

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Rozprawa Doktorska

mgr inż. Milena Ojrzyńska

Właściwości fizyczne nanomateriałów
eksfoliowanych w fazie ciekłej

Promotor

dr hab. inż. Jerzy Antonowicz

WARSZAWA 2025

Podziękowania

Dziękuję Zespołowi Badania Nanostruktur Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej za koleżeńskie wsparcie, inspirujące dyskusje oraz dzielenie się doświadczeniem i wiedzą.

Dziękuję mojemu promotorowi za cenne wskazówki, cierpliwość i merytoryczne wsparcie udzielone szczególnie w końcowym etapie badań oraz podczas przygotowywania niniejszej pracy.

Szczególne podziękowania kieruję do profesora A. R. Daniewskiego za życzliwość, wsparcie intelektualne i otwartość, a także za to, że w laboratorium wprowadzał mnie w tajniki badań eksperymentalnych, dzieląc się swoim doświadczeniem i inspirując mnie swoją pomysłowością, nieustępliwością i pasją do nauki.

Dziękuję również moim rodzicom za nieustające wsparcie i za to, że stworzyli mi warunki, dzięki którym mogłam się kształcić i rozwijać, mojemu mężowi Michałowi za cierpliwość, wyrozumiałość i otuchę w trudnych momentach oraz synkowi Stasiowi, który każdego dnia przypomina mi o tym, co w życiu najważniejsze.

Finansowanie

Praca badawcza finansowana w latach 2020-2025 w ramach programu Diamentowy Grant ze wsparciem Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0126/DIA/2020/49) oraz w ramach projektu Preludium Bis z Narodowego Centrum Nauki (2019/35/O/ST5/01440).



Diamentowy
Grant



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Streszczenie

Rozprawa przedstawia kompleksowe podejście do badania właściwości fizycznych nanomateriałów eksfoliowanych w cieczy. Analiza obejmuje właściwości strukturalne, elektronowe oraz optyczne, w szczególności rozmiary i morfologię, defekty sieciowe, oddziaływania międzywarstwowe oraz charakter wiązań chemicznych. Charakterystykę właściwości fizycznych przeprowadzono w celu optymalizacji wydajności procesu produkcji oraz określenia zależności między parametrami wytwarzania a funkcjonalnymi właściwościami nanomateriałów. Z uwagi na znaczną różnorodność nanomateriałów dostępnych na rynku, wytworzone materiały poddano analizie porównawczej z komercyjnymi odpowiednikami oraz wynikami opublikowanymi w literaturze. Badania nad eksfoliacją materiałów oraz ich właściwościami fizycznymi dotyczą zagadnień z zakresu fizyki ciała startego i stanowią fundament projektowania nanomateriałów o zoptymalizowanych właściwościach użytkowych.

Pierwsza część pracy dotyczy badania właściwości fizycznych płatków grafenowych wytworzonych za pomocą eksfoliacji grafitu interkalowanego cząsteczkami SO_3 i H_2SO_4 . Metoda pozwala na efektywną interkalację oraz eksfoliację bez stosowania utleniaczy. W celu wyjaśnienia wysokiej efektywności eksfoliacji wspomaganej interkalacją w oleum odwołano się do przewidywań obliczeń wykorzystujących teorię funkcjonału gęstości (DFT). Zbadano energię oddziaływań w układach grafitowych interkalowanych takimi cząsteczkami. Unikalna struktura otrzymanych płatków grafenowych o cechach turbostratycznych została szczegółowo scharakteryzowana z wykorzystaniem komplementarnych metod badawczych, co umożliwiło zweryfikowanie wpływu parametrów procesu na właściwości fizyczne materiału.

W dalszej części pracy zaproponowano metodę oceny jakości płatków grafenowych opartą na analizie widm ramanowskich, ze szczególnym uwzględnieniem zmian kształtu pasma 2D, uzupełnioną o analizę dyfraktogramów rentgenowskich oraz obrazowanie powierzchni przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Klasyfikacja płatków grafenowych oparta na analizie zależności współczynnika determinacji R^2 od szerokości połówkowej pasma 2D umożliwia statystyczną ocenę jakości materiału oraz kategoryzację płatków pod względem ich struktury. Metodę zweryfikowano w oparciu o nanomateriały komercyjne, jak i wytworzone w warunkach laboratoryjnych.

W kolejnej części pracy opisano właściwości płatków grafenowych oraz MoS_2 wytworzonych w homogenizatorze wysokociśnieniowym przy użyciu cieczy o niskiej toksyczności. Zastosowane metody badawcze, w tym spektroskopia UV-Vis, Ramana oraz

dyfrakcja rentgenowska, pozwoliły oszacować stężenie, średnią liczbę warstw, rozmiary powierzchniowe, strukturę krystaliczną jak i defekty strukturalne materiałów. Następnie parametry te powiązano z warunkami procesu homogenizacji wysokociśnieniowej i wirowania kaskadowego. Zidentyfikowano i opisano praktyczne ograniczenia homogenizatora w eksfoliacji, takie jak zużycie komponentów oraz wyzwania procesowania cieczy zawierających materiały warstwowe.

W ostatniej części pracy zbadano właściwości fizyczne różnych frakcji $\text{Ni}(\text{OH})_2$ otrzymywanych metodą ultradźwiękową. Wykorzystano materiał wyjściowy o strukturze krystalicznej będącej mieszaniną faz i wykazano istotne różnice we właściwościach optycznych z zakresu UV-Vis w porównaniu z danymi literaturowymi. Badania właściwości optycznych obejmowały analizę zmian współczynników ekstynkcji, absorpcji i rozpraszania, co pozwoliło na potwierdzenie zmian w strukturze otrzymanych warstw. Analizę właściwości fizycznych, w szczególności struktury krystalicznej badanego materiału, uzupełniono o spektroskopię ramanowską i dyfrakcję rentgenowską. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do interpretacji wyników badań elektrochemicznych, w tym pojemności elektrod w superkondensatorach.

W pracy wykazano zależności między parametrami procesu eksfoliacji a właściwościami fizycznymi uzyskanych nanomateriałów. W obliczu dużej różnorodności dostępnych nanomateriałów szczególnego znaczenia nabiera ocena ich jakości oraz powiązanie właściwości z zastosowaną metodą wytwarzania. Uzyskane wyniki potwierdzają wysoką skuteczność proponowanych metod eksfoliacji w produkcji nanomateriałów o pożądanых właściwościach fizycznych.

Słowa kluczowe: nanomateriały, płatki grafenowe, disiarczek molibdenu, wodorotlenek niklu, materiały warstwowe, mokra eksfoliacja, spektroskopia Ramana, spektroskopia UV-Vis, dyfrakcja rentgenowska

Abstract

The dissertation presents a comprehensive approach to studying the physical properties of liquid phase exfoliated nanomaterials. The analysis covers structural, electronic, and optical properties, particularly particle size and morphology, lattice defects, interlayer interactions, and chemical bonding. The characterization of physical properties was carried out to optimize the production process's efficiency and determine the relationships between manufacturing parameters and the functional properties of nanomaterials. Given the considerable diversity of nanomaterials available, the materials produced were compared with commercial counterparts and with data reported in the literature. Research on the exfoliation of nanomaterials and their physical properties pertains to solid-state physics and forms the basis for designing materials with optimized performance characteristics.

The first part of the dissertation concerns the study of the physical properties of graphene flakes produced by exfoliation of graphite intercalated with SO_3 and H_2SO_4 molecules. This method enables efficient intercalation and exfoliation without the use of oxidizing agents. Predictions from density functional theory (DFT) calculations were referenced to explain the high efficiency of intercalation-assisted exfoliation in oleum. The interaction energies in graphite systems intercalated with such molecules were examined. The unique turbostratic structure of the obtained graphene flakes was characterized in detail using complementary research methods, which allowed verification of the effect of process parameters on the material's physical properties.

In the next part of the work, a method for assessing the quality of graphene flakes based on the analysis of Raman spectra, particularly changes in the shape of the 2D band, was proposed, complemented by X-ray diffraction analysis and surface imaging using scanning electron microscopy. Classification of graphene flakes based on the relationship between the coefficient of determination (R^2) and the full width at half maximum of the 2D band enables a statistical evaluation of material quality and categorization of flakes in terms of their structure. The method was validated on commercial carbon nanomaterials as well as produced under laboratory conditions.

The following section describes the properties of graphene flakes and MoS_2 produced in a high-pressure homogenizer using low-toxicity liquids. The applied research methods - including UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction - allowed estimation of concentration, average number of layers, surface dimensions, crystal structure,

and structural defects of the materials, and subsequently correlated these parameters with the conditions of high-pressure homogenization and cascade centrifugation. Practical limitations of the homogenizer in exfoliation were identified and described, such as component wear and challenges in processing liquids containing layered materials.

In the final part of the study, the physical properties of various Ni(OH)_2 fractions obtained by the ultrasonic method were investigated. The starting material had a crystalline structure consisting of a mixture of phases, and significant differences in UV-Vis optical properties were demonstrated. The investigation of optical properties included an analysis of changes in extinction, absorption, and scattering coefficients, which allowed confirmation of structural changes in the obtained layers. The analysis of physical properties, in particular the crystalline structure of the examined material, was supplemented by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The obtained results provide a basis for interpreting the electrochemical study findings, including electrode capacitance in supercapacitors.

The work demonstrates the relationships between exfoliation process parameters and the physical properties of the obtained nanomaterials. In light of the wide variety of available nanomaterials, it is important to assess their quality and the correlation of properties with the manufacturing method. The results confirm the high effectiveness of the proposed exfoliation methods in producing nanomaterials with desirable physical properties.

Keywords: nanomaterials, graphene flakes, molybdenum disulfide, nickel hydroxide, layered materials, liquid exfoliation, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction

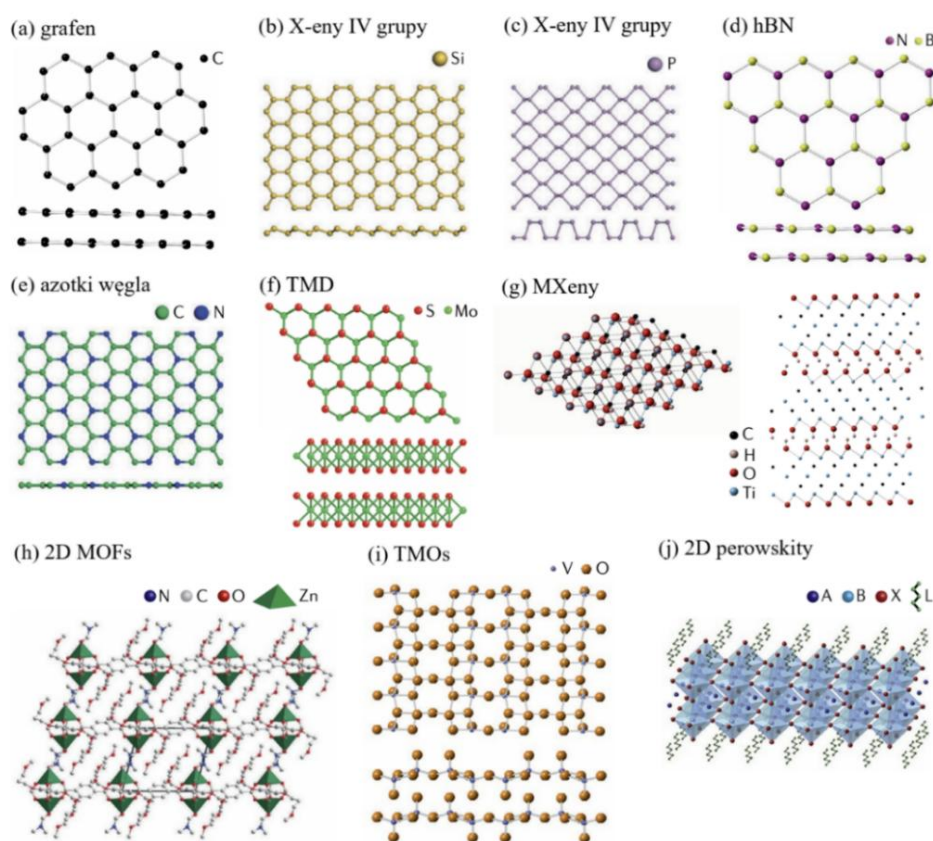
SPIS TREŚCI

1	Nanomateriały	7
1.1	Grafit, grafen i płatki grafenowe	11
1.2	Disiarczek molibdenu - MoS ₂	16
1.3	Wodorotlenek niklu	18
2	Metody wytwarzania nanomateriałów	20
3	Metody charakteryzacji nanomateriałów	31
3.1	Spektroskopia UV-Vis	32
3.2	Spektroskopia Ramana	39
3.3	Dyfrakcja rentgenowska.....	46
3.4	Metody uzupełniające	49
4	Wyniki i analiza	53
4.1	Wytwarzanie płatków grafenowych w oleum	54
4.1.1	Mechanizm interkalacji i eksfoliacji	54
4.1.2	Charakteryzacja właściwości fizycznych.....	60
4.2	Kontrola jakości płatków grafenowych podczas produkcji wielkoskalowych	67
4.2.1	Analiza płatków grafenowych wytworzonych metodą mechanicznej eksfoliacji jako metoda kalibracyjna	69
4.2.2	Analiza płatków grafenowych dostępnych na rynku komercyjnym	74
4.2.3	Propozycja kategoryzacji	81
4.3	Wytwarzanie nanomateriałów w homogenizatorze wysokociśnieniowym.....	83
4.3.1	Eksfoliacja disiarczku molibdenu w homogenizatorze wysokociśnieniowym	83
4.3.2	Eksfoliacja grafitu w homogenizatorze wysokociśnieniowym.....	92
4.4	Eksfoliacja wodorotlenku niklu ultradźwiękami.....	102

4.5	Badania elektrochemiczne wytworzonych nanomateriałów pod kątem zastosowań w superkondensatorach	110
5	Wnioski i możliwości rozwoju	118
6	Parametry metod charakteryzacji i przygotowania próbek.....	123

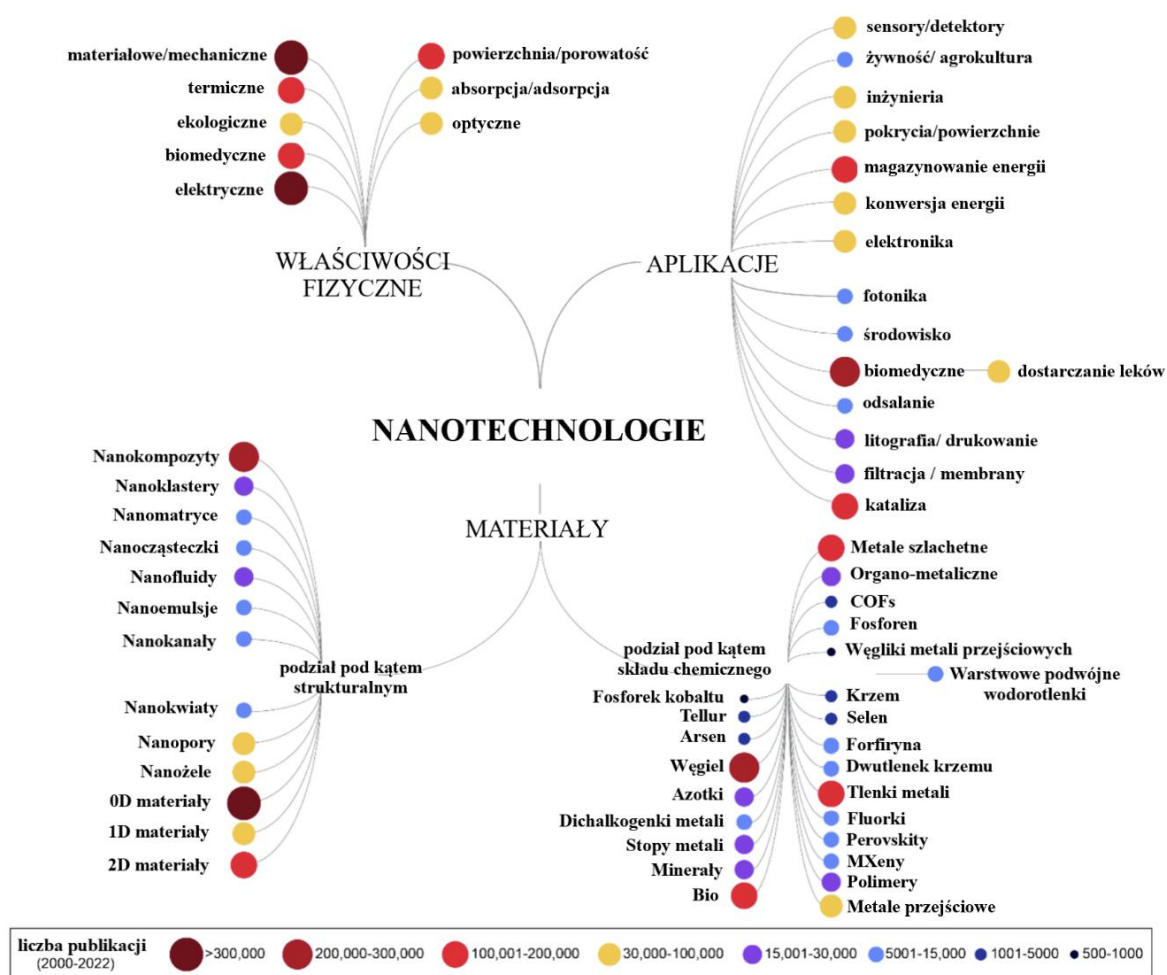
1 Nanomateriały

Nanomateriały to zbiór wielu różnorodnych materiałów, których cechą wspólną jest rozmiar z zakresu od 1 do 100 nanometrów w co najmniej jednym wymiarze. Szczególną kategorię nanomateriałów stanowią materiały dwuwymiarowe, których jeden z wymiarów jest rzędu pojedynczych atomów lub kilku nanometrów, co nadaje im unikalne właściwości fizyczne¹. Wśród najbardziej popularnych wymienia się materiały warstwowe, m.in. grafen oraz jego pochodne, dichalkogenki metali przejściowych (ang. *transition metal dichalcogenides*, TMD), takie jak disiarczek molibdenu (MoS_2) oraz disiarczek wolframu (WS_2), i szereg innych, np. heksagonalny azotek boru (hBN), czarny fosfor (ang. *black phosphorus*, BP), czy MXeny²⁻⁶.



Rys. 1.1 Najpopularniejsze rodziny nanomateriałów warstwowych oraz ich przedstawiciele: (a) grafen, (b) silicen jako przedstawiciel xenów grupy IV, (c) fosforen jako przedstawiciel xenów grupy V, (d) heksagonalny azotek boru, (e) azotek węgla, (f) dichalkogenki metali przejściowych z przedstawicielem disiarczkiem molibdenu, (g) MXeny złożone z metali przejściowych oraz węgla lub azotu z przedstawicielem Ti_3C_2 , (h) tlenki metali przejściowych TMOs, jako przykład V_2O_5 , (i) perowskity dwuwymiarowe z ogólnym przykładem $\text{L}_2\text{A}_1\text{B}_2\text{X}_7$, gdzie: L to długi łańcuch kationu molekularnego, A i B to kationy metali, a X to anion. Zaadaptowano z publikacji⁶.

Współcześnie znane jest kilka tysięcy nanomateriałów warstwowych, które zostały dokładnie zbadane i opisane w literaturze⁷. Ich najważniejsze grupy i przykładowe związki przedstawiono na Rys. 1.1. Różnorodność struktur tych materiałów przekłada się na odmienne właściwości fizyko-chemiczne, co z kolei otwiera szerokie możliwości ich zastosowań.



Rys. 1.2 Tendencje rozwoju w postaci mapy aplikacji, materiałów i właściwości w dziedzinie nanotechnologii, które wykazały znaczący wzrost w ostatnich latach, mierzony liczbą publikacji. Rysunek zaadaptowany z publikacji¹¹.

Istnieje wiele raportów i szacunków ekonomicznych pokazujących, jak rynek nanotechnologii rozwijał się przez ostatnie lata i jak będzie rozwijać się w przyszłości. Według raportu *Grand view Research*, globalny rynek nanomateriałów, który w 2023 roku wyniósł 12.42 mld dolarów, ma rosnać o 15% rocznie do 2030 roku⁸. Według innego raportu, globalny rynek nanotechnologii został wyceniony na 79.14 mld USD w 2023 roku. W 2024 roku osiągnął

wartość 91.18 mld USD, a do 2032 roku przewiduje się wzrost do 332.73 mld USD, wykazując CAGR (ang. *compound annual growth rate*, czyli skumulowane roczne tempo wzrostu) na poziomie 17.6% w okresie prognozy⁹. Globalny rynek samego grafenu został oszacowany na 195.7 mln USD w 2023 roku i prognozuje się, że osiągnie wartość 1 609.3 mln USD do 2030 roku, rosnąc w tempie CAGR na poziomie 35.1% w latach 2024–2030¹⁰. Niezależnie od różnic w szacowanych liczbach każdy z raportów jasno potwierdza, że zainteresowanie sektora publicznego, jak i prywatnego, w dziedzinie nanotechnologii stale rośnie.

Na Rys. 1.2 przedstawiono schemat pokazujący, jakie dziedziny nanotechnologii rozwijały się znacząco w ostatnich latach w skali światowej. Wzrost publikacyjny na poziomie ponad kilkuset tysięcy publikacji w latach 2020-2022 zanotowano w szczególności dla nanomateriałów węglowych, tlenków metali, bio-materiałów, metali szlachetnych, a także struktur takich jak kropki kwantowe oraz nanokompozyty. Najczęściej badane właściwości fizyczne nanomateriałów to właściwości elektryczne, termiczne, mechaniczne, a także właściwości powierzchni takie jak porowatość. Wśród głównych obszarów zainteresowań w przypadku aplikacji znalazły się materiały do katalizy, aplikacje biomedyczne, a także magazynowanie energii¹¹.

Tab. 1 Przedsiębiorstwa według dominującego obszaru zastosowania nanotechnologii w Polsce¹².

Obszary zastosowania	2021	2022	2023
Ogółem	75	70	83
Nanomateriały	59	50	61
Nanoelektronika	–	1	–
Nanofotonika	1	1	3
Nanobiotechnologia	2	4	5
Nanomedycyna	2	2	3
Nanomechanika	–	1	–
Filtracja i membrany	–	–	1
Kataliza	–	–	1
Oprogramowanie do modelowania i symulacji	1	1	–
Inne	10	10	9

W Polsce w 2023 roku liczba przedsiębiorstw, które w badaniu wykazały działalność nanotechnologiczną wyniosła 83, co oznacza wzrost o 18.6% w porównaniu z rokiem poprzednim. Co więcej, podobnie jak w poprzednich latach dla większości przedsiębiorstw dominującym obszarem rozwoju sektora nanotechnologii były nanomateriały - liczba takich przedsiębiorstw zwiększyła się w skali roku o 22.0%. Nakłady wewnętrzne przedsiębiorstw *high-tech* na działalność w nanotechnologii stanowiły 86.3% z ogólnej puli 390 mln zł. Nakłady na działalność badawczą i rozwojową w nanotechnologii wyniosły 380.3 mln zł, a najwyższy udział w nakładach wewnętrznych na badania naukowe i prace rozwojowe w nanotechnologii miał sektor szkolnictwa wyższego (55.3%)¹². W Tab. 1 przedstawiono liczbę przedsiębiorstw specjalizujących się w konkretnych obszarach zastosowania nanotechnologii w ostatnich latach. Przedsiębiorstwa deklarują głównie udział w ogólnym obszarze określonym jako „nanomateriały”. Natomiast w obszarach zastosowania, które potencjalnie wskazują na aplikacyjność w dziedzinach takich jak nanoelektronika, nanofotonika czy nanobiotechnologia, znajdują się jedynie pojedyncze jednostki.

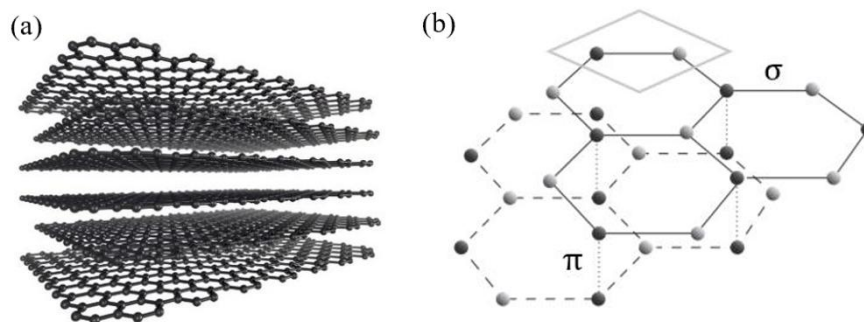
Nanotechnologie i nanomateriały stanowią jeden z najszybciej rozwijających się obszarów współczesnej nauki i przemysłu. Analizy rynkowe wskazują na dynamiczny wzrost globalnego rynku, a tak wysokie tempo rozwoju wynika zarówno z intensyfikacji badań podstawowych, jak i rosnących inwestycji przemysłowych, wspieranych przez programy rządowe oraz prywatny kapitał. Z przeglądu danych literaturowych wynika, że nanomateriały cechują się wyjątkową różnorodnością struktur, obejmującą m.in. nanocząstki, nanorurki, nanowłókna czy nanokompozyty. Zmiany struktury prowadzące do uzyskania wymiarów w skali nano pozwalają uzyskać materiały o unikalnych właściwościach fizycznych, niedostępnych dla ich objętościowych odpowiedników. Możliwość wytwarzania oraz modyfikowania nanomateriałów otwiera drogę do ich zastosowania w szerokim zakresie technologii, w tym elektronice, medycynie, czy energetyce. Zarówno analiza rynkowa, jak i literaturowa jednoznacznie wskazują, że nanomateriały mają strategiczne znaczenie dla rozwoju innowacyjnych technologii oraz dla kształtowania gospodarki przyszłości opartej na miniaturyzacji i zaawansowanych funkcjonalnościach materiałów. Dlatego szczególnie istotne jest prowadzenie badań nad właściwościami nanomateriałów, udoskonalanie metod ich wytwarzania i modyfikacji strukturalnej, oraz poszukiwanie nowych obszarów ich praktycznego wykorzystania. Działania te nie tylko poszerzają wiedzę o zjawiskach zachodzących w skali nanometrycznej, ale także przyczyniają się do tworzenia innowacyjnych

rozwiązań technologicznych, co stanowi silną motywację do dalszego prowadzenia badań w tym zakresie.

Niniejsza rozprawa przedstawia charakteryzację właściwości fizycznych wybranych nanomateriałów o zróżnicowanej strukturze i odmiennych właściwościach: płatków grafenowych, disiarczku molibdenu oraz wodorotlenku niklu. Wykorzystane w pracy metody badawcze, obejmujące m.in. spektroskopię Ramana, spektroskopię UV-Vis oraz dyfrakcję rentgenowską, pozwoliły na przeprowadzenie oceny jakości i analizy właściwości fizycznych otrzymanych nanomateriałów. Uzyskane wyniki mogą być podstawą do opracowania nowych metod produkcji oraz doskonalenia ich procedur, umożliwiających wytwarzanie nanomateriałów o kontrolowanych parametrach fizycznych.

1.1 Grafit, grafen i płatki grafenowe

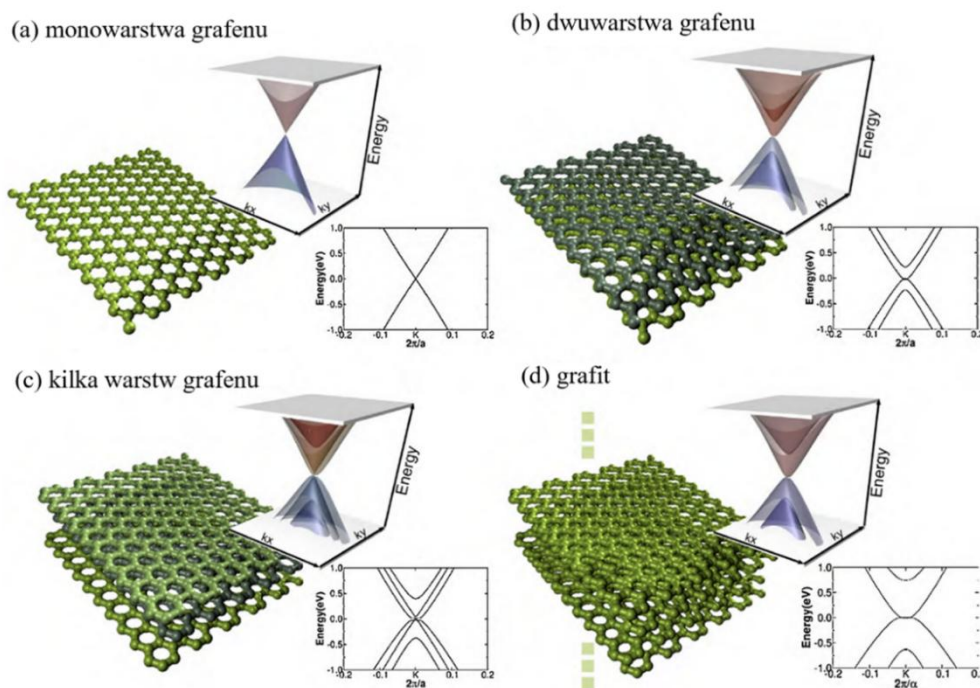
Grafit, będący jedną z najpopularniejszych odmian alotropowych węgla, jest powszechnie znanym i stosowanym w codziennym życiu minerałem. Komórka elementarna grafitu zawiera cztery atomy węgla, których konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym to $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Każdy z atomów węgla posiada cztery elektrony walencyjne rozłożone na orbitalach 2s, $2p_x$ oraz $2p_y$. Trzy elektrony atomu węgla ulegają hybrydyzacji sp^2 , tworząc silne wiązania kowalencyjne typu sigma (σ) z sąsiadującymi atomami węgla w płaszczyźnie grafenowej, a czwarty elektron pozostaje w niezhybrydyzowanym orbitalu $2p_z$ prostopadłym do tej płaszczyzny, tworząc wiązanie typu pi (π). Elektrony w wiązaniach π są zdelokalizowane nad całą warstwą grafenu¹³. Wiązanie typu sigma (σ) jest odpowiedzialne za wytrzymałość mechaniczną materiału w płaszczyźnie (Rys. 1.3). Zdelokalizowane elektrony w wiązaniach typu π mogą swobodnie poruszać się wzdłuż warstw, a to właśnie ich ruch odpowiada za transport nośników ładunku. Sąsiednie atomy węgla w płaszczyźnie grafenowej oddalone są od siebie o 1.42 Å, natomiast odległość pomiędzy warstwami wynosi 3.35 Å. Budowa kryształu grafitu powoduje anizotropowość jego właściwości fizycznych. Przykładowo, w przypadku przewodnictwa elektrycznego, grafit wykazuje znacznie lepsze przewodzenie prądu w płaszczyźnie wiązań σ niż w kierunku do niej prostopadłym¹⁴.



Rys. 1.3 Struktura grafitu: (a) wiele warstw grafenowych składających się na kryształ grafitu oddziałujących siłami van der Waalsa. Proces rozwarstwienia kryształu grafitu, w którym dochodzi do osłabienia oddziaływań van der Waalsa, prowadzi do powstania płatków grafenowych o różnych grubościach. (b) Wiązania typu σ i π w strukturze grafitu oraz komórka elementarna w warstwie grafenu zawierająca dwa atomy węgla. Rysunek zaadaptowany¹⁵.

Granice grubości, przy której grafen zachowuje swoje unikalne właściwości fizyczne, wyznacza obserwowana zmiana jego struktury elektronowej wraz ze wzrostem liczby warstw, co odzwierciedla się w zmianie struktury pasmowej. Relacja dyspersji (zależność energii od wektora falowego) dla monowarstwy grafenowej znacząco różni się od tej obserwowanej w wielowarstwach i graficie. Grafen kilkuwarstwowy i wielowarstwowy (3-10 warstw) wykazuje właściwości fizyczne odmienne od typowych objętościowych materiałów węglowych, a jednocześnie znacząco różni się od jedno- i dwuwarstwowego grafenu¹⁶.

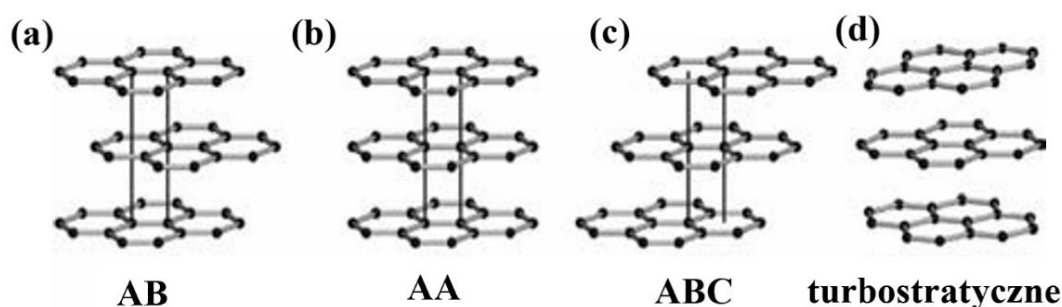
Rys. 1.4 ilustruje zmiany struktury pasmowej w okolicach punktu K sieci odwrotnej w miarę zwiększania się liczby warstw grafenu w kryształach. Komórka elementarna grafenu zawiera dwa atomy węgla, a jej widmo energetyczne obejmuje dwa pasma stykające się w punkcie Diraca (Rys. 1.4a). W przypadku dwuwarstwy komórka elementarna zawiera cztery atomy węgla, a widmo energetyczne składa się z czterech parabolicznych pasm, przy czym znika liniowa zależność dyspersji w punkcie K (Rys. 1.4b). Trójwarstwowy grafen wykazuje bardziej złożoną strukturę pasmową, będącą kombinacją cech mono- i dwuwarstwy. W miarę wzrostu liczby warstw struktura pasmowa staje się bardziej skomplikowana, a pasma przewodnictwa i walencyjne zaczynają się znacząco nakładać. Coraz większa liczba pasm i ich kształt w zależności dyspersyjnej dla grafenu kilkuwarstwowego (Rys. 1.4c) jest skutkiem rosnącej liczby warstw i zbliżenia do struktury objętościowego grafitu (Rys. 1.4d), co powoduje utratę właściwości fizycznych charakterystycznych dla materiałów dwuwymiarowych^{16,17}.



Rys. 1.4 Zależność dyspersyjna dla (a) monowarstwy grafenu, (b) grafenu dwuwarstwowego, (c) kilku warstwowego grafenu oraz (d) grafitu. Rysunek zaadaptowano z publikacji¹⁶.

Struktura pasmowa grafenu, a w szczególności liniowa dyspersja w punkcie K, prowadzi do powstawania nośników elektronowych zachowujących się jak cząstki bezmasowe, które w przybliżeniu opisuje równanie Diraca. Fermiony Diraca wykazują odmienne właściwości w porównaniu do zwykłych elektronów, co prowadzi do unikalnych zjawisk elektrycznych, termicznych i optycznych. Zmierzona ruchliwość elektronów w grafenie w temperaturze pokojowej wynosi $2.53 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (gdzie teoretyczna granica to $4 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸. W przypadku właściwości mechanicznych moduł Younga został wyznaczony na 1 TPa, a wytrzymałość wewnętrzna na 130 GPa¹⁹. Przewodnictwo cieplne warstwy grafenowej wynosi powyżej 3000 W/(mK) ²⁰. Natomiast absorpcja optyczna w rejonie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni jest stała i kształtuje się na poziomie $\alpha \approx 2.3\%$ zgodnie z modelem zaproponowanym przez Nair'a²¹. Jest to wyjątkowo wysoka wartość, biorąc pod uwagę, że grafen jest materiałem o grubości zaledwie jednej warstwy atomowej. Jednakże, wielkości te są silnie zależne od liczby warstw i defektów w strukturze materiału. Dodatkowo, nanomateriały węglowe modyfikowane chemicznie - poprzez domieszkowanie, funkcjonalizację lub obecność zanieczyszczeń procesowych - mogą wykazywać różną aktywność chemiczną i powierzchniową, co prowadzi do modyfikacji ich właściwości fizycznych²².

Właściwości fizyczne grafenu zmieniają się nie tylko w zależności od liczby warstw, ale także od sposobu ułożenia płaszczyzn atomowych w sąsiednich warstwach (Rys. 1.5). W przypadku grafenu dwuwarstwowego charakterystycznym ułożeniem warstw jest typ AA lub AB. Wraz ze wzrostem liczby warstw rośnie możliwość konfiguracji ich wzajemnego ułożenia. W przypadku grafitu istnieją trzy typy - AB nazywany układem Bernala lub heksagonalnym, ABC nazywany układem romboedrycznym, oraz turbostratyczny, który charakteryzuje się brakiem powtarzalnego porządku ułożenia warstw na sobie²³.



Rys. 1.5 Różne ułożenia warstw grafitowych względem siebie: (a) powszechne ułożenie warstw w graficie AB nazywane heksagonalnym, (b) nietypowy układ AA, (c) powszechny w graficie układ romboedryczny ABC oraz (d) ułożenie turbostratyczne, w którym nie obserwuje się powtarzalności ułożenia warstw. Rysunek zaadaptowany z publikacji²³.

Mono-, dwu- i wielowarstwy grafenu mogą być wytwarzane różnymi metodami (więcej o metodach wytwarzania w Rozdziale 2), m.in. w postaci tzw. **płatków grafenowych** (ang. *graphene nanoplatelets*, GNP). W tym kontekście nie mówimy już o odseparowanych od siebie, pojedynczych warstwach, lecz o dużych zbiorach płatków o różnorodnych rozmiarach i grubościach, często funkcjonujących jako całość. Grafen płatkowy zazwyczaj różni się od pojedynczej warstwy grafenowej lub kilku warstw grafenowych, wytworzonych przykładowo metodami epitaksjalnymi. Różnice są widoczne nie tylko pod kątem właściwości fizycznych, strukturalnych, ale również metod wytwarzania oraz aplikacji. W Tab. 2 przedstawiono właściwości fizyczne, takie jak wielkość kryształitu i próbki po procesie wytwarzania lub rozwarstwiania, a także ruchliwości nośników oraz zastosowania grafenu produkowanego różnymi metodami^{24,25}. W przypadku grafenu płatkowego proces wytwarzania prowadzi do uzyskania ogromnej ilości płatków o określonym rozkładzie grubości, rozmiarach oraz różnych właściwościach fizycznych. W zastosowaniach funkcjonują one jako zbiorcza struktura, której charakterystyka wymaga ujęcia statystycznego.

Tab. 2 Tabela przedstawiająca różnice w strukturze, ruchliwości nośników oraz zastosowaniu grafenu z wybranych metod produkcji. Metoda syntezy oznaczona jako CVD (ang. chemical vapor deposition) oznacza chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Zaadaptowano z publikacji²⁴.

Metoda syntezy	Wielkość kryształitu/ μm	Wielkość próbki/mm	Ruchliwość nośników ładunków*/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Zastosowanie
Mechaniczna eksfoliacja	> 1,000	> 1	$> 2 \cdot 10^5$	badania podstawowe
Chemiczna eksfoliacja	< 0,1	zależna od liczby nakładających się płatków	100	pasty, farby, kompozyty, biotechnologia, magazynowanie energii
Chemiczna eksfoliacja (z GO)	ok. 100	zależna od liczby nakładających się płatków	1	warstwy ochronne, pasty, atramenty, kompozyty
CVD	1,000	ok. 1,000	10,000	fotonika, nanoelektronika, czujniki, biotechnologia, przezroczyste warstwy przewodzące
Z rozkładu SiC	50	100	10,000	tranzystory THz, elektronika

* W temperaturze pokojowej.

Co więcej, większość z płatków grafenowych znajduje szereg zastosowań, mimo że ich grubość nie jest rzędu pojedynczych warstw atomowych. Mimo, że takie materiały nie posiadają właściwości typowych dla materiałów dwuwymiarowych, to znacząco różnią się od objętościowych odpowiedników. W aplikacjach wykazują podwyższone wartości przewodnictwa elektrycznego i termicznego, a zwiększona powierzchnia aktywna ułatwia modyfikację ich powierzchni. Jednocześnie większa liczba warstw ułatwia ich przetwarzanie i integrację w różnych materiałach kompozytowych^{26–28}. Różnorodność właściwości fizycznych płatków grafenowych i metod ich produkcji, a także brak jednoznacznej definicji, jakimi właściwościami powinny charakteryzować się płatki grafenowe pod kątem ich aplikacyjności, prowadzi do ogromnej różnorodności rynkowej, jak i ogromnej puli aplikacji do potencjalnego przetestowania.

1.2 Disiarczek molibdenu - MoS₂

Pierwsza eksfoliacja grafenu za pomocą taśmy klejącej oraz opis jego unikalnych właściwości przez A. Geima i K. Novoselova²⁹ stały się impulsem do licznych badań nad materiałami dwuwymiarowymi. W miarę rozwoju tych badań oraz wraz ze wzrostem liczby materiałów dwuwymiarowych zaproponowano podział na dwie główne grupy w zależności od składu chemicznego ich struktury - materiały o strukturze jednoatomowej oraz o strukturze wieloatomowej. Do pierwszej grupy należą grafen, ale też german czy fosforen. Najpopularniejszym przedstawicielem znacznie liczniejszej grupy materiałów o strukturze wieloatomowej, zbudowanych z atomów różnych pierwiastków, są dichalogenki metali przejściowych (ang. *transition metal dichalcogenides*, TMD).

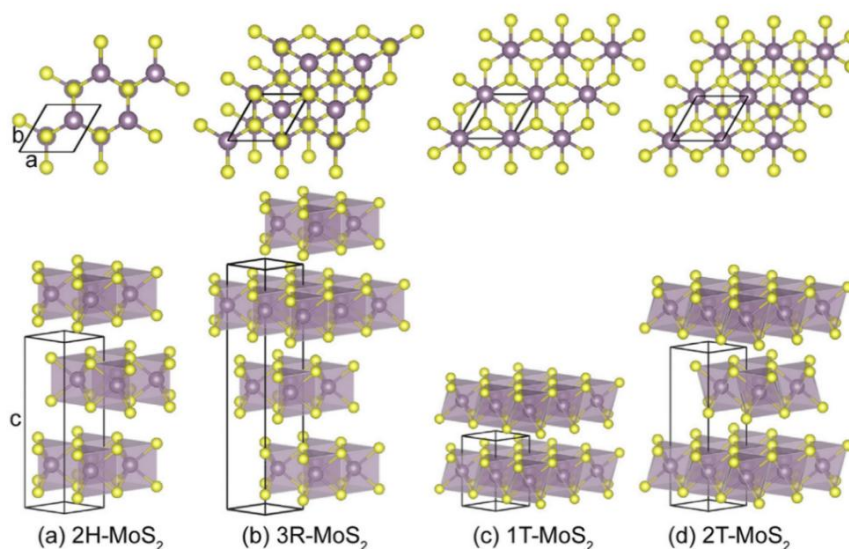
H	MX ₂ M = metal przejściowy X = chłkogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Rys. 1.6 Układ okresowy pierwiastków z wyróżnionymi pierwiastkami biorącymi udział w budowie dichalkogenków metali przejściowych. Wyróżnione metale przejściowe i trzy pierwiastki chalcogenowe - S, Se oraz Te, które głównie krystalizują w tych strukturach warstwowych. Częściowe wyróżnienia dla Co, Rh, Ir i Ni wskazują, że tylko niektóre z dichalkogenków tworzą struktury warstwowe - przykładowo NiS₂ nie wykazuje struktury warstwowej, natomiast NiTe₂ jest związkiem warstwowym. Rysunek zaadaptowany z publikacji³⁰.

W rodzinie materiałów TMD wyróżnia się około 40 warstwowych struktur. Składają się z metali przejściowych, które tworzą krystaliczne sieci z atomami halogenków. Związki te, opisane ogólną formułą M_nX_m, gdzie M to atom metalu przejściowego (przykładowo Ti, Mo, Ni, Pd, Pt), a X to atom halogenu (S, Se, Te), występują w licznych politypach różniących się symetrią komórki elementarnej (Rys. 1.7). W zależności od struktury danego politypu oraz liczby warstw, materiały te mogą posiadać różne właściwości fizyczne. Charakteryzują się one

odmiennymi właściwościami katalitycznymi oraz typem przerwy energetycznej i jej szerokością³⁰.

Wśród najczęściej badanych materiałów z rodziny TMD znajduje się disiarczek molibdenu (MoS_2). MoS_2 w formie objętościowej jest materiałem półprzewodnikowym o skośnej przerwie energetycznej wynoszącej $\sim 1.1\text{-}1.8\text{ eV}$. MoS_2 składa się z warstw złożonych z atomów siarki i molibdenu S-Mo-S, połączonych ze sobą siłami van der Waalsa. Pojedyncza warstwa wykazuje strukturę trójpłazmową, w której między atomami siarki znajdują się atomy molibdenu. Wszystkie atomy wewnątrz trójpłazmowej warstwy połączone są wiązaniami kowalencyjnymi. Grubość pojedynczej warstwy wynosi 0.32 nm , odległość między sąsiadującymi warstwami mieści się w zakresie $0.615\text{-}0.65\text{ nm}$ (w zależności od układu krystalicznego), a długość wiązania Mo-S wynosi 0.24 nm ³¹.



Rys. 1.7 Struktura warstwowego MoS_2 z zaznaczonymi komórkami elementarnymi: (a) 2H, (b) 3R, (c) 1T i (d) 2T. Żółte i fioletowe kule reprezentują odpowiednio atomy siarki (S) oraz molibdenu (Mo). Źródłem rysunku jest publikacja³².

W danych literaturowych wyróżnia się wiele odmiennych struktur krystalicznych tego materiału, a najpopularniejsze to 1H, 1T, 2H, 2T oraz 3R. Niektóre z nich zostały przedstawione na Rys. 1.7. Różnią się nie tylko hybrydyzacją i symetrią komórki elementarnej, ale również strukturą pasmową, a więc i właściwościami fizycznymi. W zależności od ułożenia atomów, jak i stanu utlenienia atomów metalu, TMDs mogą być metaliczne, półmetaliczne lub półprzewodnikowe. Objętościowy MoS_2 występuje w dwóch polimorficznych odmianach -

tetragonalnej 1T-MoS₂ oraz heksagonalnie ułożonej 2H-MoS₂, która jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej wynoszącej około 1.2-1.3 eV. Natomiast monowarstwa MoS₂ jest półprzewodnikiem o prostej i znacznie szerszej przerwie energetycznej (~1.8 eV), która dodatkowo może ulegać modyfikacjom pod wpływem naprężeń^{33,34}. Struktura krystaliczna ma wpływ również na pojemność ładunkową, co jest szczególnie istotne przy aplikacjach takich, jak baterie i superkondensatory³².

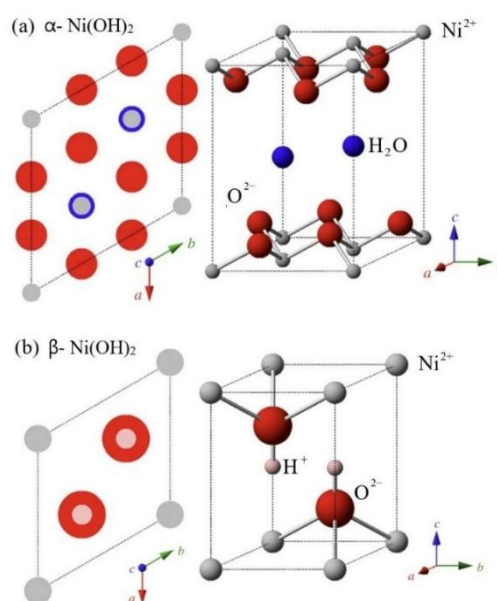
1.3 Wodorotlenek niklu

Wodorotlenek niklu Ni(OH)₂ jest jednym z przedstawicieli związków podwójnych wodorotlenków warstwowych (ang. *layered double hydroxides*, LDH). LDH są szeroko stosowane jako materiały katodowe w akumulatorach wielokrotnego ładowania i superkondensatorach³⁵. W literaturze wyróżnia się zwykle dwie ich odmiany strukturalne: dobrze wykrystalizowaną fazę β -Ni(OH)₂ oraz słabo krystaliczną fazę α -Ni(OH)₂, której budowa nie została dotąd w pełni poznana (Rys. 1.8a).

Komórka elementarna β -Ni(OH)₂ składa się z naprzemiennie ułożonych warstw jonów niklu(II) i grup hydroksylowych. Jony Ni²⁺ leżą w płaszczyźnie warstwy i są oktaedrycznie otoczone grupami OH⁻, które znajdują się nad i pod warstwą niklu. Razem tworzą warstwową sieć oktaedrów, a kolejne takie warstwy są ze sobą słabo związane wzdłuż osi *c* (Rys. 1.8b). Parametry komórki elementarnej wynoszą około 3.12 Å w płaszczyźnie warstwy i około 4.60 Å kierunku *c* prostopadłym do płaszczyzny warstw, co odpowiada odległości między kolejnymi warstwami. Poszczególne warstwy są ze sobą słabo związane siłami wodorowymi, co umożliwia łatwe ich rozdzielanie, czy ewentualną interkalację jonami lub cząsteczkami wody. Taka struktura zapewnia stabilność krystaliczną w standardowych warunkach, a jednocześnie daje charakterystyczne właściwości warstwowe β -Ni(OH)₂. W ogólności faza α -Ni(OH)₂ składa się z warstw β -Ni(OH)₂ interkalowanych przez cząsteczki wody (Rys. 1.8a). Interkalujące cząsteczki wody nie zajmują stałych miejsc, ale wykazują swobodę rotacji i translacji w płaszczyźnie *ab*^{36,37}.

W przypadku warstwowych wodorotlenków niklu obserwuje się również struktury nieuporządkowane, obejmujące zarówno defekty ułożenia warstw, jak i zaburzenia wynikające z przeplatania się faz, określane jako interstratyfikacja. Defekty te prowadzą do zaburzeń w płaszczyznach krystalograficznych materiału, co jest typowe dla warstwowych wodorotlenków

ze względu na silne wiązania wewnątrz warstwy oraz stosunkowo słabe oddziaływania pomiędzy nimi. Skutkuje to nieprawidłowym ułożeniem warstw wzdłuż osi c . Fazy β -Ni(OH)₂ z defektami ułożenia warstw często w literaturze są określane jako „słabo krystaliczne”. Interstratyfikacja zachodzi, gdy w obrębie pojedynczego kryształu warstwy fazy α i β ułożone są naprzemiennie wzdłuż osi c komórki elementarnej³⁶.



Rys. 1.8 Struktura krystaliczna (a) α -Ni(OH)₂ oraz (b) β -Ni(OH)₂ przedstawiona w postaci komórki elementarnej. Kule szare odpowiadają jonom Ni²⁺, kule czerwone O²⁻, kule różowe H⁺ oraz kule niebieskie odpowiadają cząsteczce H₂O. Rysunek zaadaptowano z pracy³⁷.

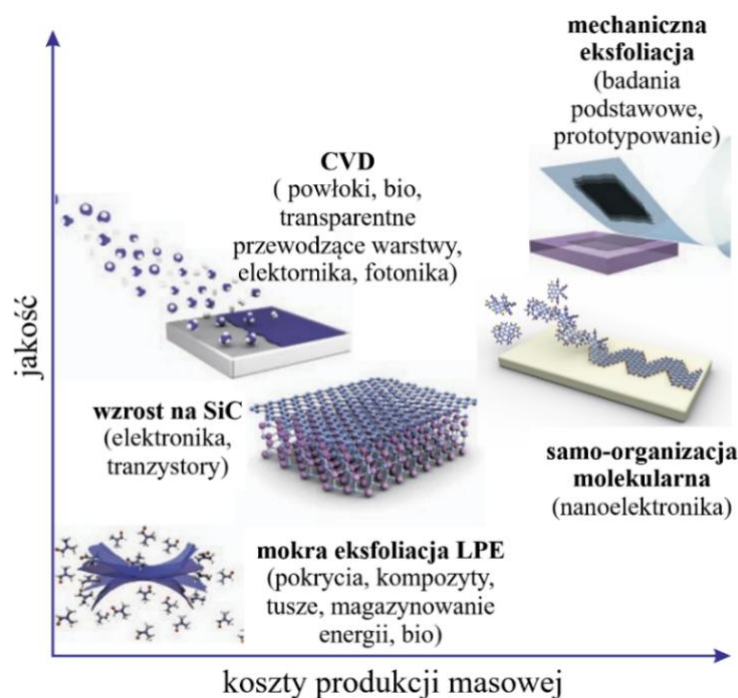
Zarówno α -Ni(OH)₂ jak i β -Ni(OH)₂ można poddać eksfoliacji i wytworzeniu zawiesiny nanokoloidalnej. Podobnie jak dla grafenu i MoS₂, rozwarstwianie wodorotlenku niklu prowadzi do zmian jego właściwości fizycznych³⁸. Co więcej, defekty strukturalne powstałe na drodze rozwarstwiania, mogą mieć pozytywne konsekwencje aplikacyjne. Przykładowo, dobrze skrystalizowany β -Ni(OH)₂ ma niższą aktywność elektrochemiczną niż nieuporządkowany β -Ni(OH)₂³⁷. Jednak związek między poszczególnymi cechami struktury oraz jej defektami a mierzonymi właściwościami nie zawsze jest jasny. Dlatego kluczowe jest rozwijanie metod produkcji i modyfikacji nanomateriałów oraz identyfikowanie ich właściwości fizycznych, m.in. defektów i ich roli, istotnej z punktu widzenia konkretnych zastosowań.

2 Metody wytwarzania nanomateriałów

Na rozwój dziedziny nanomateriałów wpływa m.in. doskonalenie metod ich wytwarzania, w szczególności możliwość produkcji materiałów o określonych właściwościach fizycznych dostosowanych do konkretnych aplikacji. Obecnie istnieje wiele metod służących do produkcji nanomateriałów o różnorodnych rozmiarach, właściwościach i jakości, z których większość znajduje się jeszcze w fazie rozwoju. Metody produkcji nanomateriałów można podzielić na dwie główne kategorie: metody typu *top-down*, polegające na redukowaniu wymiarów materiałów objętościowych, oraz metody typu *bottom-up*, czyli budowanie struktur od podstaw - atom po atomie, warstwa po warstwie. Niektóre z tych metod charakteryzują się wysokim potencjałem kontroli parametrów procesu i właściwości wytworzonego materiału oraz możliwością skalowania do poziomu przemysłowego. Najważniejsze techniki wytwarzania przedstawiono na Rys. 2.2 i sklasyfikowano je pod względem jakości otrzymanego materiału oraz kosztów jego wytwarzania^{24,39}.

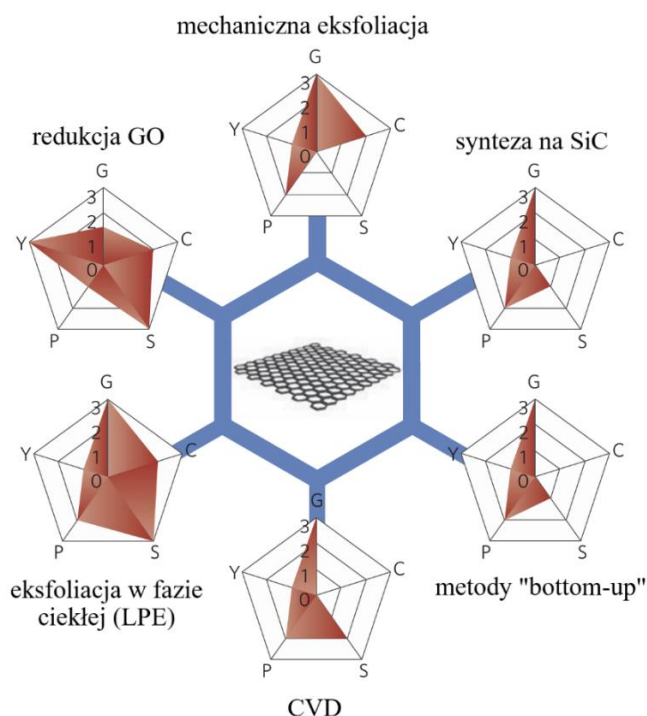
Przykładem metody *top-down* jest rozwarstwianie mechaniczne, czyli eksfoliacja polegająca na oddzielaniu zewnętrznych warstw z kryształów objętościowych i przenoszeniu ich na podłoże docelowe przy użyciu taśmy klejącej⁴⁰. Warstwy uzyskane tą metodą charakteryzują się wysoką jakością krystaliczną oraz ciągłością w skali makroskopowej. Możliwe jest otrzymanie próbek o różnorodnej grubości, jednak ze względu na swoją specyfikę technika ta nie nadaje się do produkcji wielkoskalowej. Innym przykładem są metody eksfoliacji w cieczy, pozwalające na wytwarzanie materiałów jedno- i kilkuwarstwowych o rozmiarach najczęściej rzędu kilkuset nanometrów. Szczególnie istotne znaczenie ma tutaj eksfoliacja w fazie ciekłej wspomagana interkalacją. W przeciwieństwie do rozwarstwiania mechanicznego, eksfoliacja w cieczy umożliwia produkcję na większą skalę przy zapewnieniu dobrej jakości materiałów^{41,42}. Niestety, niska wydajność (zazwyczaj <10%) tego procesu sprawia, że znaczna część materiału objętościowego pozostaje niewyeksfoliowana i musi zostać odseparowana, najczęściej poprzez wirowanie lub metody filtracyjne. Niemniej jednak, wysoka skalowalność, niski koszt oraz dobra jakość produktu końcowego podatnego na szerokie modyfikacje struktury, czynią ją najbardziej obiecującą do produkcji nanomateriałów w ilościach przemysłowych. Tak powstałe struktury przyjmują postać płatków nanomateriałów warstwowych (ang. *nanoplatelets*), obejmujących m.in. grafen, azotek boru czy dichalkogenki metali przejściowych, a także pochodne grafenu, takie jak tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO). Znajdują one zastosowanie m.in. w materiałach kompozytowych⁴³,

przewodzących farbach i tuszach², powłokach ochronnych⁴⁴ czy systemach magazynowania energii^{5,45}.



Rys. 2.1 Metody wytwarzania grafenu oraz płatków grafenowych skategoryzowane pod kątem jakości wytworzonego nanomateriału oraz kosztów produkcji ze wskazaniem na potencjalne możliwości aplikacji. Rysunek zaadaptowany z publikacji²⁴.

W odróżnieniu od wcześniejszych przykładów, osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapor deposition*, CVD) jest przykładem metody *bottom-up*. Proces polega na osadzaniu prekursora w formie gazowej na odpowiednim podłożu, które pełni funkcję zarówno matrycy, jak i katalizatora, wspomagając epitaksjalny wzrost warstw. Wytwarzane w ten sposób materiały mogą mieć od jednej do kilku warstw atomowych, jednak kontrola nad wzrostem precyzyjnej ilości warstw jest wyzwaniem. Technika ta wymaga zastosowania wysokich temperatur oraz kontrolowanych warunków próżni lub specjalnej atmosfery, co czyni ją kosztowną^{39,46}. Do najbardziej znanych metod *bottom-up* zalicza się również epitaksję z wiązki molekularnej (ang. *molecular beam epitaxy*, MBE)⁴⁷. Materiały dwuwymiarowe otrzymywane tymi technikami wykorzystywane są przede wszystkim w urządzeniach optoelektronicznych wysokich wydajności, gdzie kluczowa jest czystość i jakość.



Rys. 2.2 Schemat opisujący kluczowe czynniki stosowanych metod produkcji grafenu i w ogólności również innych nanomateriałów. Każda z metod została oceniona pod względem jakości (G), kosztów (C), gdzie niska ocena odpowiada wysokim kosztom produkcji, możliwości skalowania produkcji (S), czystości chemicznej (P) oraz wydajności (Y) całego procesu produkcyjnego. Rysunek zaadaptowany z publikacji⁴⁵.

Metody stosowane do produkcji nanomateriałów mają kluczowy wpływ na ich właściwości fizyczne. Na Rys. 2.2 przedstawiono czynniki decydujące o atrakcyjności danej metody wytwarzania, wśród których wyróżnia się jakość (G), koszty (C), możliwości skalowania produkcji (S), czystość chemiczną (P) oraz wydajność (Y). Ze względu na ograniczone możliwości skalowania i wysokie koszty produkcji, metody takie jak eksfoliacja mechaniczna, synteza na podłożu z węgla krzemowego (SiC) oraz ogólnie synteza *bottom-up* z organicznych prekursorów o określonej strukturze, ograniczają wykorzystanie grafenu głównie do badań podstawowych. W przyszłości mogą posłużyć jednak do produkcji m.in. ekranów dotykowych, tranzystorów wysokiej częstotliwości czy innych urządzeń optoelektronicznych. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), mimo że jest dobrze znaną techniką przemysłową, zazwyczaj nie nadaje się do masowej produkcji grafenu przeznaczonego przykładowo do magazynowania energii elektrochemicznej czy kompozytów, głównie ze względu na wysokie koszty, umiarkowaną czystość produktu i raczej niską wydajność produkcji⁴⁵. W swojej pracy K. Novoselov i in.²⁴ podsumowali stan rzeczy słowami: „*Grafen będzie jeszcze bardziej*

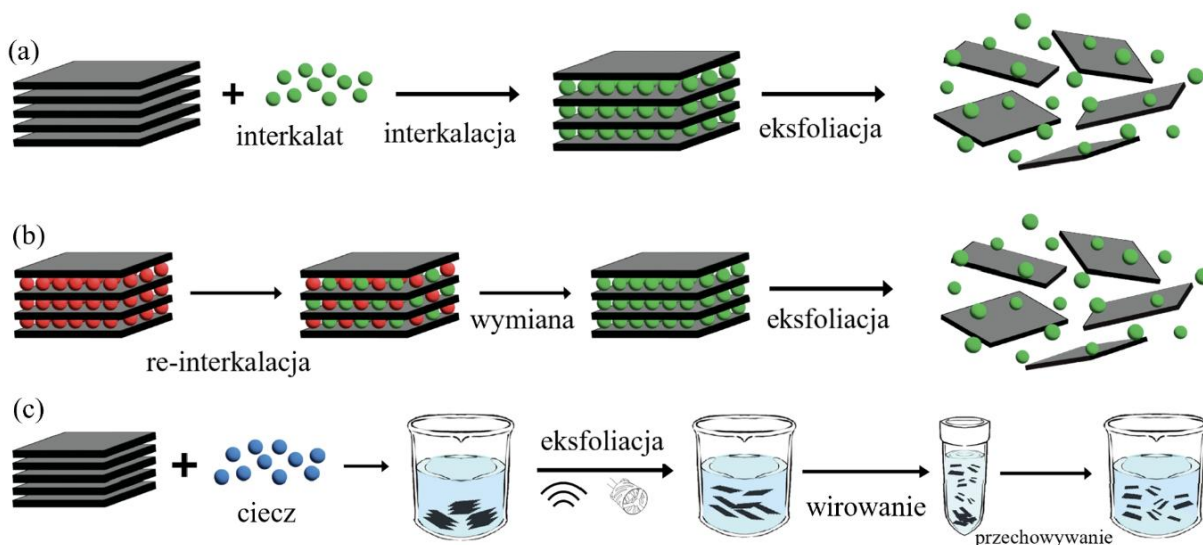
interesujący dla zastosowań przemysłowych, gdy produkowany masowo będzie miał takie same wyjątkowe właściwości, jak najlepsze próbki uzyskiwane w laboratoriach badawczych”. Podsumowując, produkcja nanomateriałów na dużą skalę o wysokiej jakości jest największym wyzwaniem, które należy pokonać, zanim możliwe będzie jego powszechne zastosowanie.

W tej pracy wybrano metodę LPE jako sposób produkcji wybranych nanomateriałów, biorąc pod uwagę jej wysoki potencjał skalowalności, stosunkowo niskie koszty wytwarzania oraz bardzo dobrą jakość materiałów. Skupiono się na jej kluczowych wyzwaniach, czyli powiązaniu właściwości fizycznych płatków z parametrami procesu produkcji oraz optymalizacji wydajności. Wszystkie nanomateriały wytwarzane i badane w niniejszej pracy przygotowano metodą LPE, z wyjątkiem jednego rodzaju płatków grafenowych, które posłużyły do celów porównawczych. Cały proces eksfoliacji w fazie ciekłej przedstawiony schematycznie na Rys. 2.3 można podzielić na trzy etapy:

- (i) przygotowanie materiału wyjściowego do procesu - interkalacja (Rys. 2.3a), reinterkalacja (Rys. 2.3b), wstępna fragmentacja, oczyszczanie,
- (ii) eksfoliację właściwą (Rys. 2.3c) - wybór cieczy, metody eksfoliacji oraz jej parametrów (czas trwania, temperatura, stężenie),
- (iii) wyodrębnienie produktu z cieczy - wirowanie np. kaskadowe, filtracja próżniowa, oczyszczanie, suszenie i różne formy przechowywania produktu końcowego.

Materiałem wyjściowym mogą być zarówno naturalne postacie rozdrobnionych kryształów objętościowych (najczęściej w postaci proszku), jak i materiały interkalowane lub reinterkalowane^{48–52}. Najpopularniejszymi formami materiałów interkalowanych są tak zwane interkalacyjne związki grafitu (GIC, ang. *graphite intercalation compounds*)⁵³, ale także interkalowane TMD⁵⁴, lub grafity ekspandujące (EG, ang. *expandable graphite*)^{55,56}. W przypadku interkalacji związków obcymi molekułami dużą rolę odgrywa związek interkalujący, który może zachowywać się jak akceptor lub donor elektronów. Interkalacja umożliwia kontrolowaną zmianę wielu właściwości fizycznych związku interkalowanego w szerokim zakresie. Gdy stężenie swobodnych nośników ładunku w związku interkalowanym jest dość niskie (dla grafitu to około 10^{-4} swobodnych nośników na atom w temperaturze pokojowej), to wprowadzenie interkalujących związków chemicznych pozwala na zmianę koncentracji swobodnych nośników ładunku, a tym samym na zmianę właściwości elektrycznych, cieplnych i magnetycznych materiału interkalowanego⁵³. Kluczowy jest przypadek, gdy interkalacja doprowadza do zwiększenia odległości międzywarstwowych, a więc

dochodzi do ich osłabienia, a eksfoliacja takiego materiału przebiega znacznie szybciej i efektywniej.



Rys. 2.3 Schematyczny opis głównych mechanizmów eksfoliacji w fazie ciekłej: (a) interkalacja związków akceptorowych lub donorowych w celu zwiększenia odległości międzywarstw, ułatwiających późniejszy proces eksfoliacji, (b) wymiana jonowa, reinterkalacja skutkująca osłabieniem wiązań międzywarstwowych, oraz (c) eksfoliacja bez wcześniejszej interkalacji, wspomagana różnymi metodami, takimi jak ultradźwięki czy siły ścinające. Rysunek zaadaptowano z publikacji⁵⁷.

Istotną wielkością fizyczną przewidującą efektywność eksfoliacji bez wprowadzania defektów jest entalpia mieszania cieczy i materiału (ΔH_{mix}). Jest ona równa różnicy energii odseparowania wszystkich warstw materiału (E_1^m) i cząsteczek cieczy (E_1^c) z mieszaniny aż do nieskończoności oraz energii uzyskanej przy zbliżeniu warstw materiału do objętości sprzed rozdzielenia (E_2^m), energii uzyskanej przy zbliżeniu cząsteczek cieczy do danej objętości (z pustym miejscem na warstwy materiału) oraz energii, uzyskanej gdy warstwy materiału są umieszczone w pustych miejscach w cieczy, czyli energii wiązania między materiałem a cieczą, na jednostkę powierzchni (E_2^{m-c}):

$$\Delta H_{mix} = E_1^m + E_1^c - (E_2^m + E_2^c + E_2^{m-c}) \quad (1)$$

Odpowiednie obliczenia i przybliżenia⁵⁸ pozwalają przedstawić entalpię mieszania jako funkcję różnicy między pierwiastkiem kwadratowym z energii cieczy (E_c) a pierwiastkiem kwadratowym z energii materiału (E_m):

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_c} \approx \frac{1}{T_m} (\sqrt{E_c} - \sqrt{E_m})^2 \quad (2)$$

gdzie: V_c - objętość cieczy i T_m - grubość warstw materiału. Energia cieczy (E_c), wyrażona w jednostkach J/m², jest proporcjonalna do różnicy między energią kohezji wszystkich cząsteczek w cieczy o danej objętości a energią E_1^c . Natomiast energia materiału (E_m), wyrażona w jednostkach J/m², jest definiowana, jako energia wiązania między warstwami tego samego materiału na jednostkę powierzchni i jest proporcjonalna do E_1^m . Wiele danych literaturowych wskazuje na to, że eksfoliacja jest najbardziej efektywna, gdy entalpia mieszania cieczy z wybranym materiałem jest bliska zeru, czyli gdy E_m jest zbliżona do E_c ^{42,58–60}. W innym przypadku następuje słaba zwilżalność i brak stabilizacji oddzielonych warstw. Pożądany jest zatem efekt, gdy po eksfoliacji ciecz utrzymuje płatki w zawiesinie, zapobiegając ich re-agregacji. Ciecze i materiały o dopasowanych wartościach E_c i E_m mogą tworzyć stabilne warstwy solwatacyjne wokół płatków, co zmniejsza tendencję do ponownej agregacji w większe klastry. W metodzie mokrej eksfoliacji często stosuje się ultradźwięki wywołujące kawitację, podczas której pęcherzyki gazu zapadają się i tworzą lokalne wstrząsy. Ciecz o energii E_c znacznie różniącej się od energii materiału E_m będzie miała niską wydajność kawitacyjną, a tym samym słabsze możliwości eksfoliacyjne⁵⁹.

Co więcej, nie każda ciecz o energii E_c zbliżonej do energii materiału E_m umożliwia efektywną eksfoliację bez wprowadzania defektów. Jeszcze dokładniejsza analiza oddziaływań między materiałem a cieczą obejmuje dopasowanie parametrów Hansen'a, które uwzględniają trzy składowe energii powierzchniowej: polarną, dyspersyjną i zdolność do tworzenia wiązań wodorowych⁵⁹. Mimo tych opracowanych modeli, wydajność eksfoliacji w jednym procesie, bez ponownego przetwarzania produktu, wynosi zwykle maksymalnie kilka procent. Kluczowe staje się więc poszukiwanie dodatkowych czynników zwiększających wydajność procesu.

Klasyczny proces eksfoliacji naturalnej postaci kryształu (nazywanej w literaturze „eksfoliacją w normalnych warunkach”) został przedstawiony na Rys. 2.4 i składa się z trzech kluczowych etapów obejmujących⁶¹:

- i) rozerwanie kryształu wzdłuż płaszczyzn wysokiej łupliwości i naturalnych defektów oraz formowanie stref zgięć i złamań (ang. *kink bands*), na których gromadzą się grupy tlenowe,
- ii) odrywanie się cieńszych warstw od całego kryształu, których granice są ustalone przez strefy zgięć i strefy nagromadzenia tlenu,
- iii) dalszą fragmentację i eksfoliację oddzielonych warstw, aż do grubości około 30 warstw atomowych. Po tej fazie mogą zacząć dominować inne mechanizmy fragmentacji, takie jak pękanie i eksfoliacja przy krawędziach.



Rys. 2.4 Trzy fazy fragmentacji oraz eksfoliacji podczas metody mokrej eksfoliacji nanomateriałów na przykładzie grafitu: faza I obejmująca pękanie płatków i tworzenie pasm załamań/zgięć, faza II obejmuje oddzielanie cienkich pasków grafitu oraz faza III obejmująca eksfoliację do cienkich płatków. Obraz zaadaptowany z publikacji⁶¹.

Metody mokrej eksfoliacji umożliwiają wydajną produkcję w skali laboratoryjnej, jak i częściowo w przemysłowej, oraz osiągnięcie odpowiedniej jakości nanomateriałów do wielu aplikacji. Do produkcji, oprócz typowych metod ultradźwiękowych, stosuje się również metody eksfoliacji z zastosowaniem sił ścinających, uzyskiwanych w mikserach wysokich mocy, metody elektrochemiczne^{62,63}, czy metody mieszane, w których występuje wiele efektów umożliwiających eksfoliację, m.in. homogenizację wysokociśnieniową (ang. *high pressure homogenization*, HPH)⁵⁷. Do eksfoliacji można stosować ekologiczne rozpuszczalniki o niskiej temperaturze wrzenia, takie jak woda z surfaktantami powszechnie używanymi w

kosmetologii, oraz odpowiednie mieszaniny wody z alkoholami^{41,64}. Z dużą wydajnością używane są również ciecze o wyższych temperaturach wrzenia, takie jak N-metylopirydion (NMP), czy silne kwasy i utleniacze^{48,50,51}. W literaturze opisuje się najczęściej produkcję nanopłatków o grubościach od mono- do nawet kilkudziesięciu warstw i rozmiarach powierzchniowych płatka (ang. *lateral size*, długość i szerokość płatka w płaszczyźnie prostopadłej do grubości) z zakresu od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Relacja grubość-rozmiar powierzchniowy płatków jest w przybliżeniu liniowa co oznacza, że najcieńsze płatki są również tymi najmniejszymi. Wyjątkiem jest eksfoliacja elektrochemiczna, w której otrzymuje się płatki o rozmiarach powierzchni równej nawet kilkudziesięciu mikrometrom przy zachowaniu grubości rzędu kilku warstw⁶⁵.

Wszystkie opracowane metody wytwarzania metodami LPE skutkują powstaniem mieszanin zawierających płatki o różnej wielkości i grubości. W celu segregacji wytworzonych płatków stosuje się metodę wirowania kaskadowego, pozwalającą na efektywne grupowanie wytworzonych frakcji materiału z pomocą wzrastającej siły odśrodkowej i czasu jej działania⁶⁶. Metoda wirowania kaskadowego pozwala nie tylko na segregację frakcji, ale również przy odpowiednio wydłużonych czasach wirowania na odseparowanie płatków o korzystniejszym stosunku grubość-rozmiar powierzchni⁶⁷. Wydajność metod zależy od wielu czynników i zazwyczaj wynosi kilka procent w przypadku eksfoliacji, gdzie finalnym produktem są nanopłatki o średniej grubości poniżej 10 warstw.

W dalszej części rozdziału przedstawiono wybrane, kluczowe wyniki badań literaturowych dotyczące mokrej eksfoliacji materiałów analizowanych w niniejszej pracy. Dodatkowo w Załączniku 1 przedstawiono tabelę z zestawieniem parametrów procesów prowadzonych różnymi metodami oraz wybrane właściwości fizyczne powstałych w tych procesach płatków grafenowych (Tab. S1), MoS₂ (Tab. S2) oraz Ni(OH)₂ (Tab. S3).

Obecnie większość obiecujących metod wytwarzania (*top-down*) płatków grafenowych opiera się na eksfoliacji grafitu przy użyciu sił kawitacyjnych i ścinających w medium ciekłym (sonikacja, mikrofluidyzacja, miksery wysokich mocy)^{68,69} lub metodach chemicznych (metody Hummersa/Brodiego, ekspansja elektrochemiczna, eksfoliacja wspomagana interkalacją)^{50,70,71}. Przykładowo, eksfoliacja grafitu w mikserach wysokich mocy jest jedną z najbardziej obiecujących metod otrzymywania płatków grafenowych z małą koncentracją defektów. Jednak maksymalna wydajność całego procesu wynosi jedynie kilka procent, a otrzymywane płatki mają rozmiar powierzchniowy mniejszy niż 500 nm⁷²⁻⁷⁶. Podobnie podejście do eksfoliacji polegające na sonikacji grafitu daje stosunkowo niską efektywność

(kilka procent wydajności), wymagając jednocześnie dużego zużycia energii^{77,78}. Alternatywną metodą eksfoliacji grafitu w cieczy jest mikrofluidyzacja, która wykorzystuje zarówno siły ścinające jak i kawitację ultradźwiękową do skutecznej eksfoliacji grafitu. Wydajność produkcji, a także właściwości płatków grafenowych eksfoliowanych podczas mikrofluidyzacji zależą silnie od geometrii głowic homogenizujących, użytego ciśnienia oraz temperatury^{79,80}.

W podejściu chemicznym powszechnie stosowana produkcja GNP obejmuje interkalację grafitu przy użyciu silnych kwasów i utleniaczy (metody Hummersa i Brodiego) oraz różne metody redukcji tlenku grafenu (z użyciem reduktorów, metod termicznych, światła UV)⁷¹. Skuteczną produkcję GNP osiąga się również poprzez elektrochemiczną ekspansję grafitu zanurzonego w kąpeli elektrolitowej, wspomaganą przez stabilizację surfaktantem⁶². Spośród różnych metod LPE produkcji GNP, eksfoliacja elektrochemiczna uważana jest za jedną z najbardziej wydajnych - deklarowana wydajność produkcji wynosi nawet 50-75% masy początkowej elektrody grafitowej, a czas eksfoliacji często nie przekracza 30 minut^{81,82}. Możliwości skalowania produkcji metod elektrochemicznych są jednak znacznie ograniczone przez geometrię elektrody grafitowej.

Chemiczna eksfoliacja wspomaganą interkalacją jest obiecującą odmianą mokrej eksfoliacji. Chemiczne metody LPE wykorzystują powszechnie znane związki interkalacyjne grafitu (GIC) jako prekursory do dalszej eksfoliacji⁵³. Często jednak wymagane jest stosowanie dodatkowych interkalatów lub utleniaczy, aby poprawić efekty poszerzania odległości międzywarstwowych grafitu. Co więcej, w większości przypadków wydajność eksfoliacji jest nadal niska (kilka procent), a środki utleniające powodują nieodwracalne defekty struktury warstw (utlenianie, funkcjonalizacja, naprężenia). Przykładowo, proces z użyciem kwasu siarkowego i nadsiarczanu sodu daje zadowalające efekty zbliżone do 100% wydajności wagowej, natomiast GNP z tej metody osiągają grubość 10-20 nm⁸³.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę właściwości fizycznych płatków grafenowych, zarówno dostępnych komercyjnie, jak i otrzymywanych dwiema odmiennymi metodami. Zastosowano dwa odmienne podejścia do eksfoliacji, które umożliwiają wytwarzanie GNP o odmiennych właściwościach fizycznych, konkurencyjnych z tymi opisanymi w literaturze oraz dostępnymi komercyjnie.

Podobnie jak grafit, MoS₂ może być skutecznie rozwarstwiany do postaci płatków o wymiarach nano- i dwuwymiarowych. Wśród najpopularniejszych metod wytwarzania wyróżnia się rozwarstwienie za pomocą ultradźwięków^{84,85} i mikserów wysokich mocy⁸⁶. Stosunkowo niewielka liczba badań nad wytwarzaniem płatków MoS₂ skupia się na

homogenizacji wysokociśnieniowej. Liczba badań dotyczących eksfoliacji TMD w HPH jest znacznie mniejsza w porównaniu do grafenu i nie została jeszcze szeroko omówiona w artykułach przeglądowych, skupiających się na różnych metodach wytwarzania TMD^{87,88}.

Jingqi Shang i in.⁸⁹ wykazali, że eksfoliacja MoS₂ przy użyciu HPH pod ciśnieniem 1000 bar przez zaledwie 10 minut, w rozpuszczalnikach takich jak dimetyloformamid (DMF), alkohol izopropylowy (IPA), etanol i woda, jest skuteczna. Po odwirowaniu zawiesiny, uzyskano nanopłatki o rozmiarach od 100 do 800 nm, zawierające mniej niż 10 warstw. Jednak badanie to nie analizowało wpływu parametrów procesu na wydajność, ani strukturę uzyskanych nanomateriałów. W badaniu przeprowadzonym przez Ning Xu i in.⁹⁰, nanopłatki MoS₂ i WS₂ wytworzono za pomocą HPH w wodzie z różnymi stężeniami alkoholu poliwinylowego (PVA). Proces przeprowadzono przy ciśnieniu 500 bar przez 20 minut, a następnie odwirowano wytworzoną zawiesinę. Uzyskaną frakcję nanomateriałów przygotowano do produkcji kompozytów polimerowych. Autorzy odnotowali wzrost stężenia nanopłatków TMDs wraz ze wzrostem stężenia PVA w wodzie, osiągając wartość 0.09 g/L dla materiału o grubości mniejszej niż 10 warstw. Zarówno dodatek MoS₂ i WS₂, jak i sam proces homogenizacji, poprawiły właściwości termiczne kompozytów. Przy zawartości WS₂ wynoszącej 1% wytrzymałość na rozciąganie kompozytu znacząco się poprawiła. Wyniki te sugerują, że HPH jest nie tylko skuteczną metodą eksfoliacji, ale także obiecującym sposobem homogenizacji kompozytów, past i tuszy.

Wobec istotnych braków w literaturze dotyczących wytwarzania nanopłatków MoS₂ z wykorzystaniem homogenizacji wysokociśnieniowej i wpływu tej technologii wytwarzania na ich właściwości fizyczne, w niniejszej rozprawie opisano technologię ich produkcji z zastosowaniem modelu homogenizatora dotychczas niewykorzystywanego w tym celu. Przeprowadzono pogłębioną charakteryzację właściwości fizycznych otrzymanego nanomateriału, ze szczególnym naciskiem na analizę rozmiaru płatków oraz zmian w strukturze krystalicznej po procesie wytwarzania.

Kryształy LDH można eksfoliować do monowarstw i kilku warstw metodami wymiany jonowej, polegającymi na zastępowaniu anionów międzywarstwowych bardziej objętościowymi (np. dodecylosiarczanem), co osłabia oddziaływania międzywarstwowe i umożliwia dalszą eksfoliację w rozpuszczalnikach, takich jak formamid czy woda^{91–93}. Metody te są jednak złożone i wieloetapowe, w przeciwieństwie do klasycznej LPE. Grupa profesora J. N. Colemana, specjalizująca się w wytwarzaniu nanomateriałów metodami eksfoliacji w cieczy, raportowała możliwość eksfoliacji kryształów β -Ni(OH)₂ za pomocą ultradźwięków.

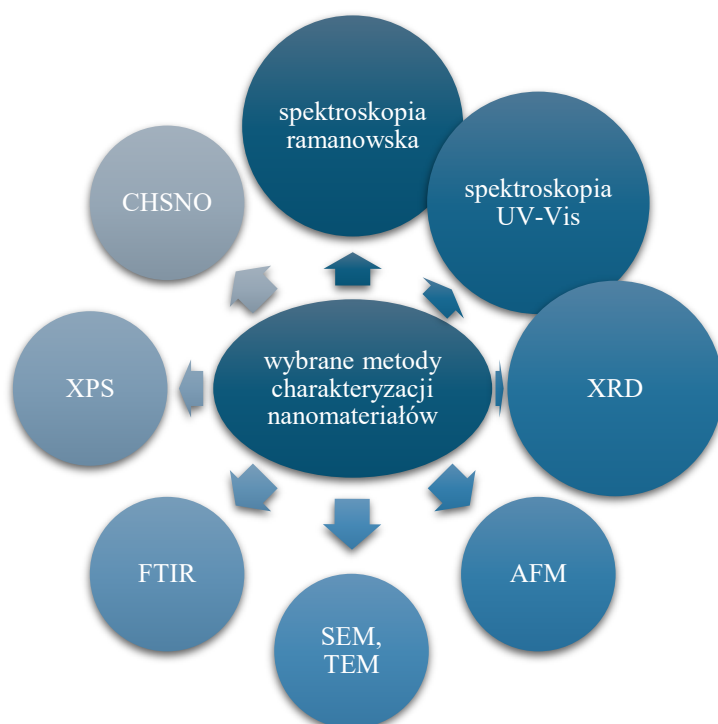
Otrzymano mieszaninę kilkuwarstwowych płatków Ni(OH)_2 w N-metylopirolidonie (NMP) oraz wodnym roztworze surfaktantu. W zależności od koncentracji surfaktantu oraz czasu sonikacji uzyskano wydajność nawet do 2 g/L, otrzymując płatki o średniej grubości mniejszej niż 10 warstw i wielkości powierzchniowej średnio 126 nm. Wytworzony materiał wykorzystano do wytworzenia cienkowarstwowej elektrody w superkondensatorze, która uzyskała pojemność na wysokim poziomie $\sim 1200 \text{ F cm}^{-3}$ oraz doskonałą wydajność katalityczną (prądy rzędu 10 mA cm^{-2} przy bardzo niskim potencjale 297 mV)³⁸. Raportowane w literaturze wyniki posłużą jako punkt odniesienia dla eksfoliacji płatków Ni(OH)_2 w niniejszej pracy, w ramach której zweryfikowano wpływ innego surfaktantu oraz materiału wyjściowego (o odmiennej strukturze krystalicznej) na właściwości fizyczne otrzymanych płatków oraz wydajność procesu.

Podsumowując, obecny stan wiedzy pozwala na klasyfikowanie metod wytwarzania nanomateriałów pod względem jakości otrzymanego materiału, możliwości skalowania procesu oraz kosztów. Metoda mokrej eksfoliacji zastosowana w niniejszej pracy, w porównaniu z innymi technikami, umożliwia kontrolowane rozwarstwianie materiału w warunkach sprzyjających częściowemu zachowaniu jego struktury, jak i jej celowej modyfikacji, przy jednoczesnej możliwości skalowania produkcji i utrzymania jej niskich kosztów. Dane literaturowe wskazują, że kluczowym czynnikiem w procesie eksfoliacji jest odpowiedni dobór cieczy pod względem jej energii powierzchniowej, ale skuteczność eksfoliacji należy dodatkowo zwiększyć, stosując techniki wspomagające, takie jak interkalację odpowiednio dobranymi związkami chemicznymi.

W kontekście dalszego doskonalenia metod produkcji za pomocą mokrej eksfoliacji kluczowe jest zrozumienie fizycznych mechanizmów eksfoliacji, badanie różnych technik interkalacyjnych oraz typów interkalatów, a także analiza ich wpływu zarówno na efektywność procesów rozwarstwiania, jak i na właściwości fizyczne uzyskanych nanomateriałów takie jak m.in. liczba warstw, rozmiary powierzchniowe, wzajemne ułożenie warstw czy defekty struktury krystalicznej powstałe w procesie eksfoliacji. Perspektywiczny kierunek badań obejmuje także opracowywanie i testowanie nowych technologii wytwarzania oraz ich optymalizacji poprzez analizę wpływu wybranych parametrów procesowych na właściwości fizyczne nanomateriałów. Celem takiej optymalizacji jest zwiększenie wydajności procesu oraz projektowanie parametrów fizycznych i funkcjonalnych otrzymywanych nanomateriałów, co może bezpośrednio przełożyć się na ich przydatność w zastosowaniach przemysłowych i badawczych.

3 Metody charakteryzacji nanomateriałów

Charakteryzacja nanomateriałów w tej pracy skupia się głównie na trzech metodach badawczych - spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii UV-Vis oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Podstawy fizyczne działań tych technik zostały opisane w poniższych podrozdziałach. Pokróćce opisano również uzupełniające techniki badawcze: metody mikroskopowe - skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), mikroskopię sił atomowych (AFM), a także metody analizy składu chemicznego i wiązań - takie jak, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) i chemiczną analizę elementarną (CHSNO) oraz spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR).



Rys. 3.1 Wybrane metody charakteryzacji nanomateriałów użyte w pracy.

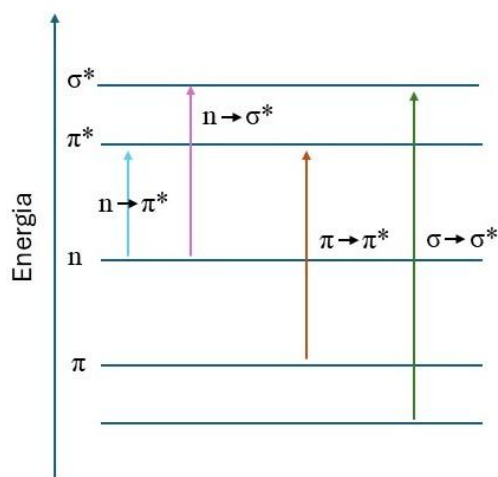
3.1 Spektroskopia UV-Vis

Spektroskopia w nadfiolecie (UV) oraz świetle widzialnym (Vis) pozwala na badanie zjawisk absorpcji promieniowania elektromagnetycznego oddziałującego z materią z zakresu długości fali 200-800 nm (~ 6.2 eV-1.5 eV). Energia pobudzonych cząsteczek składa się z energii rotacyjnej, oscylacyjnej oraz elektronowej. Najbardziej istotny wkład do widma absorpcji ma energia elektronowa, do której pobudzenia wymagane jest właśnie promieniowanie z zakresu UV-Vis. Zmiany energii oscylacyjnej oraz rotacyjnej wymagają dostarczenia energii promieniowania elektromagnetycznej z zakresu podczerwieni (0.05-0.5 eV) oraz mikrofal (10^{-3} - 10^{-2} eV). Jednak zmiana jednej ze składowych energii ma pośredni wpływ na zmianę pozostałych, ponieważ przejściu elektronowemu towarzyszą przejścia w podpoziomach oscylacyjnych i rotacyjnych. Dodatkowo, widma absorpcyjne zawierają sygnał od ogromnych zbiorów cząsteczek w różnych stanach energetycznych, z dużą liczbą podpoziomów i małymi odstępami między ich energiami. Te efekty powodują, że pasma absorpcyjne w widmie UV-Vis są rozmyte i szerokie, a analiza ich położenia i intensywności pozwala na opis wpływu oddziaływań między- oraz wewnątrzcząsteczkowych.

Oddziaływanie promieniowania UV-Vis z materią prowadzi do przeniesienia elektronów walencyjnych na wyższe poziomy energetyczne. Energia kwantu promieniowania odpowiada różnicy poziomów energetycznych między stanem podstawowym a wzbudzonym danej cząsteczki. Absorpcja promieniowania z zakres UV-Vis może mieć różne przyczyny. Samoistna (podstawowa) absorpcja światła występuje, gdy elektrony z pasma walencyjnego wzbudzone są do pasma przewodnictwa otrzymując porcję energii równą lub przewyższającą przerwę energetyczną. Absorpcja ekscytonowa dotyczy wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego, który tworzy z dziurą układ związany. Oddziaływanie elektrostatyczne między elektronem a dziurą powoduje obniżenie energii w stosunku do nośników nieoddziałujących, co skutkuje pojawieniem się poziomów poniżej krawędzi pasma przewodnictwa. Oddziaływanie materii z promieniowaniem może doprowadzić również do absorpcji światła przez swobodne nośniki ładunku lub absorpcji domieszkowej^{94,95}.

Dodatkowo, w spektroskopii UV-Vis stosuje się pojęcia wzbudzeń elektronów z wiązań pojedynczych (σ), wielokrotnych (π) oraz wolnych par elektronowych (n) na orbitale antywiązące o wyższej energii. Możliwe przejścia elektronowe w zakresie UV-Vis przedstawiono na Rys. 3.2. Energetycznie korzystne dla układów jest wzbudzanie elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (ang. *highest occupied molecular orbital*,

HOMO) na najniższy energetycznie, nieobsadzony orbital molekularny (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Częsteczki materiału wystawione na działanie promieniowania o energii odpowiadającej konkretnemu przejściu elektronowemu absorbują ją, a elektron zostaje przeniesiony na orbital o wyższej energii. Po pewnym czasie (tzw. czasie relaksacji) układ oddaje zaabsorbowaną energię, na przykład w postaci drgań sieci⁹⁵.



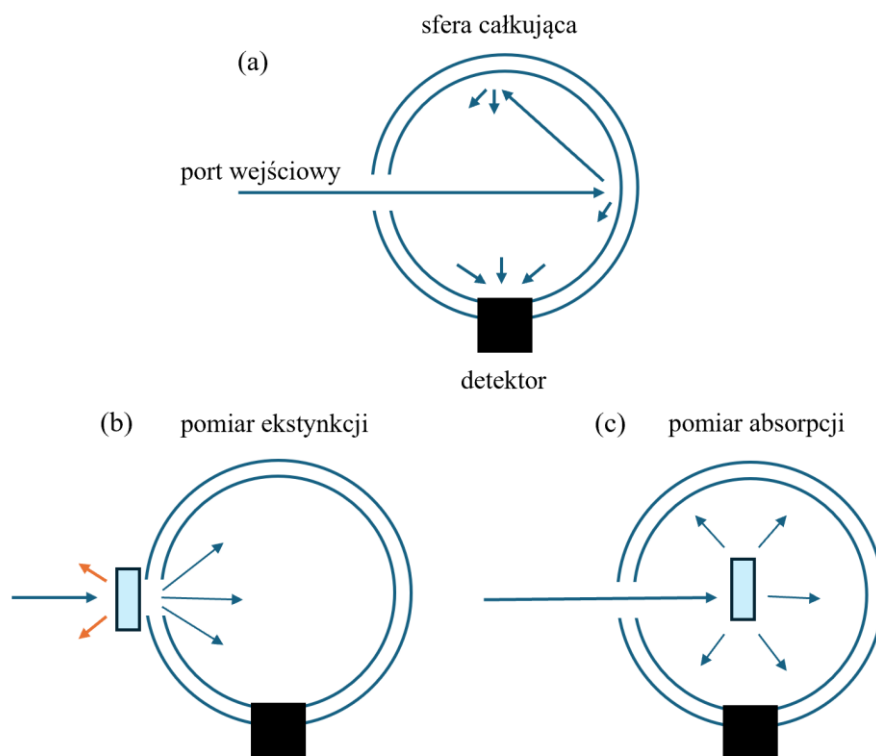
Rys. 3.2 Poziomy energetyczny oraz rodzaje wzbudzeń elektronów w spektroskopii UV-Vis.

Metoda UV-Vis pozwala ilościowo badać właściwości optyczne nanomateriałów (w postaci płatków) rozproszonych w cieczy poprzez pomiary ekstynkcji (*Ext*), opisanej równaniem⁹⁵:

$$Ext = -\log(I/I_0) \quad (3)$$

gdzie I jest natężeniem promieniowania, które przeszło przez absorbującą próbkę, natomiast I_0 jest natężeniem promieniowania padającego na próbkę. W trakcie pomiaru w kuwecie umieszcza się mieszaninę cieczy z rozproszonym materiałem o stężeniu c , wyrażonym w gramach na litr (g/L). W miarę przenikania promieniowania w głąb próbki jego natężenie maleje wykładniczo, dlatego w równaniu (3) stosuje się logarytm. Ekstynkcja jest proporcjonalna do drogi optycznej l oraz stężenia c warstw absorbujących w cieczy, przy czym współczynnikiem proporcjonalności jest ϵ (nazywany współczynnikiem ekstynkcji). Tak sformułowane prawo Lamberta–Beera⁹⁵ można opisać równaniem:

$$Ext = \epsilon cl \quad (4)$$



Rys. 3.3 Ustawienie próbki w sferze całkującej: (a) promień przechodzący przez pusty port wejściowy i zbierany przez sferę całkującą wyłożoną materiałem silnie odbijającym, (b) promień przechodzący przez próbkę ustawioną w pozycji pomiaru ekstynkcji materiału, (c) promień przechodzący przez próbkę ustawioną w środku sfery pozwalający na pomiar absorpcji badanego materiału.

Zdolności próbki do oddziaływania z promieniowaniem elektromagnetycznym może być rozpatrywana w dwóch kategoriach: ekstynkcji (oddziaływanie obejmujące absorpcję oraz rozpraszanie) oraz absorpcji (oddziaływanie czysto pochłaniające). Istotnym aspektem jest więc rozróżnienie pomiaru ekstynkcji (*Ext*) oraz absorpcji (*Abs*) promieniowania, których różnica odpowiada wartości rozproszenia (*Sca*):

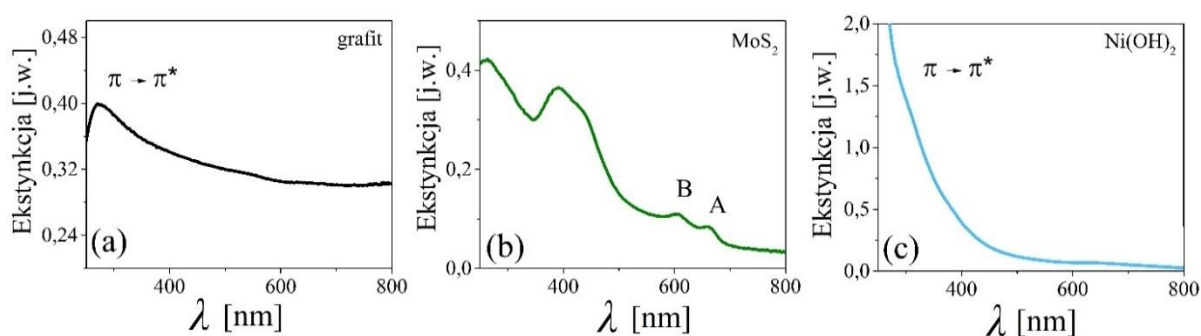
$$Ext(\lambda) = Abs(\lambda) + Sca(\lambda) \quad (5)$$

Doświadczalne rozróżnienie pomiaru ekstynkcji i absorpcji jest możliwe dzięki zastosowaniu sfery całkującej, której schemat przedstawiono na rysunku Rys. 3.3a. Pomiar ekstynkcji uwzględnia większość efektów rozproszeniowych jako absorpcyjne, ponieważ wiązki

rozproszone finalnie nie trafiają do detektora (Rys. 3.3b). W celu pomiarów absorpcji badany materiał należy umieścić w środku sfery całkującej, która efektywnie odbija promieniowanie rozproszone, kierując je ponownie na próbkę lub do detektora (Rys. 3.3c). W przypadku absorpcji i rozproszenia, współczynnik proporcjonalności ε w równaniu (4) oznaczany jest odpowiednio jako α i σ ^{96,97}.

Zjawiska optyczne w nanomateriałach znacząco różnią się od zjawisk w ich objętościowych odpowiednikach. W nanomateriałach przejścia elektronowe (np. $\pi \rightarrow \pi^*$) ulegają zmianom, ponieważ ograniczenie wymiarów powoduje podział energii stanów elektronowych na dyskretne poziomy, co skutkuje przesunięciem pasma absorpcji w stronę wyższych energii, jego wyostrzeniem oraz czasami pojawieniem się dodatkowych, wcześniej niewidocznych przejść. Ponadto efekty ekscytonowe, choć w materiałach objętościowych są słabo widoczne, w nanostrukturach są wyraźnie wzmocnione, co znacząco wpływa na kształt, energię i intensywność widm z zakresu UV-Vis. Ograniczenia przestrzenne zmuszają elektron i dziurę do silniejszego przyciągania, co wpływa na zmniejszenie średnicy ekscytonu w porównaniu do półprzewodników objętościowych. Mniejsze rozmiary ekscytonów, a zatem większa energia ich wiązania zmniejszają prawdopodobieństwo rozpadu ekscytonu⁹⁸.

Spektroskopia UV-Vis jest metodą wysoce efektywną w charakteryzacji właściwości optycznych materiałów eksfoliowanych w fazie ciekłej, ponieważ pomiar może być przeprowadzony *in situ*. W dalszej części rozdziału przedstawiono opis kluczowych metod analizy widm UV-Vis w kontekście właściwości fizycznych wybranych nanomateriałów eksfoliowanych w fazie ciekłej, opierając się na istotnych danych literaturowych.



Rys. 3.4 Przykładowe widma UV-Vis dla: (a) grafitu z zaznaczonym pasmem odpowiadającym przejściu ekscytonowemu $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz szerokim plateau w 500-800 nm, (b) MoS_2 z charakterystycznymi pikami ekscytonowymi A i B, (c) Ni(OH)_2 z zaznaczonym pasmem odpowiadającym przejściu ekscytonowemu $\pi \rightarrow \pi^*$.

Różnorodność stężenia płatków grafenowych w cieczy po procesie eksfoliacji bezpośrednio wpływa na widmo podczas pomiaru właściwości optycznych. W celu uniezależnienia właściwości optycznych badanego materiału od jego stężenia i drogi optycznej, przygotowuje się próbki tego samego materiału o różnych stężeniach, a następnie wyznacza współczynnik ekstynkcji/absorpcji dla danego materiału, korzystając z prawa Lamberta-Beera^{99,100}. W pracy Backes i in.⁹⁶ opracowano analizę parametrów widma UV-Vis dla płatków grafenowych, wytwarzanych klasyczną metodą mokrej eksfoliacji, dzięki której możliwe jest oszacowanie średniej liczby warstw oraz stężenia płatków grafenowych.

Na Rys. 3.4a przedstawiono typowe widmo UV-Vis dla grafitu i płatków grafenowych. W przypadku płatków grafenowych stały obszar ekstynkcji (lub absorpcji) w zakresie 400-800 nm to charakterystyczne plateau, wynikające z unikalnych właściwości elektronowych grafenu, ściśle związanych z jego strukturą pasmową i opisywanych przez stałą struktury subtelnej. Eksperymentalnie wykazano, że absorpcja światła w tym rejonie jest zależna jedynie od masy płatków grafenowych w próbce, co zgadza się z modelem zaproponowany przez Naira i pozwala na wykorzystanie tego regionu widma do określenia stężenia płatków grafenowych w cieczy⁹⁶. Ten fakt pozostaje ważny dla grubości około 10-12 warstw, powyżej których GNP zaczynają wykazywać właściwości charakterystyczne dla grafitu. Współczynnik ekstynkcji dla płatków grafenowych poniżej 12 warstw jest w przybliżeniu stałą wartością i w 550 nm wynosi $\varepsilon_{550} = 5450 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$, natomiast współczynnik absorpcji wynosi $\alpha_{550} = 4861 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ⁹⁶. Łącząc te dane z prawem Lamberta-Beera, można oszacować stężenie płatków grafenowych w danej zawiesinie bez potrzeby dodatkowych, czasochłonnych pomiarów. Wyznaczanie stężenia płatków grafenowych w mieszaninach wodnych ma kluczowe znaczenie przy ocenie wydajności nowych metod produkcji, zwłaszcza gdy analizie poddawana jest duża liczba próbek. Stężenie płatków grafenowych w badanej zawiesinie można zatem wyznaczyć zarówno na podstawie ekstynkcji, jak i absorpcji, korzystając z równań (6) i (7):

$$c_{\varepsilon} = \frac{Ext_{550}}{(5450 \times l)} \quad (6)$$

$$c_{\alpha} = \frac{Abs_{550}}{(4861 \times l)} \quad (7)$$

Należy podkreślić, że współczynniki absorpcji i ekstynkcji wyznaczone tą metodą można stosować wyłącznie do pomiarów stężenia płatków grafenowych wytworzonych klasyczną metodą mokrej eksfoliacji. W literaturze wykazano, że współczynnik ekstynkcji przyjmuje różne wartości dla płatków przygotowanych odmiennymi metodami. Przykładowo, w pracy autorki tej rozprawy wykazano, że płatki grafenowe dostępne na rynku mają różne współczynniki ekstynkcji w zależności od modyfikacji struktury materiału, wynikającej m.in. z metody produkcji¹⁰¹.

Średnią liczbę warstw płatków grafenowych można oszacować na podstawie analizy pasma silnej absorpcji w okolicach 265 nm, odpowiadającego pasmu absorpcji związanemu z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$. Położenie maksimum pasma ($\lambda_{\max}$) odzwierciedla średnią energię potrzebną do przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$. Zgodnie z równaniem (8), im mniejsza długość fali odpowiadająca maksimum tego pasma w widmie absorpcyjnym ($\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$), tym średnio mniej warstw posiadają płatki grafenowe w badanej zawieszynie. Wzrost względnej intensywności pasma w okolicy 265 nm (w porównaniu z poziomem absorpcji w zakresie plateau przy 550 nm zależnym od ich masy) świadczy o nasileniu absorpcji wynikającym z malejącej liczby warstw płatków grafenowych. Poszerzenie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ stanowi wskaźnik polidispersji morfologicznej próbki, wynikającej z różnic w rozmiarach i liczbie warstw płatków grafenowych. Zgodnie z publikacją C. Backes⁹⁶ liczba średnia warstw N_G może być oszacowana z równań (8)-(11):

$$N_G^1 = 0.42 \lambda_{\max}^{\text{Abs}}(\text{nm}) - 108 \quad (8)$$

$$N_G^2 = 13.7 \text{Abs}_{550} / \text{Abs}_{\max} - 1.2 \quad (9)$$

$$N_G^3 = 25 \text{Ext}_{550} / \text{Ext}_{\max} - 1.2 \quad (10)$$

$$N_G^4 = 35.7 \text{Ext}_{550} / \text{Ext}_{325} - 14.8 \quad (11)$$

Podobnie jak w przypadku analizy stężenia, powyższe wzory mają ograniczone zastosowanie i można z nich korzystać wyłącznie dla najcieńszych płatków, w których liczba warstw nie przekracza 12. Niepewność średniej liczby wyznaczonych warstw ze wzorów (8)-(11) szacuje się na około 20%.

Nanopłatki MoS_2 mogą być efektywnie wytwarzane oraz rozwarstwiane mechanicznie podobnie jak grafen⁸⁷. W przypadku rozwarstwiania przy zastosowaniu metody LPE C. Backes

i in.⁹⁷ opracowali metodologię pozwalającą na określanie rozmiarów powierzchniowych i grubości płatków po procesie eksfoliacji, wykorzystując spektroskopię UV-Vis. Na Rys. 3.4b przedstawiono typowe widmo UV-Vis dla MoS₂ z charakterystycznymi pikami ekscytonowymi oznaczonymi jako A i B. Analizę średniej liczby warstw oraz rozmiaru powierzchniowego MoS₂ przeprowadzono, opierając się na korelacji wyników uzyskanych metodami mikroskopii sił atomowych (AFM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) z wartościami wyznaczonymi z widm absorpcji i ekstynkcji⁹⁷. Analizując wyniki, autorzy metody zauważyli zależność pomiędzy wartością ekstynkcji odpowiadającą pikowi ekscytonowemu B (Ext_B) a średnim rozmiarem powierzchniowym płatków L_{MoS_2} . Rozmiar powierzchniowy płatków w badanych zawiesinach można określić za pomocą równania (12):

$$L_{MoS_2} = \frac{3.5 Ext_B / Ext_{345} - 0.14}{11.5 - Ext_B / Ext_{345}}, \quad (12)$$

gdzie: Ext_B to wartość ekstynkcji odpowiadająca pikowi ekscytonowemu B, a Ext_{345} to wartość ekstynkcji dla długości fali 345 nm⁹⁷. Stężenie oszacowano na podstawie prawa Lamberta-Beera, przy czym zauważono, że wartość współczynnika ekstynkcji w 345 nm jest zależna jedynie od masy płatków i wynosi 69 L g⁻¹ m⁻¹. Zaobserwowano również korelację pomiędzy liczbą warstw w uzyskanych płatkach a położeniem pików A. Średnią liczbę warstw N_{MoS_2} badanego materiału można obliczyć na podstawie równania (13):

$$N_{MoS_2} = 2.3 \times 10^{36} e^{-54888/\lambda_A}, \quad (13)$$

gdzie: λ_A to długość fali (w nanometrach), przy której występuje maksimum pików ekscytonowych A⁹⁷.

Widmo Ni(OH)₂ charakteryzuje się wyraźnym pasmem absorpcji w obszarze UV, podczas gdy dla dłuższych długości fali efekty absorpcyjne i rozproszeniowe praktycznie zanikają, a próbka w dużym stopniu przepuszcza światło widzialne (Rys. 3.4c). Taki przebieg widma wynika z dozwolonych przejść elektronowych między orbitalami tlenu i niklu w sieci krystalicznej ($\pi-\pi^*$), przy stosunkowo szerokiej przerwie energetycznej materiału. Analiza kształtu widma na podstawie danych literaturowych³⁸ pozwoliła ocenić właściwości optyczne Ni(OH)₂ za pomocą współczynnika ekstynkcji, rozproszenia oraz absorpcji, a także powiązać je z rozmiarem powierzchniowym eksfoliowanych płatków oraz ich stężeniem, podobnie jak w

przypadku płatków grafenowych i MoS₂. W niniejszej pracy zbadano materiał Ni(OH)₂ o odmiennej strukturze krystalicznej niż w danych literaturowych³⁸, wykazującego częściowo odmienne właściwości optyczne w zakresie UV-Vis, co uniemożliwiło zastosowanie dotychczas stosowanych metod analizy właściwości fizycznych Ni(OH)₂.

3.2 Spektroskopia Ramana

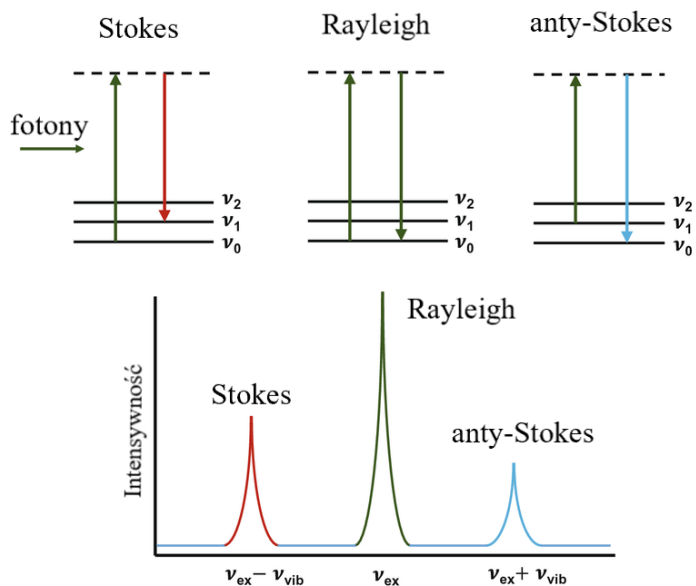
Spektroskopia Ramana to metoda charakteryzowania materiałów, opierająca się na analizie zjawiska nieelastycznego rozproszenia światła. Zjawisko to zostało teoretycznie opisane przez A. Smekal'a w 1923 roku¹⁰², a następnie eksperymentalnie potwierdzone przez C.V. Ramana w 1928 roku na przykładzie badań cząsteczek benzenu¹⁰³. Za to odkrycie Raman otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1930 roku.

Interakcja światła z materią, oprócz absorpcji, może także zachodzić w postaci rozpraszania elastycznego lub nieelastycznego. Mechanizm rozpraszania ramanowskiego można omówić na podstawie teorii polaryzowalności Placzka⁹⁵. Równanie (14) opisuje, jak zmienia się indukowany moment dipolowy (μ_{ind}) cząsteczki oświetlanej monochromatycznym źródłem światła. Indukowany moment dipolowy jest wprost proporcjonalny do zewnętrznego pola elektrycznego E_0 , a stałą proporcjonalności χ nazywaną polaryzowalnością:

$$\mu_{\text{ind}} = \chi E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (14)$$

Polaryzowalność cząsteczki jest miarą zmian w rozkładzie elektronów wywołanych działaniem pola elektrycznego. W ogólności wielkość ta jest tensorem i zależy od wzajemnego ułożenia molekuly i polaryzacji światła. Zakładając, że zmiana polaryzowalności jest wywołana drganiem normalnym q o częstotliwości ω_0 i amplitudą q_0 równanie (14) można rozszerzyć do postaci równania (15) (korzystając z rozwinięcia szeregu Taylora oraz odpowiednich tożsamości trygonometrycznych)⁹⁵.

$$\mu_{\text{ind}} = \overbrace{\chi_0 E_0 \cos(\omega_0 t)}^{\text{Rayleigh}} + \overbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos[(\omega_0 + \omega_q) t]}^{\text{anty-Stokes}} + \overbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos[(\omega_0 - \omega_q) t]}^{\text{Stokes}} \quad (15)$$



Rys. 3.5 Porównanie rozpraszania Rayleigha oraz rozpraszania ramanowskiego typu Stokes i anti-Stokes: ν_{vib} oznaczają częstotliwości pojedynczych modów wibracyjnych, a ν_{ex} to częstotliwość fotonu promieniowania wzbudzającego. Obraz zaadaptowany z publikacji¹⁰⁴.

Równanie (15) pokazuje, że indukowany moment dipolowy jest źródłem rozproszonego promieniowania zależnego od częstotliwości światła padającego. Dominujące rozproszenie Rayleigha zachowuje tę samą częstotliwość, co promieniowanie padające i nie niesie informacji o wzbudzonych w materiale fononach. Niewielka część fotonów oddziałuje z drganiami sieci krystalicznej, w wyniku czego zmienia swoją energię. To właśnie nieelastycznie rozproszone fotony stanowią źródło sygnału ramanowskiego. Prawdopodobieństwo zajścia nieelastycznego rozproszenia jest bardzo niskie i zachodzi dla około 1 na 10^7 fotonów. Linia Stokesa powstaje, gdy foton padający oddaje część swojej energii sieci krystalicznej wzbudzając drganie. W efekcie częstotliwość fotonu rozproszonego jest niższa niż fotonu padającego. Linia anti-Stokesa powstaje, gdy foton padający zyskuje energię od sieci krystalicznej, która wcześniej była już w stanie wzbudzonym. Wtedy częstotliwość fotonu rozproszonego jest wyższa niż częstotliwość fotonu padającego (Rys. 3.5). Pasma anti-Stokesa są znacznie mniej intensywne niż pasma Stokesa, dlatego analizuje się jedynie część stokesowską widma ramanowskiego. Symetria cząsteczki decyduje o tym, które drgania są aktywne w widmie Ramana, co określają reguły wyboru wpływające na intensywność poszczególnych pasm. W widmie Ramana obserwuje się jedynie te drgania, podczas których polaryzowalność cząsteczki zmienia się w

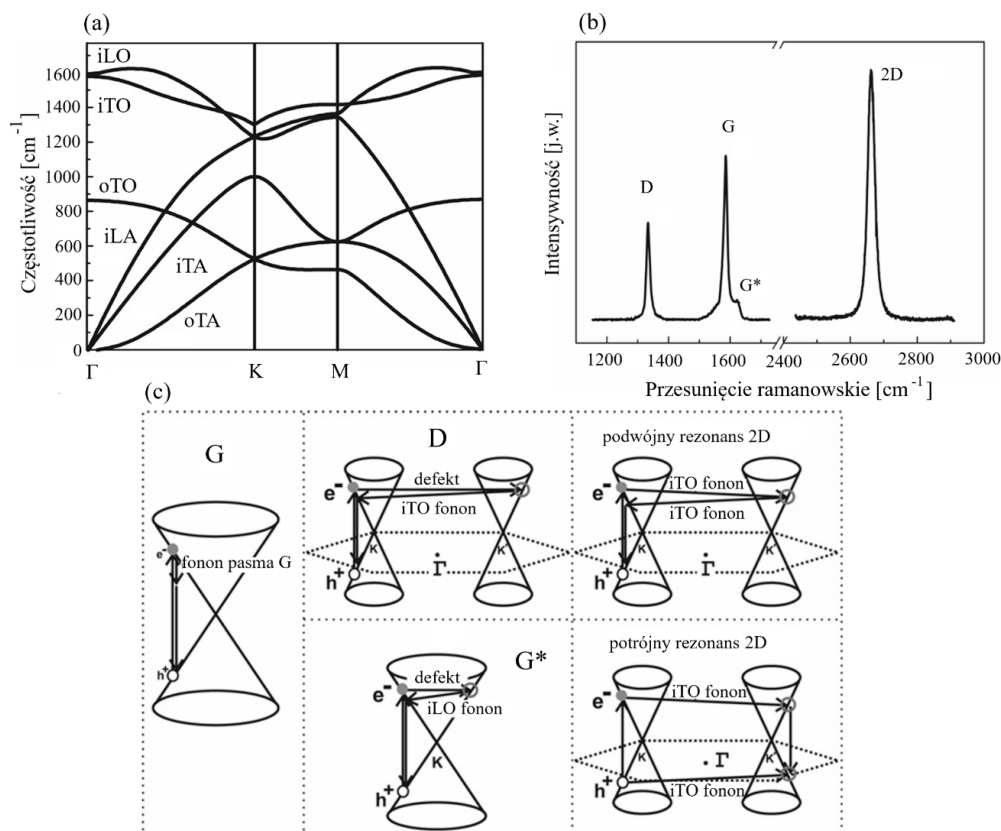
taki sposób, że nie osiąga ekstremum w położeniu równowagi. Częstotliwość fotonu rozproszonego wyraża się jako różnicę odwrotności długości fali fotonu wyrażoną w cm^{-1} , zwanych przesunięciami ramanowskimi. Ta różnica jest charakterystyczna dla konkretnych drgań w cząsteczce, dzięki czemu możliwe jest identyfikowanie struktur i badanie ich właściwości^{95,105}.

Klasyczne, nierezonansowe widmo ramanowskie powstaje, gdy energia promieniowania wzbudzającego nie pokrywa się z przejściami elektronowymi w materiale. W tym przypadku elektron zostaje wzbudzony do stanu wirtualnego, który nie odpowiada rzeczywistym poziomom energetycznym układu. Linie ramanowskie są wtedy stosunkowo słabe i odzwierciedlają głównie podstawowe drgania sieciowe. Widmo rezonansowe pojawia się natomiast, gdy energia fotonu jest bliska energiom przejść elektronowych, co prowadzi do silnego wzmocnienia wybranych pasm i pozwala uzyskać bardziej szczegółowe informacje o strukturze. W dalszej części rozdziału omówiono to zagadnienie na przykładzie grafenu, MoS_2 oraz $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Możliwe mody drgań sieci krystalicznej można uporządkować na podstawie ich wektorów falowych i energii (częstotliwości) w formie diagramów nazwanych zależnością dyspersyjną. Zależność dyspersyjna dla grafenu została przedstawiona na Rys. 3.6a. Komórka elementarna monowarstwy grafenu zawiera dwa atomy węgla, a więc istnieje sześć pasm dyspersji fononów, z których trzy to gałęzie akustyczne (A), a pozostałe trzy to gałęzie optyczne (O). Dla jednej z gałęzi akustycznej (A) i jednej gałęzi optycznej (O), drgania atomów są prostopadłe do płaszczyzny grafenu (o). Dla dwóch gałęzi akustycznych i dwóch optycznych drgania zachodzą w płaszczyźnie (i). Kierunki drgań rozpatruje się względem najbliższych sąsiadów atomów węgla. Dlatego mody fononowe klasyfikuje się jako podłużne (L), gdy przebiegają równoległe do kierunku między atomami w komórce elementarnej lub poprzeczne (T), gdy jest to przebieg prostopadły. Podsumowując, zależność dyspersyjna dla grafenu charakteryzuje się sześcioma krzywymi dyspersji fononów - modami oznaczonymi jako iLO, iTO, oTO, iLA, iTA oraz oTA^{17,106}.

Proces rezonansowego rozpraszania w grafenie rozpoczyna się od wzbudzenia elektronu do stanu rzeczywistego nieobsadzonego (kreacja pary elektron-dziura). W stanie wzbudzonym elektron może oddziaływać z fononami, jak i defektami. W rozpraszaniu ramanowskim musi brać udział co najmniej jeden fonon, odpowiedzialny za zmianę energii fotonu, przy czym łączna zmiana quasi-pędu układu musi być bliska zeru. Jeżeli rozpraszanie elektronu zachodzi w pobliżu tego samego punktu strefy Brillouina, nie ma potrzeby dostarczania dodatkowego

quasi-pędu a wystarczy fonon o wektorze falowym zbliżonym do zera. Jeżeli jednak elektron ma przejść do innego miejsca w strefie Brillouina (np. z punktu K do K'), to potrzebna jest znaczna zmiana quasi-pędu, której foton sam nie zapewni. Wtedy kompensację quasi-pędu zapewnia fonon o odpowiednim wektorze falowym, albo defekt, który może rozprzyszczyć elektron w przestrzeni quasi-pędowej^{17,106,107}.



Rys. 3.6 Spektroskopia ramanowska oraz zjawiska fononowe w przypadku grafenu: (a) zależność dyspersyjna z 6 gałęziami fononowymi, (b) typowe widmo ramanowskie dla grafenu z 4 charakterystycznymi pasmami D, G, G* oraz 2D, (c) procesy rozpraszania światła na fononach i defektach dla poszczególnych pasm w widmie ramanowskim. Zaadaptowano z publikacji^{17,106}.

Charakterystyczne pasma w widmie ramanowskim dla grafenu zostały przedstawione na Rys. 3.6b, a procesy odpowiedzialne za ich powstanie na Rys. 3.6c. Pasma G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) jest wynikiem procesu rozpraszania na fononach optycznych LO w punkcie Γ . Nie wymaga obecności defektów i pojawia się w zarówno w graficie, grafenie jak i wielu innych materiałach węglowych. Odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C-C w płaszczyźnie grafenu i ma symetrię E_{2g} . Pasma D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) jest wynikiem procesu rozpraszania z udziałem fononu w punkcie K i defektu (drgania o symetrii A_{1g}). Pasma 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) jest efektem procesu

rozpraszania na dwóch fononach (z punktu K i $-K$), bez udziału defektu. W przypadku pasma 2D, dzięki udziałowi dwóch fononów o przeciwnych wektorach quasi-pędu, rozpraszanie jest możliwe bez udziału defektów. Kształt i intensywność pasma 2D zależą od liczby warstw grafenu. Powstanie pasma G^* ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) wymaga obecności defektu, ponieważ zmiana quasi-pędu (od fononu) wymaga kompensacji^{17,106}.

Kształt pasm ramanowskich jest związany ze wzbudzeniem fononu, które może być opisywane modelem drgań oscylatora harmonicznego tłumionego przez ośrodek, w którym się znajduje i opisywane jest krzywą Lorentza:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma_q}{(\omega - \omega_q)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_q)^2} \quad (16)$$

gdzie: Γ_q jest szerokością połówkową, ω_q to częstotliwość modu, a I_0 jego intensywność. Odpowiednie rachunki na parametrach pasm ramanowskich (M_1 - M_3) pozwalają na oszacowanie średniej liczby warstw w płatkach grafenowych (N_G^{M1} - N_G^{M3}) oraz rozmiarów ich powierzchni (L_G^1 - L_G^2) zgodnie z równaniami (17)-(25)⁹⁶:

$$M_1 = I_{2D}/I_G \quad (17)$$

$$M_2 = \frac{(I_{2D_{3DA}}/I_{2D_{3DB}})_{\text{grafen}}}{(I_{2D_{3DA}}/I_{2D_{3DB}})_{\text{grafit}}} \quad (18)$$

$$M_3 = \frac{(I_{2D_{3DB}}/I_G)_{\text{grafen}}}{(I_{2D_{3DB}}/I_G)_{\text{grafit}}} \quad (19)$$

$$I_D/I_G^* = (I_D/I_G)_{\text{grafen}} - (I_D/I_G)_{\text{grafit}} \quad (20)$$

$$N_G^{M1} = 1.04M_1^{-2.32} \pm 20\% \quad (21)$$

$$N_G^{M2} = 1.01e^{2.95M_2} \pm 30\% \quad (22)$$

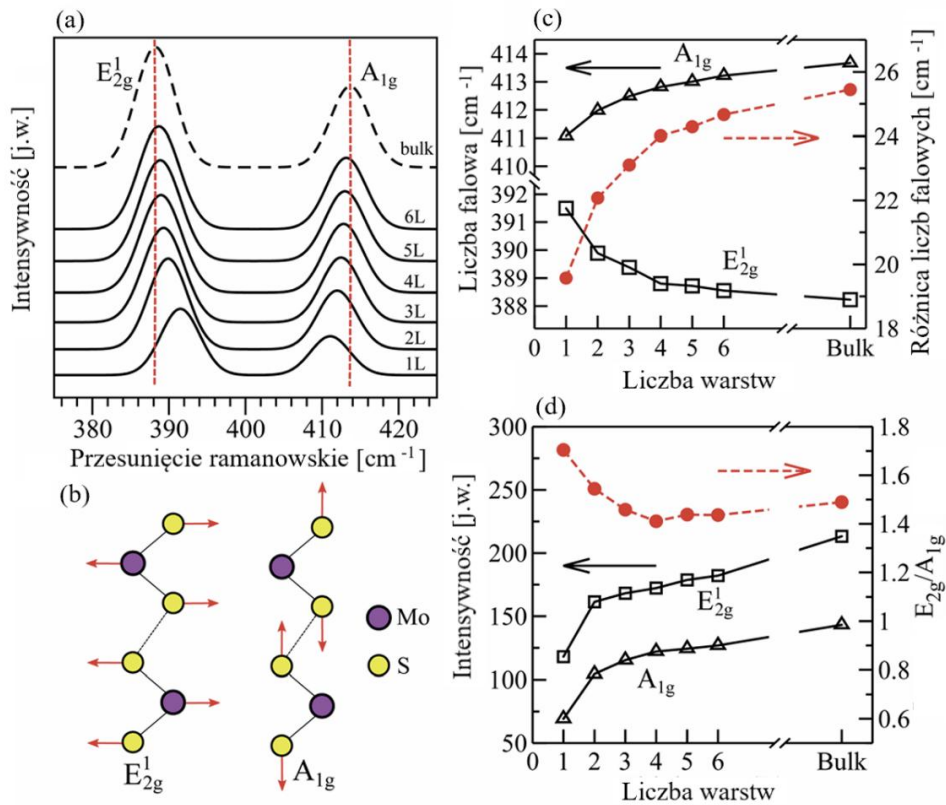
$$N_G^{M3} = 15.82M_3 - 1.32 \pm 25\% \quad (23)$$

$$L_G^1 [\mu\text{m}] = 50e^{-0.21\Gamma_G} \pm 20\% \quad (24)$$

$$L_G^2 [\mu\text{m}] = \frac{0.094}{I_D/I_G^*} \pm 20\% \quad (25)$$

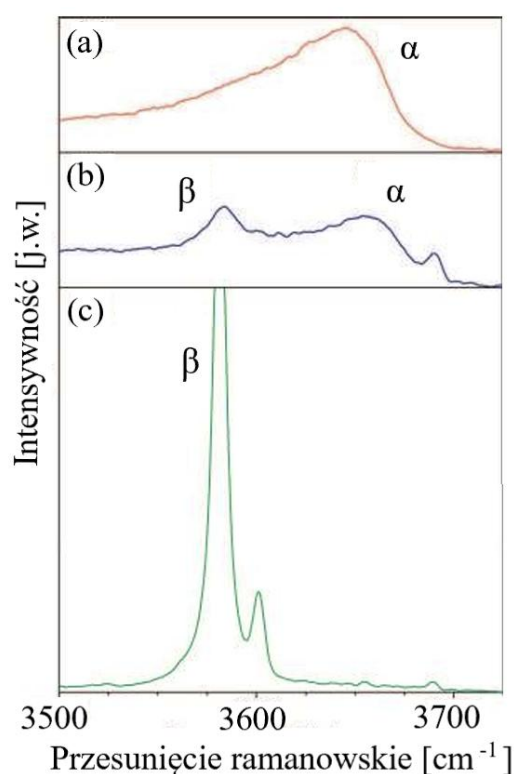
gdzie: $I_{2D_{3DA}}/I_{2D_{3DB}}$ jest stosunkiem intensywności poszczególnych podpasm niesymetrycznego pasma 2D.

Widmo ramanowskie dla objętościowego MoS₂ oraz dla kolejnych, coraz cieńszych warstw przedstawiono na Rys. 3.7a. Dwa charakterystyczne pasma w widmie uzyskanym przy wzbudzeniu nierezonansowym (długość fali lasera ~ 532 nm), odpowiadają modom drgań: E_{2g}¹ (~384 cm⁻¹) oraz A_{1g} (~409 cm⁻¹). Mod E_{2g}¹ odpowiada drganiom w płaszczyźnie warstwy, w ramach których atomy siarki poruszają się przeciwie do atomu molibdenu, natomiast mod A_{1g} obejmuje drgania prostopadłe do płaszczyzny, w których atomy siarki poruszają się w przeciwnych kierunkach, natomiast atom molibdenu nie porusza się (Rys. 3.7b). W widmach materiału MoS₂, uzyskanych w niniejszej pracy, można zaobserwować też mod 2LA(M) drugiego rzędu, związany z podłużnymi fononami akustycznymi na krawędzi strefy Brillouina¹⁰⁸.



Rys. 3.7 Spektroskopia Ramana dla MoS₂: (a) widmo ramanowskie obliczone metodą *ab initio* dla objętościowego MoS₂ oraz warstw o malejącej grubości (laser 488 nm), (b) schemat modów aktywnych w widmie Ramana, (c) pozycja modów E_{2g}¹ i A_{1g} (lewa oś pionowa) oraz ich różnica (prawa oś pionowa) w funkcji liczby warstw, (d) intensywności modów E_{2g}¹ i A_{1g} (lewa oś pionowa) oraz stosunek ich intensywności (prawa oś pionowa) w funkcji liczby warstw¹⁰⁸.

Analiza różnicy pozycji oraz względnej intensywności modów fononowych w MoS₂ może służyć jako wskaźnik średniej grubości warstw. Wraz ze wzrostem grubości obserwuje się zmianę przesunięcia ramanowskiego w stronę niższych energii dla modu E_{2g}¹ oraz przesunięcia ramanowskiego w stronę wyższych energii dla modu A_{1g}, co przedstawiono na Rys. 3.7c. Obliczona różnica przesunięć ramanowskich wzrasta monotonicznie z około 19.6 cm⁻¹ (wartość eksperymentalna 18.7 cm⁻¹) do 25.4 cm⁻¹ (wartość eksperymentalna 25.5 cm⁻¹). Dodatkowo, stosunek intensywności pasm związanych z modami E_{2g}¹ i A_{1g} rośnie znacząco przy przejściu z jednej do dwóch warstw, a następnie powoli wzrasta, aż osiąga wartości charakterystyczne dla materiału objętościowego (Rys. 3.7d)¹⁰⁸.



Rys. 3.8 Widma ramanowskie przedstawiające mody pochodzące od wibracji wiązania O-H próbek Ni(OH)₂ o fazach: (a) α, (b) α/β, oraz (c) β. Rysunek zaadaptowano z publikacji¹⁰⁹.

W przypadku Ni(OH)₂ spektroskopia ramanowska pozwala nie tylko rozróżnić fazy α i β, lecz także identyfikować obecność obcych jonów i innych defektów, a także określać stopień nawodnienia. Na podstawie symetrii β-Ni(OH)₂, teoria grup przewiduje cztery aktywne przejścia, dwa o symetrii E_g i dwa o symetrii A_{1g}. Trzy z tych modów odpowiadają za pasma ramanowskie o przesunięciach 310-315 cm⁻¹, 445-453 cm⁻¹ i 3581 cm⁻¹. W zależności od

metody wytwarzania $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zgłaszane są także dodatkowe mody w zakresie $508\text{--}519\text{ cm}^{-1}$, których intensywność różni się między próbkami i jest zwykle większa w próbkach o niższej krystaliczności przejawiającej się w zaburzeniach międzywarstwowych i większej liczbie defektów. Niekiedy obserwowane są również bardzo słabe pasma przy 601 cm^{-1} , przypisywane harmonicznemu nadtonowi przejścia E_g przy $310\text{--}315\text{ cm}^{-1}$. Niewielki stopień nawodnienia struktury uwidacznia się poprzez obecność słabych pasm w okolicach 1600 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} ^{37,109}.

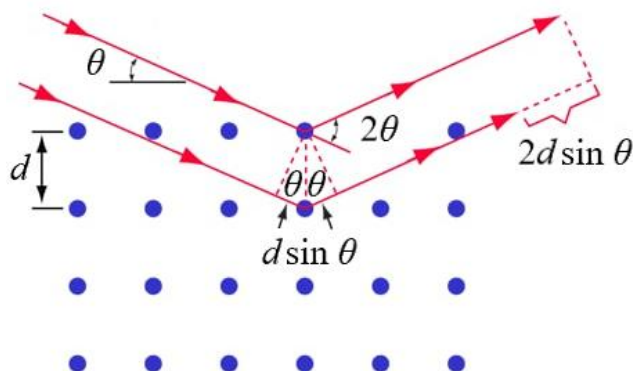
Widma ramanowskie dla $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ wykazują mody o częstotliwościach odpowiadających 460 cm^{-1} i 495 cm^{-1} . Słabo intensywne pasma, przypisane przejściom drugiego rzędu, obserwuje się przy około 790 cm^{-1} i 1075 cm^{-1} . Niekiedy raportowane są dodatkowe aktywne mody, które zazwyczaj można przypisać zanieczyszczeniom pochodzącym od faz $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Nieuporządkowanie strukturalne charakterystyczne dla fazy α powoduje rozszczepienie i poszerzenie drgania zginającego O-H przy $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. Drganie zginające O-H w wodzie międzywarstwowej występuje przy $1590\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, a woda zaadsorbowana lub uwięziona w strukturze daje sygnał przy 1630 cm^{-1} . Rozciąganie wiązania O-H w wolnej wodzie obserwuje się w zakresie $3240\text{--}3515\text{ cm}^{-1}$, natomiast rozciąganie O-H w sieci OH i wodzie międzywarstwowej w zakresie $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$. Co ważne, obie fazy można jednoznacznie rozróżnić dzięki ich drganiom rozciągającym O-H w zakresie $3581\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 3.8). Błędy ułożenia w układzie warstwowym w próbkach $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ można wykryć poprzez obecność dodatkowych drgań rozciągających O-H przy 3601 cm^{-1} i 3652 cm^{-1} ^{37,109}.

3.3 Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest powszechnie stosowaną techniką do charakteryzacji nanomateriałów. Analiza metodą XRD dostarcza istotnych informacji uzupełniających w stosunku do metod spektroskopowych i mikroskopowych, takich jak identyfikacja faz, czystość materiału oraz wielkość krystalitów^{110,111}.

Źródłem promieniowania rentgenowskiego w metodzie XRD są lampy rentgenowskie, składające się z działu elektronowego i anody umieszczonej w szklanej lub ceramicznej obudowie w warunkach wysokiej próżni. Elektrony przyspieszane w polu elektrycznym uderzają w anodę, powodując emisję promieniowania hamowania oraz wydzielanie znacznej ilości energii cieplnej. Jeśli energia elektronów jest odpowiednio wysoka, mogą one wybijać

elektrony z powłok wewnętrznych (np. K, L) atomów materiału anody. Niezapełnione powłoki elektronowe są natychmiast zapełniane przez elektrony z powłok zewnętrznych, czemu towarzyszy emisja tzw. promieniowania charakterystycznego, tworzącego serie K, L itp. Natężenie promieniowania charakterystycznego jest znacznie wyższe niż promieniowania hamowania i w efekcie lampę rentgenowską można traktować z dobrym przybliżeniem jako źródło promieniowania monochromatycznego¹¹².

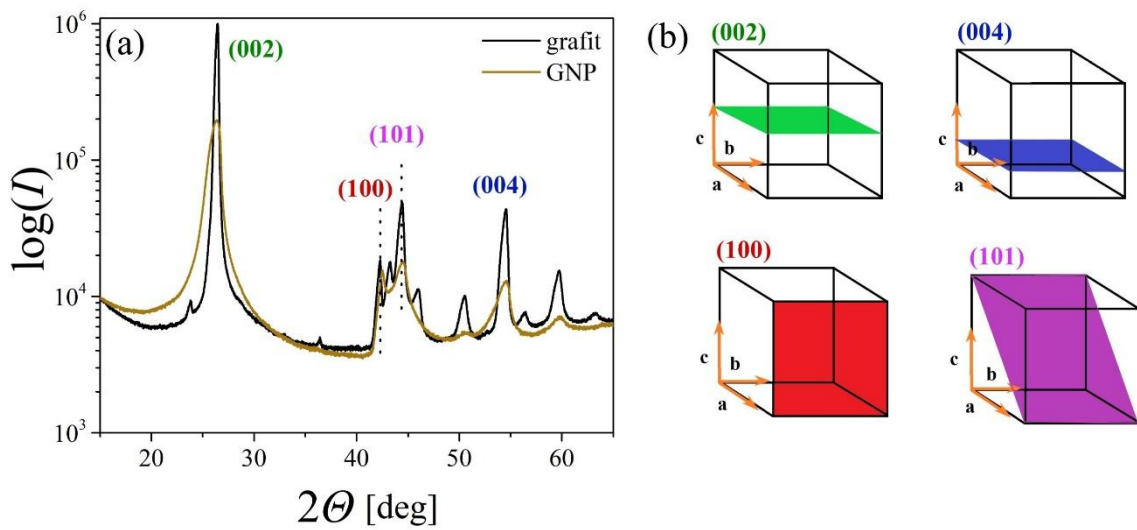


Rys. 3.9 Ilustracyjnie przedstawione prawo Bragga, które opisuje zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalicznych, gdzie d to odległość międzypłaszczyznowa a θ odpowiada kątowi pod jakim uginają się wiązki dyfrakcyjne. Zaadaptowano ze źródła¹¹³.

W materiałach krystalicznych atomy i otaczające je elektrony są rozmieszczone periodycznie, powtarzając w trzech wymiarach strukturę zwaną komórką elementarną. Promieniowanie rentgenowskie, które ulega koherentnemu rozpraszaniu na takich periodycznych układach, interferuje ze sobą, tworząc obrazy dyfrakcyjne. Powstałe fale dyfrakcyjne propagują się w określonych kierunkach, zależnych od periodyczności sieci krystalicznej. Dla promieniowania o długości fali λ padającego na kryształ, którego płaszczyzny sieciowe są odległe o wartość d , wiązki dyfrakcyjne pojawiają się pod kątami θ_m , spełniającymi równanie Bragga^{94,114}:

$$m\lambda = 2d \sin\theta_m \quad (26)$$

gdzie: m - rząd dyfrakcji (zwykle przyjmuje się $m=1$). Ilustrację prawa Bragga przedstawiono na Rys. 3.9. Dyfraktogram jest zależnością między natężeniem wiązki ugiętej od kąta 2θ pomiędzy wiązką padającą a wiązką ugiętą.



Rys. 3.10 (a) Dyfraktogramy grafitu oraz płatków grafenowych (GNP) z zaznaczonymi refleksami, przypisanymi odpowiednim (b) płaszczyznom krystalograficznym i oznaczonymi indeksami Millera.

Na Rys. 3.10a przedstawiono przykładowe dyfraktogramy dla grafitu oraz płatków grafenowych (GNP) z zaznaczonymi refleksami odpowiadającymi określonym płaszczyznom krystalograficznym, opisanym za pomocą indeksów Millera. Każda rodzina równoległych płaszczyzn sieciowych w kryształach charakteryzowana jest przez trójkę liczb całkowitych (hkl), które definiują ich położenie względem osi komórki elementarnej (Rys. 3.10b). Na podstawie prawa Bragga opisanego równaniem (26) można wyznaczyć odległości między konkretnymi płaszczyznami w strukturze krystalicznej (d_{hkl}). W przypadku materiałów polikrystalicznych, składających się z wielu drobnych ziaren, do oszacowania średniego rozmiaru krystalitów D wzdłuż wybranych osi głównie równoległych lub prostopadłych do płaszczyzn sieciowych stosuje się równanie Scherrera. Obliczenia prowadzi się na podstawie szerokości połówkowej odpowiednich refleksów dyfrakcyjnych:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (27)$$

gdzie: K - stała Scherrera (zwykle $K \approx 0.9$ i jest zależna m.in. od kształtu krystalitów), λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego, β - szerokość połówkowa piku dyfrakcyjnego, θ - kąt dyfrakcji^{94,114}.

W niniejszej pracy zastosowano technikę dyfraktometrii proszkowej, w której na próbkę, w której objętości znajduje się dużo przypadkowo zorientowanych kryształów (ziaren), kierowane jest promieniowanie rentgenowskie pod kątem θ . Detektor rejestruje promieniowanie odbite pod kątem 2θ w zadanym zakresie. Dla idealnego kryształu, charakteryzującego się uporządkowaniem dalekiego zasięgu, obraz dyfrakcyjny odznacza się wyraźnymi i ściśle określonymi refleksami. W miarę zmniejszania rozmiarów krystalitów oraz wzrostu liczby defektów w uporządkowanej strukturze, obraz dyfrakcyjny staje się coraz mniej wyraźny (Rys. 3.10a). Natomiast w przypadku materiałów amorficznych brak uporządkowania dalekiego zasięgu skutkuje pojawieniem się jedynie szerokich, rozmytych maksimów zamiast pików Bragga. Uzyskany dyfraktogram, przedstawiający położenia kątowe (odpowiadające odległościom międzypłaszczyznowym d) oraz intensywności rozproszonych wiązek, stanowi bezpośrednie odzwierciedlenie struktury krystalicznej badanego materiału, pozwalając na wyznaczenie średniej grubości badanych płatków, odległości międzywarstwowych oraz orientacji krystalograficznej kolejnych warstw^{94,114}.

3.4 Metody uzupełniające

Rozdział przedstawia zwięzły opis uzupełniających metod charakteryzacji właściwości fizycznych nanomateriałów wykorzystanych w niniejszej rozprawie.

Analiza elementarna CHNSO to technika analityczna, która pozwala na określenie ilościowe zawartości węgla (C), wodoru (H), azotu (N), siarki (S) i tlenu (O) w próbkach organicznych i materiałach stałych. Podstawą tej metody jest spalanie próbki w atmosferze utleniającej w specjalnym piecu, co prowadzi do przekształcenia składników w tlenki gazowe (CO_2 , H_2O , NO_x , SO_2). Następnie, za pomocą detektorów (np. chromatografu gazowego), mierzy się stężenie tych gazów, co pozwala na określenie ilości poszczególnych pierwiastków w badanej próbce¹¹⁵.

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) jest techniką analizy powierzchni materiału z wykorzystaniemiskoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego. W wyniku absorpcji fotonów z zakresu rentgenowskiego

następuje emisja fotoelektronów z atomów znajdujących się na powierzchni badanego materiału. Energia wiązania poszczególnych elektronów powłok wewnętrznych jest charakterystyczna dla danego atomu i orbitalu, do którego należy elektron. Ponieważ energia padających fotonów jest znana, zmierzona energia kinetyczna wyemitowanego elektronu pozwala określić jego energię wiązania. Typowe widmo XPS przedstawia piki odpowiadające energii wiązania fotoelektronów. Kluczowa jest analiza przesunięć energii wiązań poszczególnych pików. Orbitale atomów tego samego pierwiastka, znajdujące się w różnych środowiskach chemicznych, wykazują mieralne różnice w energii wiązania. Przesunięcia te są skutkiem przyciągania lub odpychania elektronów w pasmach walencyjnych i przewodnictwa, różnic w stopniu utlenienia lub liczbie koordynacyjnej atomu. Wartości energii wiązań charakterystycznych pików są dobrze ustalone, dzięki czemu XPS umożliwia jakościową analizę składu chemicznego oraz rodzaju wiązań w warstwie powierzchniowej badanego materiału⁹⁴.

Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) to technika pozwalająca na analizowanie struktury chemicznej próbki, bazująca na absorpcji promieniowania podczerwonego z zakresu 2 do 16 μm (co odpowiada zakresowi od 400 do 5000 cm^{-1}). W klasycznych spektrometrach IR widmo otrzymywane jest dzięki detekcji promieniowania przechodzącego przez próbkę w funkcji długości fali zmieniając krokowo jej długość za pomocą elementu dyspersyjnego. W metodzie FTIR próbka oświetlana jest wiązką promieniowania o długościach fali z całego badanego zakresu. Następnie wiązka przechodząca przez próbkę interferuje z wiązką z tego samego źródła, a widmo, w funkcji częstotliwości, uzyskuje się poprzez zastosowanie transformaty Fouriera. Większość oscylacji molekuł charakteryzuje się energią, która odpowiada zakresowi fal podczerwonych. Wzbudzenie cząsteczki do określonego stanu oscylacyjnego, poprzez absorpcję energii o odpowiedniej częstotliwości, prowadzi do zmniejszenia intensywności wiązki przechodzącej w stosunku do pierwotnej. Różne grupy funkcyjne w cząsteczce wykazują charakterystyczne częstotliwości oscylacji, wynikające z rozciągania lub zginania wiązań chemicznych. Warunkiem aktywności oscylacji w spektroskopii w podczerwieni jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki podczas drgań. W wielu przypadkach oscylacje nieaktywne w IR są aktywne w spektroskopii Ramana, co sprawia, że obie metody są wzajemnie komplementarne⁹⁴.

Spektroskopy ramanowskie pozwalają również na pomiary fotoluminescencji (ang. *photoluminescence*, PL). Fotoluminescencja ekscytonowa polega na wzbudzeniu elektronu,

który następnie obniża swoją energię do zerowego stanu wzbudzonego i rekombinuje z dziurą, dając informację o przerwie energetycznej materiału. W widmie rozproszonego światła, piki fotoluminescencji zwykle posiadają o rząd wielkości większą szerokość połówkową niż piki powstałe w procesie rozproszenia ramanowskiego⁹⁴.

Mikroskopia elektronowa należy do kluczowych technik badania i analizy materiałów nanostrukturalnych. Dzięki temu, że długość fali przyspieszonych elektronów jest znacznie mniejsza niż długość fali promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego, możliwe jest uzyskanie dużo wyższej rozdzielczości obrazów niż w mikroskopach optycznych. Ze względu na to, że elektrony posiadają ładunek, ich wiązkę można ogniskować oraz precyzyjnie nią sterować, co umożliwia skanowanie powierzchni badanego materiału. Wiązka elektronów powstaje w wyniku emisji polowej lub termoemisji. Typowe działo elektronowe składa się z wolframowego włókna katodowego, nagrzanego do temperatury około 2800 K, w próżni rzędu 10^{-4} Pa, co dostarcza elektronom energii niezbędnej do pokonania pracy wyjścia. Do obrazowania o wysokiej rozdzielczości stosuje się również źródła LaB₆ oraz FEG (ang. *field emission gun*). Ważnym parametrem działa elektronowego jest jasność, która pozwala sterować gęstością prądu na jednostkę kąta bryłowego, co umożliwia użycie większych prądów w celu poprawy czułości, kontrastu oraz rozdzielczości obrazu⁹⁴.

Oddziaływanie elektron–próbka prowadzi do powstania kilku sygnałów, możliwych do detekcji, które pozwalają określić różne właściwości badanego materiału, ze względu na ich zróżnicowaną energię. Elektrony wtórne to wszystkie elektrony o energii kinetycznej mniejszej niż 50 eV, pochodzące z atomów znajdujących się blisko powierzchni. To właśnie one są powszechnie wykorzystywane do tworzenia obrazów w skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *scanning electron microscopy*, SEM). Elektrony wstecznie rozproszone to pierwotne elektrony, które uległy sprężystemu odbiciu, przy niewielkiej zmianie energii kinetycznej. Sygnał tych elektronów pozwala na różnicowanie faz na powierzchni próbki, ponieważ ich wydajność silnie zależy od liczby atomowej badanych pierwiastków. W wyniku oddziaływania elektron–próbka powstają także elektrony Augera oraz promieniowanie rentgenowskie, które są wykorzystywane do analizy składu chemicznego materiału⁹⁴.

Transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. *transmission electron microscopy*, TEM) umożliwia zobrazowanie wewnętrznej nanostruktury bardzo cienkich próbek. Ponieważ napięcie przyspieszające elektronów jest znacznie wyższe niż w przypadku SEM, możliwe jest uzyskanie znacznie lepszej rozdzielczości obrazów. Kontrast obrazu w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) kształtowany jest głównie przez dwa zjawiska: rozpraszanie

i dyfrakcję fali elektronów padających na próbkę. Podczas prześwietlania próbki elektrony wiązki ulegają ugięciu, co zmienia zarówno ich energię, jak i rozkład kątowy. Fragmenty materiału o większej grubości lub gęstości rozpraszają elektrony silniej, w efekcie czego na obrazie TEM pojawiają się jako ciemniejsze obszary. Kontrast dyfrakcyjny powstaje w wyniku różnic w intensywności wiązki przechodzącej i rozproszonej. Każda płaszczyzna krystalograficzna w materiale, która jest ustawiona w orientacji względem kierunku elektronów spełniającej prawo Bragga, pojawia się na obrazie jako ciemny obszar (w modzie *bright field*). Szczegółowa analiza innych kontrastów powstałych na obrazie TEM pozwala również na wyznaczenie defektów struktury, tak jak dyslokacje, błędy ułożenia, granice ziaren, czy pory⁹⁴.

Innym rodzajem mikroskopii, niezwykle przydatnym w analizie grubości i powierzchni nanomateriałów, jest mikroskopia sił atomowych (ang. *atomic force microscopy*, AFM). W tej metodzie sonda skanuje powierzchnię próbki, rejestrując siłę pochodzącą od atomów na powierzchni badanego materiału i działającej na sondę w postaci igły, w funkcji położenia. Siła oddziaływania między sondą a powierzchnią jest mierzona za pomocą ugięcia dźwigni, określanego poprzez odchylenie w kierunku prostopadłym do próbki. Ugięcie dźwigni jest mierzone metodą optyczną, poprzez ogniskowanie wiązki lasera na jej końcu. Każde odchylenie dźwigni powoduje zmianę pozycji plamki laserowej na detektorze, co umożliwia monitorowanie zmian położenia dźwigni z dokładnością poniżej 1 Å. Źródłem sił odchylających sondę w mikroskopii sił atomowych są przede wszystkim oddziaływania van der Waalsa oraz odpychanie elektrostatyczne. Sonda, znajdująca się w odległości kontaktowej (kilka angstromów od próbki), jest odpychana przez materiał z powodu nakładania się chmur elektronowych. W tzw. regionie bezkontaktowym, obejmującym odległości od kilkunastu do kilkuset angstromów między ostrzem sondy a powierzchnią próbki, dominującym mechanizmem oddziaływania przyciągającego są oddziaływania van der Waalsa o długim zasięgu. Podstawowym wynikiem pomiaru AFM jest trójwymiarowa mapa topografii powierzchni badanego materiału⁹⁴.

4 Wyniki i analiza

Celem niniejszej pracy jest analiza właściwości fizycznych nanomateriałów wytworzonych przy użyciu technologii o wysokim potencjale skalowalności. W tym rozdziale opisano właściwości fizyczne otrzymanych nanomateriałów za pomocą różnych technik badawczych, w celu oceny ich jakości, a także zestawiono je z parametrami procesu mokrej eksfoliacji i potencjalnymi zastosowaniami.

W tym celu, wraz z profesorem A. R. Daniewskim, opracowano innowacyjną metodę wytwarzania płatków grafenowych w oleum - roztworem trójtlenku siarki SO_3 w bezwodnym kwasie siarkowym H_2SO_4 ¹¹⁶ (Rozdział 4.1). Udział autorki niniejszej rozprawy w opracowaniu metody wytwarzania płatków grafenowych w oleum obejmował charakteryzację właściwości fizycznych uzyskanego nanomateriału. Przeprowadzona charakteryzacja umożliwiła optymalizację kolejnych etapów produkcji, poprawę wydajności procesu oraz określenie właściwości fizycznych produktu końcowego, stanowiąc istotny wkład w rozwój i udoskonalenie opracowanej technologii. Mechanizm efektywnej interkalacji oraz eksfoliacji został wyjaśniony na podstawie obliczeń metodą DFT, wykonanych przez dr inż. Konrada Wilczyńskiego. Właściwości wytworzonego materiału porównano z właściwościami materiałów z danych literaturowych oraz właściwościami płatków grafenowych dostępnych na rynku, proponując metodę do śledzenia efektów eksfoliacji i jakości płatków grafenowych z propozycją ich klasyfikacji (Rozdział 4.2)¹¹⁷. Następnie przedstawiono wyniki charakteryzacji właściwości fizycznych grafitu oraz MoS_2 po eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym (Rozdział 4.3) oraz wodorotlenku niklu Ni(OH)_2 metodą ultradźwiękową (Rozdział 4.4). Potencjał aplikacyjny wytworzonych nanomateriałów został zweryfikowany przez mgr M. S. Akhtar'a w superkondensatorach. Właściwości elektrochemiczne elektrod wytworzonych z nanomateriałów zostały zestawione z właściwościami fizycznymi płatków otrzymanych metodą mokrej eksfoliacji (Rozdziale 4.5). Każdy rozdział poświęcony opisowi i analizie uzyskanych wyników kończy się krótkim podsumowaniem. Wnioski z przeprowadzonych badań z propozycjami potencjalnego kierunku rozwoju zamieszczono w Rozdziale 5. Szczegóły przeprowadzonych procesów, wykonanych pomiarów właściwości fizycznych i analizy danych zostały przedstawione w Rozdziale 6.

4.1 Wytwarzanie płatków grafenowych w oleum

Rozwój wydajnych metod produkcji płatków grafenowych o wysokiej jakości jest kluczowym czynnikiem postępu technologicznego w dziedzinie nanomateriałów. Nawet najnowsze metody wytwarzania płatków grafenowych wciąż charakteryzują się zbyt małą wydajnością (patrz Załącznik 1), brakiem kontrolowanej jakości lub zbyt wysokimi kosztami produkcji. Wobec aktualnego stanu rynku grafenowego, opracowano chemiczną metodę produkcji turbostratycznych płatków grafenowych (o średniej grubości mniejszej niż 10 warstw) możliwą do wdrożenia na skalę przemysłową, która opiera się na nieutleniającej, naprzemiennej interkalacji i eksfoliacji grafitu z wydajnością wagową bliską 100%. Tak wysoka wydajność jest możliwa, ponieważ niezwiązane cząsteczki SO_3 rozpuszczone w podgrzanym oleum, mogą skutecznie interkalować między warstwy grafitu, zwiększając efektywność eksfoliacji w kwasie siarkowym za pomocą ultradźwięków. Przedstawiono nowe podejście do eksfoliacji tak zwanych związków interkalacyjnych grafitu (ang. *graphite intercalation compounds*, GICs), wyjaśniając mechanizm interkalacji i eksfoliacji przy pomocy obliczeń teorii funkcjonału gęstości (DFT). Wytworzone płatki grafenowe wykazują unikalną strukturę na tle materiałów opisanych w danych literaturowych oraz na rynku komercyjnym i zostały scharakteryzowane wybranymi metodami, takimi jak spektroskopia ramanowska, XRD, XPS, mikroskopia sił atomowych i elektronowa, uzupełnionymi o analizę składu chemicznego.

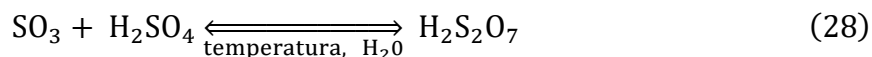
4.1.1 Mechanizm interkalacji i eksfoliacji

Eksfoliacja grafitu wspomagana interkalacją w oleum pozwala na otrzymanie płatków grafenowych o strukturze turbostratycznej i średniej grubości mniejszej niż 10 warstw atomowych. Materiał jest wytwarzany w ilości kilkudziesięciu gram tygodniowo w skali laboratorium akademickiego. Metoda produkcji obejmuje trzy etapy (Rys. 4.1a) :

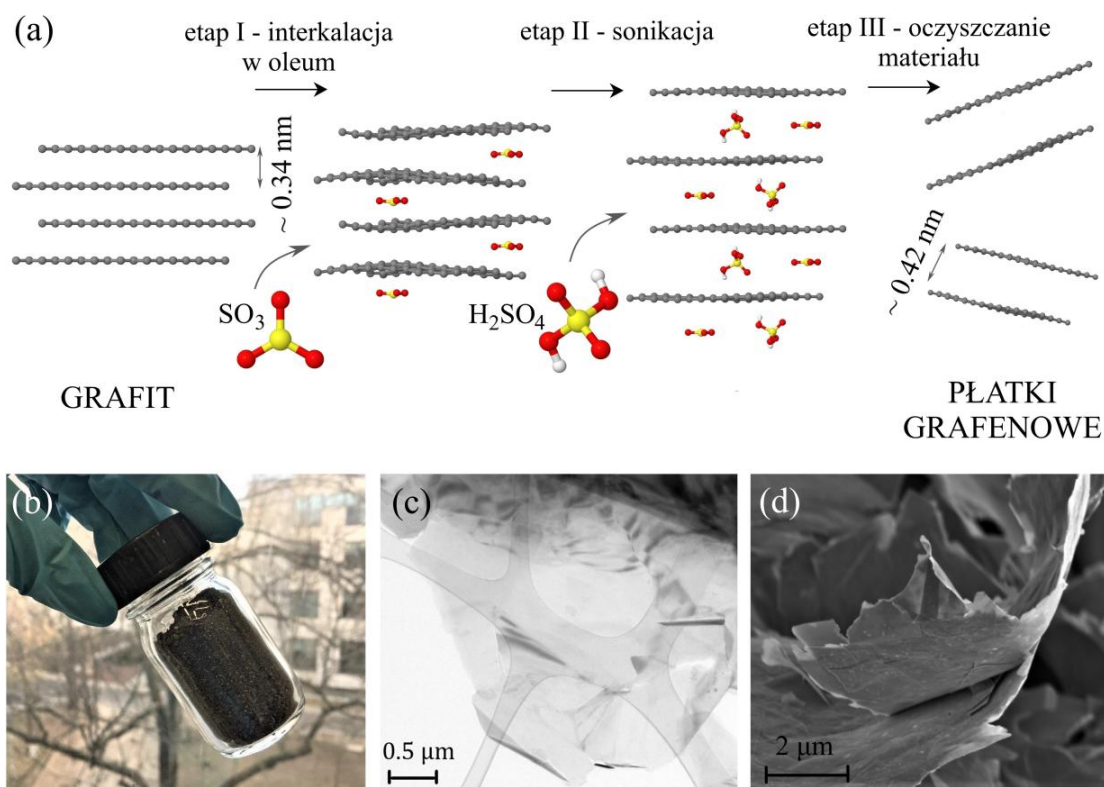
- (i) interkalację grafitu w oleum podczas grzania i mieszania,
- (ii) eksfoliację poprzez sonikację w kwasie siarkowym,
- (iii) oraz filtrację płatków grafenowych w celu usunięcia fazy ciekłej i wysuszenie materiału.

W oleum, jako roztworze trójtlenku siarki SO_3 w bezwodnym kwasie siarkowym H_2SO_4 , powstaje kwas pirosiarkowy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Związek ten może ponownie ulegać rozkładowi na SO_3 i

H₂SO₄ pod wpływem takich czynników, jak dodatek wody lub podwyższona temperatura. Schematyczne przedstawienie tego procesu zaprezentowano poniżej:



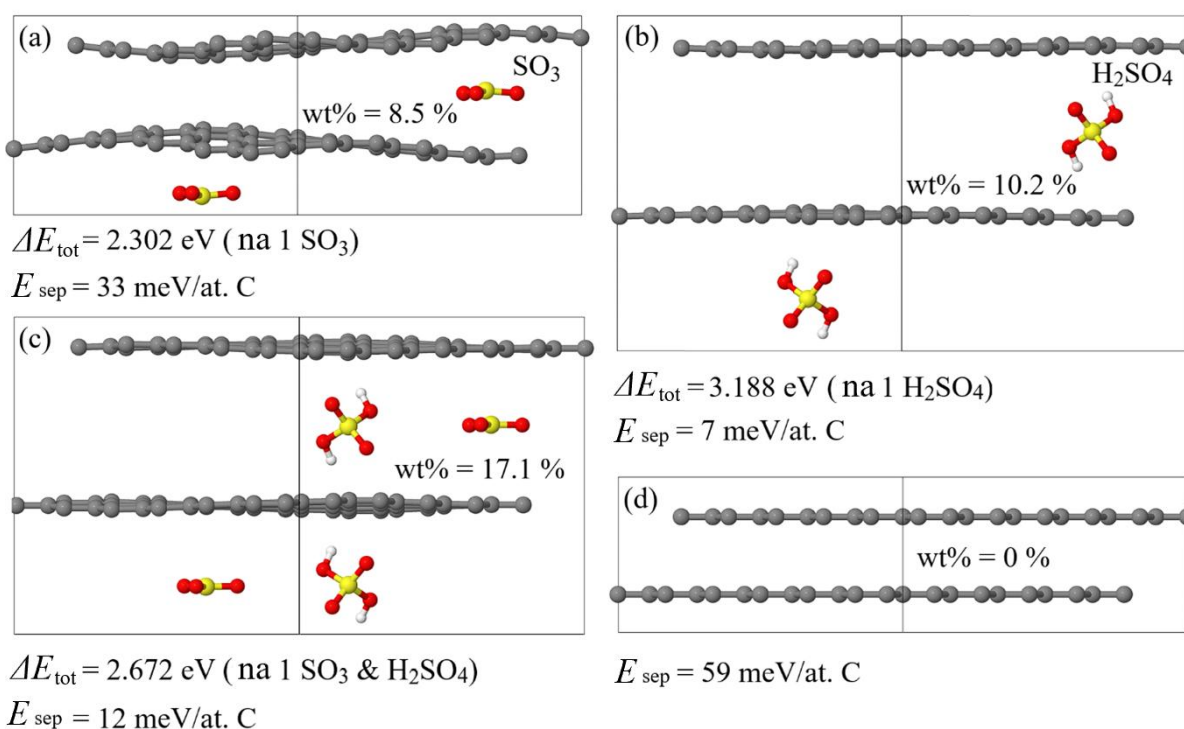
Mieszanina oleum i grafitu jest podgrzewana do około 130°C, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury więcej cząsteczek SO₃ jest uwalnianych z solwatacji i utrzymywanych w rozpuszczalniku w stanie niezwiązanym, co zapewnia im zdolność do skutecznej interkalacji warstw grafitu. Po etapie interkalacji, mieszanina interkalowanego grafitu i oleum jest rozcieńczana kwasem siarkowym o zawartości wody ~ 4 wt%. Woda wychwytuje wolne cząsteczki SO₃, co skutkuje powstaniem kwasu siarkowego. Mieszanina jest poddawana działaniu ultradźwięków z jednoczesnym grzaniem do około 70-80°C. Zakres temperatury wynika z zastosowania wody jako czynnika przenoszącego ultradźwięki w myjce. Podwyższona temperatura podczas sonikacji, jak i rozcieńczenie mieszaniny kwasem siarkowym, pozwalają na zmniejszanie gęstości i zwiększenie przestrzeni do eksfoliacji. To z kolei ułatwia działanie ultradźwięków i zwiększa efektywność eksfoliacji. Co ważne, etap sonikacji interkalowanego grafitu w kwasie siarkowym najprawdopodobniej zapewnia również wtórną interkalację przez cząsteczki H₂SO₄. Podczas sonikacji zachodzi więc naprzemienna interkalacja i eksfoliacja, które wzajemnie się wzmacniają. Ostatnim etapem jest dodanie do mieszaniny wody dejonizowanej, a następnie ponowna sonikacja, która pozwala na oddzielenie i oczyszczenie płatków grafenowych z kwaśnego środowiska za pomocą filtracji. W końcowej postaci płatki grafenowe występują w formie proszku (Rys. 4.1b). Analiza przeprowadzona metodą TEM wykazała, że pojedyncze płatki charakteryzują się wysoką transparentnością oraz rozmiarami powierzchniowymi w zakresie od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów. Zaobserwowano przy tym wyraźną tendencję do aglomeracji. Obrazy SEM ujawniają powstawanie większych struktur, w których płatki są ułożone równolegle i częściowo na siebie zachodzą, tworząc wielowarstwowe aglomeraty (Rys. 4.1c). Szczegółowy opis wykonania próbek znajduje się w Rozdziale 6.



Rys. 4.1 Płatki grafenowe interkalowane w oleum i eksfoliowane w kwasie siarkowym: (a) schemat ilustrujący każdy etap produkcji: I - warstwy grafitu są skutecznie interkalowane przez niezwiązane cząsteczki SO_3 w oleum, II - efektywna eksfoliacja podczas zastosowania ultradźwięków oraz III – filtracja produktu. (b) Zdjęcie płatków grafenowych po procesie eksfoliacji w postaci proszku, (c) obraz TEM przedstawiający część płatka grafenowego oraz (d) obraz SEM przedstawiający płatki grafenowe po procesie produkcji. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁶.

W celu pogłębionej analizy mechanizmu eksfoliacji wspomaganą interkalacją w oleum, dr inż. Konrad Wilczyński wykorzystał obliczenia z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Wyznaczono energię oddziaływań w układach grafitowych interkalowanych cząsteczkami SO_3 i H_2SO_4 . Energia interkalacji (ΔE_{tot}) jest definiowana jako różnica między energią komórki grafitu z interkalowanymi cząsteczkami a sumą energii czystego grafitu i energii samych interkalowanych cząsteczek (patrz Rozdział 6). Dodatkowo wartości ΔE_{tot} wskazują, że transfer cząsteczek SO_3 pomiędzy warstwy grafitu wymaga dostarczenia energii (Rys. 4.2). W przypadku dwuwymiarowych cząsteczek SO_3 energia interkalacji ΔE_{tot} dla geometrii przedstawionej na Rys. 4.2a wynosi 2.302 eV na cząsteczkę SO_3 , co stanowi około 60% energii wiązania między dwoma sąsiednimi warstwami grafenowymi w superkomórce.

Na Rys. 4.2a pokazano również zaburzenia odległości międzywarstwowych (przedstawiony jako „wybrzuszenia” warstwy grafenowej). Energia interkalacji cząsteczek H_2SO_4 , obliczona dla geometrii pokazanej na Rys. 4.2b, jest znacznie większa niż dla SO_3 i wynosi 3.188 eV na cząsteczkę (co odpowiada 80% energii separacji (E_{sep}) jednej warstwy grafenu równej pracy mechanicznej potrzebnej do ich rozdzielenia). Cząsteczki H_2SO_4 wymagają znacznie większego nakładu energii do separacji międzywarstwowej niż SO_3 i zajmują większą powierzchnię pomiędzy oddzielonymi warstwami grafenowymi (efekt zilustrowano jako większą średnicę „wybrzuszeń”).



Rys. 4.2 Geometrie superkomórek grafitu interkalowanego: (a) cząsteczkami SO_3 , (b) cząsteczkami H_2SO_4 , (c) cząsteczkami SO_3 i H_2SO_4 oraz (d) warstwy grafitu bez fazy interkalującej. Wskazano również energie interkalacji ΔE_{tot} , energie separacji E_{sep} (w strukturach dwuwarstwowych) oraz procenty wagowe (wt%) interkalowanych cząsteczek. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁶.

Powyższe obliczenia wskazują, że energia interkalacji cząsteczki H_2SO_4 w czystym graficie jest o co najmniej 0.9 eV większa niż w przypadku SO_3 . Wobec tego, z większym prawdopodobieństwem i mniejszym nakładem energetycznym, to cząsteczki SO_3 interkalują między warstwy czystego grafitu. Jednakże, po wprowadzeniu pojedynczej cząsteczki SO_3 pomiędzy warstwy grafitu, odległość międzywarstwowa w pobliżu dodatkowej cząsteczki

wzrasta. Należy oczekiwać, że energia interkalacji obniży się dla każdej kolejnej cząsteczki, która może zostać wstawiona w pobliżu już interkalującej. W przypadku dużej ilości interkalujących cząsteczek SO_3 średnia odległość między cząsteczkami będzie mniejsza niż średnica obszaru poszerzonej odległości międzywarstwowej w pobliżu każdej cząsteczki. Dzieje się tak na przykład w geometrii przedstawionej na Rys. 4.2a, która odzwierciedla przypadek 8.5 wt% SO_3 . Dla takiej ilości interkalującego SO_3 można oczekiwać, że energia interkalacji ΔE_{tot} zostanie znacznie obniżona dla wszystkich kolejnych cząsteczek wprowadzanych między warstwy grafitowe. Wysoka wydajność przedstawionego procesu eksfoliacji może wynikać właśnie z wprowadzania cząsteczek H_2SO_4 do grafitu już interkalowanego cząsteczkami SO_3 , zarówno na etapie grzania w oleum, jak i na etapie sonikacji (Rys. 4.2c). Energia wymagana do interkalacji przez pary cząsteczek SO_3 i H_2SO_4 wynosi 2.672 eV, czyli jest tylko o 0.370 eV większa niż energia interkalacji samej cząsteczki SO_3 . Wartość 0.370 eV jest więc szacowaną energią potrzebną do wstawienia cząsteczki H_2SO_4 pomiędzy warstwy grafitu przedstawionego na Rys. 4.2a. Jest ona znacznie niższa niż energia interkalacji SO_3 do czystego grafitu (2.302 eV), co umożliwia wydajną interkalację H_2SO_4 do już interkalowanego grafitu.

Efektywność eksfoliacji zależy od energii separacji warstw grafenowych. Interkalowanie grafitu dodatkowymi związkami chemicznymi zmniejsza energię oddziaływania między warstwami grafitu, ale również prowadzi do oddziaływania między warstwami a interkalującymi cząsteczkami (mogą się wzajemnie przyciągać i utrzymywać w nowo utworzonej strukturze). Kluczowe znaczenie dla efektywności eksfoliacji ma więc weryfikacja, czy obecność dodatkowych cząsteczek pomiędzy warstwami zmniejszy energię separacji warstw grafitowych. Energia separacji czystego grafitu wynosi 59 meV na atom węgla na powierzchni (meV/at. C) (Rys. 4.2d) w przypadku eksfoliacji do dwuwarstwy i 55 meV/at. C dla separacji do monowarstwy¹¹⁶. Obie te wartości są zbliżone do eksperymentalnej energii separacji warstwy grafitu, wynoszącej 64 meV/at. C¹¹⁸. Energie separacji interkalowanych układów grafitowych do struktur dwuwarstwowych są równe 33 meV/at. C dla SO_3 , 7 meV/at. C dla H_2SO_4 i 12 meV/at. C dla $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Podsumowując, układ interkalowany SO_3 w ilości 8.5 wt% charakteryzuje się jedynie połową energii separacji dla czystego grafitu, a struktura interkalowana zarówno SO_3 , jak i H_2SO_4 - jedynie ~20% tej energii.

Unikalność metody jest szczególnie widoczna przy porównaniu jej rezultatów do danych literaturowych. Eksfoliacja chemiczna wspomagana interkalacją jest znaną odmianą chemicznego podejścia do produkcji płatków grafenowych i ich pochodnych^{48,49,119,120}. Jednak

większość tych metod wykorzystuje dodatkowe interkalaty lub środki utleniające (oprócz kwasów) w celu poprawy efektywności interkalacji i eksfoliacji. Co więcej, w większości przypadków wydajność eksfoliacji jest niska (kilka procent), a środki utleniające powodują nieodwracalne defekty struktury wytworzonych płatków grafenowych. W przypadku, gdy proces chemicznej eksfoliacji pozwala na osiągnięcie wydajności zbliżonej do 100%, to płatki grafenowe mają średnio 10-20 nm grubości. Płatki grafenowe o takiej grubości można uzyskać przy użyciu znacznie bardziej ekologicznych rozpuszczalników⁸³. Metoda interkalacji i eksfoliacji w oleum nie wymaga użycia utleniacza ani dodatkowych interkalatów, ponieważ efektywna interkalacja jest zapewniona w oleum, co pozwala nie tylko na maksymalną efektywność późniejszej eksfoliacji, ale także na uniknięcie efektów utleniania struktury i jej degradacji.

Należy zauważyć, że istnieją inne nieutleniające drogi interkalacji, np. kwasami Brønsteda⁵⁰, które pokazały, że interkalacja grafitu bez utleniacza w kwasie siarkowym jest możliwa w warunkach podgrzania kwasu, co zapewnia odparowanie wody. Odległość między warstwami grafitu może się wtedy zwiększyć nawet do 7.9 Å. Co ciekawe, po ponownej ekspozycji na kwas siarkowy lub wodę dochodzi do zaniku fazy interkalacyjnej. W innej pracy wykazano, że zanurzenie grafitu interkalowanego gazowym SO₃ w wodzie spowodowało powstanie materiału o wysokim stężeniu defektów i wydajności eksfoliacji poniżej 1%, przy użyciu dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika¹²¹. Podejmowano również próby interkalacji grafitu w oleum, ale wszystkie opisane metody wymagają użycia dodatkowych cząsteczek jako interkalatów (na przykład tetrabutylamonowego fluorowodoru (TBAF)¹²², amonumpersiarczanu (APS)¹²³ i nadtlenu benzoilu¹²⁴). Ponadto, wydajność procesu i jakość płatków nie osiągnęły wyników metody zaproponowanej w tej pracy.

Wyzwaniem związanym z eksfoliacją GICs jest wybór skutecznego medium i metody interkalacji oraz eksfoliacji. Eksperyment przeprowadzony w niniejszej pracy pokazuje, że efektywna interkalacja grafitu może być zapewniona przez jego ogrzewanie i mieszanie w oleum, natomiast eksfoliacja zachodzi w ultradźwiękach po dodaniu kwasu siarkowego do mieszaniny. Kluczowe jest przeprowadzenie całego eksperymentu w środowisku cieczy, gdyż takie środowisko zapewnia medium do efektywnej eksfoliacji i stabilizacji warstw. Defekty strukturalne w eksfoliowanych warstwach nie pojawiają się, gdy eksfoliacja zachodzi w pierwszej kolejności w kwasie siarkowym, a woda jest dodawana do mieszaniny płatków grafenowych w środowisku kwasu siarkowego. Sonikacja po rozcieńczeniu mieszaniny wodą pozwala na oczyszczenie płatków z pozostałości kwasu siarkowego i wspomaga filtrację.

Stwierdzono, że kwas siarkowy jest bardzo skuteczny jako medium umożliwiające proces eksfoliacji dla interkalatów grafitowych powstałych podczas grzania w oleum.

Kwestia przeniesienia metody ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej jest równie istotna jak opracowywanie fundamentów nowych metod produkcji. Szacowany koszt syntezy 1 grama tych płatków grafenowych wynosi około dwóch dolarów w skali laboratoryjnej, co może uzasadniać wdrożenie tego podejścia do produkcji masowej¹¹⁶. W porównaniu z innymi metodami eksfoliacji LPE, tylko metoda zaproponowana w tej pracy ma wydajność wagową bliską 100% przy zachowaniu średniej grubości płatków na poziomie 10 warstw i dobrze zachowanej strukturze sp^2 (patrz Załącznik 1). Dodatkowo, w porównaniu do metody Hummersa i innych metod chemicznych^{62,125,126} (porównywalnych w kontekście skalowalności), metoda przedstawiona w tej pracy jest znacznie bardziej przyjazna dla środowiska, zwłaszcza że odpadem jest tylko rozcieńczony kwas siarkowy, który można przekształcić w siarczan amonu - popularny nawóz dla wielu roślin. Kwas siarkowy po procesie eksfoliacji może być również zawracany do ponownego procesu po odparowaniu wody.

Podsumowując, przedstawiona metoda eksfoliacji łączy wysoką wydajność, znacznie zredukowaną grubość warstw z zachowaną strukturą sp^2 , co czyni ją obiecującą do produkcji masowej. Dodatkowo jest bardziej przyjazna dla środowiska w porównaniu z tradycyjnymi metodami chemicznymi, umożliwiając odzysk i ponowne wykorzystanie kwasu siarkowego oraz minimalizując generowanie szkodliwych odpadów.

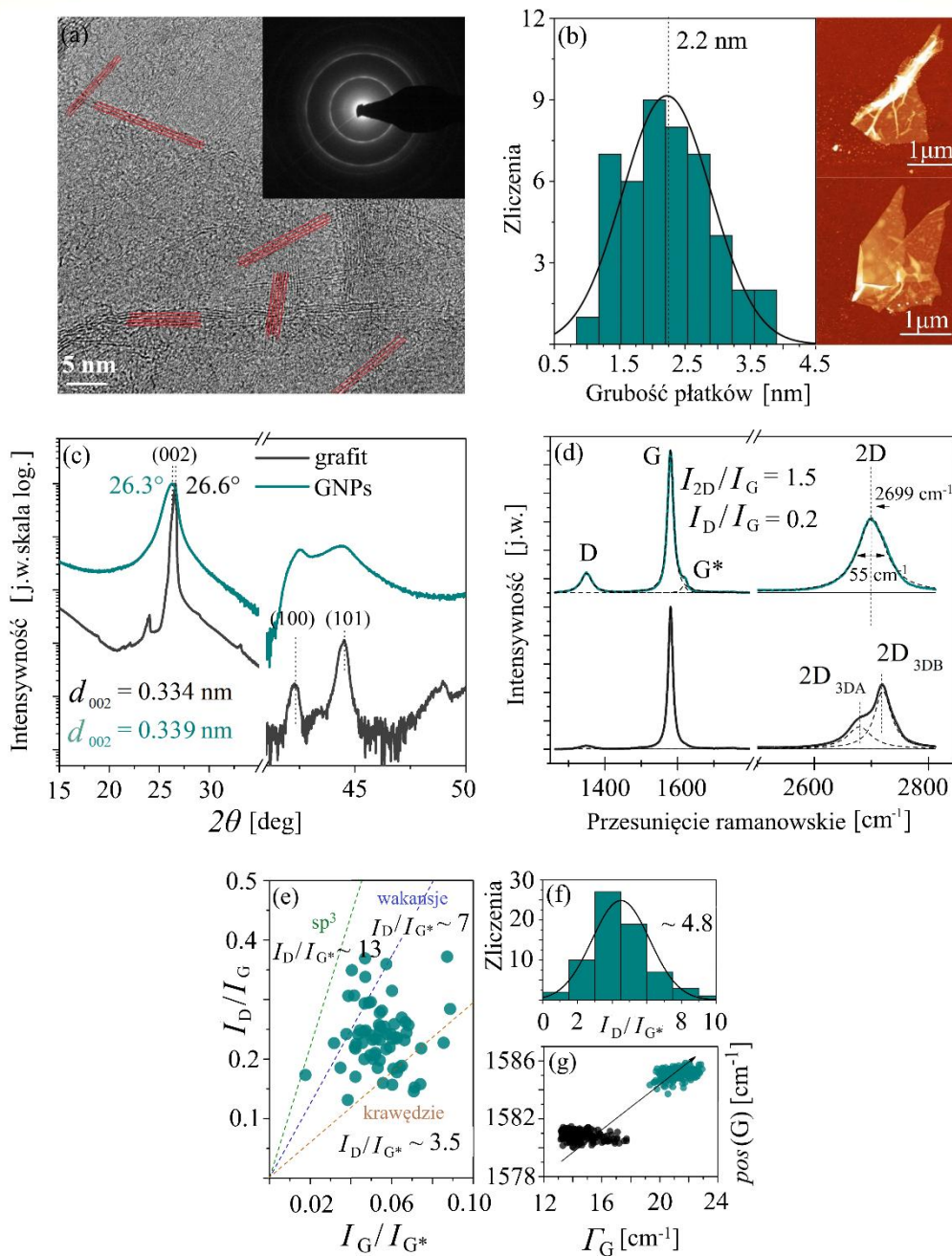
4.1.2 Charakteryzacja właściwości fizycznych

Charakteryzacja właściwości fizycznych eksfoliowanych płatków grafenowych odgrywa istotną rolę zarówno podczas procesu produkcji, jak i dla późniejszej aplikacji wytworzonego materiału. Wyodrębnienie płatków ze stabilizującego kwaśnego środowiska, poprzez filtrację próżniową, do postaci proszkowej powoduje ich grupowanie. Tak powstałe agregaty składają się z wielu cienkich płatków ułożonych jeden na drugim, w różnych orientacjach względem siebie. Pomiary metodami takimi jak spektroskopia Ramana, XRD, XPS, składu chemicznego oraz SEM zostały przeprowadzone na materiale w tej formie (proszek). Metody charakteryzacji, takie jak AFM oraz TEM, wymagały ponownej dyspersji proszku grafenowego w cieczy i naniesienia na wybrane podłoża warstw badanego materiału (więcej o przygotowaniu próbek do badań w Rozdziale 6).

Obrazy z TEM (Rys. 4.1c) oraz SEM (Rys. 4.1d) przedstawiają odpowiednio strukturę pojedynczego płatka i losowo zorientowanych, nałożonych na siebie płatków o losowym ułożeniu. Metoda TEM pokazuje, że wybrane płatki grafenowe charakteryzują się grubością średnio kilku warstw, a ich struktura jest pofałdowana (Rys. 4.3a, Załącznik 2). Charakterystyczny wzór dyfrakcyjny w postaci ciągłych pierścieni dyfrakcyjnych o zwiększającej się średnicy okręgów wskazuje na polikrystaliczny charakter materiału, co może wynikać z turbostratycznego ułożenia warstw w obrębie pojedynczego płatka, jak i dużej ilości przypadkowo zorientowanych płatków w całej próbce (Rys. 4.3a). Odległości międzywarstwowe płatków grafenowych nie są jednolite, w szczególności przy porównaniu z ułożeniem warstw w naturalnym graficie (Załącznik 2). Odległości międzypłaszczyznowe oszacowane na podstawie obrazów TEM są nieco wyższe niż w graficie i wynoszą 0.38-0.42 nm.

Pomiar AFM został przeprowadzony dla kilkudziesięciu płatków (> 50), a ich zakres grubości wynosił od ~ 2 warstw (0.9 nm) do 12 warstw (4 nm), przy średniej liczbie warstw szacowanej na 2.2 nm, co odpowiada około 6-7 warstwom (Rys. 4.3b). Obrazy z AFM, jak i SEM oraz TEM, ujawniają tendencję do aglomeracji i zawijania, co powoduje powstawanie zmarszczek na powierzchni płatków. Na podstawie obrazów AFM, TEM i SEM stwierdzono, że duże klastry (ponad kilkanaście mikrometrów) składają się z mniejszych płatków o wielkości od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów.

Jakość GNP można ocenić za pomocą spektroskopii Ramana^{67,96,127,128}. Uśrednione z 200 pomiarów widmo ramanowskie (Rys. 4.6d) przedstawia znaczącą różnicę w kształcie pasma 2D w widmie grafitu i GNP. Symetryczny kształt pasma 2D jest charakterystyczny dla monowarstwy, jednak relatywnie niska intensywność pasma 2D w stosunku do G (I_{2D}/I_G) wskazuje na turbostratyczne ułożenie warstw grafenowych^{17,106,107}. Statystyczne mapowanie ramanowskie płatków grafenowych wykazało, że średnia szerokość połówkowa pasma 2D wynosi 55 cm^{-1} . Tak niska (dla płatków grafenowych z metod LPE) wartość I_{2D} oraz symetryczny kształt pasma wskazują na znaczące zmiany w strukturze materiału, w tym zmiany grubości warstw oraz ich ułożenia. Efektywna eksfoliacja GNP jest również odzwierciedlona w stosunku I_{2D}/I_G , który wynosi średnio 1.5. Stosunek intensywności pasma D do pasma G (I_D/I_G) wynosi średnio 0.2. Ta wartość wskazuje na niewielką koncentrację defektów i jest bardzo niski w porównaniu do większości metod LPE (Załącznik 1).



Rys. 4.3 Analiza właściwości struktury GNP: (a) Obraz TEM z zaznaczonymi warstwami grafenowymi (czerwone linie) dla kilku płatków oraz obraz przedstawiający okręgi dyfrakcyjne wskazujące na polikrystaliczną naturę próbki. (b) Histogram średniej grubości GNP przygotowany na podstawie pomiaru AFM. (c) Porównanie dyfraktogramów grafitu i GNP z wyraźnie szerszym refleksem (002) dla GNP oszacowanej na średnio mniej niż 10 warstw. (d) Widmo ramanowskie pokazujące różnicę w kształcie i położeniu głównych pasm dla grafitu i GNP. (e) Wykres stosunku intensywności modu D i G (I_D/I_G) względem stosunku intensywności modów G i G* (I_{G^*}/I_G), wskazujący na typ defektu (linie przerywane) z określonym stosunkiem intensywności modów D i G* (I_D/I_{G^*}) dla każdego typu defektu. (f) Histogram wielkości I_D/I_{G^*} dla GNP z wartością oczekiwaną dla defektów punktowych lub krawędziowych. (g) Wykres położenia modu G w stosunku do jego szerokości dla grafitu i GNP. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁶.

Rodzaj defektu w strukturze płatków grafenowych można określić analizując względne stosunki intensywności pozostałych modów ramanowskich. Analiza zależności między I_D/I_G a I_{G^*}/I_G wskazuje, że źródłami defektów w strukturze GNP są zarówno wakansje, jak i krawędzie¹²⁹ (Rys. 4.3e). Średnią wartość I_D/I_{G^*} dla GNP wytworzonych w tej pracy wynosi ~ 4.8 , wskazując na główny udział defektów krawędziowych (Rys. 4.3f). Rys. 4.3g przedstawia zmianę położenia pasma G ($pos(G)$) w kierunku wyższych wartości przesunięć ramanowskich (o około 5 cm^{-1}) wraz ze wzrostem szerokości połówkowej pasma G (Γ_G) ($\sim 6\text{ cm}^{-1}$). Wzrost $pos(G)$ może odzwierciedlać powstanie naprężeń w wyniku odkształcenia struktury płatków grafenowych lub zmniejszenia liczby warstw^{130,131}. Wzrost wielkości Γ_G również wskazuje na zwiększenie koncentracji defektów powstałych podczas procesu interkalacji lub eksfoliacji⁹⁶.

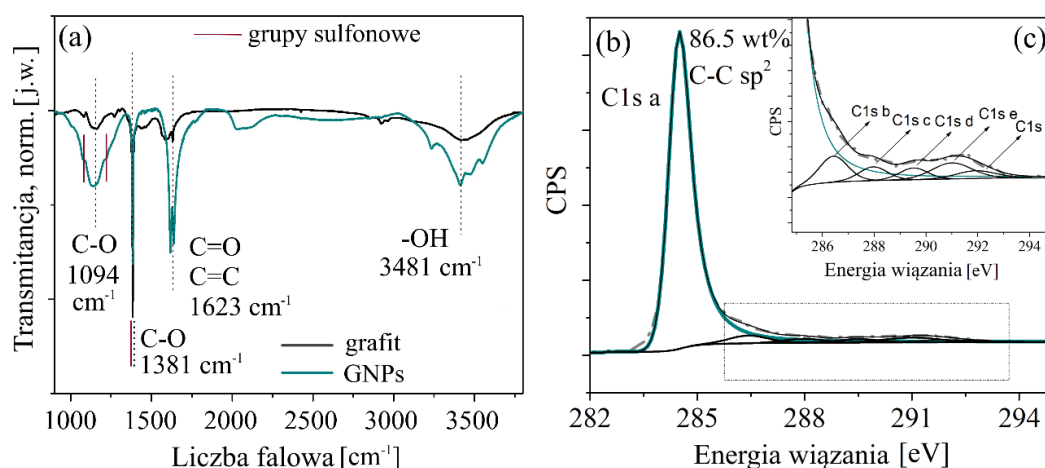
Tab. 3 Istotne parametry krystalograficzne uzyskane dla GNP w postaci suchego proszku, gdzie: a oznacza odległość atomową w płaszczyźnie warstwy, d_{002} jest odległością między płaszczyznami, N_{XRD} to średnia ilość warstw, D_c to średnia grubość płatka, D_a to długość koherencji w płaszczyźnie, P_{2H} to udział fazy heksagonalnej, P_{3R} to udział fazy romboedrycznej, a P_{RS} to udział losowego (turbostratycznego) układania warstw. Parametry otrzymano w programie CarbonXS Gui.

Parametry struktury	a (Å)	d_{002} (Å)	N_{XRD}	D_c (Å)	D_a (Å)	P_{2H} (%)	P_{3R} (%)	P_{RS} (%)
Wartości	2.46	3.39	9	30	288	67.9	1.2	30.9

Dyfraktogram GNP w postaci proszkowej zilustrowano na Rys. 4.3c. Istotne parametry krystalograficzne, dopasowane modelem dwuwarstwowym w programie CarbonXS Gui¹³², dla GNP przedstawiono w Tab. 3. Najbardziej intensywny refleks oznaczony zgodnie z płaszczyznami krystalograficznymi (002), prostopadłymi do osi c , jest przesunięty w stronę niższych wartości 2θ w porównaniu do grafitu ($2\theta = 26.6^\circ$) i jednocześnie jest 75 razy mniej intensywny, co sugeruje dobrą eksfoliację próbki z dobrze zachowaną strukturą krystaliczną^{57,58}. Refleks (002) dla GNP znajduje się w $2\theta = 26.3^\circ$, co odpowiada odległości między kolejnymi warstwami równej $d_{002} = 3.39\text{ Å}$. Dodatkowo, w badanej próbce zaobserwowano wysoki stopień turbostratycznego ułożenia warstw grafenowych P_{RS} i znacznie zmniejszoną średnią grubość warstw D_c . Udział heksagonalnego ułożenia warstw (fazy) P_{2H}

wynosi około 67.9%, natomiast udział fazy turbostratycznej P_{RS} wynosi około 31%. Udział fazy romboedrycznej jest bardzo niski i wynosi $P_{3R} = 1.2\%$. Ponadto, porównując znacznie większy średni rozmiar krystalitu w płaszczyźnie (D_a) do średniej grubości warstw (D_c) można zaobserwować wysoki stopień anizotropii. Takiego efektu można się spodziewać, ponieważ proces interkalacji i eksfoliacji prowadzi głównie do deformacji płaszczyzn krystalograficznych wzdłuż osi c . Średnia liczba warstw grafenowych została oszacowana na ~ 9 , co w przybliżeniu zgadza się z wynikami uzyskanymi z badań AFM i spektroskopii Ramana wskazującymi na zmniejszenie się średniej liczby warstw do mniej niż 10.

Do oszacowania średniej liczby warstw grafenowych wykorzystano szerokość połówkową refleksu (002), związanego z płaszczyznami prostopadłymi do osi c . Jego poszerzenie może zachodzić również pod wpływem naprężeń międzywarstwowych, jak i turbostratycznego ułożenia warstw. Program CarbonXS umożliwia dopasowanie pików do dyfraktogramu w szerokim zakresie kątowym, co umożliwia niezależne oszacowanie zarówno średniej grubości warstw, udziału fazy turbostratycznej, jak i rozrzutu odległości międzywarstwowych odpowiadającego naprężeniom międzywarstwowym (σ_c). Parametr σ_c jest stosunkiem rozrzutu odległości międzywarstwowych i średniej odległości międzywarstwowej wyrażonym w procentach ($\Delta d_{002}/d_{002}$). Dla GNP parametr σ_c wynosi 6% natomiast dla grafitu wyjściowego σ_c wynosi 3.3%. Prawie dwukrotny wzrost σ_c zgadza się z obserwacjami TEM, ukazującymi niejednorodności w odległościach międzywarstwowych po procesie interkalacji i eksfoliacji.



Rys. 4.4 Analiza składu chemicznego grafitu oraz GNP: (a) Widmo FTIR z zaznaczonymi wiązaniami między węglem a tlenem i wodorem, a także grupami sulfonowymi, (b) Widma XPS dla GNP pokazujące średnio 86.5% udziału hybrydyzacji typu sp^2 w wiązaniach węglowych materiału, (c) wgląd w wyższe stany energii wiązania. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁶.

W widmie XPS dla GNP przedstawionym na Rys. 4.4b zaobserwowano niewielkie zmiany w wiązaniach węglowych oraz składzie chemicznym po procesie interkalacji i eksfoliacji. Widmo XPS dla grafitu oraz szczegółowy udział procentowy wszystkich wiązań obecny w próbkach znajduje się w Załączniku 3. Energia wiązania piku C1s a, którego maksimum znajduje się w 284.5 eV, odpowiada wiązaniom atomu węgla o hybrydyzacji sp^2 i pozostaje niezmienną po procesie (Rys. 4.4b). Udział procentowy hybrydyzacji sp^2 dla wiązań węglowych maleje jedynie o 1.2% (Tab. 4b).

Tab. 4 Analiza składu chemicznego oraz wiązań grafitu i GNP: (a) udział procentowy wagowy (wt%) pierwiastków, takich jak węgiel (C), wodór (H), siarka (S), azot (N) oraz tlen(O) uzyskany za pomocą analizy elementarnej CHSNO, oraz (b) udział procentowy wagowy (wt%) pierwiastków obecnych w próbce wraz z udziałem procentowym wiązań węgiel-węgiel o hybrydyzacji sp^2 , uzyskane z pomiarów XPS.

(a) CHSNO wt%	grafit	GNP	(b) XPS wt%	grafit	GNP
C	99.2(3)	94.8(3)	C	95.3 87.7% sp^2	94.2 86.5% sp^2
H	0.6(3)	0.6(3)	H	-	-
N	< 0.3	0.7(3)	N	-	0.9
S	< 0.3	0.7(3)	S	-	0.7
O	< 0.3	3.3(3)	O	4.7	3.9

Pasma o znacznie mniejszej intensywności w wyższych energiach wiązania przypisano do niewielkiej ilości utlenionych grup węglowych i grup hydroksylowych⁶² (Rys. 4.4c). Ilość utlenionych grup węglowych jest porównywalna z wyjściowym materiałem grafitowym, co potwierdza, że proces interkalacji i eksfoliacji nie utlenia warstw grafenowych. Niska zawartość siarki w próbkach jest potwierdzona zarówno przez XPS, jak i analizę elementarną CHNSO (Tab. 4). Analiza składu chemicznego CHSNO, wykazująca objętościowe zmiany w składzie, potwierdza niewielki (~3 wt%) wzrost zawartości tlenu w próbce po procesie. Z kolei wyniki analizy XPS, jako metody szczególnie czulej na zmiany składu powierzchni, wskazują, że zawartość tlenu jest nieznacznie niższa po procesie, co może oznaczać, że tlen znajduje się pomiędzy warstwami grafenowymi i jest pozostałością kwasu siarkowego lub tlenku siarki.

Pozostałości po procesie, obejmujące związki siarki i tlenu, zlokalizowane są więc między warstwami, a nie na powierzchni płatków, co może utrudniać ich usunięcie. Ponadto, niższa zawartość tlenu na powierzchni płatków po procesie może sugerować, że proces ten usuwa wodę lub tlen zaadsorbowany z atmosfery na powierzchni grafitu.

Podsumowując, przedstawiono wydajną i skalowalną metodę produkcji płatków grafenowych w oleum, opartą na nieutleniającej interkalacji grafitu przy użyciu SO_3 i H_2SO_4 , oraz ich eksfoliacji, osiągającej wydajność wagową zbliżoną do 100%. W celu wyjaśnienia podstaw fizycznych procesu przeprowadzono obliczenia DFT, analizując energię interkalacji poszczególnych związków w strukturę grafitu oraz zmiany energii separacji warstw grafitowych po wprowadzeniu interkalatu. Stwierdzono, że po interkalacji grafitu cząsteczkami SO_3 dalsza interkalacja H_2SO_4 wymaga znacznie mniejszej energii niż interkalacja SO_3 do czystego grafitu. Ponadto układ zawierający 8.5 wt% SO_3 charakteryzuje się energią separacji wynoszącą jedynie połowę energii potrzebnej dla czystego grafitu, natomiast struktura interkalowana zarówno SO_3 , jak i H_2SO_4 - zaledwie około 20 % tej energii. Wyniki te potwierdzają możliwość naprzemiennej interkalacji i eksfoliacji warstw grafenowych w opisywanym procesie oraz wyjaśniają jego wysoką wydajność.

Unikalna struktura wytworzonych płatków została kompleksowo scharakteryzowana, co pozwoliło określić wpływ parametrów procesu interkalacji i eksfoliacji na właściwości fizyczne GNP. Obserwacje TEM wykazały średnio kilkuwarstwową grubość płatków oraz znaczące różnice w odległościach międzywarstwowych, wskazujące na wcześniejszy mechanizm efektywnej interkalacji. Pomiar AFM i XRD potwierdziły średnią grubość GNP mniejszą niż 10 warstw. Analiza dyfraktogramów dodatkowo potwierdziła obecność dwukrotnie większych naprężeń międzywarstwowych w strukturze GNP niż w graficie, wynikających z dużego odchylenia rozkładu odległości międzywarstwowych, oraz ponad 30% udziału turbostratycznego ułożenia warstw. Widma ramanowskie wykazały niską koncentrację defektów, głównie krawędziowych i w postaci wakansji, porównywalną do grafitu wyjściowego, co świadczy o braku efektów utlenienia i degradacji struktury. Zaobserwowano pojawienie się pasma G^* oraz poszerzenie pasma G, co może być efektem naprężeń wynikających z nierównomiernych odległości międzywarstwowych. Pasma 2D jest symetryczne, a jego szerokość połówkowa wynosi około 60 cm^{-1} . Analiza właściwości chemicznych (CHNSO i XPS) potwierdziła wysoką czystość materiału, brak utlenienia warstw oraz zachowanie wiązań węglowych o hybrydyzacji sp^2 .

4.2 Kontrola jakości płatków grafenowych podczas produkcji wielkoskalowych

Poniższy wstęp ma za zadanie uzasadnić wybór metod badawczych, wskazać motywacje stojące za ich zastosowaniem na tle danych literaturowych oraz przedstawić cel wprowadzenia metody kontroli jakości płatków grafenowych za pomocą współczynnika determinacji R^2 .

Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, przykładami metod umożliwiającymi szybką analizę właściwości fizycznych materiałów węglowych jest spektroskopia Ramana oraz XRD. Spektroskopia Ramana pozwala na analizę defektów i naprężeń^{17,129,133}, jak również na określenie średniej liczby warstw i ich wzajemnego ułożenia w kryształach^{17,106}. Metoda XRD także umożliwia oszacowanie tych wielkości w kryształach dla danej orientacji krystalicznej^{134–136}. Obie metody pozwalają na statystyczną ocenę jakości GNP poprzez uśrednienie właściwości dla całej objętości próbki. Dodatkową zaletą jest brak konieczności wcześniejszego przygotowania próbki w przeciwieństwie do takich technik jak AFM i TEM, gdzie analizowane są zwykle pojedyncze płatki. Zastosowanie szybkich i statystycznych metod charakteryzacji jest szczególnie istotne w kontekście aplikacyjnym, np. w produkcji tuszy grafenowych^{137,138}, kompozytów polimerowych^{139,140} czy superkondensatorów i baterii¹⁴¹, gdzie nie jest wymagana dokładna znajomość grubości poszczególnych warstw, lecz istotne są wartości uśrednione dla całej próbki.

Zastosowanie tych metod jest również kluczowe na etapie rozwijania nowych procesów eksfoliacji materiału, gdzie konieczne jest śledzenie jej postępów dla wielu próbek. W danych literaturowych dobrze opisano zmiany widma ramanowskiego dla pojedynczych (odseparowanych od siebie) płatków grafenowych osadzonych na podłożu - np. grafenu epitaksjalnego^{142–144} i mechanicznie eksfoliowanego¹⁴⁵. W przypadku płatków grafenowych w postaci wielowarstwowej dodatkową trudność stanowią takie czynniki, jak wzajemna orientacja warstw płatków, oddziaływania między nimi, czy też defekty wynikające z procesu wytwarzania.

Znaczenie statystycznego podejścia do analizy ramanowskiej, w kontekście skalowalnych metod produkcji grafenu, zostało podkreślone w pracy Backes i in.⁹⁶, gdzie zwrócono uwagę na konieczność gromadzenia dużych zbiorów danych w celu oceny właściwości materiału oraz rozwijania metod kontroli jakości. W kilku badaniach opracowano standardy analizy widma ramanowskiego dla GNP otrzymywanych metodą eksfoliacji w fazie ciekłej (LPE)^{146–148}. Wykazano, że dla płatków zawierających mniej niż ~12 warstw obserwuje się zmiany w kształcie pasma 2D, m.in. w jego symetrii, szerokości (od 70 do 60 cm^{-1}) oraz w

przesunięciu względem pasma G i stosunku intensywności pasm G i 2D, który zmienia się wraz z malejącą ilością warstw w zakresie od 1.5 do 0.6. Należy jednak zaznaczyć, że opisana analiza grubości dotyczy jedynie najcieńszych płatków i nie obejmuje zmian pasma 2D w trakcie procesu eksfoliacji, a także nie ma zastosowania dla przypadków, w których GNP mają symetryczne pasmo 2D o szerokości powyżej 70 cm^{-1} . W pracy C. Backes i in.⁹⁶ zaproponowano analizę widm ramanowskich dla GNP o grubości powyżej 12 warstw, poprzez analizę intensywności podpasem 2D_{3DA} i 2D_{3DB} pasma 2D w stosunku do pasma G, która również nie uwzględnia analizy szerokości połówkowej pasma 2D.

Ponadto, jako wskaźnik pozwalający na oszacowanie jakości GNP można wykorzystać dopasowanie jednej krzywej dla całego pasma 2D, co pozwala na zminimalizowanie liczby parametrów do analizy szczególnie w przypadku niesymetrycznego pasma 2D. Jak opisano w pracy Roschera i in.¹⁴⁸, współczynnik determinacji R^2 , określający jakość dopasowania pojedynczej funkcji Lorentza do pasma 2D, większy niż 0.985 świadczy o przewodze kilkuwarstwowych GNP, a niższy - o przewodze cech grafitowych w badanej próbce. Wnioski te potwierdzono pomiarami AFM, gdzie $R^2 > 0.985$ odpowiadało płatkom o grubości poniżej 3 nm. Należy jednak podkreślić, że badania te ograniczały się do pojedynczych płatków grafenu umieszczonych na podłożu i nie analizowano dynamiki zmian pasma 2D w procesie eksfoliacji. Ta perspektywiczna metoda oceny jakości GNP wymaga dalszej walidacji, integracji z innymi technikami charakteryzacji oraz testowania na szerokim zakresie komercyjnie dostępnych materiałów.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest od dawna stosowana do analizy materiałów węglowych^{149,150}, w tym grafitu^{135,136}, tlenku grafenu (GO) oraz zredukowanego tlenku grafenu (rGO)¹⁵¹, głównie ze względu na możliwość wytworzenia tych materiałów w ilościach odpowiednich do analizy proszkowej. W literaturze opisano również obrazy dyfrakcyjne GNP eksfoliowanych elektrochemicznie, charakteryzujących się niejednorodną grubością, typową dla produktów metod LPE^{152–154}. Jednakże publikacje dotyczące komercyjnych płatków grafenowych rzadko uwzględniają analizę XRD^{68,155}, a wyniki dyfrakcji proszkowej są często pomijane również w badaniach dotyczących GNP otrzymywanych metodami eksfoliacji w cieczy^{59,67,72,73,128,156,157}.

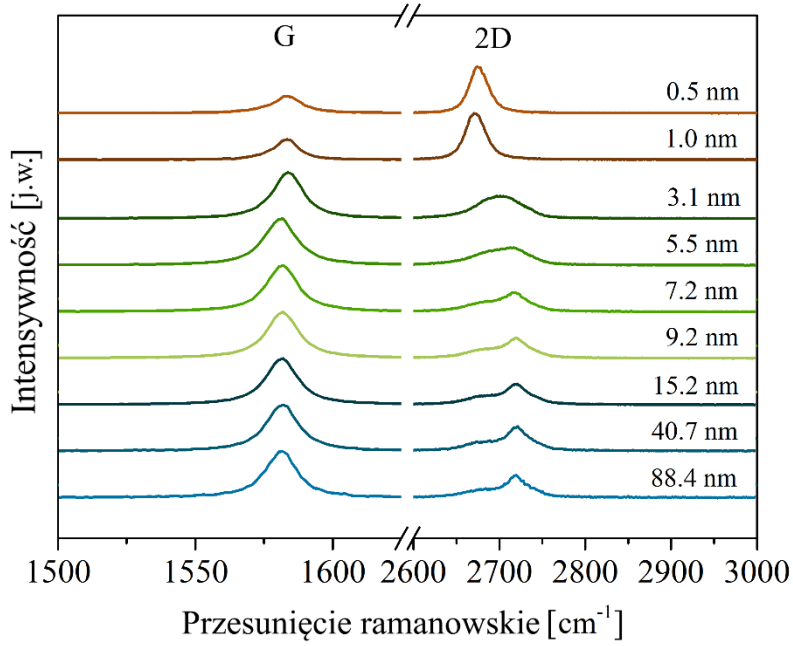
Postęp technologiczny w produkcji płatków grafenowych na dużą skalę wymaga statystycznego podejścia do analizy ich właściwości fizycznych. W tym celu zaproponowano metodę badania właściwości płatków grafenowych przy użyciu spektroskopii Ramana, wspomaganej przez analizę XRD oraz SEM. Przedstawiono metodę analizy dwóch parametrów

pasma 2D w widmach Ramana: szerokości połówkowej pasma 2D ($\tilde{\Gamma}_{2D}$) oraz współczynnika determinacji R^2 , który określa jakość dopasowania funkcji Lorentza do zmierzonego pasma 2D. Analiza wykresu $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ pozwala na śledzenie procesów eksfoliacji, począwszy od grafitu o grubości 90 nm, aż po monowarstwy grafenowe. Zaproponowano klasyfikację jakości płatków grafenowych, uwzględniając liczbę warstw, defekty strukturalne, odległości między warstwowe i ich rozrzut oraz sposób ich wzajemnego ułożenia. Takie podejście jest szczególnie przydatne przy opracowywaniu nowych metod produkcji na dużą skalę oraz w charakterystyce materiałów grafenowych dostępnych na rynku z punktu widzenia przemysłowego.

4.2.1 Analiza płatków grafenowych wytworzonych metodą mechanicznej eksfoliacji jako metoda kalibracyjna

Widma Ramana zostały zmierzone dla grafitu oraz coraz cieńszych płatków grafenowych (od 90 nm do monowarstwy) wytworzonych za pomocą mechanicznej eksfoliacji taśmą i osadzonych na podłożach krzemowych (SiO_2/Si). Grafen eksfoliowany w ten sposób może być przykładem dobrej jakości materiału o niskiej koncentracji defektów i dobrze zdefiniowanej, mierzalnej grubości. Przedstawienie danych w formie zależności $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ wprowadza nową jakość do analizy właściwości warstw grafenowych eksfoliowanych mechanicznie. Dane dla płatków grafenowych z mechanicznej eksfoliacji stanowią punkt odniesienia dla płatków grafenowych w postaci proszku. Kolejnym krokiem było sprawdzenie, jak zależność $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ zmienia się, gdy widma ramanowskie rejestrowane są na płatkach grafenowych (próbki oznaczone dalej jako G1-G4, S1-S4 oraz T1, T2) i przeanalizowanie tych zmian przy wsparciu analizy XRD oraz SEM.

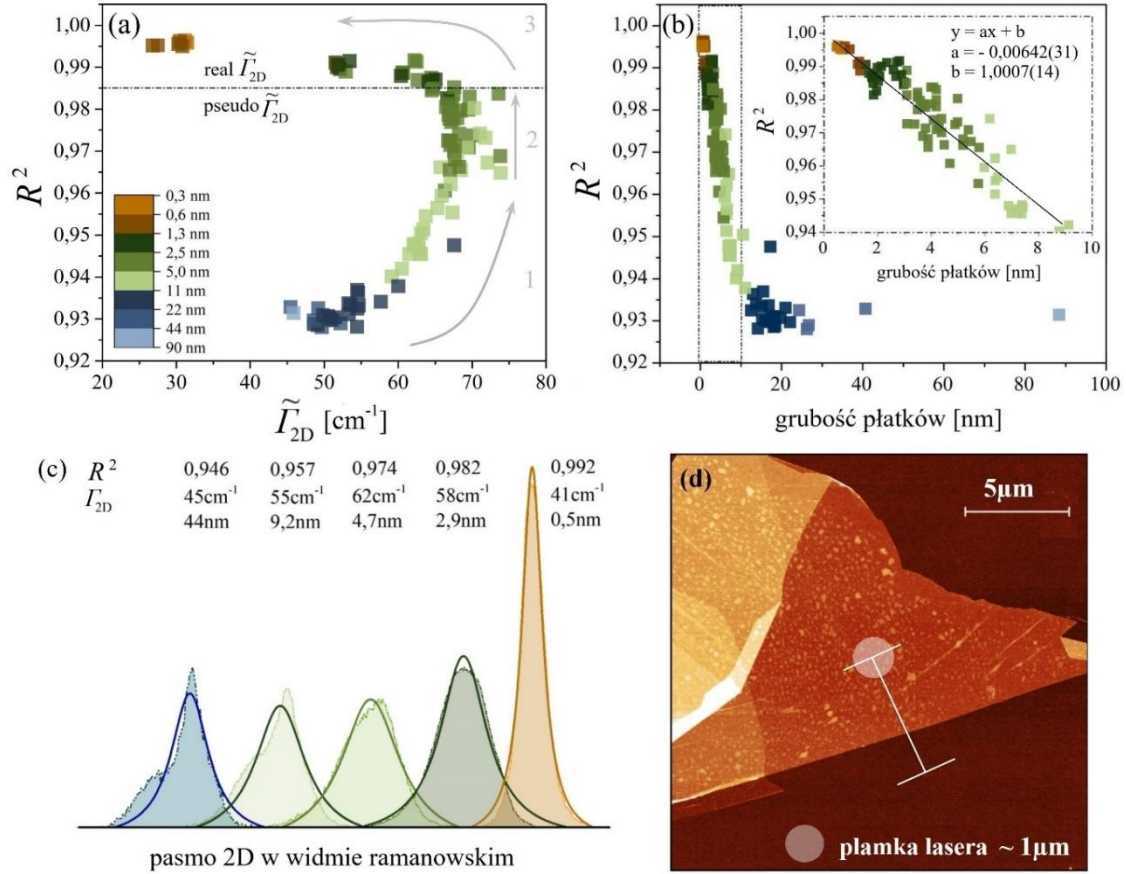
Typowe widmo ramanowskie dla grafitu i płatków grafenowych różnej grubości składa się z dwóch głównych pasm - G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) i 2D ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$). Rys. 4.5 przedstawia zmiany w widmach przy malejącej liczbie warstw w graficie i płatkach grafenowych, eksfoliowanych za pomocą taśmy klejącej na podłożu SiO_2/Si . Zaobserwowano zmiany w symetrii i kształcie pasma 2D. Analiza właściwości płatków grafenowych na podstawie wykresu $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ wymaga wyjaśnienia, jako że w literaturze zazwyczaj analizowana jest szerokość połówkowa (FWHM) dla symetrycznego pasma 2D (zwykle oznaczana jako Γ_{2D} lub FWHM) dedykowana dla cienkich płatków grafenowych (<10 warstw). Na potrzeby tej pracy przedstawiono inną interpretację szerokości połówkowej pasma 2D i oznaczono ją symbolem $\tilde{\Gamma}_{2D}$.



Rys. 4.5 Widma ramanowskie dla grafitu i płatków grafenowych eksfoliowanych mechanicznie taśmą z odpowiadającą grubością zmierzona za pomocą AFM. Pomiar grubości przeprowadzono w tym samym miejscu płatków grafenowych, gdzie mierzone były widma ramanowskie. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Widmo ramanowskie monowarstwy grafenu charakteryzuje się symetrycznym pasmem 2D, którego szerokość połówkowa, wyznaczona na podstawie dopasowania funkcją Lorentza (Równanie (29)), wynosi $\Gamma_{2D} \sim 24 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁷. Jednakże, dla większej liczby warstw, to pasmo jest sumą wielu funkcji Lorentza o porównywalnych szerokościach połówkowych¹⁰⁶. W przypadku grafenu turbostratycznego, szerokość połówkowa pasma 2D zwiększa się znacząco do wartości $\Gamma_{2D} \sim 45 \text{ cm}^{-1}$. Natomiast rozszczepienie pasma 2D na dwa podpasma o różnych intensywnościach jest charakterystyczne dla grafitu o szerokim zakresie grubości, zwykle powyżej 3-4 nm (wtedy pasmo 2D jest niesymetryczne). Efekt ten wynika z rozszczepienia struktury pasm elektronowych i pojawia się w wyniku różnych procesów rezonansowych^{17,107,147}.

$$L(\omega) = \frac{\tilde{I}_{2D}}{\pi} \frac{\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_{2D}}{(\omega - \tilde{\omega}_{2D})^2 + (\frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_{2D})^2} \quad (29)$$



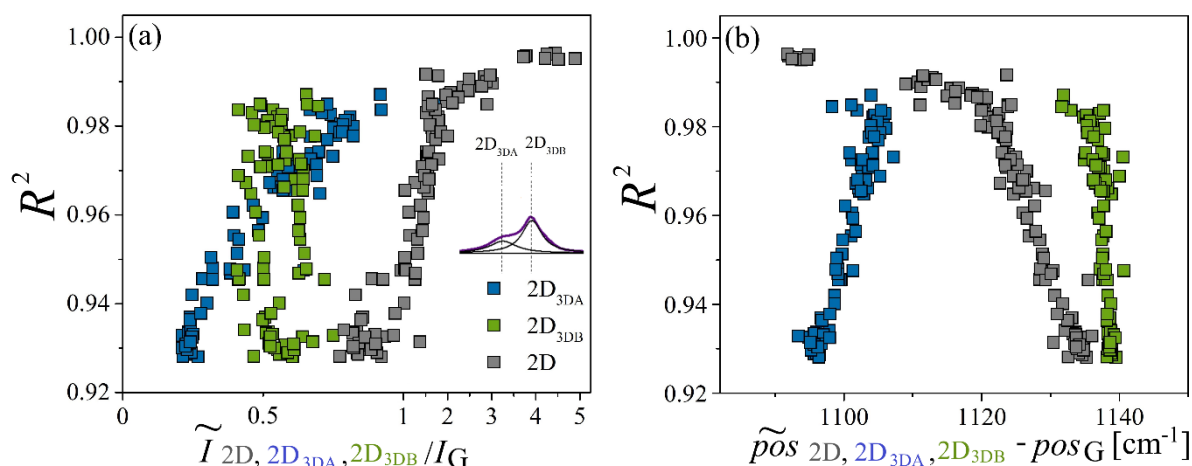
Rys. 4.6 Analiza zmian w grubości grafitu i płatków grafenowych eksfoliowanych za pomocą taśmy: (a) grubość płatków skorelowana z $\tilde{\Gamma}_{2D}$ w funkcji współczynnika determinacji R^2 charakterystycznym załamaniem, (b) grubość płatków w funkcji R^2 z uwzględnieniem liniowej korelacji między R^2 a $\tilde{\Gamma}_{2D}$, przy grubości mniejszej niż 10 nm, (c) ewolucja kształtu pasma 2D z odpowiadającymi $\tilde{\Gamma}_{2D}$ i R^2 oraz grubością płatków, oraz (d) obraz AFM przykładowej warstwy grafenu na podłożu SiO $_2$ /Si - widma ramanowskie zostały zmierzone w tym samym miejscu, gdzie wykonano pomiary AFM. Na obrazie AFM białą linią oznaczono miejsce wykonania profilu do pomiaru grubości. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Modyfikacje w strukturze grafitu prowadzą do zmian w szerokości połówkowej $\tilde{\Gamma}_{2D}$, intensywności $\tilde{\Gamma}_{2D}$, pozycjach $\tilde{\omega}_{2D}$ oraz ogólnie kształtu pasma 2D. Na potrzeby zaproponowanej w niniejszej pracy analizy, $\tilde{\Gamma}_{2D}$ jest szerokością połówkową pojedynczej funkcji Lorentza dopasowanej do symetrycznego lub niesymetrycznego pasma 2D. Szerokości połówkowe dopasowane do niesymetrycznego pasma oznaczone są na wykresach jako pseudo $\tilde{\Gamma}_{2D}$, a szerokości połówkowe dopasowane do pasm symetrycznych jako real $\tilde{\Gamma}_{2D}$. Miarą jakości procedury dopasowania do danych eksperymentalnych jest współczynnik determinacji R^2 wyrażony równaniem (30):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - Y_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (30)$$

gdzie: y_i oznacza dane doświadczalne, Y_i reprezentuje dopasowane wartości, a $\bar{y}$ to średnia danych doświadczalnych. Przedstawienie danych w postaci $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ dla pojedynczej funkcji Lorentza umożliwia wygodną i szybką analizę widm różnych płatków grafenowych oraz śledzenie postępu eksfoliacji dla płatków grubszych niż 10 warstw. Wykres $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ jest także szczególnie przydatny na wczesnych etapach przetwarzania materiału, kiedy głównym celem analizy zmian w strukturze materiału jest śledzenie postępu eksfoliacji bez szczegółowej analizy poszczególnych pasm ramanowskich.

Rys. 4.6a przedstawia wykres $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$, gdzie poszczególne punkty pomiarowe reprezentują dane dla pojedynczych widm ramanowskich, zmierzonych w określonym miejscu na płatku grafenowym, o znanej grubości, określonej za pomocą AFM. Pasma 2D, które jest niesymetryczne, charakteryzuje się $R^2 < 0.985$. W literaturze zwykle parametry takiego pasma dopasowywane są za pomocą dwóch funkcji Lorentza, oznaczonych jako 2D_{3DA} i 2D_{3DB}¹⁰⁶. Ścieżka eksfoliacji przedstawiona na Rys. 4.6a może być podzielona na trzy etapy (szare strzałki na wykresie). W pierwszym etapie eksfoliacji, następuje wzrost $\tilde{\Gamma}_{2D}$ przy zwiększającej się wartości R^2 , gdzie obserwowane są znaczące zmiany w kształcie pasma 2D. Drugi etap pokazuje stabilizację $\tilde{\Gamma}_{2D}$ na poziomie około 65-70 cm⁻¹ wraz ze wzrostem R^2 . Trzeci etap ma na celu śledzenie zmian w symetrycznym paśmie 2D, które teraz wchodzi w etap obniżenia swojej szerokości połówkowej $\tilde{\Gamma}_{2D}$. Podczas charakterystycznego powrotu $\tilde{\Gamma}_{2D}$ w stronę mniejszych jego wartości, R^2 stale wzrasta do wartości bliskich 1. Kształt pasma 2D zmienia się wraz z grubością warstw grafenowych, a najbardziej znaczące zmiany można zaobserwować, gdy grubość jest mniejsza niż 4 nanometry (~10-12 warstw). Rys. 4.6b przedstawia diagram zależności między rosnącym R^2 , a malejącą grubością płatków grafenowych/grafitowych. Analiza danych dla warstw o grubości mniejszej niż 10 nanometrów wskazuje na liniową zależność między R^2 a grubością. Na Rys. 4.6c pokazano, jak zmienia się kształt pasma 2D, oraz odpowiadające mu wartości R^2 i $\tilde{\Gamma}_{2D}$ wraz z postępującą eksfoliacją. Pomiar widma ramanowskiego został wykonany w przybliżeniu w miejscu pomiaru grubości płatków zmierzonej za pomocą AFM jak pokazano na Rys. 4.6d. Połączenie parametrów, R^2 i $\tilde{\Gamma}_{2D}$, pozwala na śledzenie postępu eksfoliacji grafitu od formy wielowarstwowej do grafenu kilkuwarstwowego i jednowarstwowego w sposób bardzo obrazowy i przystępny.



Rys. 4.7 Analiza zmian w intensywności oraz pozycji pasm $2D_{3DA}$ i $2D_{3DB}$ w widmach ramanowskich: (a) intensywności podpasem $2D_{3DA}$ (niebieski) i $2D_{3DB}$ (zielony) oraz całosciowego pasma 2D (szary) przedstawione w funkcji R^2 , b) różnica między położeniem podpasem $2D_{3DA}$ (niebieski) i $2D_{3DB}$ (zielony) oraz całosciowego pasma 2D (szary) a pozycją pasma G, przedstawiona w funkcji R^2 . Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

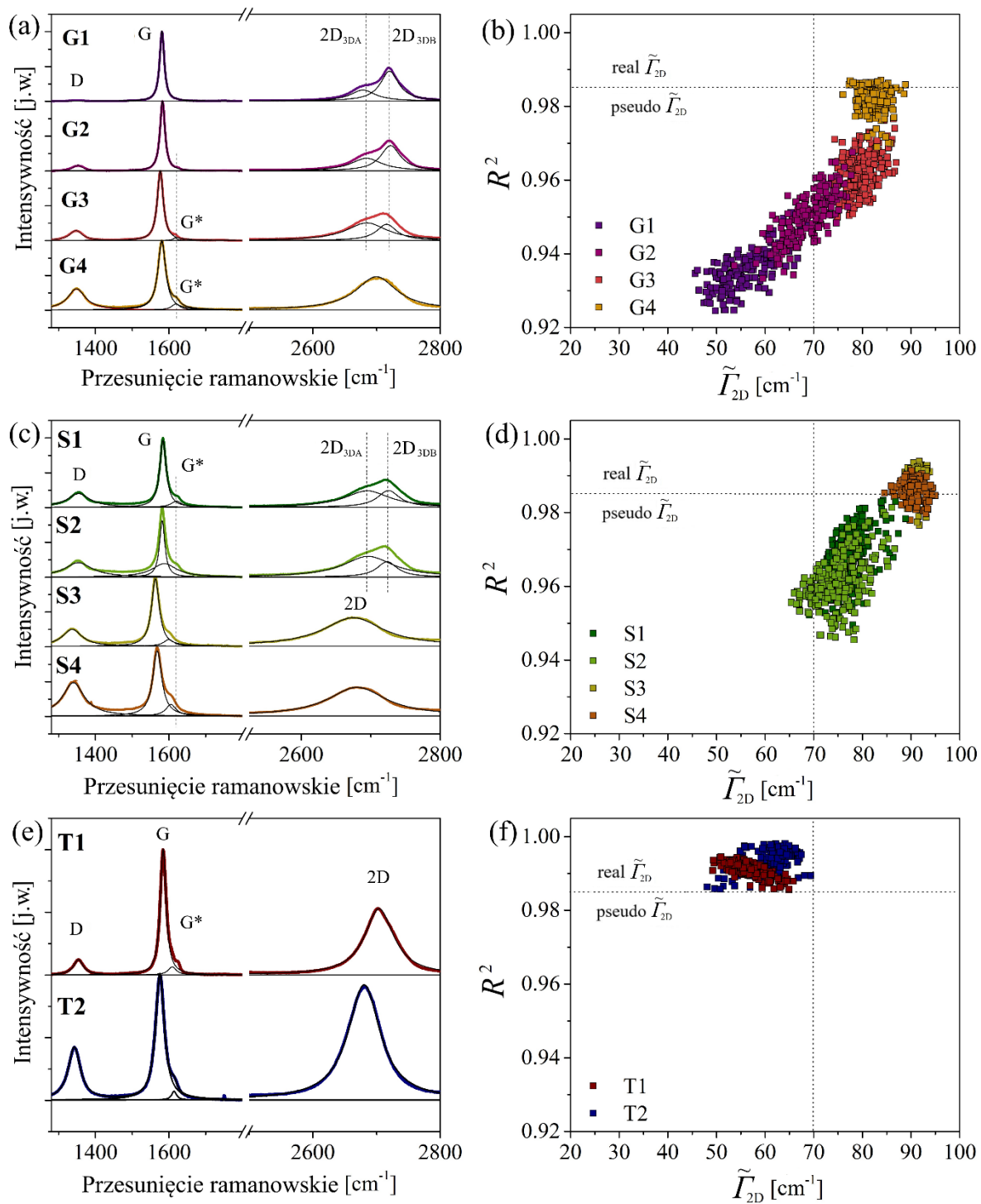
W przypadku płatków eksfoliowanych za pomocą taśmy, wzrost wartości R^2 z ~ 0.92 do 0.985 dla pasma 2D wynika ze zmian w kształcie pasm $2D_{3DA}$ i $2D_{3DB}$. Rys. 4.7 pokazuje, jak stosunek intensywności pików 2D i G ($\tilde{I}_{2D}/I_G$), oraz różnica w położeniu pasm ($\tilde{pos}_{2D} - pos_G$) korelują z $R^2(\tilde{I}_{2D})$. Rys. 4.7a pokazuje, że to zmiany w paśmie $2D_{3DA}$ są główną przyczyną wzrostu R^2 . Podobnie, położenie pasma $2D_{3DA}$ zmienia się wraz ze wzrostem wartości R^2 (Rys. 4.7b). Tylko przy najwyższych wartościach R^2 możliwe jest zaobserwowanie niewielkiego przesunięcia pasma $2D_{3DB}$ w kierunku niższych wartości przesunięcia ramanowskiego. Jednakże "uśredniona" pozycja pasma 2D (kolor szary na Rys. 4.7b), uzyskana z dopasowania pojedynczej funkcji Lorentza, przesuwana się w kierunku niższych wartości przesunięcia ramanowskiego w wyniku zmian intensywności $2D_{3DA}$. Pasma 2D staje się symetryczne, kiedy wynik dopasowania do niego funkcji Lorentza zwraca czynnik $R^2 = 0.985$. Gdy pasmo 2D osiąga symetrię, przesuwana się w kierunku niższych pozycji przesunięcia ramanowskiego, a jego intensywność rośnie w stosunku do intensywności pasma G, co wskazuje na znaczne zmniejszenie grubości GNP i wymaga dokładniejszej analizy.

4.2.2 Analiza płatków grafenowych dostępnych na rynku komercyjnym

Porównano widma ramanowskie dla próbek grafitu (G1-G4) oraz komercyjnie dostępnych GNP, które można zakupić w dużych ilościach w formie proszkowej (S1-S4, T2). Próbką T1 to płatki grafenowe otrzymywane w oleum, których proces wytwarzania oraz szczegółową charakteryzację właściwości fizycznych przedstawiono w Rozdziale 4.1. Widma ramanowskie próbek G1-G4, S1-S4, T1 oraz T2 przedstawiono na Rys. 4.8a,c,e przedstawia widma ramanowskie uśrednione z 200 pomiarów. Zależność $R^2(\tilde{I}_{2D})$ dla poszczególnych próbek przedstawiono na Rys. 4.8b,d,f. Próbkę zmierzono w postaci proszku, zachowując naturalne ułożenie płatków.

Obserwacja uśrednionych widm ramanowskich pokazuje, że niektóre próbki grafitu wykazują bardziej symetryczne pasmo 2D niż niektóre płatki grafenowe dostępne na rynku komercyjnym. Takim przykładem jest kształt pasma 2D w próbce G4 w porównaniu do kształtu pasma 2D próbek GNP oznaczonych jako S1 i S2. Zależność $R^2(\tilde{I}_{2D})$ przedstawiona na Rys. 4.8b,d,f pokazuje, że ewolucja kształtu pasma 2D jest zachowana jedynie w przypadku próbek T1 oraz T2 (w porównaniu do Rys. 4.6a). Dla pozostałych próbek ścieżki eksfoliacji mają inny przebieg niż na Rys. 4.6a, co przejawia się przesunięciem szerokości połówkowej ku wyższym wartościom i brakiem jej charakterystycznego powrotu do wartości niższych.

Rys. 4.8a przedstawia widma Ramana czterech próbek grafitu G1-G4, które różnią się intensywnością pasma D ($\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$), obecnością pasma G^* ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) oraz symetrią i kształtem pasma 2D ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$). Intensywność pasma D zależy od koncentracji defektów w strukturze materiału węglowego¹²⁹. W przypadku próbek grafitu G1-G4 wzrost intensywności tego pasma można powiązać z malejącymi rozmiarami powierzchniowymi, a tym samym ze wzrostem liczby defektów krawędziowych. Próbkę grafitową G1 i G2 posiadają wyraźnie niesymetryczny kształt pasma 2D. To charakterystyczne rozszczepienie pasma 2D na podpasma jest powiązane z $R^2 < 0.985$. Gdy pasmo $2D_{3DA}$ staje się bardziej intensywnie w porównaniu do pasma $2D_{3DB}$, współczynnik R^2 zbliża się do wartości 1, a szerokość pasma $\tilde{I}_{2D}$ staje się większa, jak pokazano dla próbek G3 i G4 (Rys. 4.8b). Wartość $\tilde{I}_{2D}$ powyżej 70 cm^{-1} dla grafitu koreluje się z pojawieniem się i wzrostem intensywności pasma G^* oraz wzrostem jego intensywności.



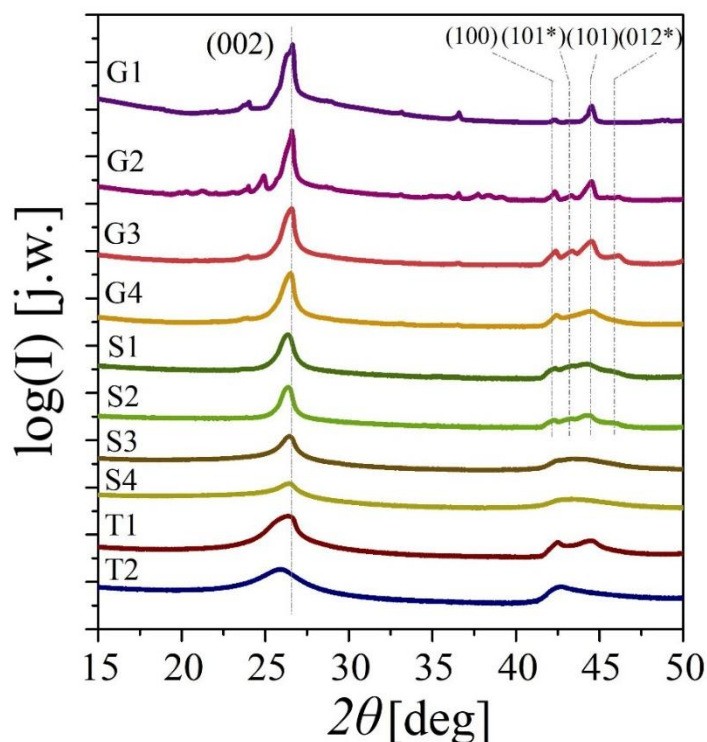
Rys. 4.8 Śledzenie jakości i grubości próbek grafitu (G1-G4) i GNP (S1-S4 i T1-T2): (a,c,d) widma ramanowskie grafitu i GNP (uśrednione widmo z 200 pomiarów), (b,d) wykres $R^2(\tilde{I}_{2D})$ bez charakterystycznego powrotu do niższych wartości $\tilde{I}_{2D}$ dla grafitu i GNP oznaczonych S1-S4, (e) wykres $R^2(\tilde{I}_{2D})$ z charakterystycznym powrotem do niższych wartości $\tilde{I}_{2D}$ dla próbek GNP oznaczonych T1 i T2. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Zmiany w strukturze poszczególnych próbek grafitu widoczne są poprzez wzrost pseudo $\tilde{I}_{2D}$ do wartości bliskich 90 cm^{-1} wraz ze wzrostem R^2 (Rys. 4.8b). Ten przebieg jest zbliżony do wyników otrzymanych dla eksfoliacji grafitu za pomocą taśmy klejącej (Rys. 4.6a), jednak charakteryzuje się przesunięciem szerokości połówkowych do wyższych wartości. Podobne odchylenie zaobserwowano dla próbek komercyjnych GNP. Widma ramanowskie dla GNP o rosnącej powierzchni aktywnej (S1: $50\text{-}80\text{ m}^2/\text{g}$, S2: $120\text{ m}^2/\text{g}$, S3: $500\text{ m}^2/\text{g}$ i S4: $700\text{ m}^2/\text{g}$) przedstawiono na Rys. 4.8c. Zależność $R^2(\tilde{I}_{2D})$ dla próbek S1 oraz S2 wskazuje, że pasmo 2D zmienia swoją symetrię, ale szerokość połówkowa staje się coraz większa zamiast się zmniejszać (Rys. 4.8d). Natomiast próbki S3 oraz S4 charakteryzują się ustabilizowaną zależnością $R^2(\tilde{I}_{2D})$, która jednak nie ulega zawróceniu w kierunku niższych wartości szerokości połówkowej. Pasma 2D tylko dwóch próbek GNP, T1 oraz T2, wykazują stosunkowo niskie wartości $\tilde{I}_{2D}$ utrzymując jednocześnie pełną symetrię (Rys. 4.8e,f). Średnie szerokości połówkowe pasm 2D dla próbek T1 oraz T2 wynoszą około 60 cm^{-1} , przy czym pasma te różnią się między sobą zarówno intensywnością jak i położeniem.

Aby zbadać strukturę krystaliczną próbek, zastosowano technikę rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD). Podobnie jak w poprzednim rozdziale do analizy dyfraktogramów dla materiałów węglowych użyto oprogramowania CarbonXS¹³², który umożliwił wyznaczenie średniej grubości warstw, określenia udziału procentowego danego typu ułożenia warstw grafenowych (fazy) oraz wielkości parametru σ_c , określającego stopień naprężeń międzypłaszczyznowych. Analiza XRD w połączeniu ze spektroskopią Ramana pozwala powiązać wartość parametru R^2 z grubością próbek, ich odległością międzywarstwową oraz zawartością trzech głównych faz krystalicznych.

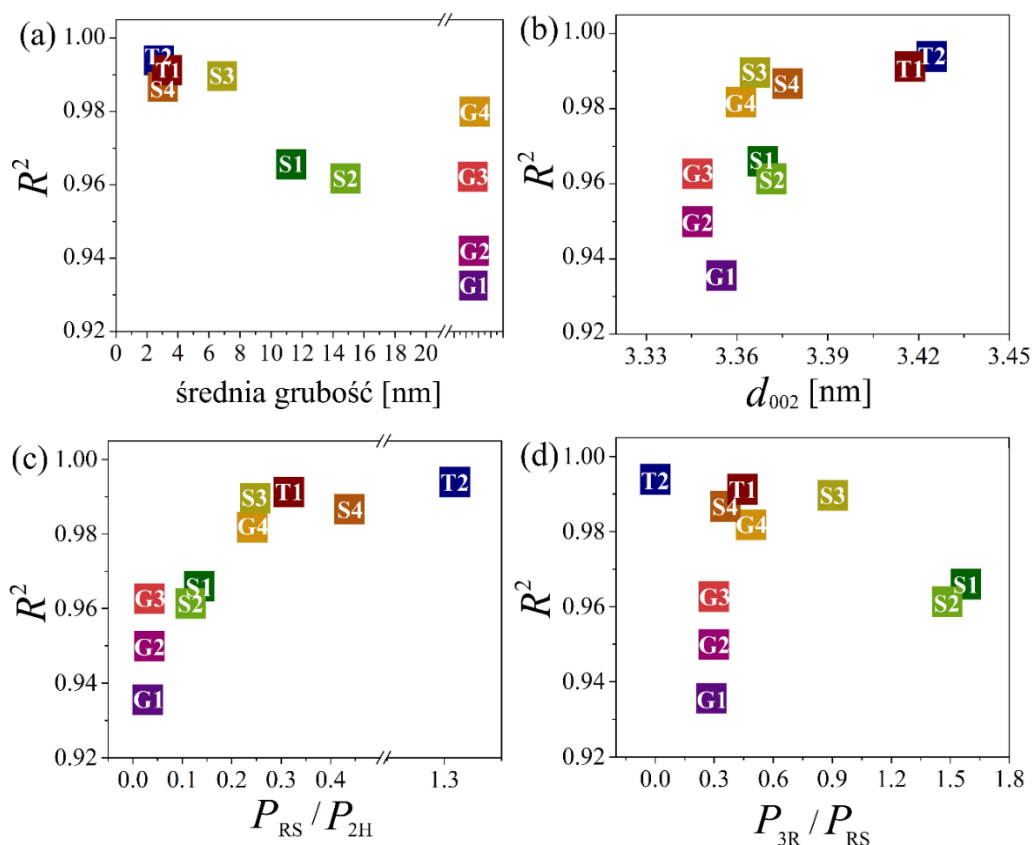
Rys. 4.9 przedstawia dyfraktogramy wszystkich zbadanych próbek grafitowych i grafenowych. W przypadku próbek G1, G2, G3 i G4 (grafit), refleks (002) jest niesymetryczny, co świadczy o niejednorodności rozmiarów powierzchniowych i grubości warstw. Szerokości połówkowe refleksu (002) wskazują na grafit o grubości ponad 60 warstw, co wynika z szacowania średniej długości koherencji między płaszczyznami. Można zauważyć różnicę pomiędzy kształtem refleksu (002) dla próbek G1, G2 a G3 i G4, które wydają się jednak bardziej symetryczne i rozmyte. Świadczy to o istotnych zmianach w strukturze tych próbek, choć nadal średnia długości koherencji między płaszczyznami wyznaczona z szerokości połówkowej refleksu (002), wskazuje na grubość równą kilkudziesięciu nanometrom. W przypadku pozostałych próbek (S1-S4, T1-T2) refleks (002) charakteryzuje się znacznie większą szerokością połówkową, co wskazuje na stopniowy spadek liczby warstw lub wzrost

naprężeń. Co więcej, położenie tego refleksu przesuwają się w kierunku mniejszych wartości kąta 2θ , czego przyczyną jest wzrost odległości międzywarstwowej¹³⁴.



Rys. 4.9 Dyfraktogramy dla próbek grafitu (G1-G4) i płatków grafenowych (S1-S4, T1 i T2): dyfraktogramy z intensywnością w skali logarytmicznej pokazujące kształt refleksu (002) we wszystkich próbkach, a także refleksy oznaczone jako (100), (101), (101*) i (012*) wskazujące zmiany w ułożeniach warstw. Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Próbki grafitowe składają się z dwóch współistniejących typów ułożenia warstw, nazywanych też fazami: heksagonalną (P_{2H}) – reprezentowaną przez refleksy oznaczone jako (100) i (101) oraz romboedralną (P_{3R}) z refleksami oznaczonymi jako (101*) i (012*). Dla fazy turbostratycznej o losowym ułożeniu warstw (P_{RS}), charakterystyczne jest rozmycie wyraźnych refleksów w ciągle pasma^{135,136}. W przypadku, gdy cztery refleksy przypisane fazie heksagonalnej i romboedrycznej zostają zastąpione przez dwa szerokie refleksy, oznacza to znacznie wyższy udział fazy turbostratycznej.



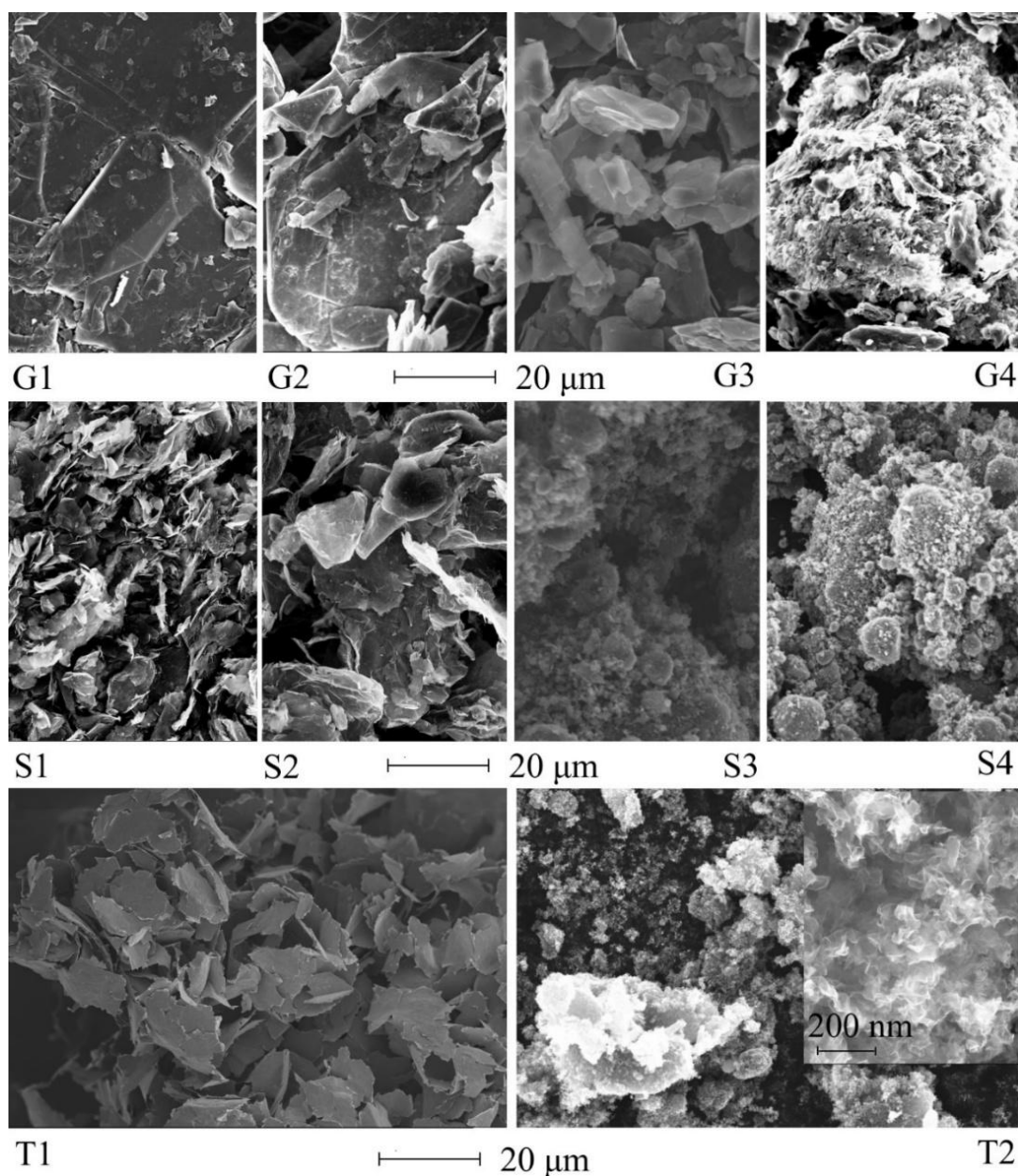
Rys. 4.10 Analiza właściwości grafitu oraz GNP za pomocą XRD: (a) średnia liczba warstw w każdej próbce w funkcji R^2 (grubość próbek grafitowych została umieszczona poza skalą i wynosi więcej niż 60 warstw), (b) średnia odległość międzywarstwowa d_{002} w funkcji R^2 , (c) udział fazy turbostratycznej do fazy heksagonalnej oraz (d) udział fazy romboedralnej do fazy turbostratycznej w funkcji R^2 . Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Średnia grubość płatków grafenowych, odległości międzywarstwowe, a także stosunki faz krystalicznych, wyznaczone z pomiarów XRD, zestawiono ze średnim R^2 dla poszczególnych próbek. Rys. 4.10a przedstawia średnią liczbę warstw badanych próbek wyznaczaną na podstawie średniej długości koherencji L_c podzielonej przez odległość międzypłaszczyznową d_{002} . Wyniki pokazują, że średnia liczba warstw dla GNP maleje wraz ze wzrostem R^2 . Próbki S3, S4 oraz T1 i T2, w których $R^2 > 0.985$, charakteryzują się średnią liczbą warstw mniejszą niż 20 (< 7 nm). Dla próbek S4, T1 i T2 średnia grubość wynosi około dziesięciu warstw (< 4 nm). Próbki S1 oraz S2 ($R^2 \sim 0.96$) wykazują grubość około kilkunastu nanometrów. Wszystkie próbki grafitowe (G1-G4) charakteryzują się grubością większą niż 20 nm według obliczeń przeprowadzonych na podstawie XRD. Próbka G3 oraz G4 charakteryzuje się wartością R^2 zbliżoną do próbek S1 oraz S2, więc symetria pasma 2D tych próbek musi wynikać z innych właściwości fizycznych niż średnia ilość warstw.

Rys. 4.10b przedstawia, jak średnia odległość międzywarstwowa wzrasta w zależności od R^2 . Próbkki T1 i T2 charakteryzują się największą odległością międzywarstwową, wynoszącą średnio 3.42 nm. Próbkki S1-S4 oraz jedna z próbek grafitu (G4) wykazują odległości międzywarstwowe z zakresu 3.36-3.37 nm, co stanowi wyższą wartość niż dla grafitu (3.34 nm). Analiza względnych zawartości faz P_{RS} (turbostratycznej)/ P_{2H} (heksagonalnej) w funkcji R^2 przedstawiona jest na Rys. 4.10c. Najwyższy udział fazy turbostratycznej, znacząco przewyższający wkład fazy heksagonalnej, jest w próbkach T1 i T2.

Wszystkie próbki, których R^2 jest zbliżone lub wyższe niż 0.985 (w tym próbka grafitu G4, dla której dane są bliskie tej wartości), wykazują istotny udział fazy turbostratycznej. Próbkki charakteryzujące się rozszczepieniem pasma 2D na podpasma wykazują wyraźną przewagę fazy heksagonalnej. Analizę względnych zawartości faz P_{3R} (romboedralnej)/ P_{RS} (turbostratycznej) w zależności od R^2 przedstawiono na Rys. 4.10d. Dla typowych próbek grafitowych (G1-G3) zaobserwowano stały poziom względnych zawartości tych faz. Dodatkowo najczęściej występującą fazą w tych próbkach jest P_{2H} (>85%). Próbkki S1 i S2 charakteryzują się najwyższą względną zawartością P_{3R} (romboedralnej)/ P_{2H} (heksagonalnej) ze wszystkich badanych próbek. Próbka G4 charakteryzuje się zmniejszeniem udziału fazy heksagonalnej na rzecz zwiększenia wkładu zarówno fazy turbostratycznej, jak i romboedralnej. We wszystkich próbkach wraz ze wzrostem R^2 , udział fazy heksagonalnej maleje, a wzrasta udział fazy romboedralnej lub turbostratycznej. W próbce T2 udział fazy romboedralnej jest pomijalny.

Porównano również parametr σ_c , który jest stosunkiem rozrzutu odległości międzywarstwowych i średniej odległości międzywarstwowej wyrażonym w procentach ($\Delta d_{002}/d_{002}$). Wszystkie badane próbki, z wyjątkiem próbki G1, wykazały wartość σ_c większą niż 1%. Dla grafitu G2 parametr ten wynosił 3.3%, dla G3 - 3.7%, natomiast dla G4 był największy spośród wszystkich grafitów i osiągał 5.1%. W przypadku próbek GNP próbki S1 i S2 charakteryzowały się niewielkimi różnicami względem grafitów, a σ_c wynosił odpowiednio 4.2% i 4.7%. Dla próbek o symetrycznych pasmach 2D zaobserwowano znaczny wzrost naprężeń, który pojawił się w próbkach S3 i S4 jako $\sigma_c = 9.1\%$ i 9.7% , natomiast dla próbek T1 i T2 wynosił on odpowiednio 6.0% i 8.6%. Próbkki z szerokim pasmem 2D ($<70 \text{ cm}^{-1}$) wykazują większy stopień naprężeń międzypłaszczyznowych. Nie analizowano naprężeń w kierunku równoległym do płaszczyzn grafenowych, ponieważ wszystkie wynosiły mniej niż 1%.



Rys. 4.11 Obrazy SEM grafitu (G1-G4) i GNP (S1-S4, T1, T2). Rysunek zaadaptowano z publikacji autorki tej rozprawy¹¹⁷.

Różnice w strukturze próbek grafitu i GNP można również śledzić za pomocą SEM i porównać z wynikami spektroskopii ramanowskiej. Obrazy SEM próbek grafitowych (G1-G4) oraz GNP (S1-S4, T1 i T2) przedstawiono na Rys. 4.11. Próbki G1 i G2 to naturalny grafit, w którym rozmiary płatków wynoszą ponad 20 μm . Jak widać na obrazach SEM, znajdują się tam również płatki o mniejszych rozmiarach i grubościach, jednak ich udział masowy w porównaniu z większymi płatkami jest mały. W miarę jak na Rys. 4.8b wzrasta symetria pasma 2D, grafit na obrazach SEM staje się coraz mniejszy zarówno pod kątem grubości, jak i

rozmiarów powierzchniowych. Próbką G4 charakteryzuje się płatkami o bardzo małych rozmiarach powierzchniowych ($<1\ \mu\text{m}$) w porównaniu z resztą próbek grafitowych. Faliste zniekształcenia powierzchni płatków próbki G4 wskazują na ich zagięcia, wynikające z dostatecznie małej grubości warstw.

Obrazy SEM próbek S1-S4 ukazują stopniową degradację struktury w porównaniu do struktury grafitu. Dla próbek S1 i S2 widać znaczące zmniejszenie rozmiaru płatków i falistą strukturę. Sugeruje to, że ich grubość jest znacznie mniejsza niż w przypadku grafitu, co jest zgodne z obserwacjami z spektroskopii ramanowskiej i analizy XRD. Próbki S3 i S4 mają formę silnie zdefektowanego pyłu węglowego. Z obrazów SEM można wnioskować, że próbka grafitu G4 odzwierciedla stopień modyfikacji próbek S1/S2 i S3/S4, co zgadza się z wnioskami ze spektroskopii ramanowskiej i XRD. Próbki T1 i T2 wyróżniają się spośród pozostałych, gdyż na obrazach SEM wyraźnie prezentują strukturę przypominającą płatki nanomateriałów. W próbce T1 zaobserwowano płatki o średnicy nawet 20 mikrometrów, zbudowane z mniejszych płatków ściśle przylegających do siebie nawzajem. Próbką T2 składa się ze znacznie mniejszych płatków, o powierzchni rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Te cienkie płatki nanomateriału charakteryzują się wyraźnymi pofałdowaniami. W próbce T2, w przeciwieństwie do T1, bardzo cienkie warstwy nie przylegają do siebie, lecz są rozmieszczone losowo w objętości próbki.

4.2.3 Propozycja kategoryzacji

Płatki grafenowe (GNP) dostępne na rynku komercyjnym wykazują różnorodne widma ramanowskie, w szczególności różnią się od siebie parametrami pasma 2D. W niniejszej pracy zaproponowano ich podział na trzy kategorie:

1. GNP, których pasmo 2D jest niesymetryczne i charakteryzujące się $R^2 < 0.985$. Zgodnie z wynikami XRD, charakteryzują się średnią grubością 10-20 nm. Ich odległości międzywarstwowe są nieco większe niż w graficie ($> 3.34\ \text{nm}$), ale nie przekraczają 3.39 nm. Względna zawartość faz P_{RS} (turbostratycznej)/ $P_{2\text{H}}$ (heksagonalnej) jest mniejsza niż 0.2, co odróżnia je od większości próbek grafitu, w których względna zawartość faz P_{RS} (turbostratycznej)/ $P_{2\text{H}}$ (heksagonalnej) jest mniejsza niż 0.1. Względna zawartość faz $P_{3\text{R}}$ (romboedralnej)/ P_{RS} (turbostratycznej) dla tych materiałów jest większa niż względna zawartość faz P_{RS} (turbostratycznej)/ $P_{2\text{H}}$ (heksagonalnej).

Wykazują σ_c (stopień naprężeń) na poziomie 4-5%, większy niż próbki grafitowe ale mniejszy niż GNP o symetrycznym paśmie 2D.

2. GNP, których widmo ramanowskie wykazuje symetrię pasma 2D ($R^2 > 0.985$), ale ich $\tilde{I}_{2D}$ jest większe niż 70 cm^{-1} . Analiza XRD wskazuje na średnią grubość około 4 nm dla próbki S4 i około 7 nm dla próbki S3. Odległości międzywarstwowe są nieco większe niż w graficie ($> 3.34 \text{ nm}$), ale nie większe niż 3.39 nm. Zauważalny jest jednak wzrost względnej zawartości faz P_{RS} (turbostratycznej)/ P_{2H} (heksagonalnej), szczególnie w próbce S4. Takie GNP charakteryzują się znacznie niższą względną zawartością faz P_{3R} (romboedralnej)/ P_{RS} (turbostratycznej) w porównaniu do próbek GNP, które nie osiągają symetrii pasma 2D. Wykazują największy spośród wszystkich badanych próbek σ_c (stopień naprężeń) zbliżony do 10%.
3. GNP, których widmo ramanowskie wykazuje symetrię pasma 2D ($R^2 > 0.985$) i mają $\tilde{I}_{2D}$ mniejsze niż 70 cm^{-1} . Analiza XRD wskazuje na najmniejszą grubość spośród badanych próbek, równą około 3 nm. Takie próbki mają odległości międzywarstwowe większe niż w graficie, przekraczające 3.42 nm. Wykazują σ_c (stopień naprężeń) większy niż w próbkach grafitowych.

Zbadano również próbki grafitu, których widma ramanowskie mogą przypominać widma niektórych GNP dostępnych na rynku. Próbka G4 charakteryzuje się wyższym stosunkiem faz P_{RS} (turbostratycznej)/ P_{2H} (heksagonalnej) niż w typowych próbkach grafitowych oraz większym stopniem naprężeń międzypłaszczyznowych od reszty próbek grafitowych. Analiza XRD wskazuje również, że grubość tej próbki jest znacznie większa niż 20 nm, a odległości międzywarstwowe są nieco większe niż w typowym graficie.

Warto zaznaczyć, że próbki, których pasmo 2D jest symetryczne (G4, S3, S4, T1 i T2), wykazują wzrost względnej zawartości faz P_{RS} (turbostratycznej)/ P_{2H} (heksagonalnej), przekraczając wartość 0.2. Względna zawartość tych faz w próbkach, których kształt pasma 2D jest niesymetryczny (G1, G2, G3, S1, S2) jest znacznie niższy niż 0.2. Można na tej podstawie wyciągnąć wniosek, że symetryczne pasmo 2D koreluje ze zwiększoną zawartością fazy turbostratycznej w graficie lub GNP, o kilku lub wielu warstwach. Dodatkowo we wszystkich próbkach o symetrycznym paśmie 2D zaobserwowano wzrost stopnia naprężeń międzypłaszczyznowych do ponad 5%. Zaobserwowano również, że próbki, których pasmo 2D ma szerokość połówkową powyżej 70 cm^{-1} , wykazują największy stopień naprężeń, a na obrazach SEM widać płatki o bardzo małych rozmiarach, morfologicznie zbliżone do węgla aktywnego, z istotnie rozwiniętą powierzchnią aktywną (defekty, pory).

Podsumowując, przeanalizowano zmiany kształtu pasma 2D w widmach ramanowskich płatków grafenowych o różnej grubości, eksfoliowanych taśmą klejącą. Wprowadzono metodę opisu tych zmian w oparciu o szerokość połówkową pasma 2D i współczynnik determinacji R^2 dopasowania funkcją Lorentza. Zaobserwowano charakterystyczną ścieżkę eksfoliacji oraz liniową zależność między grubością płatków (do 10 nm) a wartością R^2 . Pokazano, że kluczową rolę w zmianach kształtu pasma 2D odgrywają zmiany podpasma 2D_{3DA}. Analizę rozszerzono na płatki grafenowe komercyjne oraz wytworzone w oleum, korelując R^2 z liczbą warstw, odległościami międzywarstwowymi, stopniem naprężeń i względną zawartością faz krystalicznych zbadanych za pomocą XRD, a także z morfologią powierzchni (SEM). Na tej podstawie zaproponowano klasyfikację płatków grafenowych z podziałem na trzy kategorie.

4.3 Wytwarzanie nanomateriałów w homogenizatorze wysokociśnieniowym

Kolejnym etapem badań była analiza właściwości fizycznych MoS₂ oraz grafitu otrzymanych w wyniku eksfoliacji metodą HPH. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań, podzielonych na następujące etapy:

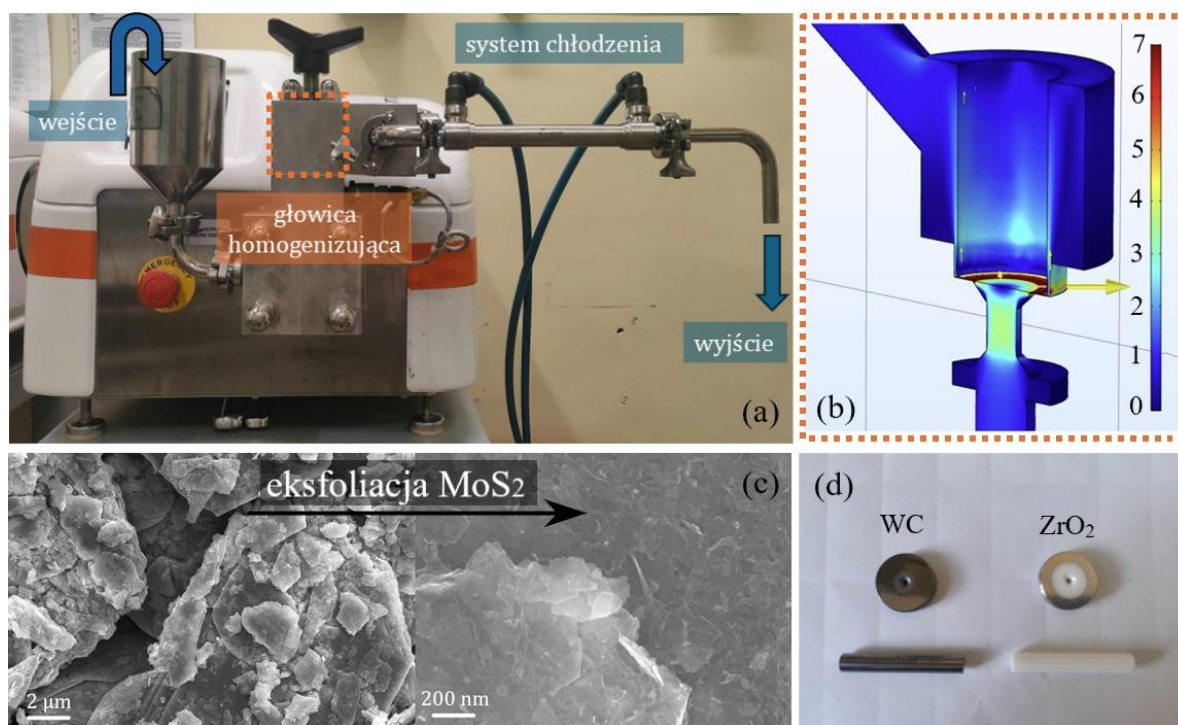
- przeprowadzenie procesu homogenizacji MoS₂ oraz grafitu naturalnego w cieczy o niskiej toksyczności oraz wyodrębnienie różnych frakcji materiału za pomocą wirowania kaskadowego,
- wykazanie korelacji między parametrami procesu eksfoliacji a właściwościami fizycznymi otrzymywanych nanomateriałów,
- porównanie jakości oraz ilości wyprodukowanego materiału z danymi literaturowymi, podsumowanie wad oraz zalet metody homogenizacji wysokociśnieniowej.

4.3.1 Eksfoliacja disiarczku molibdenu w homogenizatorze wysokociśnieniowym

W tym rozdziale przedstawiono charakteryzację właściwości MoS₂ po procesie eksfoliacji przy użyciu HPH w środowisku wodnym z dodatkiem surfaktantu - siarczaniu dodecylosodowego (SDS). Jakość otrzymanego nanomateriału oceniono m.in. za pomocą spektroskopii UV-Vis, a wydajność metody analizowano na podstawie stężenia materiału po odwirowaniu w zależności od liczby cykli pracy HPH oraz zastosowanego ciśnienia. Wpływ parametrów procesu na grubość, rozmiary powierzchniowe, a także strukturę krystaliczną badano przy użyciu spektroskopii UV-Vis i Ramana oraz metod wspomagających, takich jak

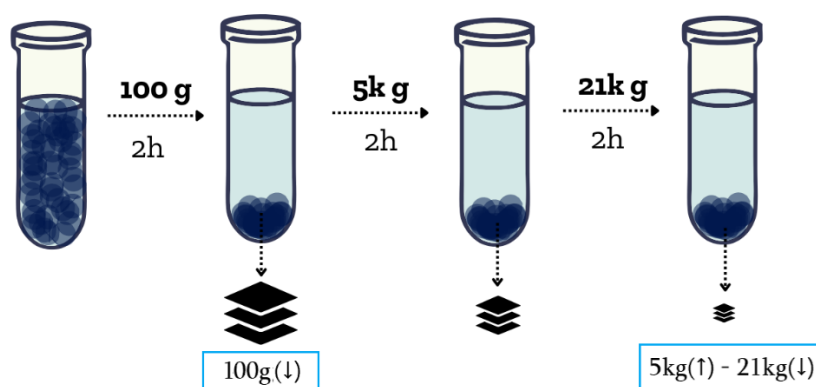
XRD i technik mikroskopowych. Na koniec omówiono również działanie homogenizatora GEA PANDA 2000+, wskazując jego zalety i ograniczenia w kontekście eksfoliacji nanomateriałów, a także przedstawiono zalecenia dotyczące optymalizacji jego pracy w przypadku materiałów o wysokiej ścieralności i podatności na degradację w trakcie eksfoliacji.

MoS₂ w formie objętościowej został poddany eksfoliacji przy użyciu HPH. Homogenizator GEA Panda 2000+ może pracować przy ciśnieniu do 2000 barów, jednak ze względu na zastosowanie elementów ceramicznych, maksymalne ciśnienie robocze ograniczono do 1500 barów. Proces prowadzono przez jedną godzinę, utrzymując ciśnienie w zakresie 1400-1500 barów. Kluczowym elementem odpowiedzialnym za eksfoliację jest głowica homogenizująca, przedstawiona na Rys. 4.12a.



Rys. 4.12 (a) Homogenizator wysokociśnieniowy GEA PANDA 2000+ z widoczną głowicą homogenizującą (kolor pomarańczowy) oraz układem chłodzenia. (b) Przekrój zaworu homogenizującego, przedstawiający rozkład prędkości przepływu (w m/s) w miejscach styku kluczowych elementów odpowiedzialnych za eksfoliację i homogenizację (symulacja przygotowana przez dr inż. Konrada Wilczyńskiego). (c) Obrazy SEM: disiarczki molibdenu przed i po eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym, poddany następnie odwirowaniu kaskadowemu przy parametrach 5kg↑-21kg↓. (d) Elementy homogenizujące pierwotnie wykonane z węgla wolframu (WC), wykazujące dużą podatność na ścieranie, zastąpione bardziej wytrzymałym materiałem - tlenkiem cyrkonu (ZrO₂).

Symulowany przekrój poprzeczny głowicy wraz z rozkładem prędkości (m/s) przepływającego przez nią płynu zaprezentowano na Rys. 4.12b. Podobnie jak w innych metodach eksfoliacji, zawiesina MoS₂ wymaga chłodzenia - zapewnionego przez system chłodzący na wyjściu homogenizatora. Niemniej jednak, wewnątrz samej głowicy materiał narażony jest na podwyższone temperatury, szczególnie w przypadku długotrwałego procesu lub pracy przy wyższych ciśnieniach (wyższe prędkości) przepływu materiału w miejscu eksfoliacji. Materiał po procesie eksfoliacji poddano wirowaniu kaskadowemu, umożliwiającemu stopniową separację frakcji nanomateriału o różnych rozmiarach powierzchniowych i grubości (Rys. 4.13). Obrazy SEM przedstawiające strukturę MoS₂ przed eksfoliacją oraz po eksfoliacji dla wybranych parametrów wirowania kaskadowego, zamieszczono na Rys. 4.12c. Wszystkie procesy eksfoliacji przeprowadzono z użyciem elementów homogenizujących wykonanych z tlenku cyrkonu (ZrO₂). Elementy te zastąpiły oryginalne części z węgla wolframu (WC), wykazujące wysoką podatność na zużycie w trakcie eksfoliacji (Rys. 4.12d)



Rys. 4.13 Schemat metody wirowania kaskadowego użyty dla płatków MoS₂ na podstawie pracy⁶⁷, gdzie g - przyspieszenie grawitacyjne. W niebieskich ramkach podano oznaczenie próbek.

Wirowanie kaskadowe (Rys. 4.13) umożliwiło rozdzielenie materiału poddanego skutecznej eksfoliacji od materiału, który nie uległ temu procesowi. Pierwszy etap obejmował wstępne wirowanie o przyspieszeniu (ang. *relative centrifugal force*, RCF) 100g (gdzie g - przyspieszenie grawitacyjne) w celu pozbycia się materiału o największej grubości i wielkości powierzchni. Probka 100g↓ może być więc uznana za materiał odniesienia, który nie uległ znaczącej eksfoliacji (strzałka w dół oznacza, że materiał został zebrany z dna fiolki). Następnie supernatant, zawierający mniejsze frakcje materiału, został precyzyjnie oddzielone pipetą od

osadu na dnie fiolki, przelany do nowych fiolek i poddany kolejnemu etapowi wirowania. Osad, składający się ze zmniejszających się wraz ze wzrostem prędkości wirowania frakcji materiału, został następnie odłożony do dalszych badań. Osad po każdym wirowaniu był ponownie rozcieńczany taką samą objętością wody z surfaktantem, aby zachować rzeczywistą wydajność procesu. Finalnie użyto następujących parametrów wirowania: 100g, 5kg oraz 21kg, co pozwoliło uzyskać dwie próbki do analizy właściwości fizycznych:

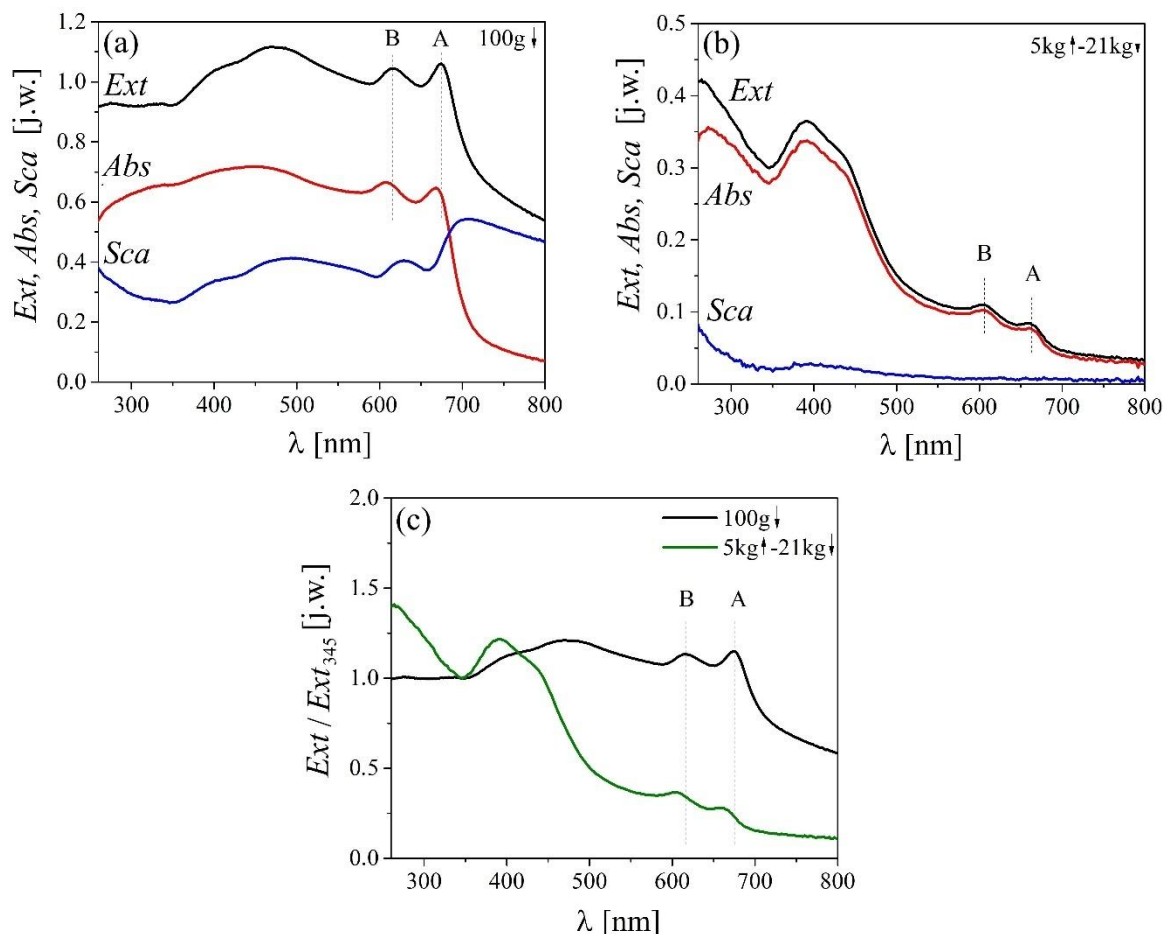
- 100g↓ – osad na dnie próbki po wirowaniu na 100g,
- 5kg↑-21kg↓ – supernatant po wirowaniu na 5kg, zawierający jednocześnie osad z dna próbki po wirowaniu na 21kg.

Właściwości strukturalne wytworzonych frakcji materiału scharakteryzowano m.in. za pomocą spektroskopii UV-Vis. Wodne roztwory nanopłatków MoS₂ mierzono na dwa sposoby: przed sferą całkującą, co umożliwia uzyskanie widma ekstynkcji (uwzględniającego zarówno rozpraszanie, jak i absorpcję), oraz wewnątrz sfery, gdzie rejestrowano bezpośrednio samą absorpcję (patrz Rozdział 3.1). Widma ekstynkcji (*Ext*), absorpcji (*Abs*) oraz rozproszenie (*Sca*) przedstawiono na Rys. 4.14a,b.

Widmo UV-Vis MoS₂ charakteryzuje się wyraźnymi pasmami absorpcyjnymi odpowiadającymi ekscytonom A i B, zlokalizowanymi typowo w zakresie ~610-680 nm (ekscyton A) i ~600-620 nm (ekscyton B). Energie obu ekscytonów przesuwają się w kierunku większych energii (mniejszych długości fal) wraz ze zmniejszającą się liczbą warstw w MoS₂. Średnią liczbę warstw wyznaczono na podstawie pozycji ekscytanu A w widmie ekstynkcji zgodnie z równaniem (13)^{97,158}. Długość fali odpowiadająca maksimum ekscytanu A dla próbki 100g↓ wynosi 675 nm, natomiast dla próbki po eksfoliacji, odwirowanej przy parametrach 5kg↑-21kg↓, wynosi 662 nm, co odpowiada średniej liczbie warstw wynoszącej odpowiednio 9 oraz 2. Frakcja MoS₂, która nie została wyeksfoliowana, wykazuje znacznie silniejsze efekty rozproszenia światła niż próbka 5kg-21kg↓, dla której różnice między ekstynkcją a absorpcją są dużo mniej wyraźne.

Rys. 4.14c przedstawia ekstynkcję (*Ext*) znormalizowaną względem wartości w 345 nm (eksperymentalnie stwierdzono, że pomiar ekstynkcji dla tej długości fali jest zależny głównie od masy MoS₂⁹⁷). Przedstawienie widm UV-Vis w postaci *Ext/Ext*₃₄₅ umożliwia analizę zmian związanych z rozmiarami płatków. Stosunek *Ext/Ext*₃₄₅ w obszarach ekscytonów A i B maleje wraz ze zmniejszaniem się grubości oraz rozmiarów powierzchniowych płatków. Zatem wielkość produkowanych płatków MoS₂ może być analizowana za pomocą wartości

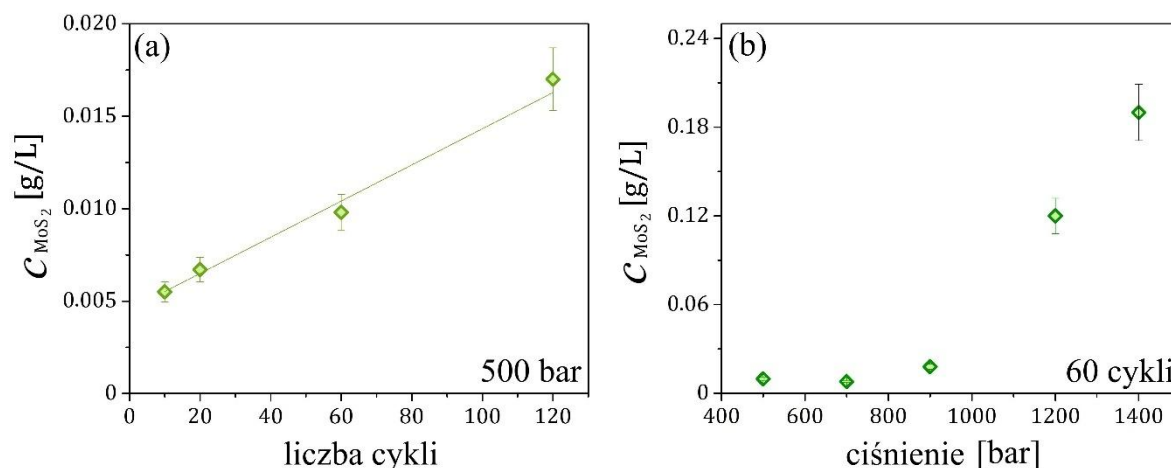
stosunku Ext/Ext_{345} . W danych literaturowych spotykane są wartości Ext/Ext_{345} pomiędzy 0.3 (dla najmniejszych płatków) do 1.2 (dla najgrubszych)⁹⁷. W przypadku próbki 100g↓ wartość tego stosunku wynosi 1.1 natomiast dla próbki 5kg↑-21kg↓ wynosi 0.4. Zgodnie z równaniem (12) wartości te odpowiadają średniej wielkości płatków ~350 nm dla frakcji 100g↓ oraz ~110 nm dla frakcji 5kg↑-21kg↓.



Rys. 4.14 Widma ekstynkcji (Ext), absorpcji (Abs) i rozproszenia (Sca) dla próbki (a) 100g↓ oraz (b) 5kg↑-21kg↓. (c) Widmo ekstynkcji (Ext) znormalizowane względem ekstynkcji w 345 nm.

W celu potwierdzenia skuteczności metody, przeprowadzono również ocenę jej wydajności. Na Rys. 4.15 przedstawiono, jak zmienia się stężenie wytworzonego nanomateriału, przy parametrach wirowania 5kg↑-21kg↓, w zależności od liczby przejazdów (cykli) przez głowicę homogenizującą oraz wzrastającego ciśnienia w tej głowicy przy stałej liczbie cykli ustalonej na 60 (1h trwania procesu przy 120ml objętości cieczy). Ma to istotne znaczenie z perspektywy rozwoju procesu produkcyjnego, ponieważ homogenizator zawiera wiele elementów podatnych na uszkodzenia podczas eksfoliacji i homogenizacji materiału. Przy

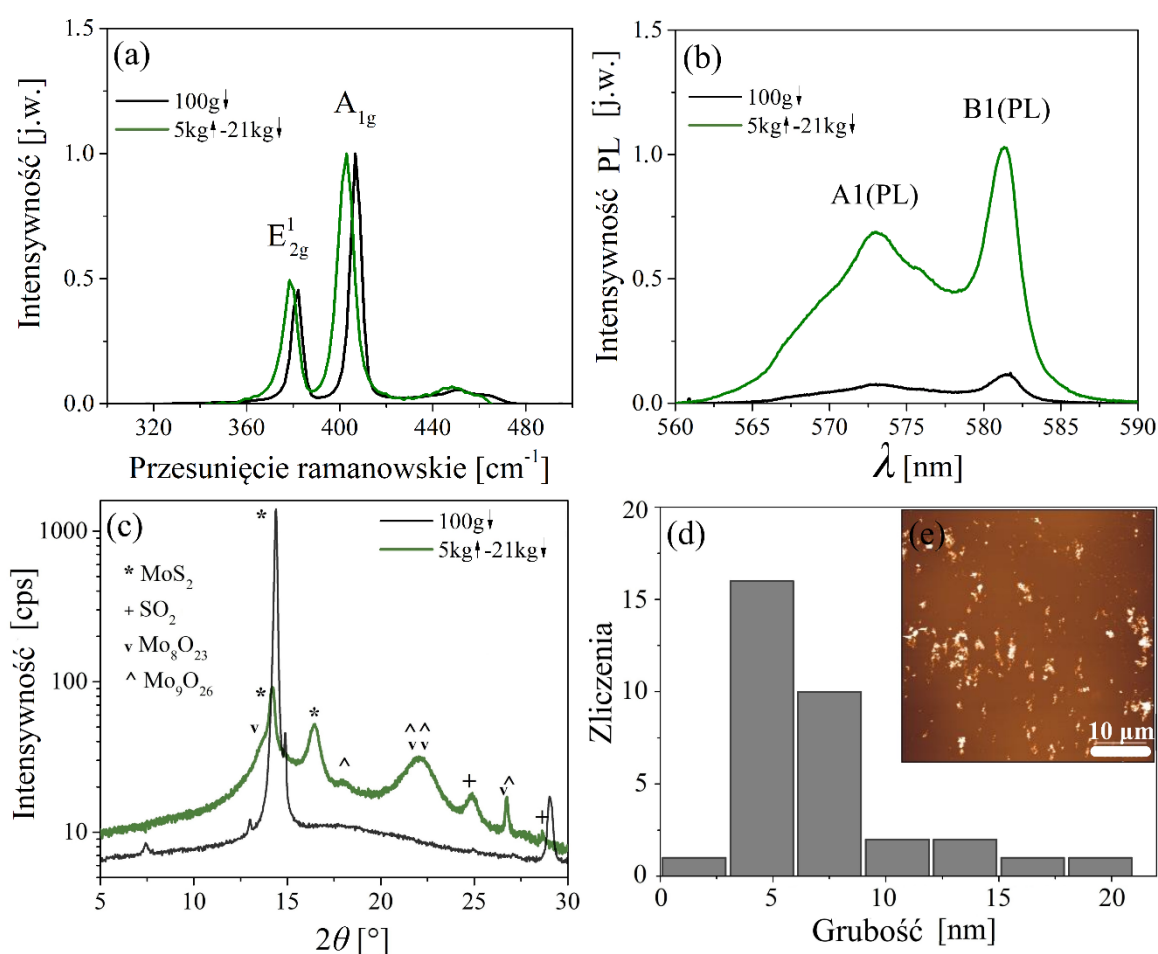
stosowaniu HPH należy pamiętać, że zwiększanie ciśnienia oraz liczby cykli, a tym samym całkowitego czasu pracy, prowadzi do większego zużycia elementów mających kontakt z eksfoliowany materiałem, który w przypadku struktur warstwowych wykazuje silne właściwości ściernie.



Rys. 4.15 Weryfikacja wydajności procesu eksfoliacji przy użyciu homogenizatora wysokociśnieniowego dla nanopłatków MoS_2 otrzymanych przy parametrach wirowania 5kg↑-21kg↓: (a) liniowy wzrost uzyskanego stężenia MoS_2 w badanym zakresie liczby cykli przejścia przez głowicę homogenizującą przy 500 barach, (b) wyraźny wzrost stężenia MoS_2 przy ciśnieniu 1200 oraz 1400 barów przy 60 cyklach.

Stężenie frakcji 5kg↑-21kg↓ rośnie liniowo wraz z zastosowanym przedziale liczby cykli przepływu przez głowicę homogenizującą. Z kolei wzrost ciśnienia w głowicy prowadzi do znaczącego zwiększenia wydajności procesu dopiero dla 1200 i 1400 barów. Przy 60 przejściach i ciśnieniu 500 bar uzyskane stężenie nanopłatków wynosiło około 0.01 g/L, natomiast przy ciśnieniu 1400 bar i tej samej liczbie cykli osiągnięto koncentrację 0.19 g/L. Otrzymywane stężenie można jeszcze zwiększyć, stosując wyższe ciśnienia wraz z odpowiednio dobranym materiałem elementów homogenizujących lub wykorzystując homogenizatory o większej wydajności przepływu. Metoda produkcji za pomocą mikserów wysokiej mocy pozwala na uzyskanie wydajności na poziomie 0.4 mg/mL i 1.3 mg/min¹⁵⁸. Homogenizator wysokociśnieniowy wielkości laboratoryjnej pozwala na osiągnięcie stężenia 0.19 mg/mL i 0.48 mg/min przy zastosowaniu maksymalnego ciśnienia dla objętości cieczy 150 ml, co umożliwia 60 cykli przez 1h trwania procesu.

Charakteryzację nanopłatków MoS₂ uzupełniono o spektroskopię Ramana wraz z analizą widm fotoluminescencji (ang. *photoluminescence*, PL) (Rys. 4.16a,b). Pozycje pasm $pos(E_{2g}^1)$ i $pos(A_{1g})$ i ich względną odległość, oraz intensywność pasma B1(PL) względem pasma oznaczonego A_{1g} ($I_{B1(PL)}/I_{A_{1g}}$), dla frakcji 100g↓ oraz 5kg↑-21kg↓, przedstawiono w Tab. 5. Względna odległość pasm ramanowskich jest parametrem określającym średnią ilość warstw¹⁰⁸. Zaobserwowano niewielki spadek różnicy między pozycjami pasm ramanowskich z 25.5(3) cm⁻¹ dla frakcji 100g↓ do 24.7(3) cm⁻¹ dla frakcji 5kg↑-21kg↓, który jednak wskazuje na spadek grubości do 6 warstw^{108,159}.



Rys. 4.16 Charakterystyka właściwości fizycznych frakcji 100g↓ oraz 5kg↑-21kg↓ MoS₂ eksfoliowanych metodą homogenizacji wysokociśnieniowej: (a) widma ramanowskie dwóch frakcji MoS₂ z charakterystycznymi pasmami oznaczonymi jako E_{2g}¹ oraz A_{1g}, (b) widmo fotoluminescencji z zaznaczonymi modami A1(PL) oraz B1(PL), (c) dyfraktogram rentgenowski z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od tlenków molibdenu oraz siarki, d) histogram przedstawiający rozkład grubości płatków w próbce 5kg↑-21kg↓ uzyskany na podstawie pomiarów AFM wraz z (e) obrazem przedstawiającym płatki naniesione na podłoże.

Dla frakcji 5kg↑-21kg↓ zaobserwowano przesunięcie obu pasm ramanowskich w kierunku mniejszych przesunięć ramanowskich. Takie przesunięcie jest obserwowane dla płatków MoS₂ i wynika z silnych elektrostatycznych oddziaływań międzywarstwowych w ułożonych warstwowo płatkach MoS₂, które mogą dominować nad zmianami w drganiach atomowych¹⁶⁰. Zanotowano również względny wzrost intensywności emisji pasma B1(PL) fotoluminescencji względem intensywności modu A_{1g} po procesie eksfoliacji. Dla frakcji 100g↓ stosunek $I_{B1(PL)}/I_{A1g}$ wynosił 0.1 i zwiększył się do 1.0 dla frakcji 5kg↑-21kg↓. Pozostaje to niską intensywnością fotoluminescencji w porównaniu do próbek z innych metod wytwarzania¹⁶¹. Mod A1(PL) zlokalizowany jest w 573 nm, natomiast mod B1(PL) przy 581 nm, zarówno dla frakcji 100g↓, jak i frakcji 5kg↑-21kg↓.

Tab. 5 Istotne parametry widm ramanowskich oraz fotoluminescencji uzyskane dla dwóch frakcji MoS₂, mierzonych w postaci proszku osadzonego na filtrze polimerowym (niepewności podano w nawiasach), gdzie: $pos(E_{2g}^1)$ - pozycja pasma oznaczonego jako E_{2g}¹, $pos(A_{1g})$ - pozycja pasma oznaczonego jako A_{1g}, $|pos(E_{2g}^1) - pos(A_{1g})|$ - różnica w położeniu pasm ramanowskich, $I_{B1(PL)}/I_{A1g}$ - stosunek intensywności pasma luminescencji B1(PL) do pasma ramanowskiego A_{1g}.

frakcja MoS ₂	$pos(E_{2g}^1)$ [cm ⁻¹]	$pos(A_{1g})$ [cm ⁻¹]	$ pos(E_{2g}^1) - pos(A_{1g}) $ [cm ⁻¹]	$I_{B1(PL)}/I_{A1g}$
100g↓	381.5(2)	407.0(2)	25.5(3)	0.1
5kg↑-21kg↓	378.8(2)	403.6(2)	24.7(3)	1.0

Rys. 4.16c przedstawia dyfraktogramy dla obu frakcji MoS₂. Oba refleksy w okolicach kąta $2\theta \sim 14.5^\circ$ i $\sim 16.5^\circ$ są przypisywane fazie 2H-MoS₂ i mogą być wykorzystane do określenia rozmiaru ziaren i wynikającej z niej liczby warstw materiału (D i N_{XRD}), a także odległości międzywarstwowej (d_{002}) (patrz Tab. 6). Szerokość połówkowa (Γ_{002}) refleksu w okolicach $2\theta = 14-14.5^\circ$ jest najmniejsza dla frakcji 100g↓ i wynosi 0.157° . Szerokość połówkowa tego refleksu wzrosła dla frakcji 5kg↑-21kg↓ do 0.382° . Wyznaczona grubość płatków wynosi ~ 9.2 nm (>10 warstw) dla frakcji 100g↓ oraz ~ 3.8 nm (~ 7 warstw) dla frakcji 5kg↑-21kg↓. Pozycja tego refleksu wskazuje, że odległości międzywarstwowe w tej strukturze wynoszą około 0.62 nm, co dobrze odpowiada standardowemu odstępowi między warstwami w strukturze 2H-MoS₂. Dla refleksów zlokalizowanych w okolicach 16.5° i 16.7° , zaobserwowanych w

dyfraktogramie frakcji 5kg↑-21kg↓, odległość międzywarstwowa wynosi około 0.54 nm. Zmniejszenie tego odstępu może być przypisane częściowej degradacji materiału, gdyż MoS₂ może degradować do tlenków molibdenu w warunkach podwyższonej temperatury¹⁶². Refleksy zlokalizowane w okolicach wyższych wartości kąta 2θ wskazują na degradację struktury MoS₂ w trakcie eksfoliacji. Zaobserwowano refleksy związane z obecnością związków, takich jak SO₂ czy Mo₈O₂₃, Mo₉O₂₆. Dodatkowo, refleks (002) dla frakcji 5kg↑-21kg↓ jest niesymetryczny, co jest spowodowane wystąpieniem dodatkowego refleksu w tym rejonie 2θ , przypisanego do obecności związku Mo₈O₂₃.

Tab. 6 Istotne parametry dyfraktogramu uzyskane dla dwóch frakcji MoS₂, mierzonych w postaci proszku osadzonego na filtrze polimerowym, gdzie: 2θ – pozycja refleksu, d_{002} – odległości międzywarstwowe płaszczyzn (002), Γ_{002} – szerokość połówkowa refleksu (002), D – grubość płatków, N_{XRD} – liczba warstw.

frakcja MoS ₂	2θ [°]	d_{002} [nm]	Γ_{002} [°]	D [nm]	N_{XRD}
100g↓	14.39	0.619	0.157	9.2	~ 15
5kg↑-21kg↓	14.18	0.629	0.382	3.8	~7

Rozkład grubości płatków we frakcji 5kg↑-21kg↓ zmierzony za pomocą AFM przedstawiono na Rys. 4.16d. Grubość większości płatków mieści się w zakresie 3-9 nm, ze średnią grubością wynoszącą 6.2 nm, na podstawie 33 pomiarów. Obraz na Rys. 4.16e przedstawia płatki MoS₂ o bardzo małych rozmiarach osadzone na podłożu SiO₂/Si.

Podsumowując, w wyniku eksfoliacji uzyskano płatki MoS₂ o średniej grubości mniejszej niż 10 warstw, co zostało potwierdzone spektroskopią UV-Vis i Ramana oraz pomiarami AFM i XRD. Analiza widm UV-Vis pozwoliła ocenić efekty eksfoliacji MoS₂ na podstawie analizy stosunku Ext/Ext_{345} przy pasmach ekscytonowych A i B. Oszacowano średnie rozmiary powierzchniowe oraz liczbę warstw płatków potwierdzając skuteczną eksfoliację. Widmo ramanowskie wykazało niewielkie zmiany w pozycji modów A_{1g} oraz E_{2g}¹, wynikające ze zmniejszenia się średniej grubości otrzymanych płatków, natomiast intensywność widma fotoluminescencji wzrosła dziesięciokrotnie po eksfoliacji, co wskazuje zarówno na zmniejszenie się liczby warstw oraz na odmienne właściwości optyczne materiału

- wzmocnione pomimo częściowej degradacji struktury. Analiza struktury MoS₂ za pomocą XRD ujawniła częściową degradację do tlenków molibdenu i siarki, wynikającą z podwyższonej temperatury i ekstremalnych warunków procesu.

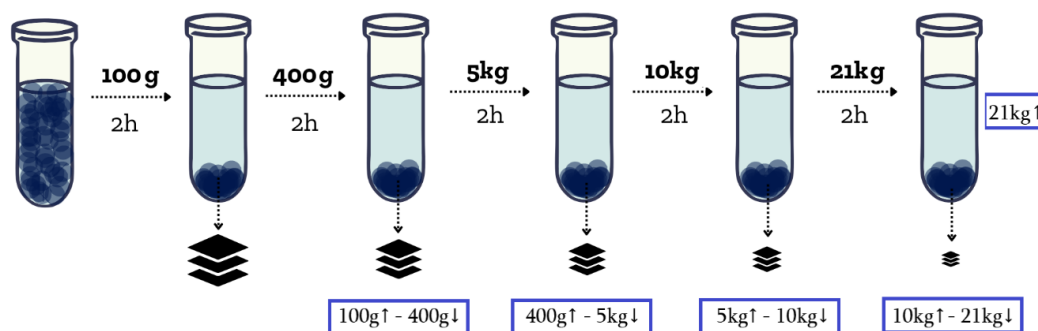
W kontekście technologicznym należy zaznaczyć, że homogenizator wysokociśnieniowy został przystosowany do eksfoliacji materiałów warstwowych poprzez zastosowanie elementów odpornych na ścieranie. Eksperymentalnie wykazano, że wydajność procesu rośnie liniowo wraz ze wzrostem liczby cykli przepływu przez głowicę homogenizującą, natomiast wzrost ciśnienia w głowicy prowadzi do znacznego zwiększenia stężenia wytworzonych płatków dopiero dla prawie maksymalnych parametrów - 1200 i 1400 barów.

4.3.2 Eksfoliacja grafitu w homogenizatorze wysokociśnieniowym

W celu określenia efektów eksfoliacji grafitu w HPH przygotowano mieszaninę grafitu naturalnego w roztworze wody i wybranego surfaktantu (SDS - dodecylosiarczan sodu) i poddano ją godzinnej procesowi eksfoliacji przy ciśnieniu około 1400 barów. W procesie wirowania kaskadowego użyto następujących wartości przyspieszenia (RCF) - 100g, 400g, 5kg, 10kg, 21kg (gdzie g - przyspieszenie grawitacyjne), otrzymując 5 próbek do analizy właściwości fizycznych:

- 100g↑ - 400g↓ – osad na dnie próbówki po wirowaniu przy 400g,
- 400g↑ - 5kg↓ - osad na dnie próbówki po wirowaniu przy 5kg,
- 5kg↑ - 10kg↓ - osad na dnie próbówki po wirowaniu przy 10kg,
- 10kg↑ - 21kg↓ – osad na dnie próbówki po wirowaniu przy 21kg,
- 21kg↑ - supernatant po wirowaniu przy 21kg.

Dla uproszczenia nazewnictwa w dalszym opisie będą stosowane również zapisy uwzględniające tylko strzałkę skierowaną w dół (↓). Poszczególne frakcje płatków zostały odpowiednio rozcieńczone i przygotowane do badań optycznych na spektrometrze UV-Vis. Do badań spektroskopii Ramana oraz obrazowania SEM przygotowano próbki metodą drop-castingu na podłożach SiO₂/Si. Szczegółowy opis przygotowania próbek oraz metod charakteryzacji zamieszczono w Rozdziale 6.

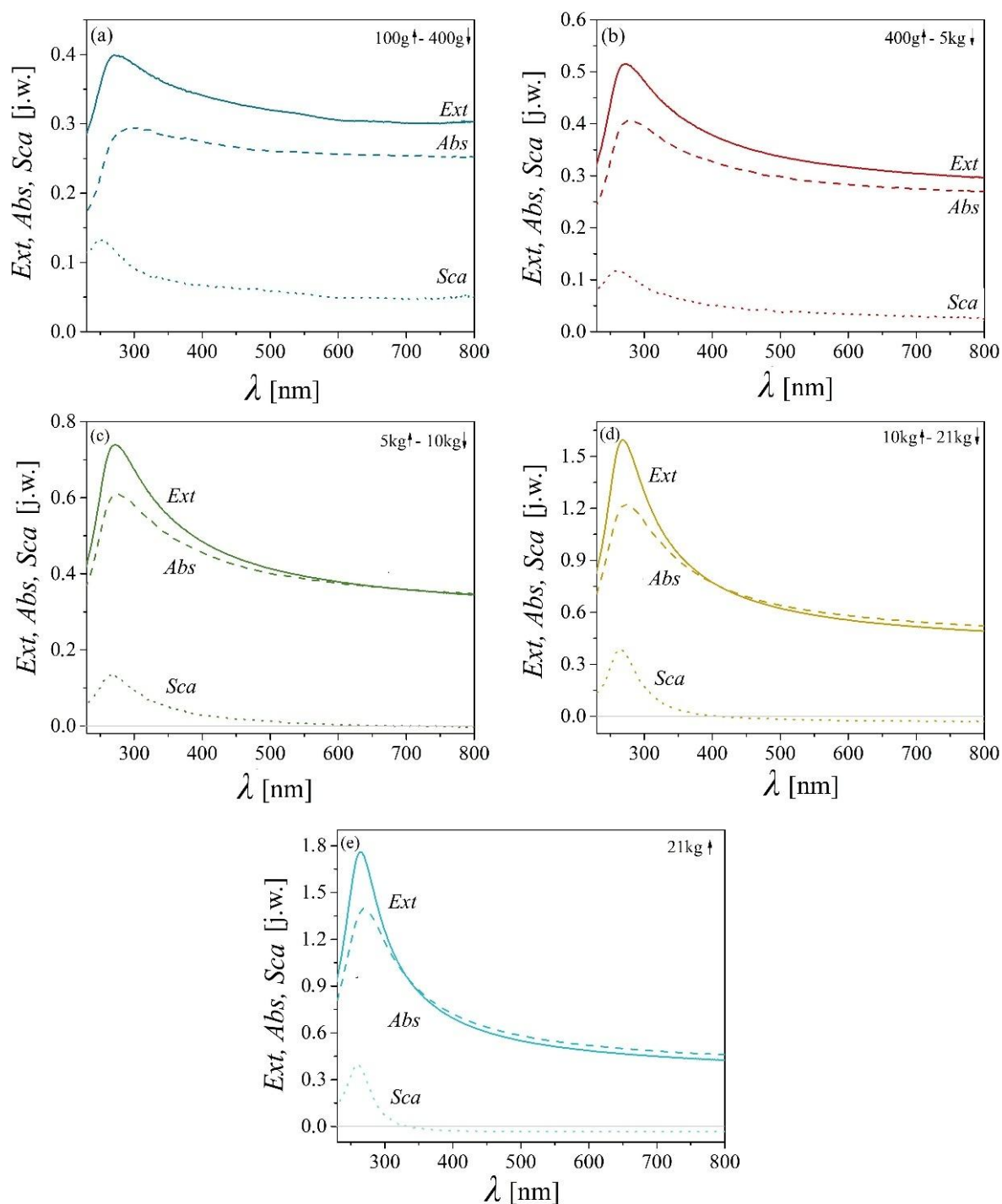


Rys. 4.17 Schemat metody wirowania kaskadowego użyty dla płatków grafenowych na podstawie pracy⁶⁷, gdzie g - przyspieszenie grawitacyjne. W niebieskich ramkach podano oznaczenie próbek.

Posegregowane pod kątem rozmiaru frakcje płatków grafenowych w roztworze wodnym, zostały poddane pomiarom optycznym (w kuwecie polimerowej o drodze optycznej 10 mm) na spektrometrze UV-Vis w zakresie długości fali 200 - 700 nm. Pomiar został wykonany przed sferą całkującą, umożliwiając wyznaczenie ekstynkcji (*Ext*) badanego materiału, jak i w środku sfery, co pozwoliło na wyznaczenie absorpcji (*Abs*). Ekstynkcja i absorpcja dla każdej z wytworzonych próbek oraz różnica między nimi w postaci rozproszenia (*Sca*) zostały przedstawione w funkcji długości fali na Rys. 4.18. Dominującym mechanizmem w przypadku próbek grafenowych jest absorpcja, której wkład do ekstynkcji jest kilkukrotnie większy niż efektów rozproszeniowych dla wszystkich badanych próbek. Rozproszenie, wyznaczone z różnicy zmierzonych wartości absorpcji i ekstynkcji, przyjmuje wartości zerowe w przypadku próbki 10kg↓ oraz wartości ujemne w przypadku próbki 21kg↓ i 21kg↑ w pewnym przedziale długości fali. Oznacza to, że w tym zakresie absorpcja zmierzona w wnętrzu sfery jest równa lub większa niż ekstynkcja mierzona przed sferą, co wynika z efektów aparaturowych, takich jak wielokrotne odbicia światła od ścianek sfery i próbki, a nie z właściwości fizycznych materiału.

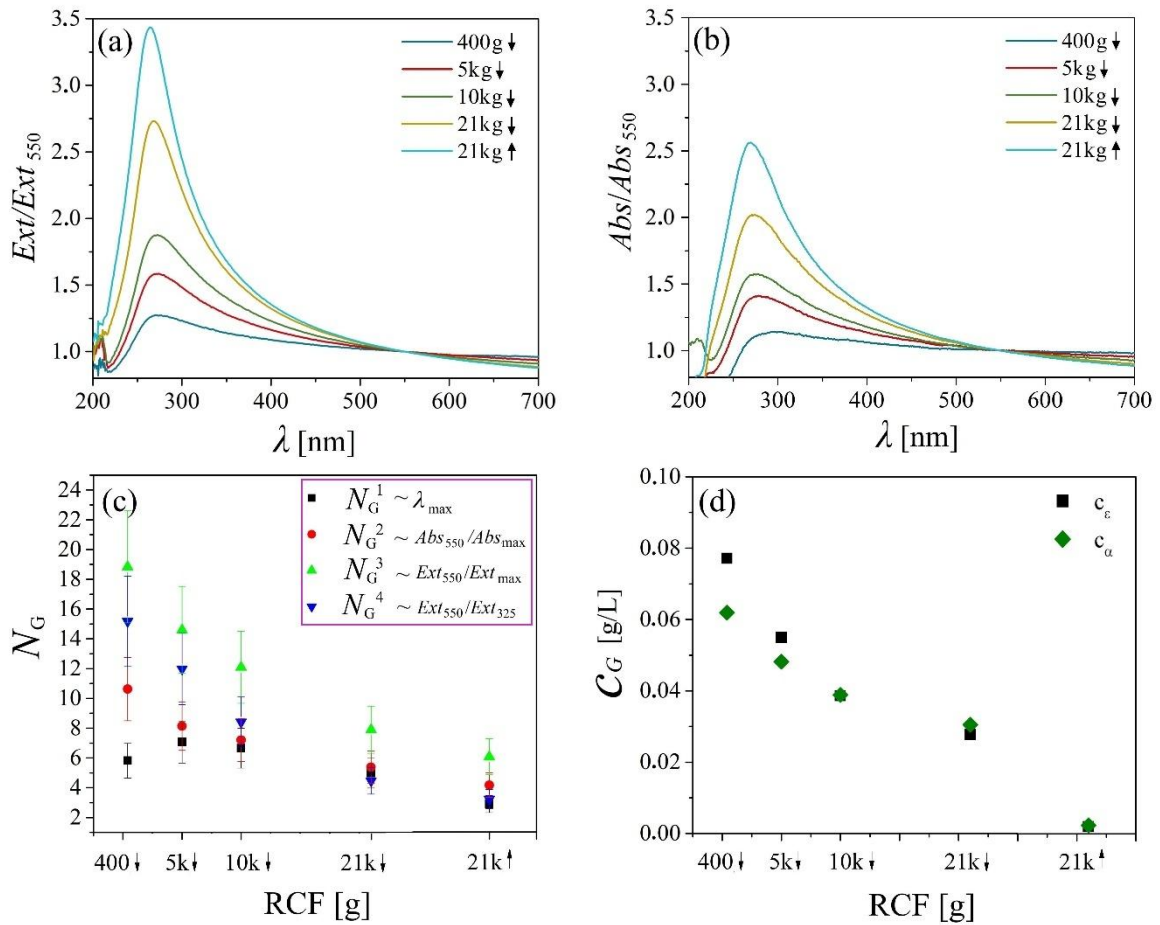
Na Rys. 4.19a,b przedstawiono stosunek Ext/Ext_{550} oraz Abs/Abs_{550} w funkcji długości fali dla płatków grafenowych o zmniejszających się rozmiarach. Podzielenie widma przez jego wartość w 550 nm (zależną jedynie od masy grafenu) umożliwia wyznaczenie średniej liczby warstw na podstawie analizy trendów (rosnących lub malejących) maksimum pasma absorpcyjnego (Abs_{max}) lub ekstynkcyjnego (Ext_{max}) poprzez eliminację wpływu stężenia płatków grafenowych w zawiesinie na intensywność tego pasma zgodnie z teorią

przedstawioną w Rozdziale 3.1. Zaobserwowano wzrost intensywności Abs_{max} oraz Ext_{max} w widmach Abs/Abs_{550} oraz Ext/Ext_{550} wraz z rosnącą wartością RCF.



Rys. 4.18 Widma UV-Vis otrzymanych frakcji płatków grafenowych, eksfoliowanych w HPH i otrzymanych w wyniku wirowania kaskadowego: ekstynkcja (*Ext*), absorpcja (*Abs*) oraz rozproszenie (*Sca*) dla próbki (a) 100g $\uparrow$ - 400g $\downarrow$ (b) 400g $\uparrow$ - 5kg $\downarrow$ (c) 5kg $\uparrow$ - 10kg $\downarrow$, (d) 10kg $\uparrow$ - 21kg $\downarrow$ oraz (e) 21kg $\uparrow$.

Rys. 4.19c pokazuje, jak zmienia się szacowana liczba warstw $N_G^1-N_G^4$ w badanych próbkach, obliczona z parametrów widma ekstynkcji oraz absorpcji (równania (8) – (11)). W fioletowej ramce zaznaczono, które parametry widma Ext i Abs zostały użyte (i są proporcjonalne) do odpowiednich $N_G^1-N_G^4$. Liczba warstw wyznaczona z każdego z równań przyjmuje wartości mniejsze niż 12 (w granicach niepewności) dopiero dla próbek 10kg↓, 21kg↓ oraz 21k↑, co można uznać za potwierdzenie dostatecznie dobrej eksfoliacji płatków w całej objętości frakcji. Rys. 4.19d przedstawia wyznaczone z równań (6) i (7) stężenie płatków grafenowych dla poszczególnych parametrów wirowania.



Rys. 4.19 (a) Widmo ekstynkcji przedstawione w postaci Ext/Ext_{550} pokazujące wzrost piku ekscytonowego Ext_{max} wraz z rosnącą wartością RCF, (b) widmo absorpcji przedstawione w postaci Abs/Abs_{550} pokazujące wzrost piku ekscytonowego Abs_{max} wraz z rosnącą wartością RCF (c) średnia liczba warstw N_G w funkcji RCF obliczona z czterech różnych parametrów widma UV-Vis, fioletowa ramka opisuje, które parametry widma Ext i Abs zostały użyte (i są proporcjonalne) do odpowiednich $N_G^1-N_G^4$, (d) średnie stężenie płatków grafenowych c_G w funkcji RCF, obliczone na podstawie pomiarów ekstynkcji (c_e) i absorpcji (c_a).

Wyznaczone z pomiarów UV-Vis stężenie zweryfikowano poprzez bezpośredni pomiar masy płatków grafenowych otrzymanych w wyniku wirowania przy parametrach 5kg↑-21kg↓, uzyskując wartość 0.08 g/L. Godzinny proces eksfoliacji na HPH PANDA2000+ umożliwia produkcję płatków grafenowych o średniej grubości warstw poniżej 12, ze stężeniem ~ 0.07 g/L (wyznaczone łącznie dla próbek 10kg↓ oraz 21kg↓). Szczegółowe wyniki przeprowadzonej analizy grubości, wielkości oraz stężenia płatków grafenowych wytworzonych za pomocą HPH przedstawiono w Tab. 7

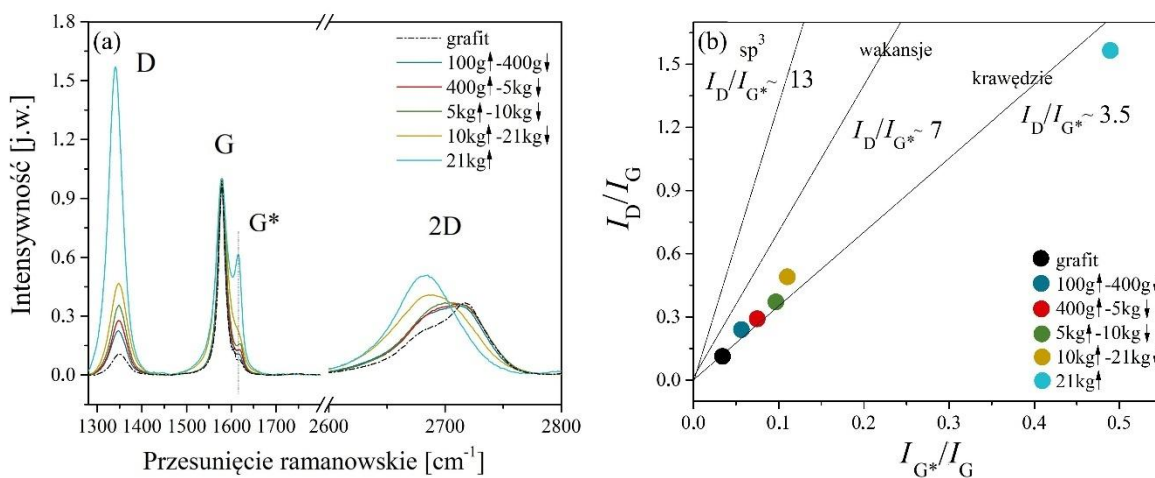
Tab. 7 Średnia liczba warstw N_G^1 - N_G^4 oraz stężenie (c) obliczone z wybranych parametrów widma absorpcyjnego (α) lub ekstynkcyjnego (ε) uzyskanych za pomocą spektroskopii UV-Vis. Niepewność wyznaczenia liczby warstw wynosi 20% zgodnie ze wzorami (8)-(11), których źródłem jest praca⁹⁶.

	N_G^1	N_G^2	N_G^3	N_G^4	c_ε [g/L]	c_α [g/L]
400g↓	6	11	19	15	0.08	0.06
5kg↓	7	8	15	12	0.06	0.05
10kg↓	7	7	12	8	0.04	0.04
21kg↓	5	5	8	4	0.03	0.03
21kg↑	3	4	6	3	0.002	0.002

Charakteryzację wytworzonych płatków grafenowych przeprowadzono również z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej. Na Rys. 4.20a przedstawiono uśrednione widma ramanowskie dla każdej z próbek, które są wynikiem mapowania w 200 punktach warstwy płatków osadzonych na podłożu SiO₂/Si. Typowe widmo grafitu (przerywana linia) z trzema pasmami - D (~1350 cm⁻¹), G (~1580 cm⁻¹) oraz asymetrycznym 2D, składającym się z podpasem 2D_{3DA} (~2680 cm⁻¹) oraz 2D_{3DB} (~2730 cm⁻¹), znacząco zmienia się pod wpływem postępującego procesu eksfoliacji i wirowania kaskadowego. Malejąca liczba warstw ma swoje odzwierciedlenie w zmianach kształtu pasma 2D oraz we wzroście stosunku intensywności pasma 2D do G (I_{2D}/I_G). Symetryczny kształt pasma 2D zaobserwowano dla próbek 10kg↓, 21kg↓ oraz 21kg↑. Poza tym, zmniejszający się rozmiar płatków skutkuje wzrostem

intensywności pasma D do intensywności pasma G (I_D/I_G), a także wzrostem szerokości połówkowej pasma G (I_{G^*}).

Charakterystyczną zmianą w widmie ramanowskim jest postępujący wzrost intensywności pasma G^* wraz ze wzrostem RCF. Zmiana nachylenia I_{G^*}/I_G w funkcji I_D/I_G wskazuje na typy defektów w strukturze węglowej¹²⁹ (Rys. 4.20a). W zależności od wartości I_D/I_{G^*} mogą to być defekty krawędziowe, wakansje lub wzrost udziału wiązań sp^3 . W przypadku przeprowadzonej metody eksfoliacji spodziewano się przewagi koncentracji defektów natury krawędziowej. Coraz mniejsze rozmiary płatków prowadzą do większego udziału defektów krawędziowych w stosunku do powierzchni poszczególnych płatków. Na Rys. 4.20b przedstawiono analizę zależności I_{G^*}/I_G w funkcji I_D/I_G dla każdej z wytworzonych za pomocą wirowania kaskadowego frakcji. Wraz ze zmniejszającym się rozmiarem płatków zaobserwowano wzrost intensywności pasma D oraz G^* , a relacja między wzajemną intensywnością tych dwóch pasm, odzwierciedlona w stosunku I_D/I_{G^*} zbliżonym do 3.5, wskazuje na spodziewaną przewagę defektów krawędziowych.



Rys. 4.20 Analiza właściwości fizycznych płatków grafenowych za pomocą spektroskopii ramanowskiej: (a) uśrednione widmo ramanowskie z 200 pomiarów na próbce dla każdej próbki grafenu płatkowego uzyskanego z wybranych parametrów wirowania kaskadowego, porównane z materiałem wyjściowym (linia przerywana). (b) Analiza rodzaju defektów przeważających w eksfoliowanych płatkach grafenowych na podstawie zależności I_{G^*}/I_G w funkcji I_D/I_G .

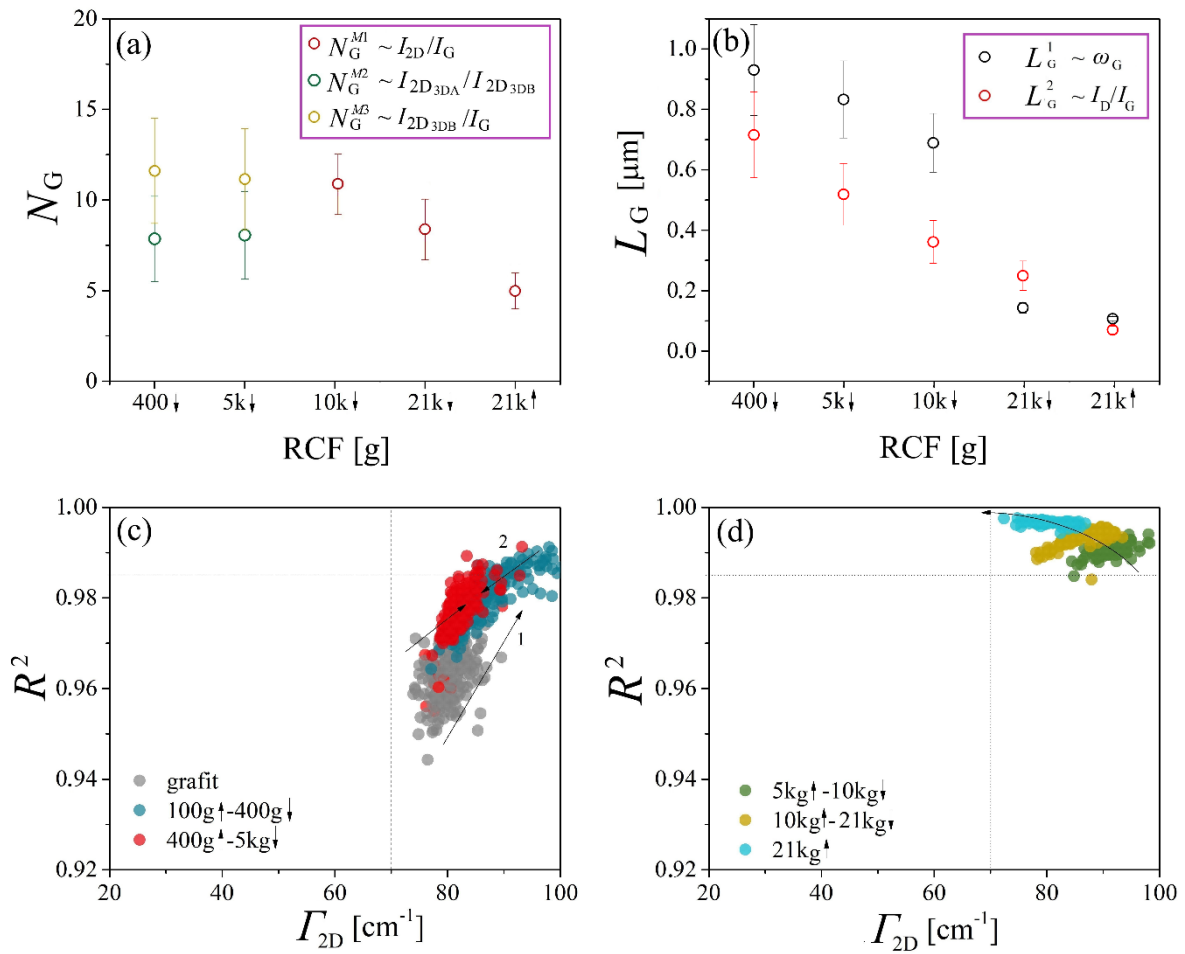
Na Rys. 4.21a przedstawiono, jak zmienia się średnia liczba warstw w próbkach w funkcji RCF, obliczona na podstawie różnych parametrów widma ramanowskiego (równania (21) - (23)). W fioletowej ramce zaznaczono, które parametry widma ramanowskiego zostały

użyte (i są proporcjonalne) do odpowiednich N_G^{M1} - N_G^{M3} . Średnia liczba warstw N_G^{M1} , obliczona na podstawie I_{2D}/I_G , mogła zostać zastosowana dopiero dla symetrycznego pasma, czyli próbek 10kg↓, 21kg↓ oraz 21kg↑. Średnie liczby warstw N_G^{M2} oraz N_G^{M3} bazują odpowiednio na I_{2D3DA}/I_{2D3DB} oraz I_{2D3DB}/I_G i zostały oszacowane tylko dla frakcji o niesymetrycznym paśmie 2D (frakcje 400g↓ oraz 5kg↓). Wyznaczona ilość warstw została przedstawiona ilościowo w Tab. 8. Ilość warstw we frakcjach 400g↓ i 5kg↓ różni się znacząco w zależności od wyboru równania ale wyniki mieszczą się w granicach szacowanych niepewności. W przypadku frakcji 10kg↓, 21kg↓ oraz 21kg↑ parametr N_G^{M1} ($\sim I_{2D}/I_G$) wskazuje na zmniejszanie się ilości warstw ze średnio 11 do 5 wraz z rosnącą wartością RCF. Co ciekawe, szerokość pasma 2D dla próbek 10kg↓, 21kg↓ oraz 21kg↑ przyjmuje wartości istotnie większe, niż w przypadku grafenu eksfoliowanego np. metodą ultradźwiękową czy redukcji tlenu grafenu. Dla porównania, szerokość połówkowa pasma 2D dla grafenu eksfoliowanego w ultradźwiękach wynosi 60-75 cm^{-1} ⁹⁶, dla grafitu turbostratycznego mieści się w przedziale 45-55 cm^{-1} ^{17,106}, dla rGO wraz z postępem redukcji wynosi 50-70 cm^{-1} ¹⁶³, podczas gdy dla płatków eksfoliowanych w HPH osiąga 70-100 cm^{-1} .

Tab. 8 Zestawienie średniej liczby warstw N_G^{M1} - N_G^{M3} oraz uzyskanych rozmiarów powierzchniowych L_G płatków grafenowych wytworzonych w procesie homogenizacji wysokociśnieniowej, scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Liczba warstw N_G^{M1} - N_G^{M3} oraz L_G^1 i L_G^2 jest obliczana z parametrów różnych modów ramanowskich opisanych równaniami (21) - (25). Niepewność wyznaczenia liczby warstw i rozmiarów powierzchniowych wynosi 20-30% w zależności od równania zgodnie ze źródłem⁹⁶.

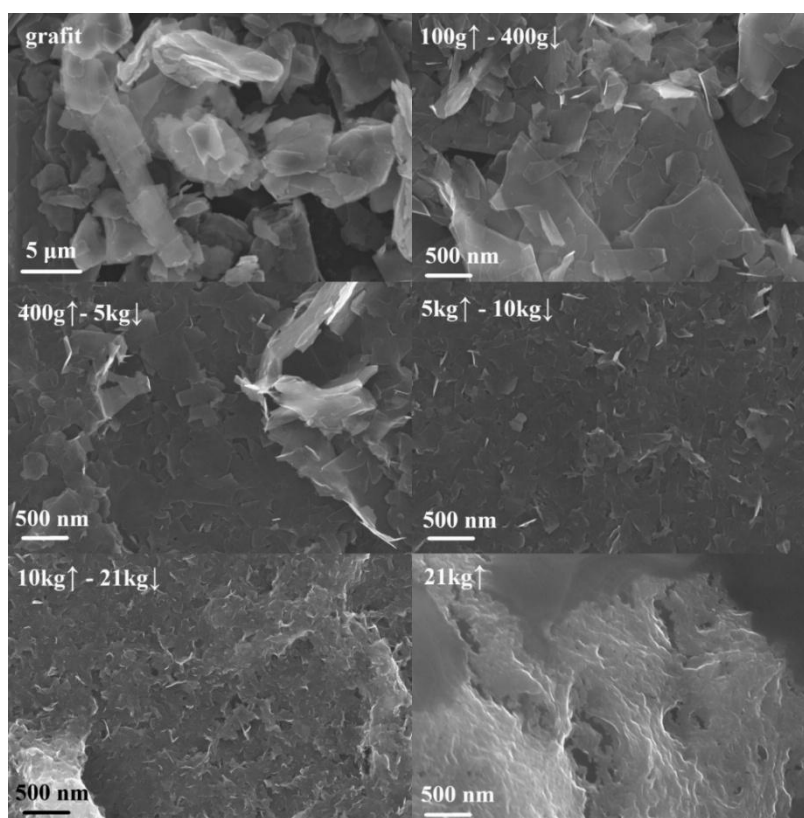
	N_G^{M1}	N_G^{M2}	N_G^{M3}	L_G^1 [μm]	L_G^2 [μm]
400g↓	-	8	12	0.9	0.7
5kg↓	-	8	11	0.8	0.5
10kg↓	11	7	10	0.7	0.4
21kg↓	8	3	9	0.14	0.25
21kg↑	5	3	6	0.10	0.09

W przypadku wyznaczania średniego rozmiaru powierzchni L_G eksfoliowanych płatków, analiza obu parametrów: Γ_G (opisywana przez parametr L_G^1 (Równanie (24)) oraz I_D/I_G (opisywana przez parametr L_G^2 (Równanie (25))), daje zbliżone przebiegi w funkcji RCF (Rys. 4.21b). Wyznaczone rozmiary powierzchniowe różnią się co do wartości dla wszystkich frakcji, a ich wartości nie mieszczą się w założonych granicach niepewności (Tab. 8). Wielkość powierzchniowa płatków wyznaczona z obu parametrów widma ramanowskiego maleje wraz ze wzrostem RCF, a wszystkie wyeksfoliowane płatki charakteryzują się wielkością mniejszą niż $1\ \mu\text{m}$.



Rys. 4.21 (a) Liczba warstw N_G oraz (b) rozmiar powierzchni L_G płatków grafenowych wyznaczone dla poszczególnych frakcji z wirowania kaskadowego, eksfoliowanych w homogenizatorze wysokociśnieniowym. (c) Wykres $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ dla frakcji charakteryzujących się niesymetrycznym pasmem 2D oraz (d) wykres $R^2(\tilde{\Gamma}_{2D})$ dla frakcji o symetrycznym paśmie 2D.

Analiza jakości badanych próbek została również przeprowadzona za pomocą zależności $R^2(\tilde{f}_{2D})$ (Rys. 4.21c,d). Na Rys. 4.21c przedstawiono jak zmienia się R^2 wraz z szerokością połówkową $\tilde{f}_{2D}$ dla frakcji, które nie osiągają symetrii pasma 2D. Punkty pomiarowe na wykresie $R^2(\tilde{f}_{2D})$ dla grafitu oraz frakcji 400g↓ przesuwają się w stronę wyższych wartości R^2 i większych wartości $\tilde{f}_{2D}$ (co oznaczono strzałką „1”). Obie te wielkości mają dość szerokie zakresy, co wskazuje na dużą niejednorodność płatków. Zmniejszenie rozrzutu wartości R^2 i $\tilde{f}_{2D}$ następuje dla mniejszej frakcji, tj. próbki 5kg↓ (strzałki oznaczone numerem „2” wskazujące na zawężenie zakresu R^2 i $\tilde{f}_{2D}$). Jest to spowodowane znacznym wzrostem homogeniczności wielkości i grubości wytworzonego materiału. Na Rys. 4.21d przedstawiono jak zmienia się R^2 wraz z szerokością połówkową $\tilde{f}_{2D}$ dla frakcji, które osiągnęły symetrię pasma 2D. Wraz ze wzrostem wartości RCF obserwowany jest wzrost R^2 i zmniejszanie się $\tilde{f}_{2D}$ do wartości 70 cm⁻¹. Pasma 2D w przypadku próbek eksfoliowanych w HPH i poddanych wirowaniu na przyspieszaniu ponad 5kg charakteryzują się symetrycznym pasmem 2D, które jednak pozostaje stosunkowo szerokie.



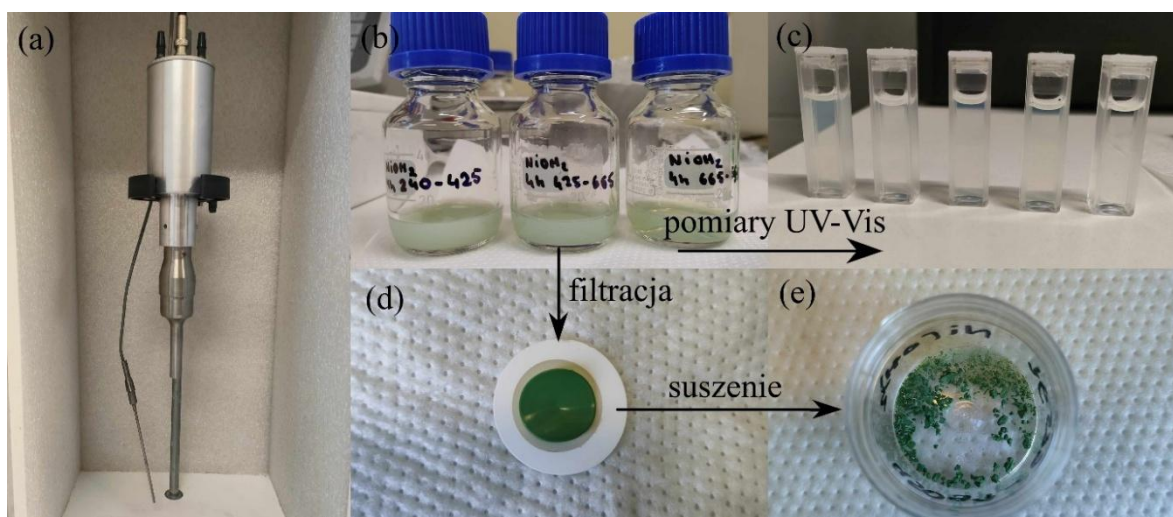
Rys. 4.22 Obrazy SEM próbki grafitu przed eksfoliacją oraz po 1 godzinnej eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym i procesie wirowania kaskadowego. Płatki grafenowe zmniejszają swoje rozmiary wraz z rosnącymi wartościami RCF, które zostały zapisane w lewym górnym rogu obrazów.

Na Rys. 4.22 przedstawiono obrazy SEM grafitu oraz płatków grafenowych o malejących rozmiarach (większych wartościach RCF). Widoczna jest wyraźna różnica w rozmiarach płatków pomiędzy grafitem wyjściowym (Rys. 4.22a), a wszystkimi otrzymanymi frakcjami płatków grafenowych (Rys. 4.22b-f). Cienkie płatki grafenowe charakteryzują się tendencją do zwijania oraz tworzenia aglomeratów, w których warstwy nakładają się na siebie pod różnymi kątami. W przypadku najmniejszych frakcji, których rozmiary nie przekraczają 100 nm (21kg↑), rozróżnienie pojedynczych płatków staje się niemożliwe.

Podsumowując, zbadano właściwości fizyczne płatków grafenowych wytwarzanych metodą HPH i rozdzielanych pod względem rozmiaru przy użyciu wirowania kaskadowego. Średnią liczbę warstw w poszczególnych frakcjach określono na podstawie spektroskopii UV-Vis oraz Ramana. W widmach UV-Vis zaobserwowano kilkukrotny wzrost intensywności maksimum pasma w 285 nm w widmie ekstynkcji oraz absorpcji wraz ze wzrostem wartości RCF, co pozawala na oszacowanie średniej liczby warstw w płatkach grafenowych. Liczbę warstw wyznaczono również na podstawie parametrów widma ramanowskiego zgodnie z danymi literaturowymi w oparciu o względne intensywności pasm G i 2D (dla widm symetrycznych) oraz 2D_{3DA}, 2D_{3DB} i G (dla niesymetrycznych). Spektroskopia UV-Vis oraz ramanowska potwierdziły niską liczbę warstw (<12) dopiero w przypadku frakcji 10kg↓. Dominujący typ defektów określono na podstawie stosunku I_D/I_G^* , który jednoznacznie wskazał na defekty krawędziowe. Rozmiar powierzchniowy płatków oszacowano na podstawie analizy szerokości połówkowej pasma G oraz stosunku I_D/I_G , uzyskując wartości w zakresie od 0.9 μm do 0.1 μm, zależnie od parametrów wirowania. W widmach Ramana odnotowano stosunkowo duże (w porównaniu z danymi literaturowymi) wartości szerokości połówkowej pasma 2D. Analiza tego pasma i jego symetrii przy użyciu wykresu $R^2(\tilde{f}_{2D})$ uwidoczniała przebieg procesu eksfoliacji i wirowania. Obserwacje SEM potwierdziły obecność płatków grafenowych o malejących rozmiarach. Godzinny proces eksfoliacji pozwala na otrzymanie płatków grafenowych o średniej grubości <12 warstw i stężeniu ~0.07-0.08 g/L, przy czym ich właściwości strukturalne odbiegają od danych literaturowych ze względu na zwiększoną szerokość połówkową pasma 2D (70-100 cm⁻¹).

4.4 Eksfoliacja wodorotlenku niklu ultradźwiękami

Celem tej części pracy było zbadanie właściwości fizycznych wodorotlenku niklu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eksfoliowanego w cieczy z wykorzystaniem ultradźwięków oraz optymalizacja parametrów procesu wytwarzania w odniesieniu do danych literaturowych. Przedstawiono charakteryzację właściwości fizycznych przed i po procesie wstępnego oczyszczania materiału (z zanieczyszczeń wynikających z metody syntezy) za pomocą spektroskopii Ramana i XRD, skupiając się na analizie struktury krystalicznej $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Następnie przeprowadzono proces eksfoliacji i analizy właściwości optycznych trzech frakcji otrzymanego nanomateriału o malejących rozmiarach za pomocą spektroskopii UV-Vis. Tak wytworzony materiał zastosowano jako elektrody w superkondensatorach, porównując je z właściwościami elektrod powstałych z płatków grafenowych i MoS_2 .



Rys. 4.23 Przebieg eksfoliacji wodorotlenku niklu w ultradźwiękach oraz przygotowanie próbek do dalszych badań właściwości fizycznych: (a) głowica od homogenizatora ultradźwiękowego, (b) materiał zawieszony w wodzie z surfaktantem po poszczególnych etapach wirowania kaskadowego, (c) kuwetki polimerowe do pomiarów optycznych na spektrometrze UV-Vis z rozcieńczoną mieszaniną płatków $\text{Ni}(\text{OH})_2$, (d) warstwa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ osadzona na filtrze za pomocą filtracji próżniowej oraz (e) proszek po procesie suszenia.

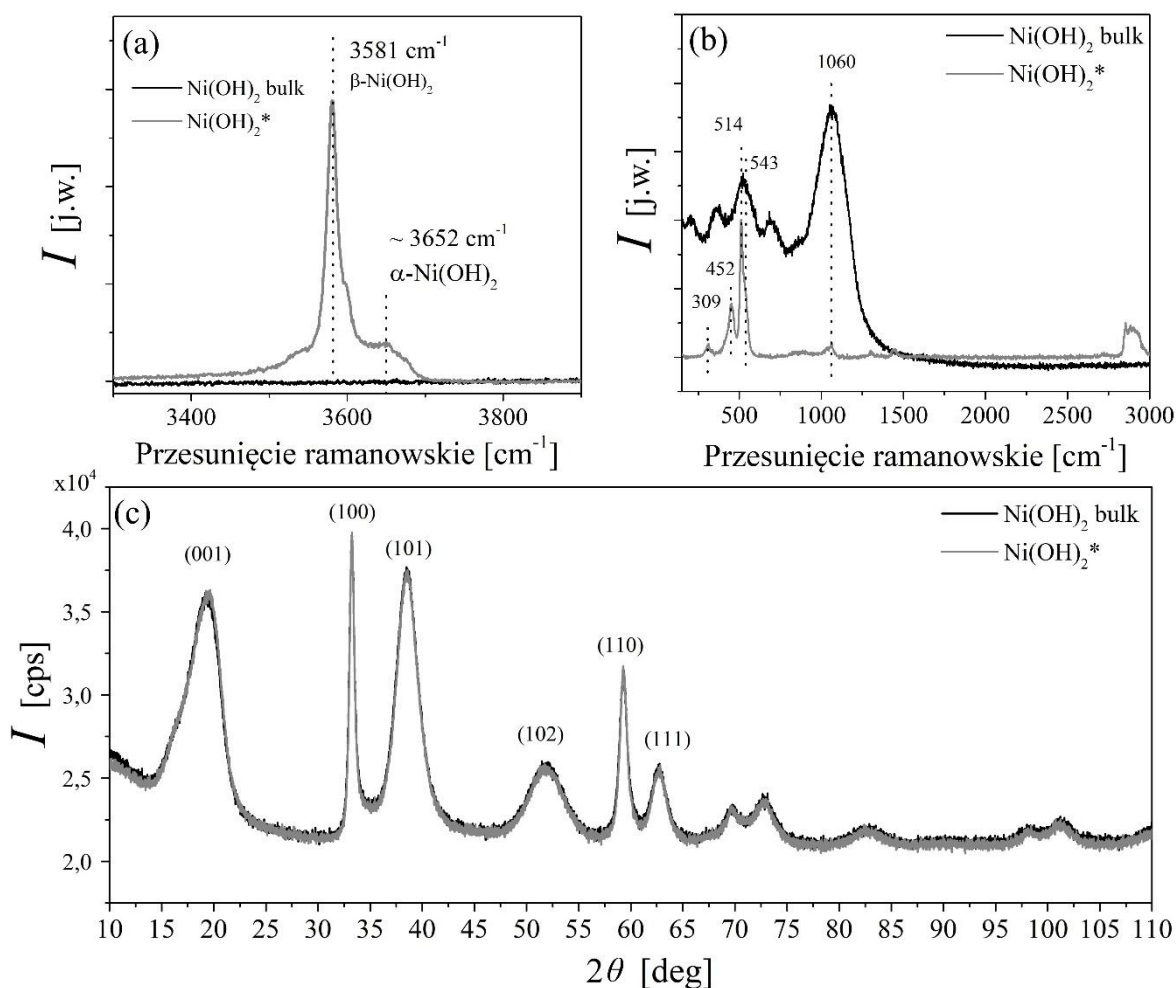
Wodorotlenek niklu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ w formie proszku został rozproszony w wodzie z surfaktantem i poddany najpierw godzinnej sonikacji w wodzie, a następnie cztero- godzinnej eksfoliacji za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego (Rys. 4.23a). Szczegóły procesu oczyszczania oraz eksfoliacji znajdują się w Rozdziale 6. Materiał został poddany wirowaniu kaskadowemu w celu wyodrębnienia trzech frakcji nanomateriału o malejących rozmiarach (Rys. 4.23b). Zawiesina z wyeksfoliowanym $\text{Ni}(\text{OH})_2$ została rozcieńczona do badań UV-Vis

(Rys. 4.23c) oraz oczyszczona z surfaktantu poprzez filtrację próżniową (Rys. 4.23d), a następnie wysuszona do postaci proszku (Rys. 4.23e) w celu przeprowadzenia pomiarów właściwości fizycznych za pomocą spektroskopii ramanowskiej, XRD oraz SEM.

Rys. 4.24a,b przedstawia widmo ramanowskie dla $\text{Ni}(\text{OH})_2$ przed i po procesie oczyszczania ultradźwiękowego. Widmo ramanowskie $\text{Ni}(\text{OH})_2$, oznaczonego na wykresie jako *bulk*, zostało oznaczone czarną linią i porównane z widmem ramanowskim $\text{Ni}(\text{OH})_2$ poddanemu oczyszczaniu ultradźwiękowemu, oznaczonym szarą linią jako $\text{Ni}(\text{OH})_2^*$. Na Rys. 4.24a,b nie przedstawiono widm ramanowskich dla poszczególnych frakcji po wirowaniu, ponieważ nie różniły się od widma próbki $\text{Ni}(\text{OH})_2^*$. Widma ramanowskie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ przed i po oczyszczaniu ultradźwiękowym różnią się między sobą intensywnością oraz położeniem pasm w całym badanym zakresie przesunięcia ramanowskiego.

Rozmyte i szerokie pasma w widmie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ *bulk* wskazują na znaczną niejednorodność fazową. Intensywne pasmo w widmie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ *bulk* przy $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ jest związane z obecnością fazy $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁹. Mieszanina różnych faz krystalicznych (np. $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, czy $\varphi\text{-Ni}(\text{OH})_2$) może powodować nakładanie się pasm odpowiadających odmiennym strukturom krystalicznym, natomiast obecność pozostałości syntetycznych z procesu produkcji (np. prekursorów niklu czy anionów) może wprowadzać dodatkowe pasma i zniekształcać główne pasma ramanowskie¹⁰⁹. Przed oczyszczeniem materiał może wykazywać też słabo uporządkowaną strukturę, co generuje szerokie i mało wyraziste pasma ramanowskie.

Po procesie oczyszczania $\text{Ni}(\text{OH})_2^*$ charakteryzuje się widmem ramanowskim zbliżonym do raportowanych widm charakterystycznych dla fazy $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Teoria grup przewiduje cztery ramanowskie przejścia aktywne dla fazy $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Cztery z tych pasm występują w zakresie $310\text{-}318$, $445\text{-}453$, 880 oraz 3581 cm^{-1} , przy czym obecność ostatniego z nich jest najbardziej charakterystyczna dla obecności fazy beta^{109,164}. Intensywne, wąskie pasmo w 3581 cm^{-1} na Rys. 4.24a wskazuje na typową fazę $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ z pozostałościami fazy α , przejawiającymi się w mało intensywnym, szerokim paśmie w okolicach 3650 cm^{-1} . Jest ono przypisywane głównie grupom -OH obecnym w kryształach $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ⁸⁶. Po oczyszczeniu materiału w widmie uwidaczniają się charakterystyczne pasma dla fazy $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ - E_g w 309 cm^{-1} oraz A_{1g} w 452 cm^{-1} . Pasmo w okolicach 880 cm^{-1} wykazuje bardzo małą intensywność. Obecność pasm w 514 cm^{-1} oraz 543 cm^{-1} może wskazywać na jeszcze inną odmianę strukturalną $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^{37,38}. Intensywności tych pasm w $\text{Ni}(\text{OH})_2$ różni się w zależności od struktury krystalicznej i zazwyczaj są większe w przypadku próbek o niższym stopniu uporządkowania strukturalnego¹⁶⁵.



Rys. 4.24 Widma ramanowskie oraz dyfraktogram dla Ni(OH)_2 przed i po procesie oczyszczania ultradźwiękowego: (a) widmo ramanowskie Ni(OH)_2 dla przesunięcia ramanowskiego z zakresu $3400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ z zaznaczonymi głównymi modami. Próbkę oznaczona symbolem * jest materiałem poddanym oczyszczaniu poprzez godziną sonikację w wodzie i odwirowaniu frakcji zanieczyszczającej próbkę, (b) widmo ramanowskie Ni(OH)_2 dla przesunięcia ramanowskiego z zakresu $200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ z zaznaczonymi modami głównie drugiego rzędu, (c) dyfraktogram bez widocznych zmian w strukturze krystalicznej.

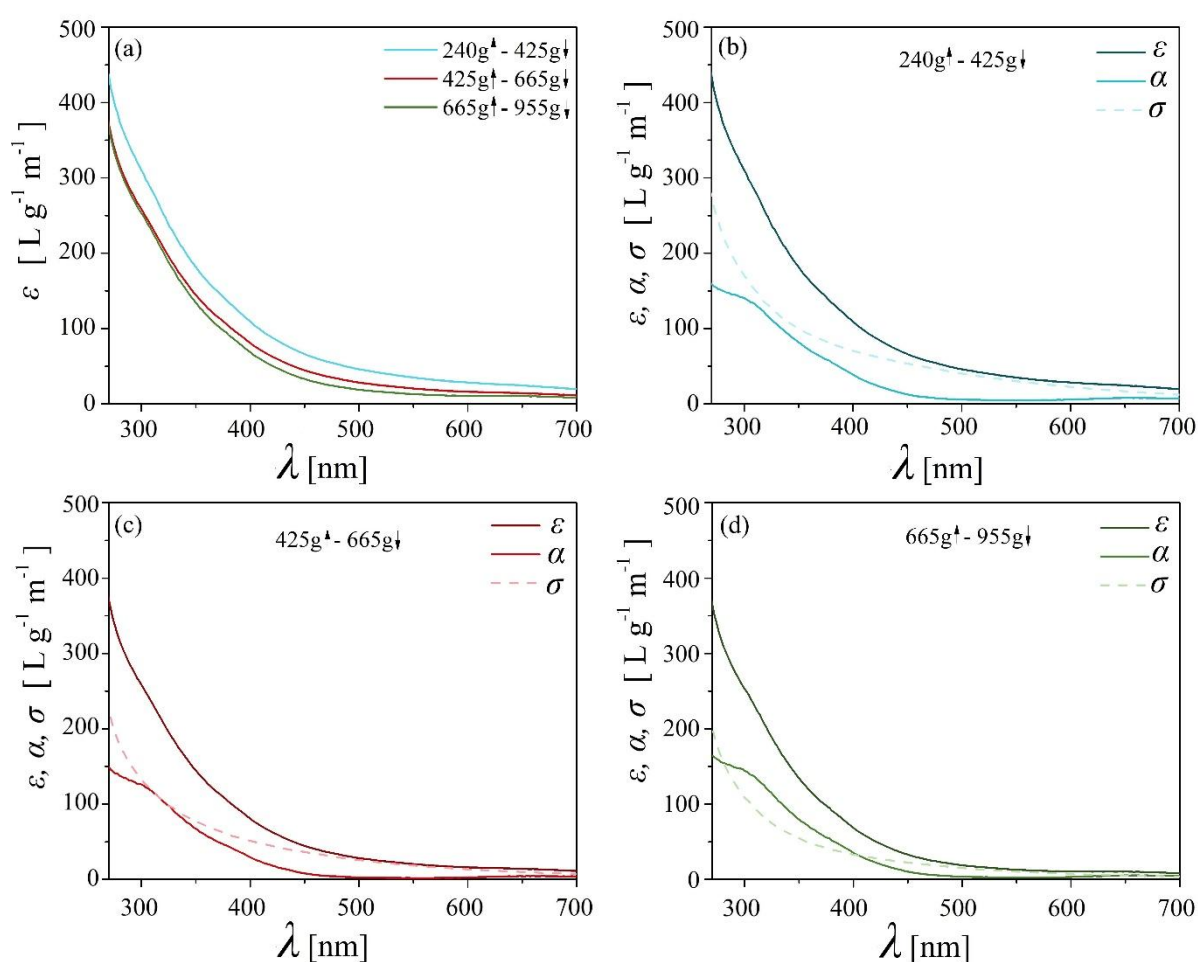
Dyfraktogramy dla obu próbek jednoznacznie wskazują na obecność $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ jako dominującej fazy krystalicznej (Rys. 4.24c). Charakterystyczne refleksy występujące dla kątów $2\theta \approx 19.2^\circ, 33.0^\circ, 38.5^\circ, 52.1^\circ$ oraz 59.1° i 62.5° odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (001), (100), (101), (102) oraz (110) i (111). Refleksy odpowiadające płaszczyznom (100) i (110) są znacznie węższe niż te dla (001), (101) czy (102), co wskazuje na wyższy stopień uporządkowania w płaszczyźnie *ab* niż w kierunku osi *c*. Oznacza to obecność defektów w układzie międzywarstwowym $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ¹⁶⁵. Porównanie dyfraktogramów próbek przed i po procesie oczyszczania nie wykazało istotnych różnic jakościowych ani ilościowych. Pozycje i

intensywności głównych refleksów pozostają niezmienione, co świadczy o zachowaniu tych samych parametrów struktury krystalicznej. Rezultaty analizy dyfrakcyjnej, dotyczące porównania próbek przed i po oczyszczaniu, prowadzą do odmiennych wniosków niż to samo porównanie dokonane metodą spektroskopii ramanowskiej. Może to sugerować obecność niskokrystalicznych lub amorficznych domieszek (np. form NiOOH), które pozostają niewidoczne w dyfraktogramie rentgenowskim, ale są rejestrowane metodami wrażliwymi na lokalne otoczenie atomowe, takimi jak spektroskopia Ramana. Możliwe jest także, że oczyszczanie próbki doprowadziło do częściowej modyfikacji powierzchniowej lub zmiany koordynacji jonów bez wpływu na dominującą strukturę krystaliczną, szczególnie, że XRD jest techniką objętościową, podczas gdy spektroskopia Ramana analizuje głównie powierzchnię i przypowierzchniowe warstwy próbki, co może prowadzić do rozbieżności w wynikach dotyczących składu lub struktury materiału. Spektroskopia Ramana wykazała więc istotne zmiany po procesie oczyszczania ponieważ jest bardziej czuła na zmiany przypowierzchniowe.

Analiza zmian właściwości optycznych trzech frakcji Ni(OH)_2 po procesie eksfoliacji i wirowania kaskadowego została przeprowadzona za pomocą spektroskopii UV-Vis. Podobnie jak dla innych nanomateriałów badanych w tej pracy, widma UV-Vis wskazują na różnice w rozmiarach wytworzonych płatków Ni(OH)_2 . Dla płatków grafenowych oraz MoS_2 widma UV-Vis były zgodne z danymi literaturowymi, dlatego nie było konieczne wyznaczanie współczynników ekstynkcji (ϵ) i absorpcji (α) - można było bazować bezpośrednio na danych literaturowych przy określaniu ich rozmiarów i grubości. W przypadku Ni(OH)_2 widmo absorpcji (*Abs*) różni się od przedstawionego w literaturze, co zostanie omówione w dalszej części rozdziału. Aby wyznaczyć wartości współczynnika ekstynkcji (ϵ), rozpraszania (σ) oraz absorpcji (α) z pomiarów UV-Vis ustalono masę płatków Ni(OH)_2 w badanych mieszaninach, a następnie podzielono uzyskane wartości *Ext*, *Sca*, i *Abs* przez stężenie i drogę optyczną zgodnie z Równaniem (4). Wydajność procesu eksfoliacji jest stosunkowo duża w porównaniu do wcześniej eksfoliowanego grafitu oraz MoS_2 i wynosi $\sim 2.6\text{-}3.3$ g/L w zależności od frakcji.

Na Rys. 4.25 przedstawiono widma współczynników ekstynkcji (ϵ), rozpraszania (σ) i absorpcji (α) dla poszczególnych frakcji oznaczonych wartościami RCF. Z przedstawionych danych jednoznacznie wynika, że współczynniki ekstynkcji (Rys. 4.25a) jest czuły na rozmiar wytworzonych nanowarstw - wartość ϵ rośnie wraz ze wzrostem wartości RCF. Dodatkowo widma współczynnika rozpraszania (Rys. 4.25c-d) mają podobne przebiegi do widm ekstynkcji dla wszystkich wytworzonych frakcji Ni(OH)_2 , co potwierdza, że właściwości optyczne są zdominowane przez rozpraszanie.

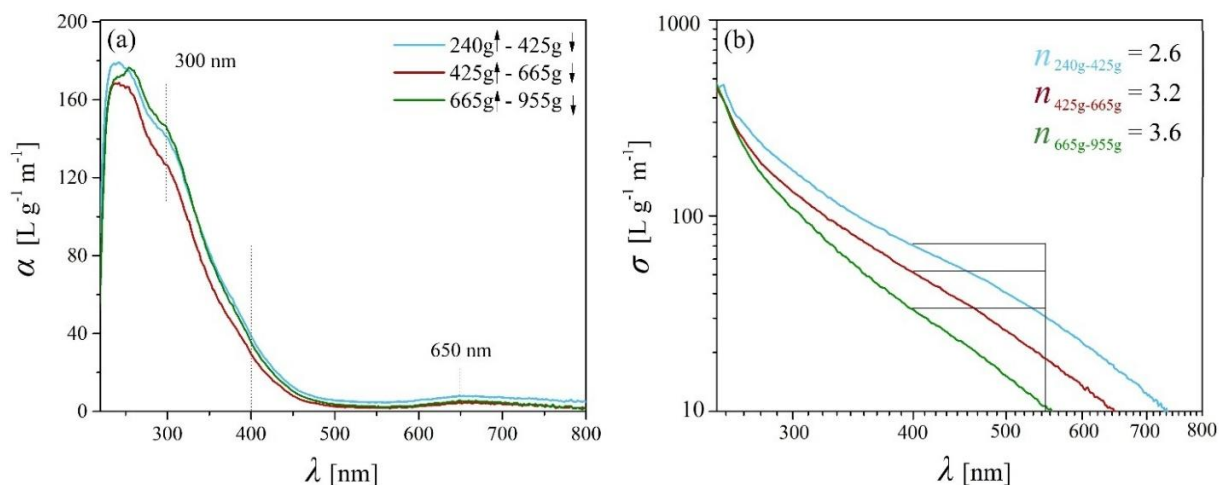
Obserwowane zmiany w widmie współczynnika absorpcji (Rys. 4.25c-d) są niezależne od rozmiaru (frakcji) $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Widoczne są niewielkie różnice w wartości współczynnika absorpcji w funkcji długości fali, jednak mają one losowy charakter i nie korelują z rozmiarem warstw. Dla poszczególnych frakcji wyznaczono współczynniki absorpcji w 400 nm, wynoszące odpowiednio: frakcja 240g $\uparrow$ - 425g $\downarrow$ $\alpha_{400\text{nm}} = 39 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$, frakcja 425g $\uparrow$ - 665g $\downarrow$ $\alpha_{400\text{nm}} = 30 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ oraz frakcja 665g $\uparrow$ - 955g $\downarrow$ $\alpha_{400\text{nm}} = 36 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Rys. 4.26a). Wszystkie widma wykazują wyraźne maksimum w zakresie bliskim UV (około 250-300 nm), co jest typowe dla materiałów z szeroką przerwą energetyczną.



Rys. 4.25 Widma UV-Vis dla trzech frakcji $\text{Ni}(\text{OH})_2$: (a) współczynnik ekstynkcji (ϵ) dla kolejnych frakcji oraz poszczególne współczynniki absorpcji (α), ekstynkcji (ϵ) oraz rozproszenia (σ) kolejno dla próbek (b) 240g $\uparrow$ - 425g $\downarrow$, (c) 425g $\uparrow$ - 665g $\downarrow$, (d) 665g $\uparrow$ - 955g $\downarrow$.

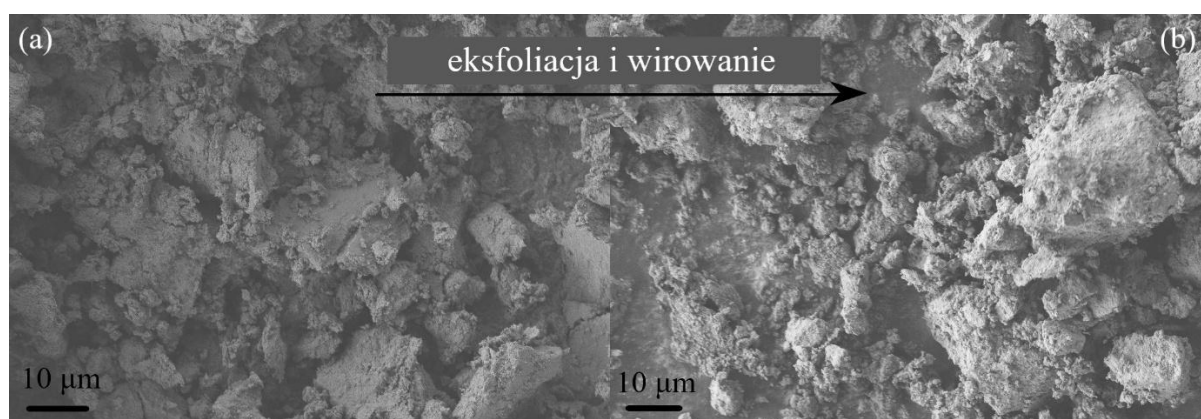
W porównaniu do wyników eksfoliacji zaprezentowanych w pracy Harvey'a i in.³⁸, widma współczynnika absorpcji (α) nie posiadają tak charakterystycznych, wyraźnych pików absorpcyjnych przy 386 nm i 654 nm, związanych z jonami Ni^{2+} . W widmie współczynnika absorpcji (α), przedstawionym na Rys. 4.26a, można zaobserwować szerokie i dość rozmyte pasma absorpcji w okolicy 300 nm oraz 650 nm. Prawdopodobnie efekt ten wynika z obecności dodatkowej fazy wpływającej na pomiar lub zanieczyszczeń w badanych próbkach, które skutecznie zaburzają sygnał pochodzący od struktury $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Dodatkowo, w pracy³⁸ współczynnik ekstynkcji oraz rozpraszania przyjmuje bardzo zbliżone wartości, a współczynnik absorpcji wykazuje niskie wartości na poziomie $10\text{-}20 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ w całym badanym zakresie długości fali. Stanowi to istotną różnicę w porównaniu z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy, co wskazuje, że odmienna struktura krystaliczna Ni(OH)_2 wywiera znaczący wpływ na właściwości optyczne badanego materiału. Jest to szczególnie ważne, ponieważ autorzy omawianej pracy wyprowadzili wzory określające rozmiary powierzchniowe oraz stężenie Ni(OH)_2 uzyskanego metodą LPE, oparte na analizie widm ekstynkcji i rozpraszania. W przypadku MoS_2 i płatków grafenowych objętościowe materiały wyjściowe nie wykazują znaczących różnic w strukturze krystalicznej, a ewentualne zanieczyszczenia lub fazy mniejszościowe są eliminowane podczas wstępnego oczyszczania. Dlatego można przyjąć, że opracowane metody wyznaczania grubości płatków, rozmiarów powierzchniowych i stężenia są stosowalne dla wszystkich płatków wytwarzanych klasycznymi metodami LPE. W przypadku Ni(OH)_2 kluczowe znaczenie dla kształtu widma UV-Vis ma jego struktura krystaliczna, która w formie objętościowej może być znacznie bardziej różnorodna niż w przypadku MoS_2 i grafitu.

Widma współczynnika rozpraszania (σ) przedstawione na Rys. 4.25c,d charakteryzują się zanikiem σ proporcjonalnym do długości fali podniesionej do potęgi $-n$ ($\sigma \sim \lambda^{-n}$, gdzie n to wykładnik rozpraszania). Wykładnik rozpraszania n może być wyznaczony zarówno z widm ekstynkcji, jak i rozpraszania. Na Rys. 4.26b pokazano, że dla najmniejszej frakcji $665\text{g}\uparrow\text{-}955\text{g}\downarrow$ wartość n jest najbliższa 4, natomiast szybko maleje wraz z malejącymi wartościami RCF. Ten trend zgadza się z wynikami przedstawionymi w danych literaturowych³¹ oraz jest zgodny z faktem, że dla bardzo małych obiektów, dla których rozmiar jest znacznie mniejszy od długości fali, preferencyjnie będzie dochodziło do rozpraszania Rayleigha ($n = 4$). Dla większych płatków zaczyna przeważać rozpraszanie Miego, co wpływa na spadek wartości n .



Rys. 4.26 (a) Współczynnik absorpcji dla poszczególnych frakcji Ni(OH)₂ z małymi pasmami absorpcji w okolicach 300 nm oraz 600 nm, (b) analiza widma współczynnika rozpraszania, umożliwiającą wyznaczenie wykładnika rozpraszania n zależnego od rozmiarów materiału.

Na Rys. 4.27 przedstawiono obrazy SEM próbki przed procesem eksfoliacji oraz po 4-godzinnej eksfoliacji i odwirowaniu przy parametrach 240g[↑]-425g[↓]. Na obu obrazach widoczny jest drobny pył, dla którego nie udało się uzyskać wyższej rozdzielczości obrazów ze względu na silną akumulację ładunku elektronowego na powierzchni badanego materiału. Obrazowanie przy zachowaniu optymalnej rozdzielczości było możliwe jedynie w dużej skali, co uniemożliwiało jednoznaczne rozróżnienie zmian w nanostrukturze przed i po procesie eksfoliacji.



Rys. 4.27 Obrazy SEM dla Ni(OH)₂ przed eksfoliacją oraz po 4h eksfoliacji i odwirowaniu przy 240g[↑] - 425g[↓].

Podsumowując, zbadano właściwości fizyczne $\text{Ni}(\text{OH})_2$ otrzymywanego metodą ultradźwiękową i rozdzielanego pod względem rozmiaru przy użyciu wirowania kaskadowego. W odniesieniu do danych literaturowych wykorzystano materiał wyjściowy o odmiennej strukturze krystalicznej, co miało wpływ na odmienne właściwości optyczne materiału, oraz inny rodzaj surfaktantu, który miał wpływ na wydajność eksfoliacji. Uzyskano dwukrotnie wyższe stężenie nanomateriału w wyniku eksfoliacji cieczy, przy zachowaniu identycznych parametrów procesu eksfoliacji i warunków odwirowywania. Przeanalizowano różnice w strukturze materiału po procesie oczyszczania, wykazując znaczące zmiany w widmach ramanowskich przy jednoczesnym braku różnic w dyfraktogramach. Analiza widm ramanowskich wskazuje na dominację fazy β , z niewielką obecnością fazy α oraz dodatkowymi modami, sugerującymi występowanie jeszcze innej odmiany fazowej lub zanieczyszczeń. Z kolei analiza XRD potwierdziła pełną jednorodność struktury krystalicznej, odpowiadającą fazie $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Omówiono możliwe przyczyny rozbieżności pomiędzy metodami charakteryzacji. Nie zaobserwowano różnic w widmach ramanowskich dla próbek po bezpośredniej eksfoliacji i wirowaniu.

Analiza właściwości optycznych obejmowała omówienie zmian we współczynniku ekstynkcji, absorpcji i rozpraszania, w tym wykładnika rozproszeniowego n w zależności od zastosowanej wartości RCF. Pokazano, że współczynniki ekstynkcji i rozpraszania rosną wraz ze wzrostem RCF, a głównym mechanizmem oddziaływania ze światłem z zakresu UV-Vis jest rozpraszanie. Wzrost wykładnika n wraz z RCF wskazuje na zmniejszanie się rozmiarów płatków w kolejnych frakcjach. W widmach UV-Vis nie odnotowano charakterystycznych pasm absorpcyjnych związanych z jonami Na^{2+} . Ponadto, wartości współczynnika ekstynkcji i rozpraszania są wyraźnie różne, co wynika z wyraźnie silniejszych efektów absorpcyjnych w badanym materiale. Jest to wynik odmienny od danych literaturowych i wskazuje, że dla $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nie można stosować uniwersalnej metody analizy grubości, rozmiarów powierzchniowych oraz stężenia płatków za pomocą UV-Vis, tak jak miało to miejsce w przypadku grafenu i MoS_2 . Przeprowadzona charakteryzacja właściwości fizycznych stanowi podstawę do wyjaśnienia wysokich wartości pojemności elektrod w superkondensatorach, omówionych w kolejnym rozdziale.

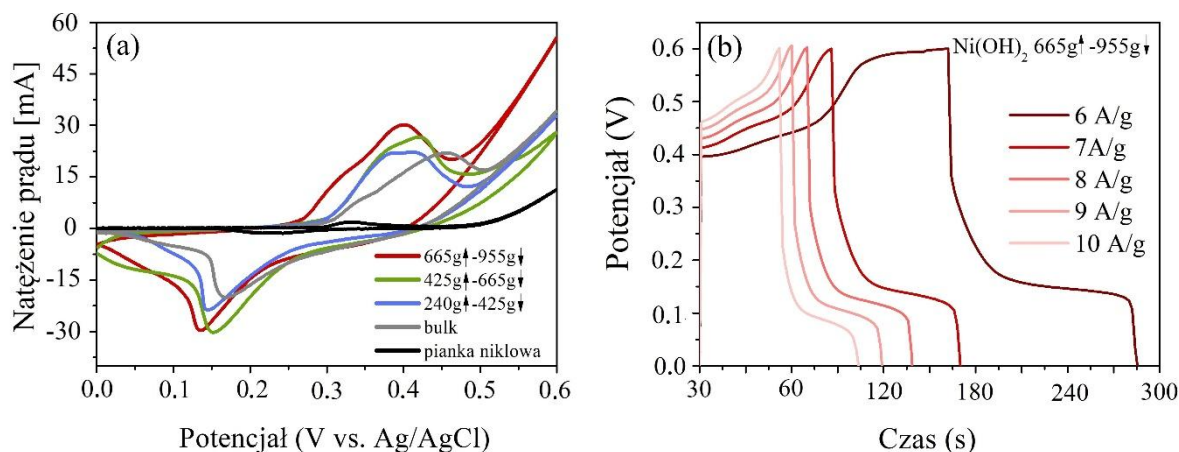
4.5 Badania elektrochemiczne wytworzonych nanomateriałów pod kątem zastosowań w superkondensatorach

Wytworzone nanomateriały $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MoS_2 , płatki grafenowe otrzymane w oleum (oznaczone jako T1) oraz płatki grafenowe zakupione od NanoIntegris (T2), zostały poddane badaniom elektrochemicznym przeprowadzonym przez mgr M. S. Akhtar'a. Przedstawiono analizę wyników badań elektrochemicznych dla każdego z wymienionych nanomateriałów. W Rozdziale 6 opisano przebieg przygotowania elektrod wraz ze szczegółami technik pomiarowych.

Na Rys. 4.28 przedstawiono właściwości elektrochemiczne $\text{Ni}(\text{OH})_2$ w formie objętościowej oraz trzech malejących rozmiarów eksfoliowanego nanomateriału. Profile cyklicznej woltamperometrii (dalej oznaczone jako CV), przedstawione na Rys. 4.28a wyraźnie ukazują dwa dobrze zdefiniowane piki redoks, co świadczy o odwracalnych reakcjach faradajowskich zachodzących na powierzchni wytworzonych elektrod. Piki te odpowiadają przejściom redoks pomiędzy stanami utlenienia Ni^{2+} i Ni^{3+} , charakterystycznymi dla faz α/β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Obecność tych wyraźnych pików potwierdza, że mechanizm magazynowania energii ma głównie charakter pseudopojemnościowy, oparty na reakcjach redoks zachodzących na powierzchni lub w jej bezpośrednim sąsiedztwie, a nie na prostej akumulacji ładunku elektrostatycznego^{165,166}.

Na podstawie porównawczych krzywych CV dla różnych materiałów elektrodowych zawierających $\text{Ni}(\text{OH})_2$, można zauważyć, że elektrody, do których użyto coraz mniejszej wielkości płatków $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wykazują znacznie większą powierzchnię pod krzywą CV (Rys. 4.28a). Większy obszar odpowiada wyższej zdolności magazynowania ładunku, co wskazuje na lepszą wydajność elektrochemiczną oraz silniejszy charakter pseudopojemnościowy. Lepsze parametry wynikają ze zmniejszającego się rozmiarów materiału i większej powierzchni aktywnej oraz krótszych ścieżek dyfuzji jonów, które umożliwiają szybsze reakcje redoks i łatwiejszy dostęp elektrolitu. Dodatkowo, w krzywej CV próbki z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ w formie objętościowej (*bulk*) obserwuje się wyraźne przesunięcie piku utleniania w kierunku wyższych potencjałów w porównaniu do próbek o mniejszych rozmiarach płatków. Materiał objętościowy wymaga wyższego potencjału, aby ulec utlenieniu, co sugeruje wolniejszą kinetykę reakcji

redoks oraz niższą reaktywność elektrochemiczną. Wartości pojemności właściwej wyrażone w jednostce F/g, obliczone zgodnie z Równaniem (31) (Rozdział 6), przedstawiono w Tab. 9.



Rys. 4.28 Badania elektrochemiczne Ni(OH)₂ w formie objętościowej (*bulk*) oraz trzech próbek o malejących rozmiarach po eksfoliacji w ultradźwiękach: (a) porównawcze krzywe woltamperometrii cyklicznej oraz (b) galwanostatyczne pomiary ładowania i rozładowania dla frakcji 665g_↑-955g_↓, wykazującej najlepszą pojemność.

Najlepsze właściwości elektrochemiczne zmierzono dla próbki Ni(OH)₂ o najmniejszych rozmiarach, oznaczonej jako 665g_↑-955g_↓. Dalsza charakteryzacja została przeprowadzona wyłącznie dla tej próbki. Rys. 4.28b przedstawia krzywe ładowania-rozładowania galwanostatycznego (dalej oznaczane jako GCD) dla elektrody z Ni(OH)₂ (665g_↑-955g_↓), zmierzone przy rosnących gęstościach prądu, w zakresie od 6 A/g do 10 A/g. Pomiary te wykonano w celu oceny zdolności do pracy przy różnych szybkościach ładowania i rozładowania oraz wydajności pojemnościowej elektrody. Krzywe GCD wykazują wyraźne i powtarzalne plateau rozładowania przy wszystkich gęstościach prądu, co jest charakterystyczne dla faradajowskich procesów redoks. Obecność tego plateau podkreśla odwracalny charakter reakcji redoks zachodzących w elektrodzie z Ni(OH)₂ i wskazuje na jej zdolność do utrzymania aktywności elektrochemicznej nawet przy stosunkowo wysokich gęstościach prądu. Wartości pojemności właściwej powierzchniowej zostały obliczone na podstawie krzywych GCD zgodnie z Równaniem (32) (Rozdział 6). Pojemność powierzchniowa dla Ni(OH)₂ po eksfoliacji wyniosła odpowiednio 6.15, 4.84, 4.60, 4.50 oraz 4.33 F/cm² dla kolejnych wartości gęstości prądu od 6 A/g do 10 A/g. Pojemność powierzchniowa maleje wraz ze wzrostem gęstości prądu, co wynika z ograniczonego czasu dostępnego na pełne reakcje faradajowskie przy szybszych cyklach ładowania i rozładowania. Mimo to, stosunkowo wysokie wartości

pojemności zachowane przy dużych gęstościach prądu potwierdzają dobrą zdolność pracy przy wysokim obciążeniu prądowym oraz elektrochemiczną trwałość materiału Ni(OH)_2 po eksfoliacji.

Tab. 9 Zmierzone możliwości pojemnościowe (F/g) dla różnych frakcji wytworzonego Ni(OH)_2 wraz z porównaniem do materiału objętościowego (*bulk*) i pianki niklowej przy prędkości skanowania równej 1 mVs^{-1} .

Frakcja Ni(OH)_2	Pojemność F/g
665g $\uparrow$ –955g $\downarrow$	1427
425g $\uparrow$ –665g $\downarrow$	1356
240g $\uparrow$ –425g $\downarrow$	946
Ni(OH)_2 <i>bulk</i>	914
Pianka niklowa	63

Stabilność cykliczna jest jednym z kluczowych parametrów w ocenie wydajności i trwałości materiałów stosowanych w superkondensatorach. Przeprowadzono pomiary ładowania i rozładowania galwanostatycznego (GCD) przez 10 000 nieprzerwanych cykli w oknie potencjału od 0 do 0.6 V. Zaobserwowano spadek pojemności elektrody, która ostatecznie utraciła około 45% swojej początkowej pojemności. To pogorszenie wydajności najprawdopodobniej wynika ze zmian strukturalnych i składu materiału aktywnego, szczególnie wskutek wielokrotnego wnikania i usuwania jonów elektrolitu oraz cząsteczek wody podczas cykli ładowania i rozładowania. Elektroda z eksfoliowanego Ni(OH)_2 zachowała 55% początkowej pojemności po 10 000 cyklach.

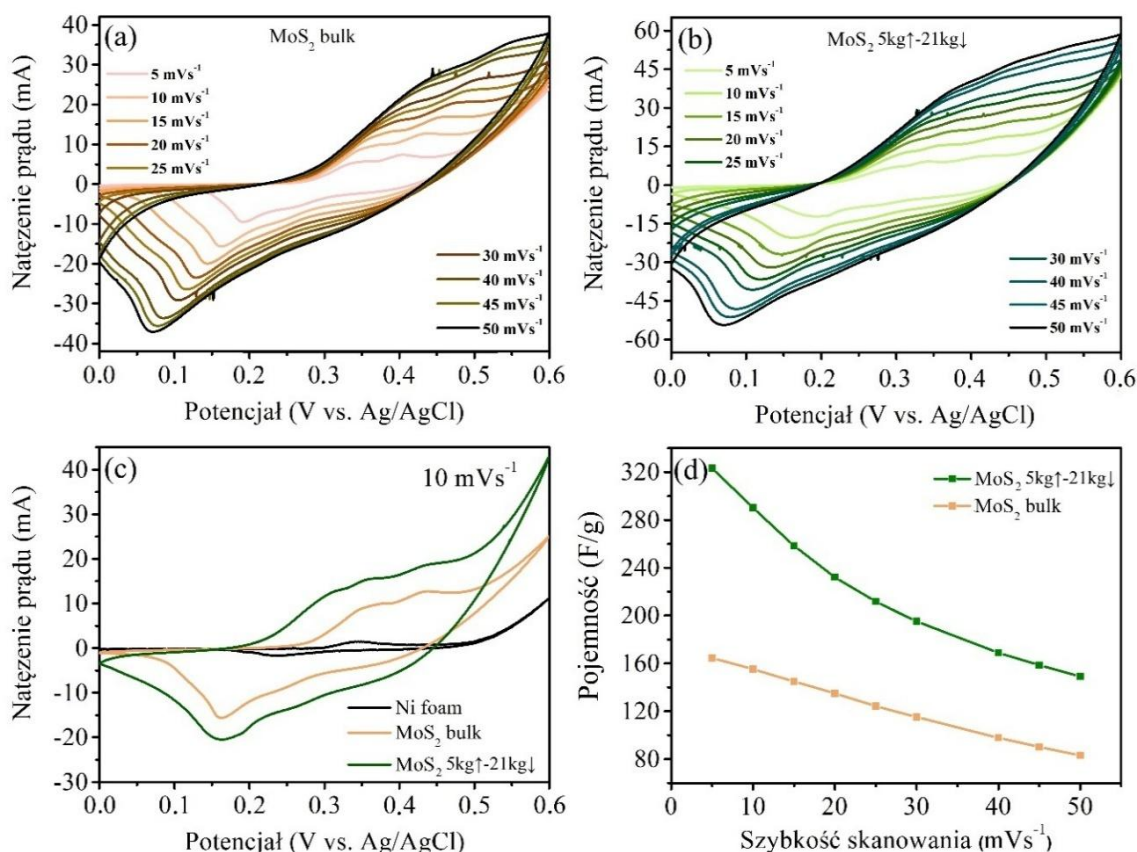
Następnie przeprowadzono analizę właściwości elektrochemicznych dla MoS_2 w formie objętościowej (*bulk*) oraz eksfoliowanego w HPH i odwirowanego przy parametrach 5kg $\uparrow$ -21kg $\downarrow$ (opis właściwości strukturalnych tej frakcji materiału znajduje się w Rozdziale 4.3.1). Pomiary cyklicznej voltamperometrii (CV) zostały przeprowadzone w oknie potencjałów z przedziału 0-0.6 V, co przedstawiono na Rys. 4.29. Obie próbki wykazały niemal identyczne krzywe CV z dobrze zdefiniowanymi pikami redoks, odpowiadającymi procesom utleniania i

redukcji MoS₂. Co istotne, ogólny kształt krzywych CV pozostawał niezmienny nawet przy zwiększaniu szybkości skanowania z 5 do 50 mV/s, co wskazuje na stabilne zachowanie elektrochemiczne i dobrą odwracalność reakcji redoks. Przy porównaniu odpowiedzi prądowych anodowych i katodowych przy różnych szybkościach skanowania, próbki eksfoliowanego MoS₂ (5kg↑-21kg↓) wykazywały znacząco wyższe gęstości prądowe niż MoS₂ w formie objętościowej (Rys. 4.29a,b). To wzmocnienie można przypisać większej elektrochemicznie aktywnej powierzchni oraz zredukowanym wymiarom eksfoliowanych płatków, które ułatwiają bardziej efektywny transfer ładunku i dyfuzję jonów na granicy elektroda-elektrolit. Porównawcze krzywe CV dla wybranej prędkości skanowania, przedstawione na Rys. 4.29c, potwierdzają lepsze właściwości elektrochemiczne dla próbki po eksfoliacji (Tab. 10).

Tab. 10 Zmierzone możliwości pojemnościowe (F/g) dla MoS₂ przy prędkości skanowania równej 10mVs⁻¹.

Nazwa próbki	Pojemność F/g
MoS ₂ <i>bulk</i>	290
MoS ₂ 5kg↑-21kg↓	155

Na Rys. 4.29d przedstawiono obliczoną pojemność właściwą (w F/g) przy różnych szybkościach skanowania dla obu badanych materiałów. Dla eksfoliowanego MoS₂ 5kg↑-21kg↓ wartości pojemności wynosiły odpowiednio ok. 323.37, 290.12, 258.45, 232.11, 195.15, 168.94, 158.58 oraz 149.08 F/g przy szybkościach skanowania 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45 i 50 mV/s. Dla porównania, elektroda z objętościowego MoS₂ wykazała dwukrotnie niższe wartości pojemności: 164.55, 155.31, 144.95, 134.98, 124.22, 115.19, 97.83, 90.21 oraz 83.05 F/g w tym samym zakresie szybkości skanowania. Wyraźnie widać, że eksfoliowany MoS₂ 5kg↑-21kg↓ konsekwentnie wykazuje wyższe wartości pojemności niż jego objętościowy odpowiednik przy wszystkich szybkościach skanowania, co można przypisać większej dostępnej powierzchni i szybszym ścieżkom transportu jonów wynikającym z mniejszych rozmiarów płatków oraz cieńszej morfologii.



Rys. 4.29 Badania elektrochemiczne elektrod wytworzonych z MoS₂: (a) wykres CV dla MoS₂ w formie objętościowej oraz (b) dla MoS₂ 5kg↑-21kg↓, (c) porównanie krzywych CV dla MoS₂ w formie objętościowej (bulk) i eksfoliowanego MoS₂ 5kg↑-21kg↓, (d) wartości pojemności dla MoS₂ w formie objętościowej (bulk) i eksfoliowanego MoS₂ 5kg↑-21kg↓.

Ponadto, dla obu próbek zaobserwowano wyraźny trend spadku pojemności wraz ze wzrostem szybkości skanowania. To zjawisko wiąże się zwykle z ograniczoną penetracją jonów elektrolitu do wewnętrznych aktywnych miejsc materiału elektrody przy wyższych szybkościach skanowania. Przy niskich szybkościach jony elektrolitu mają wystarczająco dużo czasu, aby dyfundować głębiej do porowatej struktury elektrody, dzięki czemu mogą osiągać więcej elektrochemicznie aktywnych miejsc i przyczyniać się do wyższej pojemności. Jednakże przy wyższych szybkościach skanowania dyfuzja jonów staje się kinetycznie ograniczona, co prowadzi do niepełnego wykorzystania materiału elektrody, a w konsekwencji do obniżenia wartości pojemności¹⁶⁷.

Długoterminowa stabilność cykliczna elektrody z eksfoliowanego MoS₂ 5kg↑-21kg↓ została oceniona poprzez poddanie jej 2000 kolejnym cyklom CV przy szybkości skanowania

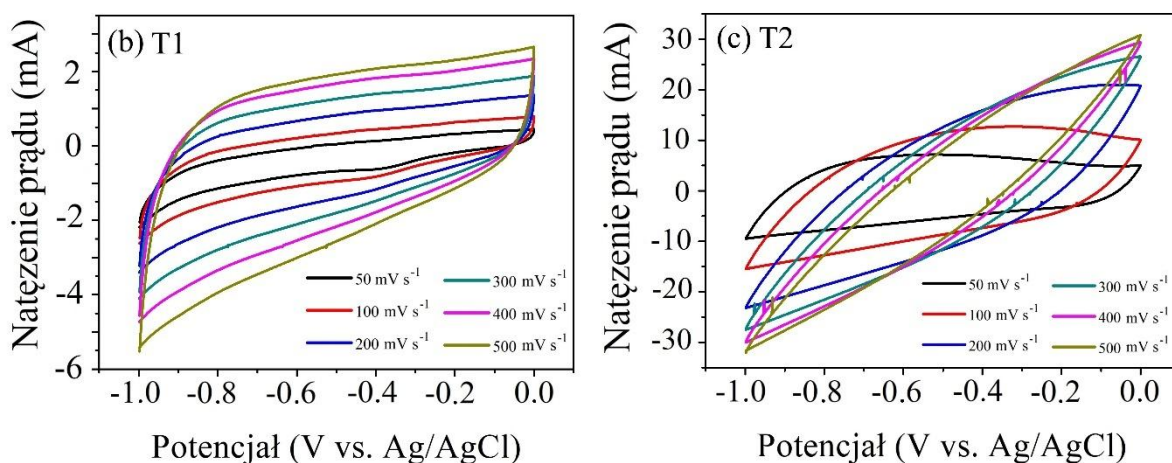
równej 30 mV/s. Elektroda wykazała jedynie 10% spadek pojemności w trakcie całego testu, zachowując około 90% swojej początkowej pojemności po 2000 nieprzerwanych cyklach utleniania-redukcji. Tak wysoki poziom zachowanej pojemności potwierdza odporność strukturalną i stabilność elektrochemiczną eksfoliowanych płatków MoS₂, co potwierdza ich przydatność do wielokrotnych procesów ładowania-rozładowania w praktycznych zastosowaniach w superkondensatorach.

Tab. 11 Zmierzone możliwości pojemnościowe (F/g) dla płatków grafenowych T1 oraz T2 przy prędkości skanowania równej 50 mVs⁻¹.

Nazwa próbki	Pojemność F/g
T1	127
T2	198

Wydajność elektrochemiczna elektrod na bazie płatków grafenowych produkowanego w oleum (T1) oraz płatków grafenowych z NanoIntegris (T2) została oceniona za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV). Porównawcze wykresy CV dla T1 i T2 przedstawiono na Rys. 4.30. Uzyskane krzywe CV dla obu elektrod T1 i T2 wykazały typowe zachowanie charakterystyczne dla pojemności elektrycznej warstwy podwójnej (ang. *electric double-layer capacitor*, EDLC), co przejawia się quasi-prostokątnym kształtem oraz brakiem pików redoks w badanym zakresie potencjału. Taka odpowiedź wskazuje, że dominującym mechanizmem magazynowania ładunku są procesy nie-faradajowskie, a energia jest gromadzona głównie poprzez elektrostatyczne nagromadzenie ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit. Analiza porównawczych krzywych woltamperometrii cyklicznej (CV) dla elektrod grafenowych T1 i T2 ujawnia wyraźne różnice w wydajności elektrochemicznej, co ilustruje większa powierzchnia zamknięta pod krzywą CV dla próbki T2. Zmierzone możliwości pojemnościowe (F/g) dla płatków grafenowych T1 oraz T2 zostały przedstawione w Tab. 11. Zwiększona wydajność może być przypisana większej powierzchni właściwej płatków grafenu w próbce T2 (~ 500 m²/g), co odgrywa kluczową rolę w kondensatorach warstwy podwójnej (EDLC). W systemach EDLC energia jest magazynowana poprzez elektrostatyczne nagromadzenie jonów na granicy faz elektroda-elektrolit, tworząc warstwę podwójną. Skuteczność tego procesu jest

silnie zależna od dostępnej powierzchni aktywnej w materiale. Duża powierzchnia aktywna pozwala na tworzenie większej liczby miejsc warstwy podwójnej, zwiększając adsorpcję i desorpcję jonów podczas cykli ładowania i rozładowywania.



Rys. 4.30 Badania elektrochemiczne elektrod wytworzonych z płatków grafenowych opisanych w tej pracy jako T1 oraz T2: (a) porównawcze krzywe woltamperometrii cyklicznej dla T1 oraz T2, galwanostatyczne pomiary ładowania i rozładowania dla (b) T1 oraz (c) T2.

W celu dalszej oceny zachowania pojemności elektrycznej warstwy podwójnej zwiększano stopniowo szybkość skanowania w zakresie od 50 mV/s do 500 mV/s. Taki zakres warunków symuluje różne scenariusze ładowania i rozładowywania, dostarczając informacji o zdolności materiałów do utrzymania charakterystyki pojemnościowej przy szybkiej dynamice transportu jonów. Elektrody z obu próbek grafenowych wykazały dobrze zachowane, quasi-prostokątne profile CV przy wszystkich szybkościach skanowania, co jest cechą charakterystyczną dla EDLC. Nawet przy najwyższej szybkości 500 mV/s, krzywe CV pozostały symetryczne, bez istotnych zniekształceń czy odchyleń, co świadczy o szybkiej kinetyce adsorpcji/desorpcji jonów oraz niskim oporze wewnętrznym. Taka stabilna odpowiedź elektrochemiczna potwierdza doskonałą przewodność materiałów grafenowych oraz solidną strukturę interfejsu elektroda/elektrolit, co czyni je odpowiednimi kandydatami do zastosowań w superkondensatorach typu EDLC o wysokiej szybkości działania. Stabilna wydajność przy podwyższonych szybkościach skanowania sugeruje, że płatki grafenu w próbkach T1 i T2 zapewniają dobrą dostępność jonów elektrolitu oraz minimalne ograniczenia dyfuzyjne. Wśród

obu badanych elektrod, próbka T2 konsekwentnie wykazywała wyższy sygnał prądowy przy każdej szybkości skanowania.

Podsumowując, przeprowadzono badania elektrochemiczne elektrod z eksfoliowanym Ni(OH)_2 , MoS_2 oraz płatkami grafenowymi wytworzonymi w oleum, porównując je z materiałami objętościowymi, a w przypadku grafenu także z materiałem komercyjnym. Elektrody z eksfoliowanego Ni(OH)_2 osiągnęły pojemność do 1427 F/g (przy $1\text{mA}/\text{cm}^2$) dla najmniejszych płatków. Pomimo utraty około 45% pojemności po 10 000 cyklach, elektrody zachowały wysokie wartości przy dużych gęstościach prądu, co świadczy o stosunkowo dobrej trwałości elektrochemicznej.

Eksfoliowany MoS_2 wykazał lepsze właściwości elektrochemiczne niż próbka objętościowa, z wyższymi odpowiedziami prądowymi i większymi polami pod krzywymi CV. Testy GCD potwierdziły wyższą pojemność powierzchniową (290 F/g przy $10\text{ mV}/\text{cm}^2$) i dłuższe czasy rozładowania, przy zachowaniu symetrycznych profili nawet przy podwyższonych gęstościach prądu. Stabilność cykliczna wykazała zachowanie 90% pojemności po 2000 cyklach.

Elektrody z płatków grafenowych T1 i T2 osiągnęły pojemności odpowiednio 127 F/g i 198 F/g (przy $50\text{mV}/\text{cm}^2$), przy czym wyższa wartość w próbce T2 wynikała z większej powierzchni aktywnej płatków. Obie próbki wykazały quasi-prostokątne profile CV przy wszystkich szybkościach skanowania, potwierdzając doskonałą przewodność oraz stabilny interfejs elektroda/elektrolit, co czyni je obiecującymi materiałami do superkondensatorów typu EDLC o wysokiej szybkości działania.

5 Wnioski i możliwości rozwoju

Główne wnioski płynące z niniejszej pracy można streścić w następujących punktach:

- Na podstawie metod spektroskopowych, mikroskopowych oraz dyfrakcyjnych wykazano, że grafit interkalowany cząsteczkami SO_3 i H_2SO_4 może być eksfoliowany do płatków grafenowych o średniej grubości mniejszej niż 10 warstw, bez utleniania warstw węglowych. Interkalacja w połączeniu z eksfoliacją sprzyja formowaniu struktur turbostratycznych oraz wzroście naprężeń międzywarstwowych.
- Wykazano, że w płatkach grafenowych komercyjnych oraz otrzymanych w oleum wartość parametru R^2 jest skorelowana ze stopniem naprężeń, ale również z liczbą warstw, odległościami międzywarstwowymi, zawartością faz krystalicznych (XRD) i morfologią powierzchni (SEM). Na poszerzenie pasma 2D wpływa przede wszystkim turbostratyczne ułożenie warstw grafenowych oraz stopień naprężeń między nimi. Zaobserwowane korelacje pozwoliły na sklasyfikowanie płatków grafenowych w trzech kategoriach.
- Metoda HPH została potwierdzona jako skuteczna w eksfoliacji MoS_2 i grafitu przy użyciu przyjaznych dla środowiska cieczy, umożliwiając otrzymanie płatków o średniej grubości poniżej 10 warstw (MoS_2) i 12 warstw (płatki grafenowe).
- Wykazano, że ekstremalne warunki eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym (HPH) prowadzą do częściowej degradacji nanomateriałów, co zaobserwowano dla MoS_2 i potwierdzono za pomocą XRD.
- Stwierdzono, że w grafenie eksfoliowanym metodą HPH pasmo 2D w widmie ramanowskim jest poszerzone w porównaniu z innymi metodami LPE. Wyniki te sugerują, że proces na HPH wprowadza znaczące defekty również w materiałach węglowych, np. zaburzenia międzywarstwowe w postaci naprężeń, co wpływa na kształt i symetrię pasma 2D.
- Różnice w kształcie widma UV-Vis dla $\text{Ni}(\text{OH})_2$, w szczególności we współczynnikach absorpcji, ekstynkcji oraz rozpraszania, wskazują, że nie wynikają one wyłącznie z metod eksfoliacji i wprowadzanych przez nie modyfikacji struktury (jak jest w przypadku MoS_2 i płatków grafenowych), lecz są również kształtowane przez strukturę krystaliczną zastosowanego materiału wyjściowego, która może być znacznie bardziej różnorodna niż w przypadku płatków grafenowych i MoS_2 . Dodatkowo, nieuporządkowanie warstw jest korzystne dla właściwości elektrochemicznych, co

wskazuje na potencjał Ni(OH)_2 w zastosowaniach wymagających wysokiej aktywności elektrochemicznej.

- Eksfoliacja istotnie poprawia właściwości elektrochemiczne badanych materiałów. Zarówno MoS_2 , jak i Ni(OH)_2 w formie eksfoliowanej charakteryzowały się zwiększoną odpowiedzią prądową oraz większą powierzchnią pól CV w porównaniu z objętościowymi odpowiednikami. Potwierdzono skuteczność procesu eksfoliacji oraz kluczową rolę rozmiaru powierzchniowego płatków w kształtowaniu parametrów elektrochemicznych.

Analiza wyników pozwala nie tylko na ocenę właściwości fizycznych wytworzonych nanomateriałów, lecz także na sformułowanie wniosków technologicznych:

- Zastosowane podejście połączenia interkalacji i eksfoliacji grafitu w oleum pozwala na wydajną produkcję, jest skalowalne oraz ekonomiczne.
- Stwierdzono liniowy wzrost stężenia wraz z liczbą przejść przez głowicę homogenizującą oraz znaczny wzrost stężenia przy ciśnieniu zbliżonym do maksymalnego, co wskazuje na potencjalną możliwość skalowania procesu. Proces wymaga optymalizacji parametrów ciśnienia, liczby przejść i chłodzenia, aby równoważyć wydajność z zachowaniem właściwości materiałów oraz trwałością sprzętu.
- W obecnej formie metoda HPH w produkcji płatków grafenowych jest mniej praktyczna przemysłowo ze względu na niską wydajność, konieczność stałej obecności operatora oraz częste serwisowanie urządzenia. Mimo to pozwala na uzyskanie płatków o stosunkowo niskiej grubości przy użyciu wirowania.
- Wydajność procesu eksfoliacji Ni(OH)_2 w ultradźwiękach została dwukrotnie zwiększona przy takich samych parametrach procesu poprzez zastosowanie odmiennego surfaktantu oraz materiału wyjściowego o odmiennej strukturze (w porównaniu do danych literaturowych).

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy wskazują na szerokie **perspektywy rozwoju i możliwości dalszych badań**. W poniższym omówieniu przedstawiono zarówno perspektywy naukowe, jak i typowo technologiczne, ponieważ mają one bezpośredni wpływ na właściwości fizyczne produkowanych nanomateriałów.

Optymalizacja procesów eksfoliacji dla płatki grafenowych produkowanych w oleum może obejmować odpowiednie przygotowanie materiału węglowego w celu jeszcze efektywniejszej interkalacji cząsteczkami SO_3 za pomocą dokładnego wysuszenia ich przed procesem. Optymalizacja może obejmować zwiększenie wydajności i skrócenie czasu eksfoliacji, poprzez dobranie alternatywnego medium ciekłego - cieczy, która umożliwiłaby wykorzystanie trzepienia ultradźwiękowego lub była skuteczniejszym medium do przenoszenia ultradźwięków. Istotne wydaje się również przeniesienie całej metody na inny proces eksfoliacji - np. elektrochemicznej, w której popularnym medium eksfoliacyjnym jest kwas siarkowy. Mogłoby to skutkować znacznym skróceniem czasu eksfoliacji, a nawet zmodyfikowanym produktem końcowym. Ważnym aspektem jest też rozwój prac nad metodą wyodrębnienia płatków grafenowych z kwasu siarkowego po procesie eksfoliacji. W metodzie opisanej w tej pracy zastosowano filtrację próżniową, która pozwoliła na skuteczne usunięcie pozostałości kwasu siarkowego oraz wyodrębnienie proszku. Istnieje jednak duże prawdopodobieństwo, że proces ten doprowadził do aglomeracji cienkich płatków w większe skupiska, co może mieć bezpośredni wpływ na właściwości uzyskanych materiałów, takich jak niskie wartości powierzchni aktywnej. Jako alternatywne metody wyodrębniania płatków grafenowych proponuje się oddzielenie ich za pomocą centrifugacji oraz wymianę rozpuszczalnika w celu usunięcia pozostałości poreakcyjnych lub metodę *freeze-drying*, polegającą na zamrożeniu zawiesiny grafenowej, a następnie usunięciu rozpuszczalnika, poprzez jego sublimację w warunkach obniżonego ciśnienia. Metoda ta pozwala uniknąć łączenia się płatków w większe aglomeraty, dzięki czemu zachowują one swoją pierwotną, rozproszoną strukturę. Metoda może zostać zaadaptowana do innych materiałów warstwowych (przy czym przeprowadzono wstępne eksperymenty z użyciem MoS_2 , WS_2 oraz heksagonalnego azotku boru, jednak nie zaobserwowano skutecznej eksfoliacji).

Wszystkie opisane modyfikacje procesowe (technologiczne) mogą wpływać na właściwości fizyczne wytworzonych płatków oraz ich potencjalną aplikacyjność, otwierając szerokie możliwości badania tych zmian i powiązania ich z parametrami procesu. Z perspektywy zastosowań kluczowe jest zarówno poznanie potencjału użytkowego warstw o strukturze turbostratycznej, jak i celowa modyfikacja właściwości fizycznych płatków w celu

rozszerzenia zakresu możliwych zastosowań. Wprowadzenie defektów do struktury płatków, na przykład poprzez kontrolowane utlenianie, może prowadzić do powstania porowatej struktury materiału, co zwiększa jego funkcjonalność i umożliwia wykorzystanie w obszarach takich jak superkondensatory czy magazynowanie wodoru.

Na podstawie badań prowadzonych dla MoS_2 pokazano, że ekstremalne warunki, jakim poddawane są nanomateriały w procesie eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym (HPH), mogą prowadzić do ich degradacji. W przypadku grafitu zasadne wydaje się poszerzenie analizy przyczyn poszerzenia pasma 2D w porównaniu z innymi metodami eksfoliacji, gdyż zgodnie z wcześniejszymi wynikami można spodziewać się, że proces HPH wprowadza zaburzenia międzywarstwowe w postaci naprężeń międzywarstwowych.

W przypadku procesu eksfoliacji w homogenizatorze wysokociśnieniowym zasadne wydaje się przeniesienie produkcji na urządzenia o większej wydajności i z zamkniętym obiegiem cieczy, co umożliwiłoby automatyzację procesu i wyeliminowanie konieczności stałego nadzoru ze strony laboranta. Ważną kwestią jest również opracowanie systemu chłodzenia głównej głowicy homogenizującej lub całego bloku, co pozwoliłoby wydłużyć czas homogenizacji, jednocześnie minimalizując wpływ wysokich temperatur na strukturę materiału poddawanego eksfoliacji.

Możliwości rozwoju badań dotyczących właściwości fizycznych różnorodnych płatków grafenowych w postaci proszkowej obejmują kilka kierunków. W zakresie metod wytwarzania warto rozważyć analizę płatków grafenowych otrzymanych z alternatywnych technik eksfoliacji, takich jak chemiczne czy elektrochemiczne, które pozwalałyby uzyskać płatki grafenowe o zróżnicowanej strukturze i kontrolowanej liczbie warstw. W obszarze charakteryzacji właściwości fizycznych dalsze badania mogą obejmować rozszerzenie analiz spektroskopowych o inne techniki, takie jak spektroskopia w podczerwieni, terahercowa, XPS, TEM, a także korelację wyników ramanowskich z przewodnictwem elektrycznym, czy właściwościami cieplnymi. Istotne jest również wprowadzenie modelowania teoretycznego, np. przy użyciu metod DFT, w celu wyjaśnienia wpływu liczby warstw i defektów na ewolucję pasma 2D w płatkach grafenowych w postaci proszkowej. W kontekście aplikacyjności proponowana metoda klasyfikacji płatków grafenowych może zostać wykorzystana do selekcji materiałów pod kątem konkretnych zastosowań, takich jak kompozyty ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne lub przewodzące termicznie, tusze i pasty przewodzące, czy magazyny energii. Dalsze badania nad zależnością liczby warstw i morfologii od ekranowania, pojemności elektrochemicznej oraz przewodnictwa pozwolą na lepsze

dopasowanie materiału do wymagań aplikacyjnych. Ważne jest również uwzględnienie integracji metod klasyfikacji z procesami przemysłowymi w celu kontroli jakości w skali masowej oraz badania możliwości wykorzystania płatków grafenowych w różnorodnych zastosowaniach technologicznych.

Dalszy rozwój badań nad wodorotlenkami metali przejściowych z wykorzystaniem mokrej eksfoliacji powinien koncentrować się na optymalizacji procesów rozwarstwiania oraz kontroli ich struktury. Szczególnie istotne wydaje się systematyczne badanie wpływu rodzaju i stężenia surfaktantów, czasu sonikacji i wirowania na stopień eksfoliacji oraz zachowanie faz α i β . Interesującym kierunkiem jest również opracowanie procesów łączących interkalację, eksfoliację i stabilizację, umożliwiających kontrolowane wprowadzanie defektów strukturalnych korzystnych dla właściwości elektrochemicznych. Równolegle należy rozwijać zaawansowane metody charakteryzacji i monitorowania stopnia eksfoliacji.

Zważywszy na to, że metoda HPH wprowadza defekty międzywarstwowe w postaci naprężeń i degradacji struktury materiału w większym stopniu niż inne metody LPE, perspektywiczne wydaje się jej zastosowanie do eksfoliacji Ni(OH)_2 , gdzie defekty mogą być porządne w kontekście aplikacji. Badania mogłyby obejmować przeprowadzenie weryfikacji wpływu ciśnienia w głowicy homogenizującej na strukturę Ni(OH)_2 oraz innych wodorotlenków.

W związku z zaobserwowaniem znaczących różnic w kształcie widma UV-Vis dla Ni(OH)_2 o odmiennych fazach krystalicznych przed eksfoliacją, perspektywiczne wydaje się opracowanie metryki pozwalającej na określanie grubości, rozmiarów powierzchniowych i stężenia na podstawie spektroskopii UV-Vis (analogicznie do metryk zaproponowanych dla płatków grafenowych i MoS_2), z uwzględnieniem różnych faz krystalicznych wyjściowego Ni(OH)_2 . Tematyka ta mogłaby stanowić interesującą podstawę do nawiązania współpracy międzynarodowej.

Perspektywy aplikacyjne eksfoliowanych wodorotlenków metali przejściowych są szerokie. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie w wysokowydajnych elektrodach superkondensatorów i baterii, gdzie kontrolowana grubość płatków oraz koncentracja defektów zwiększają skuteczność. Dzięki defektom i nieuporządkowaniu warstw rośnie również ich aktywność katalityczna. Dodatkowo, integracja tych materiałów z przewodzącymi nanomateriałami, takimi jak płatki grafenowe czy MoS_2 , stwarza możliwość tworzenia hybrydowych układów o synergicznych właściwościach elektrochemicznych.

6 Parametry metod charakteryzacji i przygotowania próbek

Rozdział 4.1

Płatki grafenowe zostały przygotowane z wykorzystaniem 10 gramów grafitu (dostawca Sigma Aldrich), które zmieszano z 500 ml oleum (dymiącego kwasu siarkowego, ok. 20%, producent Azoty) w szklanej butelce z chłodnicą zwrotną i podgrzewano na płycie grzewczej do temperatury 120-130°C przez 12 godzin. Następnie dodano 4 litry 96% kwasu siarkowego i sonikowano przez 36 godzin w myjce ultradźwiękowej z częstotliwością 80 kHz. Po tym etapie dodano 2 litry wody i ponownie poddano sonikacji przez 12 godzin. Końcowy produkt został przefiltrowany, przemyty wodą, rozcieńczonym roztworem amoniaku oraz alkoholem izopropylowym, a następnie wysuszony. Ta metoda produkcji nie wymaga procesu wirowania do otrzymania płatków raportowanej jakości.

Widma Ramana zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru Renishaw inVia z laserem o długości fali 532 nm oraz soczewką mikroskopową $\times 50$ LW, przy rozmiarze plamki lasera wynoszącym około 2 μm . Moc lasera wynosiła 19.75% ($\sim 160\text{mW}$). Eksperyment przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Zastosowano tryb mapowania, skanując obszar o wymiarach około 40 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$, uzyskując około 200 widm. Zastosowano polaryzację kołową (z ustawieniem rozfokosowania wiązki na 40%). Z dopasowania funkcji Lorentza do widm uzyskano następujące parametry: stosunek intensywności pasma D do G (I_D/I_G), stosunek intensywności pasma 2D do G (I_{2D}/I_G), szerokość połówkową pasma 2D, oznaczona jako Γ_{2D} . Na podstawie rozkładu wartości Γ_{2D} można oszacować średnią liczbę warstw grafenu w próbce. Liczbę warstw na płatek (N) oblicza się według równania: $\Gamma_{2D} = 71.5 \text{ cm}^{-1} - (32.5 \text{ cm}^{-1} / N)^{79}$.

Pomiary AFM przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Bruker Icon w trybie ScanAsyst. Proszek grafenowy został rozproszony w wodzie z dodatkiem 1% SDS, sonikowany przez 5 minut, a następnie naniesiony na uprzednio podgrzane do 170°C podłoże Si/SiO₂ metodą *drop-casting* 'u. Po osadzeniu, podłoże z naniesioną warstwą przemyto wodą i alkoholem w celu usunięcia pozostałości surfaktantu oraz innych zanieczyszczeń. Obrazy AFM zostały przetworzone w programie Gwyddion, co umożliwiło otrzymanie profili wysokości, a tym samym grubości płatków.

Pomiar FTIR wykonano na tabletkach grafen-KBr przy użyciu spektrometru FTIR ThermoScientific Nicolet 6700 z wykorzystaniem standardowego uchwytu do próbek stałych.

W pomiarze ustalono następujące parametry: liczba skanów 100, rozdzielczość 4.000, apodyzacja N-B Strong, korekcja fazy Mertz, wzmocnienie tła 2.0, zakres pomiarowy: 350-8000 cm^{-1} (czyli 28571 nm-1250 nm), przedział danych 0.482124 cm^{-1} (co odpowiada $\Delta\lambda \approx 0.075$ nm dla $\lambda = 1250$ nm oraz $\Delta\lambda \approx 39.411$ nm dla $\lambda = 28571$ nm), źródło IR, detektor: DTGS KBr, dzielnik wiązki KBr, prędkość lustra skanującego 0.6329, przesłona 69.00, wzmocnienie próbki 2.0.

Dyfrakcja rentgenowska została przeprowadzona przy użyciu urządzenia PANalytical Empyrean Series 2 z detektorem PIXcel3D, z wykorzystaniem promieniowania Cu-K α filtrowanego niklem ($\lambda_1 = 1.54056$ Å i $\lambda_2 = 1.54439$ Å). Pomiar został przeprowadzony na próbce w postaci proszku, umieszczonej w uchwycie z okrągłym otworem o średnicy 10 mm i głębokości 1 mm. Zastosowano geometrię płaską θ/θ , a kalibrację przeprowadzono z użyciem zewnętrznego standardu krzemowego (Si). Widma dyfrakcyjne zebrano w temperaturze pokojowej w zakresie 5-105°, z krokiem 0.0131° i efektywnym czasem skanowania 250 s na krok. Dopasowanie struktury oraz wyznaczenie niepewności wykonano za pomocą programu CarbonXS GUI. Do dopasowania zastosowano model dwuwarstwowy¹³².

Analiza składu chemicznego została wykonana za pomocą analizatora CHNS Vario EL III, a pomiary spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) wykonano przy użyciu spektrometru PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI) z monochromatycznym promieniowaniem Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV), ze źródłem promieniowania o średnicy plamki 100 μm , mocy 25 W i napięciu 15 kV. Widma wysokiej rozdzielczości (HR XPS) zbierano przy użyciu analizatora półkulistego, z energią przejścia 117.4 eV i krokiem energetycznym 0.1 eV. Wiązka rentgenowska padała na powierzchnię próbki pod kątem 45° względem normalnej, a oś analizatora była również ustawiona pod kątem 45° względem powierzchni. Do analizy danych XPS wykorzystano oprogramowanie CasaXPS. Dekonwolucję wszystkich widm HR XPS przeprowadzono z tłem Shirley'a i z użyciem funkcji Gaussa z 30% wkładem funkcji Lorentza.

Obrazy TEM uzyskano przy użyciu mikroskopu FEI/TEM TITAN 80-300. Próbkę przygotowano przez rozproszanie proszku grafenowego w etanolu z użyciem ultradźwięków. Następnie kroplę zawiesiny naniesiono na siatkę mikroskopową pokrytą warstwą węgla. Dyfrakcję elektronową przeprowadzono z użyciem przesłony o średnicy 600 nm.

Szczegóły modelowania teoretycznego metodami DFT znajdują się w publikacji¹¹⁶.

Rozdział. 4.2

Płatki grafenowe przygotowane metodą mechanicznej eksfoliacji z wykorzystaniem taśmy klejącej, zostały poddane pomiarom grubości za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz spektroskopii Ramana, przeprowadzonych w tych samych miejscach na powierzchni próbki. Pomiary AFM wykonano przy użyciu mikroskopu sił atomowych Bruker Dimension Icon. Obrazy płatków grafenowych były przetwarzane i analizowane przy użyciu oprogramowania Gwyddion. Widma Ramana zebrano przy użyciu mikroskopu Ramana Renishaw inVia Qontor, z wykorzystaniem lasera 532 nm o mocy ~ 160 mW oraz siatki dyfrakcyjnej o gęstości 1800 linii/mm oraz polaryzacji kołowej (z ustawieniem rozfokosowania wiązki na 40%).

Do każdego widma dopasowano pojedynczą funkcję Lorentza dla pików 2D, a szerokość połówkowa tego pasma (Γ_{2D}) została skorelowana ze współczynnikiem determinacji dopasowania (R^2). Próbki płatków grafenowych (GNP) oraz grafitu zostały również poddane statystycznej spektroskopii Ramana (mapowaniu) z wykorzystaniem tych samych parametrów pomiaru, co w przypadku próbek eksfoliowanych mechanicznie przy użyciu taśmy klejącej. Mapowanie przeprowadzono przy użyciu 19.75% mocy lasera (~ 160 mW), z czasem ekspozycji 5 s, dla 200 punktów pomiarowych rozmieszczonych co 4 μ m.

Dyfrakcję rentgenowską przeprowadzono przy użyciu tych samych parametrów, które opisano dla Rozdziału 4.1.

Próbki grafitu oznaczono następująco: G1 - naturalny grafit z Sigma Aldrich, G2 - grafit z Legrant Polska, G3 - grafit Acros Organics, G4 - grafit z Fisher Scientific. Próbki GNP oznaczone jako S1-S4 pochodzą od Sigma Aldrich: S1 - proszek grafenowy 5 μ m, 50-80 m²/g, S2 - proszek grafenowy 25 μ m, 120 m²/g, S3 - płatki grafenowe, 500 m²/g, S4 - płatki grafenowe, 700 m²/g. GNP oznaczone jako T1 zostały przygotowane metodą interkalacji i eksfoliacji w oleum, GNP oznaczone jako T2 pochodzą z firmy NanoIntegris.

Rozdział. 4.3

Disiarczek molibdenu (Todini Europe) w ilości 7.2 g w formie proszku został zmieszany z 240 ml wody destylowanej oraz 0.48 g dodecylosiarczanu sodu (SDS). Zawiesina została poddana kilkuminutowemu mieszaniu przy użyciu mieszadła magnetycznego, a następnie homogenizacji wysokociśnieniowej (Panda2000+, GEA) przez 1 godzinę. Proces homogenizacji przeprowadzono przy ciśnieniu około 1400–1500 barów, co stanowiło maksymalną wartość dla użytego urządzenia.

Materiał poddano wirowaniu kaskadowemu w dwugodzinnych etapach. Kolejne etapy to: 100g - wirowanie wstępne, 400g, 5kg, 10kg oraz 21kg, gdzie „g” oznacza wartość przyspieszenia ziemskiego. Po każdym etapie wirowania, większe i cięższe płatki osadzały się na dnie próbki. Supernatant (ciecz nad osadem) był odseparowywany, a osad rozcieńczany i przenoszony do kuwetek optycznych. Pozostały supernatant poddawano dalszym etapom wirowania.

W pracy zastosowano symbole „↓” oraz „↑”. Symbol „↓” odnosi się do materiału osadzonego na dnie próbki, natomiast „↑” do supernatantu. Na przykład próbka 100g↑-400g↓ oznacza płatki, które pierwotnie znajdowały się w supernatancie po wirowaniu przy 100g (czyli nie zostały jeszcze oddzielone i pozostawały zawieszone w cieczy nad osadem), a następnie osadziły się na dnie fiolki po wirowaniu przy 400g (czyli opadły na dno fiolki i mogły zostać zebrane).

W celu weryfikacji wydajności metody przeprowadzono proces trwający 120 cykli. Próbki zbierano po 10, 20, 60 oraz 120 cyklach, a następnie poddano wirowaniu przy parametrach 5kg↑-21kg↓. Podobnie, proces przeprowadzono przez 60 przejść przy różnych ciśnieniach: 500, 700, 900 oraz 1200 barów. Początkowe stężenia i przygotowanie próbek do badań pozostały takie same, jak opisano wcześniej.

Widma UV-Vis zbierano za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer ze sferą całkującą. Zakres pomiarowy obejmował przedział od 200 do 800 nm z krokiem co 1 nm.

Widma Ramana zebrano za pomocą spektrometru Renishaw inVia z laserem o długości fali 532 nm oraz obiektywem mikroskopowym $\times 50\text{LW}$, z plamką lasera o średnicy $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ i mocy 2.5% ($\sim 20\text{mW}$). Eksperyment przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Zastosowano tryb mapowania na obszarze $\sim 20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$, uzyskując około 100 widm przy świetle spolaryzowanym kołowo (z ustawieniem rozfokusowania wiązki na 40%). Do poszczególnych pasm dopasowano funkcję Lorentza wraz z wyznaczeniem niepewności z metody najmniejszych kwadratów w programie Origin2025.

Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej przy niskim kącie padania (GIXRD) wykonano za pomocą dyfraktometru PANalytical Empyrean Series 2 wyposażonego w detektor PIXcel3D. Użyto promieniowania Cu-K α o długościach fali $\lambda_1 = 1.54056\text{ }\text{\AA}$ i $\lambda_2 = 1.54439\text{ }\text{\AA}$. Dane zbierano w zakresie 2θ od 5° do 80° , z krokiem 0.02626° i czasem skanowania 400 s na krok. Kąt padania ($\omega = 2.5^\circ$) dobrano w celu zmaksymalizowania sygnału dyfrakcyjnego z warstwy MoS₂ przy jednoczesnym minimalizowaniu wkładu z podłoża PES. Średni rozmiar krystalitów

oszacowano za pomocą równania Scherrera, a odległości międzywarstwowe zgodnie z prawem Bragga. Dopasowanie przeprowadzono w programie HighScore Plus (wersja 4.7, PANalytical B.V., baza danych ICDD PDF 5+ 2025).

Grafit (Acros Organics) w ilości 7.2 g w formie proszku został zmieszany z 240 ml wody destylowanej oraz 0.48 g dodecylosiarczanu sodu (SDS). Zawiesina została poddana kilkuminutowemu mieszaniu przy użyciu mieszadła magnetycznego, a następnie homogenizacji wysokociśnieniowej (Panda2000+, GEA) przez 1 godzinę. Proces homogenizacji przeprowadzono przy ciśnieniu około 1400-1500 barów, co stanowiło maksymalną wartość dla użytego urządzenia. W celu centrifugacji zawiesiny, użyto następujących wartości przyspieszenia (RCF) - 100g, 400g, 5kg, 10kg, 21kg otrzymując 5 próbek do analizy właściwości fizycznych oraz stężenia.

Widma UV-Vis zbierano za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer ze sferą całkującą. Zakres pomiarowy obejmował przedział od 200 do 800 nm z krokiem co 1 nm.

Widma Ramana zebrano za pomocą spektrometru Renishaw inVia z laserem o długości fali 532 nm, użyto mocy 19.75% (~160mW) oraz obiektywu mikroskopowego $\times 50$ LW. Eksperyment przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Zastosowano tryb mapowania na obszarze $\sim 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, uzyskując około 200 widm przy świetle spolaryzowanym kołowo (z ustawieniem rozfokosowania wiązki na 40%). Do poszczególnych pasm dopasowano funkcję Lorentza wraz z wyznaczeniem niepewności z metody najmniejszych kwadratów w programie Origin2025. Do każdego widma dopasowano pojedynczą funkcję Lorentza dla pików 2D, a szerokość połówkowa tego pasma (Γ_{2D}) została skorelowana ze współczynnikiem determinacji dopasowania (R^2).

Rozdział. 4.4

Proszek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Sigma-Aldrich) został zmieszany w ilości 6g z 80ml wody dejonizowanej, a następnie poddany 2-godzinnej sonikacji z użyciem sonotrody Sonics Vibra Cell (VCX750) (homogenizator ultradźwiękowy) przy parametrach 60% mocy w trybie pulsacyjnym czas pracy (trwający 6 sekund) - przerwa (trwająca 2 sekundy). Całą mieszaninę poddano wirowaniu trwającemu 1 godzinę, przy przyspieszeniu RCF równym 2150g (MPW, model MPW-352). Znaczna część materiału osadziła się na dnie próbek, natomiast supernatant o jasnozielonym zabarwieniu został odlany. Osad ponownie rozdyspergowano w wodzie z dodatkiem SDS o stężeniu 9 g/L. Główna część procesu eksfoliacji została przeprowadzona za pomocą tej samej sonotrody, przy identycznych parametrach, przez 4

godziny. Po zakończeniu sonikacji mieszaninę przelano do probówek i poddano wirowaniu przy użyciu czterech wartości RCF: 225g, 445g, 665g oraz 935g. Supernatant każdorazowo przenoszono pipetą do nowych probówek i kierowano do kolejnych etapów wirowania kaskadowego. Osad był rozcieńczany do pierwotnego stężenia i rozcieńczany kilkakrotnie w celu zapewnienia odpowiedniej transmisji do pomiarów UV-Vis. Pobrano próbki do badań spektroskopowych, a pozostałą mieszaninę przefiltrowano, dokładnie przemywając osad alkoholem izopropylowym. Wydajność procesu w g/L została wyznaczona na podstawie pomiaru masy filtra z osadzonym materiałem, przy znajomości masy samego filtra oraz znanej objętości przefiltrowanej cieczy.

Widma Ramana zebrano za pomocą spektrometru Renishaw inVia z laserem o długości fali 532 nm oraz obiektywem mikroskopowym $\times 50\text{LW}$, z plamką lasera o średnicy $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Zastosowano tryb detekcji widma Ramana w jednym punkcie na próbce w całym możliwym zakresie częstotliwości, stosując 2.5% mocy lasera ($\sim 20\text{mW}$), polaryzacja kołowa (40\$ rozfokusowania wiązki). Widma UV-Vis zbierano za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer ze sferą całkującą. Zakres pomiarowy obejmował przedział od 200 do 800 nm z krokiem co 1 nm. Dyfrakcję rentgenowską przeprowadzono przy użyciu tych samych parametrów, które opisano dla Rozdziału 4.1.

Rozdział 4.5

W celu przygotowania elektrody roboczej do zastosowań w superkondensatorach, sporządzono zawiesinę, poprzez dokładne wymieszanie 80wt% materiału aktywnego - wodorotlenku niklu, 10wt% sadzy przewodzącej jako dodatku poprawiającego przewodnictwo elektryczne, oraz 10wt% karboksymetylocelulozy (CMC), jako polimerowego lepiszcza. Otrzymaną jednorodną zawiesinę równomiernie naniesiono metodą kroplową na wcześniej wyciętą piankę niklową o wymiarach $1\times 1\text{ cm}^2$, która pełniła funkcję kolektora prądowego. Pokryte elektrody suszono w kontrolowanych warunkach, aby zapewnić dobrą adhezję oraz równomierne rozmieszczenie materiału aktywnego.

Charakteryzacja elektrochemiczna przygotowanych elektrod na bazie Ni(OH)_2 została przeprowadzona w klasycznej konfiguracji trójelektrodowej. Jako elektrolit zastosowano 2M wodny roztwór wodorotlenku potasu (KOH). Układ pomiarowy składał się z folii platynowej jako elektrody pomocniczej, elektrody odniesienia Ag/AgCl (wypełnionej 3M KCl) oraz elektrody roboczej wykonanej z pianki niklowej pokrytej Ni(OH)_2 . Ocenę właściwości elektrochemicznych przeprowadzono przy użyciu stacji elektrochemicznej Gamry Reference 3000 w warunkach temperatury pokojowej. Wykorzystano następujące techniki pomiarowe:

galwanostatyczne ładowanie-rozładowanie (GCD) - w celu oceny pojemności właściwej i zachowania cyklicznego oraz woltamperometrię cykliczną (CV) - do analizy aktywności redoks oraz mechanizmu magazynowania ładunku. Grawimetryczna pojemność właściwa (C_s , $F\ g^{-1}$) została obliczona poprzez całkowanie krzywych CV zgodnie z równaniem:

$$C_s = \frac{\int I dV}{2 v \Delta V m} \quad (31)$$

gdzie: C_s - pojemność właściwa w Fg^{-1} , $\int I dV$ - pole powierzchni pod krzywą CV, v - szybkość skanowania (V/s), ΔV - zakres potencjału (V), m - masa aktywnego materiału elektrody (g). Średnia powierzchniowa pojemność właściwa (C_A , $F\ cm^{-2}$) została obliczona na podstawie danych GCD zgodnie ze równaniem:

$$C_A = \frac{I \Delta t}{S \Delta V} \quad (32)$$

gdzie: C_A - pojemność powierzchniowa (Fcm^{-2}), I - prąd rozładowania (A), Δt - czas rozładowania (s), S - powierzchnia czynna elektrody (cm^2), ΔV - zakres potencjału (V).

Do przygotowania elektrod roboczych z płatków grafenowych, przeznaczonych do zastosowań w superkondensatorach, sporządzono jednorodną zawiesinę, mieszając 80wt% materiału aktywnego – płatków grafenowych oznaczonych jako T1 i T2, z 10wt% sadzy przewodzącej (carbon black), jako dodatku poprawiającego przewodnictwo, oraz 10wt% CMC pełniącego rolę polimerowego lepiszcza. Składniki zostały dokładnie wymieszane, aby zapewnić równomierne rozproszenie materiału aktywnego oraz zwiększyć przewodność elektryczną i spójność mechaniczną powstałej warstwy elektrody. Przygotowaną zawiesinę równomiernie naniesiono metodą kropłową (drop-casting) na wstępnie wycięty podkład z tkaniny węglowej o wymiarach $1 \times 1\ cm^2$, który pełnił funkcję kolektora prądowego. Szczególną uwagę zwrócono na równomierne pokrycie powierzchni podłoża. Po nałożeniu elektrody poddano procesowi suszenia w kontrolowanych warunkach, mającemu na celu usunięcie pozostałej wilgoci, poprawę adhezji spoiwa oraz uzyskanie stabilnej i jednorodnie rozłożonej warstwy aktywnej na tkaninie węglowej.

Właściwości elektrochemiczne elektrod na bazie płatków grafenowych (T1 i T2) oceniono za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV). Pomiary CV przeprowadzono w 4 M wodnym roztworze KOH, który stanowi wysoce przewodzące, alkaliczne środowisko

odpowiednie do testów superkondensatorów. Eksperymenty wykonano w konfiguracji trójelektrodowej, skanując potencjał w zakresie od -1.0 V do 0.0 V względem elektrody odniesienia Ag/AgCl przy różnych szybkościach skanowania.

W przypadku MoS₂, elektrody przygotowano poprzez zmieszanie w stosunku 80:10:10 materiału aktywnego, sadzy (carbon black) oraz polifluorku winylidenu (PVDF) z minimalną ilością N-metylo-2-pirolidonu (NMP) jako rozpuszczalnika. Po przygotowaniu zawiesin nanoszono je metodą *drop-casting* 'u na uprzednio oczyszczoną piankę niklową (1×1 cm²), a następnie suszono w piecu atmosferycznym w temperaturze 60 °C w warunkach próżni przez noc. Materiały zostały poddane badaniom elektrochemicznym w układzie trójelektrodowym, w 2M wodnym roztworze KOH, przy czym elektrodę roboczą stanowiła pianka niklowa z naniesionym materiałem aktywnym, elektrodę odniesienia - elektroda Ag/AgCl nasycona KCl, a elektrodę pomocniczą - drut platynowy. Do porównania wartości pojemności uzyskanych z wyników testów CV i GCD zastosowano równania (29) i (30), zgodnie z wcześniejszym opisem.

Lista publikacji, patentów, wystąpień konferencyjnych, projektów oraz staży zagranicznych

Publikacje

Z wynikami umieszczonymi w rozprawie doktorskiej:

1. Ojrzyńska, Milena, Jan Jamroz, M. Maciałowicz, Konrad Wilczyński, Agata Daniszewska, Jerzy Antonowicz, i Mariusz Zdrojek. 2025. „Quality and Thickness Control of Graphene Nanoplatelets during Large-Scale Production Using Liquid Phase Exfoliation”. *Materials Today Communications*, 42.
2. Ojrzyńska, Milena, Andrzej R. Daniewski, Konrad Wilczyński, Jan Jamroz, Anna Dużyńska, i Mariusz Zdrojek. 2024. „High Quality Graphene Nanoplatelets Production with 100% Yield Based on Popular Fertilizer Industry Feedstock”. *The Journal of Physical Chemistry Part C: Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter*, 128.

Inne w tematyce doktoratu:

3. Ojrzyńska, Milena, Anna Wróblewska, Jarosław Judek, Artur Małolepszy, Anna Dużyńska, i Mariusz Zdrojek. 2020. „Study of Optical Properties of Graphene Flakes and Its Derivatives in Aqueous Solutions”. *Optics Express*.
4. Łapińska, Anna, Natalia Grochowska, Jerzy Antonowicz, Przemysław Piotr Michalski, Kamil Dydek, Anna Dużyńska, Agata Daniszewska, Milena Ojrzyńska, Klaudia Żerańska-Chudek, i Mariusz Zdrojek. 2022. „Influence of the Filler Distribution on PDMS Graphene Based Nanocomposites Selected Properties”. *Scientific Reports*, 12.
5. Gertych, Arkadiusz P., Karolina Czerniak-Łosiewicz, Anna Łapińska, Michał Świniarski, Milena Ojrzyńska, Jarosław Judek, i Mariusz Zdrojek. 2021. „Phonon and Thermal Properties of Thin Films Made from WS₂ Mono- and Few-Layer Flakes”. *The Journal of Physical Chemistry Part C: Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter*.

Pozostałe:

6. Truszkiewicz, Elżbieta, Aleksandra Bielecka, Ewa Iwanek, Milena Ojrzyńska, i Andrzej Ostrowski. 2023. „CO Removal from Hydrogen Stream through Methanation on Ru/C Catalysts Doped with Lanthanum and Barium”. *Hydrogen*.
7. Truszkiewicz, Elżbieta, Klaudia Latoszek, Milena Ojrzyńska, Andrzej Ostrowski, i Leszek Kępiński. 2023. „Stability of Ruthenium/Carbon Catalytic Materials during Operation in Carbon Monoxide Methanation Process”. *Catalysts*.

Patenty

Sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu

Zdrojek Mariusz, Daniewski Andrzej Robert, Dużyńska Anna, Ojrzyńska Milena, Numer patentu/prawa: PL 243224, Data udzielenia prawa: 18-04-2023, Publikacja patentu/wzoru: [WUP 17-07-2023].

Wystąpienia konferencyjne

1. Prezentacja na VII konferencji „Graphene and other 2D materials”, Polska, Łódź (09.2022)
2. Plakat na konferencji „Graphene Week”, Niemcy, Monachium (09.2022)
3. Prezentacja na konferencji „Graphene Flagship, Core 4”, online (02.2022)
4. Plakat na konferencji „Graphene2021”, Francja, Grenoble (10.2021)
5. Prezentacja na konferencji „Graphene and other 2D materials”, online (02.2021)
6. Prezentacja na konferencji „Graphene Flagship, Core 3”, Hiszpania, Lanzarote (02.2020)

Projekty

Diamantowy Grant, kierownik, *Opracowanie przyjaznej dla środowiska i wielkoskalowej metody produkcji wysokiej jakości materiałów dwuwymiarowych z wykorzystaniem mechanizmów eksfoliacji w fazie ciekłej*. MNiSW, 0126/DIA/2020/49, 2020-2025.

Preludium bis, wykonawca, *Skalowalna produkcja wysokiej jakości materiałów dwuwymiarowych z wykorzystaniem przyjaznych dla środowiska metod eksfoliacji w fazie ciekłej*, NCN, 2019/35/O/ST5/01440, 2020-2025.

Staże badawcze

Uniwersytet w Kassel, Niemcy Staż badawczy w tematyce rozprawy doktorskiej w zespole profesor Claudii Backes, Wydział Chemii Fizycznej Nanomateriałów (02.2023-05.2023)

Promotorstwo prace inżynierskich

1. Analiza właściwości wybranych nanomateriałów za pomocą spektroskopii ramanowskiej oraz mikroskopii sił atomowych, 2024
2. Właściwości optyczne wybranych materiałów o strukturze dwuwymiarowej wytworzonych za pomocą homogenizacji wysokociśnieniowej, 2024
3. Analiza widm ramanowskich płatków grafenowych w zależności od ich grubości zmierzonych przy pomocy mikroskopu sił atomowych, 2022

Załącznik 1

Tab. S1 Porównanie wybranych metod eksfoliacji w cieczy (LPE) **grafitu**, z uwzględnieniem rodzaju cieczy, czasu eksfoliacji, uzyskanego stężenia, wydajności wagowej oraz właściwości płatków, takich jak grubość (liczba warstw), rozmiary powierzchniowe oraz parametr I_D/I_G wyznaczonego za pomocą spektroskopii ramanowskiej. W komórce oznaczonej na niebiesko przedstawiono wyniki uzyskane w tej pracy. Znakiem ‘-’ oznaczono komórki, w których wskazane parametry nie były omawiane w cytowanych pracach.

Metoda produkcji	Ciecz	Czas eksfoliacji	C (mg/mL)	Wydajność (wt%)	Grubość	Rozmiar powierzchniowy [μm]	I_D/I_G	Ref.
HPH	woda, TW80/SDS, NMP	6 cykli (~2h)	0.223	2.2	2.4 nm	0.04-1	0.64	⁷⁹
	DMF	1/6 h	0.084	2.68	<10 nm	N/A	N/A	⁸⁰
	woda/SDS	1h	0.07-0.08	0.25	<10 L	0.1-0.6	0.4	
miksery wysokich mocy	NMP	0.5h	0.01	~0.02	<10 L	0.3-0.8	<0.65	⁷³
	woda/SC	2h	1.1	2.75	1-11 nm	0.5	0.2-0.29	⁷⁴
	woda/PVP	2h	0.7	1.75	1-11 nm	0.5	0.22 - 0.32	⁷⁴
	woda/czarna herbata	0.25 h	0.032	0.19	1.2 nm	0.2-1	0.17	¹⁶⁸

	NMP	1h	0.65	13	<3 nm	0.5-1.5	0.14	⁷⁵
	40 vol % IPA/woda	1h	0.27	2.7	<2 nm	< 1	0.18	¹⁶⁹
	NMP	1h	1	2	1-17 L	0.1-1.1	0.3- 0.7	⁷⁶
sonikacja	NMP	0.5h	0.01	0.8	<2 nm	0.5-2	bard zo słab y	¹²⁷
	NMP	460h	1.2	36	<2.5 nm	0.3-3	0.2- 0.8	¹⁵⁷
	O-DCB	8h	0.0066	<0.1	0.8- 2 nm	0.8-1	0.2- 0.4	¹⁷⁰
	NMP	8h	0.43	7	0.4- 1 nm	<1	N/A	¹⁷¹
	woda/SC	430h	0.3	6	1-10 L	0.4-1	0.57	¹⁷²
	woda/PVP	1h	0.42	1	2-4 L	N/A	N/A	¹⁷³
	woda/amoniak	8h	0.058	0.3	2-7 L	1	0.31	¹⁷⁴
	woda/triton X- 100	12h	0.7	7	<5 L	0.35-0.65	~ 1	¹⁷⁵

	ciecze o niskiej temperaturze wrzenia	48h	0.5	15	<7 L	0.36-1.1	<0.6	156
	kwask siarkowy	50h	1.6	100	<10 L	0.1-3	0.2	
metody elektrochemiczne	wodne roztwory soli nieorganicznych (siarczan amonu/sodu/potasu)	0.5 h	-	75	1-4 L	5-10	0.42	176
	kwask siarkowy	5-10 min	-	5-8	< 3nm	1-40	~ 1	177
	NaOH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	20 min	-	95	3-6 L	-	0.67	178
	węglan propylenu	> 10h* *dodatki sonikacja	-	70	2-3 L	1-2	< 0.1	82

Tab. S2 Porównanie wybranych metod eksfoliacji w cieczy (LPE) **MoS₂**, z uwzględnieniem rodzaju cieczy, czasu eksfoliacji, uzyskanego stężenia, wydajności wagowej oraz właściwości płatków, takich jak grubość (liczba warstw) czy rozmiary powierzchniowe. W komórce oznaczonej na niebiesko przedstawiono wyniki uzyskane w tej pracy. Znakiem ‘-’ oznaczono komórki, w których wskazane parametry nie były omawiane w cytowanych pracach.

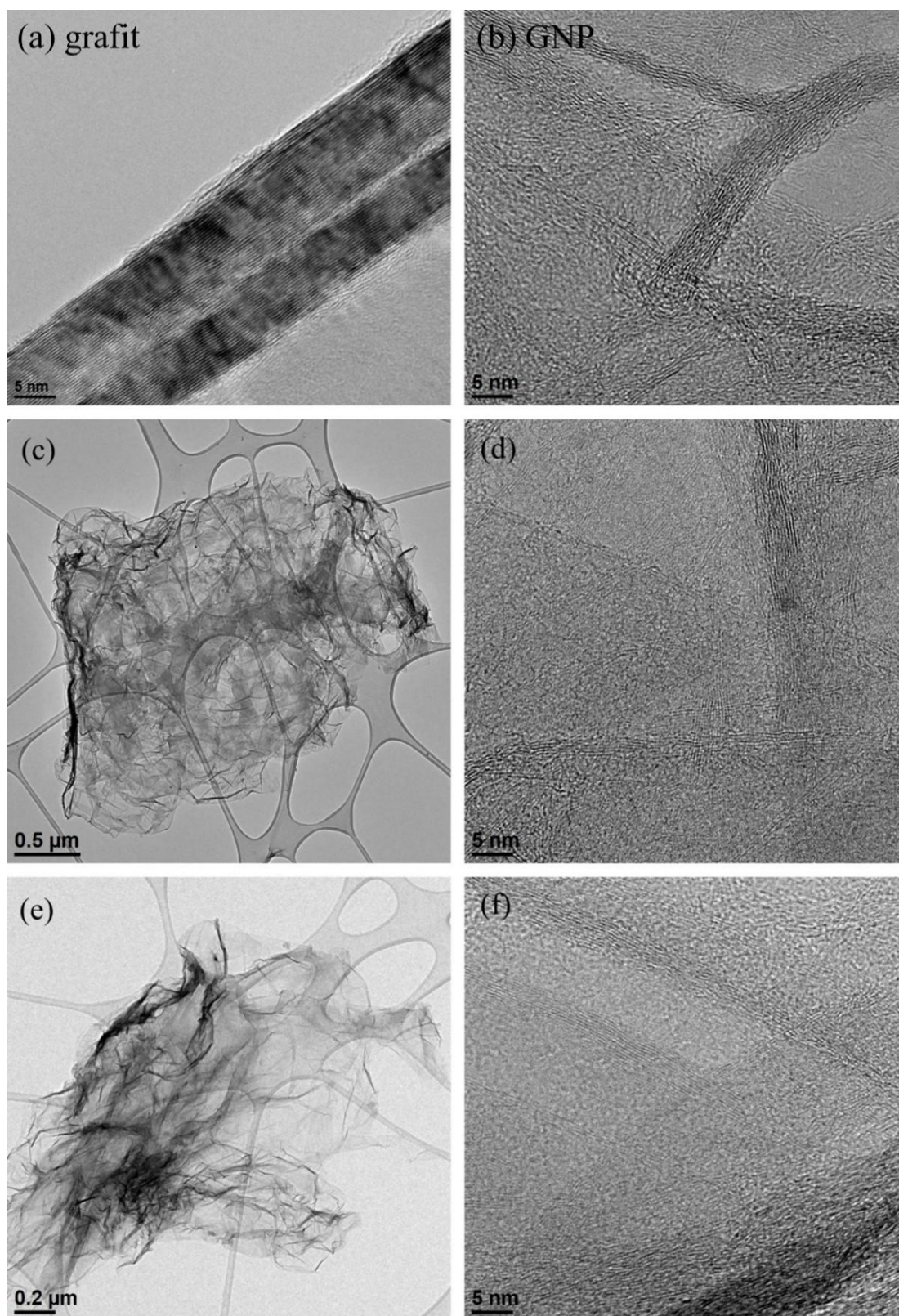
Metoda produkcji	Ciecz, w której przeprowadzana jest eksfoliacja	Czas eksfoliacji	C (mg/mL)	Wydajność (wt%)	Grubość	Rozmiar powierzchniowy [μm]	Ref.
HPH	woda/SDS	1h	0.17	0.6	<10 L	0.1-0.2	
	DMF, IPA, woda/etanol	10 min	-	-	<10 L	0.1-0.8	87
	woda/PVA	20 min	0.09	-	<10 L		90
sonikacja	woda/NH ₃	3h	0.5-1	16	2-6L	-	83
	woda	8h	-	-	2-6L	0.1-0.4	179
	woda/etanol	5 dni	0.37	-	6 nm	-	180
	IPA/sole (K ₂ Fe(CN) ₆)	2h	0.24	-	1-4L	-	181
miksery wysokich mocy	woda/surfaktant	2h	1.3	2.6	2-12L	0.04-0.22	90
	NMP	4h	0.96-1.44	4.8	1-4L	0.05-02	182

elektrochemiczna	TBA/H ₂ SO ₄	1h	-	70	6-10L	kilka	⁶³
	Na ₂ SO ₄	2h	0.007 - 0.014	5-9%	>10 L	5-50	⁶⁵

Tab. S3 Porównanie wybranych metod eksfoliacji w cieczy (LPE) **Ni(OH)₂**, z uwzględnieniem rodzaju cieczy, czasu eksfoliacji, uzyskanego stężenia, wydajności wagowej oraz właściwości płatków, takich jak grubość (liczba warstw) i rozmiary powierzchniowe. W komórce oznaczona na niebiesko przedstawiono wyniki uzyskane w tej pracy. Znakiem ‘-’ oznaczono komórki, w których wskazane parametry nie były omawiane w cytowanych pracach.

Metoda produkcji	Ciecz, w której przeprowadzana jest eksfoliacja	Czas eksfoliacji	C (mg/mL)	Wydajność (wt%)	Grubość	Rozmiar powierzchniowy [μm]	Ref.
sonikacja	woda/SDS	4h	2.6-3.3	3.5-4.4	-	-	
	Woda/SC	4h	1.5	13	10L	0.1	³⁸

Załącznik 2



Rys. S1 Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) ukazujące (a) strukturę grafitu oraz (b)-(f) turbostratyczną strukturę płatków grafenowych po procesie interkalacji i eksfoliacji w oleum.

Załącznik 3

Tab. S4 Szczegółowa analiza wiązań w graficie, wyznaczona metodą XPS.

	Energia [eV]	FWHM	%at	%wt	wiązanie
O 1s	532.45	3.49	3.54 3.54	4.66 4.66	O 1s
C 1s a	284.49	0.67	88.73	87.70	C-C sp ²
C 1s b	286.24	1.04	4.04	3.99	C-O
C 1s c	287.39	1.04	2.22	2.19	C=O
C 1s d	288.52	1.04	1.47	1.45	COOR
			96.46	95.34	
			100	100	

Tab. S5 Szczegółowa analiza wiązań w GNP, wyznaczona metodą XPS.

	Energia [eV]	FWHM	%at	%wt	wiązanie
O 1s	532.05	2.74	3 3	3.92 3.92	O 1s
N 1s	400.16	3.06	0.74 0.74	0.85 0.85	N 1s
C 1s a	284.5	0.69	87.99	86.45	C-C sp ²
C 1s b	286.42	1.28	3.99	3.92	C-O
C 1s c	287.96	1.28	2.11	2.07	C=O
C 1s d	289.52	1.28	1.81	1.78	COOR
			95.9	94.22	
Cl 2p 3/2 a	197.14	1.34	0.03	0.09	Cl 2p
Cl 2p 1/2 a	198.74	1.34	0.01	0.03	Cl 2p
Cl 2p 3/2 b	200.25	1.33	0.05	0.15	Cl 2p
Cl 2p 1/2 b	201.85	1.33	0.03 0.12	0.09 0.35	Cl 2p
S 2p 3/2	168.16	1.6	0.17	0.45	S 2p
S 2p 1/2	169.36	1.6	0.08 0.25	0.21 0.66	S 2p
			100.01	100.00	

Bibliografia

1. International Organization for Standardization, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core vocabulary (ISO Standard No. 80004-1:2023). (2023).
2. Pinilla, S., Coelho, J., Li, K., Liu, J. & Nicolosi, V. Two-dimensional material inks. *Nat. Rev. Mater.* **7**, 717–735 (2022).
3. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **340**, 1226419–1226419 (2013).
4. Liu, B. & Zhou, K. Recent progress on graphene-analogous 2D nanomaterials: Properties, modeling and applications. *Prog. Mater. Sci.* **100**, 99–169 (2019).
5. Lan, C., Zhou, Z., Wei, R. & Ho, J. C. Two-dimensional perovskite materials: From synthesis to energy-related applications. *Mater. Today Energy* **11**, 61–82 (2019).
6. Foster, J. A., Henke, S., Schneemann, A., Fischer, R. A. & Cheetham, A. K. Liquid exfoliation of alkyl-ether functionalised layered metal–organic frameworks to nanosheets. *Chem. Commun.* **52**, 10474–10477 (2016).
7. STATNANO. Nanomaterials. <https://statnano.com/nanomaterials>. Dostęp: 27.09.2025.
8. Grand View Research, Nanomaterials market size, share and growth report, 2030. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nanotechnology-and-nanomaterials-market/methodology> (2024).
9. Fortune Business Insights, Nanotechnology market size, share, value - Forecast [2032]. <https://www.fortunebusinessinsights.com/nanotechnology-market-108466> (2024).
10. Grand View Research, Graphene market size, share, trends & growth report 2030. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/graphene-industry> (2024).

11. Hughes, K. J. *et al.* Nanoscience in Action: Unveiling Emerging Trends in Materials and Applications. *ACS Omega* **10**, 7530–7548 (2025).
12. Główny Urząd Statystyczny, Biotechnologia i nanotechnologia w Polsce w 2023 roku. https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5496/10/12/1/biotechnologia_i_nanotechnologia_w_polsce_w_2023_r.pdf (2024).
13. Wang, Y., Scheerschmidt, K. & Gösele, U. Theoretical investigations of bond properties in graphite and graphitic silicon. *Phys. Rev. B* **61**, 12864–12870 (2000).
14. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **48**, 2127–2150 (2010).
15. Ojrzyńska, M. Badania właściwości materiałów 2D wytworzonych na drodze mokrej eksfoliacji, Politechnika Warszawska, Warszawa. (2020).
16. Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351–372 (2010).
17. Dresselhaus, M. S., Jorio, A. & Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 89–108 (2010).
18. Mayorov, A. S. *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett.* **11**, 2396–2399 (2011).
19. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
20. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Mater.* **10**, 569–581 (2011).

21. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308–1308 (2008).
22. Liu, J., Tang, J. & Gooding, J. J. Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *J. Mater. Chem.* **22**, 12435–12452 (2012).
23. Liu, R., Chi, Y., Fang, L., Tang, Z. & Yi, X. Synthesis of Carbon Nanowall by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 1647–57 (2014).
24. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
25. Huczko, A., Dąbrowska, A., & Kurcz, M. *Grafen. Otrzymywanie, Charakterystyka, Zastosowania.* (Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2014).
26. Anwar, Z., Kausar, A., Rafique, I. & Muhammad, B. Advances in Epoxy/Graphene Nanoplatelet Composite with Enhanced Physical Properties: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **55**, 643–662 (2016).
27. Bianco, A. *et al.* All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* **65**, 1–6 (2013).
28. Pollard, A. J. & Clifford, C. A. Terminology: the first step towards international standardisation of graphene and related 2D materials. *J. Mater. Sci.* **52**, 13685–13688 (2017).
29. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
30. Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **5**, 263–275 (2013).

31. He, Z. & Que, W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Appl. Mater. Today* **3**, 23–56 (2016).
32. Mortazavi, M., Wang, C., Deng, J., Shenoy, V. B. & Medhekar, N. V. Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources* **268**, 279–286 (2014).
33. Huang, Y. L. *et al.* Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries. *Nat. Commun.* **6**, 6298 (2015).
34. Khan, M., Tripathi, M. N. & Tripathi, A. Comparative study of electronic band gap tuning in 1L-MoSe₂ and 1L-WSe₂ by heterostructuring (MoSe₂/WSe₂), alloying (MoxW(1-x)Se₂) and biaxial straining. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **177**, 108339 (2024).
35. Li, X. *et al.* Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **5**, 15460–15485 (2017).
36. Lawson, K., Wallbridge, S. P., Catling, A. E., Kirk, C. A. & Dann, S. E. Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. *J. Mater. Chem. A* **11**, 789–799 (2023).
37. Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C. & MacDougall, B. R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. R. Soc.* **471**, 20140792 (2015).
38. Harvey, A. *et al.* Production of Ni(OH)₂ nanosheets by liquid phase exfoliation: from optical properties to electrochemical applications. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11046–11059 (2016).
39. Choi, S. H. *et al.* Large-scale synthesis of graphene and other 2D materials towards industrialization. *Nat. Commun.* **13**, 1484 (2022).

40. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
41. Kaur, H. & Coleman, J. N. Liquid-Phase Exfoliation of Nonlayered Non-Van-Der-Waals Crystals into Nanoplatelets. *Adv. Mater.* **34**, 2202164 (2022).
42. Niu, L. *et al.* Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. *Small Wein. Bergstr. Ger.* **12**, 272–293 (2016).
43. Wu, N. *et al.* Review on the electromagnetic interference shielding properties of carbon based materials and their novel composites: Recent progress, challenges and prospects. *Carbon* **176**, 88–105 (2021).
44. Das, A., Megaridis, C. M., Liu, L., Wang, T. & Biswas, A. Design and synthesis of superhydrophobic carbon nanofiber composite coatings for terahertz frequency shielding and attenuation. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 174101 (2011).
45. Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S. & Scrosati, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* **14**, 271–279 (2015).
46. Cai, Z., Liu, B., Zou, X. & Cheng, H.-M. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chem. Rev.* **118**, 6091–6133 (2018).
47. Wofford, J. M. *et al.* A hybrid MBE-based growth method for large-area synthesis of stacked hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. *Sci. Rep.* **7**, 43644 (2017).
48. Melezhyk, A., Galunin, E. & Memetov, N. Obtaining graphene nanoplatelets from various graphite intercalation compounds. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **98**, 012041 (2015).
49. Yoon, G. *et al.* Factors affecting the exfoliation of graphite intercalation compounds for graphene synthesis. *Chem. Mater.* **27**, 2067–2073 (2015).

50. Kovtyukhova, N. I. *et al.* Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids. *Nat. Chem.* **6**, 957–963 (2014).
51. Inagaki, M., Tashiro, R., Washino, Y. & Toyoda, M. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 133–137 (2004).
52. Li, M., Fan, Q., Gao, L., Liang, K. & Huang, Q. Chemical Intercalation of Layered Materials: From Structure Tailoring to Applications. *Adv. Mater.* **36**, 2312918 (2024).
53. Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **51**, 1–186 (2002).
54. Benavente, E., Santa Ana, M. A., Mendizábal, F. & González, G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide. *Coord. Chem. Rev.* **224**, 87–109 (2002).
55. Liu, X. *et al.* Repeated microwave-assisted exfoliation of expandable graphite for the preparation of large scale and high quality multi-layer graphene. *RSC Adv.* **3**, 11601 (2013).
56. Zhou, K. *et al.* A facile liquid phase exfoliation method to prepare graphene sheets with different sizes expandable graphite. *Mater. Res. Bull.* **48**, 2985–2992 (2013).
57. Chavalekvirat, P., Hirunpinyopas, W., Deshsorn, K., Jitapunkul, K. & Iamprasertkun, P. Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials and Its Electrochemical Applications in the Data-Driven Future. *Precis. Chem.* **2**, 300–329 (2024).
58. Bergin, S. D. *et al.* Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents. *Adv. Mater.* **20**, 1876–1881 (2008).
59. Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Acc. Chem. Res.* **46**, 14–22 (2013).
60. Wang, M. *et al.* Surface Tension Components Ratio: An Efficient Parameter for Direct Liquid Phase Exfoliation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 9168–9175 (2017).

61. Li, Z. *et al.* Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. *ACS Nano* **14**, 10976–10985 (2020).
62. Liu, W.-W. & Aziz, A. Review on the Effects of Electrochemical Exfoliation Parameters on the Yield of Graphene Oxide. *ACS Omega* **7**, 33719–33731 (2022).
63. Zhang, P. *et al.* Electrochemically Exfoliated High-Quality 2H-MoS₂ for Multiflake Thin Film Flexible Biosensors. *Small* **15**, 1901265 (2019).
64. Shen, J. *et al.* Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components. *Nano Lett.* **15**, 5449–5454 (2015).
65. Liu, N. *et al.* Large-Area Atomically Thin MoS₂ Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano* **8**, 6902–6910 (2014).
66. Kajbafvala, M. & Farbod, M. Effective size selection of MoS₂ nanosheets by a novel liquid cascade centrifugation: Influences of the flakes dimensions on electrochemical and photoelectrochemical applications. *J. Colloid Interface Sci.* **527**, 159–171 (2018).
67. Backes, C. *et al.* Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation. *ACS Nano* **10**, 1589–1601 (2016).
68. Kovtun, A. *et al.* Benchmarking of graphene-based materials: real commercial products vs. ideal graphene. *2D Mater.* **6**, (2019).
69. Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B. & Cai, W.-H. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials* **8**, 942 (2018).
70. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).

71. Romero, A., Lavin-Lopez, P., Sánchez-Silva, L., Valverde, J. & Paton-Carrero, A. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. *Mater. Chem. Phys.* **203**, (2017).
72. Biccai, S. *et al.* Exfoliation of 2D materials by high shear mixing. *2D Mater.* **6**, 015008 (2018).
73. Paton, K. R. *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat. Mater.* **13**, 7 (2014).
74. Phiri, J., Gane, P. & Maloney, T. C. High-concentration shear-exfoliated colloidal dispersion of surfactant–polymer-stabilized few-layer graphene sheets. *J. Mater. Sci.* **52**, 8321–8337 (2017).
75. Tran, T. S., Park, S. J., Yoo, S. S., Lee, T.-R. & Kim, T. High shear-induced exfoliation of graphite into high quality graphene by Taylor–Couette flow. *RSC Adv.* **6**, 12003–12008 (2016).
76. Varrla, E. *et al.* Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale* **6**, 11810–11819 (2014).
77. Ciesielski, A. & Samorì, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem Soc Rev* **18** (2014).
78. Wang, Y.-Z., Chen, T., Gao, X.-F., Liu, H.-H. & Zhang, X. Liquid phase exfoliation of graphite into few-layer graphene by sonication and microfluidization. *Mater. Express* **7**, 491–499 (2017).
79. Nacken, T., Damm, C., Walter, J., Rüger, A. & Peukert, W. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. *RSC Adv.* **5**, 57328–57338 (2015).

80. Shang, J., Xue, F. & Ding, E. The facile fabrication of few-layer graphene and graphite nanosheets by high pressure homogenization. *Chem. Commun.* **51**, 15811–15814 (2015).
81. Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P. & Zhong, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **20**, 329–338 (2015).
82. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q. & Loh, K. P. High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8888–8891 (2011).
83. Dimiev, A. M., Ceriotti, G., Metzger, A., Kim, N. D. & Tour, J. M. Chemical Mass Production of Graphene Nanoplatelets in ~100% Yield. *ACS Nano* **10**, 274–279 (2016).
84. Jawaid, A. *et al.* Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂. *Chem. Mater.* **28**, 337–348 (2016).
85. Adilbekova, B. *et al.* Liquid phase exfoliation of MoS₂ and WS₂ in aqueous ammonia and their application in highly efficient organic solar cells. *J. Mater. Chem. C* **8**, 5259–5264 (2020).
86. McCauley, J. Large-Scale Production of Size-Controlled MoS₂ Nanosheets by Shear Exfoliation. *Chem. Mater.* (2015).
87. Karim, S. S. *et al.* A contemplating review on different synthesis methods of 2D-Molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets. *Fuel* **351**, 128923 (2023).
88. Khattak, F. & Ullah, R. Microfluidization technique for graphene exfoliation: An overview and recent progress. *J. Nanoparticle Res.* **26**, 178 (2024).
89. Shang, J., Xue, F. & Ding, E. Efficient exfoliation of molybdenum disulphide nanosheets by a high-pressure homogeniser. *Micro Nano Lett.* **10**, 589–591 (2015).

90. Xu, N. *et al.* Preparation of polyvinyl alcohol/two-dimensional transition metal dichalcogenides composites by high-pressure homogenization. *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, 48487 (2020).
91. Ma, R., Liu, Z., Li, L., Iyi, N. & Sasaki, T. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets. *J. Mater. Chem.* **16**, 3809–3813 (2006).
92. Song, F. & Hu, X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat. Commun.* **5**, 4477 (2014).
93. Hibino, T. & Kobayashi, M. Delamination of layered double hydroxides in water. *J. Mater. Chem.* **15**, 653–656 (2005).
94. Kelsall, R.W., Hamley, I.W. & Geoghean, M. (red.). *Nanotechnologie*. (PWN, Warszawa, 2008).
95. Kęcki, Z. *Podstawy Spektroskopii Molekularnej*. (PWN, Warszawa, 2013).
96. Backes, C. *et al.* Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **8**, 4311–4323 (2016).
97. Backes, C. *et al.* Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets. *Nat. Commun.* **5**, 4576 (2014).
98. Zhang, J. Z. *Optical Properties And Spectroscopy Of Nanomaterials*. (World Scientific, 2009).
99. Lotya, M. *et al.* Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3611–3620 (2009).

100. Hughes, H. K. Beer's Law and the Optimum Transmittance in Absorption Measurements. *Appl. Opt.* **2**, 937–945 (1963).
101. Ojrzynska, M. *et al.* Study of optical properties of graphene flakes and its derivatives in aqueous solutions. *Opt. Express* **28**, 7274–7281 (2020).
102. Smekal, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften* **11**, 873–875 (1923).
103. Raman, C. V. A new radiation [Reproduced from Indian J. Phys., 1928, 2, 387–398]. *Curr. Sci.* **74**, 382–386 (1998).
104. Cho, Y. C. & Ahn, S. I. Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. *Sci. Rep.* **10**, 11692 (2020).
105. Barańska, M., Małek, K., Wesełucha-Birczyńska, A. *Spektroskopia rozproszenia Ramana: Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*. (Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2005).
106. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
107. Ferrari, A. C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
108. Liang, L. & Meunier, V. First-principles Raman spectra of MoS₂, WS₂ and their heterostructures. *Nanoscale* **6**, 5394 (2014).
109. Hall, D. S., Lockwood, D. J., Poirier, S., Bock, C. & MacDougall, B. R. Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel. *J. Phys. Chem. A* **116**, 6771–6784 (2012).

110. Giannini, C. *et al.* X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials. *Crystals* **6**, 87 (2016).
111. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).
112. Łasocha, W. & Lubarda-Durnaś, K. Nowe metody w badaniach struktur polikryształów. *Wiad. Chem. [Z]* **68**, 5-6, (2014).
113. Nave, C. R. HyperPhysics: Bragg's Law. Georgia State University. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>.
114. Przedmojski, J. *Rentgenowskie Metody Badawcze w Inżynierii Materiałowej*. (WN-T, 1990).
115. Holmes, F. L. Elementary Analysis and the Origins of Physiological Chemistry. *Isis* **54**, 50–81 (1963).
116. Ojrzyńska, M. *et al.* High-Quality Graphene Nanoplatelets Production with 100% Yield Based on Popular Fertilizer Industry Feedstock. *J. Phys. Chem. C* **128**, 516–524 (2024).
117. Ojrzyńska, M. *et al.* Quality and thickness control of graphene nanoplatelets during large-scale production using liquid phase exfoliation. *Mater. Today Commun.* **42**, 111543 (2025).
118. Wang, W. *et al.* Measurement of the cleavage energy of graphite. *Nat. Commun.* **6**, 7853 (2015).
119. Melezhyk, A. Chemistry and Technology for Large-scale Synthesis of Graphene Nanoplatelets. *Asian J. Pharm. AJP* **10**, (2016).
120. La, Mr. D. D., Bhargava, S. & Bhosale, S. V. Improved and A Simple Approach For Mass Production of Graphene Nanoplatelets Material. *ChemistrySelect* **1**, 949–952 (2016).

121. Feicht, P. & Breu, J. Gas-phase Preparation of SO₃-Graphite: Host-Exchange and Exfoliation. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **641**, 1093–1098 (2015).
122. Li, X. *et al.* Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 538–42 (2008).
123. Melezhik, A., Pershin, V., Memetov, N. & Tkachev, A. Mechanochemical synthesis of graphene nanoplatelets from expanded graphite compound. *Nanotechnologies Russ.* **11**, 421–429 (2016).
124. Mukherjee, A. *et al.* Water-Soluble Graphite Nanoplatelets Formed by Oleum Exfoliation of Graphite. *Chem. Mater.* **23**, 9–13 (2011).
125. Gutiérrez-Cruz, A., Ruiz-Hernández, A. R., Vega-Clemente, J. F., Luna-Gazcón, D. G. & Campos-Delgado, J. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Mater. Sci.* **57**, 14543–14578 (2022).
126. Singh, R. *et al.* Synthesis of Three-Dimensional Reduced-Graphene Oxide from Graphene Oxide. *J. Nanomater.* **2022**, 8731429 (2022).
127. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 6 (2008).
128. Backes, C. *et al.* Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.* **29**, 243–255 (2017).
129. Eckmann, A. *et al.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
130. Tang, B., Guoxin, H. & Gao, H. Raman Spectroscopic Characterization of Graphene. *Appl. Spectrosc. Rev.* **45**, 369–407 (2010).

131. Mohiuddin, T. *et al.* Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen Parameters and Sample Orientation. *APS* **79**, (2009).
132. Tsui, L. & Garzon, F. CarbonXS GUI: a graphical front-end for CarbonXS. *J. Appl. Crystallogr.* **50**, 1830–1833 (2017).
133. Casiraghi, C. *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **9**, 1433–1441 (2009).
134. Sharma, R., Chadha, N. & Saini, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **55**, 625–629 (2017).
135. Zhou, Z., Bouwman, W. G., Schut, H. & Pappas, C. Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite. *Carbon* **69**, 17–24 (2014).
136. Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y. & Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **45**, 1686–1695 (2007).
137. Dimitriou, E. & Michailidis, N. Printable conductive inks used for the fabrication of electronics: an overview. *Nanotechnology* **32**, 502009 (2021).
138. Karagiannidis, P. G. *et al.* Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks. *ACS Nano* **11**, 2742–2755 (2017).
139. Danial, W. H. & Abdul Majid, Z. Recent advances on the enhanced thermal conductivity of graphene nanoplatelets composites: a short review. *Carbon Lett.* **32**, 1411–1424 (2022).
140. Bilisik, K. & Akter, M. Graphene nanocomposites: A review on processes, properties, and applications. *J. Ind. Text.* **51**, 3718S-3766S (2022).

141. Haridas, H., Kader, A. K. A., Sellathurai, A., Barz, D. P. J. & Kontopoulou, M. Noncovalent Functionalization of Graphene Nanoplatelets and Their Applications in Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 16630–16640 (2024).
142. de Heer, W. A. *et al.* Epitaxial graphene. *Solid State Commun.* **143**, 92–100 (2007).
143. Tetlow, H. *et al.* Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Phys. Rep.* **542**, 195–295 (2014).
144. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
145. Yi, M. & Shen, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700–11715 (2015).
146. Silva, D. L. *et al.* Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. *Carbon* **161**, 181–189 (2020).
147. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
148. Roscher, S., Hoffmann, R. & Ambacher, O. Determination of the graphene–graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. *Anal. Methods* **11**, 1224–1228 (2019).
149. Ulrikh, E., Babich, O., Ivanova, S. & Mikhaylova, E. Study of carbon materials using X-ray diffraction method, qualitative and quantitative analysis of adsorption. *Microchem. J.* **198**, 110181 (2024).
150. Manoj, B. & Kunjomana, A. G. Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 3127–3134 (2012).

151. Storm, M. M., Johnsen, R. E. & Norby, P. *In situ* X-ray powder diffraction studies of the synthesis of graphene oxide and formation of reduced graphene oxide. *J. Solid State Chem.* **240**, 49–54 (2016).
152. Andonovic, B., Grozdanov, A., Paunović, P. & Dimitrov, A. T. X-ray diffraction analysis on layers in graphene samples obtained by electrolysis in molten salts: a new perspective. *Micro Nano Lett.* **10**, 683–685 (2015).
153. Andonovic, B. *et al.* Laue functions model vs scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data. *J. Chem. Technol. Metall.* **49**, 545–550 (2014).
154. Andonovic, B., Ademi, A., Grozdanov, A., Paunović, P. & Dimitrov, A. T. Enhanced model for determining the number of graphene layers and their distribution from X-ray diffraction data. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 2113–2122 (2015).
155. Zhu, Y., Ji, H., Cheng, H.-M. & Ruoff, R. S. Mass production and industrial applications of graphene materials. *Natl. Sci. Rev.* **5**, 90–101 (2018).
156. O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P. N., Boland, J. & Coleman, J. N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5422–5428 (2011).
157. Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. & Coleman, J. N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small* **6**, 864–871 (2010).
158. Varrla, E. *et al.* Large-Scale Production of Size-Controlled MoS₂ Nanosheets by Shear Exfoliation. *Chem. Mater.* **27**, 1129–1139 (2015).
159. Li, H. *et al.* From Bulk to Monolayer MoS₂ : Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1385–1390 (2012).

160. Baby, M. & Rajeev Kumar, K. Structural and optical characterization of stacked MoS₂ nanosheets by hydrothermal method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 4658–4667 (2018).
161. Wibowo, A. A. *et al.* High-Luminescence and Submillimeter-Scale MoS₂ Monolayer Growth Using Combinational Phase Precursors via Chemical Vapor Deposition. *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 5072–5080 (2022).
162. Zhu, W. & Kamali, A. R. Thermal oxidation of MoS₂ into defective crystalline MoO₃ with enhanced Li-ion storage kinetics. *J. Alloys Compd.* **968**, 171823 (2023).
163. Scardaci, V. & Compagnini, G. Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. *C* **7**, 48 (2021).
164. Pascale, F. *et al.* Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)₂: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 308–315 (2004).
165. Ramesh, T. N. & Kamath, P. V. The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes. *Mater. Res. Bull.* **43**, 2827–2832 (2008).
166. Sharma, S., Kadyan, P., Sharma, R. K., Kumar, N. & Grover, S. Progressive updates on nickel hydroxide and its nanocomposite for electrochemical electrode material in asymmetric supercapacitor device. *J. Energy Storage* **87**, 111368 (2024).
167. Xu, L. *et al.* Hierarchical MoS₂ microspheres prepared through a zinc ion-assisted hydrothermal route as an electrochemical supercapacitor electrode. *RSC Adv.* **7**, 33937–33943 (2017).
168. Ismail, Z. *et al.* Black tea assisted exfoliation using a kitchen mixer allowing one-step production of graphene. *Mater. Res. Express* **4**, 075607 (2017).

169. Liu, L., Shen, Z., Yi, M., Zhang, X. & Ma, S. A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces. *RSC Adv.* **4**, 36464–36470 (2014).
170. Gayathri, S., Jayabal, P., Kottaisamy, M. & Ramakrishnan, V. Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. *AIP Adv.* **4**, 027116 (2014).
171. Liu, W., Tanna, V. A., Yavitt, B. M., Dimitrakopoulos, C. & Winter, H. H. Fast Production of High-Quality Graphene via Sequential Liquid Exfoliation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 27027–27030 (2015).
172. Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S. & Coleman, J. N. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **4**, 3155–3162 (2010).
173. Wajid, A. S. *et al.* Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production. *Carbon* **50**, 526–534 (2012).
174. Ma, H. *et al.* Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution. *J. Colloid Interface Sci.* **503**, 68–75 (2017).
175. Buzaglo, M. *et al.* Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4428–4435 (2013).
176. Parvez, K. *et al.* Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6083–6091 (2014).
177. Su, C.-Y. *et al.* High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano* **5**, 2332–2339 (2011).

178. Rao, K. S., Senthilnathan, J., Liu, Y.-F. & Yoshimura, M. Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite. *Sci. Rep.* **4**, 4237 (2014).
179. Ma, H., Shen, Z. & Ben, S. Understanding the exfoliation and dispersion of MoS₂ nanosheets in pure water. *J. Colloid Interface Sci.* **517**, 204–212 (2018).
180. Masoumi, Z., Tayebi, M. & Lee, B.-K. Ultrasonication-assisted liquid-phase exfoliation enhances photoelectrochemical performance in α -Fe₂O₃/MoS₂ photoanode. *Ultrason. Sonochem.* **72**, 105403 (2021).
181. Liu, H. *et al.* Production of mono- to few-layer MoS₂ nanosheets in isopropanol by a salt-assisted direct liquid-phase exfoliation method. *J. Colloid Interface Sci.* **515**, 27–31 (2018).
182. Li, Y., Yin, X. & Wu, W. Preparation of Few-Layer MoS₂ Nanosheets via an Efficient Shearing Exfoliation Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 2838–2846 (2018).