

Załącznik nr 2

AUTOREFERAT

Szymon Łoś

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Zakład Fizyki Niskich Temperatur

Poznań 2017

1. Imię i nazwisko: Szymon Łoś

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe (nazwa, miejsce rok uzyskania)

- **dyplom doktora nauk fizycznych**

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk – 1999 r.

„Wpływ promieniowania nadfioletowego na stan elektronowy kompleksu żelazowo-glicynowego w TGS:Fe³⁺„

- **dyplom magistra fizyki**

Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu – 1992 r.

„Efekt dwukolorowy w zjawisku jonizacji”

- **dyplom technika budowy maszyn**

Technikum Mechaniczno-Elektryczne we Wronkach – 1987 r.

„Wpływ obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne stali”

3. Informacje dotyczące zatrudnienia w jednostkach naukowych

2016 – Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań - fizyk

2010 – Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań – stanowisko asystenta

1999 – Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań – stanowisko adiunkta

1994 – Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań – stanowisko asystenta

1992 – Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań – stanowisko badacza

1991 – Uniwersytet Adama Mickiewicza Poznań – stanowisko badacza

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w dziedzinie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 ze zm.)

a. Tytuł osiągnięcia naukowego

Charakterystyka zdolności sorpcyjnych materiałów węglowych związanych z konwersją oraz przechowywaniem energii

b. Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (w porządku chronologicznym) (*) „autor korespondencyjny”

H1 “*Relaxation Processes of Potassium Tantalate Doped by Lithium*”

Sz. Łoś*, Z. Trybuła, W. Kempieński
J. Phys. Chem. A **120** (2016) 8970-8975

H2 “*Photoactivity of g-C₃N₄/S-Doped Porous Carbon Composite: Synergistic Effect of Composite Formation*”

M. Seredych, Sz. Łoś, D. A. Giannakoudakis, E. Rodríguez-Castellón,
T. J. Bandoz*
ChemSusChem **9** (2016) 795-799

H3 “*Experimental techniques for the characterization of carbon nanoparticles – a brief overview*”

W. Kempieński*, Sz. Łoś, M. Kempieński and D. Markowski
Beilstein J. Nanotechnol. **5** (2014) 1760-1766

H4 “*Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation*”

Sz. Łoś*, L. Duclaux, L. Alvarez, Ł. Hawełek, S. Duber, W. Kempieński
Carbon **55** (2013) 53

H5 „*Size effect in the characterization of microporous activated nanostructured carbon*”

Sz. Łoś*, L. Duclaux, W. Kempieński, M. Połomska
Microporous and Mesoporous Materials **130** (2010) 21–25

H6 “*The influence of air on the structural phase transition in fullerene C₆₀*”

Z. Trybuła*, Sz. Łoś, W. Kempieński, M. Trybuła and L. Piekara-Sady
J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 435402

H7 „*Deuterium adsorption in carbon single walled carbon nanotubes doped by lithium and potassium: Adsorption isotherms and in situ neutron*

diffraction.”

L. Duclaux*, Sz. Łoś, P. Azais, R. Pellenq, Y. Breton, O. Isnard
Journal of Physics and Chemistry of Solids **67** (2006) 1122-1126

H8 ”*Li doped carbon (activated microporous carbons and graphite): characterization by resonance spectroscopies (ESR and ⁷Li NMR) and their potentiality for hydrogen adsorption*”

Sz. Łoś, M. Letellier, Ph. Azaïs, **L. Duclaux***,
Journal of Physics and Chemistry of Solids **67** (2006) 1181-1185

H9 “*Study of Adsorption Properties on Lithium Doped Activated Carbon Materials*”

Sz. Łoś*, L. Duclaux, M. Letellier, Ph. Azaïs,
Acta Phys. Polon. A **108**, 371, (2005)

- c. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionej pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Spis treści

4.1 Wstęp.....	5
4.2 Sorpcja wodoru	8
4.2.1 Pomiar izoterm adsorpcji.....	9
4.2.2 Energia adsorpcji modyfikowanych materiałów węglowych domieszkowanych jonami litu.....	10
4.2.3 Zakrzywiona powierzchnia nanorurek jako czynnik wpływający na zjawisko sorpcji.....	14
4.3 Fizyczne metody charakteryzacji materiałów węglowych.....	15
4.3.1 Dyfraktogramy rentgenowskie dezintegrowanych kryształów grafitu.....	15
4.3.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	19
4.3.3 Analiza widm ramanowskich	19
4.3.4 Elektronowy rezonans paramagnetyczny	21
4.3.5 Impedancja elektryczna	22
4.4 Podsumowanie	29
4.4 Literatura	32

4.1 Wstęp

Od momentu pierwszych zastosowań (na przełomie XIX i XX wieku) grafitowych elektrod węglowych w przemyśle hutniczym, materiały węglowe coraz szerzej stosowane są w różnych gałęziach przemysłu. Obecnie, w życiu codziennym, trudno uniknąć produktów, w których nie byłaby stosowana jakakolwiek technologia węglowa. Porównując gęstości stali ($7,7 \text{ kg/dm}^3$), jako podstawowego materiału konstrukcyjnego, do gęstości grafitu ($2,2 \text{ kg/dm}^3$) czy też diamentu ($3,52 \text{ kg/dm}^3$), podstawowych odmian alotropowych węgla będących prekursorami nowoczesnych materiałów węglowych, staje się oczywiste, że możliwość zastosowania materiałów węglowych będzie skutkować redukcją masy wytworzonego produktu. Dalszą redukcję masy można uzyskać stosując nowoczesne materiały węglowe takie jak nanorurki lub grafen. Ze względu na ich właściwości mechaniczne można również oczekiwać poprawy zdolności do przenoszenia obciążeń. Wartość modułu Younga dla stali to 210 GPa a w przypadku nanorurek węglowych wartość ta sięga aż od $1,7$ do $2,8 \text{ TPa}$ ^{1,2}. Z powyższych powodów zwiększa się coraz bardziej stosowanie tych materiałów w branży zajmującej się środkami transportu. Pierwsze tego typu aplikacje pojawiły się już na początku lat osiemdziesiątych XX wieku. Wówczas zaczęto produkować ramy ultra lekkich rowerów sportowych. Sukcesywne podnoszenie jakości tych materiałów spowodowało, że współczesne kompozyty węglowe coraz szerzej wykorzystywane są w przemyśle motoryzacyjnym, np. jako karoserie samochodów, a także w przemyśle lotniczym. Sztandarowym produktem w tej dziedzinie jest *Dreamliner 787* firmy Boeing Commercial Airplanes, w którym 50% masy samolotu stanowią materiały kompozytowe w tym głównie tworzywa sztuczne typu *Carbon Fiber Reinforced Plastics*³. Jednakże dzięki swoim właściwościom fizyko-chemicznym szeroko pojęte materiały węglowe nie są stosowane li tylko jako materiały konstrukcyjne. Węgiel jako pierwiastek chemiczny posiada cztery elektrony walencyjne na orbitalu *p*. W wyniku hybrydyzacji tworzone są trzy podstawowe stany elektronowe określane mianem hybrydyzacji: sp , sp^2 lub sp^3 . Elastyczność przejść między tymi stanami odpowiedzialna jest za bogactwo odmian alotropowych utworzonych przez ten pierwiastek. Dwie wymienione już postaci węgla, grafit i diament, posiadają odpowiednio hybrydyzacje sp^2 oraz sp^3 . Hybrydyzacja sp^2 tworzy płaskie powierzchnie ułożone w graficie wzdłuż krystalograficznej osi *c* układu heksagonalnego. Za tę cechę odpowiedzialne są trzy elektrony tworzące w płaszczyźnie silne wiązanie kowalencyjne, σ . Natomiast czwarty elektron, określany mianem elektronu π , wystaje swoją gęstością poza obręb tej płaszczyzny. Wzajemna energia odpychania między tymi elektronami a elektronami σ w warstwie stabilizuje układ, nadając całości lekko

pofałdowany charakter⁴. Utworzony zostaje w ten sposób stabilny, dwuwymiarowy układ krystalograficzny znany pod nazwą grafenu. Materiał ten, niemal przezroczysty dla światła, jest intensywnie badany pod względem możliwych zastosowań głównie w elektronice. Ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak: transport balistyczny ładunków elektrycznych⁵, doskonałe przewodnictwo cieplne wzdłuż płaszczyzny⁶, ekstremalnie wysoka elastyczność oraz łatwość modyfikacji chemicznej, przewiduje się, że w niedalekiej przyszłości zrewolucjonizuje on obraz współczesnej elektroniki. Materiał ten zapewne znajdzie zastosowanie w wielu produktach. Elastyczność pojedynczej warstwy grafenowej jest na tyle duża, że można odkształcać ją w dowolny sposób tworząc nowe formy przestrzenne, takie jak np. nanorurki węglowe odkryte w 1991 roku przez Iijima⁷. Powstają one w wyniku zawinięcia pojedynczej warstwy grafenowej wokół dowolnie wybranego kierunku osi usytuowanej na tej płaszczyźnie. Warunkiem koniecznym do spełnienia przy jej tworzeniu jest periodyczność ułożenia atomów węgla na jej średnicy. Powstałe w ten sposób nowe formy przestrzenne tworzą całą grupę nanorurek, jedno lub wielościennych, o różnym stopniu chiralności, zamkniętych, otwartych o zróżnicowanych średnicach. Wszystkie wyżej wymienione cechy mają wpływ na przewodnictwo elektryczne mierzone w tych układach. Może mieć ono charakter metaliczny lub też półprzewodnikowy, zależnie od stopnia chiralności oraz średnicy utworzonej nanorurki. Co najciekawsze - na pojedynczej nanorurce ma ono charakter przewodnictwa jednowymiarowego^{8,9}. Poruszający się wzdłuż osi nanorurki elektron nie może zostać rozproszony w żadnym innym kierunku. Daje to ogromne możliwości zastosowań tych materiałów jako nanodrutów pozwalających na przesył prądu elektrycznego w nanoskali. Stosowne w tym kierunku badania są podejmowane przez K. Koziol¹⁰. Potencjalne korzyści to oczywiście znaczna redukcja masy w porównaniu do przewodów wykonanych z metalu. Elastyczność pojedynczej warstwy grafenowej jest na tyle duża, że można z niej utworzyć nie tylko nanorurki, lecz także zamknięte sfery znane pod nazwą fulerenów C₆₀ oraz C₇₀, składających się z 60 lub 70 atomów węgla. Formy te, odkryte przez H. W. Kroto¹¹ w latach 80-tych ubiegłego wieku, były intensywnie badane nie tylko w tym okresie ale także później, w latach 90. W okresie tym, przypadającym na początek mojej pracy, miałem możliwość włączenia się w nurt tych badań^{12,13}. Odkrycie nowych form alotropowych węgla zwróciło po raz pierwszy uwagę naukowców na możliwość ich potencjalnego zastosowania ze względu na ich właściwości chemiczne i fizyczne, takie jak np. możliwość tworzenia struktur nadprzewodzących¹⁴. Jednakże nowoczesne materiały węglowe to nie tylko materiały o wysokim stopniu uporządkowania, lecz także materiały, w których nieporządek jest ich cechą immanentną i ważną. Materiałami tymi są węgle aktywne. Są to materiały proszkowe, które

mogą być otrzymywane w różny sposób: z rozdrobnionego grafitu, z pozostałości po rafinacji ropy naftowej, a także z węgla drzewnego (np. drewna palm kokosowych). Po wstępnej preparatyce, polegającej na wygrzewaniu w wysokiej temperaturze (w przypadku pozostałości po rafinacji ropy naftowej), w celu uruchomienia procesu grafityzacji, węgle te poddawane są procesowi aktywacji. Polega ona na przyłączeniu do rodzimego materiału węglowego (nanostruktur grafitu turbostratycznego oraz pojedynczych nieregularnych warstw grafenowych tworzących przeróżne formy przestrzenne) powierzchniowych grup funkcyjnych^{15,16} i wytworzeniu odpowiednich struktur porowatych. Proces ten może być zarówno procesem fizycznym, polegającym na aktywacji węgla w strumieniu gorącej pary wodnej¹⁷ lub procesem chemicznym, w którym materiał wyjściowy poddany jest działaniu czynników silnie utleniających jak wodorotlenek potasu KOH¹⁸ lub perhydrol H₂O₂¹⁹. W ten sposób przygotowane materiały, z odpowiednim rozkładem grup funkcyjnych zwanym chemią powierzchni jak i odpowiednią gradacją porowatości struktur, znalazły szerokie zastosowanie w bateriach litowo-jonowych lub superkondensatorach. Są to układy pozwalające na gromadzenie i przechowywanie energii. Baterie litowo-jonowe, ze względu na gęstość zgromadzonej energii²⁰ znacznie przewyższają inne tego typu układy. Stopniowo odmieniają one obraz życia codziennego, w którym coraz więcej urządzeń wymagających zasilania elektrycznego zyskuje cechę poręczności. Używając ich nie jesteśmy skrepowani przewodami zasilającymi. Do klasy tych urządzeń należą: telefony komórkowe, tablety, laptopy, podręczne artykuły AGD, profesjonalne narzędzia typu wiertarki lub wkrętarki a także samochody z napędem elektrycznym. Długość tej listy wskazuje kierunek rozwoju rynku, na którym coraz bardziej poszukiwane są urządzenia umożliwiające łatwą konwersję energii. Dostęp do zasobów energetycznych stanowi obecnie podstawowy czynnik rozwoju cywilizacyjnego. Wytworzona nadwyżka energii elektrycznej np. w turbinach wiatrowych może zostać ponownie przekonwertowana na energię chemiczną w celu jej zmagazynowania²¹ i użycia w stosownym czasie. Podobnie można postąpić z energią kinetyczną zatrzymujących się pojazdów lub urządzeń. W tym celu należy jednak wytworzyć odpowiednie układy, działające w oparciu o dobrze rozpoznane procesy fizyko-chemiczne zachodzące na powierzchni materiałów czynnych, w tym przypadku węglowych. Procesy te umożliwią łatwiejszą konwersję jednej formy energii w drugą. Ich charakterystyce oraz badaniom właściwości fizycznych modyfikowanych materiałów poświęcone jest przedkładane osiągnięcie naukowe.

4.2 Sorpcja wodoru

Rozwój nowoczesnych technologii, w pewnej mierze podyktowany widmem kryzysu energetycznego związanego z malejącymi zapasami ropy naftowej, zainicjował w pierwszej dekadzie XXI wieku badania nad możliwością przechowywania wodoru w porowatych strukturach węgla aktywnego. Wodór, postrzegany jako alternatywa dla paliw kopalnych, może zasilać ogniwa energetyczne, w których podczas reakcji utleniania wytwarzana jest siła elektromotoryczna wywołująca przepływ prądu elektrycznego w obwodach zewnętrznych. Ilość uwalnianej energii przy reakcji spalania jednego kilograma wodoru wynosi 142 kJ/kg. Jest ona niemal trzykrotnie wyższa od energii uwalnianej przy spalaniu tej samej masy ciekłych węglowodorów (42 kJ/kg). Oszacowano, że utrzymanie autonomii pojazdu na drodze 400 km wymaga zmagazynowania około 4 kg wodoru. W warunkach normalnych masa ta stanowi objętość 45 m³. Uważano, że w wyniku zjawiska sorpcji molekuł wodoru w porowatych strukturach węgla aktywnych, objętość tę można znacznie zredukować do wartości umożliwiającej zastosowanie jej w realnych pojazdach. W badaniach tych przyjęto pewną umowną granicę stosowalności, określającą masę zaadsorbowanego wodoru większą niż 6,5% wagowych masy adsorbenta. W tym przypadku, zjawisko sorpcji polega na specyficznym oddziaływaniu molekuł wodoru ze specjalnie w tym celu przygotowanymi materiałami. W latach 70 XX wieku zostały zapoczątkowane badania nad grafitami interkalowanymi metalami alkalicznymi²². Przy okazji tych badań zauważono, że tak zmodyfikowany grafit posiada również pewne zdolności sorpcyjne. Modyfikacja struktury grafitu doprowadziła do wytworzenia materiału powszechnie znanego pod nazwą węgla aktywnego z określonym rozkładem makro, mezo oraz mikroporowatości oraz w pewnym zakresie kontrolowanej chemii powierzchni. W zjawisku sorpcji, w wyniku oddziaływania przyciągającego między adsorbowanymi molekułami a fazą ciała stałego, część energii swobodnej cząsteczek gazu zostaje pochłonięta. Cząstki znajdujące się w bezpośredniej bliskości powierzchni są na niej osadzone. Ich gęstość może być na tyle duża, iż mogą utworzyć stan cieczy, w której obserwowane są przejścia fazowe^{23,24}. W przypadku sorpcji wodoru, oddziaływanie przyciągające ma charakter elektrostatyczny. Nano-ziarna fazy stałej mogą się elektryzować na co wskazuje ich zdolność do agregacji. Redukcja energii swobodnej cząsteczek gazu prowadzi wprost do zmniejszenia dystansu między nimi. Znajduje to odzwierciedlenie w malejącej objętości stanu gazowego. Zaadsorbowane cząstki są zastępowane innymi molekułami w ilości pozwalającej utrzymać stałą wartość ciśnienia gazu.

Miejsca, w których zachodzi ten specyficzny transfer energii między fazą gazową a stałą, nazywane są miejscami aktywnymi sorpcji. Ich ilość, właściwości chemiczne (np. rodzaj przyłączonych chemicznych grup funkcyjnych) oraz fizyczne (wielkości szczelin), mają zasadniczy wpływ na wartość ostatecznie uzyskanego rezultatu w postaci zaadsorbowanej objętości.

4.2.1 Pomiar izoterm adsorpcji

Pomiar izoterm adsorpcji wodoru został przeprowadzany w specjalnie wytworzonym w tym celu aparacie. Jego zasadniczą częścią były dwie komory: przygotowawcza oraz sorpcyjna, rozdzielone zaworem. Do komory przygotowawczej, wyposażonej w manometr oraz termoparowy czujnik temperatury, był doprowadzany badany gaz z butli zewnętrznej. Dostarczenie nowej porcji gazu do tej komory odbywało się przy zamkniętym zaworze rozdzielającym. Wcześniejsza kalibracja układu polegająca na wyznaczeniu objętości obu komór, po ustaleniu ciśnienia i temperatury, umożliwiała wyznaczenie liczby moli doprowadzanego gazu. Stabilne warunki termodynamiczne pozwalały na otwarcie zaworu rozdzielającego i doprowadzenie gazu do komory sorpcyjnej wypełnionej próbką węgla aktywnego. Jej temperatura była stabilizowana przez zanurzenie we wrzącym azocie ($T=77,3$ K). Stabilne ciśnienie w obu komorach pozwalało na wyznaczenie zaadsorbowanej ilości gazu na próbce węgla aktywnego. Powyższy eksperyment prowadzono aż do uzyskania ciśnienia końcowego 20 kPa. Przebieg zmierzonych izoterm adsorpcji, dla badanych próbek węgla aktywnego o aktywnej powierzchni sorpcji określonej metodą BET (Brunauer, Emmett, Teller) na $1\ 600\ \text{m}^2/\text{g}$ w funkcji ciśnienia wodoru w temperaturze 77 K, został zamieszczony na rysunku 1 w pracy [H9]²⁵. Stanowi on podsumowanie pewnego szerszego eksperymentu, przeprowadzonego z dwoma rodzajami węgla aktywnych. Pierwszy, to już wspomniany i często określany w literaturze jako węgiel aktywny. Drugi to węgiel superaktywny, dla którego parametr aktywnej powierzchni sorpcji wynosi $2\ 500\ \text{m}^2/\text{g}$. Najlepszy rezultat – największa zaadsorbowana objętość wodoru (na rysunku wyrażona jako stosunek zaadsorbowanej masy do masy adsorbenta) wynosi 3,158%. Jest to wartość dla próbki węgla aktywnego poddanej procedurze wygrzewania w temperaturze 973 K w atmosferze obojętnej. Zastosowanie tej procedury wiąże się ze zmianami zachodzącymi w obrębie chemii powierzchni. Jak pokazują badania przeprowadzone przez J. L. Figueriredo¹⁶ procedura wygrzewania węgla aktywnych w wysokich temperaturach prowadzi do dekompozycji niektórych grup funkcyjnych wytworzonych podczas aktywacji. Uzyskany rezultat wskazuje wprost na wspomniane wyżej

parametry, określające zdolności sorpcyjne jako najistotniejsze. Badane węgle różniły się między sobą wielkością, określaną mianem powierzchni aktywnej, co pociąga za sobą oczywiście inny rozkład porowatości²⁶ a więc ilości dostępnych szczelin oraz ich szerokości. Najlepsze rezultaty uzyskane dla drugiego rodzaju węgla (węgiel superaktywny) są o jeden procent większe i nie przekraczają granicy 4,5%. Izoterm zamieszczone na rysunku 1 w pracy [H9] wskazują wyraźnie tendencję wzrostową zaadsorbowanej objętości wodoru dla próbek odgazowanych, poddanych procedurze wygrzewania, w porównaniu do próbek surowych – nieodgazowanych. Otrzymane rezultaty potwierdzają założenie, że w miejscach aktywnych sorpcji chemia powierzchni odgrywa istotną rolę.

4.2.2 Energia adsorpcji modyfikowanych materiałów węglowych domieszkowanych jonami litu

Zwiększenie adsorbowanej objętości można uzyskać również przez wzrost energii wzajemnych oddziaływań pomiędzy ciałem stałym – węglem aktywnym, a cząsteczkami gazu. Zmiana potencjału przyciągającego musi wiązać się ze zmianami potencjałów elektrycznych pomiędzy ziarnami. Wartość energii wiązania jest stosunkowo łatwo wyznaczyć z pomiarów dwóch izoterm adsorpcji, zarejestrowanych w różnych temperaturach. Metoda taka została zaproponowana w pracy T. Wilsona²⁷. Ciepło adsorpcji można wyznaczyć z równania:

$$Q_{st} = -k_B \left[\frac{d \ln(P)}{d(1/T)} \right], \quad (1)$$

gdzie k_B – stała Boltzmana, a zmianę logarytmu ciśnienia w stosunku do zmiany odwrotności temperatury wyznacza się z punktów o tym samym pokryciu na dwóch różnych izotermach. Przeprowadzone badania pokazały, że dla węgli aktywnych wartość ta jest rzędu 5 kJ/mol. Może ona jednak ulec znacznemu wzrostowi, gdy materiały te będą domieszkowane metalami alkalicznymi a zwłaszcza jonami litu. Zostało to zasugerowane w pracy O. Maresca²⁸. W badanych materiałach węglowych przeprowadzono więc reakcję domieszkowania tymi jonami. Rezultaty przeprowadzonych badań zostały opublikowane w pracy [H8]²⁹. W komorze rękawicowej, z obojętną atmosferą, zostały przygotowane odpowiednie ilości węgla aktywnego oraz metalicznego litu w proporcjach pozwalających na uzyskanie końcowej stechiometrii próbek LiC_{18} oraz LiC_6 . Reakcja ta przebiegała w specjalnie do tego celu zaprojektowanym reaktorze, w którym zostało obniżone ciśnienie do wartości rzędu 10^{-5} mbar. Następnie reaktor został podgrzany do temperatury 643 K, w której lit (przy tak niskim

ciśnieniu) przechodzi do fazy gazowej, co w sposób znaczący skraca czas dyfuzji. Kontrola uzyskania właściwych produktów reakcji była następnie przeprowadzana metodami: X-ray, NMR oraz EPR. Celem testu przeprowadzonego przy pomocy metody dyfrakcji rentgenowskiej było sprawdzenie, czy podczas syntezy tych materiałów nie powstał produkt uboczny jakim jest związek węglik litu Li_2C_2 , otrzymywany podczas reakcji grafitu z litem. Badania te nie potwierdziły obecności mikro-krystalitów tego związku w naszych próbkach a jedynie wykazały obecność faz: LiC_6 jako fazy o pierwszym stopniu domieszkowania, LiC_{12} oraz LiC_{18} jako fazy o drugim stopniu domieszkowania. Obecność tych faz można łatwo stwierdzić poprzez zmianę koloru produktów reakcji. Faza LiC_6 charakteryzuje się ciemno złotym kolorem, natomiast faza LiC_{18} głęboką purpurą. Metoda magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), przeprowadzona na jądrach ^7Li , podobnie jak metoda X-ray, pozwala na kontrolę jakości przeprowadzonej reakcji. Jednakże, w odróżnieniu od dyfrakcji rentgenowskiej, pozwala ona dodatkowo na kontrolę poprawności przygotowanych proporcji ilości litu i węgla aktywnego oraz umożliwia określenie stopnia przereagowania substratów. Rezultaty przeprowadzonych eksperymentów NMR zostały zamieszczone na rysunku 1 w pracy [H8]. W próbkach przygotowanych do reakcji, a nie poddanych jeszcze procedurze wygrzewania, stwierdza się obecność litu metalicznego, dla którego przesunięcie chemiczne δ wyznaczone dla widm a) oraz b) odpowiednio dla próbek o stechiometrii LiC_{18} oraz LiC_6 wynosi 243 ppm. Na prezentowanych widmach można zauważyć początek reakcji, w której atomy litu dyfundują pomiędzy fragmenty nanokrystalitów grafitowych²⁶. Zmienia się wówczas wartość przesunięcia chemicznego, które dla jonów litu przyjmuje wartości 3 ppm. Dla porównania stopnia dyfuzji jonów litu w próbkach węgla aktywnego oraz litu interkalowanego, pomiędzy płaszczyzny grafitowe, na rysunku zamieszczono widmo e) próbki Li-GIC (lithium graphite intercalated compound) dla stanu 1 - LiC_6 . Atomy litu wsuwając się między płaszczyzny grafitowe oddają elektron walencyjny. Na płaszczyznach gromadzi się ładunek ujemny. Jony litu koordynowane przez dwie sąsiednie płaszczyzny grafitowe lokowane są w środkach pierścieni heksagonalnych i otoczone przez gradient pola elektrycznego. Wartość przesunięcia chemicznego dla rejestrowanego widma MNR w tym przypadku wynosi 40,17 ppm. O symetrii osiowej otoczenia jonu litu świadczy rejestrowany dublet linii wokół linii centralnej. Jest on wynikiem oddziaływanie momentu kwadrupolowego jądra ^7Li z gradientem pola elektrycznego. Wartość tego rozszczepienia wynosi 23 kHz. W wyniku zajścia tej reakcji w nieuporządkowanym materiale jakim są węgle aktywne, jony litu znajdują się w zupełnie odmiennej koordynacji. Brak obserwacji rozszczepienia kwadrupolowego oznacza niską symetrię otoczenia. Mała wartość przesunięcia chemicznego 3 ppm wskazuje na to, że

otrzymane materiały nie mają charakteru metalicznego. Atomy litu w wyniku procesu przeniesienia ładunku znajdują się w stanie jonowym a sieć matrycy węglowej jest naelektryzowana ujemnie. W przypadku próbki LiC_6 , eksperyment NMR wykazał pewien nadmiar ilości litu, ponieważ po odpowiednio długim czasie prowadzenia reakcji, w widmie tego materiału nadal jest obecny pik sygnalizujący obecność fazy metalicznej atomów litu.

Badania przeprowadzone techniką elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) potwierdzają rezultaty otrzymane metodą NMR. Rejestrowane widma węgla aktywnych składają się z jednej asymetrycznej linii. Asymetria ta nie jest jednak wywołana obecnością w badanym materiale strefy wnikania mikrofal, przez którą mogą dyfundować elektrony przewodnictwa. Czas dyfuzji tych elektronów jest przyczyną przemodulowania linii rezonansowej i zmiany jej symetrii. Dla materiałów przewodzących widmo posiada kształt określany mianem linii Dysona³⁰. Widma tego typu rejestrowane są dla krystalicznych próbek grafitu³¹ badanych tą metodą. W wyniku domieszkowania węgla aktywnych atomami litu otrzymane materiały nie posiadają jednak charakteru metalicznego, a obserwowana asymetria widma spowodowana jest superpozycją sygnałów pochodzących od różnych centrów paramagnetycznych. Są one odzwierciedleniem stanów elektronowych znajdujących się na materiale węglowym. Źródłem tych sygnałów mogą być w pierwszej kolejności stany zlokalizowane na krawędziach zig-zag nanokrystalitów grafitowych. Obecność takich stanów została zaproponowana w wyniku obliczeń teoretycznych³² oraz potwierdzona doświadczalnie metodą tunelowej mikroskopii skaningowej STM³³. Stanom tym w widmie EPR została przypisana najwęższa linia rezonansu, ze względu na najdłuższy czas relaksacji. Drugi rodzaj sygnału to linia pochodząca od elektronów zdelokalizowanych na całą objętość/powierzchnię nanokrystalitu. Wartość współczynnika spektroskopowego rozszczepienia $g=2,0029$, jest bliska wartości obserwowanej w graficie, gdy zewnętrzne pole magnetyczne jest prostopadłe do krystalograficznej osi c ($g_{\perp} = 2,0031$). Sygnał ten posiada również zbliżoną szerokość linii rezonansowej do sygnałów rejestrowanych na próbkach grafitu, których grubość jest mniejsza niż głębokość wnikania. Trzeci, ostatni rodzaj sygnału obserwowanego w widmach węgla aktywnych, to linia zazwyczaj o największym udziale w intensywności widma, mająca największą szerokość, dla której wartość współczynnika g jest najmniejsza i zmienia się wraz z temperaturą. Intensywność tej linii jest dobrym probierzem czystości badanego materiału. W widmach węgla odgazowanych, w których nastąpiła desorpcja gazów pod wpływem temperatury i niskiego ciśnienia, udział tej linii w intensywności widma jest zaniedbywany. Jednakże jej intensywność ponownie rośnie w wyniku sorpcji dowolnych

molekuł. Z tego powodu linia ta często wiązana jest z obecnością generowanych stanów dziurowych na powierzchni węgla³⁴. Z punktu widzenia kontroli poprawności przebiegu reakcji domieszkowania istotna jest obserwacja ewolucji widma EPR. Została ona zamieszczona na rysunku 2 omawianej pracy [H9]. Widmo w części a) rysunku to typowe widmo węgla nieodgazowanych, na którym widoczne są wyraźne udziały trzech wyżej przedstawianych sygnałów. Zastosowana procedura oczyszczania próbki przed reakcją domieszkowania niemal całkowicie usunęła trzeci komponent widma, część b) rysunku. Prezentowane widma zostały zarejestrowane przy tym samym współczynniku wzmocnienia tak, aby można prześledzić zachodzące zmiany sygnału. Jednakże w czterech różnych eksperymentach z próbkami węgla aktywnych masy otrzymanych próbek są jedynie porównywalne. Dla próbki LiC₁₈ w części c) rysunku można zauważyć wyraźny wzrost intensywności sygnału związany ze wzrostem gęstości elektronowej na materiale węglowym, spowodowany procesem przeniesienia ładunku. Widmo EPR jest najsłabsze tylko w przypadku dobrze oczyszczonych materiałów węglowych. W każdym innym przypadku ma ono większą intensywność całkową. W otrzymanym materiale LiC₆ sygnał ten ponownie staje się sygnałem dominującym. To pokazuje, że proces przeniesienia ładunku może być rzeczywiście źródłem oddziaływania elektrostatycznego między zaadsorbowanymi molekułami a fazą ciała stałego. Zarejestrowane widma, podobnie jak badania metodą X-ray czy NMR, nie wykazały żadnych nieprawidłowości w przebiegu reakcji domieszkowania.

Rezultaty otrzymane w eksperymentach związanych z sorpcją wodoru na badanych materiałach nie pozostawiają wątpliwości. We wszystkich przypadkach materiałów domieszkowanych, całkowita zaadsorbowana objętość wodoru jest mniejsza niż w materiałach niedomieszkowanych, tabela 1 [H9]. Spoglądając jednak na całość zagadnienia sorpcji od strony energii należy postawić pytanie: w którym z materiałów mamy do czynienia z silniejszym oddziaływaniem molekuł gazu z adsorberem. W tym przypadku należy wskazać materiały domieszkowane, w których minimum energii swobodnej dla cząsteczki wodoru jest głębsze. Wskazują na to eksperymenty wykonane z sorpcją wodoru w zakresie małych pokryć powierzchni zaadsorbowanymi molekułami. W temperaturze 77 K, z sytuacją taką mamy do czynienia w zakresie niskich ciśnień rzędu 1 mbar. W tych warunkach na materiałach domieszkowanych pochłaniane są większe objętości gazu co wynika z porównania izoterm rejestrowanych dla obu substancji przy ustalonym tym samym ciśnieniu. Zakres małego pokrycia powierzchni obserwowany jest również podczas sorpcji gazu w temperaturze pokojowej. Odpowiadają mu jednak wyższe wartości ciśnień, rzędu jednej atmosfery. Wynik

takiego eksperymentu został opublikowany w pracy [H8], w której na rysunku 3 można porównać izotermy adsorpcji dla materiału wyjściowego i domieszkowanego. Każda izoterma, dla materiału domieszkowanego, ma wyższy współczynnik adsorpcji od materiału wyjściowego. Największą wartość posiada materiał LiC₁₈.

Opierając się na wiedzy uzyskanej z przeprowadzonych eksperymentów można postawić następujący wniosek: domieszkowanie jonami litu węgla aktywnych zwiększa energię oddziaływania pomiędzy molekułami zaadsorbowanego gazu na matrycy węglowej. Jednakże, całościowa niższa wartość pochłoniętej objętości gazu spowodowana jest blokadą aktywnych miejsc sorpcji przez jony litu. Ewentualne zastosowanie uzyskanych materiałów w praktyce musi wiązać się z koniecznością rozwiązania problemu dostępności zablokowanej mikroporowatości.

4.2.3 Zakrzywiona powierzchnia nanorurek jako czynnik wpływający na zjawisko sorpcji

Lata 90-te XX wieku to okres intensywnych badań nad nanorurkami węglowymi oraz możliwością ich potencjalnych zastosowań. Wśród różnych idei pojawiły się również pomysły związane z wykorzystaniem nanorurek węglowych jako materiału sorbującego wodór. Dużym zainteresowaniem cieszyły się badania określające jaki wpływ na właściwości sorpcyjne ma naturalne zakrzywienie grafitowej ściany nanorurki³⁵ oraz dostępność kanału centralnego^{34,35}. Rzeczywiście materiały te wydawały się być ciekawe również z tego względu, że posiadają one cechę samoorganizacji. Przy odpowiednio prowadzonej technologii wytwarzania nanorurki mają tendencję do równoległego układania się wzdłuż osi długich i tworzenia płaskiej dwuwymiarowej sieci. Wzajemne skręcanie się w sposób naturalny wytwarza nano-linę. W tak zaplanowanej strukturze, w której możemy kontrolować czy końce nanorurek pozostają otwarte czy zamknięte, dostępna jest, wytworzona w sposób kontrolowany, porowatość układu. Wyniki rezultatów obliczeń teoretycznych pokazały również, że w takich układach można się spodziewać znacznego wzrostu energii wiązania zaadsorbowanych molekuł^{38,39}. Również efekt domieszkowania ma pozytywny wpływ na wartość energii adsorpcji⁴⁰. W celu przeprowadzenia stosownych eksperymentów, korzystając z dobrze opanowanej procedury domieszkowania, zostały przygotowane odpowiednie próbki. Eksperymenty zostały przeprowadzone w kriostacie helowym, w którym można było zmierzyć izotermy adsorpcji w różnych temperaturach, a następnie na ich podstawie, wyznaczyć energię wiązania. Dla badanych domieszkowanych próbek nanorurek KC₇ oraz LiC₁₈(HIPC_o) wynosiła

ona odpowiednio 10 kJ/mol oraz 20 kJ/mol [H7]^{41,42}. Wartości te są większe w porównaniu z wartościami dla próbek niedomieszkowanych, gdzie wartość tej energii wynosi tylko 5 kJ/mol²⁷. Dodatkowym atutem przeprowadzonych badań była możliwość wykonania pomiarów *in-situ* rozpraszania neutronów w Instytucie Laue-Langevin Grenoble we Francji, dysponującym źródłem zimnych neutronów. Zarejestrowany wzór dyfrakcyjny został opublikowany w pracy [H7] na rysunku 1. Składa się on z piku o wskaźnikach Millera 10 sugerującym uporządkowanie heksagonalne dwuwymiarowej sieci utworzonej przez nanorurki. Pozycja tego piku przesuwana się lekko w lewo, w kierunku niższych wartości kąta rozpraszania na diagramie dyfrakcyjnym, sugerując wzrost stałej sieci wraz ze wzrostem zaadsorbowanego wodoru. Jednakże, całkowita zdolność adsorpcji wodoru przez materiały wytworzone na bazie nanorurek węglowych, jest dużo mniejsza w porównaniu do węgla aktywnych. Otrzymanie podobnych rezultatów przez innych badaczy spowodowało zaniechanie tego kierunku badań.

4.3 Fizyczne metody charakteryzacji materiałów węglowych

Pomimo poprawnie zaplanowanych i przeprowadzonych eksperymentów z sorpcją wodoru na strukturach węgla aktywnych oraz dobrego wyniku osiągniętego dla węgla superaktywnego, nie udało się spełnić przyjętego wymogu zaadsorbowanej masy gazu większej niż 6,5% masy adsorbenta. Badania te nie znalazły dalszych zastosowań aplikacyjnych. Zostały więc przekierowane na próbę bardziej szczegółowego charakteryzowania badanych materiałów, sposobu ich wytwarzania jak również zrozumienia tego co kryje się pod pojęciem aktywnych miejsc sorpcji, ponieważ, to w tych miejscach zachodzi cały proces osadzania cząsteczek gazu na materiale węglowym i związane z nim pochłonięcie pewnej części ich energii termodynamicznej pozwalające na większe upakowanie. Lepsze zrozumienie zjawisk tam zachodzących będzie prowadzić do możliwości odpowiedniego zaprojektowania czy to struktury, czy odpowiedniej chemii powierzchni w celu wytworzenia lepszych materiałów przewidzianych do zastosowań praktycznych.

4.3.1 Dyfraktogramy rentgenowskie dezintegrowanych kryształów grafitu

Wraz z wydzieleniem po raz pierwszy pojedynczej warstwy grafitowej, nazwanej grafenem, i przedstawieniem jej interesujących charakterystyk w różnych aspektach stosowalności przez K. S. Novoselov oraz A. K. Geim⁴³ został zapoczątkowany nowy kierunek badań związany z jego wykorzystaniem. Pierwsza metoda wytworzenia tego

izolowanego materiału wiązała się ze żmudną i czasochłonną techniką oddzielania kolejnych warstw z monokryształu grafitu HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Grafit jako monokryształ posiada naturalną płaszczyznę łupliwości. Silnie związane kowalentnymi wiązaniami o hybrydyzacji sp^2 atomy węgla tworzą warstwy dające się łatwo oddzielić wzdłuż osi krystalograficznej c . Siły wzajemnego oddziaływania między warstwami są na tyle małe, iż można je łatwo pokonać wykorzystując taśmę klejącą. Powtarzając tę czynność wielokrotnie uzyskano w rezultacie pojedynczą warstwę. Trudno jest wyobrazić sobie, aby przedstawiony sposób nadawał się do masowej produkcji monowarstw. Jedną z metod rozwiązania tych trudności wydawała się być technika kruszenia materiałów przy wykorzystaniu źródła ultradźwięków. Wykorzystując urządzenia emitujące ultradźwięki o częstotliwości 500 kHz a także 20 kHz spodziewano się rozdrobnić sproszkowany wstępnie materiał grafitowy na poszczególne monowarstwy lub płatki składające się z kilku lub kilkudziesięciu płaszczyzn. Wyniki przeprowadzonych prac eksperymentalnych zostały zebrane i opublikowane w pracy [H4]⁴⁴. Materiałem wyjściowym w tych badaniach był grafit wstępnie zmielony w młynie kulowym. Rozkład średnic ziaren dla tego materiału uzyskano metodą granulometryczną, polegającą na rozpraszaniu światła laserowego na wodnej zawieszynie cząstek. Został on zamieszczony na rysunku 1 w pracy [H4]. Wartość średnia rozkładu to 210 μm - część a) rysunku. Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji, źródła o częstotliwości 20 kHz i natężeniu emitowanej fali 2.6 MW/m², rozkład ten ulegał stopniowej ewolucji. Średnia rozkładu przesuwała się w lewo w kierunku mniejszych rozmiarów. Po 22 godzinnej ekspozycji prowadzonej w środowisku wodnym wartość ta uległa zredukowaniu do blisko 3 μm . W trakcie trwania eksperymentu ujawniła się liniowa tendencja zmniejszania wymiarów ziaren. Przeprowadzone prace badawcze miały na celu prześledzenie wpływu nie tylko czasu naświetlań lecz także częstotliwości ultradźwięków – część c) rysunku oraz środowiska, w którym były prowadzone naświetlania – część b) rysunku. Eksperyment prowadzony był głównie w środowisku wodnym oraz mieszaninie stężonych kwasów siarkowego i azotowego, a także w środowisku wodnych roztworów surfaktantów, substancji powierzchniowo czynnych zapobiegających ponownej adhezji oddzielonych warstw.

Podstawową metodą testowania wpływu działania ultradźwięków była wspomniana metoda granulometryczna, która pozwoliła na szybką i stosunkowo łatwą ocenę średnicy otrzymanego ziarna. Metoda ta nie daje jednak żadnych innych informacji związanych z morfologią. W celu opracowania taniej metody wytwarzania monowarstw, należało dobrać takie techniki badawcze, które pozwoliłyby na ocenę bardziej szczegółową procesów

zachodzących podczas kruszenia ziaren przez ultradźwięki. Bez wątplenia do metod tych należą techniki dyfrakcyjne. W gruncie rzeczy, metoda granulometryczna również oparta jest na dyfrakcji światła laserowego z zakresu fali czerwonej i niebieskiej pozwalającej charakteryzować odpowiednio duże cząstki oraz małe. Fale z zakresu światła widzialnego, ze względu na swoją długość, nie wnikają do ziaren a więc przy ich pomocy nie można uzyskać informacji o wewnętrznej strukturze ziarna. Informacje takie są dostępne dopiero przy wykorzystaniu technik rentgenowskich, czy też podczas analizy obrazów uzyskanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Przegląd tych technik badawczych został zamieszczony w pracy [H3]⁴⁵. Na rysunku 1 w tej pracy została zamieszczona ewolucja rentgenowskiego wzoru dyfrakcyjnego badanych próbek pokruszonych w wyniku działania ultradźwięków. Pierwszy prezentowany wzór dyfrakcyjny przedstawia ugięcie wiązki rentgenowskiej dla materiału niepoddanego działaniu ultradźwięków. Składa się on z wielu charakterystycznych pików dla heksagonalnej fazy uporządkowania atomów węgla w graficie, dla której również zostały wyszczególnione indeksy Millera. Jednakże, jego szczegółowa analiza ujawniła, że jest on superpozycją dwóch faz: fazy heksagonalnej (zaznaczonej ciągłą linią zieloną) oraz fazy o uporządkowaniu romboedrycznym (zaznaczonej kreskowaną linią fioletową). Najintensywniejszym pikiem w całym dyfraktogramie jest pik o indeksie 002 dla fazy heksagonalnej oraz pik o indeksie 111 dla fazy romboedrycznej. Piki te nakładają się wzajemnie, ze względu na porównywalną długość wektora rozpraszającego ułożenie płaszczyzn gęstego upakowania atomów węgla w obu fazach. Określają one krystalograficzną oś *c* kryształu grafitu. W kierunku prostopadłym do osi *c* atomy są zorganizowane w dwuwymiarową sieć heksagonalną tworząc płaszczyznę wiązań sp^2 . Wzajemne przeplatanie się fazy romboedrycznej i heksagonalnej spowodowane jest możliwością wystąpienia defektu strukturalnego związanego z błędnym ułożeniem płaszczyzn fazy heksagonalnej, która wymaga następującej sekwencji *ABAB* ułożenia kolejnych płaszczyzn wzdłuż krystalograficznego kierunku wektora *c*. Przekształcenie płaszczyzny *A* w *B* następuje w wyniku translacji jednej warstwy względem drugiej o wektor $\Delta = \mathbf{b}/3 + 2\mathbf{a}/3$, gdzie *a* oraz *b* są wektorami sieci krystalograficznej w płaszczyźnie. Fazę heksagonalną otrzymamy po złożeniu kolejnych przekształceń $\Delta, -\Delta, \Delta, -\Delta$. Natomiast faza romboedryczna powstaje w konsekwencji szeregu przekształceń $\Delta, \Delta, \Delta, \Delta$. Translacja o wektor 3Δ jest przekształceniem identycznym i w ostateczności otrzymujemy sekwencje ułożenia warstw fazy romboedrycznej *ABCA*. Faza romboedryczna jest fazą metastabilną mogącą powstać w wyniku mielenia grafitu

w młynie kulowym^{46,47,48}. Jej całkowita zawartość została oceniona na 30% objętości w badanych próbkach grafitu.

Intensywność każdego z obserwowanych pików w dyfraktogramie jest wprost proporcjonalna do długości koherencji rozpraszania L . Wielkość tę łatwo można wyznaczyć z iloczynu $L=Nd$, gdzie N – ilości warstw, na których zachodzi zjawisko ugięcia, d – wzajemnej odległości warstw w danym kierunku krystalograficznym. Szerokość każdego z pików jest natomiast odwrotnie proporcjonalna do ilości warstw⁴⁹. W ten sposób, śledząc ewolucję wzoru dyfrakcyjnego, możemy uzyskać informację o sposobie oddziaływania ultradźwięków na strukturę kryształu i określić sposób jego dezintegracji. Wystąpienie w materiale krystalograficznym o wysokim stopniu uporządkowania w trzech wymiarach pików w dyfraktogramie dla kierunków: głównych $\{(100); (002)\}$, przekątnych $\{(101); (110)\}$ oraz wyższych związanych z wielokrotnościami osi głównych wektora rozpraszania $\{(004); (102); (103); (112); (114); (205); (210)\}$ sugeruje dużą precyzję w ułożeniu atomów w sieci i związaną z nią dużą wartość długości koherencji L rozpraszania. Obserwowane piki będą odznaczać się dużą intensywnością i małą szerokością. Powolna dezintegracja kryształu zaczyna się od powstawania naprężeń w sieci wywołanych niewielkimi przesunięciami atomów. Powoduje to sukcesywne skracanie się długości L promienia koherencji rozpraszania, a w ślad za tym powolny zanik i poszerzanie się pików, w pierwszej kolejności w kierunkach wielokrotnych długości wektora rozpraszającego. Pik o indeksie 205 określa kierunek rozpraszania powstały w wyniku złożenia podwójnej wielokrotności wektora \mathbf{a} sieci heksagonalnej i pięciokrotnej długości wektora \mathbf{c} tej sieci. Długość wektora rozpraszania to wektor odwrotny. W przybliżeniu będzie on opisywał rozmieszczenie atomów w sieci z dokładnością do połowy wektora \mathbf{a} i jednej piątej wektora \mathbf{c} . Zanik tego rodzaju piku świadczy o rosnącym nieporządku wzajemnych ułożeń atomów. Podobnie spadek intensywności pików głównych i towarzyszące mu poszerzenie szerokości będą interpretowane jako skracanie się długości koherencji w wyniku narastających naprężeń. Zamieszczone w pracach [H3, H4] wzory dyfrakcyjne pokazują, że największe zmiany intensywności i szerokości zachodzą w obrębie piku 002, który po dostatecznie długich czasach naświetlań charakteryzuje się dużo mniejszą intensywnością oraz staje się bardzo szeroki. Świadczy to o postępującej dezintegracji kryształu wzdłuż tego kierunku, ponieważ piki opisujące uporządkowanie w płaszczyźnie są nadal wyraźne. Największą dezintegrację uporządkowania obserwuje się na dyfraktogramach zarejestrowanych dla węgla aktywnych. Przykłady takich wzorów dyfrakcyjnych zostały zamieszczone w pracy [H5]⁵⁰ na rysunku 1. Na dyfraktogramach tych nie są widoczne już

żadne inne piki poza pikami sugerującymi uporządkowanie tylko w płaszczyźnie. Do zbioru tego należą piki o indeksach 10. oraz 11. gdzie znak kropki symbolizuje brak uporządkowania struktury w trzecim wymiarze. W pozycji piku 002 na dyfraktogramie widoczne jest szerokie tło rozpraszania comptonowskiego.

4.3.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Podobną do X-ray do omawianych wcześniej techniką badania struktury i uporządkowania atomów w przestrzeni jest metoda transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zamiast fali elektromagnetycznej z zakresu promieniowania rentgenowskiego wykorzystuje się zjawisko ugięcia wiązki elektronów rozprędzonych do odpowiednio dużych prędkości. Rozchodzenie się takiej wiązki może być opisane przez propagację fal materii o ściśle określonej długości wyznaczonej z relacji de Broglie'a. Wiązka ta uginając się na strukturze badanej próbki tworzy również wzór dyfrakcyjny, który następnie transformowany jest na obraz oglądanej struktury. Zaletami badania materiałów tą techniką są możliwości: płynnego doboru długości fali związanej z energią kinetyczną elektronów, uzyskiwania ogromnych powiększeń nawet rozdzielczości atomowej oraz możliwość badania pojedynczych obiektów znajdującego się w polu widzenia mikroskopu. Do wad należy zaliczyć silne oddziaływanie elektronów z oświetlanymi obiektami prowadzące czasami do zniszczenia badanej struktury lub wręcz odparowania materiału w przypadku atomów lekkich, jakimi są np. atomy węgla. Niewątpliwie jednak zalety przeważają nad wadami a analiza zdjęć TEM pozwala na lepsze zrozumienie właściwości badanych struktur. W przypadku badanych węgla aktywnych analiza tego typu zdjęć pozwoliła na określenie rozkładu porowatości²⁶ a w przypadku grafitów poddanych działaniu ultradźwiękowych fal akustycznych pozwoliła na wskazanie obszarów w badanych próbkach, w których nastąpiło ponowne połączenie się rozbitych fragmentów w strukturę dendrytyczną rysunek 5a pracy [H4].

4.3.3 Analiza widm ramanowskich

Kolejną techniką badawczą pozwalającą uzyskać informacje związane ze strukturą badanych materiałów jest analiza widm ramanowskich. Widma te wzbudzone są światłem laserowym. Pole elektryczne fali elektromagnetycznej indukuje moment dipolowy, który może oddziaływać z polarnym drganiem sieci krystalicznej. Oddziaływanie to prowadzi do wzbudzenia pasm antystokesowskiego i stokesowskiego odpowiednio gdy od częstości drgania wywołanego przez foton odejmie się lub doda częstość drgania fononowego sieci. Pasma te są

ułożone symetrycznie względem częstości wiązki rozpraszanej. Analiza tych pasm dostarcza informacji związanych z obecnością w badanym materiale odpowiednich drgań fononowych sieci. Podstawowym aktywnym drganiem fononowym płaszczyzny atomów węgla połączonych w sieć heksagonalną jest drganie o symetrii E_{2g}^{51} . Jest to drganie rozciągające i zginające wiązanie sp^2 dwóch sąsiednich atomów w węźle. Wektor falowy tego drgania ma wartość 1582 cm^{-1} . W analizie uzyskanych widm drganie to często oznacza się literą G dla określenia modu grafitowego. Dla dobrze wykrystalizowanej powierzchni bez defektów modem zabronionym jest drganie o wektorze falowym 1355 cm^{-1} i symetrii A_{1g}^{52} . Jest to mod oddychający pierścienia węglowego. Staje się on aktywny w przypadku obecności defektów w strukturze i jest często oznaczany literą D. Wzajemna relacja między intensywnością obu pasm stanowi empiryczną miarę rozmiarów płaszczyzny wolnej od defektów⁵³. Zarejestrowane pasma dla badanych węgli aktywnych zostały opublikowane w pracy [H5] rysunek 2. Wyznaczenie wzajemnej intensywności pasm pozwoliło na oszacowanie rozmiarów nanokrystalitów występujących w obu rodzajach badanych węgli aktywnych. Rozmiary te wynoszą $3,06\text{ nm}$ oraz $2,93\text{ nm}$ odpowiednio dla węgla aktywnego o powierzchni $1\ 600\text{ m}^2/\text{g}$ oraz superaktywnego $2\ 500\text{ m}^2/\text{g}$. Wartości te są dwukrotnie większe od tych, które zostały wyznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej z poszerzenia pików dyfrakcyjnych na podstawie równania Sherrera⁴⁹ prezentowanych w tej samej pracy. Rozbieżności te są najprawdopodobniej spowodowane empirycznym charakterem relacji wywiedzionej z analizy widm ramanowskich. Jednakże obie metody spójnie pokazują mniejszy rozmiar nanokrystalitów dla węgla superaktywnego. W zakresie wartości $2\ 700\text{ cm}^{-1}$ wektora falowego znajduje się pasmo określane mianem 2D lub nadtonem pasma D, jest ono wynikiem rozpraszania fotonów na poprzecznym fononie optycznym przenoszącym wzbudzenie z punktu K strefy Brillouina do najbliższego sąsiedniego. Analiza pików tego pasma jest niezwykle użyteczna przy weryfikacji obecności grafenu w badanych materiałach. Intensywność tego pasma w graficie jest bardzo niewielka w porównaniu z intensywnością rejestrowaną dla grafenu^{54,55}. Podczas kruszenia kryształów grafitu metodą ultradźwięków pasmo to zostało poddane analizie pod kątem obecności grafenu w otrzymanym materiale. Wynik został opublikowany w pracy [H4] rysunek 3 oraz w tabeli 3. W trakcie analizy stwierdzono obecność: dwóch pików o wzajemnym stosunku amplitud 1:2 sugerujących występowanie ziaren z uporządkowaniem w trzech wymiarach, pik potwierdzającego powstanie fazy węgla turbostratycznego oraz pik przesuniętego w kierunku mniejszych wartości wektora falowego potwierdzającego istnienie naprężonych ziaren nanografitowych.

4.3.4 Elektronowy rezonans paramagnetyczny

Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR może być również techniką użyteczną w przypadku charakterystyki cząstek węgla aktywnych pod względem rozmiarowości układu. Źródłem sygnału EPR są centra paramagnetyczne, w których spiny elektronowe wykonując precesję w zewnętrznym polu magnetycznym układają się na kierunku tego pola. Metoda ta jest sposobem lokalnego testowania stanów elektronowych znajdujących się w badanym materiale. Jednakże rejestrowany sygnał jest średnią po wszystkich indywidualnych stanach centrów paramagnetycznych. Widmo EPR tych materiałów zostało przedstawione przy okazji omawiania charakterystyki procesu przeniesienia ładunku podczas domieszkowania węgla aktywnych metalami alkalicznymi. Warto skoncentrować uwagę na zależności temperaturowej szerokości linii rezonansowej oczyszczonych (odgazowanych) materiałów. Jak już wcześniej zostało powiedziane, widmo to składa się z trzech składników rysunek 4 pracy [H5]. Najszerszy składnik widma stanowi sygnał pochodzący od centrów paramagnetycznych powstałych w wyniku przyłączenia hetero-atomów na powierzchni węgla. Jego intensywność w oczyszczonym materiale jest mała i przy obecnie omawianym problemie składnik ten zostanie pominięty. Zależność temperaturowa szerokości widma dla badanych węgla aktywnych została zamieszczona na rysunku 5 pracy [H5]. W temperaturze pokojowej całkowita szerokość widma węgla superaktywnych wynosi 0.6 mT. Parametr ten dla węgla o powierzchni sorpcji 1600 m²/g wynosi 1.6 mT. Dla pierwszego typu węgla obserwowany jest monotoniczny spadek szerokości widma, który można przybliżyć funkcją kwadratową. Taka zależność sugeruje metaliczny charakter badanego materiału. Widmo zawęża się w wyniku słabszego oddziaływania z fononami sieci i wydłuża się czas relaksacji, a centra paramagnetyczne są coraz silniej lokalizowane. W analogicznym materiale węglowym o szerszym widmie w temperaturze pokojowej obserwowana jest zupełnie inna zależność. Wraz z obniżeniem temperatury widmo to najpierw poszerza się a następnie zwęża i w temperaturze 80 K jego szerokość pokrywa się z szerokością widma dla materiału pierwszego. Obserwowana różnica zależności w badanych materiałach została skorelowana z rozmiarami nanokrystalitów, które są większe dla węgla aktywnego. Zależności zachodzące między wymiarami ziaren w obu materiałach zostały potwierdzone analizą dyfraktogramów rentgenowskich oraz analiz widm ramanowskich. Szerokość linii EPR to relaksacja związana z transferem energii wzbudzenia do sieci krystalicznej w wyniku oddziaływania centrum

paramagnetycznego z fononami. Krótki czas życia to szybki transfer energii zapewniony przez liczne zderzenia elektron-fonon. Rezultatem jest obserwacja szerokiego widma. Gęstość spektralna widma fononowego jest funkcją temperatury. Ze względu na rozmiar nanokrystalitów badanych materiałów, niektóre mody drgań mogą być silnie tłumione lub całkowicie wyeliminowane ponieważ odpowiadająca im połowa długości fali jest większa od wielkości ziarna. Grafit jako materiał krystaliczny posiada dwie temperatury Debye⁵⁶ 2 480 K dla drgań podłużnych oraz 180,5 K dla drgań poprzecznych. Drgania poprzeczne należą do zakresu długofalowego, który będzie można łatwo wykluczyć przez obniżenie temperatury lub rozmiar ziarna. Badane materiały różnią się rozmiarowością nanokrystalitów i szerokością widm w temperaturze pokojowej. Węgiel superaktywny odznacza się mniejszymi ziarnami oraz węższym widmem EPR. Natomiast w przypadku drugiego rodzaju węgla, rozmiar ziaren jest większy a rejestrowane widmo szersze. Obniżenie temperatury eliminuje mod poprzeczny drgania co skutkuje obserwacją poszerzenia a następnie zwężenia szerokości widma, które dla temperatur poniżej 80 K mają taką samą szerokość.

4.3.5 Impedancja elektryczna

Przedstawione powyżej metody badania materiałów węglowych pozwalają na dobrą ich charakteryzację gdy mamy na uwadze wielkość i strukturę badanych materiałów. Użycie tych metod wykazało między innymi, że materiały te nie różnią się znacząco pod względem rozmiarowości. Wobec powyższego powinny mieć podobne właściwości sorpcyjne. Tymczasem, przeprowadzone eksperymenty z sorpcją wodoru pokazały, że węgle superaktywne adsorbują znacząco większą objętość wodoru niż węgle aktywne. Próba odpowiedzi na to pytanie musi wiązać się z wyjaśnieniem różnic związanych z chemią powierzchni, tj. różnorodnością grup funkcyjnych przyłączonych podczas procesu aktywacji. Przeprowadzone analizy chemiczne⁵⁷ pokazały, że węgiel superaktywny zawiera 6.2% tlenu zawartego głównie w grupach funkcyjnych karboksylowych 0,6 meq/g oraz fenolowych 2,17 meq/g, dając odczyn kwaśny pH = 3,5. Natomiast węgiel aktywny zawiera tylko 1,7% tlenu zawartego głównie w grupach: fenolowych 0,88 meq/g, quinonowych 0,1 meq/g, oraz karboksylowych 0.04 meq/g, dając odczyn zasadowy pH = 8,5. Różnice te muszą w sposób zasadniczy wpływać na zdolności sorpcyjne poprzez zmianę potencjałów elektrycznych w aktywnych miejscach sorpcji odpowiedzialnych za transfer energii między zaadsorbowanymi molekułami gazu a materiałem węglowym. Bliższa charakterystyka tych miejsc musi wiązać się z opisem równowagi elektrochemicznej osiągananej na interfejsie między

węgłem aktywnym (ciałem stałym) a zaadsorbowanymi molekułami na powierzchni. Transport ładunku elektrycznego poprzez porowate struktury będzie w dużym stopniu zależny od rozkładu potencjału między ziarnami, a osiągnięta równowaga ładunkowa w sposób istotny wpłynie na jego wielkość. Metoda pomiaru impedancji elektrycznej wydaje się być najdogodniejszą ze względu na możliwość pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych. Z powodu konieczności pokonania barier potencjału między ziarnami, przeskoku ładunku elektrycznego, przepływający prąd elektryczny wyprzedza w fazie przyłożone napięcie. To jest związane z wystąpieniem efektów pojemnościowych w badanych materiałach. W wytworzonym kondensatorze napięcie spóźnia się w stosunku do płynącego prądu o kąt fazowy φ . Przesunięcie to dla materiałów dielektrycznych osiąga wartość bliską $-\pi/2$ i na jego podstawie łatwo można wyznaczyć pojemność kondensatora oraz wartość przenikalności elektrycznej. W przypadku gdy, indukowany moment dipolowy jest podatny na zmiany częstotliwości mierzącego pola elektrycznego, na krzywych impedancyjnych widoczna jest charakterystyczna zależność dyspersyjna⁵⁸. Szczegółowa analiza takich zależności dla badanego materiału jakim są monokryształy tantalatu potasu domieszkowane jonami litu została opublikowana w pracy [H1]⁵⁹. W kryształach tych na miejsce atomów potasu podstawiane są atomy litu, które posiadając mniejszy promień jonowy po wbudowaniu się w strukturę kryształu zyskują dużą swobodę ruchu⁶⁰. Sytuacja ta sprzyja powstawaniu lokalnych momentów dipolowych⁶¹ czułych na zmianę rozkładu naprężeń elastycznych w kryształach. Każdy podstawiony jon litu to defekt struktury mający wpływ na właściwości przewodzące. Reorientacja momentu dipolowego zachodząca z charakterystycznym czasem τ ma wpływ na wartość ładunku polaryzacyjnego zgromadzonego na elektrodach kondensatora. Wyznaczenie zależności temperaturowej pozwoliło na prześledzenie wpływu wielkości domieszki na przemianę fazową. Czyste kryształy bez domieszki litu znajdują się w stanie tak zwanego początkowego ferroelektryka⁶², w którym obserwuje się wzrost przenikalności elektrycznej wraz z obniżającą się temperaturą, jednakże, samo przejście fazowe do stanu ferroelektrycznego nie zachodzi aż do najniższych temperatur. Jak zostało potwierdzone, dopiero wprowadzenie odpowiedniej ilości domieszki⁶³ umożliwia jego wyzwolenie. Jest to związane z powstaniem pola depolaryzacji wyzwalającego mechanizm przejścia fazowego powstałego w wyniku większej swobody ruchu jonów litu w sieci krystalicznej.

Metoda pomiaru impedancji elektrycznej została wykorzystana również do określenia wpływu tlenu na przejście fazowe w monokryształach fulerenu C_{60} . Wyniki analiz zostały opublikowane w pracy [H6]⁶⁴. Monokryształ fulerenu C_{60} w temperaturze pokojowej posiada

sieć ściennie centrowaną fcc opisywaną przez grupę symetrii $Fm\bar{3}m$, w której molekuly fulerenu wykonują swobodną rotację. W wyniku obniżenia temperatury ruch rotacyjny zostaje spowolniony i w temperaturze 260 K pojawia się przejście fazowe związane z obniżeniem symetrii do grupy $Pa\bar{3}$ i przebudową sieci krystalicznej na sieć kubiczną sc. Poniżej temperatury przejścia fazowego molekuly C_{60} wykonują rotację wokół wyróżnionego kierunku w przestrzeni. Przejście to jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju z wydzieleniem ciepła przemiany i histerezą temperaturową między cyklem grzania i chłodzenia, rysunek 1 w pracy [H6]. Na diagramie względnej zmiany stałej dielektrycznej badanego monokryształu w funkcji temperatury widoczna jest skokowa zmiana wartości w przejściu fazowym. Sytuacja taka ma miejsce tylko w przypadku gdy kryształ nie był wystawiony wcześniej na działanie tlenu z powietrza. Krótka, 10 minutowa ekspozycja, zmienia obraz przejścia, rysunek 2b). Zamiast skoku w dół w temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej obserwowana jest już tylko niewielka zmarszczka, a po dłuższym czasie ekspozycji – 1400 h, obserwowany jest skok w górę rysunek 2c). Zmiany w obrębie przejścia fazowego związane są z generacją defektów bez wątplenia powstałych w wyniku oddziaływania tlenu z molekułą C_{60} . Stosowne badania w tym kierunku zostały przeprowadzone i opublikowane w pracy przez A. Shames⁶⁵. Cienkie warstwy monokryształu fulerenów są EPR-owsko ciche. Jednakże, krótka ekspozycja na tlen generuje sygnał EPR. Obniżenie ciśnienia i desorpcja gazu skutkuje zanikiem tego sygnału, który nie pojawia się w przypadku oddziaływania z jakiegokolwiek innym gazem np. azotem lub helem. Tlen zostaje zaadsorbowany na powierzchni molekuly w wyniku zajęcia procesu przeniesienia ładunku, potwierdza to generacja sygnału EPR. Jego obecność blokuje swobodną rotację fulerenów i powoduje wzrost oporu elektrycznego⁶⁶. Obserwowany skok w górę przenikalności dielektrycznej w przejściu jest spowodowany indukcją stałego, niepodatnego na zmiany częstotliwości pola elektrycznego, momentu dipolowego. Sytuacja ta znacznie upraszcza analizę otrzymanych widm.

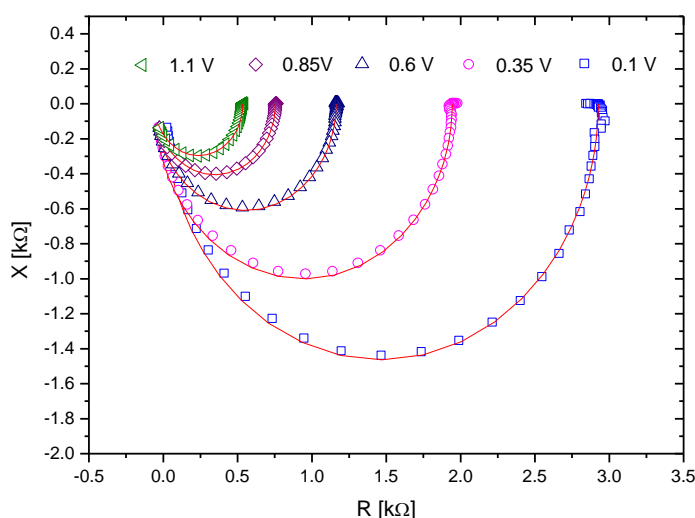
W badanych materiałach węgla aktywnych zachodzi również proces przeniesienia ładunku. Zostało to potwierdzone badaniami NMR [H8] oraz EPR [H9]. Podczas procesu domieszkowania tych materiałów metalami alkalicznymi cała gęstość elektronowa z atomu litu przenoszona jest na materiał węglowy. Jednakże, w przypadku adsorpcji molekuł gazu wystarczy aby przeniesiony ładunek elektryczny, elektron, na drobinę węgla oddziaływał z wieloma cząsteczkami znajdującymi się w bezpośredniej bliskości. Proces przeniesienia ładunku ma miejsce gdy potencjał chemiczny elektronów po stronie donora jest wyższy od potencjału chemicznego akceptora⁶⁷. W wyniku bezpośredniego kontaktu jednej substancji

z drugą elektrony zyskują możliwość obniżenia swojej energii i zostają przeniesione do pasma przewodnictwa. Proces ten przebiega tak długo dopóki nie zostanie osiągnięty stan równowagi. Jest on związany z wytworzeniem pola elektrycznego pomiędzy nadmiarowym ujemnym ładunkiem elektrycznym zgromadzonym po jednej stronie interfejsu a niedomiarem tego ładunku po jego drugiej stronie⁶⁸. Zakładając, że potencjał chemiczny elektronów w molekułach gazu jest wyższy od potencjału chemicznego – energii Fermiego elektronów po stronie ciała stałego, to molekuly te będą pełniły rolę donora elektronów. Interfejs po stronie węgla aktywnego zostanie naładowany ujemnie. Nadmiarowy ładunek zgromadzony tuż przy powierzchni utworzy przestrzenną warstwę wysyceniową. Po drugiej stronie interfejsu, w wyniku kulombowskiego oddziaływania przyciągającego, gromadzone będą jony dodatnie. Warstwy te stanowią obszar, w którym następuje kompensacja ładunków zgromadzonych na interfejsie i utworzą klasyczną warstwę podwójną Helmholtza⁶⁹. W pierwszym przybliżeniu, o ilości zaadsorbowanych molekuł stanowić będzie wielkość utworzonej warstwy podwójnej, która pozostanie w pewnej relacji do powierzchni aktywnej charakteryzujące badane materiały. Jednakże, staje się również oczywistym, że tym co inicjuje cały proces adsorpcji jest proces przeniesienia ładunku zależny od rodzaju i ilości przyłączonych tlenowych grup funkcyjnych do powierzchni węgla. Badane materiały węgla aktywnych mają różną zawartość tlenu oraz różnią się zdolnością adsorpcji wodoru [H9]. Teza ta znajduje potwierdzenie w faktach eksperymentalnych związanych z rejestracją widm EPR nieoczyszczonych (nieodgazowanych) badanych materiałów. Widma takie mają zawsze większą amplitudę w porównaniu do materiałów oczyszczonych. Większa intensywność całkowita widma to zwiększona gęstość elektronowa obserwowana na materiale węglowym [H5]. Zależność taką obserwuje się również w materiałach domieszkowanych metalami alkalicznymi [H7, H8]. Oddziaływania przyciągające zanikają wraz wzrostem odległości od interfejsu umożliwiając wymianę jonów najslabiej związanych. Obszar, w którym możliwa staje się powolna dyfuzja zaadsorbowanych jonów określany jest mianem warstwy Gouya⁷⁰. O fizycznym charakterze zaistniałego procesu decydują siły oddziaływania między jonami a naładowaną powierzchnią interfejsu ciała stałego. Można je łatwo pokonać przez obniżenie ciśnienia oraz podniesienie temperatury w wyniku czego zachodzi proces desorpcji. Oczyszczanie węgla aktywnych z zaadsorbowanych molekuł wody przebiega przy ciśnieniu rzędu 10^{-5} mbar i temperaturze 450 K. Na osiągnięty stan równowagi elektrochemicznej można więc wpływać poprzez zmiany: temperatury, ciśnienia oraz zewnętrznych potencjałów pól elektrycznych.

Znaczenie procesu przeniesienia ładunku zostało ujawnione podczas badań kompozytowego materiału węglowych powstałego w wyniku połączenia nowego półprzewodnika organicznego jakim jest grafitowy azotek węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ⁷¹ z materiałem węglowym otrzymanym w wyniku karbonizacji sulfonianu polistyrenu, CS. Materiały te przyciągają uwagę badaczy ze względu na foto-katalityczne właściwości chemiczne^{72,73}. Wyniki przeprowadzonych prac badawczych nad tymi materiałami zawarte zostały w publikacji [H2]⁷⁴. Szczególną uwagę chciałbym zwrócić tutaj na występowanie w tych materiałach odwrotnego efektu fotoelektrycznego. Zazwyczaj, oświetlenie półprzewodników falą elektromagnetyczną z zakresu światła widzialnego powoduje proces przeniesienia ładunku pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem wzbronionym. Takiemu procesowi towarzyszy generacja nowych nośników prądu elektrycznego, dziur w obrębie pasma walencyjnego, lub elektronów w obrębie pasma przewodnictwa. Nowe nośniki prądu zwiększają gęstość już istniejących swobodnych nośników i w ten sposób przyczyniają się do zmniejszenia oporu elektrycznego. W badanych materiałach została zaobserwowana tendencja odwrotna. Oświetlenie symulowanym światłem słonecznym prowadzi do zwiększenia oporu elektrycznego, rysunek 1c, 1d [H2]. W konsekwencji, pochłonięcie energii fotonów przez elektrony prowadzi do zmniejszenia gęstości swobodnych nośników prądu elektrycznego. Elektrony zostają przeniesione do stanów zlokalizowanych i zostają wykluczone z udziału w zjawiskach transportu elektrycznego dopóki istnieje pole fali elektromagnetycznej. Wyłączenie światła przywraca stan równowagi i obserwowany jest eksponencjalny odrost wartości mierzonych prądów elektrycznych. Powstaje więc pytanie o naturę zlokalizowanych stanów, do których przenoszone są elektrony podczas naświetlania. Stany te najprawdopodobniej powstały podczas syntezy kompozytu i związane są z obecnością tlenowych lub siarkowych grup funkcyjnych w materiale węglowym. Miejsca przyłączenia stanowią defekty sieci, w których zachodzi kompensacja ładunku związana z przyłączeniem hetero-atomu. Wbudowanie grupy funkcyjnej w sieć atomów węgla wiąże się z przeniesieniem nadmiarowej gęstości elektronowej i powstaniem w tym przypadku centrum donorowego. Zwiększa to gęstość swobodnych ładunków elektrycznych w paśmie przewodnictwa i obniża opór elektryczny badanego materiału. Jednakże proces ten może zostać cofnięty podczas oświetlania materiału falą elektromagnetyczną z zakresu światła widzialnego.

Jak pokazały przeprowadzone badania większość grup funkcyjnych przyłączonych podczas syntezy ma charakter donorowy, wskazuje na to większa intensywność widm EPR. Stosując metodę pomiaru impedancji elektrycznej można poznać dokładniejszą

charakterystykę badanych materiałów dzięki możliwości wyznaczenia pojemności poszczególnych warstw: wysyceniowej warstwy przestrzennej, warstwy Helmholtza oraz możliwej warstwy Gouy. Pierwsza próba takich pomiarów dla badanych węgla aktywnych została podjęta w pracy [H5], gdzie na rysunku 3 został opublikowany wykres prądów start



Rysunek 1. Diagram Nyquista prezentuje zależność impedancji węgla superaktywnego w funkcji wartości napięcia transportowego. Sugeruje on nieomowy charakter mechanizmu przewodnictwa.

dielektrycznych. W zakresie zaledwie kilku częstotliwości od 10 kHz do 10 MHz prądy te osiągają wartość minimalną dla tych samych wartości napięć przykładowych do okładek kondensatora wypełnionego materiałem węglowym, na którym zostały zaadsorbowane cząsteczki wody. Pełniejszy obraz zmian wartości mierzonej impedancji uzyskamy rozszerzając okno częstotliwości oraz prezentując otrzymane rezultaty na płaszczyźnie zespolonej w postaci diagramów Nyquista. Oś rzeczywistą tej płaszczyzny stanowi opór elektryczny a oś urojona to wartość reaktancji. Przebieg impedancji dla obwodu prądu zmiennego w zależności od wartości przyłożonego napięcia transportowego w szerokim zakresie częstości od 20 Hz do 2 MHz został przedstawiony na rysunku 1⁷⁵. Zmierzona wartość reaktancji jest ujemna co oznacza, że zasadniczy jej wkład pochodzi od efektów pojemnościowych występujących na interfejsie *ciało stałe – zaadsorbowane molekuly*. Wyznaczone wartości impedancji układają się w charakterystyczne półokręgi⁷⁶. Ich średnica jest tym większa im niższe jest przyłożone napięcie. Zachowanie takie sugeruje inny niż omowy mechanizm przewodnictwa dla obwodów prądu zmiennego. Wartość wyznaczonej impedancji w tym przypadku, zależna jest od przykładowego napięcia. Dominującym mechanizmem kształtującym przewodnictwo elektryczne jest przeskok ładunku między ziarnami przez barierę potencjału^{77,78}. Ze względu na porowaty charakter badanych węgla w materiałach tych musi istnieć statystyczny rozkład wysokości barier⁷⁹. Przyłożenie niższego napięcia transportowego

oznacza mniejszą ilość możliwych ścieżek przewodnictwa co ogranicza wartość sumarycznego prądu płynącego przez układ. W takim przypadku rośnie wartość wyznaczanej impedancji ze względu na wzrost efektu pojemnościowego.

Podobną zależność związaną z wystąpieniem półokręgu obserwuje się na wykresach Cole-Cole zespolonej przenikalności elektrycznej $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Dla materiałów dielektrycznych wystąpienie półokręgu związane jest z reorientacją momentu dipolowego [H1]. Opis tej zależności został po raz pierwszy podany przez Debye'a⁸⁰. Na podstawie minimum występującego w reaktancji można wyznaczyć charakterystyczny czas relaksacji⁸¹ ładunku polaryzacyjnego zgromadzonego na okładkach kondensatora. W przypadku porowatych materiałów węglowych zewnętrzne pola elektryczne mogą wpływać na zmianę osiągniętej równowagi elektrochemicznej interfejsu. Przyłożenie napięcia transportowego do okładek wywołuje międzyziarnowy przepływ prądu elektrycznego. Jego wartość jest tym mniejsza im zostało przyłożone niższe napięcie. Prąd ten wyprzedza w fazie przyłożone napięcie transportowe ze względu na charakterystyczny czas τ przeskoku ładunku elektrycznego. Całość obserwowanej zależności impedancji od częstotliwości można opisać równaniem⁸²:

$$Z = \frac{\Delta R}{1 + \omega\tau i}, \quad (2)$$

gdzie: ΔR – zmiana oporu elektrycznego, ω – częstotliwość. Wykresem powyższej zależności na płaszczyźnie zespolonej jest półokrąg. Przecięcie półokręgu z osią rzeczywistą dla niskich wartości częstotliwości reprezentuje opór elektryczny wyznaczany metodą stałoprądową. Próbkę ma wówczas charakter rezystywny. Wartość wyznaczanego oporu maleje wraz ze wzrostem częstości. Jednakże bezwzględna wartość reaktancji rośnie. Odwrotność częstotliwości dla wartości ekstremalnej określa czas przeskoku ładunku elektrycznego. Szukaną wartość pojemności układu można wyznaczyć z relacji $C = \tau/\Delta R$. Dalszy wzrost częstotliwości przykładanego napięcia transportowego skutkuje zmniejszeniem oporu elektrycznego jak i reaktancji. Ze względu na ograniczenie ruchu ładunków elektrycznych tylko do rozmiarów ziaren opór elektryczny badanych materiałów węglowych dla wysokich częstotliwości napięć dąży do wartości zerowej.

4.4 Podsumowanie

Zjawiska związane z sorpcją gazu na materiałach węglowych, a zwłaszcza węglach aktywnych, są niezwykle spektakularne i mają skomplikowany przebieg. Dysponując prostym przyrządem, składającym się z dwóch objętości oraz wyposażonym w czujnik ciśnienia i temperatury, można wyznaczyć zaadsorbowaną objętość z wykorzystaniem jedynie prawa gazowego. Jednakże, gdy chcemy wyznaczyć wielkość pochłanianej energii termodynamicznej z gazu konieczne jest stosowanie bardziej złożonych układów pomiarowych. Wykorzystując zaprojektowany na potrzeby zaplanowanych badań układ udało się scharakteryzować szereg badanych materiałów węgla aktywnych pod względem zdolności adsorpcji oraz wyznaczyć energię oddziaływań cząsteczek gazu ze szkieletem węglowym. Wartość tej energii dla badanych materiałów węglowych o powierzchni sorpcji $2\,500\text{ m}^2/\text{g}$ i $1\,600\text{ m}^2/\text{g}$ oraz materiałów poddanych procedurze wygrzewania w wysokiej temperaturze i w atmosferze ochronnej wynosi 5 kJ/mol . Jak pokazały badania materiałów modyfikowanych wartość tej energii może być znacząco wyższa 20 kJ/mol . Wzrost ten jednak dotyczy tylko materiałów domieszkowanych metalami alkalicznymi w zakresie małych pokryć. Ograniczenie to spowodowane jest blokowaniem mikroporowatości przez jony metali. Dokładniejszy i bardziej szczegółowy opis związany z charakteryzacją aktywnych miejsc sorpcji, mający na celu wyjaśnienie mechanizmów fizycznych i chemicznych, leżących u podstaw tego zjawiska, wymagał posłużenia się bardziej zaawansowanymi technikami badawczymi oraz sposobami analizy otrzymanych rezultatów z przeprowadzonych eksperymentów. Do technik tych należy zaliczyć metody dyfrakcyjne takie jak: granulometryczna, dyfrakcji rentgenowskiej oraz badanie z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Metody te pozwoliły na określenie wielkości nano-krystalitów tworzących ziarna badanych materiałów. Ich średnie wielkości wynoszą $3,06\text{ nm}$ oraz $2,93\text{ nm}$ odpowiednio dla węgla aktywnego oraz superaktywnego. Analiza otrzymanych widm ramanowskich okazała się metodą komplementarną dla metody X-ray, gdzie wzajemny stosunek pasma G oraz D jest źródłem informacji o wielkości powierzchni wolnej od defektów nanokrystalitów węglowych. Metody te umożliwiły również śledzenie wpływu zastosowanych procesów technologicznych na wewnętrzną strukturę w postaci opisu sposobu dezintegracji mikrokszytałów grafitu poddanych działaniu fali ultradźwiękowej. Analiza zdjęć tych materiałów z transmisyjnego mikroskopu elektronowego pokazała, że odłączone fragmenty płaszczyzn ulegają ponownej agregacji tworząc struktury dendrytyczne. Eksperymenty przeprowadzone z rozpraszaniem

zimnych neutronów okazały się na tyle czułe, że możliwa była obserwacja *in situ* wpływu zaadsorbowanych molekuł na tę strukturę w postaci zmiany parametrów sieci w przypadku sorpcji wodoru na nanorurkach węglowych. Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) pozwoliła na określenie stanów elektronowych ładunków znajdujących się na powierzchni węgla aktywnych. Relaksacja wzbudzenia wynikająca z oddziaływania elektronów z fononami sieci krystalicznej umożliwiła obserwację efektu rozmiarowego polegającego na eliminacji niektórych modów drgań. Pomiar impedancji elektrycznej pozwolił na badanie osiągniętego stanu równowagi ładunkowej interfejsu powstałego w wyniku zajścia zjawiska sorpcji. Na ich podstawie można wysunąć ogólny wniosek, że u podstaw zjawisk związanych z sorpcją leży proces przeniesienia ładunku elektrycznego między materiałem adsorbującym – węglem aktywnym a zaadsorbowanymi molekułami. Wskazują na to również rezultaty badań przeprowadzonych technikami rezonansowymi NMR i EPR. Wzrost intensywności rejestrowanych widm EPR związany jest ze zwiększoną gęstością elektronową na materiale węglowym. Ponadto wartości przesunięcia chemicznego w widmie NMR wskazują na stan jonowy atomu litu. W tym przypadku cała gęstość elektronowa została zdelokalizowana na sieci atomów węgla. Wobec powyższego budowanie interfejsu pomiędzy ciałem stałym a zaadsorbowanymi molekułami jest skutkiem przesunięć gęstości elektronowych. Ten specyficzny kontakt inicjowany jest poprzez odpowiednie grupy funkcyjne przyłączone podczas procesu aktywacji. Ich zadaniem jest ułatwienie transferu gęstości elektronowej. Na materiale węglowym gromadzony jest ładunek elektryczny warstwy wysyceniowej tuż przy granicy ziarna. Oddziaływanie przyciągające wiąże cząsteczki gazu znajdujące się po drugiej stronie interfejsu i jest ono przyczyną obniżenia ich energii. W rezultacie molekuły gazu otaczają ziarno materiału węglowego budując podwójną warstwę Helmholtza. Oddziaływanie to zanika wraz z odległością. W warstwie Gouya najslabiej związanych molekuł możliwe są procesy dyfuzji cząstek. Tak zbudowany interfejs wokół aktywnych ziaren węgla jest przyczyną obniżenia energii termodynamicznej cząstek i zwiększenia ich gęstości upakowania. Przeprowadzone badania pokazały również, że na zdolność sorpcji mają wpływ takie czynniki jak: rozkład porowatości, wielkość powierzchni aktywnej oraz parametr domieszki. Charakterystyka tych materiałów pod względem chemii powierzchni jest jak dotąd obszarem słabo zbadanym. Równowagę tę można łatwo zaburzyć przykładając zewnętrzne potencjały elektryczne używane np. w metodzie impedancyjnej. Ten sposób badania, w połączeniu z selektywną dekompozycją temperaturową ^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.} grup przyłączanych w trakcie procesu aktywacji, pozwoli na określenie wpływu każdej z nich na zdolności sorpcyjne. W mojej opinii badania

materiałowe to jeden z ważniejszych kierunków rozwoju wspierany przez dwie dziedziny nauki fizykę i chemię pozwalający rozwijać nowoczesne technologie. Zrozumienie procesów fizycznych i chemicznych leżących u podstaw zjawiska sorpcji pomoże w projektowaniu urządzeń zdolnych do magazynowania energii i zwiększenia ich wydajności energetycznej.

Całość poruszanych zagadnień można przedstawić w kilku najważniejszych wnioskach:

- charakteryzacja badanych materiałów węglowych pod względem zdolności sorpcji wodoru wykazała znaczące różnice między poszczególnymi materiałami węglami aktywnymi i nanorurkami. Na wartość zaadsorbowanej objętości gazu mają wpływ: wielkość powierzchni aktywnej, rozkład porowatości oraz różnice zachodzące w obrębie chemii powierzchni.
- Na podstawie przeprowadzonej analizy izoterm adsorpcji dla materiałów węglowych określono, że średnia energia oddziaływania wynosi 5 kJ/mol. W przypadku materiałów domieszkowanych wartość tej energii może być znacząco większa 20 kJ/mol. Wynika to z analizy w zakresie małych pokryć powierzchni sorbujących. Jednakże, wprowadzanie jonów do struktury porowatej powoduje blokowanie porów co osłabia zdolności sorpcyjne materiałów domieszkowanych.
- Wykorzystanie dyfrakcyjnych i spektroskopowych metod fizycznych do charakteryzacji badanych materiałów węglowych pozwoliło na opis występujących w nich efektów rozmiarowych jak również określenie wpływu zastosowanych procesów technologicznych. Jednocześnie badania te pokazały, że różnice występujące w zakresie rozmiarowości nano-ziaren nie korelują ze zdolnością sorpcji poszczególnych materiałów.
- Na bazie przeprowadzonych badań zaproponowano jednolity model zjawiska adsorpcji cząsteczek gazu na interfejsie *ciało stałe – adsorbowane molekuly*. U podstaw tego modelu leżą procesy oddziaływań prowadzące do przeniesienia (przesunięcia) gęstości elektronowych między ciałem stałym a zaadsorbowanymi molekułami. Procesy fizyczne są tu więc ściśle powiązane z procesami chemicznymi określanymi jednym mianem jako chemia powierzchni. Podejście to pozwoli w przyszłości na projektowanie węglowych materiałów funkcyjnych uwzględniające zarówno aspekt chemiczny jak i fizyczny zagadnienia.

4.4 Literatura

- ¹ R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu, “*Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements*” C. R. Physique **4** (2003) 993–1008.
- ² O. Lourie and H. D. Wagner “*Evaluation of Young’s modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy*” J. Mater. Res., **13** (1998) 2418-2422.
- ³ https://pl.wikipedia.org/wiki/Boeing_787#cite_note-2.
- ⁴ J. Tersoff and N. D. Lang “*Tip-dependent corrugation of graphite in scanning tunneling microscopy*” Phys. Rev. Lett. **65**, (1990) 1132.
- ⁵ A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim Rev. “*The electronic properties of graphene*” Mod. Phys. **81** (2009) 109 – 162.
- ⁶ A. A. Balandin “*Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*” Nature Materials **10** (2011) 569–581.
- ⁷ S. Iijima, “*Helical microtubules of graphitic carbon*” Nature, 354, (1991) 56-58.
- ⁸ H. Dai, E. W. Wong, C.M. Lieber, “*Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes*” Science **272** (1996) 523.
- ⁹ S. J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Georliga, C. Dekker „*Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*” Nature 386 (1997) 474-477.
- ¹⁰ K. Koziol University of Cambridge Department Materials Science and Metallurgy <https://www.msm.cam.ac.uk/department/profiles/koziol.php>.
- ¹¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, R. E.. “*C₆₀-Buckminsterfullerene*” Nature **318** (1985) 162–163.
- ¹² W. Kempniński, Z. Trybuła, J. Stankowski, Sz. Łoś, W. Krätschmer “*Permittivity of fullerene C₆₀ close to the fcc-sc phase transition*” Molecular Physics Reports **5** (1994) 214.
- ¹³ W. Kempniński, J. Stankowski, Z. Trybuła, and Sz. Łoś “*EPR evidence of the low temperature phase transition in C₆₀*” Appl. Magn. Reson. **8** (1995) 127-132.
- ¹⁴ L. Piekara-Sady, W. Kempinski, B. Andrzejewski, L. Duclaux “*The kinetics of superconducting phase formation on rubidium intercalation into C-60: an electron paramagnetic resonance study*” SUPERCOND SCI TECH **17**(3) (2004) 517-521.
- ¹⁵ L. R Radovic., C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla “*Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*”. Chemistry and physics of carbon **27** (2001) 227–405.
- ¹⁶ J. L Figueiredo, M. F. R Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão “*Modification of the surface chemistry of activated carbons*” Carbon **37** (1999) 1379-1389.
- ¹⁷ C. Bouchelta· M. S. Medjram, O. Bertrand, J. P. Bellat „*Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam*” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **82**(1) (2008) 70–77.
- ¹⁸ T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki „*Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*” Carbon **35**(9) (1997) 1315–1319.
- ¹⁹ C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla “*Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments*” Langmuir, **11** (11) (1995) 4386–4392.
- ²⁰ P. Bossche, F. Vergels, J. Mierlo, J. Matheys, W. Autenboer “*SUBAT: An assessment of sustainable battery technology*” Journal of Power Sources **162** (2006) 913–919.
- ²¹ H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron “*Energy storage systems—Characteristics and comparisons*” Renew and Sust Energ Rev **12**(5) (2008) 1221–1250.

- ²² M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus “Intercalation compounds of graphite” *Advances in Physics* 30(2) (1981) 139-326.
- ²³ V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta “*Structure and phase transitions in Langmuir monolayers*” *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 779.
- ²⁴ D. Vollhardt, V. B. Fainerman “*Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface*” *Adv. Colloid Interface* **154** (2010) 1-19.
- ²⁵ Sz. Łoś, L. Duclaux, M. Letellier, Ph. Azaïs, “*Study of Adsorption Properties on Lithium Doped Activated Carbon Materials*” *Acta Phys. Polon. A* **108** (2005) 371.
- ²⁶ J. N. Rouzaud, C. Clinard “*Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization*” *Fuel Processing Techn.* **78** (2002) 229.
- ²⁷ T. Wilson, A. Tyburski, M. M. R. DePies, O. E. Vilches, D. Becquet, M. Bienfait, “*Adsorption of H₂ and D₂ on carbon nanotube bundles*” *J. Low Temperature Phys.* **126** (2002) 403-408.
- ²⁸ O. Maresca, R. J.-M. Pellenq, F. Marinelli and J. Conard, “*A search for a strong physisorption site for H₂ in Li-doped porous carbon*” *Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 12548-12558.
- ²⁹ Sz. Łoś, M. Letellier, Ph. Azaïs, L. Duclaux, “*Li doped carbon (activated microporous carbons and graphite): characterization by resonance spectroscopies (ESR and ⁷Li NMR) and their potentiality for hydrogen adsorption*” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** (2006) 1181-1185.
- ³⁰ F. J. Dyson “*Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect*” *Phys. Rev.* **98** (1955) 349-359.
- ³¹ G. Wagoner “*Spin Resonance of Charge Carriers in Graphite*” *Phys. Rev.* **118** (1960) 647-653.
- ³² K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus “*Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*” *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954.
- ³³ Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama “*Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges*” *Applied surface science* **241** (2005) 43-48.
- ³⁴ Ch. Liu, A. B. Walters, M. A. Vannice “*Measurement of electrical properties of a carbon black*” *Carbon* **33** (1995) 1699 – 1708.
- ³⁵ A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Beckkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, “*Storage of hydrogen in single walled carbon nanotubes*” *Nature* **386** (1997) 377.
- ³⁶ V. Meregalli, M. Parinello, “*Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials*” *Appl. Phys. A* **72** (2001) 143–146.
- ³⁷ A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, “*Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes*” *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 205.
- ³⁸ M. Shiraishi, T. Takenobu, M. Ata, “*Gas–solid interactions in the hydrogen/single-walled carbon nanotube system*” *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 633–636.
- ³⁹ M. K. Kostov, H. Cheng, A. C. Cooper, G. P. Pez, “*Influence of carbon curvature on molecular adsorptions in carbon-based materials: a force field approach*”, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 106105-4–146105-1.
- ⁴⁰ G. E. Froudakis, “*Why alkali-metal-doped carbon nanotubes possess high hydrogen uptake*”, *Nanoletters* **1(10)** (2001) 531–533.
- ⁴¹ L. Duclaux, Sz. Łoś, P. Azaïs, R. Pellenq, Y. Breton, O. Isnard, “*Deuterium adsorption in carbon single walled carbon nanotubes doped by lithium and potassium: Adsorption isotherms and in situ neutron diffraction*” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** (2006) 1122-1126.
- ⁴² S. Łoś, P. Azaïs, R. Pellenq, Y. Breton, O. Isnard, L. Duclaux, “*Confining H₂ and D₂ by adsorption in microporous carbon (single walled carbon nanotubes and activated carbons) doped by K or Li*”, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **30** (2004) 393–400.

- ⁴³ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science* **306** (2004) 666–669
- ⁴⁴ Sz. Łoś, L. Duclaux, L. Alvarez, Ł. Hawełek, S. Duber, W. Kempański "Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation" *Carbon* **55** (2013) 53.
- ⁴⁵ W. Kempański, Sz. Łoś, M. Kempański and D. Markowski "Experimental techniques for the characterization of carbon nanoparticles – a brief overview" *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 1760-1766.
- ⁴⁶ H-P von Boehm , U. Hofmann "Die rhomboedrische modifikation des graphits" *Z Anorg Chem* **278** (1955) 58–77.
- ⁴⁷ K.Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, M. Couzi, B. Simon, P. Biensan "Effect of graphite crystal structure on lithium electrochemical intercalation" *J Electrochem Soc* **146** (1999) 3660–5.
- ⁴⁸ H. A. Wilhelm, B. Croset, G. Medjahdi "Proportion and dispersion of rhombohedral sequences in the hexagonal structure of graphite powders" *Carbon* **45** (2007) 2356–64.
- ⁴⁹ C. Hammond "The Basics of crystallography and diffraction" Oxford Univ. Press (2009).
- ⁵⁰ Sz. Łoś, L. Duclaux, W. Kempański, M. Połomska „Size effect in the characterization of microporous activated nanostructured carbon" *Microporous and Mesoporous Materials* **130** (2010) 21–25.
- ⁵¹ S. Reich and C. Thomsen, "Raman spectroscopy of graphite" *Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362** (2004) 2271-2288.
- ⁵² A. C. Ferrari and J. Robertson "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon" *Phys. Rev. B* **61(20)** (2000) 14 095.
- ⁵³ L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki "General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* **88(16)** 2006 163106.
- ⁵⁴ L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki , et al. "Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy" *Carbon* **46(2)** (2008) 272–275.
- ⁵⁵ E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, et al. "Evolution of Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder" *Phys Rev B* **82** (2010) 125429.
- ⁵⁶ O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, et al. "Structure and electronic properties of graphite nanoparticles" *Phys. Rev. B* **58** (1998) 16387–16395.
- ⁵⁷ P. Azais, "Recherche des Causes du Vieillissement de Supercondensateurs a Electrolyte Organique a base de carbonnes actives", University of Orleans France, Ph.D. thesis, 2003.
- ⁵⁸ C. Grosse, A. V. Delgado, "Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems" *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **15(3)** (2010) 145–159.
- ⁵⁹ Sz. Łoś, Z. Trybuła, W. Kempański "Relaxation Processes of Potassium Tantalate Doped by Lithium" *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 8970-8975.
- ⁶⁰ M. G. Stachiotti, R. L. Migoni, U. T. Höchli "The Validity of the Non-Linear Shel Model for Localized Dipole Moments in $Li_xK_{1-x}TaO_3$ " *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991), , 3689–3695.
- ⁶¹ M. G. Stachiotti, R. L. Migoni "Lattice Polarization around offCentre Li in $Li_xK_{1-x}TaO_3$ ". *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), , 4341– 4350.
- ⁶² B. Salce, J. L. Gravi, L. A. Boatner "Disorder and Thermal Transport in Undoped $KTaO_3$ " *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994), , 4077–4092.
- ⁶³ H. Yokota, Y. Uesu, Ch. Malibert, J. M. Kiat "Second-Harmonic Generation and X-ray Diffraction Studies of the Pretransitional Region and Polar Phase in Relaxor $K_{(1-x)}Li_xTaO_3$ " *Phys. Rev. B* **75** (2007), , 184113.
- ⁶⁴ Z. Trybuła, Sz. Łoś, W Kempański, M. Trybuła and L. Piekara-Sady "The influence of air on the structural phase transition in fullerene C_{60} " *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 435402.

- ⁶⁵ A. Shames, E. A. Katz, S. Shutina, W. Kempniński, Sz. Łoś, L. Piekara-Sady “*Oxygen Dependent Evolution of C₆₀⁺ EPR Signal in Fullerene Thin Films*” EPR in the 21 century Basics and Application to Materials, Life and Earth Science Elsevier (2002) 174-179.
- ⁶⁶ T. Arai, T. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba and I. Ikemoto “*Resistivity of single crystal C₆₀ and effect of oxygen*” Solid State Commun. **84** (1992) 827.
- ⁶⁷ M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis “*Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*” Prog. Inorg. Chem. **41** (1994) 21.
- ⁶⁸ K. Rajeshwar “*Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. Encyclopedia of Electrochemistry*” Wiley-VCH (2007).
- ⁶⁹ S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma “*Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer*” Langmuir **10** (1994) 4409-4413.
- ⁷⁰ K. B. Oldham “*Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface*” J. Elect. Chem. **613** (2008) 131–138
- ⁷¹ J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang “*Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis*” Energy Environ. Sci. **4** (2011), 675-678.
- ⁷² J. Hong, X. Xia, Y. Wang, R. Xu “*Mesoporous carbon nitride with *in situ* sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light*” J. Mater. Chem. **22** (2012) 15006-15012.
- ⁷³ G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang, “*Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts*” J. Mater. Chem. **22** (2012) 8083-8091.
- ⁷⁴ M. Sereych, S. Łoś, D. A. Giannakoudakis, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandosz “*Photoactivity of g-C₃N₄/S-Doped Porous Carbon Composite: Synergistic Effect of Composite Formation*” ChemSusChem **9** (2016) 795-799.
- ⁷⁵ Sz. Łoś, W. Kempniński, Z. Trybuła, L. Duclaux „*Electric conductivity of granular carbons studied by dielectric method*” Abstract book of 6th International Conference on Carbon for Energy Storage/Conversion and Environment Protection Poznań Poland October (2015) 158.
- ⁷⁶ Z. Hens, W. P. Gomes “*The Electrochemical Impedance of One-Equivalent Electrode Processes at Dark Semiconductor/Redox Electrodes Involving Charge Transfer through Surface States. 2. The n-GaAs/Fe³⁺ System as an Experimental Example*” J. Phys. Chem. B, **103** (1) (1999) 130–138.
- ⁷⁷ R. M. Hill “*Variable-range hopping*” phys. stat. sol. a **34** (1976) 601-613.
- ⁷⁸ D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, P. Guyot-Sionnest “*Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids*” Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 216802.
- ⁷⁹ C. J. Adkins “*Conduction in granular metals with potential disorder*” J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) 235-244.
- ⁸⁰ P. Debye Phys. Z. **13** (1912) 97.
- ⁸¹ A. Chełkowski „*Fizyka dielektryków*” PWN (1993).
- ⁸² M. Kempniński, Sz. Łoś, P. Florczak, W. Kempniński, S. Jurga “*EPR and impedance measurements of graphene oxide and reduced graphene oxide*” zaakceptowane do publikacji w Acta Phys. Polon. A

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo badawczych

Badania właściwości materii w niskich temperaturach stanowi drugi nurt moich zainteresowań naukowych. Najważniejsze osiągnięcia w tej dziedzinie stanowią badania właściwości nadprzewodzących borku magnezu MgB₂ oraz opracowanie technologii pozyskiwania izotopu He³ z ubogiej mieszaniny He³ i He⁴.

5.1 Badanie właściwości nadprzewodzących borku magnezu MgB_2

Główny nurt badań w tym zakresie koncentrował się nad uzyskaniem cienkich warstw nadprzewodzących borku magnezu MgB_2 . Materiał ten w ówczesnym momencie wydawał się interesujący ze względu na to, że jest on przykładem nadprzewodnika drugiego rodzaju o stosunkowo wysokiej, w porównaniu do nadprzewodników pierwszego rodzaju, temperaturze przejścia do stanu nadprzewodzącego 42 K. Ponadto, borek magnezu jest rzadkim przykładem substancji, w której otwierają się dwie przerwy energetyczne podczas przejścia do stanu nadprzewodzącego. Inną ważną cechą tego materiału są wysokie prądy krytyczne niszczące stan nadprzewodzący. Ze względu na te cechy materiał ten wydawał się być konkurencyjny do nadprzewodnika pierwszego rodzaju jakim jest stop NbTi w zastosowaniach związanych głównie z wytwarzaniem wysokich pól magnetycznych w cewkach nadprzewodzących. Celem przedsięwziętych prac badawczych było opracowanie metody wytwarzania cienkich warstw nadprzewodzących MgB_2 głównie przez bombardowanie jonami boru taśm magnezowych lub jonami magnezu materiału krystalicznego boru do pożądanej stechiometrii. Metoda ta została zaproponowana przez prof. J. Piekoszewskiego z Instytutu Problemów Jądrowych im. Andrzeja Sołtana w Świerku. Tak otrzymane próbki były następnie wygrzewane impulsem plazmy lub w piecu. Ze względu na wyspowy charakter otrzymanego nadprzewodnictwa podstawową metodą charakteryzacji otrzymanych materiałów była Magnetycznie Modulowana Absorpcja Mikrofalowa (MMA). Metoda ta opracowana przez prof. J. Stankowskiego z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, pozwala na precyzyjne wyznaczenie temperatury przejścia do stanu nadprzewodnictwa nawet w próbkach o znikomo małej zawartości fazy nadprzewodzącej, w tym przypadku pojawiającej się jako inkluzja w stanie metalicznym czy dielektrycznym. Jest ona związana z absorpcją fali elektromagnetycznej z zakresu promieniowania mikrofalowego przez kwasi-cząstki, pary Coopera, pojawiające się w badanym materiale w temperaturze przejścia. Wykorzystanie w tym celu standardowego sposobu wyznaczania oporu elektrycznego metodą czteropunktową miało ograniczony zakres stosowalności. W badanych materiałach nie można było zmierzyć spadku napięcia z powodu metalicznego charakteru w jednym przypadku lub niemożności przyłożenia napięcia pomiarowego w próbkach krystalicznych ponieważ syntezowana faza nadprzewodząca znajdowała się pod powierzchnią krystaliczną. Przeprowadzone prace badawcze zaowocowały szeregiem publikacji, w których jestem współautorem odpowiedzialnym za wykonanie testów niskotemperaturowych oraz interpretację otrzymanych rezultatów

B. Strzelczyk, W. Kempniński, M. Wróblewski, B. Susła, J. Piekoszowski, Z. Werner, M. Barlak, J. Martinek, M. Błaszyk, Sz. Maćkowiak, Z. Trybuła, Sz. Łoś, M. Kempniński “*Low temperature STM/STS, standard AFM and XPS of Local MgB_x phase*” Acta Physica Polonica A **118** (2010) 417 - 419

Z. Trybuła, W. Kempniński, Sz. Łoś, K. Kaszyńska, M. Trybuła, J. Piekoszowski, Z. Werner, and M. Barlak “*Superconductivity of MgB₂ Layers Prepared on Silicon Substrate by Implantation of Magnesium Ions into Boron Substrate*” Acta Physica Polonica A **118** (2010) 323 - 325.

J. Piekoszowski, W. Kempniński, M. Barlak, Z. Werner, Sz. Łoś, B. Andrzejewski, J. Stankowski, L. Piekara-Sady, E. Składnik-Sadowska, W. Szymczyk, A. Kolisth, R. Gorotzschel, W. Starosta, B. Starowska “*Superconductivity of Mg-B layers prepared by a multi-energy implantation of boron into magnesium and magnesium into boron bulk substrates followed by the furnace and pulsed plasma annealing*” Surface & Coatings Technology **203** (2009) 2694 - 2699.

Sz. Łoś, W. Kempniński, J. Piekoszowski, L. Piekara-Sady, Z. Werner, M. Barlak, B. Andrzejewski, W. Jurga, K. Kaszyńska “*The evolution of superconducting phase MgB_x*” Acta Physica Polonica A **114** (2008) 179-184

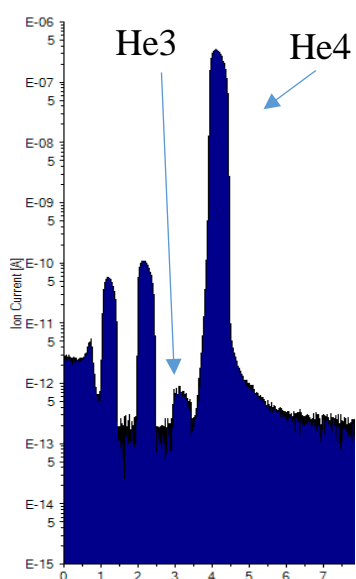
B. Andrzejewski, W. Kempniński, Z. Trybuła, J. Kaszyński, J. Stankowski, Sz. Łoś, J. Piekoszowski, J. Stanisławski, M. Barlak, Z. Werner, P. Konarski “*Critical currents density and current loops range in MgB₂ thin layers obtained by the technique of ions implantation followed by pulsed plasma transient annealing*” Cryogenics **47** (2007) 267 – 271

5.2 Opracowanie technologii pozyskiwania izotopu He3 z ubogiej mieszaniny He3 i He4

W wyniku podpisania traktatów rozbrojeniowych oraz wzrostu zagrożenia światowym terroryzmem izotop He3 stał się pierwiastkiem intensywnie poszukiwanym na światowym rynku. Jego głównym źródłem zaopatrzenia były rozpady promieniotwórcze materiałów rozszczepialnych wykorzystywanych do produkcji broni atomowej. Znaczenie tego izotopu jest tym większe, iż przewiduje się jego wykorzystanie w procesie fuzji jądrowej do produkcji energii elektrycznej. Obecnie, wartość 1 grama tego izotopu wynosi 65 000 zł (dla porównania

1 gram złota na rynku światowym kosztuje 150 zł) i rozpatrywane są projekty jego pozyskiwania z zasobów księżycowych. Z powodu braku pola magnetycznego tarcza Księżyca wysycona jest tym izotopem pochodzącym z wiatru słonecznego. Naturalnym źródłem tego pierwiastka na powierzchni Ziemi są złoża gazu ziemnego do których przedostał się on w wyniku rozpadów promieniotwórczych zachodzących w głębi skorupy ziemskiej. Jego pierwotna abundancja to zaledwie 0,2 ppm w ciekłym helu 4 (LHe4) otrzymanym w niskotemperaturowej metodzie pozyskiwania czystego metanu. Zakład Odazotowania Gazu należący do spółki PGNiG S. A. ulokowany w Odolanowie w latach 80 i 90 dwudziestego wieku był jedynym źródłem LHe4 na całą Europę. Zdobyte doświadczenie w pracy z cieczami kriogenicznymi pozwoliły na zaproponowanie opracowania niskotemperaturowej metody pozyskiwania tego izotopu z posiadanych zasobów. Stosowne dokumenty projektowe zostały złożone do NCBiR i w ścieżce INNOTECH zostało uruchomione finansowanie grantu realizowanego przez konsorcjum utworzone przez trzech podmioty: Instytut Fizyki Molekularnej, Politechnika Wrocławska oraz partner gospodarczy PGNiG S.A. Oddział w Odolanowie. Celem realizowanego grantu było zaproponowanie technologii pozwalającej na separację obu izotopów. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi i wcześniejszymi przeprowadzonymi doświadczeniami z lat 60 dwudziestego wieku staje się ona możliwa w temperaturze poniżej 2,18 K, w której LHe4 przechodzi do stanu nadpłynnego charakteryzującego się brakiem lepkości. Odbywa się ona na filtrach entropowych pozwalających na rozdział fazy cieczy o zerowej entropii od fazy normalnej. W tym przypadku w fazie normalnej charakteryzującej się lepkością znajdują się atomy He3. Temperatura przejścia do fazy nadpłynnej tego izotopu to zakres mili-kelwinów. Zjawisko filtracji odbywa się na bazie efektu fontannowego, w którym niewielkie różnice temperatur po obu stronach filtra są przyczyną powstania zamiany koncentracji obu faz cieczy. W ten sposób, przez filtr przepływa tylko faza nadpłynna dążąca do likwidacji powstałego gradientu. Unosi ona pęd i powoduje wzrost ciśnienia po drugiej stronie. Nowością w zastosowanym rozwiązaniu w stosunku do wcześniejszych eksperymentów jest prowadzenie filtracji przy ciśnieniu atmosferycznym. W tym celu niezbędne było uzyskanie nadpłynnej skompresowanej fazy LHe4 poniżej temperatury $T=2.18\text{K}$ określanej mianem helu II. Przyjęte rozwiązania, wymagały zaprojektowania odpowiednich wymienników ciepła. To pozwoliło na zaoszczędzenie wydatków energetycznych. Filtrowany strumień LHe4 przepływając przez separator pracujący w reżimie ciągłym ulega stopniowemu wychłodzeniu przez strumień przefiltrowany. W zbiorniku separacyjnym, zamkniętym filtrem entropowym, stabilizowana jest jego temperatura. Ze zbiornika może wypłynąć tylko składowa nadpłynna. Przyjęte

założenia konstrukcyjne, powstałe w wyniku współpracy całego zespołu, pozwalają na zaoszczędzenie energii związanej z przeprowadzeniem całej filtrowanej objętości cieczy do fazy niskotemperaturowej i niskociśnieniowej. Prace badawcze związane z realizacją projektu toczyły się dwutorowo. Z jednej strony należało przeprowadzić doświadczenia laboratoryjne związane z wyborem rodzaju materiału na filtr entropowy. Z drugiej, należało przedstawić założenia konstrukcyjne i zaprojektować separator pracujący w warunkach przemysłowych. Jego wykonanie zostało powierzone zewnętrznej firmie KRIOSYSTEM z Wrocławia. Oprzyrządowanie oraz montaż niezbędnych czujników (temperatury, ciśnienia, poziomów cieczy) zostało wykonane w ramach zadania realizowanego przez Zakład Fizyki Niskich Temperatur Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w projekcie przeze mnie. Charakteryzacja materiałów użytych na wytworzenie odpowiedniego filtra entropowego wymagała przeprowadzenia stosownych eksperymentów w skali laboratoryjnej. W tym celu powstała konieczność zaprojektowania i wykonanie całego stanowiska doświadczalnego, które powstało wg. założeń zaproponowanych również przeze mnie. Na wspomnianym stanowisku zostały przeprowadzone eksperymenty, w których uzyskano 60-krotne wzbogacenie mieszaniny He³/He⁴. Rysunek 2 przedstawia zarejestrowane widmo mas próbki gazu pobranej ze wzbogacanej mieszaniny. Obok zawsze obecnych pików o indeksach 1 oraz 2 widać wyraźnie ukształtowany pik masy 3. Wzajemny stosunek amplitud pików masy 3 do masy 4 wynosi 2.4 ppm. Otrzymany rezultat uzyskany został w wyniku przefiltrowania objętości około 20 l LHe⁴. W trakcie trwania eksperymentu, około 33 h, możliwa była ciągła rejestracja wzrostu stężenia He³ dzięki połączeniu spektrometru masowego do zestawu doświadczalnego w



Rysunek 2. Widmo mas badanej próbki gazu.

warunkach laboratoryjnych. Realizacja projektu pozwoliła również na rozszerzenie moich kompetencji fizyka doświadczalnika o następną technikę pomiarową jaką jest spektrometria masowa. Wszystkie testy związane z monitorowaniem wzrostu stężenia He³ w pobieranych próbkach wykonywane w ramach projektu były realizowane przeze mnie na spektrometrze masowym firmy Pfeiffer. Zasadniczą częścią tego spektrometru jest filtr kwadrupolowy pozwalający na separację jonów o odpowiednim stosunku ładunku do masy wychodzących ze źródła poprzez zasilenie go napięciem o ściśle określonej częstotliwości. Montaż odpowiedniego filtra w separatorze przemysłowym przyczynił się do sukcesu

całego przedsięwzięcia. Po uruchomieniu separatora i przeprowadzeniu niezbędnych testów udało się wykazać, że możliwa jest filtracja w warunkach przemysłowych ciągłego strumienia helu oparta o efekt fontannowy nadpłynnej sprężonej cieczy He4. Wykonane testy przy pomocy spektrometru masowego pokazały wzrost koncentracji He3 przed filtrem entropowym do poziomu 1,1 ppm. Pomimo, że końcowy rezultat filtracji na poziomie 1 ppm nie jest zadowalający dla autorów projektu to jest on bardzo ważny gdyż pokazuje iż taki proces w ogóle jest możliwy i w następnym kroku należy wnieść stosowne poprawki. Uznając ważność oraz oryginalność przyjętych rozwiązań w projekcie postanowiono wystąpić o ochronę patentową trzech rozwiązań technicznych:

- Głowica do badania materiałów i demonstracji zjawisk obserwowanych w zakresie niskich temperatur zgłoszenie patentowe nr P.412579.
- Niskotemperaturowa głowica z wymiennikiem ciepła i kapilarą umożliwiającą stabilizację temperatury poniżej 4,2 K w układach wykorzystujących ciekły hel zgłoszenie patentowe nr P.417132.
- Rekuperacyjny wymiennik ciepła pozwalający na przechłodzenie skroplonego helu do stanu nadciekłości w sposób ciągły zgłoszenie patentowe nr P.417363.

We wszystkich zgłoszeniach przedłożonych w Urzędzie Patentowy jestem jednym z współautorów.

