

Blenda polimerowa (PDA-PPy) polidopaminy (PDA) i polipirołu (PPy) na podłożach przewodzących i sposób jej otrzymywania

Przedmiotem wynalazku jest blenda polimerowa (PDA-PPy) polidopaminy (PDA) i polipirołu (PPy) na podłożach przewodzących i sposób jej otrzymywania, przeznaczona między innymi do powłok antykorozyjnych lub jako materiał do kondensatorów.

Znany jest kopolimer pirolu i dopaminy. Kopolimery P(Py-DA) posiadają atrakcyjne właściwości, które są odmienne od właściwości PDA i PPy. DA może polepszyć przyczepność, natomiast Py może zapewnić dobre przewodnictwo elektryczne kopolimeru P(Py-DA). Wadą kopolimerów jest losowy skład ilościowy pirolu i dopaminy. Znane metody nie pozwalają na ilościową regulację tych składników w łańcuchu kopolimeru. W związku z czym nie można przewidzieć jakie dokładnie parametry będzie posiadała konkretna partia kopolimeru.

Celem wynalazku jest uzyskanie blendy polidopaminy i polipirołu, która posiada korzystne właściwości, przynajmniej takie jak kopolimery, blendy o określonym składzie i przy użyciu optymalnych metod.

Przedmiotem wynalazku jest blenda składająca się z przewodzącej frakcji polidopaminy, która jest domieszkowana jonami chlorkowymi oraz frakcji przewodzącego polipirołu, który jest domieszkowany jonami chlorkowymi.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy, polegający na tym, że proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się korzystnie na węglu szklistym drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od -0,8 V do +0,65 V. Na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od +0,45 V do +1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących polegający na tym, że proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się korzystnie na węglu szklistym drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,8 V do + 0,65 V. Na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej polegający na tym, że proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się korzystnie na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,12 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,45 V do + 1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących, polegający na tym, że proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się korzystnie na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,12 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie

podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących, za pomocą polimeryzacji chemicznej, polegający na tym, że proces chemicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na powierzchni przewodzącej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-5} M do 3 M KCl/NaCl/LiCl. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,45 V do + 1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących, polegający na tym, że proces chemicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na powierzchni przewodzącej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-5} M do 3 M KCl/NaCl/LiCl. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchni przewodzącej prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V.

Korzystnym skutkiem wynalazku, jest między innymi to, że blenda posiada odporność elektrochemiczną w zakresie potencjału (-1,2V, +1,2V) względem Ag/AgCl/Cl⁻(3M). W przypadku czystego polipirolu, wartość potencjału powyżej +0.8V powoduje nadutlenienie i degradację właściwości polimeru przewodzącego. PPy otrzymany na bazie PDA-alifatycznej (pierwotnej) wykazuje także zwiększoną przyczepność i przewodność elektryczną w porównaniu z warstwą czystego PPy otrzymanego bez wcześniejszego osadzenia PDA-pierwotnej. Cenną właściwością otrzymanej blendy PDA-PPy jest jej super hydrofilowość. Materiał ten wykazuje także zwiększoną aktywność katalityczną redukcji tlenu. Dodatkowymi zaletami tej blendy jest niski koszt otrzymywania, krótki czas syntezy, możliwość modyfikacji w trakcie syntezy oraz to, że roztwory używane do syntezy są neutralne dla środowiska oraz

człowieka. Blenda oraz metoda syntezy tego materiału, ma potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak baterie, superkondensatory, elektronika organiczna, zbieranie wody, separacja oleju / wody, kondensatory chemiczne, elektrokatalizatory, bioczuJNIki, „sztuczne mięśnie”, membrany oddzielające gazy, antykorozyjne powłoki.

Załączone rysunki zawierają:

Fig. 1 przedstawia (A) wykres impedancji w formacie Bode dla blendy PDA(cv)/PPy(cv), gdzie cv oznacza potencjodynamiczną metodę otrzymywania polimerów składowych blendy (B) obraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM

Fig. 2 przedstawia (A) woltamperogram syntezy polidopaminy na GC ($v=20\text{mV/s}$, 25 skanów), (B) cykliczny woltamperogram syntezy polidopaminy na Au ($v=10\text{mV/s}$, 25 skanów), (C) cykliczny woltamperogram syntezy polidopaminy na Pt ($v=20\text{mV/s}$, 25 skanów), (D) cykliczny woltamperogram syntezy polidopaminy na GC ($v=50\text{mV/s}$, 25 skanów)

Fig. 3 przedstawia (A) chronoamperogramy syntezy polidopaminy na GC, (B) chronoamperogramy syntezy polidopaminy na Au, (C) chronoamperogramy syntezy polidopaminy na Pt

Fig. 4 przedstawia (A) chronoamperogramy syntezy polipirołu na Au/PDA, (B) chronoamperogramy syntezy polipirołu na GC/PDA, (C) cykliczny woltamperogram syntezy polipirołu na GC/PDA ($v=50\text{mV/s}$, 10 skanów)

Fig. 5 przedstawia cykliczne woltamperogramy dla blendy PDA-PPy w 0.1M KCl: (A) GC/PDA(ca)/PPy(ca), (B) GC/PDA(cv)/PPy(ca), (C) Au/PDA(cv)/PPy(ca), (D) Pt/PDA(chem)/PPy(ca), gdzie ca, cv, chem oznaczają, odpowiednio, potencjostatyczną, potencjodynamiczną i chemiczną metodę otrzymywania polimeru.

Fig. 6 przedstawia obraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wybranych blend PDA-PPy

Przykład I

Przedmiotem wynalazku jest blenda na powierzchni przewodzącego węgla szklanego (GC) składająca się z przewodzącej frakcji polidopaminy, która jest domieszkowana jonami chlorkowymi oraz frakcji przewodzącego polipirołu, który jest domieszkowany jonami chlorkowymi. Ładunek polimeryzacji polidopaminy wyniósł $9,13 \cdot 10^{-5} \text{ C}$, grubość warstwy PDA wynosi 12 nm. Ładunek polimeryzacji PPy wyniósł

$7,88 \cdot 10^{-3}$ C, grubość warstwy PPy wynosi $0,42 \mu\text{m}$. Dla charakteryzacji elektrycznej uzyskanej warstwy blendy wykonano pomiar impedancji EIS, przy potencjale prądu stałego ($E = 0,0 \text{ V}$), dla zakresu częstotliwości ($1 \cdot 10^5 \text{ Hz}$, $0,01 \text{ Hz}$) sygnału sinusoidalnego o amplitudzie 10 mV . Materiał blendy przy potencjale $E = 0,0 \text{ V}$ wykazał różne zakresy charakterystyk impedancyjnych. Pierwszy zakres to częstotliwości (f) od $1 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ do $501,19 \text{ Hz}$. W tym obszarze materiał wykazuje wartości modułu impedancji Z do 100Ω oraz wartości kąta fazowego od 3° do 12° . Drugi zakres to częstotliwości (f) od $501,19 \text{ Hz}$ do $0,01 \text{ Hz}$. W tym obszarze materiał wykazuje wartość modułu impedancji Z od 500Ω do 2850Ω oraz kąt fazowy od 20° do 40° . Wykres impedancji w formacie Bode dla blendy PDA(cv)/PPy(cv) przedstawiono na Fig. 1. Obraz SEM dla blendy PDA(cv)/PPy(cv) przedstawiono na Fig. 1

Przykład II

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących (GC, Au, Pt) metodą potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu $0,1 \text{ M}$ w elektrolicie podstawowym $0,1 \text{ M KCl}$, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od $-0,5 \text{ V}$ do $+0,5 \text{ V}$, przy prędkości skanowania 20 mV/s dla 25 cykli w przypadku podłoża GC i Pt, natomiast dla podłoża Au prędkość skanowania wynosiła 10 mV/s . Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O . W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchniach elektrod z węgla szklanego GC, Pt i Au. Woltamperogramy cykliczne elektrosyntezy polidopaminy przedstawiono na Fig. 2.

Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchniach przewodzących (GC, Au, Pt), prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu $0,15 \text{ M}$ w elektrolicie podstawowym $0,1 \text{ M KCl}$, przy potencjale stałym $E = 0,70 \text{ V}$. Po elektrosyntezie polipolipirolu warstwę polimerową przepłukano w H_2O . W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchniach elektrod z węgla szklanego GC, Pt i

Au z warstwą polidopaminy. Chronoamperogramy elektrosyntezy polipirołu przedstawiono na Fig. 4

Przykład III

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchni przewodzącej, metodą potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej na węglu szklistym (GC), drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,5 V do + 0,5 V. przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 25 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni węgla szklistego. Woltamperogram cykliczny elektrosyntezy polidopaminy przedstawiono na Fig. 2

Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipolipirołu przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego pokrytego warstwą polidopaminy. Woltamperogram cykliczny elektrosyntezy polipirołu przedstawiono na Fig. 4

Przykład IV

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących (GC, Au, Pt) metodą potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1M KCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym $E = 0,50 \text{ V}$ Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H₂O. W wyniku

reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchniach przewodzących GC, Au i Pt. Chronoamperogramy elektrosyntezy polidopaminy przedstawiono na Fig. 3. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na powierzchniach przewodzących (GC, Au, Pt) prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale stałym w $E = 0,70$ V. Po elektrosyntezie polipolipiol przepłukano w H_2O . W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchniach GC, Au i Pt, z naniesioną uprzednio warstwą polidopaminy. Chronoamperogramy elektrosyntezy polipiolu przedstawiono na Fig. 4.

Przykład V

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchni przewodzącej GC metodą potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej PDA na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M do w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym $E = 0,50$ V. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O . W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V, przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipiol przepłukano w H_2O . W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego z uprzednio naniesioną warstwą polidopaminy.

Przykład VI

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchniach przewodzących (GC, Au, Pt) metodą polimeryzacji chemicznej dopaminy. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na GC, Au i Pt z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Po syntezie polidopaminę przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji chemicznej polimeryzacji widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchniach przewodzących GC, Au i Pt. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie 0,1 M KCl przy potencjale stałym $E = 0,70 \text{ V}$. Po elektrosyntezie polipolipirol przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchniach elektrod GC, Au i Pt z uprzednio naniesioną warstwą polidopaminy.

Przykład VII

Sposób otrzymywania blendy PDA-PPy na powierzchni GC za pomocą polimeryzacji chemicznej dopaminy. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Po syntezie polidopaminę przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji chemicznej polimeryzacji widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V, przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli, w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipolipirol przepłukano w H₂O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji pirolu z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z uprzednio naniesioną warstwą polidopaminy.


prof. dr hab. Przemysław Wiszewski