

KAROLINA SZWARC-RZEPKA¹⁾, MARIUSZ WALKOWIAK²⁾, MONIKA OSIŃSKA-BRONIARZ²⁾,
MICHAŁ DUTKIEWICZ³⁾, HIERONIM MACIEJEWSKI^{3,4)}, TEOFIL JESIONOWSKI^{1),*)}

Otrzymywanie i zastosowanie funkcjonalizowanych napełniaczy hybrydowych SiO₂/F-SF POSS w żelowych elektrolitach polimerowych

Streszczenie — Metodą odparowania rozpuszczalnika wytwarzano układy hybrydowe SiO₂/POSS. Do modyfikacji powierzchni krzemionki uwodnionej lub otrzymanej techniką emulsyjną zastosowano oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentyloksypropylo) oktasilseskwioxan (F-SF POSS). Efektywność modyfikacji napełniaczy potwierdzano przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz jądrowego rezonansu magnetycznego (²⁹Si oraz ¹³C CP MAS NMR). Określano parametry struktury porowatej wytworzonych napełniaczy hybrydowych, takie jak: powierzchnia właściwa BET, średnica oraz objętość porów. Układy hybrydowe poddano ponadto analizie dyspersyjnej (metodą nieinwazyjnego wstecznego rozproszenia światła — NIBS) oraz morfologicznej (za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM). Otrzymane modyfikowane napełniacze zastosowano jako dodatek do żelowych elektrolitów polimerowych. Elektrolity żelowe uzyskano na drodze aktywacji suchych membran kompozytowych w ciekłym roztworze soli litu. Badania elektrochemiczne obejmowały pomiary przewodnictwa właściwego techniką spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie temperatury oraz wyznaczenie okien potencjałowych techniką liniowej woltametrii cyklicznej. Dodatek kompozytów POSS wpływa korzystnie na transport kationów litu, zwiększając przewodnictwo żeli na bazie PVdF/HFP w temperaturze pokojowej o ponad jeden rząd wielkości. Obserwowany wzrost przewodnictwa jest słabo skorelowany z ich zdolnością do absorpcji fazy ciekłej. Stabilność anodowa żeli rośnie nieznacznie w wyniku dodania napełniaczy POSS do membran PVdF/HFP. Badane napełniacze wykazują obiecujące właściwości w kontekście przyszłych prac badawczo-rozwojowych nad nowatorskimi elektrolitami stałymi do akumulatorów litowych o zwiększonym poziomie bezpieczeństwa.

Słowa kluczowe: wielościenne oligomeryczne silseskwioxany (POSS), SiO₂, żelowe elektrolity polimerowe.

PREPARATION OF FUNCTIONALIZED SiO₂/F-SF POSS HYBRID FILLERS AND THEIR APPLICATION IN GEL POLYMER ELECTROLYTES

Summary — Hybrid SiO₂/POSS fillers were obtained using the method based on solvent evaporation. Octakis({1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoropentyloxypropyl}dimethylsiloxy) octasilsesquioxane (F-SF POSS) was used to modify the surface of silica, hydrated or prepared *via* emulsion method. The effectiveness of modification was evaluated by FT-IR spectroscopy and nuclear magnetic resonance (²⁹Si and ¹³C CP MAS NMR). The parameters of porous structure of the prepared hybrid fillers, such as surface area BET, mean pore diameter and pore volume were determined. The hybrid products were subjected to dispersive analysis (non-invasive backscattering method, NIBS) and morphological characterization (using transmission electron microscopy — TEM). The obtained hybrid systems were used as additives in gel polymer electrolytes, prepared by activation of dry composite membranes in a liquid solution of lithium salt. The electrolytes were subjected to electrochemical studies, including the measurements of specific conductivity by impedance spectroscopy in

¹⁾ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

²⁾ Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań.

³⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

⁴⁾ Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Rubież 46, 61-612 Poznań.

*) Autor do korespondencji; e-mail: Teofil.Jesionowski@put.poznan.pl

a wide range of temperatures and the determination of potential windows by the linear cyclic voltammetry. The addition of POSS composites had a beneficial effect on the transport of lithium cations and the room temperature conductivity of gel electrolytes based on PVdF/HFP membranes was enhanced by an order of magnitude. The observed increase in gel conductivity was poorly correlated with the ability of liquid phase absorption. The anodic stability of gels only slightly increased upon the addition of POSS to PVdF/HFP membranes. The fillers studied show promising properties in the context of future research and development studies on new solid electrolytes for lithium cells with increased safety.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), SiO₂, gel polymer electrolytes.

WSTĘP

W ostatnich latach kompozytowe membrany polimero-ceramiczne znalazły zastosowanie w technologiach magazynowania i konwersji energii, w tym w szczególności w wysokoenergetycznych akumulatorach litowych nowej generacji. Zastąpienie konwencjonalnych elektrolitów ciekłych elektrolitami polimerowymi [1–4] i żelowymi [5, 6] pozwala na zwiększenie gęstości energetycznej ogniw oraz poprawienie bezpieczeństwa. Prace prowadzone w licznych ośrodkach badawczych pokazały, że zastosowanie napełniaczy ceramicznych o submikrometrowych lub nanometrowych rozmiarach ziaren korzystnie wpływa na charakterystyki strukturalne i elektrochemiczne membran [7, 8].

Ze strukturalnego i czynnościowego punktu widzenia, polimerowe elektrolity żelowe można uznać za rozwiązanie pośrednie między typowymi elektrolitami ciekłymi, a tak zwanymi „suchymi” elektrolitami polimerowymi. Taki typ elektrolitów łączy zalety i wady elektrolitów ciekłych oraz polimerowych. Z jednej strony wykazują one zwykle przewodnictwo właściwe o wartości z przedziału 10^{-4} – 10^{-3} S/cm, bliskiej przewodnictwu dostępnych na rynku elektrolitów ciekłych. Niezależnie od tego, ciekleń składowa żelu ulega unieruchomieniu w matrycy polimeru i stąd membrana jako całość ma w istocie „stały” charakter, co w znacznym stopniu zapobiega wyciekowi elektrolitu z baterii.

Z drugiej strony jednak, występujące w żelu płynne składowe (lub plastyfikatory) zwiększają podatność na różne reakcje oksydacyjno-redukcyjne przebiegające na elektrodach, co może zmniejszyć krótko- i długoterminową sprawność baterii. Żelowe elektrolity polimerowe wytworzone z udziałem kompozytów poli(fluorku winylidenu) i heksafluoropropylenu (kopolimer PVdF/HFP) zalicza się do najbardziej obiecujących układów przeznaczonych do zastosowania w bateriach litowo-jonowych. Koncepcja obejmuje wykorzystanie mikroporowatych membran kopolimeru, w porach którego jest immobilizowany konwencjonalny elektrolit ciekły, uzyskuje się więc pozornie stały elektrolit [9–11].

Nanomateriały, ze względu na swoje wymiary strukturalne, charakteryzują się lepszymi właściwościami funkcjonalnymi, zwłaszcza dielektrycznymi i mechanicznymi, jak również większą odpornością termiczną niż tradycyjne materiały. Znajdują wiele praktycznych

zastosowań, m.in. jako dodatki do żelowych elektrolitów polimerowych [12, 13].

POSS czyli wielościenne oligomeryczne silseskwioksany (z ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*) stanowią ważną grupę ograniczono-nieorganicznych materiałów hybrydowych i są zaliczane do nanonapełniaczy typu 3D [14]. Występują w wielu odmianach, różniących się rozmiarami klatek oraz ilością i rodzajem ugrupowań bocznych [15]. W pracach badawczych najczęściej spotykanymi formami związków POSS są sześciennie R₈Si₈O₁₂, tzw. struktury T₈. Zewnętrzna część nieorganicznej struktury krzemowo-tlenowej (Si-O-Si) posiada podstawniki organiczne, w których jedno lub więcej odgałęzień może zawierać reaktywne grupy funkcyjne, kompatybilne, np. z polimerem [16–19]. Najbardziej pożądanymi grupami reaktywnymi w takich związkach są ugrupowania winylowe, aminowe, epoksydowe oraz metakrylowe [20–24]. Klatkowe silseskwioksany zawierające reaktywne grupy organiczne wykorzystuje się głównie do napełniania matryc polimerowych [25–27], ale także w preparatyce wypełnień dentystycznych [28, 29].

Ditlenek krzemu (inaczej krzemionka) o wzorze ogólnym SiO₂ różni się od silseskwioksanów. Występuje zarówno w postaci amorficznej, jak i w różnych postaciach krystalicznych [30–32]. Krzemionka jest materiałem nieuporządkowanym i zalicza się ją do grupy nanonapełniaczy zerowymiarowych. Na powierzchni bądź w strukturze wewnętrznej są obecne grupy silanolowe, decydujące o dużej aktywności nanokrzemionki, odpowiadające także za jej hydrofilowy charakter. Na powierzchni krzemionkowego nośnika występują ponadto grupy siloksanowe – niereaktywne, wpływające na hydrofobowość SiO₂ [33, 34].

O szerokim zakresie wykorzystania ditlenku krzemu decydują, m.in. jego dobre właściwości fizykochemiczne, duża trwałość, wytrzymałość mechaniczna oraz dostępność, a ponadto znakomita podatność na modyfikację [35]. Obecnie najczęściej przeprowadza się funkcjonalizację cząstek krzemionkowych. Można ją prowadzić za pomocą silanowych związków proadhezyjnych (*silane coupling agents*), polimerów lub atomów metali [36, 37]. SiO₂ jest powszechnie używany do napełniania polimerów, w nanotechnologii, przemyśle metalurgicznym, szklarskim, elektronicznym, elektrochemicznym, budownictwie i w wielu innych dziedzinach, a sposób

wykorzystania krzemionki zależy w głównej mierze od metod jej otrzymywania. Do najczęściej stosowanych zalicza się metody strąceniowe [38, 39], emulsyjne [40–42], wysokotemperaturowe [43, 44] oraz metody z użyciem organicznych prekursorów, np. tetraetoksylanów (tzw. metoda zol-żel) [45, 46].

Jak już wspomniano, liczne doświadczenia prowadzone z udziałem klatkowych silseskwioksanów są obiecujące, mimo to nadal uznaje się, że związki POSS to luksusowe i relatywnie drogie nanonapełniacze. Z tego względu postanowiono połączyć innowacyjne związki POSS z konwencjonalnym napełniaczem, jakim jest krzemionka i wytworzyć nowoczesne, o wysokim stopniu funkcjonalności układy hybrydowe. Otrzymywanie takich interesujących materiałów jest uzasadnione ekonomicznie, można bowiem relatywnie niedrogi i łatwo dostępny nośnik pokryć cienką warstwą drogiego materiału [39, 47]. Zastosowana modyfikacja pozwala ograniczyć koszty związane ze zużyciem droższego produktu, a jednocześnie zachować lub nawet polepszyć właściwości wytwarzanych materiałów, takie jak: chemiczna stabilność, wytrzymałość termiczna lub mechaniczna.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu nowatorskich napełniaczy opartych na oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentylloksypropylo)oktasilseskwioksanie (F-SF POSS) na właściwości fizykochemiczne i użytkowe elektrolitów polimerowych na bazie kopolimeru PVdF/HFP [poli(fluorek winylidenu/heksafluoropropylen)], a także ocena ich funkcjonalności.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentylloksypropylo) oktasilseskwioksanu (F-SF POSS) [wzór (I)] otrzymywano w reakcji hydrosililowania wg metody szczegółowo opisanej w pracy [48].

– Nośniki krzemionkowe zsyntezowano według wcześniej opracowanych procedur opartych na procesie wytrącania SiO₂ w środowisku zarówno wodnym (KU), jak i emulsyjnym (KE) [38, 49].

– Kopolimer poli(fluorek winylidenu/heksafluoropropylen) PVdF/HFP – produkt firm Kynarflex, Atofina, Chemicals.

– Elektrolit LP30: 1 M roztwór LiPE₆ (Aldrich) w mieszaninie o równych udziałach węglanu dietylenowego EC (Aldrich) oraz węglanu dimetylenowego DMC (Sigma-Aldrich).

– Toluen, aceton cz.d.a. (Chempur), rozpuszczalniki organiczne.

– Ftalan dibutyli cz.d.a. (Sigma-Aldrich).

– Eter dietylowy cz.d.a. (Sigma-Aldrich).

– Węgiel propyleny (99,7 %, Aldrich).

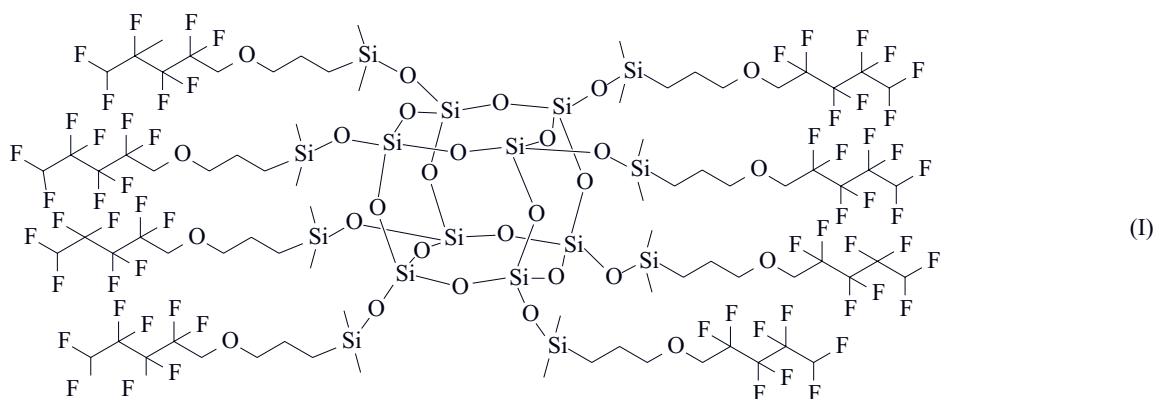
Otrzymywanie układów SiO₂/POSS

Hybrydy typu SiO₂/POSS wytworzono metodą z odparowaniem rozpuszczalnika. Do funkcjonalizacji krzemionek wykorzystano oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentylloksypropylo) oktasilseskwioksan (F-SF POSS) oraz rozpuszczalnik organiczny – toluen. Metodę otrzymywania układów hybrydowych przedstawiono szczegółowo w pracy [50].

Wytwarzanie membran żelowych

Polimerowe elektrolity żelowe wykonano dwustopniowo (według metody firmy Bellcore) [51]. Kopolimer PVdF/HFP mieszano z acetonem i ftalanem dibutyli oraz wytworzonym wcześniej napełniaczem hybrydowym. Napełniacze będące kompozytami POSS funkcjonalizowanymi fluorem dodawano do membran polimerowych w ilości 5, 10 lub 15 % mas. Każdy układ energicznie mieszano przez 4 h a następnie poddawano działaniu fal ultradźwiękowych w ciągu 3 min w celu rozbitcia ewentualnych aglomeratów w układzie. Po oddzieleniu rozpuszczalnika uzyskaną cienką folię polimerową odmywano z ftalanu dibutyli zanurzając ją w eterze dietylowym na 24 h i poddając mieszaniu. Gotową folię polimerową suszono w temp. 60 °C w próżni.

W celu aktywowania membrany żelowej do badań elektrochemicznych, wysuszone krążki membran o znanej grubości zanurzano w elektrolicie LP30.



F-SF POSS

Metody badań

– Efektywność modyfikacji w układach hybrydowych SiO₂/POSS oceniano stosując spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (spektrometr IFS 66 v/S firmy Bruker) oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego CP MAS NMR (*Cross Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*, spektrometr DRX 500 lub Avance III 600 MHz, Bruker).

– Wykorzystując analizator ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Co., w odniesieniu do wybranych układów hybrydowych wyznaczano izotermę adsorpcji-desorpcji azotu, określano powierzchnię właściwą BET (A_{BET}) oraz, na podstawie algorytmu Barretta, Joynera i Halendy (BJH), wyznaczano średni rozmiar (S_p) i całkowitą objętość porów (V_p).

– Wielkość cząstek określano za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instrument Ltd., umożliwiającego pomiar wielkości uziarnienia w zakresie 0,6–6000 nm (NIBS). Kształt cząstek oraz morfologię powierzchni obserwowano stosując transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM 1200 EX II firmy Joel).

– Wytworzone membrany sfotografowano zaraz po usunięciu rozpuszczalnika i wysuszeniu ich w suszarce próżniowej. Suche membrany polimerowe analizowano pod względem struktury topograficznej, za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Do badania zdolności absorpcyjnych membran przygotowano kawałki, dokładnie wysuszonych membran polimerowych o znanej masie, które następnie zanurzano w naczyniach z węglanem propylenu. Oceniano zmianę masy membran polimerowych w różnych przedziałach czasowych. Ilość zaabsorbowanego rozpuszczalnika oznaczano pośrednio na podstawie zmiany masy poszczególnych próbek w czasie.

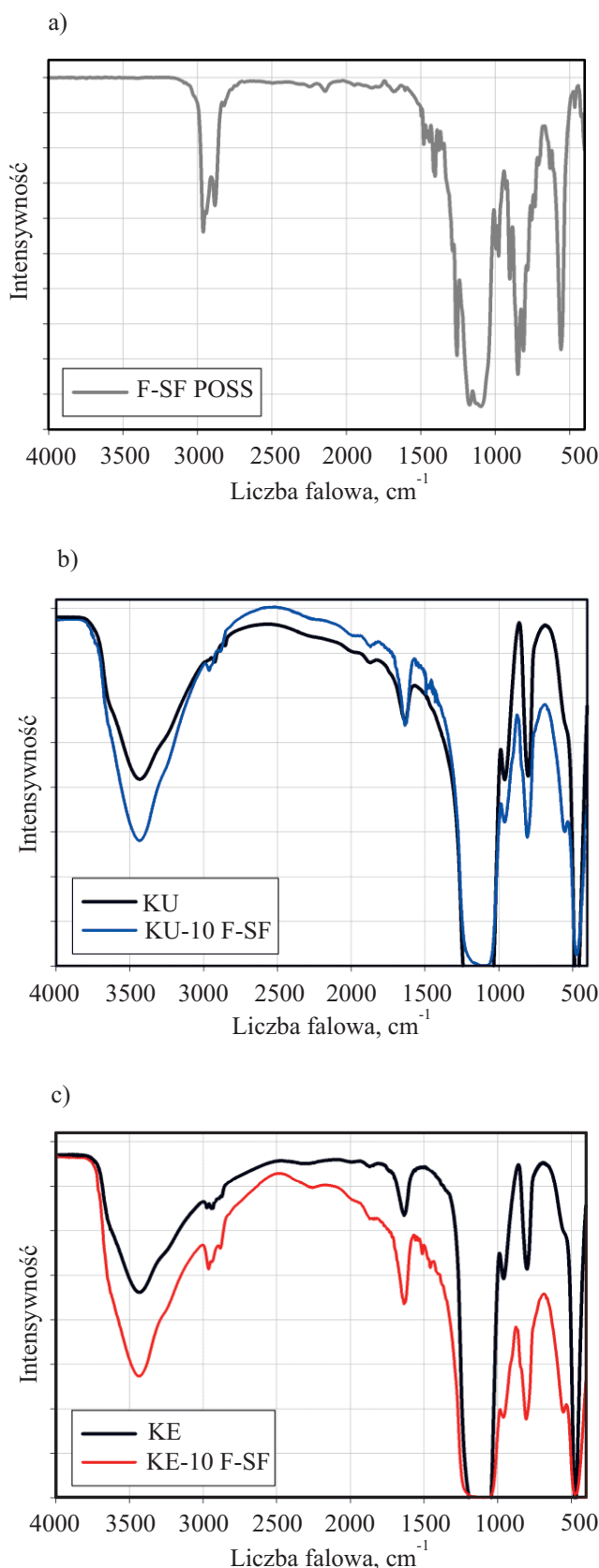
– Przewodnictwo wyznaczano stosując dwuelektrodowe ogniwo elektrochemiczne, w którym pomiędzy dwiema stalowymi elektrodami umieszczano badany elektrolit żelowy. W pomiarach wykorzystano aparat PARSTAT 2263 firmy AMETEK oraz komorę klimatyczną Votsch, pozwalającą na kontrolowanie temperatury pomiaru z dokładnością do $\pm 0,2$ °C. Badania prowadzono w temperaturze z zakresu 10–60 °C. Przewodnictwo wyznaczano na podstawie wykresów Nyquista.

– Stabilność anodową określano za pomocą techniki woltametrii cyklicznej na elektrodzie platynowej w ogniwie pomiarowym Li/elektrolit/Pt, w zakresie potencjałów 2–6 V, w temp. 25 °C, przy użyciu aparatu PARSTAT 2263 (AMETEK) i niezbędnego oprogramowania.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Analiza FT-IR

Na rys. 1 zestawiono widma FT-IR wyjściowego związku F-SF POSS, niemodyfikowanych nośników krzemionkowych (KU, KE) oraz hybrydowych układów



Rys. 1. Widma FT-IR: wyjściowego związku F-SF POSS (a), krzemionki uwodnionej (b), krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną (c) oraz hybryd wytworzonych na ich bazie z udziałem 10 cz. mas. F-SF POSS

Fig. 1. FT-IR: spectra of: (a) native F-SF POSS compound, (b) hydrated silica, (c) emulsion silica and hybrids prepared from them, containing 10 parts by weight of F-SF POSS

wytworzonych na bazie matrycy SiO_2 przy użyciu 10 cz. mas. F-SF POSS.

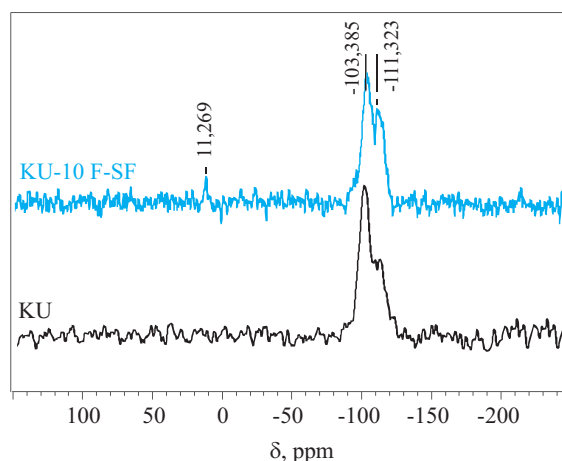
Efektywność przeprowadzonej modyfikacji oceniano na podstawie analizy zmian charakterystycznych powierzchniowych grup funkcyjnych krzemionki. W widmie oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentyloksypropylo) oktasilseskwioksanu (rys. 1a) zaobserwowano następujące charakterystyczne pasma: pasma absorpcji o znacznej intensywności, przypisane drganiom rozciągającym ugrupowań C-H; w przedziale $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ grupę pasm przypisanych drganiom rozciągającym grup Si-C; przy liczbie falowej 1250 cm^{-1} pasmo absorpcji charakterystyczne dla grup $\nu(\text{C-O})$; przy $\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$ oraz $\nu = 595\text{ cm}^{-1}$ dwa pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań Si-O-Si; a przy 1150 cm^{-1} pasmo pochodzące od drgań rozciągających grup C-F.

W widmach krzemionki uwodnionej (rys. 1b), a także krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną (rys. 1c) są widoczne dwa charakterystyczne pasma absorpcji przy $\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$ oraz $\nu = 595\text{ cm}^{-1}$, przypisane drganiom rozciągającym grup $\nu(\text{Si-O-Si})$. Pasma absorpcji przy liczbie falowej 1640 cm^{-1} jest przypisane drganiom w cząsteczkach fizycznie zaabsorbowanej wody [52]. W przedziale $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano szerokie pasmo absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym grup -OH. W przypadku widm próbek modyfikowanych oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentyloksypropylo) oktasilseskwioksanem (F-SF POSS) odnotowano zmianę w intensywności pasma absorpcji odpowiadającego drganiom rozciągającym grup hydroksylowych $\nu(\text{-OH})$. W widmie wytworzonych hybryd zaobserwowano także zespół drgań rozciągających $\nu(\text{C-H})$ w zakresie $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, a ponadto pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym ugrupowań Si-C, w zakresie $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Nie zaobserwowano natomiast pasma przy 1150 cm^{-1} przypisanego drganiom rozciągającym $\nu(\text{C-F})$, co jest efektem maskowania go przez intensywne pasmo Si-O-Si przy liczbie falowej 1100 cm^{-1} .

Analiza ^{29}Si oraz ^{13}C CP MAS NMR

Efektywność modyfikacji oceniano również przy użyciu techniki jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Rysunki 2 i 3 przedstawiają widma ^{29}Si oraz ^{13}C CP MAS NMR niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej (KU) oraz nośnika krzemionkowego modyfikowanego dodatkiem 10 cz. mas. F-SF POSS (KU-10 F-SF).

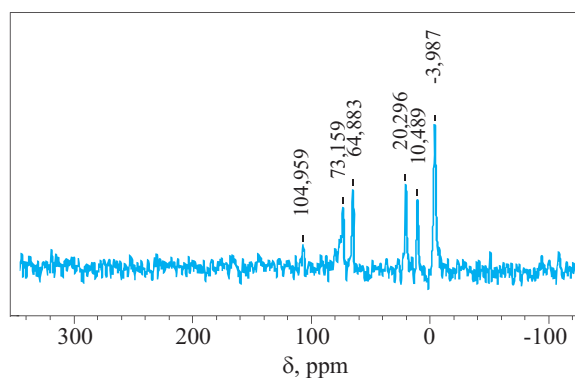
W widmie ^{29}Si CP MAS NMR (rys. 2) niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej odnotowano dwa charakterystyczne sygnały. Pierwszy główny sygnał przy -100 ppm przypisano trzem grupom siloksanowym i jednej silanolowej (Q_3), drugi sygnał zaś przy -110 ppm odpowiada mostkom siloksanowym (Q_4). Na skutek modyfikacji powierzchni krzemionki uwodnionej za pomocą F-SF POSS nastąpiła zmiana intensywności sygnałów Q_3 oraz Q_4 , a także pojawił się sygnał przy $\sigma \sim 11\text{ ppm}$, przy-



Rys. 2. Widma ^{29}Si CP MAS NMR niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej (KU) oraz hybrydy z udziałem F-SF POSS (KU-10 F-SF)

Fig. 2. ^{29}Si CP MAS NMR spectra of unmodified hydrated silica (KU) and hybrid containing F-SF POSS (KU-10 F-SF)

pisany bezpośrednio atomowi krzemu powiązanemu z grupami metylowymi $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ [48]. Obecne w strukturze klatkowego silseskwioksanu łańcuchy fluorowęglowe tworzą stabilne połączenie za pomocą wiązań kowalencyjnych. Mimo swoich specyficznych właściwości grupy fluorowe nie wchodzi w reakcje chemiczne z polymerem, w tym przypadku również z nośnikiem krzemionkowym, stąd też brak struktur T, mogących świadczyć o chemicznych oddziaływaniach krzemionka-POSS. W widmie ^{13}C CP MAS NMR nośnika krzemionkowego modyfikowanego 10 cz. mas. F-SF POSS (rys. 3), sygnały o znacznej intensywności w przedziale od -3 do 20 ppm odpowiadają ugrupowaniom $-\text{CH}_2-$ oraz $-\text{CH}_3$, pochodzącym od atomów węgla występującego w podstawnikach modyfikatora [m.in. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, (SiCH_2) , (CH_3)]. Z kolei sygnały przy $\delta \sim 65\text{ ppm}$ oraz $\delta \sim 73\text{ ppm}$ są przypisane, odpowiednio, ugrupowaniom CH_2O oraz OCH_2 . Niewielki sygnał odnotowany przy przesunięciu ~ 105



Rys. 3. Widmo ^{13}C CP MAS NMR krzemionki uwodnionej modyfikowanej 10 cz. mas. F-SF POSS

Fig. 3. The ^{13}C CP MAS NMR spectrum of hydrated silica functionalized with 10 parts by weight of F-SF POSS

ppm przyporządkowano atomom węgla występującym w łańcuchu fluorowęglowym (CF₂) [48].

Charakterystyka struktury porowatej niemodyfikowanych nośników krzemionkowych oraz układów hybrydowych wytworzonych na ich bazie z udziałem F-SF POSS

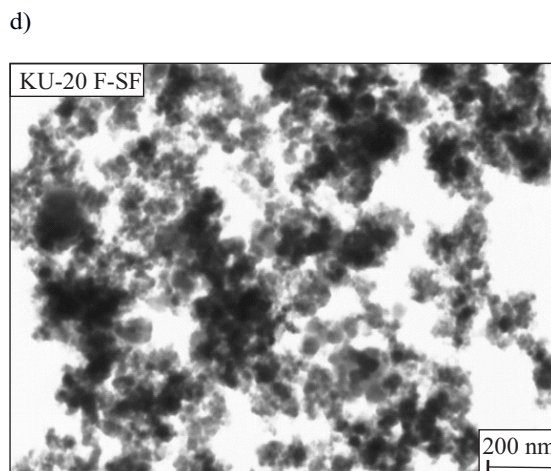
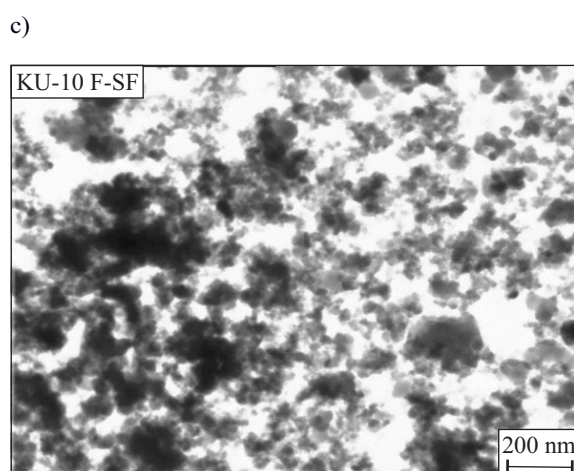
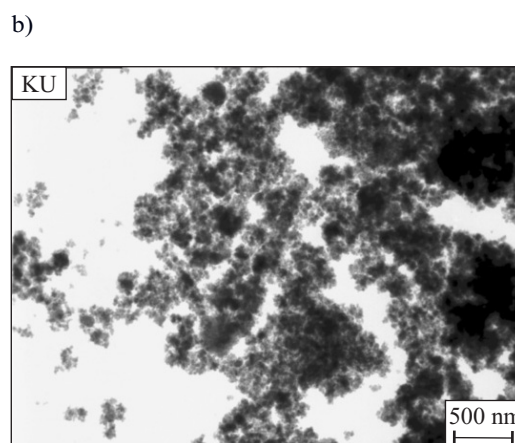
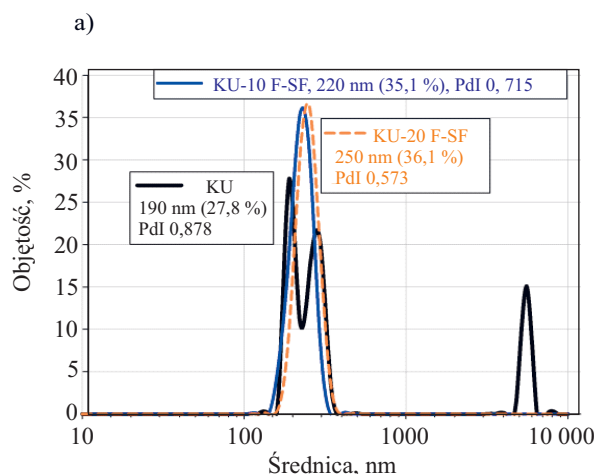
W tabeli 1 zamieszczono wartości parametrów struktury porowatej, takich jak: powierzchnia właściwa (A_{BET}), całkowita objętość (V_P) oraz średni rozmiar porów (S_P) wyjściowych krzemionek oraz układów hybrydowych na ich bazie. Na skutek funkcjonalizacji zaobserwowano spadek wartości powierzchni właściwej ze 110 m²/g niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej, do zaledwie 14 m²/g krzemionkowego nośnika modyfikowanego 20 cz. mas. F-SF POSS. Konsekwencją zmniejszenia wartości powierzchni właściwych jest efekt blokowania miejsc aktywnych krzemionki przez znacznie rozbudowane podstawniki modyfikatora. Zaobserwowano jednocześnie, że proces modyfikacji przyczynił się do

zwiększenia średnic porów z 13 nm do 37 nm. Zmniejszeniu uległa objętość porów, przybierająca w przypadku próbki wyjściowej oraz próbek modyfikowanych przy użyciu 10 lub 20 cz. mas. F-SF POSS, wartości równe, odpowiednio, 0,37 cm³/g, 0,23 cm³/g oraz 0,21 cm³/g.

T a b e l a 1. Parametry struktury porowatej krzemionek: uwodnionej, otrzymanej metodą emulsyjną oraz modyfikowanej różną ilością F-SF POSS

T a b l e 1. Parameters of porous structure of silica: hydrated, prepared via emulsion method and modified with various amounts of F-SF POSS

Symbol próbki	A_{BET} , m ² /g	V_P , cm ³ /g	S_P , nm
KU	110	0,37	13
KU-10 F-SF	26	0,23	35
KU-20 F-SF	14	0,21	37
KE	40	0,17	16
KE-10 F-SF	19	0,13	13
KE-20 F-SF	6	0,10	13



Rys. 4. Rozkłady wielkości cząstek (a) oraz zdjęcia mikroskopowo-elektronowe TEM: niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej (b), hybrydy z udziałem 10 cz. mas. F-SF POSS (c) oraz hybrydy z udziałem 20 cz. mas. F-SF POSS (d)

Fig. 4. Particle size distributions (a) and TEM microphotographs of: unmodified hydrated silica (b), hybrid filler modified with 10 parts by weight of F-SF POSS (c) and hybrid containing 20 parts by weight of F-SF POSS (d)

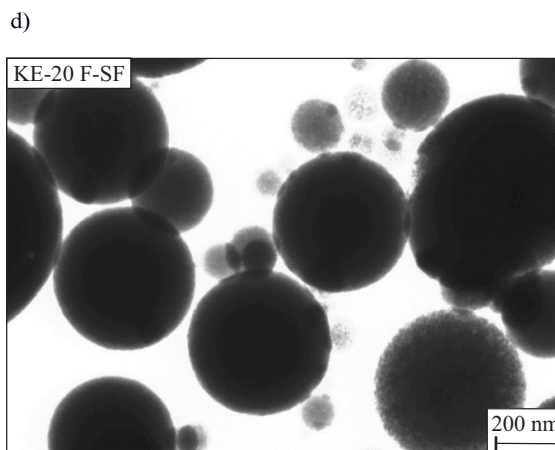
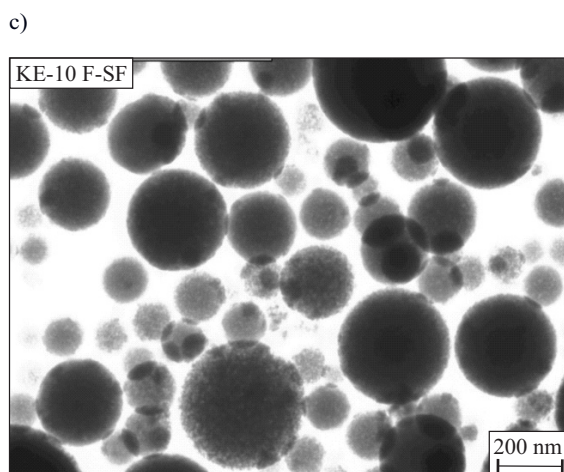
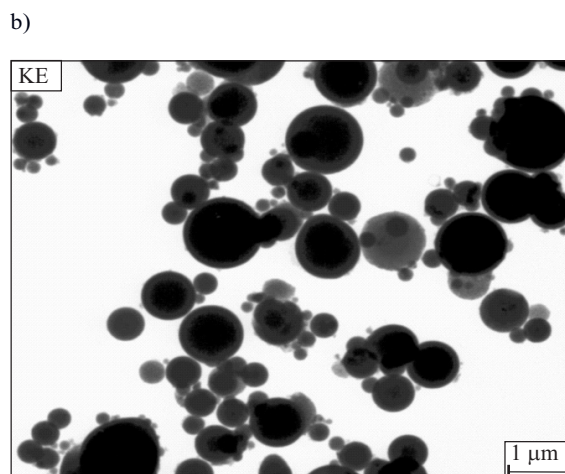
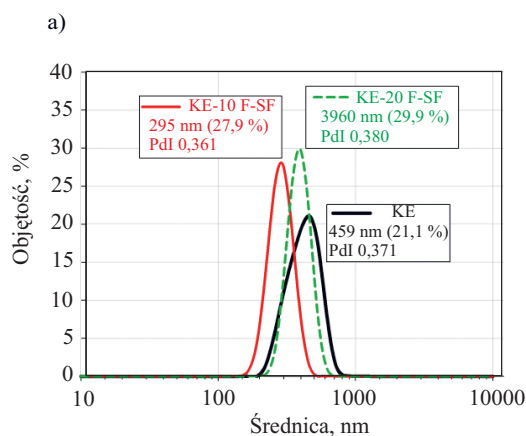
Powierzchnia właściwa Brunauera, Emmetta i Tellera odnosząca się do krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną (KE) wynosi $40 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów obliczona metodą BJH – $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. W wyniku modyfikacji nośnika krzemionkowego nastąpiła zmiana w aktywności powierzchniowej. Odnotowano spadek wartości A_{BET} o niemal połowę w przypadku próbki KU-10 F-SF, dalsza funkcjonalizacja spowodowała zmniejszenie A_{BET} aż do $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Zaobserwowano niewielkie zmniejszenie średnic porów z 16 nm do 13 nm oraz zmniejszenie całkowitej objętości porów próbek modyfikowanych 10 lub 20 cz. mas. F-SF POSS, do wartości równych, odpowiednio, $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Charakterystyka dyspersyjno-morfologiczna niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej oraz układów hybrydowych wytworzonych na jej bazie z udziałem F-SF POSS

Na rysunku 4 przedstawiono rozkład wielkości cząstek (rys. 4a) oraz zdjęcia mikroskopowo-elektronowe

TEM niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej oraz modyfikowanej za pomocą F-SF POSS.

W przypadku niemodyfikowanej krzemionki uwodnionej odnotowano bimodalny rozkład wielkości cząstek. Zaobserwowano jedno szerokie pasmo w zakresie $164\text{--}342 \text{ nm}$ oraz drugie, niewielkie w przedziale $4800\text{--}5560 \text{ nm}$. Indeks polidispersyjności (PdI) otrzymanej krzemionki uwodnionej jest wysoki i wynosi $0,878$. Na zdjęciu TEM (rys. 4b) widać, że stracona krzemionka wykazuje tendencję do tworzenia aglomeratów pierwotnych oraz wtórnych. W wyniku modyfikacji nośnika krzemionkowego dodatkiem 10 lub 20 cz. mas. oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentylloksypropylo)oktasilsekwioksanu nastąpiły znaczne zmiany charakteru dyspersyjnego krzemionki. Zaobserwowano mniejszą tendencję do aglomeryzacji cząstek, a wartość indeksu polidispersyjności zmalała (rys. 4a). Na zdjęciach TEM są widoczne nieregularne pojedyncze cząstki i niewielka ilość aglomeratów (rys. 4c i 4d), rejestrowane cząstki mają wymiary rzędu $\leq 200 \text{ nm}$.



Rys. 5. Rozkłady wielkości cząstek (a) oraz zdjęcia mikroskopowo-elektronowe TEM: niemodyfikowanej krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną (b), hybrydy z udziałem 10 cz. mas. F-SF POSS (c) oraz hybrydy z udziałem 20 cz. mas. F-SF POSS (d)
 Fig. 5. Particle size distributions (a) and TEM microphotographs of: unmodified emulsion silica (b), hybrid containing 10 parts by weight of F-SF POSS (c) and hybrid containing 20 parts by weight of F-SF POSS (d)


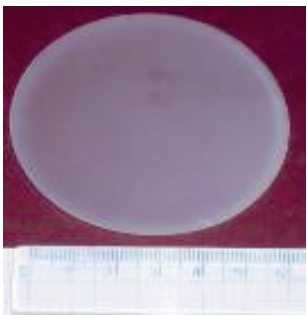
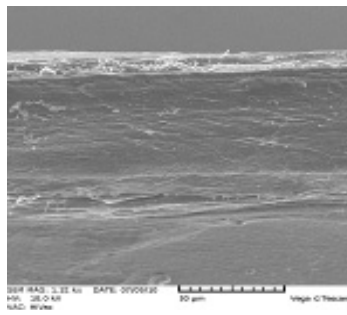

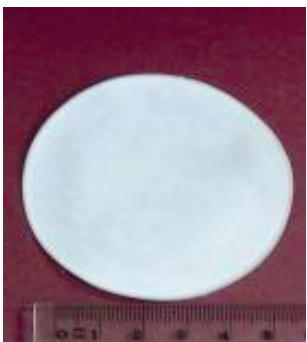
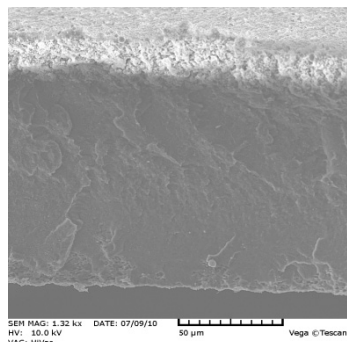
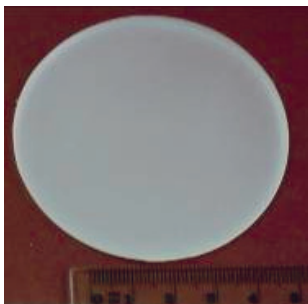
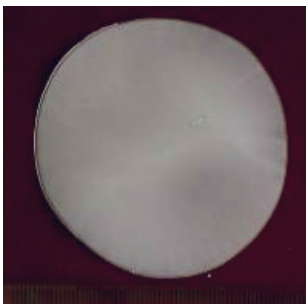
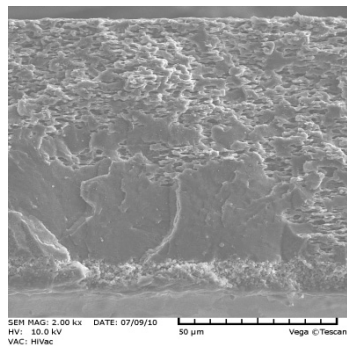
Rysunek 5 przedstawia rozkład wymiarów cząstek oraz zdjęcia TEM niemodyfikowanej krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną a także układów hybrydowych z udziałem 10 lub 20 cz. mas. F-SF POSS. Na podstawie uzyskanego wykresu (rys. 5a) stwierdzono brak tendencji do aglomeracji cząstek w wyniku przeprowadzonego procesu modyfikacji, odnotowano natomiast wyraźną poprawę w charakterze dyspersyjnym otrzymanych hybryd. Prawdopodobnie wynika to z braku aglomeratów wtórnych w strukturze wyjściowej krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną, pojedyncze pasmo mieści się w przedziale średnic cząstek 220–825 nm. Wartość indeksu polidispersyjności jest stosunkowo niewielka i

wynosi 0,371. W przypadku próbki krzemionki modyfikowanej 10 cz. mas. F-SF POSS (KE-10 F-SF) monomodalne pasmo zawiera się w przedziale średnic 164–459 nm.

Cząstki krzemionki uzyskanej metodą emulsyjną mają kształt sferyczny (rys. 5b). W przypadku krzemionkowych nanonapełniaczy hybrydowych, zawierających 10 lub 20 cz. mas. oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentyloksypropylo) oktasilseskwioksanu można zaobserwować (rys. 5c i 5d) brak wyraźnej inkorporacji bądź też otoczki w obrębie pojedynczych cząstek krzemionkowych, zauważalne jest jedynie występowanie silnej adhezji pomiędzy nośnikiem a niewielkimi cząstkami związku POSS. Stopień aglomeracji jest tu

T a b e l a 2. Zdjęcia wytworzonych membran suchych i plastyfikowanych

T a b l e 2. Images of the produced dry and plasticized membranes

Przed ekstrakcją DBP	Po ekstrakcji DBP	Zdjęcie SEM
Membrana bez napełniacza		
		
Membrana wytworzona z udziałem 10 % napełniacza KU-10 F-SF		
		
Membrana wytworzona z udziałem 5 % napełniacza KE-10 F-SF		
		

znacznie niższy, niż w przypadku próbki niemodyfikowanej, co potwierdzają uzyskane rozkłady wymiarów cząstek.

Charakterystyka mikrostruktury membran

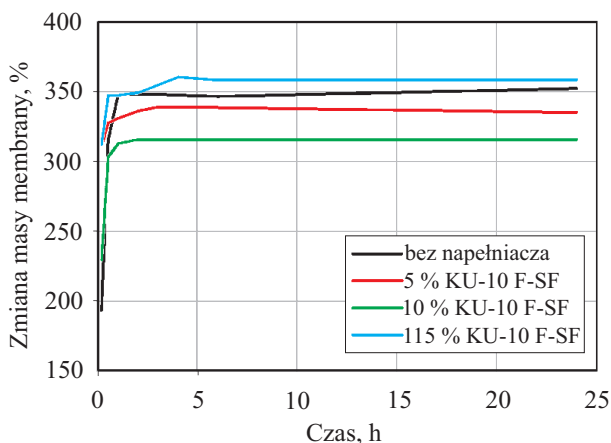
Zestawione w tabeli 2 fotografie powierzchni wytwarzanych membran pozwoliły na ocenę jakości w funkcji rodzaju napełniacza i jego udziału masowego.

Wykonano szereg membran. Badano homogeniczność zdyspersjowania pojedynczych oraz zaglomeryzowanych cząstek. Zaobserwowano istotny wpływ dodatku hybrydowego napełniacza na właściwości wytworzonych membran. Trudna natomiast okazała się kontrola jakości otrzymywanych membran w zależności od ilości wprowadzanego czynnika napełniającego. Przykładem dobrej jakości membrany, o właściwie zhomogenizowanej dyspersji jest membrana uzyskana z kompozycji zawierającej 10 % mas. napełniacza na bazie krzemionki uwodnionej KU-10 F-SF.

W przypadku natomiast krzemionki otrzymanej metodą emulsyjną, najlepszymi właściwościami odznacza się membrana z 5-proc. zawartością napełniacza KE-10 F-SF, większy dodatek powodował zniekształcenie membran oraz zmiany ich plastyczności.

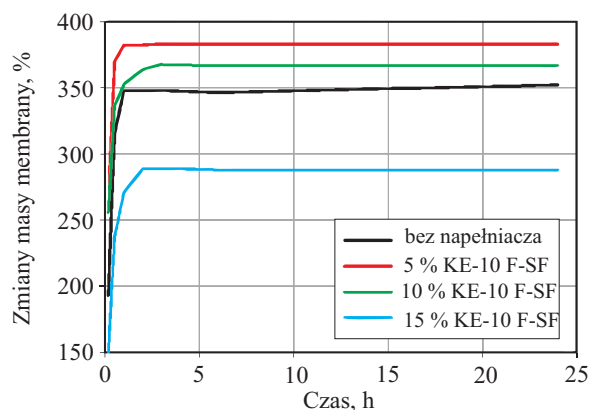
Kinetyka absorpcji fazy ciekłej przez membrany

Na podstawie zmiany masy membrany zanurzonej w elektrolicie oceniano zdolność absorpcyjną suchych membran kompozytowych (rys. 6, 7). Ilość wchłoniętego ciekłego medium (elektrolitu zawierającego sól litu) jest istotna z punktu widzenia transportu jonowego w utworzonych w opisany sposób elektrolitach żelowych. Zaobserwowano, że wszystkie badane membrany chłoną znaczne ilości fazy ciekłej (typowy przyrost masy mieści się w przedziale 300–400 %), trudno jednak zauważyć istotne zależności pomiędzy typem napełniacza i jego



Rys. 6. Kinetyka absorpcji fazy ciekłej przez membrany z udziałem hybrydowego napełniacza KU-10 F-SF

Fig. 6. Kinetics of liquid phase absorption by membranes with KU-10 F-SF hybrid filler



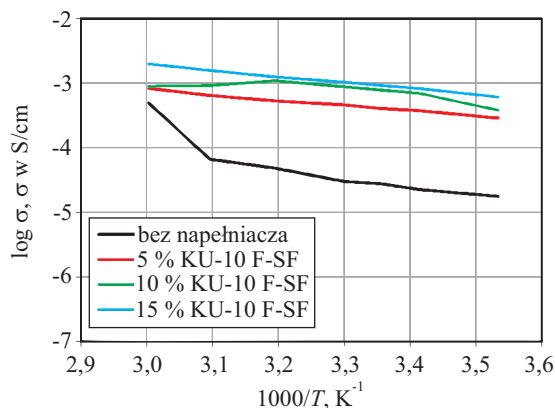
Rys. 7. Kinetyka absorpcji fazy ciekłej przez membrany z udziałem hybrydowego napełniacza KE-10 F-SF

Fig. 7. Kinetics of liquid phase absorption by membranes with KE-10 F-SF hybrid filler

zawartością, a zdolnością do absorpcji fazy ciekłej elektrolitu. Maksymalne wysycenie porów membrany następuje po 1–5 h nasączenia.

Przewodnictwo właściwe membran

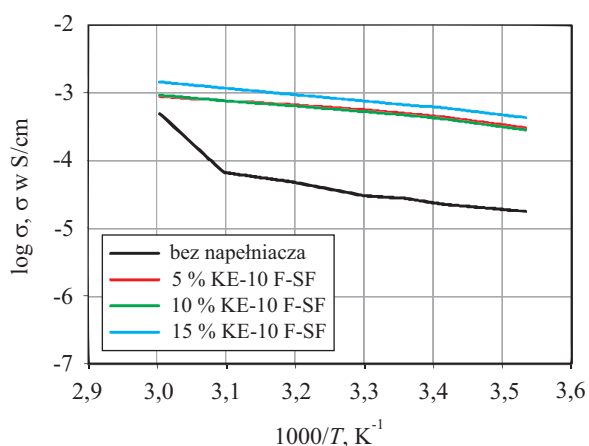
Wyznaczono temperaturową zależność przewodnictwa właściwego membran zawierających badane napełniacze (rys. 8, 9). Nie odnotowano wyraźnej korelacji z wartościami absorpcji fazy ciekłej; wszystkie elektrolity żelowe charakteryzowały się bardzo wysokim przewod-



Rys. 8. Temperaturowa zależność przewodnictwa właściwego (w układzie Arrheniusa) elektrolitów żelowych opartych na membranach z hybrydowym napełniaczem KU-10 F-SF

Fig. 8. Temperature dependence of specific conductivity (in the Arrhenius system) for gel electrolytes based on membranes with KU-10 F-SF hybrid filler

nictwem, przekraczającym niekiedy 10^{-3} S/cm w temp. 25 °C. Membrany z udziałem napełniacza wykazują dużo większe przewodnictwo niż membrany bez napełniacza. Można zaobserwować zmiany przewodnictwa wraz ze wzrostem zawartości napełniacza.



Rys. 9. Temperaturowa zależność przewodnictwa właściwego (w układzie Arrheniusa) elektrolitów żelowych opartych na membranach z hybrydowym napełniaczem KE-10 F-SF

Fig. 9. Temperature dependence of specific conductivity (in the Arrhenius system) for gel electrolytes based on membranes with KE-10 F-SF hybrid filler

Stabilność anodowa

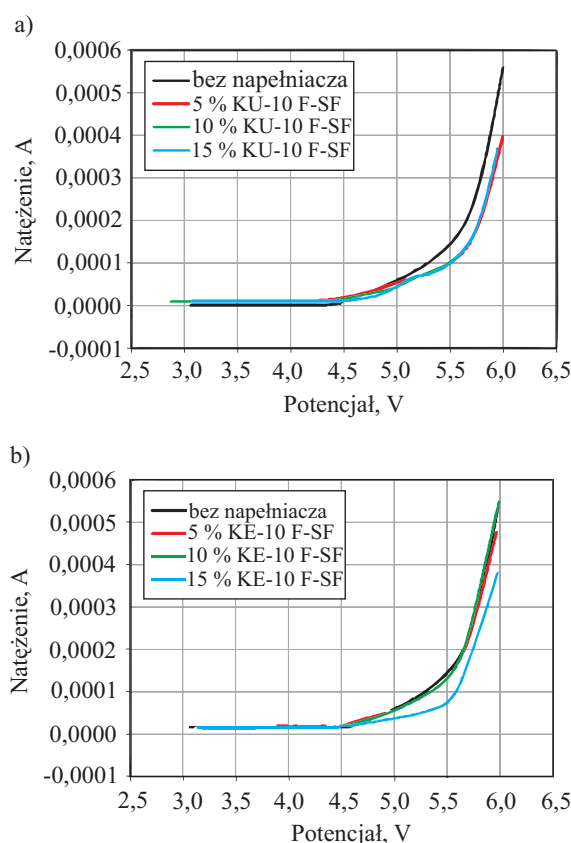
Krzywe liniowej voltametrii elektrolitów żelowych stanowiących membrany kompozytowe z udziałem napełniaczy ceramicznych przedstawiono na rys. 10. W większości przypadków układów żelowych z badanymi napełniaczami obserwuje się niewielki, ale zauważalny spadek natężenia prądu utleniania, świadczący o pozytywnym wpływie napełniaczy na odporność na utlenianie anodowe. W przypadku napełniacza KU-10 F-SF wpływ ten jest dość wyraźny. Nie tylko bowiem obserwuje się zmniejszenie natężenia prądów anodowych, ale również potencjał początku rozkładu elektrolitów przesuwają się w kierunku większych wartości.

WNIOSKI

Oktakis(dimetylosiloksy-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktafluoropentylloksypropylo) oktasilseskwioksan zastosowano jako modyfikator powierzchni krzemionek: uwodnionej i otrzymanej metodą emulsyjną. Skuteczność procesu funkcjonalizacji powierzchni nośników krzemionkowych związkami POSS z ugrupowaniami fluorowęglowymi (F-SF POSS) potwierdzono na podstawie zmian w strukturze porowatej krzemionki. W wyniku modyfikacji zaobserwowano także zmianę charakteru dyspersyjnego próbek.

Stwierdzono, że suche membrany kompozytowe charakteryzują się dużą zdolnością do absorpcji fazy ciekłej i tworzenia żelu (wzrost masy w wyniku nasączenia wynosi 300–400 %). Brak jednak wyraźnej korelacji pomiędzy typem i zawartością napełniacza a zdolnością membran do absorpcji fazy ciekłej.

Elektrolity żelowe z udziałem badanych napełniaczy wykazują bardzo wysokie przewodnictwo, przekraczające 10^{-3} S/cm w temperaturze pokojowej, o ok. 1,5 rzędu



Rys. 10. Krzywe voltametrii liniowej elektrolitów żelowych opartych na membranach z hybrydowym napełniaczem: a) KU-10 F-SF, b) KE-10 F-SF

Fig. 10. Linear voltammetry curves for gel electrolytes based on membranes with (a) KU-10 F-SF, (b) KE-10 F-SF hybrid fillers

wielkości większe niż przewodnictwo żelu membrany bez napełniacza. Dodatek badanych napełniaczy hybrydowych przyczynił się także do zauważalnego wzrostu stabilności anodowej żeli. W większości przypadków obserwowano spadek natężenia prądu anodowego utleniania, a niekiedy również zwiększenie potencjału rozkładu.

Pracę częściowo przygotowano w ramach projektu rozwojowego POIG 01.03.01-30-173/09 „Nanosil”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

- [1] Croce F., Persi L., Scrosati B., Serraino-Fiory F., Plichta E., Hendrikson M. A.: *Electrochim. Acta* 2001, **46**, 2457. [2] Kumar B.: *J. Power Sources* 2004, **135**, 215. [3] Zhou J., Fedkiw P. S.: *Solid State Ionics* 2004, **166**, 275. [4] Stephan A. M., Nahm K. S.: *Polymer* 2006, **47**, 5952. [5] Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Power Sources* 1999, **77**, 183. [6] Stephan A. M.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 21. [7] Qianqian Ou Q., Zhou L., Zhao S., Geng H., Hao J., Xu Y., Chen H., Chen X.: *Chem. Eng. J.* 2012, **180**, 121. [8] Zhou J., Fedkiw P. S.: *Solid State Ionics* 2004, **166**, 275. [9] Shi Q., Yu M.,

Zhou X., Yan Y., Wan C.: *J. Power Sources* 2002, **103**, 286. [10] Capiglia C., Saito Y., Kataoka H., Kodama T., Quartarone E., Mustarelli P.: *Solid State Ionics* 2000, **131**, 291.

[11] Caillon-Caravanier M., Claude-Montigny B., Lemordant D., Bossier G.: *J. Power Sources* 2002, **107**, 125. [12] Thostenson E. T., Li Ch., Chou T. W.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **65**, 491. [13] Świdorski F., Robak-Waszkiewicz B.: *Bromatol. Chem. Toksykol.* 2008, **3**, 202. [14] Goffin A.-L., Duquesne E., Moins S., Alexandre M., Dubois Ph.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4103. [15] Iyer S., Abu-Ali A., Detwiler A., Sehiraldi A.: *ACS Symposium Series, Cleveland* 2007, **964**, 313. [16] Lickiss P. D., Rataboul F.: *Adv. Organom. Chem.* 2008, **57**, 1. [17] Tai Q., Yuen R. K. K., Song L., Hu Y.: *Chem. Eng. J.* 2012, **183**, 542. [18] Westcott S., Oldenburg S., Lee T. R., Halas N. J.: *Langmuir* 1998, **14**, 5396. [19] Maciejewski H., Dutkiewicz M., Byczyński Ł., Marciniak B.: *Polimery* 2012, **57**, 7. [20] Xu H., Kuo S.-W., Lee J.-S., Chang F.-C.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8788.

[21] Xu H., Yang B., Wang J., Guang S., Li C.: *Macromolecules* 2005, **38**, 10 455. [22] Lee A., Lichtenhan J. D.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4970. [23] Fina A., Tabuani D., Peijs T., Camino G.: *Polymer* 2009, **50**, 218. [24] Li G. Z., Cho H., Wang L., Toghiani H., Pittman Jr. Ch. U.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 355. [25] Mammeri F., Bonhomme Ch., Ribot F., Babonneau F., Diré S.: *Chem. Mater.* 2009, **21**, 4163. [26] Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A. C., Siokou A. E., Argitis P., Bellas V.: *J. Appl. Phys.* 2009, **105**, 114. [27] Xu H., Kuo S.-W., Lee J.-S., Chang F.-C.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8788. [28] Fong H., Dickens S. H., Flaim G. M.: *Dent. Mater.* 2005, **21**, 520. [29] Wheeler P. A., Fu B. X., Lichtenhan J. D., Weitao J., Mathias L. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 2856. [30] Jankiewicz B. J., Choma J., Jamioła D., Jaroniec M.: *Wiad. Chem.* 2010, **64**, 917.

[31] Jesionowski T., Żurawska J., Krysztalkiewicz A.: *J. Mater. Sci.* 2002, **34**, 1621. [32] Downs T. R., Palmer D. C.: *Am. Mineral.* 1994, **79**, 9. [33] Bergna E. H., Roberts O. W.:

„Colloidal silica: Fundamentals and Applications”, CRC Press Taylor and Francis Group, United States 2006. [34] Iler R. K.: „The chemistry of silica”, Wiley & Sons, New York 1979. [35] Georgakilas V., Bourlinos A. B., Zboril R., Trapalis C.: *Chem. Mater.* 2008, **20**, 2884. [36] Oldenburg S. J., Averitt R. D., Westcott S. L., Halas N. J.: *Chem. Phys. Lett.* 1998, **288**, 243. [37] Wallace W. E., Guttman C. M., Antonucci J. M.: *Polymer* 2000, **41**, 2219. [38] Jesionowski T., Krysztalkiewicz A., Pokora M., Waszak D., Tylus W.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, **205**, 212. [39] Zurawska J., Krysztalkiewicz A., Jesionowski T.: *Surf. Interface Anal.* 2003, **35**, 914. [40] Jesionowski T., Ciesielczyk F., Krysztalkiewicz A.: *Mater. Chem. Phys.* 2010, **119**, 65.

[41] Jesionowski T.: *J. Mater. Process. Technol.* 2008, **203**, 121. [42] VanderGheynst J., Dooley T., Guo H.-Y., Scher H., Cheng Y.-S.: *Proc. Biochem.* 2010, **45**, 1. [43] Morel B., Autissier L., Autissier D., Lemordant D., Yrieix B., Que-nard D.: *Powder Technol.* 2009, **190**, 225. [44] Bogdan A., Kulmala M., Gorbunov B., Kruppa A.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **177**, 79. [45] Stöber W., Fink A., Bohn E.: *J. Colloid Interface Sci.* 1968, **26**, 62. [46] Green D. L., Lin J. S., Lam Y.-F., Hu M. Z.-C., Schaefer Dale W., Harris M. T.: *J. Colloid Interface Sci.* 2003, **266**, 346. [47] Nakahara Y., Takeuchi T., Yokoyama S., Kimura K.: *Surf. Interface Anal.* 2011, **43**, 809. [48] Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B., Karasiewicz J.: *Organometallics* 2011, **30**, 2149. [49] Jesionowski T.: *Mater. Chem. Phys.* 2009, **113**, 839. [50] Szwarc-Rzepka K., Marciniak B., Jesionowski B.: *Adsorption* 2013, **19**, 483.

[51] Tarascon J.-M., Gozdz A. S., Schmutz C., Shokoo-hi F., Warren P. C.: *Solid State Ionics* 1996, **86–88**, 49. [52] Szwarc-Rzepka K., Ciesielczyk F., Zawisza M., Kaczmarek M., Dutkiewicz M., Marciniak B., Maciejewski H., Jesionowski T.: *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2012, **48**, 619.

Otrzymano 18 III 2013 r.

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego w Warszawie

opracował ogólnokrajową

BAZĘ APARATURY DO OKREŚLANIA CHARAKTERYSTYKI I PRZETWÓRSTWA POLIMERÓW

będącej w posiadaniu uczelni, instytutów PAN i instytutów badawczych.

Baza jest wyposażona w funkcje umożliwiające wyszukiwanie wg zadanych parametrów: nazwy, typu lub modelu aparatu, roku produkcji, producenta, charakterystyki parametrów technicznych, zastosowania do badań, lokalizacji, słów kluczowych, sposobu wykonywania badań, numerów norm, wg których prowadzi się badania, oraz adresu i kontaktu z osobą odpowiedzialną za dany aparat. Baza jest ciągle uaktualniana.

Dostęp do danych i wyszukiwanie informacji w bazie jest bezpłatne.

Instytucje i firmy zainteresowane zamieszczeniem w bazie informacji o posiadanej aparaturze prosimy o przesłanie danych na adres polimery@ichp.pl

aparaturapolimery.ichp.pl