

Streszczenie

Zainteresowanie świata nauki i przemysłu nowoczesnymi materiałami węglowymi stale rośnie. Przejawia się to licznymi doniesieniami na temat nowych form węgla i ich interesujących właściwości. Już dziś obok tradycyjnych materiałów węglowych takich jak grafit, węgiel szklisty czy węgiel aktywny miejsce zajmują m.in. fulereny, nanorurki oraz grafen i jego pochodne tj. tlenek grafenu (GO) i redukowany tlenek grafenu (rGO). W szczególności rGO posiada pożądane do wielu zastosowań cechy, wśród których można wymienić silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą, dobre przewodnictwo elektryczne oraz możliwość dalszej funkcjonalizacji powierzchni. Materiał ten wytwarzany jest podczas procesu utleniania grafitu do tlenku grafenu, który następnie zostaje poddany redukcji za pomocą różnych metod np. termicznej, chemicznej lub hydrotermalnej. Z powodu wielu metod utleniania i redukcji, właściwości otrzymanych produktów mogą się od siebie znacząco różnić. Aby więc w pełni wykorzystać potencjał wdrożeniowy rGO konieczne jest poznanie i zrozumienie mechanizmów syntezy, funkcjonalizacji oraz właściwości fizykochemicznych materiału. Można tego dokonać stosując podejście interdyscyplinarne, łączące wiedzę z wielu dziedzin nauki w tym fizyki, nanotechnologii i inżynierii materiałowej.

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań właściwości fizykochemicznych dwóch grup materiałów na bazie redukowanego tlenku grafenu, tj. proszków oraz hydro- i aerożeli. Na wstępie opisano syntezę tlenku grafenu użytego jako prekursor do dalszych syntez. Materiały w postaci proszku wytworzono na drodze chemicznej redukcji GO za pomocą hydrazyny w temperaturze 90°C. Hydrożele z rGO syntezowano za pomocą dwóch metod: chemicznej redukcji GO z użyciem kwasu askorbinowego oraz hydrotermalnego żelowania GO w podwyższonej temperaturze (180°C) i zwiększonym ciśnieniu (do 20 bar) bez dodatku reduktorów. Hydrożele następnie suszono w warunkach nadkrytycznych etanolu, otrzymując aerożele.

W kontekście aplikacyjnym szczególnie istotne są dwa kierunki badań nad redukowanym tlenkiem grafenu: funkcjonalizacja powierzchni oraz określenie wpływu parametrów syntezy na jego właściwości fizykochemiczne. Pierwszy z nich umożliwia przygotowanie materiału do dalszych syntez poprzez m.in. wprowadzanie na powierzchnię rGO dodatkowych grup funkcyjnych. Druga ścieżka pozwala na ścisłą kontrolę właściwości materiału, m.in. powierzchni właściwej, gęstości, porowatości, składu chemicznego itp.

Funkcjonalizację rGO przeprowadzono na próbkach w postaci proszku, wykorzystując niskociśnieniową plazmę tlenową. W efekcie na powierzchnię zostały wprowadzone tlenowe grupy funkcyjne, co nadało materiałowi charakteru hydrofilowego. Metoda ta posiada wiele zalet w porównaniu z metodami chemicznymi, m.in. krótki czas procesu, brak toksycznych reagentów, wyeliminowanie rozpuszczalnika i wysoka wydajność. W ramach badań określono wpływ czasu działania plazmy (1-10 min., przy stałej mocy plazmy 50 W i przepływie tlenu 10 sscm) na właściwości redukowanego tlenku grafenu. Dowiedziono, iż proszek rGO poddany działaniu plazmy tlenowej przez 5 minut tworzy stabilne wodne zawiesiny, przy czym materiał poddany funkcjonalizacji przez 10 min. wykazuje mniejszą stabilność w wodzie. Wyniki badań pokazały, iż po 10 min. działania plazmy ok. 10-krotnie wzrosła powierzchnia właściwa materiału, co może mieć związek z wytrawianiem lub penetracją plazmy pomiędzy warstwy rGO, a tym samym zwiększeniem chropowatości, porowatości oraz objętości porów. Badania spektroskopowe potwierdziły wprowadzenie na powierzchnię rGO tlenowych grup funkcyjnych tj. karboksylowych, hydroksylowych i epoksydowych, przy czym ich ilość i rodzaj zmieniały się wraz z czasem działania plazmy. Dodatkowo, zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej proszków pod wpływem działania plazmy tlenowej. Wyniki badań otrzymane w pracy są pierwszymi, które opisują oddziaływanie plazmy tlenowej z powierzchnią redukowanego tlenku grafenu. W rezultacie zaproponowano mechanizm wprowadzania grup tlenowych na powierzchnię rGO i ich przekształcania pod wpływem plazmy tlenowej. Ponadto, wykorzystując wyniki badań próbek rGO, o kontrolowanej ilości tlenu w strukturze, przeprowadzono szczegółową analizę i interpretację widm spektroskopowych.

Drugim kierunkiem badań było określenie wpływu wybranych parametrów syntezy na właściwości fizykochemiczne próbek hydrożeli i aerożeli z rGO. Za pomocą metody chemicznej i hydrotermalnej otrzymano trójwymiarowe, porowate hydrożele grafenowe (GH) o cylindrycznym kształcie, które następnie suszono, otrzymując aerożele (GA). Dowiedziono, iż początkowe stężenie oraz objętość zawiesiny tlenku grafenu mają wpływ m.in. na rozmiar, gęstość i zawartość wody w materiałach. Zarówno ze wzrostem stężenia jak i objętości zawiesiny GO powierzchnia właściwa zmalała. Zbadano też wpływ pH zawiesiny GO na właściwości powstających hydrożeli. Pokazano, iż środowisko zasadowe (pH ok. 10) reakcji żelowania GO skutkuje otrzymaniem struktur o większej powierzchni właściwej BET. Największą powierzchnię BET (490-646 m²/g) oraz objętość porów (0,23-0,31 cm³/g) posiadały próbki otrzymane za pomocą metody hydrotermalnej o początkowym stężeniu

zawiesiny GO równym 2 mg/ml i objętości w zakresie 6-12 ml. Na podstawie badań przeprowadzonych w tej części pracy oraz dostępnej literatury zaproponowano mechanizm tworzenia się hydrożeli z zredukowanego tlenku grafenu w różnych warunkach syntezy.

Wytworzone materiały (GO i struktury rGO) poddano pełnej charakterystyce za pomocą dostępnych metod instrumentalnych, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), analiza powierzchni właściwej BET, dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia Ramana, spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), analiza termogravimetryczna (TGA). Jak zauważono, doniesienia literaturowe w zakresie analizy wyników badań GO i rGO np. spektroskopowych, rentgenowskich czy termicznych, choć liczne i szczegółowe, często pozostają niespójne. Może być to spowodowane stosowaniem przez autorów różnych prekursorów oraz procedur syntezy materiałów, jak również brakiem całościowej i wielotorowej analizy wyników poszczególnych badań. W pracy przedstawiono więc krytyczny przegląd literatury w tym zakresie oraz usystematyzowano aktualną wiedzę dotyczącą metod charakterystyki GO i rGO.

W ramach niniejszej pracy szczególny nacisk położono, w przypadku próbek proszkowych, na zbadanie oddziaływania plazmy tlenowej z powierzchnią rGO i możliwości kontrolowania fizykochemii powierzchni tego materiału, a także, w przypadku hydro- i aerożeli, na zbadanie wpływu parametrów syntezy żeli na ich właściwości fizykochemiczne. Dodatkowo, przeprowadzono gruntowny przegląd dostępnych metod charakterystyki GO i rGO oraz zaproponowano sposoby analizy i interpretacji wyników badań tych nanomateriałów. Rezultatem przeprowadzonych prac badawczych jest obszerna i kompleksowa monografia dotycząca właściwości fizykochemicznych zredukowanego tlenku grafenu, która może posłużyć jako punkt odniesienia podczas projektowania, wytwarzania i stosowania tego materiału w wielu gałęziach przemysłu i technologii.