach organicznych.

Literatura

- [1] J. Karpiuk, *Apetyt na energię*, Wiedza i Życie 2/2007
- [2] Krzysztof Szczubiałka, Mariusz Kępczyński, *Polimery dla potrzeb nanotechnologii*, wykłady, Wydział Chemii UJ
- [3] Colin G. Cameron, *Enhanced Rates of Electron Transport in Conjugated-Redox Polymer Hybrids*, Springer Verlag, Heidelberg, 1997
- [4] J. Heinze, *Electronically Conducting Polymers*, in Topics in Current Chemistry, vol. 152 Springer Verlag, Heidelberg, 1990
- [5] G. Inzelt, *Conducting Polymers*, Springer Verlag, Heidelberg, 2008
- [6] M.E.G. Lyons, I. Prigogine, *Transport and Kinetics in Electroactive Polymers*, in *Polymeric Systems*, Advances in Chemical Physics, ed. S.A. Rice, Vol. 94 Wiley&Sons Inc. 1996
- [7] Strona internetowa: http://multi-blog.pl/files/2009/11/oled_cell.gif
- [8] Strona internetowa: <http://www.mojeopinie.pl/img/zoom0/EnergiaSlonecznaPIETRAS1.jpg>
- [9] Paul Suppan, *Chemia i Światło*, PWN, 1997
- [10] Andrei Tokmakoff, *MIT Department of Chemistry*, 3/25/08
- [11] A. V. Patsis and D. A. Seanor, *Photoconductivity In Polymers – An Interdisciplinary Approach*, (1976), 1: 28, 28: 56, 92: 127, 158: 211
- [12] M. Nowakowska, A. Karewicz, N. Loukine i J. E. Guillet, *Polymer*, 43, (2002), strona 2003
- [13] Gero Decher, Joseph B. Schlenoff, *Multilayer thin films*, Wiley-VCH 2003
- [14] K. Szczubiałka, Ł. Moczek, A. Goliszek, M. Nowakowska, A. Kotzev, A. Laschewsky, *Characterization of hydrocarbon and fluorocarbon microdomains formed in aqueous solution of associative polymers: A molecular probe technique*, Journal of Fluorine Chem. 126 (2005) 1409 – 1418

* mgr Tomasz Kruk; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, e-mail: nckruk@cyf-kr.edu.pl

IKA POL

Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



- **sprzęt laboratoryjny**
 - mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaźnie wodne, płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne
- **sprzęt pomiarowo-analityczny**
 - zagniataarki, elektrolizery, termograwimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO₂
- **sprzęt produkcyjny**
 - pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
 - przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
 - emulgatory - mieszalniki (o poj. of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6, Biuro Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14 tel.: 22/649 24 05; fax: 22/ 859 14 39, email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com

IKA®



Designed to work perfectly