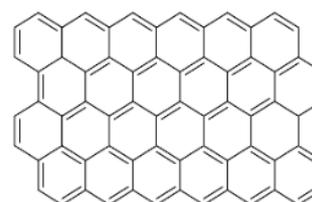


Streszczenie pracy doktorskiej

Nanotechnologia jest uważana za jedną z najbardziej przyszłościowych dziedzin nauki, która otwiera nowe możliwości wśród naukowców na całym świecie oraz bezpośrednio wpływa na poprawę jakości ludzkiego życia. Ten błyskawicznie rozwijający się obszar nauki polega na wytwarzaniu funkcjonalnych układów w skali nanometrycznej na poziomie molekularnym o specyficznych właściwościach i zastosowaniach. Ciągły rozwój sektorów technologicznych i przemysłowych przynosi oprócz wielu korzyści pewne poważne konsekwencje. Jedną z nich jest zanieczyszczanie środowiska. Uwolnienie ogromnej ilości zanieczyszczeń do wód, gleb oraz powietrza spowodowało potrzebę opracowania nowoczesnych technologii do usuwania tych niepożądanych i szkodliwych substancji. Wśród wielu dotychczas stosowanych metod poprawy jakości oraz czystości wody procesy adsorpcyjne oparte na wychwytywaniu zanieczyszczeń przez adsorbent cieszą się dużym powodzeniem.

Pomyślne wyizolowanie grafenu w 2004 przez A. Geima i K. Novoselova miało ogromny wpływ na rozwój wielu dziedzin nauki, zwłaszcza nanotechnologii, a w 2010 zostali oni uhonorowani nagrodą Nobla z fizyki za przełomowe badania naukowe dotyczące materiału dwuwymiarowego. Grafen definiowany jest jako pojedyncza warstwa atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 i strukturze sześciocząłowych pierścieni wyglądem przypominającej plaster miodu (Rysunek 1). Grafen dzięki swoim specyficznym właściwościom tj. ogromna powierzchnia właściwa, doskonała wytrzymałość mechaniczna oraz bardzo wysoka przewodność elektryczna znajduje praktyczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu m.in. w energetyce (elastyczne układy elektroniczne, baterie słoneczne, ekrany dotykowe, fotodetektory), optoelektronice, magazynowaniu gazów i energii, a także w procesach oczyszczania wody metodami membranowymi.



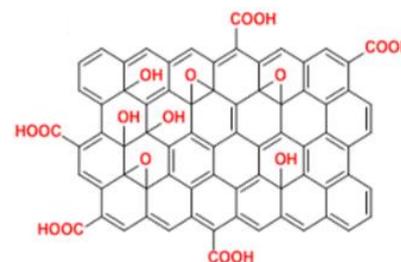
Rysunek 1. Struktura grafenu.

Zarówno struktura jak i właściwości grafenu zależą w głównej mierze od metody ich otrzymywania. Istnieje wiele technologii stosowanych do produkcji grafenu, które można podzielić na dwie główne grupy: "top-down" oraz "bottom-up". Metoda "top-down" (odgórna)

opiera się na miniaturyzacji istniejących układów w procesach rozwarstwiania materiału bazowego przy udziale m.in. ultradźwięków, rozdrabniania mechanicznego czy też elektrochemii. Z kolei metoda "bottom-up" (oddolna) polega na otrzymywaniu nanostruktur w wyniku samoorganizacji pojedynczych cząsteczek lub atomów w procesie m.in. chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) na metalicznym substracie lub epitaksjalny wzrost na powierzchni węgliku krzemu (SiC), pozwala ona na lepszą kontrolę procesu oraz uzyskanie materiału dwuwymiarowego o bardziej jednolitej morfologii i stosunkowo niewielkiej ilości defektów, dlatego też jest częściej stosowana.

Grafen można poddawać różnym modyfikacjom bazujących zarówno na wiązaniach kowalencyjnych jak i oddziaływaniach niekowalencyjnych. Jednym z najpopularniejszych materiałów otrzymywanych w wyniku modyfikacji kowalencyjnej jest tlenek grafenu, który posiada w swojej budowie liczne grupy funkcyjne zawierające tlen, takie jak grupy karbonylowe na krawędziach arkuszy oraz grupy epoksydowe i hydroksylowe umiejscowione na jego powierzchni

(Rysunek 2). Obecność grup funkcyjnych bogatych w elektrony znacząco wpływa na hydrofilowość oraz wysoką gęstość ładunku ujemnego tlenu grafenu. Dzięki tym cechom tlenek grafenu z łatwością może oddziaływać ze związkami organicznymi oraz jonami metali m.in. poprzez oddziaływania elektrostatyczne,



Rysunek 2. Struktura tlenu grafenu.

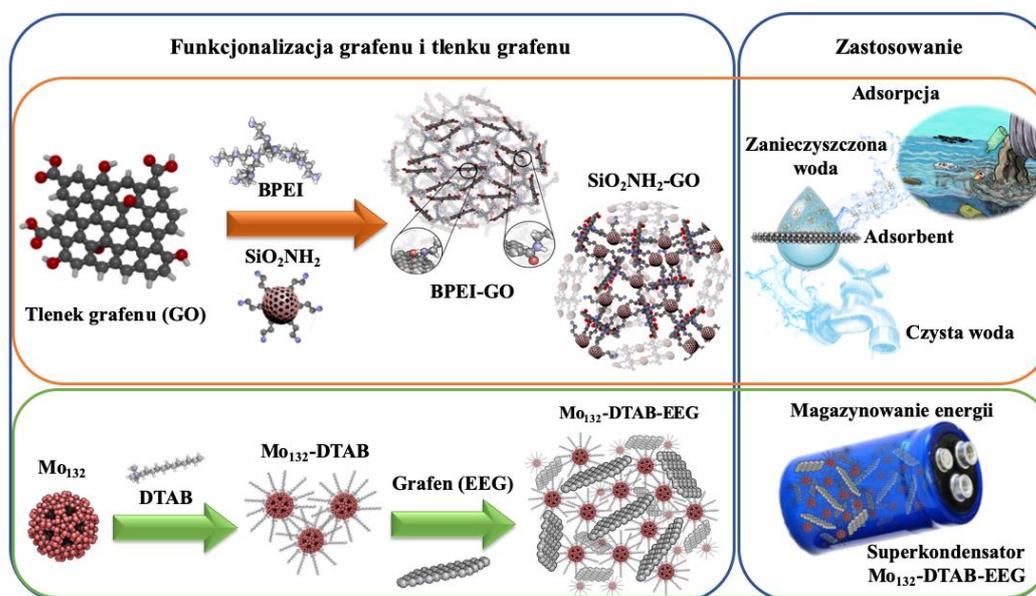
co przekłada się na jego szerokie zastosowanie w procesach adsorpcyjnych. Oprócz tego, duża różnorodność grup tlenowych znajdujących się na jego powierzchni powoduje, że materiał ten jest idealnym kandydatem do dalszych funkcjonalizacji kowalencyjnych wykorzystując proste reakcje organiczne.

Celem przedstawionej pracy naukowej jest synteza sfunkcjonalizowanych materiałów dwuwymiarowych (grafen i tlenek grafenu) i ich wieloaspektowa charakterystyka struktury i właściwości ze szczególnym uwzględnieniem procesów adsorpcyjnych oraz magazynowania energii elektrycznej. Badania naukowe

przeprowadzone w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej można podzielić na trzy główne części eksperymentalne. Dwie z nich dotyczą produkcji nowoczesnych adsorbentów bazujących na tlenku grafenu stosując prostą i zarazem bardzo wydajną reakcję kondensacji zachodzącą na powierzchni tlenku grafenu. Ostatnia z części eksperymentalnych prezentowanych w tej rozprawie doktorskiej obejmuje syntezę hybrydy organiczno-nieorganicznej wykorzystując grafen uzyskany metodą elektrochemicznego rozwarstwienia (EEG) oraz jej potencjalne zastosowanie w elektronice.

Główne części eksperymentalne zostały schematycznie przedstawione poniżej na Rysunku 3 i obejmują:

1. Opracowanie nowych wysokowydajnych adsorbentów jonów metali ciężkich (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) w procesie kowalencyjnej modyfikacji tlenku grafenu sfunkcjonalizowanym polimerem zawierającym ugrupowania aminowe (BPEI-polietylenoimina).
2. Syntezę efektywnego adsorbenta kationowych barwników organicznych (MB - błękit metylenowy, MV- fiolet metylenowa, RHB - rodamina B) wykorzystując tlenek grafenu zmodyfikowany mezoporowatą aminokrzemionką ($\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-GO}$).
3. Badania strukturalne i elektryczne hybrydy organiczno-nieorganicznej ($\text{Mo}_{132}\text{-DTAB-EEG}$) opartej na grafenie otrzymanym metodą elektrochemicznego rozwarstwienia oraz jej potencjalne wykorzystanie przy produkcji superkondensatorów.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie głównych założeń syntetycznych rozprawy doktorskiej.

Pierwsza część eksperymentalna, dotyczy procesu adsorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych (jonów metali ciężkich) z roztworów wodnych wykorzystując nowe wysokowydajne adsorbenty oparte na sfunkcjonalizowanym tlenku grafenu organicznym polimerem - polietylenoiminą (BPEI). Układ ten charakteryzuje się wysoką stabilnością, bardzo dużą powierzchnią właściwą oraz wysokim powinowactwem do jonów metali ciężkich. Funkcjonalizacja kowalencyjna tlenku grafenu poprzez wprowadzenie podstawionych grup aminowych jest jedną z najczęściej stosowanych metod, która została zaimplementowana w powyższej pracy. W wyniku prostej reakcji nukleofilowego otwarcia pierścieni epoksydowych otrzymano materiał o wysokim stopniu funkcjonalizacji. Metodyka syntetyczna została sprzężona wraz z wieloaspektową charakterystyką fizyko-chemiczną otrzymanych adsorbentów wykorzystując m.in. spektroskopię Ramana, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) oraz płomieniową absorpcyjną spektrometrię atomową (FAAS). Po przeprowadzeniu szczegółowej analizy spektralno-strukturalnej aminowe pochodne tlenku grafenu zostały bezpośrednio zastosowane w procesie adsorpcji jonów metali ciężkich (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) z roztworów wodnych. Maksymalna pojemność adsorpcyjna (q_{max}) definiowana

jako ilość zanieczyszczeń (w tym przypadku jonów metali ciężkich) wychwycona przez 1g adsorbentu została określona przy pomocy dwóch powszechnie używanych modeli izoterm: Langmuira i Freundlicha. Dokładne analizy właściwości adsorpcyjnych potwierdziły, iż wzbogacenie tlenku grafenu o dodatkowe kieszenie koordynacyjne poskutkowało otrzymaniem adsorbentu o niespotykanych do tej pory (w odniesieniu do materiałów węglowych) wartościach q_{max} dla jonów miedzi (Cu^{2+} - 1096 mg g^{-1}), kadmu (Cd^{2+} - 2051 mg g^{-1}) oraz ołowiu (Pb^{2+} - 3390 mg g^{-1}). W prezentowanej pracy wyznaczono również parametry kinetyczne oraz termodynamiczne potwierdzające spontaniczną oraz egzotermiczną naturę procesu adsorpcji. Wykazano również, że istnieje możliwość skutecznej regeneracji adsorbentu BPEI-GO używając odpowiednich roztworów kwasów (0.1M EDTA oraz 0.1M HNO_3), co jest niezbędne w praktycznym zastosowaniu materiału sorpcyjnego na skalę przemysłową.

Ostatnie badania wykazały, że zarówno tlenek grafenu jak i sfunkcjonalizowany tlenek grafenu posiadają ogromny potencjał jako aktywny materiał w procesie usuwania barwników kationowych z roztworów wody. W następstwie tego, druga część eksperymentalna poświęcona jest syntezie adsorbentów opartych na zmodyfikowanym tlenku grafenu przez mezoporowatą aminokrzemionkę (SiO_2NH_2) oraz zbadanie ich właściwości adsorpcyjnych w odniesieniu do wybranych barwników kationowych (MB - błękit metylenowy, MV - fiolet metylenowy, RhB - rodamina B). Metodologia otrzymania adsorbentu jest analogiczna do materiału otrzymanego w pierwszej części eksperymentalnej i dotyczy reakcji kondensacji grup epoksydowych znajdujących się na tlenku grafenu z podjednostkami aminokrzemionki. Otrzymany kompozyt ($\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-GO}$) charakteryzuje się wysokimi wartościami q_{max} dla kationowych barwników organicznych (MB - 300 mg g^{-1} , MV - 178 mg g^{-1} , RhB - 358 mg g^{-1}) oraz wysoką wartością szybkości reakcji procesu adsorpcji, dzięki czemu materiał zastosowano w procesie kolumnowej ekstrakcji w fazie stałej. Wykazano również, że istnieje możliwość skutecznej regeneracji adsorbentu w obecności 0,1 M HCl.

W ostatniej części eksperymentalnej przedstawiono syntezę hybrydy organiczno-nieorganicznej bazującej na sfunkcjonalizowanym heteropolianionie skondensowanym typu Keplera (Mo_{132}) surfaktantem (DTAB – bromek dodecylotrimetyloamoniowy) oraz grafenie otrzymanym metodą elektrochemicznego rozwarstwiania (EEG). W ostatnim czasie,

elektrochemiczne złuszczenie grafitu w fazie ciekłej stało się bardzo popularną metodą otrzymywania grafenu na dużą skalę ze względu na szybkość i wydajność tego procesu. Z kolei, heteropolianiony skondensowane należą do interesujących grupy związków nieorganicznych o rozmiarach nanometrycznych składających się z dwóch głównych podjednostek: jonów metali przejściowych na najwyższym możliwym stopniu utlenienia (Mo^{+6} , V^{+5} , W^{+6} , Nb^{+5}) oraz terminalnych atomów tlenu, które pełnią funkcję mostka dla innych jonów oraz ligandów. Ze względu na dużą masę cząsteczkową, wysoki ładunek ujemny oraz bardzo dobrą rozpuszczalność w roztworach polarnych POM-y wykazują interesujące właściwości katalityczne, fotochemiczne i elektryczne. Oprócz tego, heteropolianiony skondensowane posiadają zdolności adsorpcyjne jonów metali alkalicznych (m.in. Na^+ , Li^+), co czyni je obiecującymi platformami do budowy zaawansowanych materiałów elektrycznych. Zatem, głównym założeniem tej sekcji było wykorzystanie właściwości elektrycznych nowo otrzymanego materiału hybrydowego (Mo_{132} -DTAB-EEG) w odniesieniu do ich potencjalnego wykorzystania jako elektrody przy produkcji superkondensatorów. Dokładna charakterystyka przy użyciu m.in. mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości HR-TEM, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD oraz spektroskopii XPS potwierdziła, że otrzymano stabilny materiał hybrydowy Mo_{132} -DTAB-EEG. Ponadto, porowate, trójwymiarowe układy Mo_{132} -DTAB-EEG synergicznie łączą ze sobą właściwości redoks POM-ów oraz wysoką przewodność elektryczną grafenu. Otrzymane wyniki pokazują, że tego typu układy posiadają interesujące właściwości elektryczne oraz mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w produkcji superkondensatorów.

Pomijając aspekt nowości wygenerowanych zmodyfikowanych materiałów dwuwymiarowych, wykonane w ramach pracy doktorskiej badania dowiodły, że:

- Modyfikacja kowalencyjna tlenu grafenu polimerem organicznym (BPEI) bardzo korzystnie wpływa na wydajność procesu adsorpcji. Wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej (q_{max}) dla jonów metali ciężkich znacznie wyróżniają ten materiał w odniesieniu do większości znanych adsorbentów węglowych.

- Modyfikacja tlenu grafenu mezoporowatą aminokrzemionką (SiO_2NH_2 -GO) prowadzi do uzyskania efektywnego adsorbenta barwników kationowych (MB, RHB, MV). Materiał ten

został z powodzeniem zastosowany jako wypełnienie kolumny w procesie ekstrakcji w fazie stałej, umożliwiając tym samym bardzo wydajne oczyszczanie wody z barwników w przepływie ciągłym.

- Heteropolianiony skondensowane typu Keplera z powodzeniem zaaplikowano w tworzeniu hybryd molekularnych z kationowymi surfaktantami wykorzystując słabe oddziaływania elektrostatyczne. Funkcjonalizacja elektrochemicznie rozwarstwowanego grafenu podjednostkami POM-surfaktant dowiodła, że tego typu hybrydy organiczno-nieorganiczne oprócz wysokiej stabilności posiadają interesujące właściwości elektryczne o potencjalnym zastosowaniu przy produkcji superkondensatorów.

Podsumowując, prezentowana rozprawa doktorska w głównej mierze eksploruje tematykę związaną z adsorpcją zanieczyszczeń wykorzystując sfunkcjonalizowany tlenek grafenu oraz zgłębia wiedzę na temat hybryd molekularnych opartych na grafenie otrzymanym metodą elektrochemicznego rozwarstwienia. Aby w pełni odkryć potencjał nowych sfunkcjonalizowanych materiałów dwuwymiarowych otrzymywanych metodą „*bottom-up*” i umożliwić ich przyszłe wykorzystanie kluczowe jest zrozumienie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami