

STRESZCZENIE

Głównym założeniem rozprawy doktorskiej była modyfikacja strukturalna oraz powierzchniowa nanocebulek węglowych (z ang. *carbon nano-onion*, CNO) w celu osiągnięcia specyficznych właściwości fizykochemicznych, w tym elektrochemicznych oraz katalitycznych. Modyfikacje te były przeprowadzone dwiema ścieżkami: wykorzystującymi czynniki fizyczne (temperaturę oraz skład atmosfery gazowej) oraz/lub czynniki chemiczne, stosując różnego rodzaju modyfikatory (odczynniki chemiczne).

W pierwszej części pracy, odnosząc się do danych literaturowych, opisano budowę, syntezę oraz właściwości fizykochemiczne CNO, ze szczególnym uwzględnieniem CNO sferycznych otrzymanych przez wyżarzanie nanocząstek diamentu. Sferyczne CNO składają się z rdzenia fulerenowego (C₆₀) otoczonego warstwami grafenowymi, zawierającymi głównie heksagonalne, jak i pentagonalne oraz heptagonalne pierścienie. Wyżarzanie ND w temperaturze 1500-1900°C prowadzi do powstawania sferycznych CNO o średnicy 5-8 nm zawierających od 6 do 8 warstw grafenowych. W tej części przedstawiono również dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczące modyfikacji strukturalnej oraz powierzchniowej CNO. Dokonano przeglądu kierunków potencjalnych zastosowań CNO, szczególnie uwzględniając ich wykorzystanie w układach przeznaczonych do magazynowania energii oraz w procesach katalitycznych.

W części eksperymentalnej przedstawiono syntezę domieszkowanych CNO oraz kompleksową charakterystykę fizykochemiczną modyfikowanych CNO. Wykorzystano do tego celu szereg metod badawczych: transmisyjną oraz skaningową mikroskopię elektronową (TEM i SEM), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), spektroskopię Ramana, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej (MAS NMR), rentgenowską spektroskopię elektronową (XPS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), analizę termogravimetryczną (TGA), porozymetrię, wolamperometrię cykliczną (CV), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS)

oraz galwanostaticzne ładowanie/rozładowanie. Stosowanie tych metod badawczych pozwoliło określić zależność pomiędzy ich strukturą, składem chemicznym oraz właściwościami fizykochemicznymi. Modyfikacja strukturalna została przeprowadzona na drodze syntezy *in situ*, stosując zmienne warunki eksperymentalne oraz domieszkując nanostruktury węglowe atomami azotu lub boru. Modyfikacja powierzchniowa polegała zaś na modyfikacji CNO atomami azotu i/lub siarki na drodze syntezy post-preparatywnej.

Wykazano, że warunki syntezy CNO, w tym temperatura ich wyżarzania (1650 i 1750°C) oraz atmosfera gazowa (powietrze, N₂ lub CO₂) wpłynęły na właściwości strukturalne CNO, ich kształt oraz odległości pomiędzy warstwami grafenowymi. Proces wyżarzania w atmosferze CO₂ już uformowanych sferycznych CNO doprowadził do kompresji nanostruktury węglowej, prowadząc do zmniejszenia odległości pomiędzy warstwami węglowymi oraz zmiany kształtu CNO. W tym procesie, oprócz sferycznych nanostruktur węglowych powstały dodatkowo eliptyczne, poligonalne oraz inne nieregularnie zdeformowane nanostruktury. Stosując metody spektroskopowe potwierdzono wyższy stopień grafityzacji CNO otrzymanych w wyższych temperaturach wyżarzania. CNO otrzymane w atmosferze powietrza charakteryzowały się największymi wartościami powierzchni właściwej, objętości porów oraz ich rozmiarami, a także wykazywały optymalne właściwości elektrochemiczne. Badania strukturalne, teksturalne i elektrochemiczne wykazały, że CNO otrzymane w temperaturach 1650 i 1750°C oraz dodatkowo wyżarzone w atmosferze powietrza, posiadają najlepsze właściwości elektrochemiczne i mogą być w przyszłości zastosowane jako materiały elektrodowe w kondensatorach.

Dostosowując ilość modyfikatora, amorficznego boru do nanodiamentu, lub temperaturę wyżarzania aminowanego nanodiamentu, zsyntezowano dwa rodzaje domieszkowanych nanocebulek węglowych, materiały węglowe domieszkowane atomami boru lub azotu. Podstawienie części atomów C w warstwach grafenowych CNO atomami B (B-CNO) lub N (N-CNO) potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych (XPS, spektroskopii w podczerwieni i Ramana oraz NMR w fazie stałej). Dodatkowo dokonano szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej B-CNO i N-CNO, stosując następujące metody badawcze: mikroskopowe (TEM i SEM), dyfrakcję rentgenowską, analizę termogravimetryczną oraz porozymetrię. Aktywność elektrochemiczną otrzymanych domieszkowanych materiałów węglowych sprawdzono za pomocą metod elektrochemicznych, tj. woltamperometrii cyklicznej,

galwanostatycznego ładowania i rozładowania oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Wykazano, że domieszkowanie CNO atomami B wpływa na poprawę parametrów elektrochemicznych, w tym pojemności właściwej, gęstości energii i gęstości mocy. Największe wartości pojemności właściwej wykazały CNO z najmniejszą ilością boru w materiale wyjściowym. W przypadku N-CNO, wykazano zwiększoną wydajność katalityczną tych materiałów dla nieenzymatycznego oznaczania nadtlenu wodoru. N-CNO otrzymane w temperaturze 1650°C wykazały najwyższą aktywność katalityczną w stosunku do H_2O_2 .

CNO domieszkowane atomami N i/lub S na drodze syntezy post-preparatywnej, w warunkach reakcji termicznej i hydrotermicznej, za pomocą szeregu modyfikatorów, tj. pirolu, mocznika, zasady amoniakowej, tiomocznika oraz siarki amorficznej. W tych warunkach eksperymentalnych, modyfikacji ulegała tylko najbardziej zewnętrzna warstwa grafenowa CNO. Ten typ modyfikacji określa się mianem powierzchniowej. Przeprowadzone badania spektroskopowe (Raman, FTIR), mikroskopowe (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej, analizy termicznej, niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu potwierdziły zmiany zachodzące w zewnętrznej warstwie grafenowej CNO oraz obecność grup funkcyjnych na ich powierzchni. Wykazano, że S-CNO charakteryzowały się najwyższą trwałością termiczną w porównaniu do innych modyfikowanych CNO oraz najlepszymi parametrami teksturalnymi. N-CNO, S-CNO oraz N-S-CNO posiadały większe rozmiary porów w porównaniu z niemodyfikowanymi CNO. Obecność grup tlenowych, azotowych i/lub siarkowych prowadziła do poprawy właściwości elektrochemicznych CNO modyfikowanych tymi pierwiastkami. Domieszkowane nanostruktury węglowe otrzymane w obecności pirolu, siarki amorficznej w warunkach termicznych lub tiomocznika w warunkach hydrotermicznych, wykazują prawie dwukrotnie wyższe wartości pojemności właściwej w porównaniu z niemodyfikowanymi CNO.

Wprowadzenie heteroatomów typu B, N i/lub S, na drodze modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej, do sferycznej struktury CNO doprowadziło do zmiany ich właściwości fizykochemicznych, do poprawy zdolności magazynowania ładunku elektrycznego oraz poprawy właściwości katalitycznych. Uzyskane wyniki badań, potwierdziły możliwość wykorzystania modyfikowanych nanostruktur węglowych w czujnikach elektrochemicznych oraz urządzeniach magazynujących energię, np. kondensatorach.

biadystok, 05.06.2019 r.
Olga Kutsyk