Krakowska Konferencja Węglowa

Krak-C

25-26.05.2023

Preparatyka i metody charakterystyki materiałów węglowych

Materiały węglowe w biomedycynie

Materiały węglowe w układach do magazynowania energii

Modelowanie komputerowe materiałów węglowych (DFT, DM)

Materiały węglowe w elektrokatalizie

Sorbenty węglowe

ORGANIZATOR

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

KOMITET NAUKOWY

Prof. dr hab. Andrzej Kotarba, UJ – przewodniczący komitetu
Prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski – Uniwersytet Jagielloński, Prorektor ds. badań naukowych,
Dr hab. inż. Aneta Frączek-Szczypta, prof. AGH – Prezes Polskiego Towarzystwa Węglowego
Prof. dr hab. Witold Piskorz, UJ
Dr hab. Joanna Gościańska, prof. UAM
Dr hab. Paweł Stelmachowski, prof. UJ
Dr Magdalena Greluk, UMCS
Dr inż. Aleksandra Benko, AGH
Dr Gabriela Grzybek, UJ
Dr Monika Gołda-Cępa, UJ

KOMITET ORGANIZACYJNY

Dr hab. Paweł Stelmachowski, prof. UJ - przewodniczący komitetu
Dr Gabriela Grzybek
Dr inż. Monika Cieślik-Górna
Mgr Magdalena Lofek

Redakcja: M. Lofek, G. Grzybek

Wydział Chemii UJ, Kraków 2023

Krakowska Konferencja Węglowa
Wydział Chemii UJ, Kraków, 25-26.05.2023

Krak-C

Program konferencji

Czwartek, 25.05, Sala Rady Wydziału, A0-25

8:30 – Rejestracja/kawa

9:00 – Otwarcie – Andrzej Kotarba

Sesja I – przewodniczący Andrzej Kotarba

9:10 – Mirosława Pawlyta. Urok badań materiałów węglowych w TEM

10:00 – Grzegorz Słowik. Zastosowanie mikroskopii elektronowej w analizie nanomateriałów katalitycznych z węglem

10:20 – Karolina Jurkiewicz. Analiza transformacji porowatości i lokalnej struktury atomowej twardych materiałów węglowych pod kątem ich wykorzystania w anodach ogniw elektrochemicznych

10:40 – Małgorzata Wojtaszek-Kalaitzidi. Badania nad możliwością wykorzystania biomasy surowej oraz odpadowej jako prekursorów do produkcji elektrod w układach magazynowania energii

11:00 – Przerwa kawowa

Sesja II – przewodniczący Aneta Frączek-Szczypta

11:30 – Joanna Gościańska. Mezoporowate węgle jako modyfikatory profili uwalniania aktywnych substancji farmaceutycznych

12:20 – Anna Olejnik. Mezoporowate materiały węglowe modyfikowane kwasem fumarowym i chlorkiem żelaza(III) jako nośniki diklofenaku

12:40 – Joanna Dobrzyńska. Biowęgle pozyskiwane z odpadów drobiarskich na drodze piroilizy mikrofalowej jako adsorbenty ksylenu

13:00 – Monika Bakierska. Zrównoważone biopochodne układy węglowe wykorzystywane jako platforma materiałowa w systemach do magazynowania energii

13:20 – Przerwa na lunch

Sesja III – przewodniczący Mirosława Pawlyta

14:30 – Aleksandra Pacuła. Materiały węglowe otrzymane metodą CVD z acetonitrylu w obecności porowatego podłoża powstałego z podwójnych warstwowych wodorotlenków o różnym składzie chemicznym

14:50 – Rafał Janus. Nowa, uniwersalna metoda syntezy wysokiej jakości replik węglowych typu CMK

15:10 – Sebastian Jarczewski. Sferyczna replika węglowa jako komponent hybrydowego układu adsorpcyjno-katalitycznego do usuwania par związków organicznych ze strumienia zanieczyszczonego powietrza

15:30 – Katarzyna Barańska. Wpływ modyfikacji powierzchni mezoporowatych replik węglowych ugrupowaniami azotowymi i tlenowymi na ich właściwości katalityczne

15:50 – SESJA POSTEROWA/Przerwa kawowa

17:30 – Poczęstunek na Wydziale (kolacja)

Piątek, 26.05, Sala Rady Wydziału, A0-25

Sesja IV – przewodniczący Aleksandra Pacuła

9:00 – Magdalena Greluk. Dezaktywacja katalizatorów reformingu parowego etanolu w wyniku powstawania na ich powierzchni depozytów węglowych

9:50 – Krzysztof Kruczała. Wpływ nośnika węglowego na aktywność katalizatorów spinelowych w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznym

10:10 – – Szymon Wierzbicki. Modyfikowane nanorurki węglowe jako dwufunkcyjny katalizator reakcji redukcji i ewolucji tlenu

10:30 – Wojciech Kiciński. Porowate materiały węglowe w katalizie elektroredukcji tlenu: od zamienników platyny w ogniwie paliowym do katalizy mononuklearnej

10:50 – Przerwa kawowa

Sesja V – przewodniczący Joanna Gościańska

11:30 – Marcel Zambrzycki. Carbon nanomaterials in organic photovoltaic technologies

12:20 – Bartłomiej Szyja. Ru-pincer complexes as charge transfer mediators in CO2 reduction

12:40 – Sylwester Furmaniak. Możliwości wykorzystania symulacji komputerowych oraz metod teoretycznych do modelowania i wyjaśniania zjawisk adsorpcyjnych na przykładzie adsorpcji pirolu, furanu i tiofenu w porach węgli aktywnych

13:00 – Przerwa na lunch

Sesja VI – przewodniczący Monika Gołda-Cępa

14:30 – Witold Piskorz. Modelowanie kąta zwilżania materiałów węglowych

15:20 – Marek Białoruski. Własności elektrodonorowe materiałów grafenowych - modelowanie teoretyczne

15:40 – Aleksandra Benko. Zastosowanie nanorurek węglowych w medycynie

16:30 – Zamknięcie/Kawa

https://msc.chemia.uj.edu.pl/krak-c

Spis treści

Urok badań materiałów węglowych w TEM

M. Pawlyta.....**2**

Mezoporowate węgle jako modyfikatory profili uwalniania aktywnych substancji farmaceutycznych

J. Gościańska.....**3**

Dezaktywacja katalizatorów reformingu parowego etanolu w wyniku powstawania na ich powierzchni depozytów węglowych

M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik, A. Kierys, J. Lupa, S. Turczyniak-Surdacka, G. Grzybek, A. Kotarba **4**

Carbon nanomaterials in emerging photovoltaic technologies

M. Zambrzycki, R. Piech, S. Ruiz Raga, M. Karimipour, M. Lira-Cantú, A. Frączek-Szczypta **5**

Modelowanie kąta zwilżania materiałów węglowych

W. Piskorz, M. Białoruski, A. Kotarba **6**

Zastosowanie nanorurek węglowych w medycynie

A. Benko.....**7**

Zastosowanie mikroskopii elektronowej w analizie nanomateriałów katalitycznych z węglem

G. Słowik.....**9**

Analiza transformacji porowatości i lokalnej struktury atomowej twardych materiałów węglowych pod kątem ich wykorzystania w anodach ogniw elektrochemicznych

K. Jurkiewicz, P. Gancarz, B. Liszka, B. Nikiel, S. Smykała **10**

Badania nad możliwością wykorzystania biomasy surowej oraz odpadowej jako prekursorów do produkcji elektrod w układach magazynowania energii

M. Wojtaszek-Kalaitzidi, E. Misztal **11**

Mezoporowate materiały węglowe modyfikowane kwasem fumarowymi chlorkiem żelaza(III) jako nośniki diklofenaku

A. Olejnik, J. Gościańska **12**

Biowęgle pozyskiwane z odpadów drobiarskich na drodze piroilizy mikrofalowej jako adsorbenty ksylenu

J. Dobrzyńska, Z. Jankovská, L. Matějová.....**13**

Zrównoważone biopochodne układy węglowe wykorzystywane jako platforma materiałowa w systemach do magazynowania energii

M. Bakierska, M. Kubicka, J. Bielewski, M. Molenda **14**

Materiały węglowe otrzymane metodą CVD z acetonitrylu w obecności porowatego podłoża powstałego z podwójnych warstwowych wodorotlenków o różnym składzie chemicznym

A. Pacuła, J. Gurgul, M. Ruggiero-Mikołajczyk, P. Pietrzyk, D. Durczyńska **15**

Nowa, uniwersalna metoda syntezy wysokiej jakości replik węglowych typu CMK

R. Janus, P. Natkański, M. Wądrzyk, M. Lewandowski, M. Michalik, P. Kuśtrowski.....**16**

Sferyczna replika węglowa jako komponent hybrydowego układu adsorpcyjno-katalitycznego do usuwania par związków organicznych ze strumienia zanieczyszczonego powietrza

S. Jarczewski, K. Barańska, M. Drozdek, M. Michalik, K. Bizon, P. Kuśtrowski **17**

Wpływ modyfikacji powierzchni mezoporowatych replik węglowych ugrupowaniami azotowymi i tlenowymi na ich właściwości katalityczne

K. Barańska, S. Jarczewski, A. Rokicińska, O. Klepel, P. Kuśtrowski.....**18**

Wpływ nośnika węglowego na aktywność katalizatorów spinelowych w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznym

K. Kruczała, S. Wierzbicki, A. Kostuch, S. Jarczewski, J. Gryboś, P. Kuśtrowski, Z. Sojka **19**

Modyfikowane nanorurki węglowe jako dwufunkcyjny katalizator reakcji redukcji i ewolucji tlenu

S. Wierzbicki, T. Darvishzad, J. Gryboś, P. Stelmachowski, K. Kruczała **20**

Porowate materiały węglowe w katalizie elektroredukcji tlenu: od zamienników platyny w ogniwie paliowym do katalizy mononuklearnej

W. Kiciński.....**21**

Ru-pincer complexes as charge transfer mediators in CO2 reduction

B.M. Szyja.....**22**

Możliwości wykorzystania symulacji komputerowych oraz metod teoretycznych do modelowania i wyjaśniania zjawisk adsorpcyjnych na przykładzie adsorpcji pirolu, furanu i tiofenu w porach węgli aktywnych

S. Furmaniak, P.A. Gauden, A. Błajet-Kosicka **23**

Własności elektrodonorowe materiałów grafenowych - modelowanie teoretyczne

M. Białoruski.....**24**

Węglowe nanokompozyty CCL/LFP do systemów magazynowania energii na potrzeby zielonej transformacji

J. Bielewski, M. Bakierska, M. Halkiewicz, M. Molenda **26**

Co-doped Graphene Nanoplatelet Catalysts to Accelerate Oxygen Evolution Reaction

T. Darvishzad, P. Stelmachowski.....**27**

Wielościenne nanorurki węglowe z osadzonymi atomami metali przejściowych – nowy katalizator do ogniw paliwowych

K. Górecki, S. Wierzbicki, S. Sadecki, K. Kruczała **28**

Domieszkowanie metalami przejściowymi jako metoda optymalizacji właściwości katalitycznych szkieł potasowych aktywnych w dopalaniu sadzy

E. Jarosz, P. Legutko, M. Dziadek, G. Grzybek, M. Marzec, M. Michalik, A. Adamski **29**

Optymalizacja warunków syntezy spinelu kobaltowego osadzonego na materiałach węglowych dotowanych azotem w celu uzyskania wysokoaktywnych i stabilnych elektrokatalizatorów anodowego wydzielania tlenu

A. Jurczyk, T. Darvishzad, G. Grzybek, P. Stelmachowski **30**

Modyfikacja materiałów węglowych za pomocą plazmy niskotemperaturowej i wykorzystaniu gazów utleniających, biernych i redukujących

K. Kadela, G. Grzybek, P. Stelmachowski.....**31**

Wpływ morfologii nośnika cerowego na strukturę i morfologię depozytów węglowych powstałych na powierzchni katalizatorów kobaltowych w reakcji reformingu parowego etanolu

A. Kierys, J. Lupa, A. Sienkiewicz, M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik **32**

Zastosowanie plazmy do modyfikacji powierzchni biomateriałów węglowych: połączenie badań teoretycznych i aplikacyjnych

M. Golda-Cepa, D. Kumar, M. Bialoruski, J. Duch, S. Lasota, Z. Madeja, M. Brzychczy-Włoch, W. Piskorz, A. Kotarba.....**33**

Funkcjonalizacja grafenu powierzchniowymi grupami funkcyjnymi

M. Lofek, F. Zasada, P. Stelmachowski.....**34**

Optymalizacja depozycji tlenku kobaltu na modelowych materiałach węglowych (OMC, CNT, CNF) w celu uzyskania stabilnych komponentów o wysokiej aktywności elektrokatalitycznej

D. Maj, T. Darvishzad, G. Grzybek, A. Kotarba, P. Stelmachowski **35**

Usuwanie depozytu węglowego z powierzchni katalizatorów procesu reformingu parowego etanolu

D. Potyczka, O. Wasiłek, G. Grzybek, M. Greluk, G. Słowik, P. Stelmachowski, A. Kotarba **36**

Natura chemiczna koksu w zeolitach hierarchicznych

O. Rogala, J. Sobalska, K. Góra-Marek, M. Smoliło-Utrata, J. Martínez-Triguero, F. Rey, K. Tarach **37**

Utlenianie sadzy na powierzchni katalizatorów MnOX-CeO2

M. Rotko, K. Karpińska-Wlizło, N. Dubińska **38**

Metodologia 2D COS IR w analizie prekursorów koksu formowanych w procesie krakingu polipropylenu

J. Sobalska, K. Tarach, O. Rogala, K. Góra-Marek **39**

Czuła i selektywna woltamperometryczna procedura oznaczania roksarsonu w próbkach środowiskowych

K. Tyszczuk-Rotko, D. Gorylewski, J. Kozak **40**

Woltamperometryczna procedura oznaczania tiorydazyny z wykorzystaniem czujnika sitodrukowanego

K. Tyszczuk-Rotko, J. Kozak, D. Gorylewski **41**

Usuwanie sadzy na katalizatorach cerowych

O. Wasiłek, A. Wójtowicz, G. Grzybek, J. Lupa, A. Sienkiewicz, A. Kierys, A. Kotarba.....**42**

Badania wpływu dodatków węglowych na przewodnictwo elektryczne powłok dla wybranych kompozycji polimerowych

S. Wróblewski, P. Stelmachowski.....**43**

Wykłady na zaproszenie

Urok badań materiałów węglowych w TEM

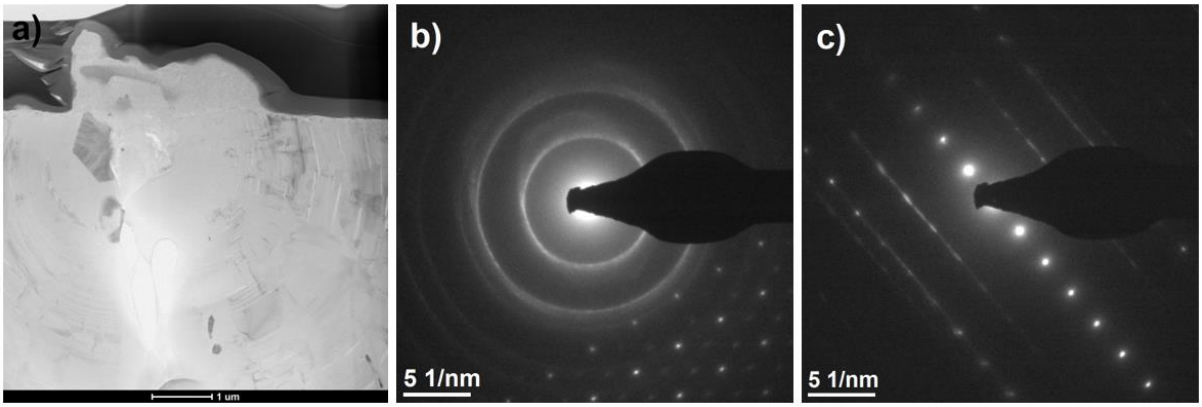
M. Pawlyta

Politechnika Śląska, Laboratorium Badania Materiałów, ul. Konarskiego 18A, Gliwice, Polska

Mikroskopia elektronowa odgrywa ogromną rolę w badaniach materiałów. Jej wykorzystanie umożliwia rozwiązywanie szeregu problemów, zwłaszcza w obszarze nanotechnologii. Badania mikroskopowe często dostarczają informacji nieosiągalnych w inny sposób, a dodatkowo rezultaty wywierają na odbiorcach przyjemne, estetyczne wrażenie. Materiały węglowe są zazwyczaj trudne w badaniach TEM, niewdzięczne i często dają mało atrakcyjne wyniki. Jednak mają też swój urok.

W planowaniu mikroskopowych badań materiałów węglowych bardzo ważne jest zrozumienie rodzaju kontrastu, który może zostać wykorzystany. W dużym uproszczeniu rozwój mikroskopii elektronowej można przedstawić jako wdrażanie wykorzystania kolejnych rodzajów kontrastu widocznego na obrazach mikroskopowych: masowego, dyfrakcyjnego, liczby atomowej i amplitudowego. Wymagania sprzętowe, które muszą być spełnione, aby uzyskać dobre wyniki badań materiałów węglowych są wyjątkowo wysokie. Materiały węglowe są wrażliwe na działanie wysokoenergetycznej wiązki elektronowej, ale pewną rekompensatę stanowi łatwość przygotowania preparatów nanomateriałów węglowych. Węgiel może być zaskakująco zróżnicowany pod względem struktury krystalicznej i elektronowej, czego dowodem jest stosunkowo niedawne odkrycie fulerenów, nanorurek i grafenu. Ale dzięki temu w badaniach materiałów węglowych jednocześnie efektywnie stosowane są dodatkowe techniki badawcze: dyfrakcja elektronowa, spektroskopia promieniowania rentgenowskiego (EDS) i spektroskopia strat energii elektronów (EELS).

Materiały węglowe o silnie rozwiniętej powierzchni stanowią doskonały nośnik katalizatorów, w tym stosowanych w ogniwach paliwowych. W ich projektowaniu znaczną rolę odgrywa transmisyjna mikroskopia elektronowa (detektor HAADF). Z kolei przykładem materiału węglowego, którego badania w TEM potrafią stanowić wyzwanie, są wydzielenia grafitu sferoidalnego w żeliwie. Dopiero w ostatnich latach została pokonana bariera jaką było przygotowanie preparatów, dzięki wykorzystaniu techniki Focused Ion Beam (FIB). Dzięki temu możliwe jest nie tylko scharakteryzowanie nanocząstek stanowiących zarodki nukleacji, ale również uporządkowania warstw węglowych tworzących kuliste wydzielenie grafitu (Rys. 1).



Rys. 1. Obraz STEM-BF wydzielenia grafitu w żeliwie sferoidalnym (a). Dyfrakcja elektronowa SAED obszaru bezpośrednio przy zarodku (b) i w zewnętrznej części wydzielenia.

Podziękowania: M. Pawlyta dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie prezentowanych badań (2019/33/B/ST5/02702).

Mezoporowate węgle jako modyfikatory profili uwalniania aktywnych substancji farmaceutycznych

J. Gościańska

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

Jednym z kierunków intensywnych badań w obszarze projektowania nowych postaci leków jest poszukiwanie metod modyfikacji właściwości fizykochemicznych substancji aktywnych, niezbędnych dla osiągnięcia zaplanowanego efektu terapeutycznego. Badania nad układami połączeń aktywnych substancji farmaceutycznych (APIs) z odpowiednimi nanoporowatymi materiałami, pełniącymi rolę nośników, wpisują się w ten trend [1]. Zastosowanie odpowiedniego nośnika oraz właściwej metody wprowadzenia substancji terapeutycznej na jego powierzchnię wpływa na poprawę jej biodostępności, pozwala zredukować ilość efektów ubocznych oraz wydłuża czas jej obecności i działania w organizmie [1-5]. Dotychczas opracowano i zbadano wiele różnych nośników, które mają olbrzymi potencjał aplikacyjny. Spośród nich do najważniejszych należą: liposomy, nanocząstki lipidowe, nanorurki węglowe, uporządkowane mezoporowate krzemionki oraz struktury metalo−organiczne.

Cennymi modyfikatorami właściwości fizykochemicznych APIs w odniesieniu do możliwości zmiany ich rozpuszczalności, szybkości uwalniania i przenikalności przez układy błon biologicznych są również uporządkowane węgle mezoporowate [2-5]. Cechują się one dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów, stabilnością termiczną oraz mechaniczną, jak również biokompatybilnością. Ich różnorodność strukturalna, stosunkowo łatwa synteza oraz duża zdolność inkorporacji to niewątpliwe zalety wyróżniające je spośród dotąd poznanych nośników. Materiały te mogą zapewnić dobrą dyspersję APIs oraz ograniczyć ich rekrystalizację.

W ramach wykładu zostaną omówione możliwości zastosowania mezoporowatych węgli, otrzymywanych metodami twardego i miękkiego odwzorowania, jako układów dostarczania aktywnych substancji farmaceutycznych o działaniu przeciwbólowym, przeciwzapalnym, przeciwbakteryjnym oraz przeciwwirusowym. Istotnym punktem będzie określenie wpływu funkcjonalizacji materiałów węglowych różnymi grupami organicznymi (karboksylowymi, fenolowymi, laktonowymi, aminowymi) na rozpuszczalność, dostępność farmaceutyczną, profile uwalniania oraz przenikalność przez układy biologiczne APIs [2-5]. Zastosowanie uporządkowanych węgli mezoporowatych może przyczynić się do opracowania innowacyjnych układów dostarczania aktywnych substancji farmaceutycznych, w przypadku których aktualnie obserwuje się ograniczenia w farmakoterapii, wyrażone też niskim komfortem leczenia pacjentów związanym z koniecznością ich częstego dawkowania.

Literatura

[1] J.K. Patra, G. Das, L.F. Fraceto, E.V. Ramos Campos, M. Rodriguez-Torres, L.S. Acosta-Torres, L.A. Diaz-Torres, R. Grillo, M. Kumara Swamy, S. Sharma, S. Habtemariam, H.S. Shin, J. Nanobiotechnol. 16 (2018) 71

[2] J. Goscianska, A. Olejnik, A. Ejsmont, A. Galarda, S. Wuttke, J. Colloid Interface Sci. 586 (2021) 673

[3] J. Goscianska, A. Ejsmont, A. Olejnik, D. Ludowicz, A. Stasiłowicz, J. Cielecka-Piontek, Materials 13 (2020) 4151

[4] A. Ejsmont, A. Stasiłowicz-Krzemień, D. Ludowicz, J. Cielecka-Piontek, J. Goscianska, Materials 14 (2021) 7345

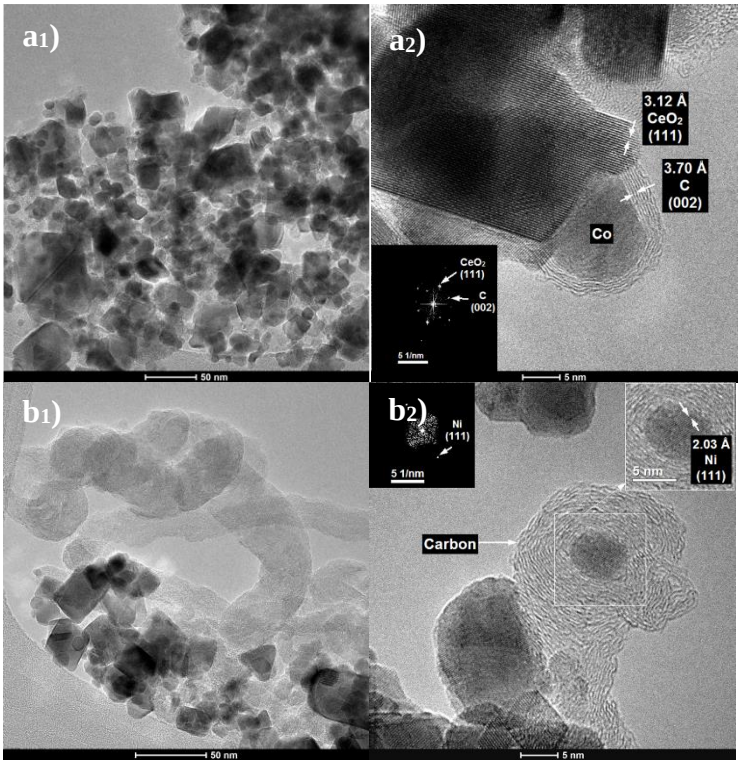
[5] J. Goscianska, A. Ejsmont, A. Stasiłowicz-Krzemień, S. Sip, J. Cielecka-Piontek, Micropor. Mesopor. Mat. 343 (2022) 112160

Dezaktywacja katalizatorów reformingu parowego etanolu w wyniku powstawania na ich powierzchni depozytów węglowych

M. Greluk[1], M. Rotko[1], G. Słowik[1], A. Kierys[1], J. Lupa[1], S. Turczyniak-Surdacka[2], G. Grzybek[3], A. Kotarba[3]

[1]*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, pl. M. Curie Skłodowskiej 3, 20-031, Lublin, Polska*
[2]*Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*
[3]*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*

Aktywne działanie katalizatora może wraz z trwaniem reakcji ulegać zmniejszeniu, a nawet dojść może do całkowitej dezaktywacji katalizatora z powodu silnej adsorpcji na centrach aktywnych substancji dezaktywującej. W warunkach reformingu parowego etanolu zmiany obserwowane w czasie trwania stosowania katalizatorów, prowadzące do zmniejszenia ich aktywności i selektywności związane są głównie z osadzaniem się na ich powierzchni depozytów węglowych powstających w czasie reakcji. Na nośnikowych katalizatorach metalicznych depozyt węglowy to przede wszystkim wynik następujących procesów: silnej chemisorpcji lub sorpcji fizycznej blokującej dostęp do powierzchni metalu, otoczenie cząstki metalu i jej całkowita dezaktywacja, blokowanie mikro- i mezoporów, przez co dostęp do krystalitów znajdujących się wewnątrz porów nie jest możliwy oraz tworzenie włókien węglowych, które powstając wewnątrz porów powodują mechaniczne zniszczenie katalizatora.



Rys. 1. Analiza mikroskopowa depozytów węglowych w postaci a) węgla otaczającego oraz b) włókien węglowych powstałych na katalizatorach w warunkach reformingu parowego etanolu. Obrazy TEM (a_1, b_1), obrazy HRTEM (a_2, b_2).

Literatura

[1] T. Borowiecki, Przem. Chem. 85 (2006) 699-702.

Podziękowania: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2021/43/D/ST4/03016 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Carbon nanomaterials in emerging photovoltaic technologies

M. Zambrzycki[1], R. Piech[1], S. Ruiz Raga[2], M. Karimipour[2],
M. Lira-Cantú[2], A. Frączek-Szypta[1]

[1] *Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, Mickiewicza 30 Av., 30-059 Cracow, Poland*

[2] *Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), CSIC and the Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Building ICN2, Campus UAB, Bellaterra, E-08193 Barcelona, Spain*

In the last years, a rapid development of alternative photovoltaic technologies can be observed. These new technologies, commonly referred to as third generation solar cells, are based on various architectures and materials. Despite differences in construction, all of such devices are based on the common fundamental idea, which is to simplify and improve production process and to reduce overall costs of solar cells. Up to this day, several architecture designs have been proposed, among which the most important ones are perovskite solar cells, quantum-dot solar cells, dye-sensitized solar cells, and polymer solar cells. In the near future it can be expected that, third generation solar cells will commercially complement and replace in some applications the conventional solar cells based on non-organic semiconductors. In turn, carbon nanomaterials are characterized by a number of advantageous properties such as good electrical conductivity and controllable electronic properties, chemical stability, good electrochemical properties, low price, which collectively predispose them as promising materials for elements of 3rd generation solar cells. Until now, the most successive strategies involved use of carbon nanomaterials as electrodes, interfacial layers, transparent conductive glasses and various types of additives aimed at improving a charge transport in device [1-3]. Nevertheless, a lot of issues related with the use of carbon materials remains unresolved, which will need solid effort from scientists and engineers in the upcoming years.

During the talk, current and possible applications of carbon nanomaterials in an organic photovoltaic technologies will be discussed. Presentation will include chosen examples of use of carbon materials in various architectures of solar cells.

References

[1] M. Zambrzycki et al., Carbon 203 (2023) 97
[2] M. Zambrzycki et al., J Mater Sci 57 (2022) 9334
[3] M.A. Deshmukh et al., Sol Energy 2020 (2021) 953

Acknowledgements: Research project supported by program "Excellence initiative - research university" for AGH University of Science and Technology – project number 1580.

Modelowanie kąta zwilżania materiałów węglowych

W. Piskorz, M. Białoruski, A. Kotarba

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

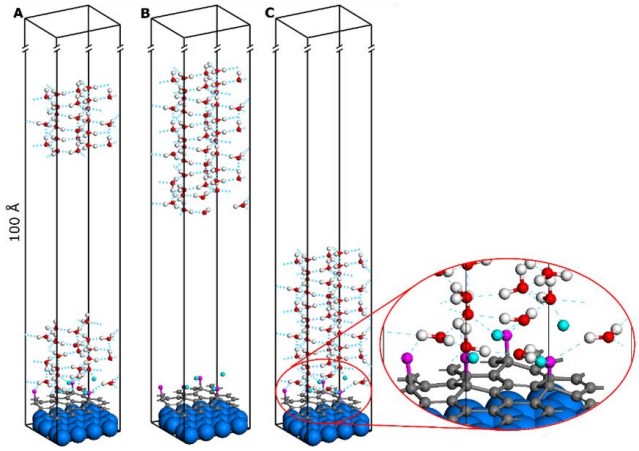
W ramach pracy modelowano kąt zwilżania (WCA) wodą materiałów grafenowych, w sposób komplementarny do eksperymentu. WCA był deskryptorem zwilżalności, a więc także biozgodności: po działaniu plazmą tlenową WCA obniża się od 99° do ok. 5° (powierzchnia hydrofilowa). Z kolei pomiar pracy wyjścia[1] umożliwia określenie stopnia funkcjonalizacji powierzchni – pokrycia grupami funkcyjnymi.

Z wykorzystaniem modelowania wyznaczono energię kohezji (U_{LV}) i adhezji (U_{SL}), z których z kolei obliczono WCA na mocy równania Younga-Dupré: $\cos(\mathrm{WCA}) = 1 - (2U_{SL}/U_{LV})$.

Modelowania amorficznej ciekłej wody powoduje konieczność długotrwałej termalizacji oraz uwzględnienia wielu struktur. Podejście takie *de facto* eliminuje metody inne, niż oparte o klasyczne pola siłowe. Z drugiej strony, funkcjonalizacja różnymi grupami napotyka na problem braku transferowalnych pól siłowych, więc możliwe do zastosowania pozostają metody DFT/DFTB. Wybrano paradygmat periodycznych warunków brzegowych (PBC)

Modelowanie slabowe opiera się na modelu: podłoże, czyli warstwa grafenowa, + warstwa wody. Znane problemy z amorficzną wodą są możliwe do obejścia przez zastosowanie lodu (I_h); wiadomo, iż energia kohezji dla lodu jest bardzo zbliżona do energii kohezji dla wody.

Projektowanie komórki obliczeniowej zawierającej lód nastręcza następujący problem: sieć krystaliczna jest złożona z tetraedrów: anion O^{2-} w centrum otoczony czterema miejscami o średnim obsadzeniu protonami równym ½. W rzeczywistości, protony przeskakują między pozycjami. Podczas konstrukcji modelu należy unikać wysokoenergetycznych par H_3O^++OH^-, a także pojawienia się momentu dipolowego netto. W modelu slabowym występuje relatywnie szeroka warstwa próżni, obserwuje się wolną zbieżność własności wraz z wysokością modelu.



Rys. 1. Uproszczony szkic modelu użytego do obliczeń energii adhezji (B, C) oraz kohezji (A, C) (funkcjonalizacja: 4 grupy OH^-). Wysokość bloku logu zmniejszona dla poprawy czytelności.

Wykonanie serii symulacji z wykorzystaniem modelu jawnych cząsteczek wody umożliwiło kalibrację metody DFTsol, która jest zaimplementowana zarówno dla układów molekularnych, jak i PBC (VASPsol[3]).

Literatura

[1] A. Benko, J. Duch, M. Gajewska, M. Marzec, A. Bernasik, M. Nocuń, W. Piskorz, A. Kotarba, Nanoscale 13 (2021) 10152

[2] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B (1993) 48, 13115; G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15

[3] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig, J. Chem. Phys. 140, (2014) 084106

Podziękowania: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie prezentowanych badań (grant nr 2020/37/B/ST5/03451).

Zastosowanie nanorurek węglowych w medycynie

A. Benko

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Nanorurki węglowe (CNTs) posiadają szereg właściwości fizykochemicznych, które czynią je interesującymi kandydatami do wielu zastosowań biomedycznych. Cechy te to: 1) duża zawartość zdelokalizowanych wiązań (orbitale π) i duże rozwinięcie powierzchni, które zapewniają możliwość powstawania wiązań typu π- π; 2) zdolność do absorpcji i emisji promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni; 3) zdolność do generowania wolnych rodników; 4) stosunkowa łatwość modyfikacji fizykochemicznej; 5) zdolność do swobodnej translokacji przez błony komórkowe; czy wreszcie, modyfikowalna cytozgodność [1].

Do najbardziej obiecujących zastosowań biomedycznych nanorurek węglowych zaliczyć należy: nośniki substancji bioaktywnych, czynniki fototermiczne, czynniki fotodynamiczne, dodatki antybakteryjne i antynowotworowe, oraz składniki podłoży do hodowli komórkowych [2-4]. W tym ostatnim przypadku, CNTs mogą pełnić rolę wzmocnienia lub dodatku nadającego materiałowi przewodnictwo elektryczne.

Pomimo wielu interesujących właściwości oraz licznych potencjalnych zastosowań, wykorzystanie CNTs w medycynie wciąż jest mocno ograniczone. Czynnikiem limitującym są przede wszystkim budzące uzasadnione wątpliwości doniesienia o możliwych działaniach toksycznych i kancerogennych. Doniesienia te są o tyle mylące, że często generalizują, traktując CNTs jako jednorodną grupę materiałów, charakteryzującą się zunifikowanymi właściwościami [5, 6]. Tymczasem, materiały te stanowią bardzo zróżnicowany zbiór, który może się różnić w zakresie wymiarów, obecności zanieczyszczeń i defektów, rodzajem i ilością grup funkcyjnych, czy wynikającymi z tych ostatnich właściwościami donorowo-akceptorowymi. Badania pokazują, że wszystkie te cechy mają istotny wpływ na biozgodność CNTs [7, 8]. Co więcej, jak sugerują ostatnie prace, przy odpowiednio dobranych parametrach fizykochemicznych, materiały te mogą nawet być biodegradowalne [9, 10]. Odpowiednio dobrana i dogłębnie zweryfikowana modyfikacja fizykochemiczna jest więc kluczem dla projektowania nowoczesnych materiałów na bazie CNTs, które są nie tylko bezpieczne dla organizmów żywych, ale również posiadają szereg ściśle zaprojektowanych cech, korzystnych pod kątem potencjalnych zastosowań.

Literatura

[1] Benko, A., et al., *Cancer Drug Resistance*, 2021. **4**(2): p. 264.
[2] Benko, A., et al., *Chapter 2 - Nanomaterials to aid wound healing and infection control*, in *Antimicrobial Activity of Nanoparticles*, G. Guisbiers, Editor. 2023, Elsevier. p. 19.
[3] Wilk, S., et al., *Chapter 3 - Nanocomposite scaffolds and coatings for wound healing and infection control*, in *Antimicrobial Activity of Nanoparticles*, G. Guisbiers, Editor. 2023, Elsevier. p. 69.
[4] Zheng, S., et al., *Frontiers in Chemistry*, 2022. **10**.
[5] Shvedova, A.A., et al., *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012. **261**(2): p. 121.
[6] Ema, M., et al., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016. **74**: p. 42.
[7] Chatterjee, N., et al., *Carbon*, 2016. **108**: p. 529.
[8] Kostarelos, K., *Nat Biotech*, 2008. **26**(7): p. 774.
[9] Modugno, G., et al., *Carbon*, 2016. **100**: p. 367.
[10] Bhattacharya, K., et al., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2016. **12**(2): p. 333.

Podziękowania: Przedstawione wyniki badań sfinansowane zostały ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, w ramach programu Lider: LIDER/7/0020/L-11/19/NCBR/2020.

Komunikaty ustne

Zastosowanie mikroskopii elektronowej w analizie nanomateriałów katalitycznych z węglem

G. Słowik

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Technologii Chemicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Nanomateriały węglowe od dłuższego czasu są obiektem rosnącego zainteresowania naukowego. Wśród różnych zastosowań tego typu materiałów, kataliza wydaje się być obiecującym zagadnieniem. Niejednokrotnie są one stosowane jako nośniki i pełnią funkcję stabilizatora dla katalizatorów z metaliczną fazą aktywną. Stanowią dosyć cenny materiał ze względu na swoją stabilność, odporność termiczną, dużą powierzchnię właściwą, łatwość w modyfikacji, niską cenę oraz czystość chemiczną. Materiały te stosowane jako nośnik w katalizatorach bardzo często wykazują również wysoki stopień uporządkowania, zapewniający równomierną dyspersję fazy aktywnej katalizatora. Cząstki katalizatora nie blokują w tym przypadku ujść porów co umożliwia swobodną penetrację materiału węglowego przez reagenty w katalizowanej reakcji [1].

Badania katalityczne obejmują też bardzo często depozyty węgla powstające na powierzchni katalizatorów. W trakcie reakcji katalitycznych, w których biorą udział takie reagenty jak węglowodory bądź inne związki organiczne może dochodzić do zawęglania katalizatora. Powstające osady węglowe mogą występować w różnych formach: nanowłókien węglowych, sadzy czy też otoczki pokrywającej aktywne fragmenty katalizatora. Katalizatory zawierające w swoim składzie metale przejściowe np. kobalt czy nikiel jako fazę aktywną mogą generować nanowłókna lub pokrywać się w warunkach reakcji depozytem węglowym, tworzącym się w przestrzeniach między ziarnami katalizatora, jak również, w pewnych przypadkach, w porach kontaktu, co w konsekwencji może prowadzi do ich dezaktywacji lub stopniowej destrukcji. Badania mikroskopowe pokazują, że powstający podczas reakcji katalitycznej depozyt węgla może prowadzić do wielu niepożądanych zjawisk, w tym odrywania fazy aktywnej od nośnika, spiekania krystalitów fazy aktywnej, niszczenia i stopniowego kruszenie krystalitów fazy aktywnej oraz nośnika, jak i tych pożądanych zjawisk do których należy redyspersja fazy aktywnej [2].

Od jakiegoś czasu charakterystyka nanomateriałów przy użyciu wielu tradycyjnych technik była bardzo ograniczona. Jednakże, w ostatnich latach, badania nad tymi materiałami zostały znacznie udoskonalone dzięki zastosowaniu nowoczesnych fizyko-chemicznych metod badawczych, takich jak np. mikroskopia elektronowa, będąca obecnie bardzo dynamicznie rozwijająca się i skuteczną techniką stosowaną w analizie nanomateriałów. Badania przeprowadzone przy użyciu techniki TEM oraz STEM pozwalają na bezpośrednią obserwację struktury, morfologii nanomateriałów oraz zmian zachodzących w ich obrębie podczas różnej obróbki i po różnych etapach użytkowania. Z kolei, pomiary spektroskopowe wykonywane przy użyciu mikroskopu elektronowego wyposażonego w przystawkę EDS pozwalają dostarczyć wielu cennych informacji na temat składu pierwiastkowego badanego materiału, dyspersji pierwiastków i ich wzajemnego położenia w próbce.

Mikroskopia elektronowa coraz częściej stanowi dosyć istotne narzędzie odgrywające kluczową role w badaniach nanomateriałów, a tym samym staje się bardzo użyteczną metodą w projektowaniu i odkrywaniu nowych materiałów oraz zachodzących na nich procesów [1].

Literatura

[1] Pod red. J. Ryczkowskiego, Adsorbenty i katalizatory, ISBN 978-83-931292-8-7
[2] G. Słowik, M. Greluk, A. Machocki, Mat. Chem. Phys. 173 (2016) 219

Analiza transformacji porowatości i lokalnej struktury atomowej twardych materiałów węglowych pod kątem ich wykorzystania w anodach ogniw elektrochemicznych

K. Jurkiewicz[1], P. Gancarz[2], B. Liszka[3], B. Nikiel[1], S. Smykała[4]

[1]*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów, Polska*
[2]*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*
[3]*Instytut Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosonowiec, Polska*
[4]*Wydział Mechaniczny Technologiczny, ul. Stanisława Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Polska*

Materiały węglowe wytwarzane na drodze pyrolizy i grafityzacji różnego rodzaju organicznych prekursorów, w szczególności biomasy, są obecnie intensywnie badane ze względu na ich potencjał do zastosowań jako materiał aktywny anod w ogniwach litowo-jonowych i sodowo-jonowych. Te dwa typy ogniw elektrochemicznych narzucają różne wymagania dotyczące porowatości i lokalnej struktury atomowej węglowych elektrod ujemnych ze względu na różny mechanizm magazynowania jonów litu i sodu [1]. Z tego względu stosowane są różne metody modyfikacji struktury materiałów węglowych w procesie obróbki termicznej. Jednym z nich jest grafityzacja katalityczna, która obniża temperaturę procesu graftyzacji, powodując przyspieszenie przemin struktury w kierunku struktury grafitu [2]. Ponadto, transformacji ulega struktura porowata.

Ze względu na to, że porowatość węgli twardych ma w dużym stopniu charakter zamknięty, co wynika z budowy fulereno-podobnej [3], nie można jej scharakteryzować standardowymi metodami adsorpcji gazów. Dlatego przeprowadzone zostały synchrotronowe badania rozpraszania promieniowania X w zakresie niskich kątów (ang. small-angle X-ray scattering, SAXS), które pozwoliły na ustalenie co się dzieje z porowatością węgli twardych podczas procesu katalitycznej grafityzacji wywołanej metalami. Zaprezentowane zostaną również przemiany lokalnej struktury, które towarzyszą temu procesowi, na podstawie wyników dyfrakcji promieniowania X, spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej.

Jako podsumowanie efektów przemian struktury zaprezentowane zostaną wyniki badań elektrochemicznych metodą woltamperometrii cyklicznej dla układów trójelektrodowych i w półogniwach litowo-jonowych z anodami wykonanymi z twardych materiałów węglowych grafityzowanych katalitycznie. Uzyskane wyniki wskazują na ogromny potencjał wykorzystania różnego rodzaju prekursorów węglowych z biomasy jako alternatywnych dla grafitu materiałów na anody ogniw litowo-jonowych.

Literatura

[1] H. Tonnoir, et al., Carbon 208 (2023) 216
[2] S. Xia, et al., Energy 239 (2022) 122262
[3] K. Jurkiewicz, et al., J. Appl. Cryst. 50 (2017) 36

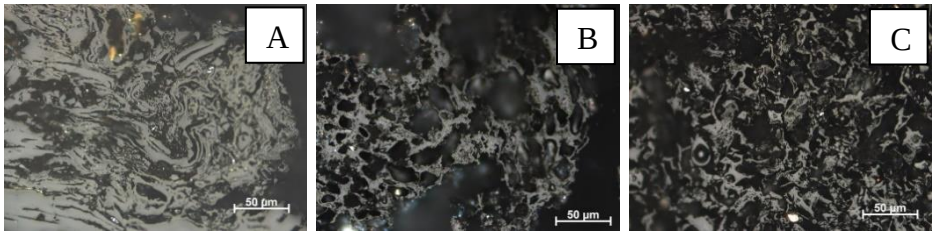
Podziękowania: Autorzy K. J., P. G., B. L., B. N., i S. S. składają podziękowania Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za sfinansowanie prezentowanych badań (projekt nr LIDER/24/0131/L-10/18/NCBR/2019). Ponadto, K. J. dziękuje Advanced Photon Source, USA za umożliwienie przeprowadzenia badań synchrotronowych (wniosek nr GUP-60255).

Badania nad możliwością wykorzystania biomasy surowej oraz odpadowej jako prekursorów do produkcji elektrod w układach magazynowania energii

M. Wojtaszek-Kalaitzidi, E. Misztal

Instytut Technologii Palii Energii (ITPE); ul. Zamkowa 1, Zabrze, Polska

W wykorzystaniu odnawialnych źródeł energii do wytwarzania prądu elektrycznego, zasadniczo problemem nie jest pozyskiwanie energii, lecz jej zmagazynowanie. Najbardziej przydatne agregaty do magazynowania energii, wykorzystują akumulatory litowo-jonowe i kondensatory elektrochemiczne zwane superkondensatorami (SC – ang. *supercapacitors*). Energia w tych urządzeniach, może być magazynowana na 2 sposoby: wykorzystując przemianę chemiczną lub poprzez zgromadzenie ładunku elektrostatycznego w obszarze pomiędzy elektrodą a elektrolitem. Magazynowanie energii w SC opiera się na odwracalnym elektrostatycznym gromadzeniu się jonów na powierzchni elektrody i tworzeniu tzw. podwójnej warstwy elektrycznej. Dzięki bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej elektrod SC, znacznie więcej ładunku może być zmagazynowane w porównaniu z tradycyjnymi kondensatorami dielektrycznymi. Zaletą też jest szybkość ładowania. Wadą niestety jest niska gęstość energii, co przekłada się na krótki czas pracy. Urządzenia te mogą być wykorzystywane jako krótkotrwałe magazyny energii lub jako wparcie akumulatorów czy ogniw paliwowych. Do produkcji elektrod SC wykorzystywane mogą być dobrej jakości węgle drzewne i również te wyprodukowane z biomasy odpadowej. Biomasa może diametralnie różnić się właściwościami fizycznymi, podatnością na pirolizę i aktywację, dlatego tak ważne jest by określić przydatność poszczególnych typów biomasy. Aby sprostać złożonym wymaganiom dla materiałów na elektrody SC należy stosować różne metody modyfikacji i uszlachetniania biokarbonizatów, włączając aktywację, wprowadzanie heteroatomów czy też poprzez tworzenie kompozytów z nanostrukturami węgla. W ITPE testowane było wiele materiałów m.in. prekursorów pochodzenia biomasowego (biomasa odpadowa) pod kątem możliwości wykorzystania ich w produkcji elektrod SC lub matryc dla nośników ciepła w układach zmiennofazowych. Testowano m.in. materiały takie jest odpady z przemysłu tytoniowego, RDF, pellet ze słomy czy też odpady meblarskie MDF. Biomasa odpadowa poddana modyfikacjom tj. piroliza, aktywacja, modyfikacja jonami Cu i Ag, wykazywała się bardzo korzystnymi i rokującymi właściwościami. Określono, morfologię (SEM, optyczna), podatność na modyfikacje poszczególnych materiałów, ich stabilność, użyteczną powierzchnię właściwą, porowatość.



Rys. 1. Przykładowe fotomikrografie wybranych prekursorów *(A- karbonizat z MDF, karbonizat z RDF, karbonizat z odpadów tytoniowych)*

Literatura

[1] A. Lisowska-Oleksiak, Acta Energetica, 1 (2010) 71-79
[2] E. Frąckowiak, F. Beguin, Carbon, 40(10), 2022, 1775-1787
[3] L. Kouchachvili, E. Entchev, Materials Today Energy, 6 (2017) 136-145
[4] L. Jiang, J. Yan, L. Hao, R. Xue, G. Sun, B. Yi, Carbon 56 (2013), 146-154)

Mezoporowate materiały węglowe modyfikowane kwasem fumarowym i chlorkiem żelaza(III) jako nośniki diklofenaku

A. Olejnik, J. Gościańska

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

W ostatnich latach dużą uwagę poświęca się mezoporowatym materiałom węglowym ze względu na ich unikatowe właściwości, takie jak: dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, duża objętość porów i nietoksyczność [1]. Do tej pory były one wykorzystywane w elektrochemii, katalizie, w procesach adsorpcji i dostarczania leków [2,3]. Udowodniono jednak, że w niektórych przypadkach hydrofobowy charakter mezoporowatych węgli może być niekorzystny. W celu zmiany właściwości tych materiałów można modyfikować ich powierzchnię poprzez wprowadzanie różnych grup funkcyjnych. Celem badań było otrzymanie, charakterystyka i zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych modyfikowanych kwasem fumarowym i chlorkiem żelaza(III) jako nośników niesteroidowego leku przeciwzapalnego, diklofenaku. Leczenie doustne tym lekiem może powodować szereg działań niepożądanych – wątrobowych, żołądkowo-jelitowych czy sercowo-naczyniowych. W związku z tym opracowanie alternatywnej metody dostarczania substancji aktywnej jest niezmiernie istotne. Materiały zsyntetyzowano metodą twardego odwzorowania stosując jako matrycę pomarszczoną mezoporowatą krzemionkę (WMS) i krzemionkę SBA-15. Po przeprowadzeniu karbonizacji i usunięciu krzemionek, otrzymane węgle modyfikowano kwasem fumarowym i chlorkiem żelaza(III). Funkcjonalizacja materiałów doprowadziła do zmniejszenia powierzchni właściwej i objętości porów w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi. Wszystkie otrzymane materiały węglowe charakteryzowały się wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi wobec diklofenaku, z wyraźną poprawą po modyfikacji kwasem fumarowym i chlorkiem żelaza(III). Ponadto, wykazano, że wprowadzenie grup funkcyjnych na powierzchni materiałów węglowych pozwala na kontrolowane uwalnianie leku w płynie akceptorowym imitującym pH soku jelitowego.

Literatura

[1] P.A. Bazula, A.H. Lu, J.J. Nitz, F. Schüth, Micropor. Mesopor. Mat. 108 (2008) 266
[2] Z. Liang, Z. Hong, M. Xie, D. Gu, New Carbon Mat. 37 (2022) 152-179.
[3] J. Goscianska, A. Olejnik, A. Ejsmont, A. Galarda, S. Wuttke, J. Colloid Interface Sci. 586 (2021) 673-682.

Biowęgle pozyskiwane z odpadów drobiarskich na drodze piroilizy mikrofalowej jako adsorbenty ksylenu

J. Dobrzyńska[1], Z. Jankovská[2], L. Matějová[2]

[1] *Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin, Polska*

[2]*Institute of Environmental Technology, CEET, VSB—Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Czechy*

Ksylen w postaci mieszaniny izomerów otrzymywany jest głównie z lekkich frakcji smoły węglowej. Stosowany jest głownie jako rozpuszczalnik i rozcieńczalnik w tuszach, farbach, środkach czyszczących i lakierach [1]. Dodatkowo *o*-ksylen jest wykorzystywany do produkcji bezwodnika ftalowego, *m*-ksylen do produkcji tworzyw sztucznych i barwników, a *p*-ksylen do syntezy kwasu tereftalowego. Niewielkie ilości ksylenów wykrywa się również w benzynie i paliwie lotniczym. Ksyleny stanowią poważne zagrożenie dla ludzi i środowiska. Są rakotwórcze i szkodliwe dla płuc, nerek, wątroby i układu nerwowego.

W celu ograniczenia narażenia osób pracujących w atmosferze zawierającej ksyleny na negatywne działanie tych związków opracowywane są różne metody usuwania ksylenu z powietrza np. kondensacja, utlenianie katalityczne czy biofiltracja. Najbardziej popularna jest jednak jego adsorpcja na stałych sorbentach [2]. Do tego celu najczęściej wybiera się materiały węglowe, takie jak węgiel aktywny, biowęgle, nanorurki czy grafen ze względu na ich strukturę porowatą i stosunkowo duże powinowactwo adsorpcyjne do ksylenu [3].

Szczególnie atrakcyjne wydaje się zastosowanie jako adsorbentu biowęgla, gdyż jego synteza pozwala nie tylko na uzyskanie sorbentu przydatnego do adsorpcji lotnych związków organicznych, ale także przyczynia się do sekwestracji dwutlenku węgla z atmosfery, zmniejszając w ten sposób efekt cieplarniany. Klasyczna piroliza materiału biologicznego prowadząca do przekształcenia go w biowęgiel jest procesem czasochłonnym i wysoce energochłonnym dlatego też w celu zmniejszenia śladu węglowego oraz przyspieszenia procesu ogrzewania biomasy i karbonizacji coraz częściej stosowana jest piroliza mikrofalowa. W literaturze opisywane są głownie biowęgle pochodzenia roślinnego syntezowane ta metodą. Doniesienia dotyczące stosowania pirolizy mikrofalowej do syntezy biowęgli z odpadów zwierzęcych są bardzo skąpe.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki dotyczące wpływu mocy mikrofal oraz rodzaju absorbera mikrofal dodawanego do biomasy zwierzęcej (chrząstki kurczaków) na szybkość pirolizy oraz proporcje powstającego biowęgla, biooleju i biogazu. Określono wpływ warunków syntezy na właściwości strukturalne biowęgli oraz stopień grafityzacji biowęgli. Przeprowadzono aktywację biowęgli z wykorzystaniem chlorku cynku oraz węglanu sodu. Węgle syntezowane w obecności aktywatorów jak i bez nich poddano charakterystyce fizykochemicznej z wykorzystaniem XRF, analizy elementarnej oraz FTIR. Wybrane biowegle charakteryzujące się najwyższa porowatością zastosowano w badaniach adsorpcji ksylenu z fazy gazowej.

Stwierdzono, że najlepsze parametry struktury porowatej biowęgla oraz najwyższy stopień grafityzacji uzyskiwano w przypadku syntez prowadzonych pod działaniem mikrofal o mocy 400 W oraz stosowania zużytych opon lub biowęgla z kości kurcząt jako absorberów mikrofal. Powierzchnie biowęgli uzyskiwanych bez dodatków aktywatorów mieściły się w przedziale od 8,3 do 39,1 m^2/g, w przypadku użycia aktywatorów w zakresie 598-1042 m^2/g. Zastosowanie węgli poddanych aktywacji pozwoliło na osiągnięcie pojemności sorpcyjnych względem ksylenu sięgających 300 mg/g.

Literatura

[1] A. Abbas, B.A. Abussaud, Ihsanullah, N.A.H. Al-Baghli, H.H. Redhwi, Bioinorg. Chem. Appl. (2017) 2853925

[2] I. Troppová, L. Matějová, L. Kuboňová, T. Strašák, S. Študentová, P. Kustrowski, L. Obalová, Chem. Eng. Technol. 40 (2017) 6

[3] G.J.F. Cruz, L. Kuboňová, D.Y. Aguirre, L. Matějová, P. Peikertová, I. Troppová, E. Cegmed, A. Wach, P. Kustrowski, M.M. Gomez, L. Obalová, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 2368

Podziękowania: Joanna Dobrzyńska dziękuje za finansowanie badań (I) programowi ESF „Science without borders 2.0“ nr CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_053/0016985 oraz (II) Large Research Infrastructure ENREGAT wspieranemu przez Ministerstwo Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej nr LM2018098.

Zrównoważone biopochodne układy węglowe wykorzystywane jako platforma materiałowa w systemach do magazynowania energii

M. Bakierska, M. Kubicka, J. Bielewski, M. Molenda

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

W gronie trzech głównych i dostępnych na rynku grup materiałów anodowych, to materiały interkalacyjne, węglowe (m.in. grafit naturalny i inne węgle kopalne) już od ponad 30 lat, czyli nieprzerwanie od momentu komercjalizacji technologii Li-ion, obejmują pozycję lidera, wykazując ponad 90% udział spośród wszystkich anod wykorzystywanych w akumulatorach litowych [1]. Przewiduje się, że w najbliższych latach, z uwagi na gwałtowny wzrost światowej produkcji ogniw, popyt na materiały węglowe jeszcze wzrośnie [2]. Fakt ten wskazuje jak istotny jest dalszy rozwój w zakresie tego typu materiałów i w kontekście ich zastosowania w systemach magazynowania energii, których wykorzystanie na większą skalę jest kluczowe dla aktualnie wprowadzanej polityki klimatycznej i energetycznej. Dodatkową motywacją do podjęcia dalszych badań w zakresie węglowych materiałów anodowych jest chęć rezygnacji ze stosowania syntetycznych (często toksycznych i/lub kosztownych) źródeł węgla. W związku z tym stosowanie zrównoważonych surowców jest bardziej uzasadnione ze względu na zabezpieczenie łańcucha dostaw, stabilność cen i przestrzeganie rygorystycznych przepisów środowiskowych [3, 4]. Nasze dotychczasowe badania wykazały, że wykorzystanie skrobi jest szczególnie interesujące [5]. Idea takiej koncepcji, poza tym, że skrobia jest powszechnie dostępnym, odnawialnym i przystępnym cenowo surowcem, z którego powstają produkty zielonej technologii o zerowym śladzie węglowym, ma swoje uzasadnienie w dużej różnorodności tego polimeru, w zależności od botanicznego pochodzenia.

W ramach prowadzonych prac badawczych przeprowadzono syntezę, modyfikację (składu i powierzchni) oraz kompleksową fizyko- i elektrochemiczną charakterystykę nowych nanostrukturalnych materiałów węglowych (karbożeli) na bazie odnawialnych, tanich i przyjaznych środowisku polimerów naturalnych (podstawowym składnikiem kompozycji prekursora była skrobia). Prowadzone działania technologiczne nie wymagały skomplikowanych procesów przeróbki surowców i były prowadzone w myśl zasad zielonej chemii. W celu uzyskania węgli odpowiedni układ prekursora przetwarzano w wyniku polikondensacji w środowisku wodnym, a otrzymany alkożel/aerożel organiczny poddawano następnie kontrolowanej karbonizacji w atmosferze gazu obojętnego. Dla zsyntezowanych karbożeli określono skład chemiczny, strukturę, stopień grafityzacji, porowatość, a także wyznaczono parametry elektrochemicznej pracy w ogniwach (pojemność właściwą, efektywność pracy przy różnych obciążeniach prądowych, efektywność kulombowską, stabilność procesów ładowania/rozładowania, żywotność).

Uzyskane wyniki dotyczące otrzymanych węgli bazujących na szeroko dostępnych i odnawialnych biopolimerach wykazują bardzo atrakcyjne właściwości do zastosowań elektrochemicznych, a co istotne, prezentują możliwość szerokiej funkcjonalizacji karbożelowych materiałów anodowych poprzez odpowiedni dobór kompozycji prekursora, kontrolę warunków procesowych i dalszą obróbkę powierzchni węgli, zgodnie z proekologicznym podejściem oraz problematyką racjonalnego gospodarowania surowcami i stanowią zrównoważoną alternatywę dla stosowanych anod grafitowych.

Literatura

[1] Avicenne Energy, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2020-2030, https://www.avicenne.com/articles_energy.php, (accessed 13th April 2023).
[2] Future Market Insights, Graphite Market Overview (2022-2032), https://www.futuremarketinsights.com/reports/graphite-market, (accessed 13th April 2023).
[3] Z. Gao et al. Mater. Res. Lett. 5 (2017) 69
[4] O. Fromm et al. Carbon 128 (2018) 147
[5] M. Bakierska et al. Carbon 145 (2019) 426

Podziękowania: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie prezentowanych badań (2015/19/B/ST8/01077 i 2019/33/N/ST8/01687).

Materiały węglowe otrzymane metodą CVD z acetonitrylu w obecności porowatego podłoża powstałego z podwójnych warstwowych wodorotlenków o różnym składzie chemicznym

A. Pacuła[1], J. Gurgul[1], M. Ruggiero-Mikołajczyk[1], P. Pietrzyk[2], D. Durczyńska[1]

[1]*Insytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

[2]*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*

Materiały węglowe otrzymano w drodze pirolizy acetonitrylu (CH_3CN) w temperaturze 600 lub 700 ^oC z zastosowaniem metody CVD (chemical vapour deposition). Depozyt węglowy otrzymano w obecności porowatego podłoża, które stanowiła mieszanina tlenków metali generowana *in-situ* w wyniku termicznego rozkładu warstwowych podwójnych wodorotlenków. Jako prekursory tlenków metali (Mg, Al, Fe) zastosowano układy magnezowo-glinowe, o stosunku atomowym Mg/Al = 3, w których część jonów Al^{3+} została zastąpiona jonami Fe^{3+}. Zastosowano dwa różne stężenia żelaza: nominalnie stosunek atomowy Fe/Al wynosił 0,25 (niska zawartość Fe) lub 0,67 (wysoka zawartość Fe). Po syntezie metodą CVD preparaty węglowo-tlenkowe potraktowano kwasem solnym w celu eliminacji składników nieorganicznych. Głównym składnikiem (79 - 92 % wag.) próbek poddanych działaniu kwasu jest depozyt węglowy, a resztę (8 - 21 % wag.) stanowią nieorganiczne związki zawierające Mg, Al i Fe, np. spinel magnezowo-glinowy, żelazo w formie utlenionej, metalicznej i w postaci węglika.

Zastosowano wiele metod/technik badawczych co pozwoliło opisać cechy otrzymanych węgli oraz znaleźć korelację pomiędzy temperaturą karbonizacji, składem prekursora tlenków metali a właściwościami fizykochemicznymi i elektrochemicznymi materiałów węglowych. Dla wyjaśnienia wpływu żelaza przygotowano i scharakteryzowano w analogiczny sposób węgle w nieobecności żelaza.

Syntetyczne węgle wykazują uporządkowanie strukturalne typu turbostratycznego jak również zawierają pewną ilość węgla amorficznego. Materiały węglowe zbudowane są z ziaren węglowych o różnej morfologii: ziaren płytkowych i ziaren rurkowych (nanorurek węglowych). Żelazo w postaci nanocząstek bierze udział w formowaniu nanorurek węglowych, dlatego udział nanorurek węglowych w próbkach zależy od koncentracji Fe w porowatym podłożu, jak również od temperatury syntezy. Populacja nanorurek węglowych rośnie wraz ze wzrostem zarówno stężenia Fe, jak i ze wzrostem temperatury syntezy.

Materiały węglowe zawierają mikro- i mezopory, a w przypadku znaczącej populacji ziaren rurkowych również makropory. Powierzchnia właściwa i objętość porów wynoszą 271 – 692 $m^2 g^{-1}$ i 0,46 – 0,66 $cm^3 g^{-1}$. Największą pojemność elektryczną (23 μF cm^{-2} w 6 M KOH) wykazuje próbka, w której występują mezopory szczelinowe pozwalające na łatwiejsze wnikanie elektrolitu. Pozostałe materiały węglowe, w których występują mezopory o bardziej skomplikowanym kształcie utrudniającym penetrację elektrolitu w głąb próbki i tym samym gromadzenie ładunku elektrycznego w postaci podwójnej warstwy elektrycznej na granicy elektrolit/materiał węglowy, charakteryzują się mniejszą pojemnością elektryczną (15 μF cm^{-2} w 6 M KOH).

Syntetyczne węgle otrzymane z acetonitrylu są domieszkowane azotem (3.8 - 8.5 % wag.). Wprowadzenie azotu w strukturę węglową zachodzi chętniej w ziarna płytkowe aniżeli w ziarna rurkowe. Azot w strukturze węglowej występuje w postaci różnych form: jako azot pirydynowy, azot pirolowy, azot czwartorzędowy oraz N–tlenek pirydyny. Azot w strukturze materiałów węglowych głównie lokuje się na krawędziach warstwy grafenowej (azot pirolowy, azot pirydynowy).

Ze względu na obecność azotu w warstwie grafenowej i występowanie żelaza zakotwiczonego w nanorurkach węglowych otrzymane materiały sprawdzono jako katalizatory w elektrochemicznej reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznym (0.1 M KOH). Selektywność wszystkich katalizatorów (wyrażona liczbą elektronów biorących udział w elektroredukcji) jest porównywalna (n = 2,3 - 2,5), natomiast aktywność (wyrażona wartością początkowego potencjału) zmienia się w zależności od stężenia azotu pirydynowego i zawartości żelaza. Aktywność katalizatorów ulega poprawie wraz ze wzrostem udziału azotu pirydynowego i żelaza w badanych katalizatorach.

Podziękowania: A. Pacuła dziękuje NCBiR za sfinansowanie prezentowanych badań (EIG-CONCERT/JAPAN/1/2019).

Nowa, uniwersalna metoda syntezy wysokiej jakości replik węglowych typu CMK

R. Janus[1], P. Natkański[2], M. Wądrzyk[1], M. Lewandowski[1], M. Michalik[3], P. Kuśtrowski[2]

[1]*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*
[2]*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*
[3]*Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków, Polska*

Repliki węglowe są klasą nanoporowatych materiałów o atrakcyjnych właściwościach strukturalnych, teksturalnych i powierzchniowych, które charakteryzują się dalekiego zasięgu uporządkowaniem struktury porowatej o symetrii kształtowanej na etapie syntezy. Skład ich powierzchni można dodatkowo łatwo modyfikować *ex post*, co łącznie powoduje, iż repliki stanowią interesującą alternatywę dla konwencjonalnych węgli aktywnych.

Mezostruktury węglowe są bierne chemicznie, wykazują dobrą stabilność mechaniczną i termiczną oraz interesujące właściwości elektryczne. Z tego powodu są obiektem zainteresowań badaczy skupionych wokół tematyki innowacyjnych materiałów funkcjonalnych i znalazły szereg zastosowań m.in. w adsorpcji, katalizie, elektrochemii i medycynie.

Pionierami syntezy replik węglowych byli badacze z Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST). Zespół ten w roku 1999 zaproponował metodę ich otrzymywania przy zastosowaniu strategii odwzorowania struktury sztywnej matrycy. Procedura obejmowała wypełnienie porów krzemionki materiałem polimerowym, karbonizację kompozytu i usunięcie szablonu nieorganicznego. W ten sposób, stosując krzemionki o różnej architekturze systemu porów, zsyntetyzowano rodzinę replik o tych samych elementach symetrii co matryce, ale będących ich strukturalnymi negatywami. Materiały te oznaczono akronimem CMK-*n* (*n* = 1–9) [1].

Etapem decydującym o jakości repliki, tj. wierności odwzorowania struktury matrycy, jest infiltracja porów krzemionki prekursorem węgla. Wczesne metody depozycji polegały na impregnacji roztworami prekursorów lub wykorzystaniu zaawansowanych technik ich osadzania z fazy gazowej. Powierzchnia krzemionki na ogół wymagała wstępnej modyfikacji, a w niektórych przypadkach istniała konieczność zastosowania karbonizacji próżniowej. Biorąc pod uwagę stopień skomplikowania syntezy, jej koszty oraz energochłonność, zrozumiałe jest, iż zastosowanie replik węglowych – pomimo obiecujących wyników testów aplikacyjnych – było w skali technicznej niewykonalne.

W ramach niniejszych badań opracowano nową, uproszczoną ścieżkę syntezy replik typu CMK, uniwersalną dla struktur *prętowych* oraz *rurkowych* (uzyskiwanych odpowiednio przy całkowitym i częściowym wypełnieniu porów matrycy polimerem). Istotą koncepcji jest kontrolowana polarnością rozpuszczalnika depozycja prekursora węgla (alkohol furfurylowy) w porach matrycy krzemionkowej zawieszonej w ośrodku niepolarnym (toluen). Na podstawie badań spektroskopowych (IR) stwierdzono, że proces polega na preferowanej adsorpcji polarnych cząsteczek monomeru na wolnych grupach –OH krzemionki, natomiast toluen, ze względu na dużo mniejsze powinowactwo adsorpcji na grupach silanolowych, pełni jedynie rolę medium dostarczającego monomer [2]. Otrzymano w ten sposób sześć struktur CMK-*n* (*n* = 3, 5–9). Kompleksowa charakteryzacja (pomiary adsorpcji fizycznej N_2, Ar i CO_2, XRD) potwierdziła otrzymanie materiałów o oczekiwanych parametrach strukturalnych i teksturalnych przy zachowaniu morfologii ziaren krzemionki (obrazowanie SEM i TEM) [1].

Zaproponowana procedura obejmuje operacje realizowane pod ciśnieniem normalnym w umiarkowanej temperaturze i nie wymaga wstępnej modyfikacji krzemionki ani zastosowania zaawansowanej aparatury. Badania wykazały ponadto zadowalającą powtarzalność i skalowalność syntezy. Przeprowadzone prace przybliżają tym samym perspektywę zastosowania replik węglowych na szerszą skalę.

Literatura

[1] R. Janus, P. Natkański, M. Wądrzyk, M. Lewandowski, M. Michalik, P. Kuśtrowski, Carbon 195 (2022) 292
[2] R. Janus, P. Natkański, M. Wądrzyk, M. Lewandowski, P. Łątka, P. Kuśtrowski, Microporous Mesoporous Mater. 329 (2022) 11542

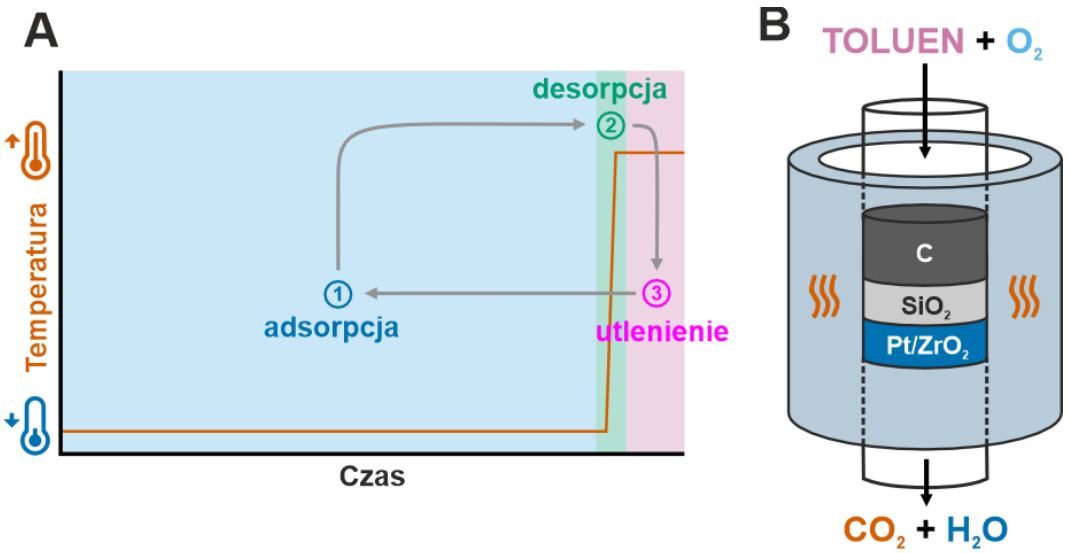
Podziękowania: Projekt badawczy finansowany ze środków programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w AGH (nr grantu 4996).

Sferyczna replika węglowa jako komponent hybrydowego układu adsorpcyjno-katalitycznego do usuwania par związków organicznych ze strumienia zanieczyszczonego powietrza

S. Jarczewski[1], K. Barańska[1], M. Drozdek[1], M. Michalik[2], K. Bizon[3], P. Kuśtrowski[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
[2]*Wydział Geografii i Geologii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 3A, 30-387 Kraków*
[3]*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

Lotne związki organiczne (LZO) uwalniane do atmosfery z licznych źródeł naturalnych i antropogenicznych wykazują działanie toksyczne względem środowiska oraz organizmów żywych, w tym również przyczyniają się do powstawania smogu fotochemicznego w obszarach zurbanizowanych. Do eliminacji LZO najczęściej stosowane są oddzielnie metody adsorpcji oraz katalitycznego utlenienia. Sprzężenie tych technik w układzie hybrydowym mogłoby jednak doprowadzić do efektywnej pracy w cyklach adsorpcja→desorpcja→utlenienie (Rys. 1A).



Rys. 1. Schemat cyklu adsorpcja-desorpcja-utlenienie (A), konfiguracja układu hybrydowego (B)

W ramach prezentacji przeanalizowana została efektywność energetyczna takiego rozwiązania na przykładzie usuwania par toluenu z użyciem układu złożonego z warstwy adsorbentu węglowego oraz katalizatora Pt/ZrO_2 (Rys. 1B). Zarówno adsorbent węglowy, jak i nośnik ZrO_2 zsyntetyzowano metodą nanoreplikacji strukturalnej z wykorzystaniem sferycznego szablonu SiO_2, który pełnił również rolę separatora zabezpieczającego warstwę węglową przed utlenieniem. Materiały zostały scharakteryzowane technikami: SEM-EDS, niskotemperaturowa adsorpcja N_2, XRD, XRF, XPS i TGA. Otrzymany adsorbent węglowy charakteryzował się jednorodną średnicą ziaren (~ 40 μm) oraz rozwiniętą powierzchnią właściwą (1318 m^2/g), co zapewniło stosunkowo dużą pojemność adsorpcyjną względem toluenu (8,31 mmol/g) oraz zminimalizowało wpływ efektów dyfuzyjnych. Największą efektywność (konwersja toluenu = 94,5%) i stabilność pracy w kolejnych cyklach odnotowano dla układu składającego się ze 150 mg katalizatora oraz 40 mg adsorbentu. Część eksperymentalną uzupełniono obliczeniami zapotrzebowania energetycznego, które wykazały znaczący zysk w przypadku użycia wypracowanego rozwiązania w porównaniu do klasycznego, przepływowego układu katalitycznego pracującego w trybie ciągłym. Opracowano uproszczony model matematyczny, który wskazał czynniki istotne do optymalizacji w przypadku pracy podobnych hybrydowych układów warstwowych.

Podziękowania: Badania wykonano przy wsparciu finansowym Priorytetowego Obszaru Badawczego Anthropocene w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Wpływ modyfikacji powierzchni mezoporowatych replik węglowych ugrupowaniami azotowymi i tlenowymi na ich właściwości katalityczne

K. Barańska[1,2,3], S. Jarczewski[1], A. Rokicińska[1], O. Klepel[2], P. Kuśtrowski[1]

[1]*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*
[2]*Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Polska*
[3]*Brandenburski Uniwersytet Techniczny, Universitätsplatz 1, 01968 Senftenberg, Niemcy*

Porowate materiały węglowe posiadają szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym w procesach adsorpcyjnych, katalitycznych i elektrochemicznych. O ich przydatności w konkretnej aplikacji decyduje kilka istotnych czynników, w tym (i) skład powierzchniowy, (ii) stopień grafityzacji oraz (iii) struktura porowata [1]. Niestety, określenie zależności pomiędzy wymienionymi, pojedynczymi cechami materiału węglowego a jego aktywnością w danym procesie okazuje się być niejednokrotnie ogromnie skomplikowanym wyzwaniem. Stąd rozpoznanie uwarunkowań decydujących o osiągnięciu optymalnych warunków działania repliki węglowej wymaga podejścia holistycznego [2].

Funkcjonalizacja powierzchni materiałów węglowych przez wprowadzenie ugrupowań azotowych i tlenowych powoduje zmianę ich właściwości kwasowo-zasadowych oraz elektronowych, co może przekładać się na aktywność modyfikowanych układów w różnych procesach chemicznych. Włączenie azotu w pierścienie aromatyczne struktury grafitopodobnej pozwala na zmniejszenie luki pomiędzy najwyższymi zajętymi orbitalami molekularnymi (HOMO) a najniższymi niezajętymi orbitalami cząsteczkowymi (LUMO), co może ułatwić przenoszenie elektronów na zaadsorbowane formy tlenu i w konsekwencji przyczynić się do poprawy aktywności materiałów w reakcjach katalitycznych [3]. Struktura generowanych grup funkcyjnych, ich zawartość, czy polarność może wpływać na skuteczność pracy węgli jako katalizatorów w reakcjach redoks, ale również przyczyniać się do zmiany właściwości adsorpcyjnych w porównaniu do układów niezawierających powierzchniowych grup funkcyjnych wzbogaconych w heteroatomy.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano materiały węglowe w formie replik węglowych zmodyfikowanych azotowymi i tlenowymi ugrupowaniami powierzchniowymi. Syntezę wykonano przy użyciu infiltracji porów twardego szablonu krzemionkowego (żel krzemionkowy) roztworem prekursora węgla i azotu (sacharoza oraz mocznik) pod próżnią, a następnie karbonizacji w atmosferze obojętnej w temperaturach z zakresu 600-900 °C. Z kompozytów usunięto następnie szablon krzemionkowy przez wytrawienie w stężonym roztworze HF. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane pod kątem parametrów teksturalnych (niskotemperaturowa adsorpcja azotu), struktury i morfologii (XRD, spektroskopia Ramana, SEM), składu powierzchni (XPS) oraz zawartości objętościowej CHNO. Zastosowana strategia syntezy pozwoliła na przygotowanie węgli o bardzo zbliżonej geometrii porów oraz cechach teksturalnych przy zróżnicowanym rodzaju i zawartości ugrupowań powierzchniowych. Zsyntezowane materiały zostały przetestowane jako katalizatory w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu (ODH) oraz utlenienia tlenku siarki(IV) (OSA) w środowisku wodnym. W obu procesach odnotowano zauważalną zmianę aktywności materiałów związaną z obecnością ugrupowań powierzchniowych zawierających heteroatomy.

Literatura

[1] O. Klepel, M. Erlitz, A. Garsuch, K. Scholz, M. Suckow, M. Traubert, S. Utgenannt, Microporous Mesoporous Mater. 224 (2016) 163-167
[2] O. Klepel, S. Utgenannt, C. Vormelchert, M. König, A. Meißner, F. Hansen, J.-H. Bölte, T. Sieber, R. Heinemann, M. Born, A. Rokicińska, S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, Microporous Mesoporous Mater. 323 (2021) 111257
[3] S. Utgenannt, F. Hansen, O. Klepel, S. Jarczewski, A. Wach, P. Kuśtrowski, Catal. Today 249 (2015) 38-44

Podziękowania: Autorzy dziękują Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) za sfinansowanie części badań (KL1202/17-1).

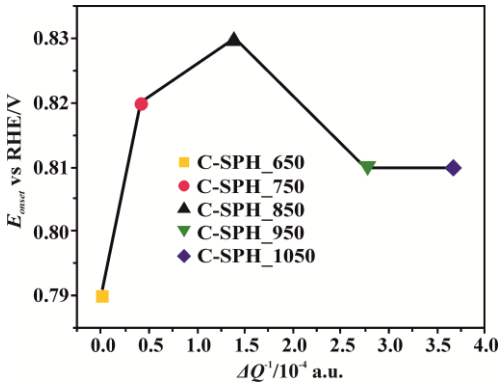
Wpływ nośnika węglowego na aktywność katalizatorów spinelowych w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznym

K. Kruczała[1], S. Wierzbicki[1], A. Kostuch[1,2], S. Jarczewski[1], J. Gryboś[1], P. Kuśtrowski[1], Z. Sojka[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*
[2]*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska*

Rosnące globalne zapotrzebowanie na energię w połączeniu z koniecznością ochrony środowiska naturalnego sprawia, że opracowanie alternatywnych dla paliw kopalnych, czystych źródeł energii staje się sprawą kluczową. Wodór uznano za jedną z najbardziej obiecujących substancji do magazynowania energii, którą można ponownie przekształcić energię elektryczną i ciepło. Najbardziej wydajnym sposobem wytwarzania energii elektrycznej z wodoru jest technologia ogniw paliwowych (FC). W ostatniej dekadzie znaczna część badań skupiła się na opracowaniu katalizatorów reakcji redukcji i wydzielania tlenu (ORR i OER) z zastosowaniem nośnika węglowego przeznaczonych do użycia w ogniwach paliwowych pracujących w środowisku zasadowym (AEMFC) [1-4].

W prezentowanej pracy skupiono się na wybranych nośnikach węglowych, dostępnych komercyjnie (Vulcan, Printex, MWCNT, CMK-1) jak i węglach mezoporowatych zsyntetyzowanych przez nanoreplikację matryc krzemionkowych na których osadzono nanocząstki katalizatorów spinelowych (Mn-Co i Fe-Mn). Sferyczne repliki węglowe (C-SPH) otrzymano przez karbonizację w różnych temperaturach w zakresie 650-1050°C [2]. Powierzchnię właściwą i porowatość próbek określono za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu. Stopień grafityzacji zbadano z użyciem spektroskopii Ramana, natomiast pomiary przewodnictwa wykonano niekonwencjonalną techniką bezkontaktowego zaburzenia wnęki mikrofalowej (MCPT). Wartość ΔQ^{-1} (Q jest współczynnikiem jakości wnęki rezonansowej) jest proporcjonalna do przewodnictwa próbki (**Rys. 1**). Identyfikacje, dyspersję i eksponowane płaszczyzny nanocząstek spineli wyznaczono za pomocą XRD, Raman, XPS i TEM. Aktywność (E_{onset}) i selektywność otrzymanych katalizatorów w ORR i OER w środowisku alkalicznym zbadano metodami wirującej elektrody dyskowej (RDE) oraz wirującej elektrody pierścieniowo-dyskowej (RRDE) [1-4].



Rys. 1. Zależność E_{onset} od wartości ΔQ^{-1}

Wykazano, że rodzaj nośnika węglowego, a w szczególności stopień jego krystaliczności odgrywa potrójną rolę w aktywności, determinując dyspersję i ekspozycję płaszczyzn nanocząstek spinelu, a także selektywność otrzymanych katalizatorów w ORR. Stwierdzono po raz pierwszy niemonotoniczny wpływ przewodnictwa elektrycznego nośnika węglowego na aktywność oraz selektywność badanych katalizatorów w ORR. Wykazano, że funkcjonalizacja powierzchni nośników węglowych grupami tlenowymi poprawia aktywność oraz selektywność katalizatorów jedynie przy zachowaniu tekstury i wysokiego stopnia krystaliczności nośnika węglowego.

Literatura

[1] A.Kostuch, J.Gryboś, P.Indyka, L.Osmieri, S.Specchia, Z.Sojka, K.Kruczała *Catal.Sci.Technol. 8*(2018), 642
[2] A.Kostuch, S.Jarczewski, M.Surówka, P.Kuśtrowski, Z.Sojka, K.Kruczała *Catal.Sci.Technol. 11*(2021), 7578
[3] A.Kostuch, J.Gryboś, S.Wierzbicki, Z.Sojka, K.Kruczała, Materials, *14*(2021) 820
[4] S.Wierzbicki,T.Darvishzad, J.Gryboś, P.Stelmachowski,Z.Sojka, K.Kruczała *Catal.Today, 418*(2023)114043

Podziękowania: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2017/27/B/ST5/01004 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. SW dziękuje programowi "Inicjatywa Doskonałości — Uczelnia badawcza" realizowanemu na Uniwersytecie Jagiellońskim, POB Anthropoocene.

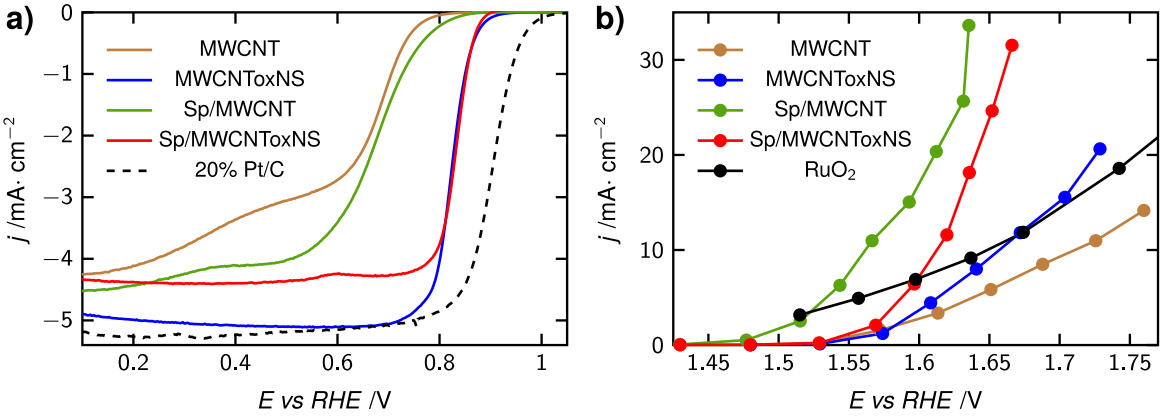
Modyfikowane nanorurki węglowe jako dwufunkcyjny katalizator reakcji redukcji i ewolucji tlenu

S. Wierzbicki[1,2], T. Darvishzad[1], J. Gryboś[1], P. Stelmachowski[1], K. Kruczała[1]

[1]*Wydział Chemii,* [2]*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*

Jednym z najbardziej palących problemów dzisiejszego społeczeństwa jest postępujące globalne ocieplenie, powodowane emisjami gazów cieplarnianych. Sektor transportu odpowiada za 24% globalnej emisji CO_2, z czego 74% przypada na transport drogowy [1], co wymusza poszukiwanie bezemisyjnych źródeł energii. Jednymi spośród nich są ogniwa paliwowe, jednak obecnie wykorzystują one platynę jako katalizator reakcji elektrodowych, co zmniejsza ich opłacalność. Alternatywą dla platyny mogą być modyfikowane materiały węglowe oraz tlenki metali przejściowych, które wykazują aktywność w reakcjach redukcji tlenu (*ang.* Oxygen Reduction Reaction, ORR) oraz ewolucji tlenu (*ang.* Oxygen Evolution Reaction, OER) [2]. Metodą na zwiększenie aktywności materiałów węglowych w elektrokatalizie jest wprowadzanie do ich struktury heteroatomów, takich jak azot lub siarka, które powodują zmiany lokalnej gęstości elektronowej, tworząc centra aktywne [3].

Wielościenne nanorurki węglowe modyfikowano poprzez dotowanie heteroatomami oraz osadzenie na ich powierzchni spinelu manganowo-kobaltowego. Nanorurki utleniono z użyciem stężonego HNO_3, a następnie zadotowano azotem i siarką, poprzez ich wygrzewanie z tiomocznikiem w 800°C. Następnie, na tak za dotowanych nanorurkach zsyntetyzowano mieszany spinel manganowo-kobaltowy metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalowo. Otrzymane katalizatory scharakteryzowano z wykorzystaniem XRD, spektroskopii Ramana, XRF, XPS oraz mikroskopii TEM. Do zbadania ich aktywności elektrochemicznej wykorzystano technikę wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE), pozwalającej na zbadanie mechanizmu ORR. Na Rys. 1. przedstawiona jest aktywność elektrokatalityczna badanych układów. Modyfikowane nanorurki węglowe wykazały potencjał początkowy ORR wynoszący 0,90 V. Dodatek spinelu nie wpłynął na aktywność w ORR, ale umożliwił zwiększenie aktywności w OER [4].



Rys. 1. Krzywe LSV dla ORR (a) i I-V zarejestrowane podczas OER (b) w 0,1 M KOH.

Literatura

[1] Our World in Data (2020) https://ourworldindata.org/co2-emissions-from-transport
[2] A. Kostuch, J. Gryboś, S. Wierzbicki, Z. Sojka, K. Kruczała, Materials 14 (2021) 820
[3] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Science 323 (2009) 760–764
[4] S. Wierzbicki, T. Darvishzad, J Gryboś, P. Stelmachowski, Z. Sojka, K. Kruczała, Catalysis Today 418 (2023) 114043

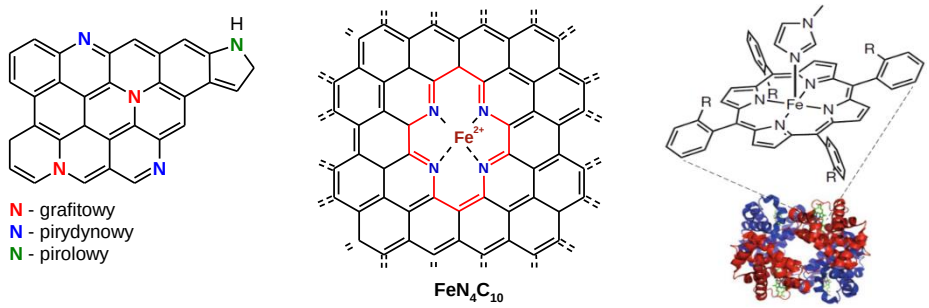
Podziękowania: Badania finansowane w ramach programu "Inicjatywa Doskonałości — Uczelnia badawcza" realizowanego na Uniwersytecie Jagiellońskim, projekt "Dotowane nanorurki węglowe z atomowo rozproszonymi metalami jako innowacyjne dwufunkcyjne katalizatory utleniania i redukcji tlenu.".

Porowate materiały węglowe w katalizie elektroredukcji tlenu: od zamienników platyny w ogniwie paliowym do katalizy mononuklearnej

W. Kiciński

Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Streszczenie: Porowate materiały węglowe domieszkowane niemetalami bloku *p* (np. azotem, siarką lub selenem) oraz metalami przejściowymi (np. żelazem) cieszą się dużym zainteresowaniem wśród naukowców zajmujących się heterokatalizą jako potencjalne zamienniki metali szlachetnych. Materiały takie bada się zarówno w procesach termo- jak i fotokatalizy, ale szczególnie dynamiczny rozwój tego zagadnienia obserwuje się w obszarze elektrokatalizy. Katalizatory węglowe domieszkowane heteroatomami studiuje się m.in. w procesach elektroredukcji O_2, CO_2 oraz N_2. Redukcja tlenu jest procesem warunkującym sprawność niskotemperaturowych ogniw paliwowych z elektrolitem polimerowym. Podejmowane są próby zastąpienia katalizatora platynowego w ogniwach PEM tańszym materiałem, co pozwoli obniżyć całkowity koszt ogniwa [1], [2]. Porowate materiały węglowe domieszkowane azotem i żelazem (oznaczane symbolem Fe-N-C) zawierają w swej strukturze pojedyncze jony żelaza chelatowane przez atomy azotu wbudowane w heksagonalną strukturę węgla (Rys. 1). Struktury takie ($Fe-N_4$) są zbliżone swą budową chemiczną do ugrupowania *hemowego* odpowiadającego za procesy transportu i redukcji tlenu w organizmach aerobowych. Centrum aktywnym katalitycznie jest jon żelaza. Aktywność katalityczną materiałów węglowych typu Fe-N-C można dodatkowo kontrolować poprzez domieszkowanie siarką i/lub selenem. Zaprezentowane zostaną wyniki badań prowadzonych w WAT nad syntezą porowatych węgli modyfikowanych heteroatomami i stosowanych w roli katalizatorów redukcji tlenu, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu domieszek chalkogenowych na właściwości uzyskiwanych materiałów.



Rys. 1. Substytucyjne domieszkowanie materiałów węglowych azotem; schemat struktury aktywnego centrum katalizatorów typu Fe-N-C (jon Fe^{2+} w diwakansie chelatowany atomami azotu pirydynowego); ugrupowania *hemowe* posiadają planarną strukturę gdzie jon Fe(II) chelatowany jest czterema azotami pirolowymi a ligandy aksjalne kontrolują aktywności enzymu [3].

Literatura

[1] X. Zhang, L. Truong-Phuoc, T. Asset, S. Pronkin, C. Pham-Huu. ACS Catal. 12 (2022) 13853
[2] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, A. Kucernak. Johnson Matthey Technol. Rev. 62 (2018) 231
[3] A. Wang, J. Li, T. Zhang. Nat Rev Chem 2 (2018) 65

Podziękowania: Wojciech Kiciński dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie prezentowanych badań (projekt nr 2020/37/B/ST5/01688).

Ru-pincer complexes as charge transfer mediators in CO_2 reduction

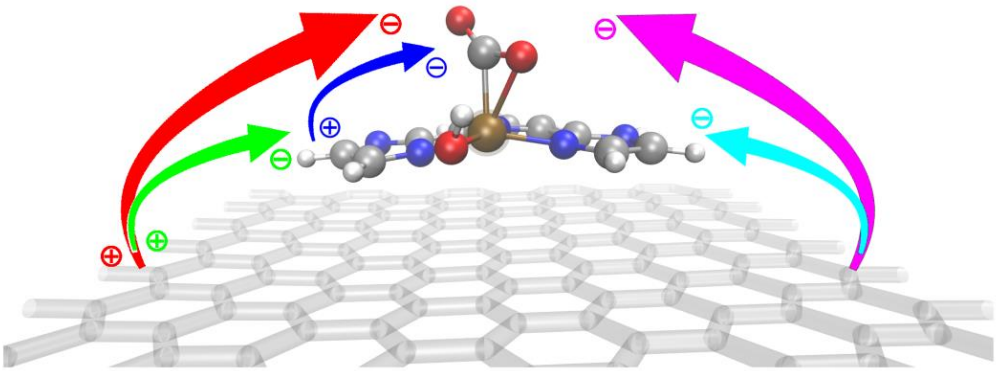
B.M. Szyja

[1]*Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland*

In this work we unravel the role of the system components in the charge transfer (CT) processes occurring in the 2-electron reduction of CO_2. We focus our analysis on the pincer-complex/graphene composite system in order to explain the role of the donors of the pincer ligands on the elementary charge transfer processes. To achieve this goal, we have used the unique combination of the constrained DFT method [1] and computational hydrogen electrode [2] approach.

The results obtain this way allowed us to conclude that the catalytic performance of the system depends to a great extent on the electron donating properties of the Ru-pincer complex. We have determined, that the optimal charge transfer in the system is due to the easy, single step transfer to the activated CO_2 molecule and the energies required for such transfer are comparable to the overpotential of the reaction.

We have observed the trend in which the first coordination sphere of the Ru cation directly influences the CT energy – the more imine ligands coordinating the Ru, the lower ECT is, regardless on the transfer direction. This trend fits in the HSAB theory, according to which imine ligands are considered the harder donors than carbenes. On the contrary, the overpotentials determined for the Ru-CCC, Ru-CNC, Ru-NCN and Ru-NNN pincers did not show the same trend, what implies that the interactions of the Ru site and the CO_2 reactant do not change linearly, but rather are characterized by the optimum interaction strength



Rys. 1. Charge transfer directions investigated in this work.

References

[1] N. Holmberg, K. Laasonen, J. Chem. Theory Comput. 2017, 13, 2, 587–601

[2] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 46, 17886–17892

Acknowledgements: This research has been finaced by NCN - OPUS 11: 2016/21/B/ST4/03699. Computational resourced have been provided by PLGrid infrastructure.

Możliwości wykorzystania symulacji komputerowych oraz metod teoretycznych do modelowania i wyjaśniania zjawisk adsorpcyjnych na przykładzie adsorpcji pirolu, furanu i tiofenu w porach węgli aktywnych

S. Furmaniak[1], P.A. Gauden[2], A. Błajet-Kosicka[1]

[1]*Akademia Nauk Stosowanych im. Stanisława Staszica w Pile, ul. Podchorążych 10, 64-920 Piła, Polska*
[2]*Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii,*
Zespół Charakterystyki i Modelowania Nanomateriałów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska

Adsorpcja odgrywa istotną rolę w wielu obszarach, wśród których wymienić można rozmaite procesy przemysłowe, uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków, ochronę środowiska czy medycynę i farmację. W związku z tym, procesy adsorpcyjne stanowią przedmiot zainteresowania wielu grup badawczych. Rozwojowi metod syntezy i charakteryzacji adsorbentów oraz możliwości badań doświadczalnych zjawisk adsorpcyjnych towarzyszy postęp w zakresie powiązanych metod teoretycznych. Symulacje komputerowe (przede wszystkim metodami dynamiki molekularnej czy typu Monte Carlo) oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne dają możliwość bezpośredniego wglądu w mechanizm adsorpcji na poziomie cząsteczkowym, zaś modele i inne metody teoretyczne służące do analizy danych adsorpcyjnych ułatwiają ich interpretację, porównywanie czy też wskazywanie i wyjaśnianie ogólnych prawidłowości. Choć badania doświadczalne mogą same w sobie dostarczać interesujących wyników, to jednak często są one łączone z zastosowaniem mniej lub bardziej zaawansowanych technik teoretycznych, np. sprowadzających się do opisu danych za pomocą modeli matematycznych. Co więcej, w niektórych przypadkach metody symulacyjne mogą stanowić alternatywę dla pomiarów eksperymentalnych. Zalety eksperymentów komputerowych mogą ujawnić się, między innymi, podczas badań systematycznych, np. dotyczących wpływu parametrów strukturalnych lub chemicznych adsorbentu na jego właściwości adsorpcyjne [1,2]. W takich przypadkach symulacje komputerowe mogą dostarczyć bogatego zestawu danych bez konieczności żmudnego powtarzania pomiarów dla serii materiałów. Metody teoretyczne pozwalają też na przewidywanie nowych zjawisk czy prawidłowości oraz postulowanie struktur nowych adsorbentów, a tym samym mogą wyznaczać kierunki badań doświadczalnych.

Głównym celem niniejszego doniesienia jest przedstawienie wybranych metod teoretycznych stosowanych przez autorów do modelowania, analizy, interpretacji oraz wyjaśniania zjawisk adsorpcyjnych. Wśród nich ważne miejsce zajmują symulacje metodami Monte Carlo, które nie tylko generują izotermy adsorpcji, ale również dają wgląd w entalpię procesu. Poza symulacjami prezentacja dotyczy również metod teoretycznych stosowanych do analizy izoterm adsorpcji, w szczególności: wyznaczania stałej Henry'ego (jako prostego parametru odzwierciedlającego energetykę oddziaływań cząsteczek adsorbatu z powierzchnią adsorbentu) oraz generowania krzywych rozkładu potencjału adsorpcyjnego (jako sposobu wglądu w mechanizm zapełniania porów).

Możliwości omawianych metod przedstawiono na przykładzie adsorpcji par pirolu, furanu i tiofenu w porach węgli aktywnych. Adsorbaty te wybrano jako proste heterocykliczne związki aromatyczne. W badaniach wykorzystano serię modelowych struktur węglowych o systematycznie zmieniającej się porowatości [3]. Łączne zastosowanie symulacji molekularnych oraz metod analizy teoretycznej pozwoliło na ilościowe ujęcie zależności pomiędzy strukturą porowatą węgli aktywnych a ich właściwościami adsorpcyjnymi względem badanych związków.

Literatura

[1] S. Furmaniak, Environ. Technol. 36 (2015) 1984
[2] S. Furmaniak, P.A. Gauden, A. Patrykiejew, G. Szymański, R. Miśkiewicz, P. Kowalczyk, Chem. Eng. Commun. 208 (2021) 171
[3] S. Furmaniak, Comput. Methods Sci. Technol. 19 (2013) 47

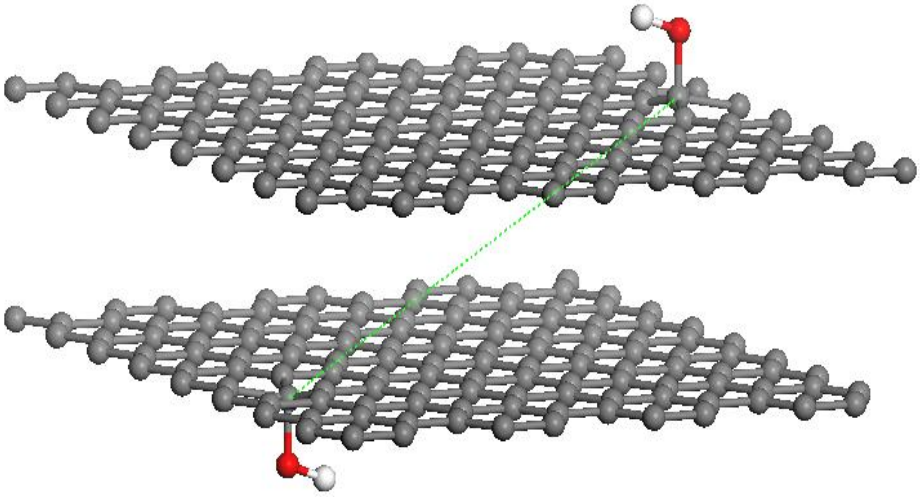
Podziękowania: S.F. oraz P.A.G. składają podziękowania dla Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego (PCSS) w Poznaniu za udostępnienie mocy obliczeniowej na klastrze.

Własności elektrodonorowe materiałów grafenowych - modelowanie teoretyczne

M. Białoruski

Wydział Chemii UJ, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

Modelowanie molekularne właściwości fizycznych układów grafenowych traktowanych plazmą stwarza wyzwanie pogodzenia wysokich kosztów obliczeniowych metod DFT z potrzebą zapewnienia odpowiednio licznej populacji różnych dystrybucji grup funkcyjnych na powierzchni grafenu dla bliższego eksperymentowi modelowania. Prezentacja traktuje o opracowanych technikach generowania grup modeli (rys.1), wykorzystania formalizmu ciasnego wiązania oraz optymalizacji parametrów SK.



Rys. 1. Przykładowy wygenerowany centrosymetryczny model.

Podziękowania: Serdeczne podziękowania dla Narodowego Centrum Nauki, dzięki któremu badania zostały sfinansowane w ramach grantu 2020/37/B/ST5/03451.

Plakaty

Węglowe nanokompozyty CCL/LFP do systemów magazynowania energii na potrzeby zielonej transformacji

J. Bielewski, M. Bakierska, M. Halkiewicz, M. Molenda

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

W ostatnich latach postęp technologii sprawił, iż popyt na energię elektryczną stale wzrasta. W związku z tym rośnie także zapotrzebowanie na magazynowanie tej energii. Obecnie dominującą technologią na rynku są akumulatory litowo-jonowe (Li-ion), która pomimo swojej dojrzałości wymaga dalszego rozwoju. Rozwój ten skupia się na tworzeniu wydajniejszych, tańszych i bardziej przyjaznych środowisku akumulatorów, przez co poszukiwane są nowe materiały elektrodowe, pozwalające sprostać tym oczekiwaniom. Jednym z obiecujących kierunków prowadzonych prac badawczych jest tworzenie kompozytów elektrodowych na bazie węgla. Kompozyty te, zawierające różne alotropowe formy węgla, wykazują szereg polepszonych własności fizycznych i elektrochemicznych [1]. Pośród różnych kompozytów węglowych na szczególną uwagę zasługują nanokompozyty węglowe pokrywające materiał aktywny przewodzącą warstwą węgla (ang. Conductive Carbon Layer - CCL). Nanokompozyty tego typu pozwalają zastąpić lub zmniejszyć ilość używanych dodatków węglowych w trakcie tworzenia elektrod, jednocześnie zapewniając odpowiednie przewodnictwo elektronowe, co przekłada się na zwiększenie gęstości energii końcowego ogniwa oraz bardziej ekologiczny proces produkcji. Dodatkowo pokrycie materiału aktywnego węglem może chronić materiał przed pękaniem oraz ubocznymi reakcjami na powierzchni. Dzięki tym właściwościom CCL może z powodzeniem zostać wykorzystany do tworzenia nanokompozytów z takim materiałem jak fosforan litowo-żelazowy ($LiFePO_4$, LFP), który charakteryzuje się niskim przewodnictwem [2]. Co więcej LFP jako materiał przyjazny środowisku, tani w produkcji, o wysokiej stabilności chemicznej oraz wysokiej odwracalności kulombowskiej spełnia wiele z wymagań stawianych przed nowymi materiałami elektrodowymi do ogniw Li-ion.

Celem prezentowanej pracy była synteza nanokompozytów CCL/LFP oraz zbadanie ich właściwości fizycznych oraz elektrochemicznych. Nanokompozyty otrzymano na drodze wodnej impregnacji przy użyciu roztworów kwasu piromelitowego (PMA) oraz poli-N-vinyloformamidu (PNVF) [3], będących źródłem węgla oraz LFP w postaci proszku. Wykonano serię syntez, zmieniając stosunek PMA i PNVF do LFP tak, aby otrzymać końcowe nanokompozyty o różnym stosunku węgla do LFP. Właściwości nanokompozytów CCL/LFP scharakteryzowano takimi metodami, jak dyfrakcja rentgenowska (XRD), analiza termograwimetryczna (TGA), niskotemperaturowa sorpcja azotu (N_2-BET). W celu wyznaczenia parametrów elektrochemicznych nanokompozytów wykorzystano je jako materiał katodowy do złożenia ogniw litowych na których wykonano galwanostatyczne testy ładowania-rozładowania (GCDT) oraz woltamperometrię cykliczną (CV). Wykazano iż otrzymane nanokompozyty charakteryzowały się dobrymi parametrami elektrochemicznymi, w tym zwiększonym przewodnictwem elektrycznym oraz wydajnością. Wykazano, iż możliwe jest zastąpienie dodatków węglowych warstwami CCL.

Literatura

[1] A. Mauger, C. Julien, Ionics 20 (2014) 751
[2] J. Świder et al., Funct. Mater. Lett. 9 (2016) 1641007
[3] M. Molenda et al., Patent USA no. US 8,846,135 B2, 2014

Co-doped Graphene Nanoplatelet Catalysts to Accelerate Oxygen Evolution Reaction

T. Darvishzad, P. Stelmachowski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Water electrolysis or otherwise familiarized electrocatalytic water splitting is a field of energy research predestinated for the quick generation of bulk hydrogen from water.[1] As water is a molecule of hydrogen and oxygen, therefore electrolysis of water produces oxygen at the anode and hydrogen at the cathode which are conventionally known as oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER). In definition, complete electrolysis of a water molecule should occur with an applied potential of almost 1.23 V vs. a reversible hydrogen electrode (RHE).[2] However, the kinetic complexities of this reaction, associated mainly with the anodic OER, and internal energy loss due to increasing entropy which occurs at a near adiabatic condition, altogether increases the cell voltage of electrolysis that leads to significant energy loss.[3] To avoid this, several materials have been fabricated to be catalyzing these half-cell reactions with relatively lower over-potentials.

We investigated the effect of active phase concentration by synthesizing a series of catalysts with cobalt spinel as the active phase and graphene nanoplatelet (GNP) with a surface area of 170 $m^2.g^{-1}$ and particle diameter of 7 nm as conductive carbon support. To this end, firstly GNP surface was modified by a short exposure to air plasma (5 minutes). Then, it was mixed with cobalt(II) perchlorate solution in the acetate buffer (pH 5, 0.1 M) and shaken for 24 hours. Afterwards, we applied a simple synthesis method by precipitating the catalyst particles in pH 9 by adding KOH 0.1 M. All the activity and stability tests of the catalysts were measured by using electrochemical techniques; chronoamperometry (CA), linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with a Biologic bipotentiostat setup BP-300 connected to a rotator model Biologic RC-10K. We used a rotating ring-disk electrode (RRDE) with a glassy carbon electrode (GCE) of a 3 mm diameter as a disk. Catalyst ink was prepared by suspending 1.9 mg ground catalyst powder in 375 µL water, 125 µL isopropanol and 25 µL Nafion solution (5%). Then the ink was left in the ultrasound bath for 30 minutes. A thin layer of catalyst ink was deposited on the GCE surface by using a micropipette and dried at room temperature for 45 minutes with 200 rpm rotation, resulting in a catalyst loading of 200 $\mu g.cm^{-2}$. We used EIS to correct the iR drop of applied potentials. CA measurement was performed in a set of 9 potential steps with 50 mV intervals, starting from a little before OER onset potential. The potential was kept constant for 15 minutes in each step. As anticipated, the electrocatalytic activity of materials improved by increasing the concentration of cobalt. We obtained only 342 mV overpotential at 10 $mA.cm^{-2}$ current by using 2000 $mg.L^{-1}$ cobalt solution as the best result in this series. Interestingly, our cobalt-free plasma-treated supports which were just in contact with water or acetate buffer pH 5 for 24 hours also exhibited an enhancement in catalytic activity. The double layer capacitance (C_{dl}) measurements showed that for the GNP-air-Co-1500 sample, we obtained more than 10 mF C_{dl} value, which did not increase for the GNP-air-Co-2000 sample, as anticipated for cobalt saturation on the catalyst surface. CVs were recorded at ΔE=0-2 V vs.RHE with a slow scan rate of 5 $mV.s^{-1}$ exhibited high activity and very good stability of our catalysts. Cobalt-free catalysts were activated after exposure to a high potential of 1.83 V vs.RHE in CA measurements. By integrating redox peaks from CV measurements, we calculated the number of cobalt ions prone to surface oxidation-reduction reactions. The catalysts' OER activity is enhanced by increasing the number of cobalt ions.

References

[1] Y. Shi, B. Zhang, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 1529.
[2] N. Sato, G. Okamoto, Electrochim. Acta 1965, 10, 495.
[3] S. Anantharaj, S. Noda, Small 2019, 1905779, 1905779.

Acknowledgements:: This study was financially supported by the National Science Center, Poland, project number 2020/37/B/ST5/01876.

Wielościenne nanorurki węglowe z osadzonymi atomami metali przejściowych – nowy katalizator do ogniw paliwowych

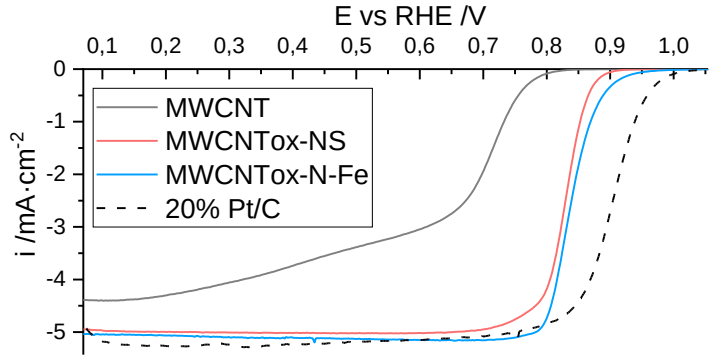
K. Górecki, S. Wierzbicki, S. Sadecki, K. Kruczała

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

Z roku na rok, w związku z nieustającym rozwojem cywilizacji, rośnie zapotrzebowanie na energię. Niestety, większość źródeł energii wykorzystywanych obecnie jest nieodnawialna, a szerokie użycie paliw kopalnych przyczynia się do emisji znacznych ilości gazów cieplarnianych. Coraz więcej wysiłków jest więc podejmowanych w celu opracowania nowych, alternatywnych źródeł energii. Skutecznym sposobem na ograniczenie efektu cieplarnianego, poprzez zmniejszenie udziału wysokoemisyjnych systemów opartych o silniki cieplne, jest wprowadzenie systemów wykorzystujących energię elektryczną, pozyskiwaną w sposób bezemisyjny [1,2].

Ogniwa paliwowe, które pozwalają na konwersję energii chemicznej zgromadzonej w paliwie na energię elektryczną, są obiecującym rozwiązaniem problemu elektromobilności. Największe znaczenie uzyskują w ostatnim czasie ogniwa z membranami polimerowymi, zarówno protono-, jak i anionoprzewodzącymi [3,4]. Te ostatnie umożliwiają wykorzystanie katalizatorów reakcji redukcji tlenu (ORR) niezawierających metali szlachetnych [5]. Celem tej pracy jest uzyskanie katalizatora opartego o zmodyfikowane materiały węglowe – funkcjonalizowane, wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) zawierające pojedyncze atomy metali przejściowych osadzone w swojej strukturze.

Platyna, obecnie komercyjny standard świata katalizatorów, pozwala osiągnąć potencjał startowy reakcji redukcji tlenu (E_{onset}) 1,00 V przy pożądanym mechanizmie czteroelektronowym, podczas gdy niemodyfikowane nanorurki węglowe zatrzymują się przy potencjałach sięgających 0,79 V i około 3,5 wymienianych elektronów (co sugeruje udział niepożądanego mechanizmu z dwoma etapami dwuelektronowymi). Utlenienie nanorurek węglowych, oraz wprowadzenie heteroatomów, (azotu i siarki) pozwala podnieść potencjał startowy redukcji do około 0,90 V, co świadczy o wzroście aktywności, oraz liczbę wymienianych elektronów do około 3,8, co wskazuje na zwiększenie selektywności. Wprowadzenie atomów żelaza [6] umożliwiło osiągnięcie E_{onset} rzędu 0,94 V i liczby wymienionych elektronów



Rys. 1. Krzywe LSV badanych materiałów katalitycznych.

3,8-3,9, co wskazuje na to, iż odpowiednie modyfikacje materiałów węglowych, pozwalają na otrzymanie bardzo aktywnego i selektywnego katalizatora ORR (Rys. 1). Dodatkowo, na widmach ramanowskich oraz dyfraktogramach proszkowych niewidoczne są sygnały pochodzące od klastrów żelaza (widoczny jest jedynie sygnał pochodzący od materiału węglowego), co sugeruje osiągnięcie dotowania pojedynczymi atomami.

Literatura

[1] K.N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1212

[2] R. Gutru, Z. Turtayeva, F. Xu, G. Maranzana, R. Thimmappa, M. Mamlouk, A. Desforges, B. Vigolo, Int. J. Hydrog. Energy 48 (2023) 3593

[3] Ł. Łańcucki, S. Schlick, M. Danilczuk, F.D. Coms, K. Kruczała, Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 3

[4] Sz. Wierzbicki, J.C. Douglin, R.K. Singh, D.R. Dekel, K. Kruczała, ACS Catal. 13 (2023) 2744

[5] Sz. Wierzbicki, T. Darvishzad, J. Gryboś, P. Stelmachowski, Z. Sojka, K. Kruczała, Catal. Today 418 (2023) 114043

[6] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli, K. Tammeveski, Electrochim. Acta 218 (2010) 303

Podziękowania: Badania finansowane w ramach projektu "Dotowane nanorurki węglowe z atomowo rozproszonymi metalami jako innowacyjne dwufunkcyjne katalizatory utleniania i redukcji tlenu.", realizowanego w ramach programu IDUB na UJ.

Domieszkowanie metalami przejściowymi jako metoda optymalizacji właściwości katalitycznych szkieł potasowych aktywnych w dopalaniu sadzy

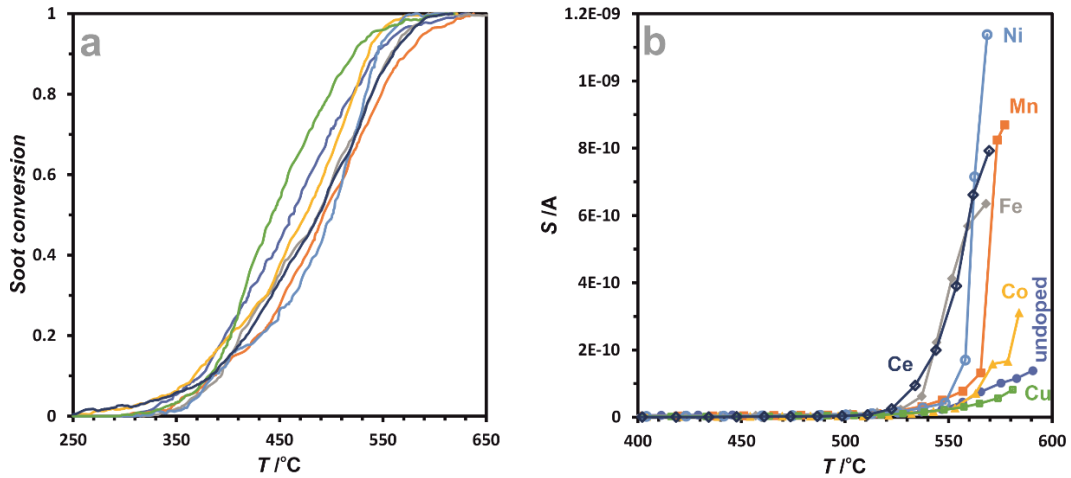
E. Jarosz[1], P. Legutko[1], M. Dziadek[2], G. Grzybek[1], M. Marzec[3], M. Michalik[4], A. Adamski[1]

[1]*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*
[2]*AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*
[3]*AGH, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*
[4]*Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków, Polska*

Przełomem w ograniczeniu emisji pyłów (głównie sadzy) było wprowadzenie filtrów cząstek stałych. Pozwoliło to na znaczne ograniczenie emisji tych niekorzystnie wpływających na zdrowie zanieczyszczeń. Filtry takie wymagają jednak fazy aktywnej katalitycznie, która pozwoli na ciągłą ich regenerację w temperaturze gazów odlotowych, niższej niż temperatura samoczynnego zapłonu węgla. Najbardziej obiecującą alternatywą do aktualnie stosowanych układów opartych na metalach szlachetnych, wydaje się zastosowanie metali alkalicznych, ale muszą one być stabilizowane w matrycach tlenkowych. Interesujące wyniki uzyskano dla szkieł alkalicznych, brakuje natomiast badań szkieł alkalicznych dodatkowo domieszkowanych metalami redoksowymi. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu domieszkowania metalami przejściowymi na właściwości katalityczne układów zawierających modyfikowane szkła potasowe aktywne w procesie dopalania sadzy.

Wychodząc z SiO_2, K_2CO_3 i $CaCO_3$ poprzez stopienie mieszaniny w temp. 1345°C w czasie 1h zsyntetyzowano szkła potasowe ($25K_2O$-$59SiO_2$-16CaO mol%). Szkła domieszkowane (5 mol%) przygotowano w wyniku przetopienia szkła z odpowiednim tlenkiem metalu w 1340°C/0,5h. Amorficzny charakter otrzymanych próbek potwierdzono metodami XRD i RS, ich skład chemiczny metodą XRF, powierzchnię zbadano metodami XPS, DRIFT oraz UV/Vis-DR. Zbadano ponadto aktywność zsyntetyzowanych katalizatorów zarówno w ścisłym, jak i luźnym kontakcie w atmosferze zawierającej NO i bez niego.

Otrzymane wyniki wykazały dużą aktywność domieszkowanych szkieł potasowych, szczególnie widoczną w kontakcie luźnym (Rys. 1a) – różnica T_{50} dla próbek testowanych w kontakcie luźnym i ścisłym wahała się pomiędzy 80 a 120°C. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla szkieł zawierających tlenki kobaltu oraz miedzi i te układy wymagają dalszych badań pod względem doboru optymalnego stężenia domieszki. Widoczna jest korelacja pomiędzy aktywnością katalityczną a stabilnością potasu na powierzchni (Rys. 1b), co sugeruje mechanizm obejmujący stabilizację form węglanowych na powierzchni szkła.



Rys. 1. Temperaturowe zależności konwersji sadzy na domieszkowanych metalami szkłach potasowych (a) oraz sygnału desorpcji potasu z tych szkieł (b).

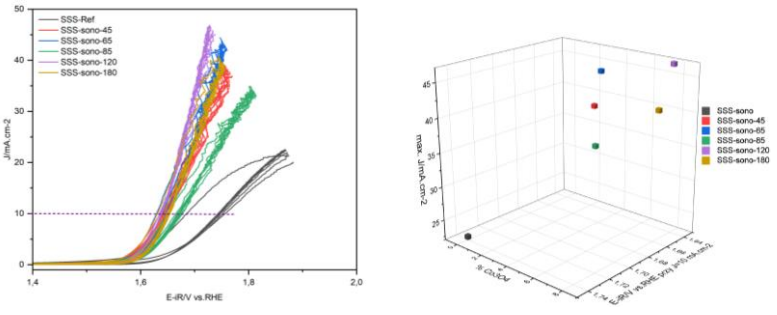
Podziękowania: Niniejsza praca została sfinansowana ze środków Priorytetowego Obszaru Badawczego Anthropocene w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza" w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Optymalizacja warunków syntezy spinelu kobaltowego osadzonego na materiałach węglowych dotowanych azotem w celu uzyskania wysokoaktywnych i stabilnych elektrokatalizatorów anodowego wydzielania tlenu

A. Jurczyk, T. Darvishzad, G. Grzybek, P. Stelmachowski
Uniwersytet Jagielloński wydział Chemii, ul Gronostajowa 2 Kraków

Ciągły wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną skłania do badań nad nowoczesnymi sposobami otrzymywania oraz magazynowania jej. Jednym z nich jest elektroliza wody, podczas której otrzymywany jest wodór. Wyzwaniem badań nad tym procesem jest stworzenie odpowiedniego elektrokatalizatora, który obniży nadpotencjał(η) reakcji anodowego wydzielania tlenu (OER). Z dotychczasowych badań wynika, że w tym celu dobrze sprawdzają się związki metali przejściowych takich jak Ni, Co lub Fe osadzone na nośniku węglowym dotowanym azotem. Azot wbudowany do struktury nośnika węglowego może zapewnić zwiększenie przewodnictwo elektryczne układu, a co za tym idzie wyższą aktywność w procesów elektrochemicznych [1]. Materiały kompozytowe zawierające spinel kobaltowy Co_3O_4 można otrzymywać na różne sposoby, jednym z nich jest szybka i wydajna metoda sonochemiczna. Opiera się ona na działaniu ultradźwiękami na roztwór zawierający kationy metalu oraz nośnik, zachodzi wówczas kawitacja, generując punktowo wysokie temperatury oraz ciśnienia, dzięki nim na powierzchni nośnika osadza się faza tlenkowa [2].

Podczas badań optymalizowano warunki syntezy sonochemicznej takie jak jej czas, ilość użytego prekursora kobaltu oraz zastosowanie modyfikacji powierzchniowej materiałów węglowych. Do badań jako podłoża użyto trzech rodzajów mezoporowatych materiałów węglowych: referencyjny - SSS oraz dotowane azotem SAA N: 4,9% oraz AAA N: 6,3%. Czas syntezy wybrano na podstawie pomiarów elektrochemicznych LSV parametrem branym pod uwagę był η przy 10mA/cm^2 oraz aktywność danego katalizatora. Najwyższą aktywnością charakteryzuje się materiał sonikowany przez 2h natomiast jego η reakcji OER przy 10 mA/cm^2 jest porównywalny z materiałem syntezowanym przez 1h (Rys.1.), następne syntezy wykonywano przez 1h. Następnie przy wybranym czasie sonikacji sprawdzano ilość użytego prekursora oraz wykonywano syntezę na materiałach dotowanych azotem. Na podstawie badań stwierdza się, iż aktywność nie rośnie liniowo wraz z ilością osadzonego spinelu oraz że na materiałach węglowych nie można osadzić więcej niż graniczna ilość 8% Co_3O_4.



Rys. 1A. Pomiary LSV dla serii materiałów wykonanych w celu optymalizacji czasu sonikacji na referencyjnych materiałach węglowych. 1B Porównanie parametrów aktywności katalizatora (max. J/mA·cm^{-2}), nadpotencjału przy J=10 mA·cm^{-2} oraz ilości osadzonego spinelu kobaltowego

Literatura

[1] P. Stelmachowski, J. Duch, D. Sebastián, M. J. Lázaro and A. Kotarba, Materials, 14(2021)
[2] Z. Li, T. Zhuang, J. Dong, L. Wang, J. Xia, H. Wang, X. Cui and Z. Wang, Ultrason Sonochem, 71(2021)

Podziękowania: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

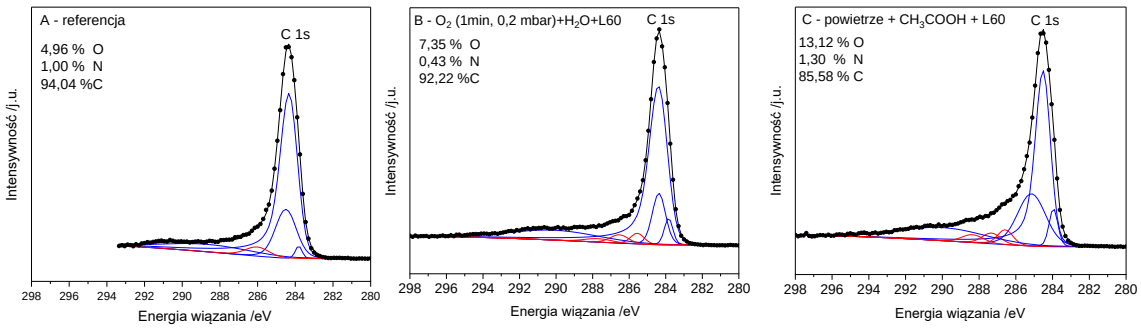
Modyfikacja materiałów węglowych za pomocą plazmy niskotemperaturowej i wykorzystaniu gazów utleniających, biernych i redukujących

K. Kadela, G. Grzybek, P. Stelmachowski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

Materiały węglowe znajdują szerokie zastosowanie zarówno w adsorpcji jak i w katalizie, jednak cechuje je słaba dyspersja w rozpuszczalnikach polarnych i bierność chemiczna, dlatego w celu poprawy ich reaktywności stosuje się modyfikacje. Najbardziej popularna jest funkcjonalizacja za pomocą metod mokrych natomiast ze względu na użycie kwasów utleniających, wysokiej temperatury i długiego procesu, który często prowadzi do zmian strukturalnych materiału poszukuje się alternatywnych metod. Stąd niskotemperaturowa plazma, która w łatwy, szybki i kontrolowany sposób pozwala na wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych na powierzchnię materiału odgrywa coraz większą rolę. Plazma jest zjonizowanym, naładowanym elektrycznie gazem zawierającym duże stężenie jonów, elektronów, rodników, fotonów, a w zależności od użytego rodzaju gazu pozwala na wprowadzenie różnych tlenowych grup funkcyjnych. Zastosowanie plazmy pozwala na precyzyjną modyfikację materiałów w ten sposób polepszając właściwości fizykochemiczne powierzchni, a tym samym zwiększając szanse na ich potencjalne zastosowanie.

W przedstawionych badaniach wykonano serię pomiarów mających na celu optymalizację funkcjonalizacji zarówno papieru grafenowego jak i płatków grafenowych za pomocą plazmy. W tym celu użyto różnych gazów (O_2, CO_2, powietrze, Ar, C_2H_4:CO_2). Dla każdej z plazm wybrano optymalne parametry modyfikacji (czas użycia plazmy, ciśnienie i moc generatora). Zastosowanie tego rodzaju funkcjonalizacji prowadzi do zmiany pracy wyjścia, która zależy od ilości i rodzaju grup funkcyjnych. Praca wyjścia opisuje właściwości elektrodonorowe, związane z funkcjonalizacją powierzchni, a jej pomiar można wykonać przy użyciu sondy Kelvina. Ilość i typ wprowadzonych grup funkcyjnych badano za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X, właściwości strukturalne materiałów zostały zbadane przy użyciu spektroskopii Ramana. Ponieważ obserwowane po plazmie zmiany powierzchni dla obu materiałów nie są stabilne i zanikają wraz z upływem czasu, to pomiary właściwości powierzchniowych zostały wykonane zaraz po modyfikacji jak i po kontakcie materiału z wodą oraz innymi cieczami w celu sprawdzenia ich reaktywności w reakcjach postplazmatycznych. Stwierdzono, że użycie gazu zawierającego węgiel organiczny skutkuje syntezą filmu polimerowego na badanym materiale. Tego typu funkcjonalizacja powoduje, że powierzchnia jest wysoce reaktywna i bogata w rodniki, co może prowadzić do zwiększenia gęstości powierzchniowych grup funkcyjnych po utlenieniu *in situ* filmu polimerowego. Najefektywniejsze wprowadzenie dodatkowych tlenowych grup funkcyjnych na powierzchnię było możliwe przy użyciu ciekłego CH_3COOH do stabilizacji powierzchni materiału po traktowaniu plazmą.



Rys. 1 Widma XPS C 1s dla płatków grafenowych A- referencja, B- po modyfikacji plazmą tlenową oraz C- po modyfikacji plazmą powietrze.

Podziękowania: Prezentowane badania stanowią część projektu OPUS o numerze 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce.

Wpływ morfologii nośnika cerowego na strukturę i morfologię depozytów węglowych powstałych na powierzchni katalizatorów kobaltowych w reakcji reformingu parowego etanolu

A. Kierys, J. Lupa, A. Sienkiewicz, M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, pl. M. Curie Skłodowskiej 3, 20-031, Lublin

Wodór według wielu prognoz stanie się paliwem przyszłości. Ponadto można go uznać za „czysty" nośnik energii odnawialnej pod warunkiem, że sposób jego wytwarzania jest przyjazny środowisku naturalnemu. Etanol pozyskany z biomasy (bio-etanol) jest jednym z surowców do wytwarzania wodoru, który doskonale spełnia ten warunek. Spośród różnych paliw ciekłych, jakie mogłyby stać się źródłem wodoru, tylko bio-etanol może być w łatwy sposób otrzymany praktycznie przez każdego, w dowolnych warunkach i miejscu na świecie z odnawialnych surowców pochodzenia roślinnego. Jedyną wadą etanolu jako surowca do reformingu jest obecność wiązań C—C w jego cząsteczce, co sprawia, że liczba nieselektywnych dróg przemian C_2H_5OH jest duża. Konwersji etanolu z parą wodną mogą towarzyszyć takie reakcje jak odwodnienie, odwodornienie jak i rozkład, co prowadzi do powstania produktów ubocznych, takich jak węglowodory, aldehyd octowy, tlenek węgla, a także depozyt węglowy. Osadzający się na powierzchni katalizatora węgiel powoduje nie tylko spadek aktywności katalitycznej, ale również wzrost oporów złoża wobec przepływającego gazu. Dlatego trudności związane z realizacją procesu reformingu parowego etanolu polegają na opracowaniu takich katalizatorów, które będą odporne na niekorzystne zjawisko „zawęglania" katalizatora [1, 2]. Jednym z kluczowych warunków, jakie muszą spełniać katalizatory tego procesu, by zapobiegać zjawisku „zawęglania" jest wysoka dyspersja fazy aktywnej na powierzchni nośnika. Stabilne zdyspergowanie fazy aktywnej na powierzchni i uniemożliwienie łączenia krystalitów można uzyskać stosując nośnik o maksymalnie rozwiniętej powierzchni. W przypadku reformingu parowego etanolu atrakcyjnym nośnikiem katalizatorów tego procesu jest nanokrystaliczny tlenek ceru o wysokorozwiniętej powierzchni. Materiał o takich parametrach można uzyskać w prosty sposób stosując usieciowany polimer jako matrycę porotwórczą [3].

W niniejszej pracy tlenek ceru wytworzono w oparciu o Amberlite® XAD7HP i osadzono na nim fazę kobaltową metodą mokrej impregnacji, uzyskując katalizator Co/CeO_2, dla którego oceniono odporność na „zawęglanie" w warunkach reformingu parowego etanolu. Otrzymany układ porównano do analogicznego materiału otrzymanego z wykorzystaniem komercyjnego tlenku ceru (Aldrich). Dla wszystkich materiałów uzyskano informacje o podstawowych właściwościach fizykochemicznych za pomocą nowoczesnych technik badawczych (XRD, XPS, TPR, TEM). Strukturę i morfologię depozytów węglowych tworzących się na powierzchni katalizatorów kobaltowych określono poprzez zastosowanie wysoko rozdzielczej mikroskopii elektronowej (HRTEM). Uzyskane wyniki nie pozostawiają wątpliwości, że układ otrzymany na bazie nośnika wytworzonego w oparciu o Amberlite® XAD7HP jest lepiej zdyspergowany, a tym samym bardziej odporny na „zawęglanie" w porównaniu do analogicznego materiału wyprodukowanego z wykorzystaniem komercyjnego tlenku ceru.

Literatura

[1] A. Machocki, Przem. Chem. 85 (2006) 1045-1048
[2] S. Hull, N. Miniajluk, J. Trawczyński, Przem. Chem. 92 (2013) 547-550
[3] A. Sienkiewicz, A. Kierys, Microp. Mesop. Mater. 318 (2021) 111032.

Zastosowanie plazmy do modyfikacji powierzchni biomateriałów węglowych: połączenie badań teoretycznych i aplikacyjnych

M. Golda-Cepa[1], D. Kumar[1], M. Bialoruski[1], J. Duch[1], S. Lasota[2], Z. Madeja[2], M. Brzychczy-Włoch[3], W. Piskorz[1], A. Kotarba[1]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,*
[2] *Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński,*
[3] *Zakład Molekularnej Mikrobiologii Medycznej, Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego*

Ze względu na hydrofobowy charakter materiałów węglowych, ich powierzchnie wymagają sfunkcjonalizowania głównie w kierunku poprawy zwilżalności i biokompatybilności. W badaniach wykorzystano szereg materiałów węglowych o różnej strukturze i reaktywności (m.in. płatki i papier grafenowy, nanorurki, HOPG) płatki które funkcjonalizowano niskotemperaturową plazmą tlenową w celu wprowadzenia powierzchniowych grup funkcyjnych[1,2]. Rodzaj i stężenie powierzchniowe grup funkcyjnych kontrolowane było poprzez dobór parametrów plazmy, takich jak: rodzaj wzbudzanego gazu, czas trawienia, energia wzbudzania czy ciśnienie w komorze. Otrzymane powierzchnie zostały kompleksowo scharakteryzowano spektroskopowo (m.in. LDI-MS, RS) oraz mikroskopowo (SEM, TEM, AFM). Ponadto wykonano testy biologiczne z wykorzystaniem linii komórkowej mysich fibroblastów (NIH/3T3)[2]. Do interpretacji wyników doświadczalnych zastosowano modelowanie molekularne z wykorzystaniem metody DFT (VASP) dla niezmodyfikowanych i funkcjonalizowanych powierzchni. Modele teoretycznie zweryfikowano porównując obliczone parametry (kąt zwilżania, praca wyjścia) z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie.

Otrzymane wyniki wykazały, że w wyniku ekspozycji na działanie plazmy, na powierzchnie materiałów węglowych zostają wprowadzone grupy funkcyjne. Odgrywają one kluczową rolę w zjawiskach i odziaływaniach na granicy faz powierzchnia implantu-tkanka. Na przykład wprowadzenie grup funkcyjnych na powierzchnię papieru grafenowego zmienia powierzchnię z hydrofobowej (kąt zwilżania wodą ~99°) na hydrofilową (5°). Poprzez dobór parametrów plazmy modyfikację można zawęzić do warstwy przypowierzchniowej nie zmieniając właściwości strukturalnych materiału węglowego.

Biologiczna rola wprowadzonych grup funkcyjnych została zbadana pod kątem adhezji komórek eukariotycznych (NIH/3T3) oraz bakterii patogennych (*S. aureus*, *P. aeruginosa*). Ilościowa analiza testów komórkowej wykazała znaczny wpływ funkcjonalizacji powierzchni na średni obszar zajęty przez komórki, oraz ich cechy morfologiczne (kolistość, wydłużenie). Uzyskane wyniki ilustrują bezpośredni związek pomiędzy powierzchniowymi grupami funkcyjnymi, zwilżalnością i biokompatybilnością oraz ryzykiem wystąpienia infekcji. Zastosowana metodologia łącząc badania eksperymentalne i teoretyczne dostarcza racjonalnych przesłanek do projektowania i optymalizacji powierzchni biomateriałów uwzględniając zjawiska i oddziaływania na poziomie molekularnym.

Literatura

[1] W. Pajerski, *et al.* Materials Science and Engineering: C 113 (2020): 110972
[2] J. Duch, *et al.* Applied Surface Science 539 (2021): 148190
[3] M. Golda-Cepa, *et al.* J. Mater. Chem. B, 2023, Accepted Manuscript (DOI: 10.1039/D3TB00536D)

Podziękowania: Badania zostało sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2020/37/B/ST5/03451.

Funkcjonalizacja grafenu powierzchniowymi grupami funkcyjnymi

M. Lofek[1,2], F. Zasada[1], P. Stelmachowski[1]

[1]*Wydział Chemii,* [2]*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*

Materiały węglowe z uwagi na swoje atrakcyjne właściwości m.in. rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne są szeroko stosowane jako katalizatory i adsorbenty. Dodatkowo, dzięki modyfikacji ich powierzchni można znacznie poprawić ich reaktywność oraz efektywność depozycji fazy aktywnej do zastosowań katalitycznych. [1]

Przedmiotem przedstawionych badań teoretycznych (DFT ang. *Density Functional Theory*) są modelowe ugrupowania tlenowe na powierzchni grafenu. Do modelowania modyfikacji płaszczyzny grafenu wybrano grupy hydroksylowe (-OH), karboksylowe (-COOH), karbonylowe (-CHO) oraz epoksydowe (-O-), dla krawędzi grafenu wybrano także grupę laktonową oraz laktolową. Dla wszystkich modeli określono optymalną geometrię oraz obliczono energię stabilizacji, zbadano także wpływ stężenia powierzchniowego grup na ich stabilność na płaszczyźnie grafenowej. Dla najstabilniejszej konfiguracji – grupy karboksylowej, wykonano modelowanie adsorpcji kationów kobaltu, którą badano poprzez symulację reakcji substytucji protonu. Zaproponowano adsorpcję kobaltu metalicznego, chlorku oraz dichlorku kobaltu, a także nadchloranu kobaltu.

Eksperymentalnym celem pracy było znalezienie metody modyfikacji grafenu pozwalającej na wprowadzenie jak największej ilości powierzchniowych grup karboksylowych. W tym celu płatki grafenowe modyfikowano: w roztworach kwasu azotowego oraz nadsiarczanu amonu, w parach kwasu azotowego oraz wykorzystując niskotemperaturową plazmę tlenową. Ilość wprowadzonego tlenu wyznaczono w oparciu o analizę elementarną, natomiast do określenia specjacji grup funkcyjnych wykorzystano spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS).

Wyniki badań teoretycznych wskazują, że wraz ze wzrostem stężenia tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni grafenu stabilność układu rośnie liniowo, zatem kolejne grupy są stabilizowane w podobny sposób bez wyraźnych oddziaływań lateralnych. Wstępne obliczenia pokazują, że do stabilnych form kobaltu zaadsorbowanego na grupie karboksylowej należy dichlorek oraz nadchloran kobaltu, dla których energie stabilizacji wynoszą odpowiednio: -1,11 oraz -0,99 eV, stąd też konieczność zwrócenia większej uwagi na zbadanie efektu przeciwjonu. Z kolei wyniki badań eksperymentalnych pokazały, że największą ilość karboksylowych grup funkcyjnych (68% z całkowitej ilości wprowadzonego tlenu, co stanowi blisko 5% at. stężenia powierzchniowego z analizy XPS) otrzymano w przypadku modyfikacji płatków grafenowych z użyciem par kwasu azotowego.

Literatura

[1] J. Duch, M. Gołda-Cępa, W. Piskorz, J. Rysz, A. Kotarba, Appl. Surf. Sci. (2021) 539

Podziękowania: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki

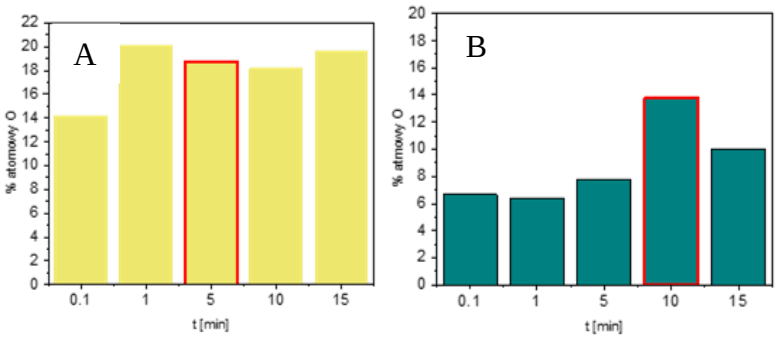
Optymalizacja depozycji tlenku kobaltu na modelowych materiałach węglowych (OMC, CNT, CNF) w celu uzyskania stabilnych komponentów o wysokiej aktywności elektrokatalitycznej

D. Maj, T. Darvishzad, G. Grzybek, A. Kotarba, P. Stelmachowski

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Funkcjonalizacja powierzchni materiałów węglowych wykorzystywana jest m.in. do zwiększania ich pojemności sorpcyjnej względem metali przejściowych. Użyteczną metodą jest zastosowanie plazmy niskotemperaturowej do wprowadzania powierzchniowych grup tlenowych. Optymalizacja plazmy jest potrzebna aby uniknąć degradacji materiału, ale także uzyskać jak największą ilość powierzchniowych grup funkcyjnych. Celem niniejszych badań było opracowanie materiałów opartych o materiały węglowe dotowane związkami metali przejściowych m.in. kobaltu, które znajdą zastosowanie jako katalizatory w reakcji elektrochemicznego rozkładu wody w celu produkcji wodoru. Kinetycznie ograniczone anodowe wydzielanie tlenu w tej reakcji limituje efektywność całego procesu. Motywacją do podjęcia tych badań jest rosnące zapotrzebowanie na energię, a w szczególności na sposoby jej magazynowania.

Materiały węglowe CNF (carbon nanofibers) i C_{KIT-6}-1200 (uporządkowany materiał węglowy na matrycy krzemowej KIT-6) zostały zmodyfikowane zoptymalizowaną plazmą tlenową w celu wytworzenia na ich powierzchni jak największej ilości grup funkcyjnych typu COO. Na podstawie analizy XPS (Rys. 1.) i dekonwolucji otrzymanych próbek wybrano optymalne czasy traktowania plazmą tlenową w zadanych warunkach tj. 10 min dla CNF oraz 5 min dla C_{KIT-6}-1200.



Rys. 1. Analiza elementarna % zawartości tlenu z pomiarów XPS dla A CKIT 1200 i B CNF 650-15 modyfikowanych plazmą z zastosowaniem różnych czasów modyfikacji.

W kolejnym etapie przeprowadzono depozycję fazy aktywnej w procesie hydrotermalnym, aby sprawdzić wpływ ilości fazy aktywnej na aktywność elektrokatalityczną w procesie wydzielania tlenu. W celu optymalizacji materiałów zastosowano roztwory jonów Co^{2+} o różnych stężeniach. Depozycję prowadzono poprzez starzenie hydrotermalne materiału węglowego wraz z prekursorem. Zoptymalizowaną procedurę dotowania kobaltem zastosowano także do materiału wyjściowego, bez wcześniejszego utleniania plazmą. Otrzymane próbki badano pod względem ilości fazy aktywnej i aktywności elektrokatalitycznej w reakcji anodowego wydzielania tlenu w środowisku zasadowym. Zauważono dwie tendencje związane ze wzrostem stężenia użytego prekursora. Dla materiału bazowego, bez modyfikacji plazmą, następuje wzrost nadpotencjału, czyli maleje aktywność, wraz ze wzrostem % wag. zawartości Co_3O_4, wykazany analizą XRF (X-Ray Fluorescence). Odwrotną tendencję obserwujemy dla próbek modyfikowanych plazmą przed depozycją. W tym przypadku użycie prekursora o większym stężeniu powoduje spadek wartości nadpotencjału, czyli wzrost aktywności.

Podziękowania: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Usuwanie depozytu węglowego z powierzchni katalizatorów procesu reformingu parowego etanolu

D. Potyczka[1], O. Wasiłek[1], G. Grzybek[1], M. Greluk[2], G. Słowik[2], P. Stelmachowski[1], A. Kotarba[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*

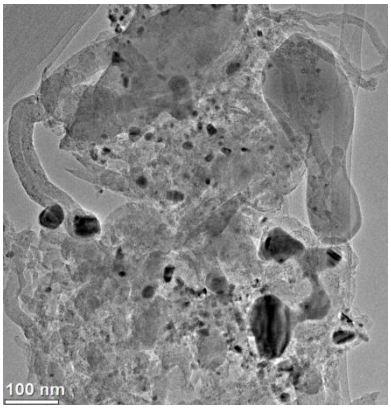
[2]*Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska*

Na świecie obserwowany jest ciągły wzrost zapotrzebowania na energię, tymczasem rezerwy paliw kopalnych się wyczerpują. Skłania to środowisko naukowe do szukania nowych rozwiązań, mogących zaspokoić aktualne potrzeby rynku energetycznego. Atrakcyjną metodą okazuje się być wykorzystywanie jako paliwa najlżejszego pierwiastka – wodoru.

Procesem umożliwiającym produkcję wodoru jest reforming parowy etanolu ze szczególnym uwzględnieniem użycia bioetanolu jako surowca. W reakcji etanolu z wodą, obok ścieżki prowadzącej do wodoru, może zachodzić wiele reakcji ubocznych[1]. Udział poszczególnych reakcji zależy od wielu czynników w tym właściwości użytych katalizatorów tj. rodzaju fazy aktywnej, jej dyspersji na powierzchni nośnika, rodzaju zastosowanego nośnika, efektywności promotorów. W roli katalizatorów procesu reformingu parowego etanolu badane są nośnikowe katalizatory metaliczne, gdzie w roli fazy aktywnej wykorzystuje się metale szlachetne oraz metale przejściowe takie jak kobalt czy nikiel. W roli nośników najczęściej występują tlenki metali np. glinu, ceru lub cynku[2].

Katalizatory reformingu parowego etanolu mogą ulegać dezaktywacji w warunkach reakcji, głównie na drodze powstawania depozytu węglowego (Rys. 1). Natura i ilość powstającego depozytu zależy od właściwości fizykochemicznych katalizatora i wpływu stosowanych promotorów. Depozyt ogranicza powierzchnię kontaktu fazy aktywnej z substratami reakcji, prowadząc do ograniczenia efektywności pracy katalizatora [3].

W ramach prezentowanej pracy porównano różne metody usuwania depozytu węglowego z katalizatorów kobaltowych po reakcji reformingu parowego etanolu, w których nośnikiem był Al_2O_3. Wykorzystano spalanie w atmosferze powietrza lub pary wodnej oraz plazmę tlenową. Celem zrozumienia obserwowanych różnic w przebiegu procesu regeneracji katalizatorów po procesie reformingu parowego etanolu (T = 500°C, EtOH;H_2O = 1:4, 21 h), naturę depozytu węglowego zbadano metodami XPS, TEM, spektroskopią Ramana. Przeprowadzone badania wskazują, iż warunki całkowitego usunięcia depozytu węglowegow zancznym stopniu zależą od właściwości katalizatora, przy czym obecność promotorów alkalicznych znacznie ułatwia ten proces.



Rys. 1. Obraz TEM katalizatora Co|α-Al_2O_3 po reakcji ESR.

Literatura:

[1] L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Chem. Rev. 112 (2012) 4094–4123.

[2] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, et al, Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2015), 132-148, 44.

[3] G. Grzybek, K. Góra-Marek, P. Patulski, M. Greluk, M. Rotko, G.Słowik, A. Kotarba, Applied Catalysis A, General 614 (2021) 118051.

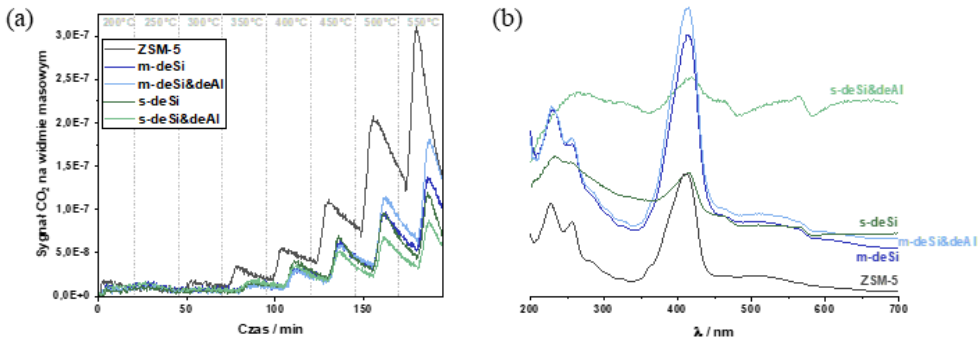
Podziękowania: Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2021/43/D/ST4/03016.

Natura chemiczna koksu w zeolitach hierarchicznych

O. Rogala[1], J. Sobalska[1], K. Góra-Marek[1], M. Smoliło-Utrata[1], J. Martínez-Triguero[2], F. Rey[2], K. Tarach[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa, 30-387 Kraków, Poland*
[2]*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain*

Zeolity, dzięki swej unikalnej mikroporowatości odpowiedzialnej za ich kształtoselektywne działanie katalityczne oraz obecności centrów kwasowych o zróżnicowanej lokalizacji, liczbie i mocy, stosowane są jako katalizatory w reakcjach z udziałem węglowodorów. Do najważniejszych procesów przemysłowych katalizowanych przez te mikroporowate glinokrzemiany zalicza się m.in. hydrokraking ciężkich destylatów ropy naftowej, procesy rafinacji prowadzące do zwiększenia liczby oktanowej lekkich benzyn, izomeryzację ksylenów czy syntezę etylobenzenu. Jak niemal w każdym procesie katalitycznym, wraz z upływem czasu obserwuje się spadek wydajności reakcji oraz zmiany w jej selektywności. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest powstawanie depozytu węglowego (koksu), który zatruwa centra aktywne i blokuje do nich dostęp dla reagentów. Katalizator, który nie spełnia odpowiednich warunków aktywności i selektywności, musi zostać zastąpiony nowym, co wiąże się często z koniecznością zatrzymania biegnącego procesu, a więc generowaniem poważnych strat finansowych. Ponadto synteza nowego katalizatora wymaga zużycia tak energii, jak i materiałów, a to niekorzystnie wpływa na środowisko oraz wiąże się z kolejnymi kosztami. Stąd szczególnie istotne jest opracowywanie metod regeneracji katalizatorów, do czego konieczne jest poznanie natury chemicznej depozytu węglowego i jego lokalizacji. Aspekt zdefiniowania natury prekursorów koksu jest przedmiotem opisanych poniżej badań zeolitowych katalizatorów ZSM-5 o zróżnicowanej hierarchii porów. Oprócz mikroporowatego zeolitu ZSM-5 badaniom poddano zeolity, w których na drodze wcześniejszej desilikacji oraz sekwencyjnej desilikacji i dealuminacji wygenerowano system mezoporów. Pozwoliło to na powiązanie wpływu parametrów takich jak stężenie centrów kwasowych, powierzchnia właściwa, objętość mikro- i mezoporów z procesem formowania prekursorów koksu i regeneracji katalizatora. Koks powstały w czasie reakcji transformacji etylenu do wyższych węglowodorów wyekstrahowano za pomocą CH_2Cl_2 i poddano analizie chromatograficznej (GC-MS). Proces regeneracji polegający na utlenianiu depozytu koksowego ze zużytego katalizatora (200-550°C, 4% O_2/N_2) śledzono za pomocą spektroskopii IR i UV-vis w trybie operando, sprzężonymi ze spektrometrią mas. Przy użyciu spektroskopii IR śledzono zmiany intensywności pasm pochodzących od drgań rozciągających C-H w grupach $-CH_3$ (2970 cm^{-1}) oraz $-CH_2-$ (2930 cm^{-1}). Im szybszy ich zanik oraz mniejsza intensywność, tym szybsze wypalenie z uwagi na mniejszą ilość tych grup na powierzchni zeolitu. Widma otrzymane dzięki spektroskopii UV-vis świadczą z kolei o aromatycznym charakterze koksu, a pasma w zakresie 200-400 nm sugerują obecność związków zawierających maksymalnie trzy pierścienie. Największa intensywność pasma pochodzącego od CO_2 na widmie masowym (m/z=44) w temperaturze powyżej 500°C pozwala wyciągnąć wniosek na temat przewagi związków poliaromatycznych wśród depozytu węglowego.



Rys. 1. (a) Intensywność sygnału CO_2 na widmach MS, (b) widma UV-vis zeolitów po reakcji

Podziękowania: Niniejsze badania zostały zrealizowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/37/B/ST4/01215.

Utlenianie sadzy na powierzchni katalizatorów MnO_X-CeO_2

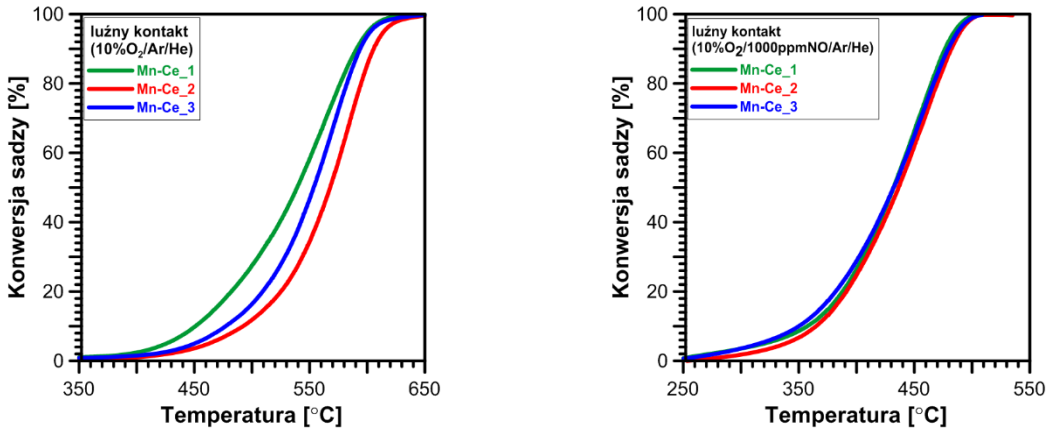
M. Rotko, K. Karpińska-Wlizło, N. Dubińska

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Technologii Chemicznej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska

Regeneracja filtra cząstek stałych (DPF – *diesel partice filter*), który jest obecnie powszechnie instalowany w samochodach z silnikiem Diesla może być realizowana poprzez podniesienie temperatury do wartości umożliwiających samoczynne spalanie sadzy, np. w wyniku elektrycznego podgrzania filtra lub wtrysku substancji łatwopalnych, ale także poprzez obniżenie jej temperatury zapłonu, np. w wyniku zastosowania katalizatora i/lub silniejszego od tlenu cząsteczkowego utleniacza [1]. Najbardziej obiecujące rozwiązanie bazuje na zastosowaniu układów katalitycznych (CDPF – *catalytic diesel partice filter*), których fazą aktywną są metale szlachetne, głównie platyna. Idea tego procesu opiera się na wykorzystaniu tlenku azotu będącego produktem ubocznym spalania paliwa w atmosferze powietrza. Tlenek azotu jest utleniany na powierzchni katalizatora platynowego do dwutlenku azotu, który może utlenić sadzę w temperaturze o ponad 200°C niższej niż O_2 [2]. Jednakże, wysoka cena metali szlachetnych wymusza poszukiwania tańszych rozwiązań. Alternatywę mogą stanowić tlenki metali nieszlachetnych. Jedną z takich propozycji są tlenkowe katalizatory manganowo-cerowe, które wykazują wysoką aktywność zarówno w procesie bezpośredniego utleniania sadzy tlenem jak i w obecności tlenków azotu [3-5].

Zdolności katalityczne tlenkowych układów manganowo-cerowych zależą od wielu różnych parametrów fizykochemicznych, między innymi od wielkości powierzchni właściwej, jej struktury i morfologii, a także składu chemicznego i fazowego. Dlatego też badaniu poddano układy katalityczne zawierające równomolowe ilości manganu i ceru, ale otrzymane w różny sposób. Katalizatory zostały scharakteryzowane poprzez zastosowanie fluorescencji rentgenowskiej (XRF), adsorpcji/desorpcji azotu, dyfrakcji proszkowej (XRD), spektroskopii fotoelektronów (XPS) i spektroskopii Ramana. Badania zdolności katalitycznych przeprowadzono w mieszaninie zawierającej tlen oraz tlen i tlenek azotu, zarówno w warunkach ścisłego jak i luźnego kontaktu.

Utlenianie sadzy w warunkach kontaktu luźnego na powierzchni badanych układów manganowo-cerowych rozpoczyna się w około 400°C, natomiast dodatek tlenku azotu do mieszaniny reakcyjnej pozwala na przesunięcie początku krzywej konwersji sadzy do wartości poniżej 300°C (rys. 1).



Rys. 1. Utlenianie sadzy na powierzchni badanych układów katalitycznych w warunkach luźnego kontaktu i w mieszaninie zawierającej tlen oraz tlen i tlenek azotu

Literatura

[1] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Rev. -Sci. Eng. 43 (2001) 489
[2] G.C. Dhal, D. Mohana, R. Prasad, Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 1803
[3] X. Lin, S. Li, H. He, Z. Wu, J. Wu, L. Chen, D. Ye, Appl. Catal. B 223 (2018) 91
[4] N.A. Sacco, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miró, E.D. Banús, Fuel 322 (2022) 124201
[5] H. Huang, J. Liu, P. Sun, S. Ye, B. Liu, RSC Adv. 7 (2017) 7406

Metodologia 2D COS IR w analizie prekursorów koksu formowanych w procesie krakingu polipropylenu

J. Sobalska, K. Tarach, O. Rogala, K. Góra-Marek

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

Depozyt węglowy powstaje w reakcjach z udziałem węglowodorów, jako produkt wysoce niepożądany wpływający na znaczące obniżenie aktywności i selektywności katalizatora. Formowanie się prekursorów koksu a ostatecznie depozytu węglowego stanowi problematyczną kwestię w przypadku zeolitów, których unikalna wysoko rozwinięta mikroporowatość oraz wysokie stężenie i moc centrów kwasowych istotnie sprzyjają jego wytwarzaniu. Obecnie, jednym z docelowych zadań podczas projektowania katalizatorów jest zapewnienie jak największej odporności na koksowanie oraz podatności na proces regeneracji w możliwie jak najniższej temperaturze.

Niniejsza praca dotyczy kompleksowej charakterystyki procesów tworzenia koksu oraz regeneracji katalizatorów wykorzystanych w procesie katalitycznego krakingu polipropylenu (PP). Kraking katalityczny jest obiecującym rozwiązaniem w przetwórstwie odpadów zawierających polipropylen oraz polietylen oferującym możliwość otrzymywania w łagodnych warunkach (istotny aspekt ekonomiczny) frakcji węglowodorowych o ściśle zdefiniowanym składzie (nie wymagających dalszej obróbki). Katalizatorami procesu były zeolity ZSM-5: mikroporowaty H-ZSM5, zeolity o hierarchicznym systemie porów otrzymane na drodze desilikacji deSi-0.5-ZSM-5 i deSi-0.2-ZSM-5 (wartości 0.5 oraz 0.2 definiują stężenie roztworu NaOH użytego do desilikacji) oraz zeolit embrioniczny EZ-ZSM-5 (cząstki protozeolityczne otrzymane na wczesnym etapie syntezy zeolitu).

Wysokie stężenie grup silanolowych oraz duża objętość mikroporów odpowiedzialna jest nie tylko za wysoką aktywność zeolitu EZ-ZSM-5 w krakingu polipropylenu do wysoko rozgałęzionych frakcji parafinowych i olefinowych ale sprzyja także jego szybkiej dezaktywacji. Analiza mapa 2D COS IR procesu krakingu PP dokumentuje wyraźną tendencję do koksowania katalizatora EZ-ZSM-5 poprzez ewolucję pików pochodzących od kationów benzylowych oraz wielopierścieniowych związków aromatycznych. Za dezaktywację H-ZSM-5 oraz deSi-ZSM-5 odpowiadają trójpodstawione i/lub wielopierścieniowe związki aromatyczne. Oprócz tego na mapach synchronicznych obserwowano piki w obszarze 1650−1570 cm^{-1}, które oznaczają również obecność alkilopochodnych karbokationu cykloalkenylowego oraz kationów benzylowych z grupą metylową. Niemniej jednak największe zróżnicowanie depozytu węglowego można dostrzec na EZ-ZSM-5, gdzie oprócz wymienionych wcześniej składników koksu są obecne związki alkilobenzenowe oraz skoniugowane formy olefinowe. Ponadto można zauważyć wyraźną korelację między tendencją do koksowania a kwasowością i porowatością katalizatorów. W przypadku H-ZSM5 oraz deSi-0.2-ZSM-5 duża liczba centrów kwasowych Brønsteda o wysokiej mocy sprzyja procesowi aromatyzacji co w konsekwencji prowadzi do wytwarzania ciężkich frakcji depozytu węglowego.

Na podstawie badań termograwimetrycznych oraz termoprogramowanego utleniania IR-TPO-MS oceniono charakter koksu oraz jego podatność na utlenianie w strumieniu powietrza. Pomimo największej zawartości depozytu koksowego w EZ-ZSM-5, proces jego wypalania jest zdecydowanie najszybszy, w porównaniu z innymi katalizatorami co wynika z wydajniejszego kontaktu cząsteczek tlenu z depozytem. W przypadku hierarchicznych zeolitów trudności w usuwaniu koksu wewnątrz struktury związane są z akumulacją fragmentów węglowych na przecięciach kanałów. Wynik ten potwierdza wysoką toksyczność koksu w desilikowanych zeolitach w porównaniu z EZ-ZSM-5. Mała liczba i niska moc centrów protonowych w EZ-ZSM-5 zapobiega przekształceniu się prekursorów koksu w cięższe frakcje węglowe. W przypadku pomiarów TPO utlenianie depozytu węglowego w H-ZSM-5 i mezoporowatych deSi-0,2-ZSM-5 i deSi-0,5-ZSM-5 inicjowane jest na ugrupowaniach $-CH(CH_3)_2$ i $–C(CH_3)_3$ w pierścieniach aromatycznych natomiast w EZ-ZSM-5 dopalanie rozpoczyna się od grup alkilowych.

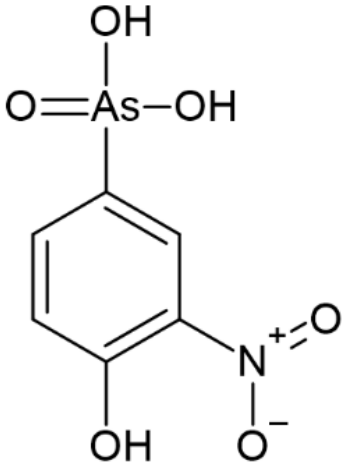
Podziękowania: Badania zostały sfinansowane z projektu NCN nr 2021/43/B/ST4/00307.

Czuła i selektywna woltamperometryczna procedura oznaczania roksarsonu w próbkach środowiskowych

K. Tyszczuk-Rotko, D. Gorylewski, J. Kozak

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, 20-031 Lublin, Polska

Roksarson (kwas 3-nitro-4-hydroksyfenyloarsenowy, ROX, Rys. 1) przez wiele lat znajdował zastosowanie w medycynie jako lek przeciwko pasożytniczej chorobie drobiu zwanej kokcydiozą. Przez długi okres czasu był także dodawany do pasz, w celu zwiększenia szybkości wzrostu drobiu [1].



Rys. 1. Wzór strukturalny ROX [1].

W celu monitorowania stopnia skażenia środowiska naturalnego oraz weryfikacji przestrzegania ustalonych regulacji prawnych, konieczne jest oznaczanie śladowych stężeń roksarsonu w próbkach środowiskowych. W tym celu mogą być zastosowane metody elektrochemiczne, w tym techniki woltamperometryczne umożliwiające uzyskanie bardzo dobrych parametrów analitycznych [1]. Nowo opracowana woltamperometryczna procedura oznaczania roksarsonu z wykorzystaniem elektrody z węgla szklistego modyfikowanego kationowym surfaktantem (bromkiem cetylotrimetyloamoniowy) pozwala na czułą i selektywną analizę ROX. Procedurę z powodzeniem zastosowano do oznaczania ROX w próbkach środowiskowych bez konieczności skomplikowanego, wstępnego etapu ich przychodowania przed analizą [1].

Literatura

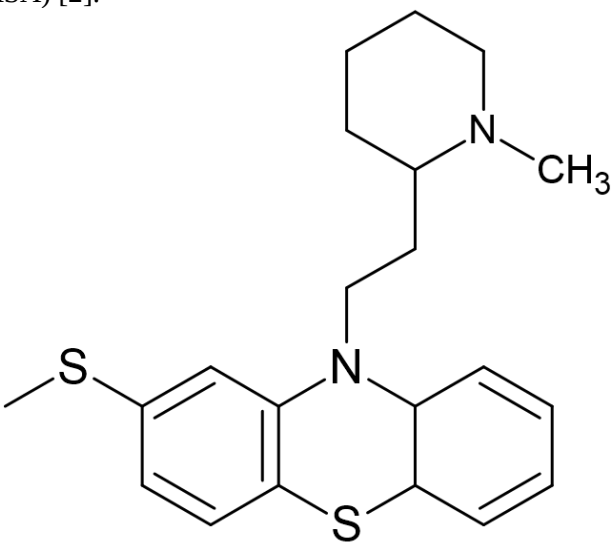
[1] K. Tyszczuk-Rotko, D. Gorylewski, Materials 16 (2023) 345

Woltamperometryczna procedura oznaczania tiorydazyny z wykorzystaniem czujnika sitodrukowanego

K. Tyszczuk-Rotko, J. Kozak, D. Gorylewski

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, 20-031 Lublin, Polska

Tiorydazyna (10-[2-(1-metylo-2-piperydylo)etylo]-2-metylotiofenotiazyna, Rys. 1) to fenotiazynowy lek przeciwpsychotyczny działający poprzez regulację poziomu substancji takich jak dopamina, serotonina i glutaminian w ludzkim mózgu, których zbyt małe ilości powodują objawy schizofrenii [1]. Tiorydazyna jest również stosowana w leczeniu zakażeń wywoływanych przez wielolekooporny szczep Mycobacterium tuberculosis, a także przez oporny na metycylinę szczep Staphylococcus aureus (MRSA) [2].



Rys. 1. Wzór strukturalny tiorydazyny [2].

Do ilościowego oznaczenia tiorydazyny zastosowano sitodrukowaną elektrodę złotą w połączeniu z impulsowo-różnicową adsorpcyjną woltamperometrią stripingową. Ze względu na wzajemne powinowactwo atomów siarki obecnych w cząsteczce analitu i złota jako materiału elektrody możliwa była silna adsorpcja tiorydazyny na powierzchni czujnika. Doprowadziło to do opracowania wysoce czułej procedury analitycznej, pozwalającej osiągnąć granicę wykrywalności na poziomie pikomolowym. Zaproponowana woltamperometryczna procedura została z powodzeniem zastosowana do oznaczania tiorydazyny w próbkach ścieków komunalnych i surowicy ludzkiej.

Literatura

[1] A. Ensafi, P. Hedayati, M.M. Abarghoui, B. Rezaei, Electroanalysis 29 (2017) 2461

[2] B.B. Petkovic, D. Kuzmanovic, T. Dimitrijevic, M.P. Krstic, D.M. Stankovic, Int. J. Electrochem. Sci. 12 (2017) 3709

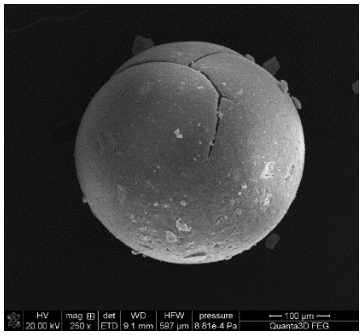
Usuwanie sadzy na katalizatorach cerowych

O. Wasiłek[1], A. Wójtowicz[1], G. Grzybek[1], J. Lupa[2], A. Sienkiewicz[2], A. Kierys[2], A. Kotarba[1]
[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska*
[2] *Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska*

Sadza powstaje w wyniku niepełnego spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych. Ze względu na obecność toksycznych związków chemicznych takich jak węglowodory aromatyczne i metale ciężkie, o działaniu rakotwórczym oraz mutagennym, sadza stanowi realne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Mikrocząstki sadzy mogą osiągać średnicę nawet poniżej 2,5 mikrometra i tym samym mogą przedostawać się do najgłębszych partii płuc. Stąd szczególnie istotne jest opracowanie rozwiązań, które pozwolą na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery w postaci sadzy równocześnie zapewniając poprawę jakości powietrza.

Katalityczne dopalanie sadzy stanowi rozwiązanie zapewniające ograniczenie emisji sadzy m.in. z samochodów spalinowych. Filtry DPF zamontowane w ich silnikach, odpowiedzialne za wychwycenie cząstek sadzy, ulegają jednak zużyciu – w konsekwencji długotrwałej pracy kanały są blokowane powstającymi cząstkami [1]. W celu ciągłej regeneracji filtrów DPF w czasie pracy w temperaturze gazów odlotowych stosowane są w nich katalizatory. Pierwotnie w katalizatorach fazę aktywną stanowiły metale szlachetne, jednak z uwagi na ich bardzo wysoki koszt, poszukuje się nowych, bardziej ekonomicznych rozwiązań. Obecnie prowadzone są zintensyfikowane prace nad wykorzystaniem o wiele tańszych katalizatorów tlenkowych. Testuje się szereg rozwiązań, w tym układy na bazie tlenków metali przejściowych takich jak Co, Fe, Ni, Mn, Cu, ale także tlenki ceru, charakteryzujące się dużą mobilnością tlenu. W efekcie katalizatory cerowe wykazują wysoką aktywność w procesie dopalania sadzy [2].

W prezentowanej pracy zbadano aktywność katalityczną w procesie dopalania sadzy serii tlenków ceru otrzymanych różnymi metodami i katalizatorów kobaltowo-cerowych wytworzonych na bazie tych tlenków. Analizie poddano tlenki ceru wytworzone metodą twardej matrycy [3]. Metoda ta bazuje na zastosowaniu ziaren polimerowej żywicy, które mają zdolność do pochłaniania roztworów różnych soli, w tym soli tlenku ceru, podczas pęcznienia. Termiczna obróbka nasączonych ziaren prowadzi równolegle do transformacji wprowadzonego prekursora do ziaren odpowiedniego tlenku i degradacji matrycy z wydzieleniem gazowych produktów. Na bazie tych ziaren wytworzono układy zawierające tlenek kobaltu. Dla porównania, zbadano w roli materiału referencyjnego tlenek ceru wytworzony w procesie termicznego rozkładu prekursora. Otrzymane układy zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej z wykorzystaniem takich metod jak XRD, N_2-fizysorpcja, H_2-TPR, SEM/EDX i UV-Vis. Proces spalania sadzy przeprowadzono w atmosferze zawierającej 5% O_2 w ścisłym i luźnym kontakcie, z wykorzystaniem modelowej sadzy Printex U. W celu określenia właściwości elektronowych katalizatorów, zmierzono ich pracę wyjścia metodą Kelvina. Tlenki ceru otrzymane metodą twardej matrycy charakteryzują się kulistym kształtem ziaren (Rys. 1) oraz znaczącą zawartością Ce^{3+}. Wykazały one zdecydowanie wyższą aktywność niż materiał referencyjny. Wprowadzenie kobaltu na powierzchnię tlenku ceru dodatkowo zwiększyło jego aktywność katalityczną.



Rys. 1. Obraz SEM tlenku ceru.

Literatura

[1] C.R. Shaddix, et al., International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 2005, 3604-3614.
[2] P. Legutko, et al., ACS Catal.13 (2023) 3395-3418.
[3] A. Sienkiewicz, A. Kierys, Microporous and Mesoporous Materials, 318 (2021) 111032.

Podziękowania: Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2021/43/D/ST4/03016.

Badania wpływu dodatków węglowych na przewodnictwo elektryczne powłok dla wybranych kompozycji polimerowych

S. Wróblewski[1,2], P. Stelmachowski[2]

[1]*PPG Cieszyn, Chemików 16, Cieszyn, Polska*
[2]*Uniwerystet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, Kraków, Polska*

Coraz większa dostępność taniej energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych pozwala na podjęcie prac nad stworzeniem powłok elektrokatalitycznych, które mogą znaleźć zastosowanie chociażby w procesie oczyszczania wody z zanieczyszczeń organicznych. Pierwszym krokiem w opracowaniu funkcjonalnej przewodzącej powłoki o zdefiniowanych wcześniej własnościach jest wybór odpowiedniej kompozycji polimerowej oraz selekcja dodatków zapewniających przewodnictwo elektryczne powłoki. W tym celu przygotowano 3 kompozycje polimerowe: jednoskładnikową wysokotemperaturową wodną kompozycję poliestrowo-melaminową, analogiczny układ rozpuszczalnikowy oraz jednoskładnikową wodorozcieńczalną dyspersję poliuretanową. Wykorzystując metodologię DOE (Design of Experiment) w oparciu o plan eksperymentu 2^3 -3 zmienne analizowane na 2 poziomach, dla każdej z przedstawionych kompozycji sprawdzono wpływ 3 różnych dodatków przewodzących (węglowe: nanorurki, sadza oraz referencyjny układ oparty na pigmentach na bazie miedzi i srebra) w układach o wysokiej i niskiej zawartości wspomnianych dodatków, fazy wypełniającej ($BaSO_4$) oraz grubości filmu polimerowego. W skład kompozycji polimerowych oprócz wspomnianych dodatków zapewniających przewodnictwo eklektyczne powłoki wchodziły niezbędne środki pomocnicze zapewniające uzyskanie jednorodnej, pozbawionej wad powłoki - w tym dla układów wodorozcieńczalnych surfaktanty obniżające napięcie powierzchniowe układu w fazie ciekłej, tym samym poprawiając zwilżalność podłoża na którym wykonywano aplikacje.

Odpowiednio niska lepkość, w zakresie 200-3000 cP, umożliwiła zastosowanie prostej laboratoryjnej metody nanoszenie przy wykorzystaniu automatycznego aplikatora sztabkowego.

Dla termoplastycznego układu opartego o dyspersje poliuretanową utworzenie ciągłego, stałego filmu polimerowego następowało w warunkach temperatury pokojowej. W przypadku układów chemoutwardzalnych opartych o żywice poliestrowe i melaminowe sieciowanie uzyskano wygrzewając płytki w temperaturze 160°C w czasie 10 min.

Wykorzystując układ pomiarowy oparty o miernik rezystancji opracowano procedurę badawczą pozwalającą na pomiar przewodnictwa zarówno w płaszczyźnie równoległej do pokrytej filmem powierzchni na nieprzewodzących płytkach wykonanych z ABS (polimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy), jak i szczególnie interesującej płaszczyźnie prostopadłej przy aplikacji na przewodzących płytach stalowych.

Zastosowanie dodatków węglowych pozwala na uzyskanie powłoki polimerowej charakteryzującej się przewodnictwem właściwym porównywalnym z wartościami osiąganymi dla kompozycji opartych na klasycznych pigmentach Cu-Ag przy zastosowaniu kilkukrotnie niższych stężeń wspomnianych materiałów w zakresie zastosowanej metody pomiarowej. Daje to większe możliwości dalszych modyfikacji składu kompozycji pod kątem uzyskania odpowiedniej reologii wyrobu a także dodatkowych własności powierzchni, jak choćby zwiększonej porowatości. Wykonano pomiary kąta zwilżania cieczy (woda) dla uzyskanych powłok obserwując wpływ rodzajów dodatków przewodzących na uzyskane wartości.

Podziękowania: Prezentowane badania stanowią część projektu „Opracowanie funkcjonalnych powłok polimerowych o właściwościach elektrokatalitycznych do usuwania zanieczyszczeń organicznych", nr. umowy DWD/6/0256/2022 w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy" finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki

Indeks osobowy

A
Adamski A. 29

B
Bakierska M. 14, 26
Barańska K. 17, 18
Benko A. 7
Białoruski M. 6, 24
Bielewski J. 14, 26
Bizon K. 17
Błajet-Kosicka A. 23
Brzychczy-Włoch M. 33

D
Darvishzad T. 20, 27, 30, 35
Dobrzyńska J. 13
Drozdek M. 17
Dubińska N. 38
Duch J. 33
Durczyńska D. 15
Dziadek M. 29

F
Frączek-Szypta A. 5
Furmaniak S. 23

G
Gancarz P. 9
Gauden P.A. 23
Gołda-Cępa M. 33
Gorylewski D. 40, 41
Gościańska J. 3, 12
Góra-Marek K. 37, 39
Górecki K. 28
Greluk M. 4, 32, 36
Gryboś J. 19
Grzybek G. 4, 29, 30, 31, 32, 35, 36, 42
Gurgul J. 15

H
Halkiewicz M. 26

J
Jankovská Z. 13
Janus R. 16
Jarczewski S. 17, 18, 19
Jarosz E. 29
Jurczyk A. 30
Jurkiewicz K. 9

K
K. Karpińska-Wlizło K. 38
Kadela K. 31
Karimipour M. 5

Kiciński W. 21
Kierys A. 4, 32, 42
Klepel O. 18
Kostuch A. 19
Kotarba A. 4, 6, 33, 35, 36, 42
Kozak J. 40, 41
Kruczała K. 19, 20, 28
Kubicka M. 14
Kumar D. 33
Kuśtrowski P. 16, 18

L
Lasota S. 33
Legutko P. 29
Lewandowski M. 16
Lira-Cantú M. 5
Liszka B. 9
Lofek M. 34
Lupa J. 4, 32, 42

M
Madeja Z. 33
Maj D. 35
Martínez-Triguero J. 37
Marzec M. 29
Matějová L. 13
Michalik M. 16
Misztal E. 11
Molenda M. 14, 27

N
Natkański P. 16
Nikiel B. 9

O
Olejnik A. 12

P
Pacuła A. 15
Pawlyta M. 2
Piech R. 5
Pietrzyk P. 15
Piskorz W. 6, 33
Potyczka D. 36

R
Rey F. 37
Rogala O. 37
Rokicińska A. 18
Rotko M. 4, 32, 38
Ruggiero-Mikołajczyk M. 15
Ruiz Raga S. 5

S
Sadecki S. 28
Sienkiewicz A. 32, 42
Słowik G.
Smoliło-Utrata M. 37
Smykała S. 9
Sobalska J. 37, 39
Sojka Z. 19
Stelmachowski P. 20, 27, 30, 31, 34, 35, 36, 43
Szyja B.M. 22

T
Tarach K. 37, 39
Turczyniak-Surdacka S. 4
Tyszczuk-Rotko K. 40, 41

W
Wasiłek O. 36, 42
Wądrzyk M. 16
Wierzbicki S. 19, 20, 28
Wojtaszek-Kalaitzidi M. 11
Wójtowicz A. 42
Wróblewski S. 43

Z
Zambrzycki M. 5
Zasada F. 34