

Materiał kompozytowy do budowy kondensatorów elektrochemicznych oraz sposób jego przygotowywania

Przedmiotem wynalazku jest nowy materiał kompozytowy zbudowany z jednościennych nanorurek węglowych niekowalencyjnie zmodyfikowanych za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-SWCNTs) o wzorze **3** pokrytych mieszaną warstwą dwóch przewodzących polimerów, tj. polimeru fulerenowo-palladowego (C_{60} -Pd), o wzorze **1**, i polimeru bitiofenu (PBT), o wzorze **2**. Przedmiotem wynalazku jest także sposób przygotowania tego materiału.

C_{60} -Pd jest polimerem typu redox przewodzącym w ujemnym zakresie potencjałów. Z kolei PBT jest polimerem wykazującym przewodnictwo π -elektronowe przy potencjałach dodatnich.

Pokrycie cienką warstwą C_{60} -Pd i PBT warstwy pyr-SWCNTs, osadzonej na elektrodzie, prowadzi do wytworzenia materiału kompozytowego charakteryzującego się przewodnictwem w bardzo szerokim zakresie potencjałów, zarówno ujemnych jak i dodatnich. Dodatkowo, obecność w kompozycie pyr-SWCNTs znacznie podwyższa jego pojemność elektryczną. Wysokie przewodnictwo i duża pojemność połączone z trwałością i łatwością przygotowywania wskazują na przydatność tego materiału do budowy kondensatorów elektrochemicznych. Kompozyt oznaczany będzie dalej jako pyr-SWCNTs|(C_{60} -Pd)-PBT.

pyr-SWCNTs|(C_{60} -Pd)-PBT przygotowywany jest w dwóch etapach. W pierwszym etapie cienka warstwa pyr-SWCNTs jest osadzana na powierzchni elektrody stałej za pomocą elektroforezy. Drugi etap polega na równoczesnym osadzaniu elektrochemicznym, korzystnie w warunkach woltamperometrii cyklicznej (cv), cienkiej warstwy zarówno C_{60} -Pd jak i PBT na

powierzchni elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs z roztworu zawierającego fuleren (C_{60}), octan palladu(II) ($Pd(ac)_2$), i bitiofen (BT).

Wstęp

Wiele urządzeń elektronicznych, takich jak telefony komórkowe, pagery, generatory mocy lub pojazdy hybrydowe, wymaga dodatkowego magazynowania energii elektrycznej [1]. Urządzenia do tego służące oceniane są pod względem ilości gromadzonej energii, maksymalnej mocy, jak również wielkości, masy, ceny i czasu poprawnego działania. Kondensatory elektrochemiczne są urządzeniami charakteryzującymi się dużą gęstością energii. Mogą one dostarczać energię elektryczną w postaci bardzo krótkich impulsów o dużej amplitudzie [1]. Zwykle kondensatory elektrostatyczne, stosowane w tradycyjnych układach elektronicznych, nie są w stanie sprostać tym wymaganiom ze względu na znacznie mniejszą ilość magazynowanej energii [1].

Kondensatory magazynują energię elektryczną w postaci wzajemnie rozseparowanych ładunków elektrycznych o tej samej wartości, lecz przeciwnych znakach. Tradycyjny kondensator elektrostatyczny magazynuje energię w cienkiej warstwie dielektryka znajdującego się pomiędzy dwiema przewodzącymi elektrodami (fig. 1a).

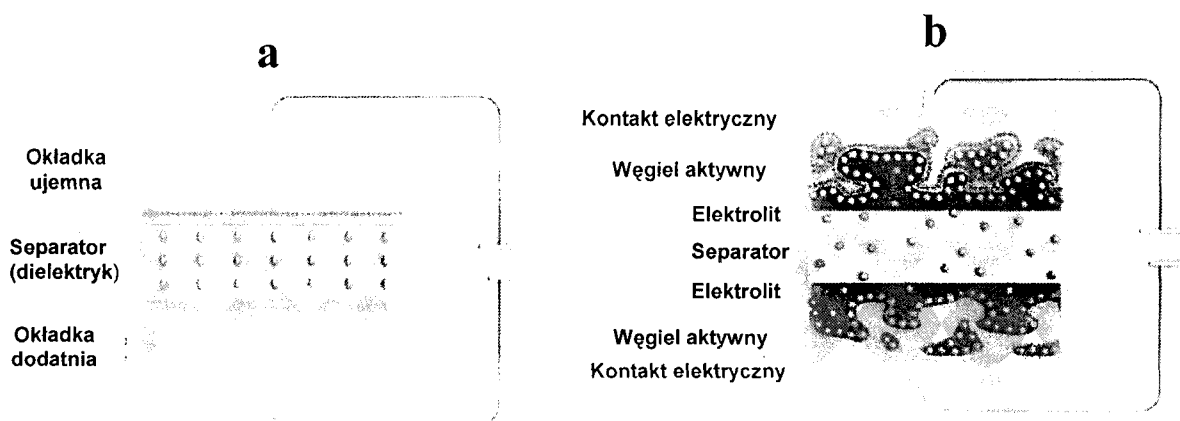


fig. 1.

Schemat (a) elektrostacyjnego kondensatora płaskiego i (b) kondensatora elektrochemicznego.

Energia zmagazynowana w kondensatorze opisana jest jako, $E = \frac{1}{2} V C$, gdzie V to napięcie mierzone pomiędzy elektrodami a C - pojemność w faradach (F). Ładunek, Q , mierzony w kolumbach (C), zgromadzony w kondensatorze opisany jest jako $Q = C V$. Z kolei pojemność kondensatora, określająca jego zdolność do gromadzenia ładunku, zależy od

właściwości dielektrycznych materiału, ϵ_r , jego grubości, d , i powierzchni elektrod, A , zgodnie z równaniem

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1)$$

gdzie:

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,

ϵ_r - względna przenikalność elektryczna dielektryka,

A - powierzchnia okładek kondensatora,

d - odległość między okładkami.

Kondensator elektrochemiczny składa się z dwóch odseparowanych od siebie elektrod zanurzonych w elektrolicie (fig. 1b). Elektrody zbudowane są z materiałów porowatych o średnicy porów rzędu nanometrów. Dlatego rzeczywista powierzchnia tej elektrody jest o kilka rzędów wielkości większa od powierzchni elektrod w tradycyjnym kondensatorze elektrostatycznym i wynosi ok. 500 - 2000 m² g⁻¹. Ładunek elektryczny gromadzony jest w porach na granicy faz elektroda-elektrolit. Odległość pomiędzy ładunkami przeciwnego znaku jest rzędu 0,2 – 0,10 nm. Wskutek rozwinięcia powierzchni elektrod i niewielkiej odległości pomiędzy ładunkami o przeciwnych znakach pojemność kondensatorów elektrochemicznych jest znacznie większa niż elektrostatycznych.

Do budowy elektrod kondensatorów elektrochemicznych najczęściej stosowane są materiały węglowe, takie jak węgiel aktywny, aerozele, kserozele lub nanostruktury węglowe [2]. Do tych ostatnich zaliczane są także jedno- i wielościenne nanorurki węglowe. Zanurzenie węglowego materiału porowatego w roztworze elektrolitu sprawia, że na granicy tego materiału i roztworu powstaje elektryczna warstwa podwójna o grubości rzędu nanometra. Budowa tej warstwy przypomina budowę kondensatora płaskiego (fig. 1b). Zasada działania kondensatorów elektrochemicznych polega na ładowaniu i rozładowywaniu tej warstwy. Na powierzchni niemodyfikowanej elektrody węglowej nie zachodzą żadne heterogeniczne reakcje faradajowskie, tj. przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda - roztwór. Pojemność tego kondensatora jest pojemnością warstwy podwójnej, C_{dl} , i praktycznie nie zależy od przyłożonego napięcia [1]. Zmodyfikowanie elektrod węglowych przez

wprowadzanie na ich powierzchnię elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych zwiększa pojemność elektrody o tzw. pseudo-pojemność, C_{redox} . Jej wartość zależy od różnicy potencjałów obu elektrod [1, 2]. Dlatego w wielu ośrodkach naukowych na świecie prowadzone są badania zmierzające do wytworzenia wysoce porowatej elektrody węglowej zmodyfikowanej polimerem przewodzącym [3].

Jedne z bardziej intensywnie w tym celu badanych materiałów przewodzących to kompozyty nanorurek węglowych (ang. carbon nanotubes, CNTs) i polimerów o przewodnictwie π -elektronowym, takich jak polipirol (PPY) [4-10], polianilina (PANI) [11-13], polytiofen (PTP) [14, 15], lub fulerenowych polimerów przewodzących typu redox (C_{60} -Pd) [16]. Kompozyty te badane są pod kątem zastosowań w urządzeniach magazynujących energię elektryczną [2, 5, 10, 15, 17, 18] w urządzeniach fotowoltaicznych [19-21], sensorach [22] i innych.

CNTs, zbudowane z bezzwłocznie zwiniętych cylindrycznie powierzchni grafenowych, o średnicy rzędu nanometrów, charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, takimi jak wysokie przewodnictwo elektryczne, wysoka odporność chemiczna, mała gęstość, duża powierzchnia specyficzna i niezwykle duża wytrzymałość mechaniczna [23]. W elektrochemii, CNTs są stosowane jako materiał elektrod w bateriach litowo-jonowych [24-26], kondensatorach elektrochemicznych [2, 4, 10, 16, 27-29] i sensorach elektrochemicznych [30]. CNTs są także wykorzystywane jako materiał do magazynowania wodoru w wodorowych ogniwach paliwowych [31-35].

Pod względem budowy wyróżnia się dwa rodzaje CNTs. Są to, mianowicie, jednościenne (ang. single-wall carbon nanotubes, SWCNTs) i wielościenne (ang. multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs) nanorurki węglowe [36]. SWCNTs zbudowane są z jednej powierzchni grafenowej zwiniętej w postaci cylindra o średnicy w przedziale od 1 do 5 nm i długości kilku mikrometrów. MWCNTs składają się z wielu, zwiniętych cylindrycznie i ułożonych współosiowo, powierzchni grafenowych.

Warstwę CNTs można unieruchomić na podłożu stałym na wiele różnych sposobów. Na przykład wytwarzając CNTs bezpośrednio na powierzchni elektrody [6, 8, 37, 38], przez odparowanie z kropli roztworu lub zawiesiny [27, 39, 40], przez kowalencyjne wiązanie grup funkcyjnych (dołączonych do powierzchni CNTs) z powierzchnią elektrody [41-46], przez zmieszanie CNTs z roztworem zawierającym substancje wiążące [7], lub za pomocą

elektroforezy [47]. Otrzymane w ten sposób elektrody modyfikowane warstwą CNTs można pokryć polimerem przewodzącym za pomocą polimeryzacji chemicznej [10, 11, 17, 18, 28, 48, 49] lub elektrochemicznej [5, 8, 10, 12, 15, 50-52].

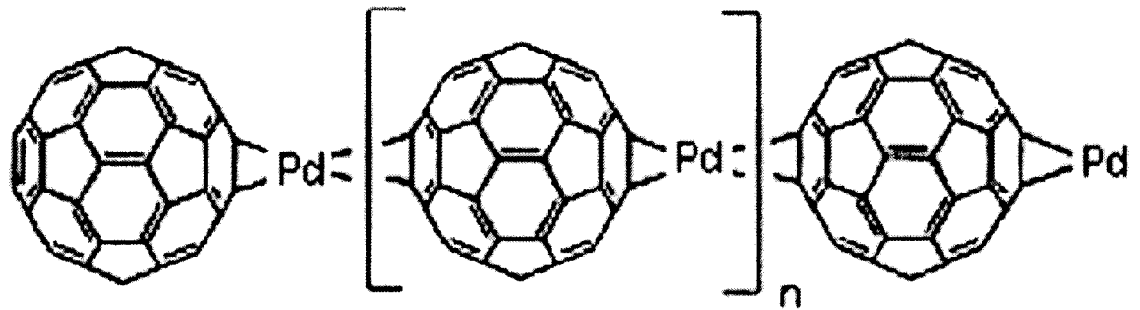
Modyfikacja powierzchni elektrod pokrytej warstwą CNT przez PPY, PANI, PTP, C₆₀-Pd, lub ich pochodne znacząco zwiększa jej pojemność [4, 16]. Wyjątkowe właściwości CNTs, tworzących na powierzchni elektrody sieć splecionych ze sobą wiązek, sprawiają, że osiągnięcie pojemności specyficznej osiąga wartość ok. 80 F g⁻¹, podczas gdy specyficzna pseudo-pojemność niedomieszkowanych polimerów o przewodnictwie π -elektronowym wynosi ok. 90 F g⁻¹ [4, 10]. Pokrycie powierzchni CNTs, tworzących warstwę na powierzchni elektrody stałej, polimerem przewodzącym nie tylko podwaja jej pojemność specyficzną, ale dodatkowo poprawia jej parametry mechaniczne sprawiając, że otrzymana warstwa materiału kompozytowego jest trwalsza niż warstwa wyjściowa polimeru i warstwa samych CNTs [4, 16].

Dotychczas prowadzono badania nad kompozytami CNTs i polimerami przewodzącymi albo w dodatnim albo w ujemnym zakresie potencjałów.

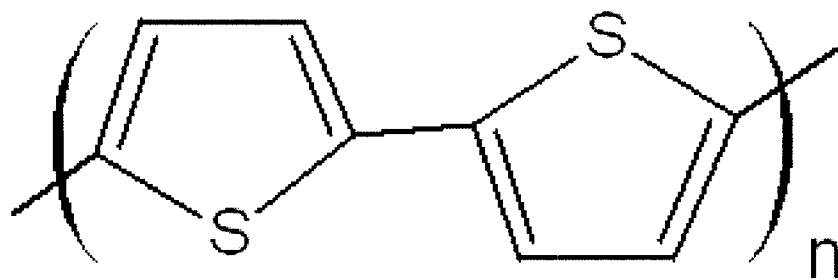
Nieoczekiwanie, okazało się, że materiał kompozytowy do budowy kondensatorów elektrochemicznych, według wynalazku, charakteryzuje się przewodnictwem w bardzo szerokim zakresie potencjałów, pokrywającym zarówno potencjały ujemne jak i dodatnie.

Materiał kompozytowy do budowy kondensatorów elektrochemicznych, pyr-SWCNTs(C₆₀-Pd)-PBT, zbudowany jest według wynalazku z dwóch przewodzących polimerów, tj. (1) aktywnego w zakresie ujemnych potencjałów polimeru fulerenowo-palladowego (C₆₀-Pd) o wzorze **1**, oraz (2) aktywnego w zakresie potencjałów dodatnich polimeru bitiofenu (PBT) o wzorze **2**, naniesionych na nanorurki węglowe (CNTs), korzystnie jednościenne, niekowalencyjnie modyfikowane za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-SWCNTs), o wzorze **3**.

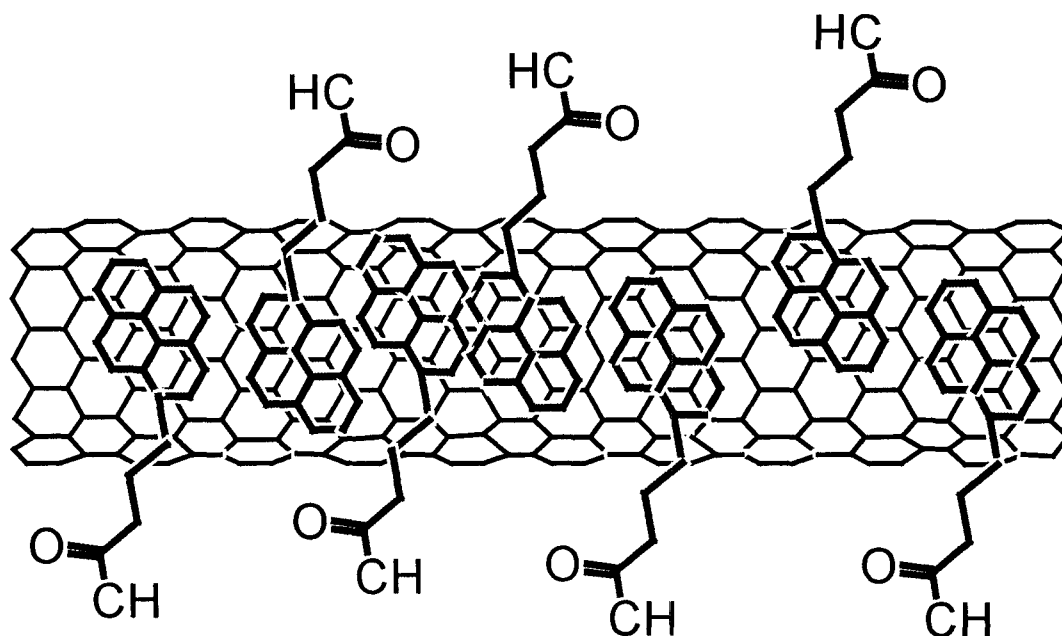
Połączenie, według wynalazku, C₆₀-Pd oraz PBT w postaci cienkiej warstwy osadzonej na elektrodzie modyfikowanej, według wynalazku, pyr-SWCNTs, prowadzi do wytworzenia materiału kompozytowego o bardzo wysokiej, w porównaniu z dotychczas otrzymywanymi kompozytami CNTs i polimerów przewodzących, pojemności elektrycznej, wysokim przewodnictwie oraz trwałości.

**wzór 1**

Wzór strukturalny polimeru fulerenowo-palladoego (C₆₀-Pd).

**wzór 2**

Wzór strukturalny polimeru bitiofenu (PBT).



wzór 3

Wzór strukturalny jednościennej nanorurki węglowej niekowalencyjnie zmodyfikowanej za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-SWCNTs)

Sposób przygotowania materiału kompozytowego do budowy kondensatorów elektrochemicznych według wynalazku polega na tym, że przygotowuje się go w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie osadza się, korzystnie elektroforetycznie warstwę nanorurek, korzystnie jednościennych, modyfikowanych pyr-SWCNTs, o wzorze **3**, na powierzchni elektrody stałej, a w drugim etapie elektrodę pokrytą warstwą nanorurek, pokrywa się równocześnie C_{60} -Pd o wzorze **1** i PBT o wzorze **2**, korzystnie w warunkach woltamperometrii cyklicznej.

W pierwszym etapie przykłada się, w warunkach elektroforezy, napięcie stałe pomiędzy dwie elektrody zanurzone w roztworze nanorurek węglowych, korzystnie modyfikowanych, pyr-SWCNTs.

W sposobie według wynalazku, korzystnie, zmienia się warunki prowadzenia elektroforezy, takie jak odległość pomiędzy elektrodami, wielkość przykładanego napięcia, czas osadzania lub stężenie nanorurek węglowych, korzystnie pyr-SWCNTs w roztworze, regulując tym samym zarówno grubość jak i szorstkość osadzanej warstwy, a także jej stopień pokrycia powierzchni elektrody stałej.

W sposobie według wynalazku, korzystnie, polimeryzację C_{60} -Pd o wzorze **1** i PBT o wzorze **2**, prowadzi się elektrochemicznie, korzystnie w warunkach woltamperometrii cyklicznej, przemiatając potencjał w kierunku wartości ujemnych, korzystnie do $-0,80$ V vs. Ag|AgCl, a następnie w kierunku wartości dodatnich, korzystnie do $1,20$ V vs. Ag|AgCl.

Odpowiednio dobierając, w sposobie według wynalazku, warunki prowadzenia elektroforezy, takie jak odległość pomiędzy elektrodami, wielkość przykładanego napięcia, czas osadzania lub stężenie pyr-SWCNTs w roztworze, można regulować zarówno grubość jak i szorstkość osadzanej warstwy pyr-SWCNTs, a także jej stopień pokrycia powierzchni elektrody stałej.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

Przykład I.

Etap I - elektroforetyczne osadzanie warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie stałej

Przyłożenie, w warunkach elektroforezy, napięcia stałego pomiędzy dwie elektrody zanurzone w roztworze pyr-SWCNTs powoduje migrację pyr-SWCNTs w polu elektrycznym w kierunku elektrody dodatniej. Odpowiednio dobierając warunki prowadzenia elektroforezy, takie jak odległość pomiędzy elektrodami, wielkość przykładanego napięcia, czas osadzania, lub stężenie pyr-SWCNTs w roztworze, można regulować zarówno grubość jak i szorstkość osadzanej warstwy pyr-SWCNTs a także jej stopień pokrycia powierzchni elektrody stałej.

Przedstawione poniżej wyniki eksperymentalne elektroforetycznego osadzania pyr-SWCNTs otrzymano stosując zestaw dwuelektrodowy, składający się z elektrody spolaryzowanej ujemnie, którą był drut platynowy zwinięty w spiralę o średnicy zewnętrznej ok. 4 mm, oraz dodatniej elektrody pracującej, będącej elektrodą złotą napyłoną na 10-MHz kryształ kwarcu cięcia AT. Kryształ ten, wraz z elektrodą stanowi rezonator akustycznej fali objętościowej o grubościowym module ścinającym. Rezonator ten umieszczono w oprawce elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej typu EQMC 5710, wyprodukowanej w IChF PAN (Warszawa), którą w trakcie elektroforetycznego osadzania umocowano w pozycji poziomej (fig. 2). Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła ok. 6 mm. Napięcie stałe było przyłożone do elektrod z zasilacza stabilizowanego, typ IZS – 5/71, firmy INCO (Warszawa) i wynosiło 25 V. Elektroforetyczne osadzanie prowadzono przez 7,5 min. Roztwór pyr-SWCNTs

otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości pyr-SWCNTs w 1-metylo-2-pirolidonie za pomocą 160-W płuczki ultradźwiękowej typu IS-3R firmy InterSonic (Olsztyn). Równocześnie z elektroforetycznym osadzaniem pyr-SWCNTs prowadzone były pomiary mikrogravimetrii piezoelektrycznej (pm) z zastosowaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. Mikrogravimetria piezoelektryczna pozwala na monitorowanie zmian drgań rezonatora wywołanych zmianami jego masy a tym samym pomiar in situ masy warstwy pyr-SWCNTs osadzonej w trakcie eksperymentu.

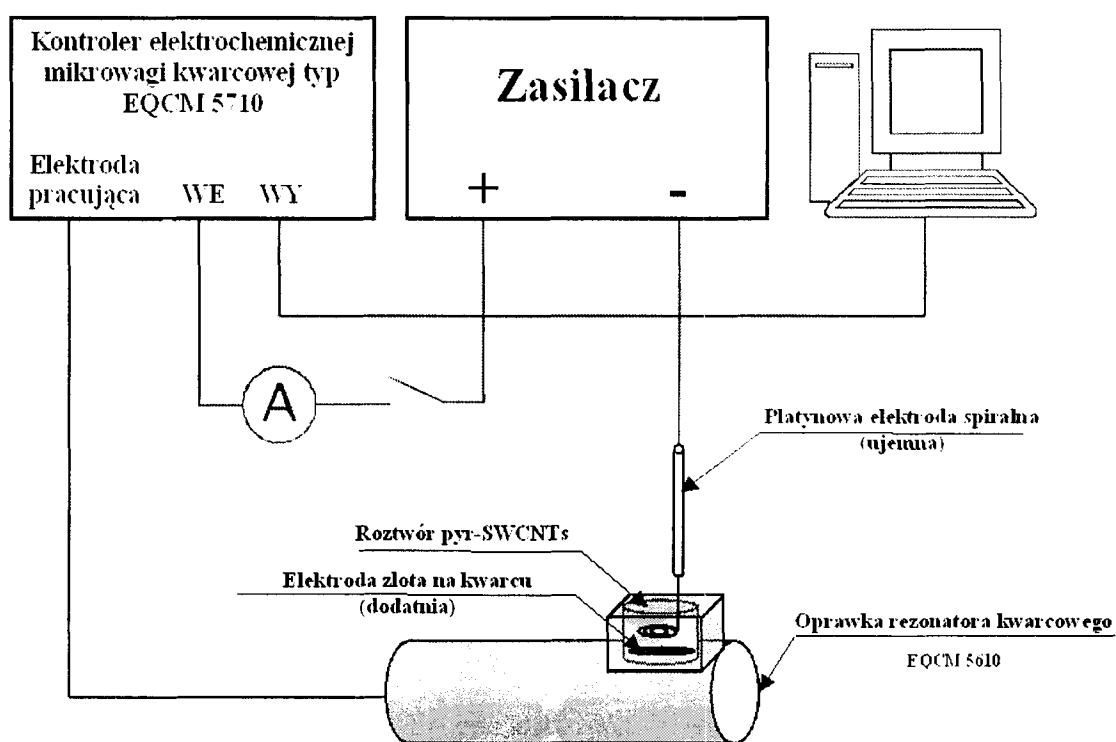


fig. 2. Schemat aparatury do elektroforetycznego osadzania warstw pyr-SWCNTs

Na fig. 3 przedstawiono krzywą pm osadzania warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej rezonatora i odpowiadającą jej krzywą zmian masy rezonatora. Po ok. 15 s od chwili przyłożenia do elektrod napięcia stałego 25 V częstotliwość rezonansowa zaczyna spadać a elektroda złota pokrywać szarym nalotem. Świadczy to o osadzeniu na powierzchni elektrody warstwy pyr-SWCNTs. Krzywa zmian masy w funkcji czasu została wykreślona na podstawie równania Sauerbrey'a:

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{A (\mu_Q \rho_Q)^{0.5}} \quad (2)$$

gdzie $\mu_Q = 2,947 \times 10^{11}$ ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$) to moduł ścinający kwarcu, $\rho_Q = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ to gęstość kwarcu, A (cm^2) to powierzchnia rezonatora akustycznie czynna, i f_0 (Hz) to podstawowa częstotliwość rezonansowa rezonatora. Mierząc zmianę częstotliwości rezonansowej a następnie podstawiając jej wartości do Równania 2 obliczono zmianę masy rezonatora w trakcie osadzania warstwy pyr-SWCNTs (Krzywa 2 na fig. 3). Całkowita masa warstwy pyr-SWCNTs osadzonej na elektrodzie w czasie 7,5 min wynosi ok. 450 ng.

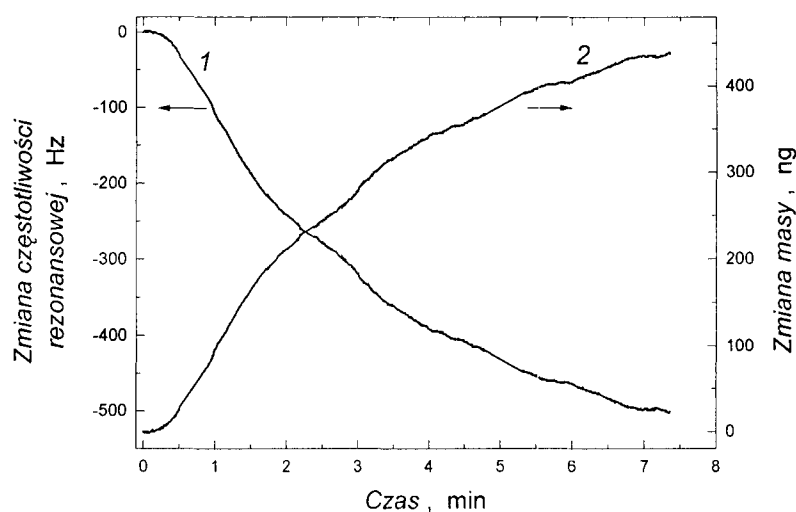


fig. 3. Zależność (1) zmiany częstotliwości rezonansowej oraz (2) zmiany masy rezonatora kwarcowego od czasu w trakcie elektroforetycznego osadzania warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej 10-MHz rezonatora. Elektroforezę przeprowadzono w $0,4 \text{ mg ml}^{-1}$ pyr-SWCNTs roztworze 1-metylo-2-pirolidonu.

Początkowa szybkość osadzania, wyznaczona z nachylenia stycznej do krzywej zmian masy w funkcji czasu (Krzywa 2 na fig. 3), wynosiła ok. 2 ng s^{-1} i utrzymywała się przez ok. 1,5 min. W końcowej fazie eksperymentu szybkość osadzania zmniejszyła się prawie o rząd wielkości i wynosiła ok. $0,4 \text{ ng s}^{-1}$. Średnia szybkość wzrostu masy wynosiła więc ok. 1 ng s^{-1} . Po ok. 7,5 min osadzania, większość pyr-SWCNTs obecnych w roztworze uległa osadzeniu, na co wskazuje znaczny spadek szybkości osadzania.

Fig. 4 przedstawia zdjęcie warstwy pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzonej na powierzchni ITO (ang. indium tin oxide) wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Widoczne są na nim wzajemnie splątane ze sobą wiązki pyr-SWCNTs o średniej średnicy ok. 34 nm a ich warstwa ma grubość ok. 130 nm.

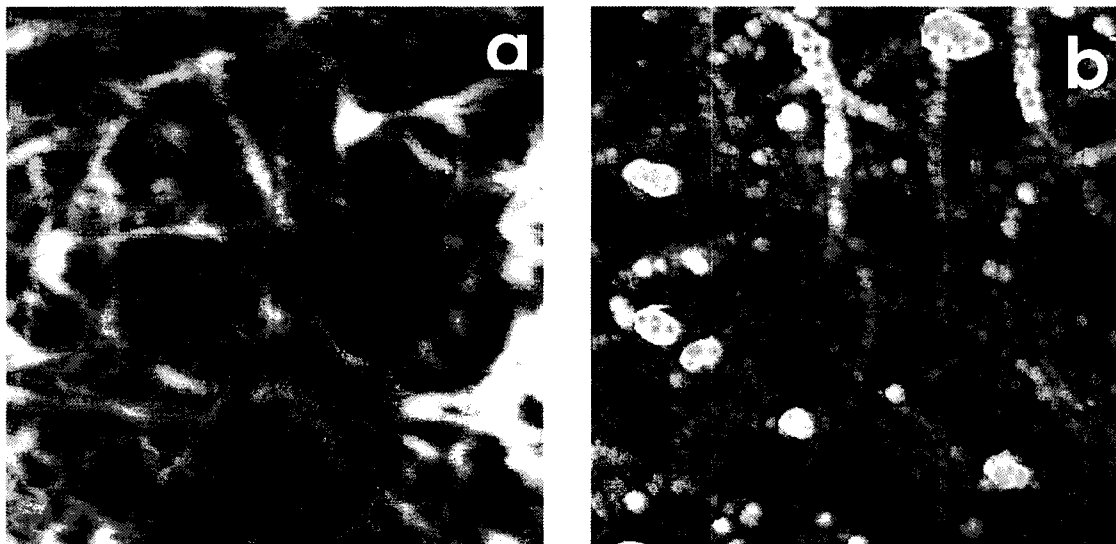


fig. 4. Zdjęcie AFM, obrazujące powierzchnię $3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$, (a) warstwy pyr-SWCNTs elektroforetycznie osadzonej na elektrodzie ITO oraz (b) pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT.

Przykład II.

Etap II - elektrochemiczne osadzanie (C₆₀-Pd)-PBT

Kopolimer składający się z C₆₀-Pd i PBT osadzany jest w warunkach cv z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 2 mM bitiofenu i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu:acetonitrylu (4:1, v:v). Przed każdym pomiarem roztwór jest odtleniany przez ok. 10 min za pomocą argonu. Kopolimer osadza się w postaci sferoidalnych ziaren o średnicy ok. 70 nm na powierzchni pyr-SWCNTs (fig. 4a).

Warstwa C₆₀-Pd osadzana jest za pomocą elektroredukcji C₆₀ w obecności Pd(ac)₂ a PBT - elektrotleniania monomeru bitiofenu. Osadzanie to wymaga spolaryzowania elektrody

pracującej zarówno do potencjałów ujemnych, charakterystycznych dla pierwszej jednoelektronowej elektroredukcji C_{60} , a następnie do potencjałów dodatnich, aby utlenić monomer bitiofenu. Pomiary prowadzone były za pomocą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej typu EQCM 5710 sprzęgniętej z potencjostatem EP-21 firmy Elpan (Lubawa, Poland) rejestrując jednocześnie krzywe cv oraz zmian zarówno częstotliwości rezonansowej jak i rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału. W tym celu zastosowano typowe szklane trójelektrodowe naczynko elektrochemiczne. Elektrode pomocniczą stanowił drut platynowy, a elektrodę pseudo odniesienia – drut srebrny pokryty cienką warstwą AgCl.

Fig. 5 przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zmian prądu (Krzywa 1), częstotliwości rezonansowej (Krzywa 2), i rezystancji dynamicznej (Krzywa 3) w zależności od potencjału w trakcie 10-cio cyklicznego osadzania, w warunkach cv, warstwy (C_{60} -Pd)-PBT na niepokrytej elektrodzie Au (fig. 5a) i na elektrodzie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (fig. 5b).

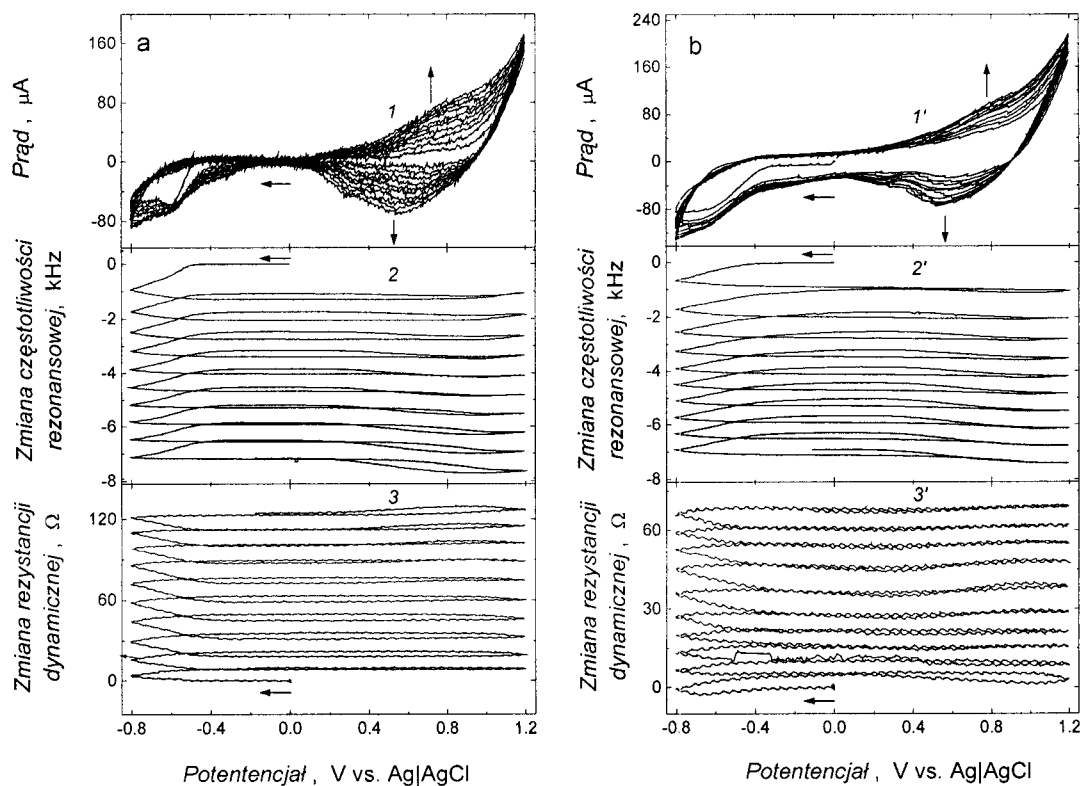


fig. 5. Krzywe (1 i 1') voltamperometrii cyklicznej oraz zmian (2 i 2') częstotliwości rezonansowej i (3 i 3') rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie elektroosadzania warstwy (C_{60} -Pd)-PBT z roztworu 0,27 mM C_{60} , 3,56 mM $Pd(ac)_2$, 2 mM bitiofenu i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszanych rozpuszczalników o stosunku toluenu : acetonitrylu

(4 : 1, v : v) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV s^{-1} .

Osadzanie warstwy kopolimeru śledzono za pomocą pomiaru zmian częstotliwości rezonansowej (a tym samym zmian masy) rezonatora (Krzywe 2 i 2' na fig. 5). Pomiar te umożliwiły osadzenie kopolimeru o podobnej masie na obu elektrodach Au. Po 10-ciu cyklach cv, zmiana częstotliwości rezonansowej dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT i dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT wynosiła, odpowiednio, 7,6 i 7,4 kHz, tj. odpowiednio, 6,6 μg i 6,5 μg . Pomimo osadzenia podobnych ilości kopolimeru na obu elektrodach, zmiana rezystancji dynamicznej była niemal dwukrotnie wyższa w przypadku kopolimeru osadzanego na niepokrytej elektrodzie (Krzywa 3 na fig. 5a) niż na elektrodzie pokrytej warstwą pyr-SWCNTs (Krzywa 3' na fig. 5b). Oznacza to, że osadzany na powierzchni pyr-SWCNTs kopolimer tworzy warstwę kompozytową, która jest bardziej sztywna niż warstwa kopolimeru osadzona na niepokrytej elektrodzie Au.

Elektrochemiczne i wisko-elastyczne właściwości warstwy pyr-SWCNTs i warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT

Warstwa pyr-SWCNTs

Po zakończeniu elektroforetycznego osadzania warstwy pyr-SWCNTs, elektrodę z tą warstwą osuszono w atmosferze argonu przez 24 h. Następnie obmyto ją acetonitrylem i umieszczono w roztworze 0.1 M (TBA)ClO₄ acetonitrylu i przeprowadzono równoczesne pomiary cv i pm.

Fig. 6a przedstawia jednocześnie zarejestrowane krzywe zależności prądu (Krzywa 1) oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywa 2) i rezystancji dynamicznej (Krzywa 3) od potencjału. Pseudo-prostokątny kształt krzywej cv świadczy o pojemnościowym charakterze mierzonych prądów. Jednakże, pewne odstępstwo od idealnego kształtu prostokątnego przemawia za występowaniem reakcji faradajowskich. Całkowity prąd mierzony zarówno w zakresie ujemnych jak i dodatnich potencjałów jest sumą prądów pojemnościowych i faradajowskich. Zależy on liniowo od szybkości polaryzacji (fig. 6b).

W ujemnym zakresie potencjałów, tj. od 0 do $-1,50 \text{ V}$, częstotliwość rezonansowa wzrasta w trakcie katodowego przemiatańa potencjału (Krzywa 2 na fig. 6). Przemiatańiu

temu towarzyszy spadek rezystancji dynamicznej (Krzywa 3 na fig. 6a). Wskutek katodowej polaryzacji elektrody pracującej warstwa jest ujemnie ładowana co sprawia, że w celu zachowania jej elektroobojętności muszą ją opuścić aniony (przeciwnony) elektrolitu podstawowego. Wskutek tego przeniesienia przeciwnonów z warstwy do roztworu jej masa maleje (częstotliwość wzrasta) i jednocześnie warstwa staje się bardziej sztywna (rezystancja maleje). Po zmianie kierunku przemieszczania potencjału, częstotliwość rezonansowa spada a rezystancja dynamiczna wzrasta (Krzywe 2 i 3 na Fig. 6).

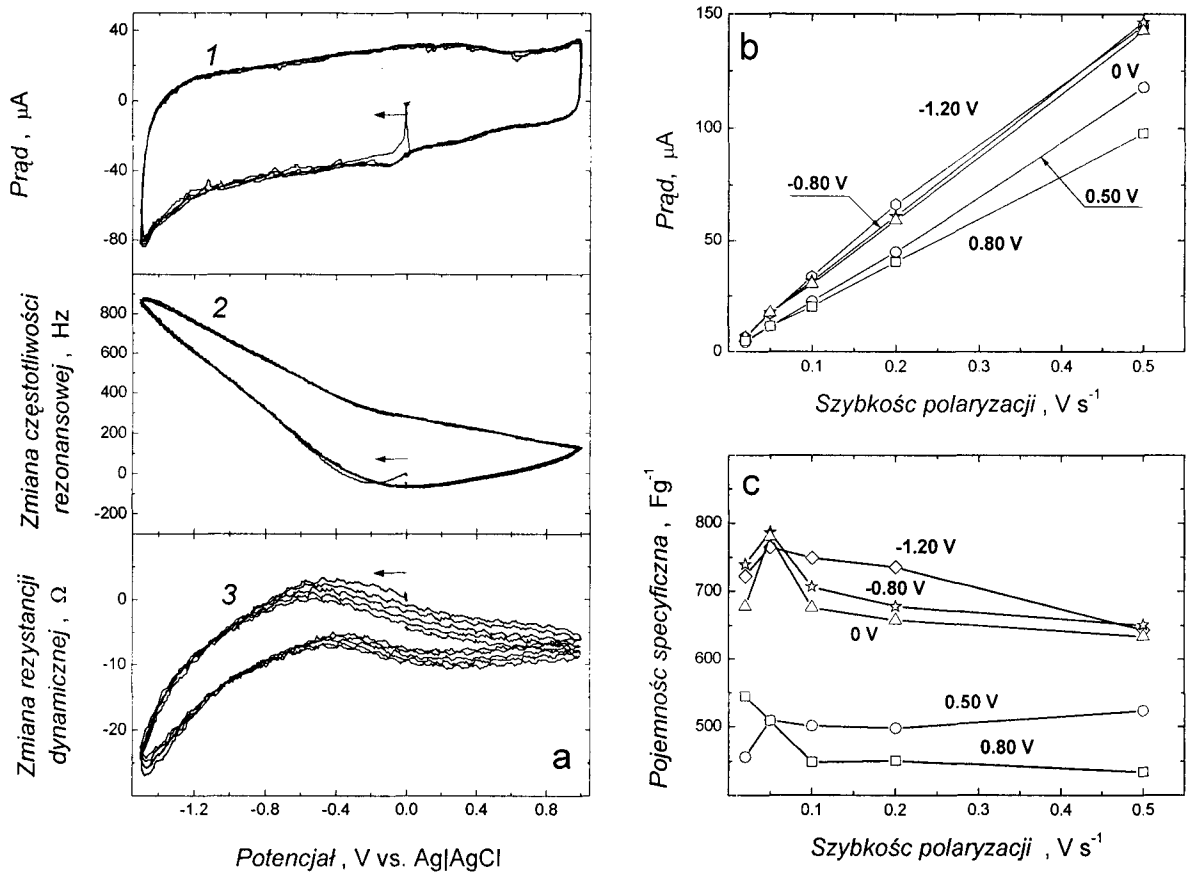


fig. 6. (a) Krzywa (1) voltamperometrii cyklicznej oraz zmian (2) częstotliwości rezonansowej i (3) rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału dla elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs na elektrodzie złotej 10-MHz rezonatora w 0.1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu. Szybkość polaryzacji wynosiła 100 mV s⁻¹. Elektroforezę przeprowadzono dla 0.4 mg mL⁻¹ pyr-SWCNTs roztworu 1-metylo-2-pirolidonu. Zależność (b) prądu i (c) pojemności specyficznej od szybkości polaryzacji dla różnych potencjałów, podanych przy każdej krzywej, wyznaczona na podstawie analizy Krzywej 1 na fig. 6a.

W trakcie anodowego przemiatańa potencjału w dodatnim zakresie potencjałów, tj. od 0 do 1 V rezystancja dynamiczna spada (Krzywa 2 na fig. 6). Dodatni ładunek gromadzony w warstwie w trakcie jej utleniania jest kompensowany przez wnikające do warstwy przeciwjony o przeciwnym ładunku. Dlatego masa warstwy wzrasta (częstotliwość maleje) (Krzywa 2 na fig. 6) a warstwa staje się bardziej sztywna (rezystancja spada) (Krzywa 3 na fig. 6).

Zmiany zarówno częstotliwości rezonansowej jak i rezystancji dynamicznej są znacznie mniejsze przy przemiatańu potencjału w zakresie dodatnich niż ujemnych potencjałów. Warstwa jest trwała w trakcie wielocyklicznego przemiatańa potencjału, o czym świadczy powtarzalność krzywych cv w kolejnych cyklach.

Pojemność specyficzną warstwy, C_s , zdefiniowaną jako pojemność przypadającą na jednostkę masy, obliczono wg. równania:

$$C_s = \frac{i}{\left(\frac{dv}{dt}\right)m} \quad (3)$$

gdzie i to całkowity prąd przy danym potencjale, dv/dt - szybkości polaryzacji a m - masa warstwy osadzonej na powierzchni elektrody.

Fig. 6c przedstawia zależność pojemności specyficjnej elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs od szybkości polaryzacji, wyznaczoną dla pięciu różnych potencjałów. Pojemność warstwy zależy od wartości przyłożonego potencjału i jest znacznie wyższa dla potencjałów ujemnych niż dla dodatnich (fig. 6c). Pojemność specyficjna elektroforetycznie osadzonej warstwy pyr-SWCNTs, uśredniona po całym zakresie potencjałów, wynosi ok. 630 F g^{-1} . Jest to wartość znacznie wyższa od znanych z literatury wartości pojemności specyficjnej warstw CNTs.

Warstwa pyr-SWCNTs | (C₆₀-Pd)-PBT

Właściwości elektrochemiczne i wisko-elastyczne kompozytu oraz, dla porównania, samego kopolimeru badano za pomocą równoczesnych pomiarów cv i pm. W tym celu po zakończeniu elektrochemicznego osadzania (C₆₀-Pd)-PBT, tak zmodyfikowaną elektrodę

przemycie mieszaniną rozpuszczalników o stosunku toluenu : acetonitrylu (4 : 1, $v : v$) i zanurzono w 0.1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu.

Fig. 7 przedstawia jednocześnie zarejestrowaną krzywą cv (Krzywa 1) oraz zmian częstotliwości rezonansowej (Krzywa 2) rezystancji dynamicznej (Krzywa 3) w funkcji potencjału dla elektrody pokrytej warstwą (C₆₀-Pd)-PBT (fig. 7a) i elektrody pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT (fig. 6b).

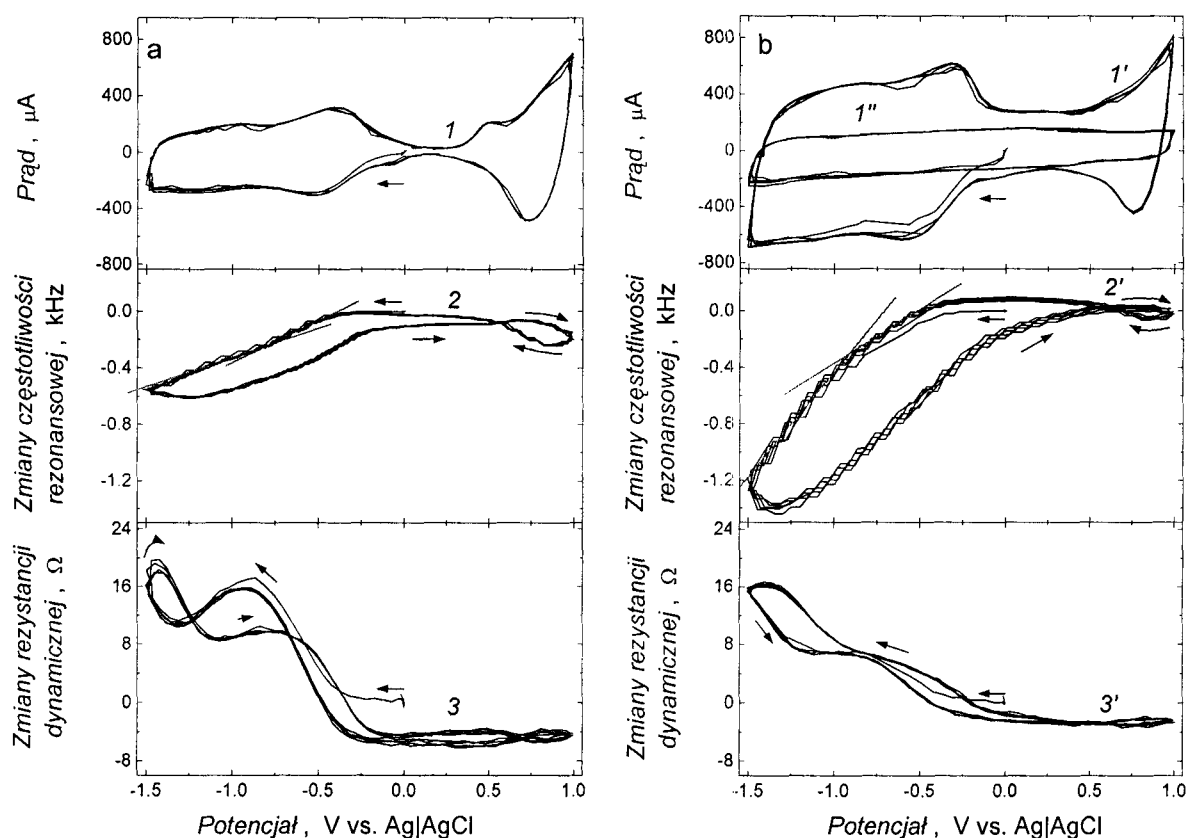


fig. 7. Krzywe (1 i 1') voltamperometrii cyklicznej, oraz zmian (2 i 2') częstotliwości rezonansowej jak i (3 i 3') rezystancji dynamicznej dla (a) warstwy (C₆₀-Pd)-PBT oraz (b) warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w 0.1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu. Szybkość polaryzacji wynosiła 500 mV s⁻¹. Obie warstwy były osadzone za pomocą elektropolimeryzacji z roztworu 0,27 mM C₆₀, 3,56 mM Pd(ac)₂, 2 mM bitiofenu, i 0,1 M (TBA)ClO₄ mieszaniny rozpuszczalników o stosunku toluenu : acetonitrylu (4 : 1, $v : v$) na elektrodzie (a) Au oraz (b) Au|pyr-SWCNTs.

Na krzywych cv (Krzywe 1 i 2 na fig. 7) dla obu elektrod widoczny jest anodowy i katodowy zakres aktywności elektrodowej. Oznacza to, że przy tych potencjałach obie warstwy są przewodzące. Jednakże przewodnictwo w zakresie ujemnych potencjałów, tj. mniejszych od ok. -0.4 V, ma inny charakter niż przewodnictwo w zakresie potencjałów dodatnich, tj. wyższych od ok. 0.40 V. Dla zakresu ujemnych potencjałów, przewodnictwo ma charakter redoks i wynika z dyskretnej budowy polimeru C_{60} -Pd. Głównym składnikiem tego polimeru jest C_{60} , który w zakresie potencjałów od -0.40 do -1.50 V ulega dwóm jednoelektronowym elektroredukcjom. Z kolei PBT przewodzi w zakresie dodatnich potencjałów a przewodnictwo to ma charakter n-elektronowy.

Pomiędzy tymi dwoma zakresami przewodnictwa, tj. od -0.40 V do 0.4 V, kopolimer jest izolatorem i prąd nie płynie (Krzywa 1 na fig. 7a). Z kolei dla kompozytu płynie prąd pojemnościowy związany z ładowaniem i rozładowaniem warstwy pyr-SWCNTs (Krzywa 1' na fig. 7a).

W zakresie ujemnych potencjałów, tj. od -0.40 V do -1.50 V, zarówno prądy katodowe jak i anodowe dla kopolimeru (Krzywa 1 na fig. 7a) są znacznie mniejsze niż dla kompozytu (Krzywa 1' na fig. 7b). Przyczyną tych różnic są zmodyfikowane powierzchniowo nanorurki, których obecność znacznie zwiększa powierzchnię elektrody zwiększając przez to jej pojemność specyficzną. Zarówno dla samego kopolimeru jak i kompozytu częstotliwość rezonansowa maleje w trakcie katodowego przemiatania potencjału, ale zmiany te nie są jednakowe dla całego zakresu skanowania (Krzywe 2 i 2' na fig. 7). Przyczyną spadku częstotliwości rezonansowej w zakresie ujemnych potencjałów jest zwiększenie masy osadzonej warstwy wskutek wnikania do niej przeciwjonów TBA^+ . Przeciwjon ten kompensuje ujemny ładunek warstwy generowany w trakcie elektroredukcji C_{60} . Na krzywych zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału widoczne są dwa odcinki o różnym nachyleniu. Odcinki te odpowiadają pierwszej i drugiej elektroredukcji C_{60} w C_{60} -Pd. Jednakże, zarówno wartość jak i szybkość spadku częstotliwości są różne dla każdej z warstw. To znaczy, dla pierwszej elektroredukcji C_{60} nachylenie krzywej zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału wynosi ok. $0,80$ kHz V^{-1} dla kopolimeru (Krzywa 2 na fig. 7a), a $0,60$ kHz V^{-1} dla kompozytu (Krzywe 2 i 2' na fig. 7). Prawdopodobnie przeciwjony TBA^+ łatwiej wnikają do warstwy $(C_{60}$ -Pd)-PBT niż do warstwy pyr-SWCNTs/ $(C_{60}$ -Pd)-PBT w tym zakresie potencjałów. Spadkowi częstotliwości rezonansowej towarzyszy wzrost rezystancji dynamicznej wskazując na zmianę właściwości wisko-elastycznych warstw w trakcie procesu elektrodowego. Dwa

stopnie na krzywych zmian rezystancji dynamicznej od potencjału, odpowiadające pierwszej i drugiej elektroredukcji C_{60} , są znacznie lepiej wykształcone (Krzywa 3 na fig. 7) niż na krzywych zmian częstotliwości rezonansowej od potencjału (Krzywe 3 na fig. 7). Co więcej, częstotliwość rezonansowa dla polimeru maleje o ok. 220 Hz, podczas gdy dla kompozytu aż o 307 Hz. Najprawdopodobniej, więcej przeciwjonów wnika do kompozytu niż do polimeru w wyniku pierwszej elektroredukcji C_{60} . Pomimo tego, zmiany rezystancji dynamicznej dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT są mniejsze niż dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT. Świadczy to o tym, że warstwa kompozytu jest bardziej sztywna.

C_{60} ulega drugiej jednoelektronowej elektroredukcji przy potencjałach bardziej ujemnych niż $-1,0$ V. Towarzyszy jej spadek częstotliwości rezonansowej (Krzywe 2 i 2' na fig. 7) i wzrost rezystancji dynamicznej (Krzywe 3 oraz 3' na fig. 7). Jednakże dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT, szybkość spadku częstotliwości jest mniejsza w porównaniu do szybkości zmian częstotliwości towarzyszących pierwszej elektroredukcji C_{60} i wynosi ok. $0,50$ kHz s⁻¹. Natomiast dla warstwy kompozytowej ta szybkość spadku częstotliwości jest niemal dwukrotnie większa niż dla pierwszej elektroredukcji C_{60} i wynosi $1,50$ kHz s⁻¹. Szybkość ta jest trzykrotnie większa niż szybkość dla warstwy kopolimeru (Krzywe 2 i 2' na fig. 7). Prawdopodobnie, w zakresie potencjałów charakterystycznych dla drugiej elektroredukcji C_{60} przeciwjony TBA⁺ łatwiej wnikają do warstwy kompozytu niż do warstwy (C₆₀-Pd)-PB. Dwa razy większym spadkiem częstotliwości rezonansowej dla warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w porównaniu do zmian częstotliwości dla warstwy (C₆₀-Pd)-PBT odpowiadają niemal takie same zmiany rezystancji dynamicznej (Krzywe 2 i 3 oraz 2' i 3' na fig. 7). Widocznie warstwa kompozytu jest bardziej sztywna od warstwy samego kopolimeru przy potencjałach bardziej ujemnych, podobnie jak dla potencjałów odpowiadających pierwszej elektroredukcji C_{60} .

W zakresie dodatnich potencjałów, tj. od $0,40$ do $1,0$ V, PBT jest elektroaktywny, czego wyrazem jest wzrost prądu na krzywych (Krzywe 1 i 1' na fig. 7). Prądy anodowe i katodowe dla obu warstw są niemal sobie równe. Anodowej polaryzacji towarzyszy niewielki spadek częstotliwości rezonansowej spowodowany zwiększeniem masy wskutek wnikania do niej przeciwjonów ClO₄⁻. Natomiast rezystancja dynamiczna nie ulega zmianie.

W trakcie przemiatania potencjału, zarówno warstwa (C₆₀-Pd)-PB jak i pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT zmienia swoje właściwości wiskoelastyczne. Zmiany te są spowodowane wnikaniem lub usuwaniem przeciwjonów do lub z warstwy, aby zubożnąć

ładunek wygenerowany w trakcie polaryzacji. Są one odwracalne. Świadczy o tym powtarzalność krzywych w kolejnych cyklach cv.

Fig. 8 przedstawia krzywą galwanostatycznego ładowania i rozładowania dyskowej elektrody złotej o średnicy 4 mm pokrytej warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT w zakresie potencjałów od 0 and 3.5 V. Pojemność elektrody wyznaczono posługując się równaniem

$$C = \frac{i}{\left(\frac{dv}{dt}\right)} \quad (4)$$

gdzie C jest pojemnością elektrody mierzoną w faradach (F), i to prąd rozładowania elektrody mierzone w amperach (A), a dv/dt to nachylenie krzywej rozładowania elektrody mierzone w woltach na sekundę ($V s^{-1}$). Wyznaczona pojemność wynosiła 56,2 mF. Pseudo-trójkątny kształt krzywej galwanostatycznego ładowania i rozładowywania (fig. 8) jest typowy dla kondensatorów elektrochemicznych.

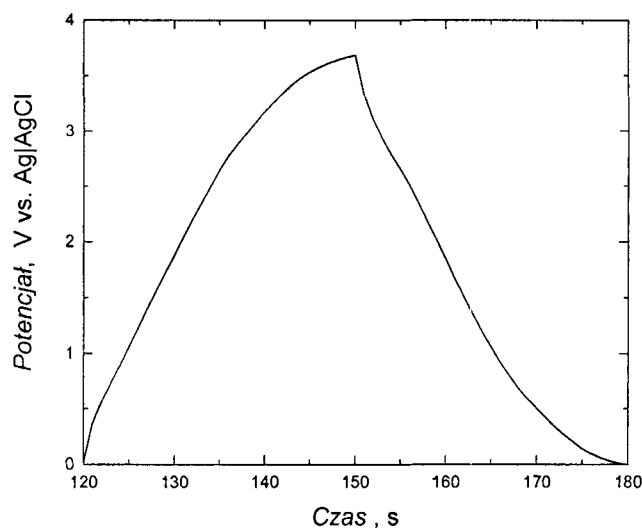
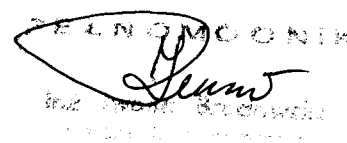


fig. 8. Krzywa galwanostatycznego ładowania i rozładowania w 0.1 M (TBA)ClO₄ roztworze acetonitrylu warstwy pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT osadzonej na złotej elektrodzie dyskowej o średnicy 4 mm. Prąd ładowania i rozładowania wynosił, odpowiednio, +90 i -90 μ A.

Wnioski

Przygotowywana warstwa pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT charakteryzuje się wysokim przewodnictwem w szerokim zakresie zarówno dodatnich i ujemnych potencjałów jak i dużą pojemnością. Wykazuje ona stabilność w jednoczesnych pomiarach elektrochemicznych i mikrogravimetrycznych. Zarówno w trakcie elektroredukcji jak i elektROUTLENIANIA jest ona bardziej sztywna niż warstwa samego kopolimeru, co dodatkowo zwiększa jego trwałość. Sposób przygotowywania kompozytu jest stosunkowo prosty. Elektroda stała pokryta warstwą pyr-SWCNTs|(C₆₀-Pd)-PBT wykazuje typową dla kondensatorów elektrochemicznych potencjałową charakterystykę ładowania i rozładowania przemawiając za tym, że ten materiał kompozytowy nadaje się do budowy kondensatorów elektrochemicznych.



INSTITUTE OF CHEMISTRY
WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
ul. Wyspiarskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
tel. +48 71 351 04 00, fax +48 71 351 04 01
e-mail: chem@pwr.edu.pl

Literatura

1. A. Burke, *J. Power Sources*, 2000, **91**, 37.
2. E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937.
3. C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, 2223.
4. E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpoux and F. Béguin, *Fuel Process. Technol.*, 2002, **77-78**, 213.
5. M. Hughes, C. G.Z, M. S. P. Shaffer, D. J. Fray and A. H. Windle, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1610.
6. M. Hughes, M. S. P. Shaffer, A. C. Renouf, C. Singh, C. G.Z, D. J. Fray and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 382.
7. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A1058.
8. J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, S. X. Yang, W. Z. Li, J. G. Wen and Z. F. Ren, *Synth. Met.*, 2002, **125**, 289.
9. C. Zhou, S. Kumar, C. D. Doyle and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1997.
10. K. Jurewicz, S. Depeux, V. Bertagna, F. Beguin and E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **347**, 36.
11. W. Feng, X. D. Bai, Y. Q. Liang, X. G. Wang and K. Ioshino, *Carbon*, 2003, **41**, 1551.
12. J. E. Huang, X. H. Li, J. C. Xu and H. L. Li, *Carbon*, 2003, **41**, 2731.
13. C. Downs, J. Nugent, P. M. Ajayan, D. J. Duquette and K. S. V. Santhanam, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1028.
14. M. Mastragostino, C. Arbizzani and F. Soavi, *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 493.
15. E. V. Ovsyannikova, O. N. Efimov, A. P. Moravsky, R. O. Loufty, E. P. Krinichnaya and N. M. Alpatova, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, **41**, 439.
16. P. Pieta, E. Grodzka, K. Winkler, G. M. Venukadasula, F. D'Souza and W. Kutner, *Phys. Stat. Solidi B*, 2008, **245**, 2292.
17. E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota and F. Beguin, *J. Power Sources.*, 2006, **153**, 413.
18. Q. Xiao and X. Zhou, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 575.
19. H. Ago, K. Petritsch, M. S. Shaffer, A. H. Windle and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1281.
20. E. Kumakis and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 112.
21. H. S. Woo, R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, J. W. Park and J. H. Lee, *Synth. Met.*, 2001, **116**, 369.
22. A. Callegari, S. Cosnier, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, V. Georgakilas, N. Tagmataarchis, E. Vazquez and M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 807.
23. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
24. A. S. Claye, J. E. Fisher, C. B. Huffman, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2845.
25. K. Honda, M. Yoshimura, K. Kawakita, A. Fujishima, Y. Sakamoto, K. Yasui, N. Nishio and H. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A532.

26. C. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang, H. S. Yang, Z. F. Qi, P. M. He and W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1696.
27. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 1480.
28. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Neo, S. C. Lim, D. J. Bae and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1058.
29. C. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz and J. R. Heath, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1999, **2**, 577.
30. B. S. Sherigara, W. Kutner and F. D'Souza, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 753.
31. I. Lombardi, M. Bestetti, C. Mazzocchia, P. L. Cavallotti and U. Ducati, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, **7**, A115.
32. C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chartouni and L. Schlapbach, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1999, **2**, 30.
33. X. Qin, X. P. Gao, H. Liu, H. T. Yuan, W. L. Gong and D. Y. Song, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2000, **3**, 532.
34. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. d. Heer, *Science*, 2002, **297**, 787.
35. W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun and Q. Xin, *Carbon*, 2002, **40**, 787.
36. R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
37. P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang and H. Dai, *Nano Lett.*, 2003, **82**, 961.
38. L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. cantalini, L. Lozzi and S. Santucci, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 961.
39. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. Cheung and C. M. Lieber, *Science*, 2000, **289**, 94.
40. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 2447.
41. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chaplin, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science*, 2000, **287**, 622.
42. S. J. Tans, Verschueren and C. Dekker, *Nature*, 1998, **393**, 49.
43. J. L. Bahr and J. M. Tour, *Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1952.
44. S. B. Sinott, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2002, **2**, 113.
45. J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Q. Peng, L. W. Chiang, V. N. Khabashesku and J. L. Margrave, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 331.
46. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff and L. C. Brinson, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1290.
47. A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, E. J. Minay and M. S. P. Shaffer, *Carbon*, 2006, **44**, 3149.
48. J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Chang, Z. Pan and S. Xie, *Synth. Met.*, 1999, **102**, 1266.
49. B. Valter, M. K. Ram and C. Nicolini, *Langmuir*, 2003, **18**, 1535.
50. A. Hassanien, M. Gao, M. Tokumoto and L. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 479.
51. J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen and Z. F. Ren, *Appl. Phys. A*, 2001, **73**, 129.
52. Y. W. Jin, J. E. Jung, Y. J. Park, J. H. Choi, D. S. Jung, H. W. Lee, S. H. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, T. Y. Ko, S. J. Lee, S. Y. Hwang, J. H. You, J. B. Yoo and C. Y. Park, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 1065.