

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Charakterystyka właściwości adsorpcyjnych i energetycznych utlenionego i zredukowanego grafenu

HENRYK GRAJEK¹, ŁUKASZ FARCZAK¹, TOMASZ WAWER¹, PIOTR JABŁOŃSKI², MARCIN PURCHAŁA¹
¹INSTYTUT CHEMII WAT, ²UMEÅ UNIVERSITY, DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Słowa kluczowe: grafen, odwrócona chromatografia gazowa, rentgenowska spektrometria fotoelektronów

STRESZCZENIE

Scharakteryzowano oddziaływania wybranych atomów i cząsteczek z powierzchniami próbek utlenionego i zredukowanego grafenu. Ponadto analizowano właściwości adsorpcyjne i akceptorowo-donorowe grafenu. Do charakterystyki oddziaływań zastosowano równania funkcji potencjalnych Lennarda-Jonesa (12-6) i (10-4) oraz funkcję potencjalną Steele (10-4-3). Na podstawie danych niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji N₂ wyznaczono metodą porównawczą α_s parametry struktury porowatej badanego grafenu. Jako adsorpcyjne układy odniesienia zastosowano dane adsorpcji N₂ na sadzach grafityzowanych Carbopack F i Cabot BP280. Charakterystyka energetycznych właściwości powierzchniowych badanego grafenu obejmowała chromatograficzne wyznaczenie wartości składowej specyficznej swobodnej energii powierzchniowej oraz właściwości akceptorowo-donorowych. Grafen utleniony charakteryzował się właściwościami elektrono-akceptorowymi, natomiast zredukowany elektrono-donorowymi.

The characteristic of the adsorption and energetic properties of the oxidised and reduced graphene

Keywords: graphene, inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

The interaction of the selected atoms and molecules with the surfaces of oxidised and reduced graphene samples have been characterised. Moreover, the adsorption and acceptor-donor properties have been analysed. The equations of the Lennard-Jones (12-6) and (10-4) and the Steele (10-4-3) potential functions have been employed for the characterisation of the interactions. The parameters of the pore structure have been determined by means of the α_s comparative method on the basis of the N_2 low-temperature adsorption data at 77 K. The N_2 adsorption data on the Carbopack F and Cabot BP280 graphitised carbon blacks have been used as the reference adsorption data. The characteristics of the surface energetic properties of the tested graphene have encompassed the determination of the specific component of the surface energy and the acceptor-donor properties. The oxidised graphene has been characterised by the electron-acceptor properties, whereas the reduced graphene by the electron-donor properties.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Grafen jest odmianą alotropową węgla. Od czasu odkrycia grafenu trwają intensywne badania dotyczące zarówno charakterystyk jego właściwości, jak i możliwości ich zmian w celu nadania mu pożądanых cech. Jedną ze stosowanych metod jest domieszkowanie grafenu innymi pierwiastkami lub wprowadzanie grup funkcyjnych. W wyniku tego możliwe jest precyzyjne kontrolowanie właściwości elektrochemicznych wzbogaconego grafenu, co jest niezwykle ważne, jeśli ma on być wykorzystany w elektronice.

Materiałami mającymi podobne właściwości akceptorowo-donorowe oraz wykazującymi duże podobieństwo strukturalne do grafenu są tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu. Tlenek grafenu jest chemicznie zmodyfikowanym arkuszem grafenu, będącym olbrzymią, aromatyczną makrocząsteczką, zawierającą reaktywne grupy funkcyjne zarówno na powierzchniach, jak i na krawędziach, na przykład grupy epoksydowe, hydroksylowe i karboksylowe. Od kiedy odkryto, że elektrony π grafenu oddziałują ze zdelokalizowanymi elektronami π w cząsteczkach aromatycznych, grafen i tlenek grafenu są badane jako faza stała w mikroekstrakcji analitów z próbek wodnych i z gleby [1]. Tlenek grafenu jest związkiem amorficznym o strukturze niestechiometrycznej, którego budowa nie została do końca poznana. Jest on otrzymywany poprzez odłączanie pojedynczych warstw tlenku grafitu od utlenionego grafitu.

Tlenek grafenu otrzymuje się głównie z rozdrobnionego grafitu poprzez dodanie do płatków grafitu silnych utleniaczy [2]. Otrzymany w ten sposób tlenek grafitu jest następnie wsypywany do rozpuszczalnika o dużej hydrofilowości i umieszczony w myjce ultradźwiękowej. Dzięki energii promieniowania ultradźwiękowego poszczególne, utlenione płaszczyzny grafenowe rozdzielają się, w efekcie czego powstaje roztwór koloidalny, zawierający pojedyncze płatki tlenku grafenu o średnicy około 300 nm [3] o silnych właściwościach elektrono-donorowych.

Redukując tlenek grafenu (GO) można otrzymać zredukowany tlenek grafenu (RGO). Reakcję rozpoczyna się poprzez sporządzenie zawiesiny tlenku grafenu w wodzie, dodanie do tej zawiesiny hydratu hydrazyny i wygrzewanie jej w ciągu doby w temperaturze 100°C. Zredukowany tlenek grafenu wytrąca się w postaci czarnej, stałej substancji. Uzyskane w opisany sposób substancje: tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu, mają – jak się wydaje – przeciwstawne właściwości akceptorowo-donorowe, które z punktu widzenia ich zastosowań muszą być dokładnie scharakteryzowane. Taką możliwość daje odwrócona chromatografia gazowa.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Badania XPS grafenu

Badania XPS próbek grafenu wykonano z użyciem wielokomorowego systemu UHV, Prevac. Przed

właściwą analizę spektralną badane próbki nie były poddane chemicznej obróbce. Po zamontowaniu na nośniku molibdenowym, próbki zostały odgazowane w temperaturze pokojowej do stałego ciśnienia 5×10^{-4} Pa w śluzie załadowniczej systemu UHV. Następnie, po wprowadzeniu ich do komory analitycznej systemu UHV, przeprowadzono właściwą analizę XPS. Jako źródło wzbudzające stosowano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie z anody Al.

W trakcie rejestracji widm XPS próbki były równocześnie naświetlane niskoenergetycznym źródłem elektronów EFG – Elektron Flood Gun ($E=2$ V, $I_e=200$ μ A) w celu eliminacji elektrostatycznego ładowania się preparatu. Próżnia w komorze analitycznej podczas pomiaru była utrzymywana na poziomie rzędu 2×10^{-4} Pa. Parametry rejestracji widm XPS były następujące:

a) widmo przeglądowe (survey): Pass Energy: 200, krok: 300 meV,

b) widmo wysokorozdzielcze: Pass Energy: 50, krok: 100 meV.

Do obróbki widm XPS oraz obliczeń ilościowego składu powierzchniowego badanych materiałów wykorzystano oprogramowanie CasaXPS. W celu normalizacji pomiarów spektroskopowych oś X (energia wiązania, EB) na widmach XPS skalibrowano na pik neutralnego węgla C1s (EB = 284,7 eV). Wyniki analiz zestawiono w Tabeli 1. Są one podstawą charakterystyki oddziaływań w adsorpcji statycznej i dynamicznej.

2.2 Statyczne pomiary adsorpcyjne

W celu scharakteryzowania oddziaływań atomów i cząsteczek z badanymi próbkami grafenu, zachodzących w warunkach statycznych i dynamicznych, zastosowano następujące funkcje potencjalne: Lennarda Jonesa (12-6), Lennarda Jonesa (9-3) i Steele 10-4-3 [4].

Funkcja potencjalna Lennarda Jonesa (12-6) w prosty sposób obrazuje odpychające i przycią-

gające oddziaływania atom-atom, atom-cząsteczka i cząsteczka-cząsteczka. Jest ona opisana następującą zależnością:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Parametrami występującymi w tym wyrażeniu są: ε – głębokość studni potencjału, oznaczona jako, r_0 – odległość między cząsteczkami, dla której $V(r_0)=0$.

Funkcja potencjalna Lennarda-Jonesa (10-4) jest opisana zależnością:

$$V_{10-4}(r) = 2\pi\rho_A r_0^2 \varepsilon \left[\frac{2}{5} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{10} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \quad (2)$$

gdzie ρ_A to gęstość powierzchniowa; czyli parametr charakteryzujący ilość atomów na jednostkowej powierzchni, wyrażony w [$1/\text{nm}^2$] [5].

Funkcja potencjalna Lennarda-Jonesa (9-3) opisuje oddziaływania cząsteczek ze strukturą przestrzenną materiału i wyrażona jest zależnością [5]:

$$V_{9-3}(r) = 2\pi\rho_S r_0^3 \varepsilon \left[\frac{2}{45} \left(\frac{r_0}{r} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right] \quad (3)$$

gdzie ρ_S jest gęstością objętościową zależną od struktury materiału, wyrażoną w [$1/\text{nm}^3$].

Dowodzono, że funkcja potencjalna Lennarda-Jonesa (9-3) bardzo słabo odzwierciedla oddziaływania cząsteczek płynów z materiałem o strukturze krystalicznej, a rzeczywisty potencjał takiego oddziaływania jest funkcją zarówno odległości pomiędzy oddziałującymi atomami (lub cząsteczkami), jak również odległości pomiędzy kolejnymi warstwami. Sumaryczne oddziaływanie może zostać dobrze opisane funkcją, która sumuje oddziaływania pierwszej warstwy materiału oraz jednorodnej objętościowo przestrzeni za nią.

Tabela 1 Wartości parametrów charakteryzujących badane próbki grafenu GO i RGO wyznaczone za pomocą metody XPS

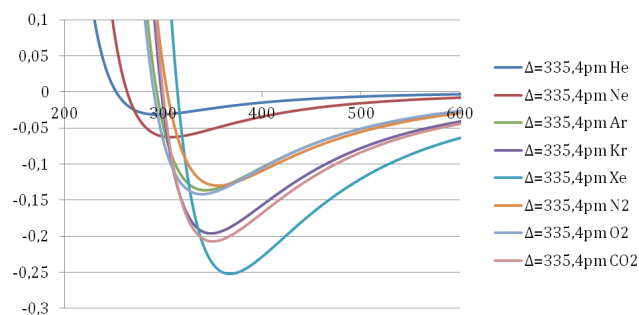
Orbital pierwiastka	Położenie maksimum energii, eV	Próbka GO		Próbka RGO	
		stężenie atomowe, % _{at}	stężenie masowe, % _{mas}	stężenie atomowe, % _{at}	stężenie masowe, % _{mas}
C 1s	286,5	66,4	58,81	88,7	85,95
O 1s	532,2	31,67	37,37	7,92	10,22
N 1s	401,4	0,4	0,41	3,38	3,82
Si 2p	102,6	0,69	1,44	-	-
S 2p	168,3	0,83	1,97	-	-

Efektom takiego sposobu rozumowania było wprowadzenie funkcji potencjalnej Steele 10-4-3 [6], która ma postać:

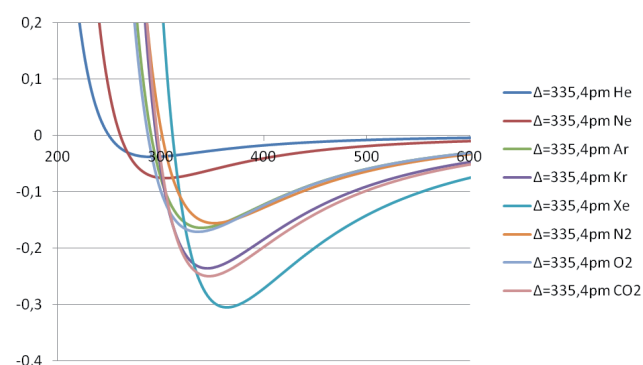
$$V_{10-4-3}(r) = 2\pi\rho_s\Delta r_0^2\varepsilon \left[\frac{2}{5}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{10} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^4 - \frac{r_0^4}{3\Delta(r+\alpha\Delta)^3} \right] \quad (4)$$

W porównaniu do uprzednio opisanych funkcji, we wzorze znajduje się dodatkowo stała α , której wartość Steele określił jako równą 0,61, oraz Δ , będąca odległością pomiędzy warstwami atomów w strukturze przestrzennej [5].

Obliczenia wartości potencjałów oddziaływań atom-cząsteczka i cząsteczka-cząsteczka dla badanych materiałów grafenopodobnych przeprowadzono dla odległości od 100 do 1000 pm z krokiem 5 pm. Wyniki obliczeń zilustrowano na Rysunkach 1-2, natomiast wartości parametrów charakteryzujących przebiegi stosowanych funkcji potencjalnych przedstawiono w Tabeli 2.



Rysunek 1 Przebieg funkcji potencjalnej Steele (równanie 4) dla oddziaływań GO z atomami lub cząsteczkami wybranych gazów



Rysunek 2 Przebieg funkcji potencjalnej Steele (równanie 4) dla oddziaływań RGO z atomami lub cząsteczkami wybranych gazów

Tabela 2 Wartości parametrów charakterystycznych dla oddziaływań atomów i cząsteczek ze strukturami tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu

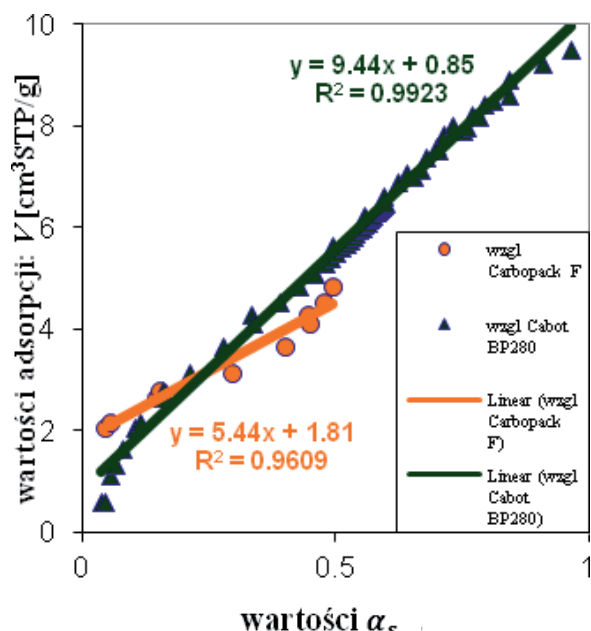
Próbka	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO ₂	Parametr
GO	292,6	305,8	341,6	347,2	366,7	354,3	337,9	348,9	r ₀ * [pm]
	0,319	0,574	0,977	1,355	1,545	0,856	1,044	1,415	ε* [zJ]
RGO	295,1	308,7	344,6	350,2	369,8	357,5	340,9	352,1	r ₀ * [pm]
	0,262	0,470	0,794	1,100	1,251	0,695	0,848	1,150	ε* [zJ]

2.3 Statyczne pomiary adsorpcyjne

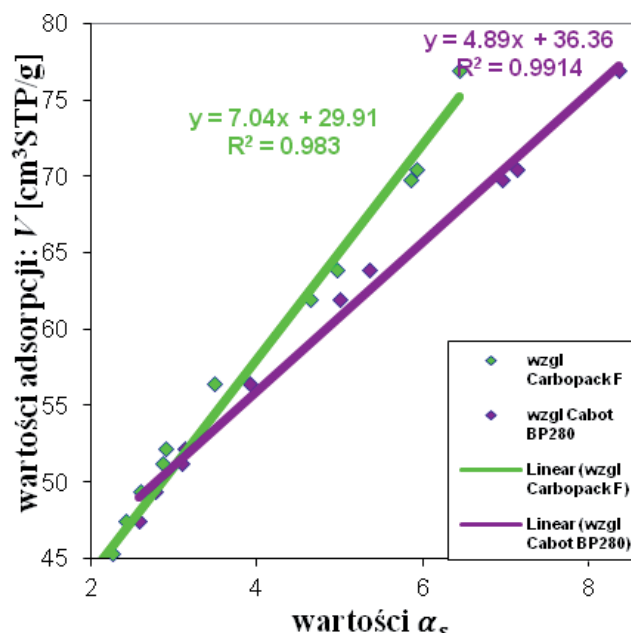
Oddziaływania atomów i cząsteczek ze strukturami próbek grafenu GO i RGO uwzględniono w interpretacji statycznych niskotemperaturowych danych adsorpcyjnych. Wyznaczono dwukrotnie niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu w 77 K, a do scharakteryzowania właściwości adsorpcyjnych próbek grafenu metodą porównawczą α_s zastosowano wartości średnie adsorpcji. Tak uzyskane dane adsorpcyjne odnoszono do wzorcowych danych adsorpcji N₂ na sadzach grafityzowanych: Carbopack F ($S_{BET} = 6,8 \text{ m}^2/\text{g}$), dotychczas rzadko stosowanych do obliczania wartości zredukowanej adsorpcji N₂ na adsorbentach węglowych [7], i Cabot BP280 ($S_{BET} = 41 \text{ m}^2/\text{g}$) [8], które są często stosowane do obliczania wartości zredukowanej adsorpcji N₂ na węglach aktywnych.

Próbki grafenu utlenionego (RO) i zredukowanego (RGO) mają powierzchnie właściwe oszacowane na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji N₂ w temperaturze 77 K w przedziale ciśnień względnych $0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,35$, wynoszące odpowiednio około 27,6 i 71,5 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Porównując wartości powierzchni właściwej dla adsorbentów odniesienia badanych próbek grafenu, tj. GO i RGO, odnosi się wrażenie, że w tym przypadku wartości adsorpcji N₂ w 77 K na sadzy Cabot BP280 są mniej stosowne, ponieważ w odniesieniu do badanych próbek grafenu GO i RGO ma zbyt dużą powierzchnię właściwą S_{BET} , szczególnie w odniesieniu do próbki GO. Przebiegi zredukowanych izoterm adsorpcji azotu w 77 K na sadzach grafityzowanych Cabot BP280 i Carbopack F, przedstawiono na Rysunkach 3-4, natomiast wartości parametrów charakteryzujących właściwości adsorpcyjne badanych próbek grafenu zestawiono w Tabelach 3 i 4.



Rysunek 3 Przebiegi zależności $V[\text{cm}^3\text{STP/g}] = f(\alpha_s)$ dla próbki grafenu utlenionego GO, dla przedziału $0,046 < \alpha_s < 0,96$ w przypadku stosowania wzorcowych zredukowanych wartości adsorpcji N_2 na sadzy grafityzowanej Cabot BP280 oraz dla przedziału $0,046 < \alpha_s < 0,496$ w przypadku stosowania sadzy grafityzowanej Carbopack F



Rysunek 4 Przebiegi zależności $V[\text{cm}^3\text{STP/g}] = f(\alpha_s)$ dla próbki grafenu utlenionego RGO, dla przedziału $2,1 < \alpha_s < 8,36$ w przypadku stosowania wzorcowych zredukowanych wartości adsorpcji N_2 na sadzach grafityzowanych Cabot BP280 oraz Carbopack F

2.4 Pomiary chromatograficzne

Pomiary chromatograficzne, metodą odwróconej chromatografii gazowej (IGC), przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego firmy UNICAM typ 610 wyposażonego w detektor płomie-

Tabela 3 Wartości parametrów charakteryzujących badane próbki grafenu GO i RGO obliczone na podstawie niskotemperaturowej izotermi azotu w 77 K

Próbki grafenu	$S_{BET};$ m^2/g	$S_{me};$ cm^2/g
GO	27,6	112
RGO	71,5	469

niowo-jonizacyjny (FID) pracujący w zakresie czułości High. Do zmiany sygnału analogowego na sygnał cyfrowy stosowano przetwornik analogowo-cyfrowy UNICAM 4880 Data Handling System. W celu uzyskania warunków nieskończonego rozcieńczenia do kolumny dozowano kilkanaście razy pary substancji testowych za pomocą strzykawki firmy Hamilton typ 7000.5KH o pojemności $0,5 \text{ mm}^3$, a następnie obliczano wartość średnią czasu retencji środka ciężkości pików z ośmiu pomiarów o najbardziej zbliżonych czasach retencji. Każdy pik chromatograficzny został zarejestrowany dla częstości próbkowania sygnału wynoszącego 25 Hz i opisany dwoma funkcjami matematycznymi. Spośród wszystkich dostępnych funkcji, do opisu otrzymanych pików zostały wybrane funkcje Exponentially-Modified Gaussian (ozna-

Tabela 4 Wartości parametrów charakteryzujących badane próbki grafenu GO i RGO obliczone metodą α_z

Adsorbent odniesienia	GO				RGO			
	$S_c;$ m^2/g	$S_{zew};$ m^2/g	$V_{mi};$ cm^3/g	$V_{me};$ cm^3/g	$S_c;$ m^2/g	$S_{zew};$ m^2/g	$V_{mi};$ cm^3/g	$V_{me};$ cm^3/g
Cabot BP280 $S_{BET} = 41 \text{ m}^2/\text{g}$	26,3	5,1	0,0013	0,024	67,3	13,6	0,0025	0,0053
Carbopack F $S_{BET} = 6,8 \text{ m}^2/\text{g}$	13,9	7,5	0,0028	0,018	40,1	18,0	0,0028	0,0463

czona EMG, równanie 5) oraz Pearsona IV (oznaczona P4, równanie 6), które najdokładniej opisywały profile pików i dla których uzyskano najwyższą wartość współczynnika korelacji nieliniowej r^2 [9]:

$$c(t) = \frac{h_{\max} w \sqrt{2\pi}}{2s} \exp\left(\frac{t_R^{sc} - t}{s} + \frac{w^2}{2s^2}\right) \left[\frac{s}{|s|} - \operatorname{erf}\left(\frac{t_R^{sc} - t}{\sqrt{2s}} + \frac{w}{\sqrt{2s}}\right) \right] \quad (5)$$

$$c(t) = \frac{h_{\max} \left[1 + \frac{(t - \frac{ws_2 - t_R^{sc}}{2s_1})^2}{w^2} \right]^{-s_1} \exp\left\{ -s_2 \left[\frac{1}{\tan\left(\frac{t - \frac{ws_2 - t_R^{sc}}{2s_1}}{c}\right)} + \frac{1}{\tan\left(\frac{s_2}{2s_1}\right)} \right] \right\}}{\left(1 + \frac{s_2^2}{4s_1^2} \right)^{-s_1}} \quad (6)$$

gdzie:

- $c(t)$ – zmiana stężenia adsorbentu w czasie (zmiany wskazań detektora w czasie t)
- t – czas elucji substancji testowej (lub czas rejestracji pików)
- h_{\max} – wysokość (amplituda) pików elucyjnych
- w – szerokość pików (dla różnych funkcji parametr ten dobierany jest zależnie od wysokości pików elucyjnych)
- s, s_1 i s_2 – parametry związane z symetrią pików
- t_R^{sc} – czas retencji środka ciężkości pików.

Efekt oddziaływania atomu lub/i cząsteczki z powierzchniami zredukowanego i utlenionego grafenu jest charakteryzowany na podstawie parametrów funkcji potencjalnych. Natomiast sumaryczny efekt energetyczny oddziaływań wszystkich cząsteczek lub/i atomów, które wprowadzono do strumienia gazu nośnego w momencie dozowania, jest charakteryzowany za pomocą wartości funkcji termodynamicznych molowej różniczkowej entalpii adsorpcji $[\Delta H_{\text{ads}}]$ i molowej różniczkowej entropii adsorpcji $[\Delta S_{\text{ads}}]$. Wartości uprzednio wymienionych funkcji termodynamicznych można oszacować na podstawie hiperbolicznej zależności właściwej objętości retencji (odniesionej do temperatury kolumny, jednostkowej masy i powierzchni właściwej wypełnienia kolumny) od temperatury kolumny $[V_{g(T)}^{(lg)}]$ [10]:

$$\ln\left(\frac{V_{g(T)}^{(lg)}}{T}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} + \ln(R S_{\text{BET}} m_{\text{ads}}) \quad (7)$$

gdzie:

- $V_{g(T)}^{(lg)}$ – właściwa objętość retencji odniesiona do jednostkowej masy próbki grafenu w kolumnie
- T – temperatura kolumny
- R – uniwersalna stała gazowa
- ΔH_{ads} – molowa entalpia adsorpcji
- ΔS_{ads} – molowa entropia adsorpcji

- S_{BET} – powierzchnia właściwa adsorbentu
- m_{ads} – masa adsorbentu w kolumnie.

3. Dyskusja wyników

W wyniku przeprowadzonych badań chromatograficznych w warunkach idealnej, nieliniowej chromatografii dokładnie oszacowano wartości molowej różniczkowej entalpii i entropii adsorpcji adsorbatów na powierzchniach próbek grafenu. Wartości bezwzględne molowej różniczkowej entalpii i entropii adsorpcji rosną wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczkach n-alkanów ($C_5 - C_8$). Potwierdzono istnienie „efektu kompensacji termodynamicznej”, czyli zależności pomiędzy molową różniczkową entalpią adsorpcji a molową różniczkową entropią adsorpcji dla n-alkanów ($C_5 - C_8$). Uzyskany efekt wskazuje na silniejszą adsorpcję n-alkanów o dłuższym łańcuchu, czemu towarzyszy silniejsze oddziaływanie cząsteczki adsorbentu z atomami warstwy grafenu oraz zadość czyni podstawowej zasadzie chromatograficznej, że silniejszym oddziaływaniami adsorbat-adsorbent towarzyszy dłuższy czas retencji.

Uzyskanie dla badanych próbek grafenu liniowych przebiegów zależności $(-\Delta S_{\text{ads}}) = f(-\Delta H_{\text{ads}})$ potwierdza, że n-alkany oddziałują niespecyficznie z powierzchniami próbek grafenu. Oznacza to, że „efekt kompensacji termodynamicznej” jest spełniony dla badanych układów adsorpcyjnych z użyciem próbek grafenu i n-alkanów jako adsorbatów. Należy jednak zaznaczyć, że otrzymane dla próbek grafenu zależności charakteryzujące „efekt kompensacji termodynamicznej” mogą być interpretowane jedynie dla warunków idealnego, nieliniowego mechanizmu chromatografowania substancji testowych ze złóż utlenionego i zredukowanego grafenu.

Powszechnie wiadomo, że istnieje kilka rodzajów oddziaływań specyficznych, zwanych również hydrofilowymi. Istnieje również kilka rodzajów oddziaływań niespecyficznych, zwanych dyspersyjnymi lub hydrofobowymi [11]. Należą tutaj oddziaływania związane z występowaniem wiązań wodorowych oraz wiązań π , efektów sterycznych orbitali molekularnych i oddziaływań akceptorowo-donorowych. Natomiast składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej, zwana również składową Londona, charakteryzuje własności istotne w przewidywaniu zachowania powierzchni niepolarnych adsorbentów, takich jak

materiały węglowe poddawane działaniu wodoru. Oddziaływania specyficzne pojawiają się w przypadku tworzenia wiązania wodorowego, oddziaływań kwasowo-zasadowych, oddziaływań orbitali π i efektów przestrzennych. Natomiast dyspersyjna składowa Londona swobodnej energii powierzchniowej dominuje w przypadku niepolarnych adsorbentów, takich jak odwodniona krzemionka wygrzewana w wodorze.

Potwierdzono prawdziwość zasady, że im dokładniej była wyznaczona linia referencyjna, tym precyzyjniej określano oddziaływania i dokładniej wyznaczano wartości $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ i $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{vdW}}$. Dla wszystkich badanych układów wartości odchylenia standardowego σ dla otrzymanych linii referencyjnych można scharakteryzować poprzez:

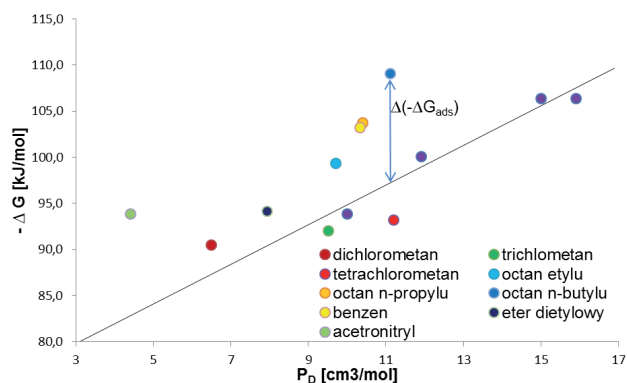
- wiarygodność wartości $V_{g(T)}^{(\text{lg})}$ oraz wyznaczonych na ich podstawie wartości molowej różniczkowej entalpii adsorpcji i molowej różniczkowej entropii adsorpcji,

- poprawność wartości parametrów fizykochemicznych wybranych do obliczeń, tak zwanego deskryptora (w prezentowanej pracy była to wartość molowej polaryzacji deformacyjnej, P_D).

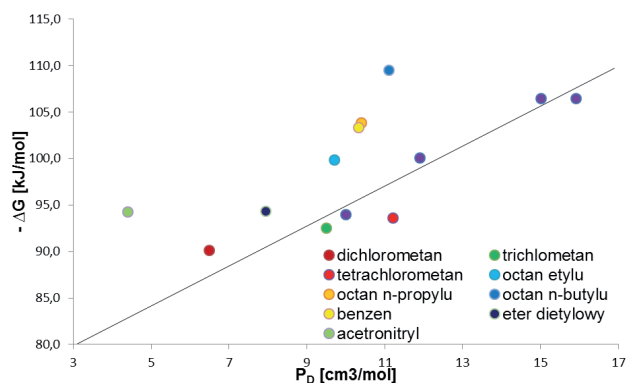
W celu określenia oddziaływań akceptorowo-donorowych pomiędzy adsorbentem i cząsteczkami substancji testowej, do kolumny chromatograficznej, w której znajduje się badane ciało stałe, dozowane są substancje o ściśle zdefiniowanych właściwościach akceptorowo-donorowych. Związek pomiędzy oddziaływaniami adsorbat-adsorbent oraz właściwościami akceptorowo-donorowymi układu adsorpcyjnego ma szczególne znaczenie w przypadku materiałów węglowych. Wszystkie siły międzycząsteczkowe, pojawiające się między fragmentami cząsteczki adsorbentu a powierzchnią grafenu, muszą być traktowane jako te oddziaływania, które w dużym stopniu determinują własności układu jako całości i są opisywane czasem retencji środka ciężkości substancji testowej. Zależności $\Delta G = f(P_D)$ zostały przedstawione na Rysunkach 5 i 6.

Biorąc pod uwagę czasy retencji oraz wartości entalpii swobodnej dla stosowanych adsorbatów, można je sklasyfikować na podstawie sił ich oddziaływania z atomami i grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchniach próbek grafenu:

1. Adsorbaty, których wielkość oddziaływań jest niewielka: n-alkany;
2. Adsorbaty, które oddziałują ze średnią siłą: dichlorometan, trichlorometan, tetrachlorometan oraz benzen;



Rysunek 5 Zmiana wartości molowej różniczkowej swobodnej entalpii adsorpcji ΔG_{ads} dla pików substancji testowych opisanych funkcją matematyczną Pearson 4, eluowanych ze złoża adsorbentu RGO



Rysunek 6 Zmiana wartości molowej różniczkowej swobodnej entalpii adsorpcji ΔG_{ads} dla pików substancji testowych opisanych funkcją matematyczną EMG, eluowanych ze złoża adsorbentu RGO

3. Adsorbaty, które silnie oddziałują: acetonitryl, eter dietylowy, octan etylu, octan n-propylu oraz octan n-butylu.

Uprzednio przedstawiona klasyfikacja oparta jest na metodologii oszacowania wkładu specyficznej energii adsorpcji, której nie można oddzielić od innych rodzajów oddziaływań cząsteczek adsorbatów, o różnych właściwościach akceptorowo-donorowych, z warstwami atomów badanych próbek grafenu [12].

Poza tym należy wziąć pod uwagę to, że według koncepcji twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona atom tlenu w grupie karboksylowej jest twardą zasadą, ponieważ posiada cztery wolne elektrony walencyjne [13]. Cząsteczki octanu etylu, octanu n-propylu oraz octanu n-butylu wykazują jednak właściwości amfoteryczne.

Aby scharakteryzować właściwości akceptorowo-donorowe powierzchni badanych próbek grafenu metodą IGC, konieczne jest zbadanie oddziaływań specyficznych pomiędzy badaną powierzchnią ciała stałego i dwoma wzorcowymi adsorba-

tami. Jednym z nich jest substancja będąca donorem elektronów (zasada Lewisa) DN, a drugim substancja o właściwościach elektrono-akceptorowych (kwas Lewisa) AN. Teoria zaproponowana przez Gutmanna i rozwinięta przez Riddle i Fowkesa, dotycząca liczb AN* i DN, jest przydatna w badaniach ciał stałych metodą IGC, chociaż nie w tym celu została wprowadzona [14, 16]. Wartości liczb AN* i DN potrzebne do obliczeń zestawiono w Tabeli 5.

Właściwości różnych adsorbentów są charakteryzowane między innymi za pomocą parametrów K_A i K_D , obliczanych na podstawie funkcji termodynamicznych wyznaczanych metodą odwróconej chromatografii gazowej. Wymienione parametry są empiryczną miarą tendencji atomów do przyjmowania elektronów (K_A – parametr charakteryzujący właściwości akceptorowe) i ich oddawania (K_D – parametr charakteryzujący właściwości donorowe). Wartości parametrów K_A i K_D mogą być obliczone na podstawie następującej zależności:

$$\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}} = K_A \cdot \text{DN} + K_D \cdot \text{AN}^* \quad (8)$$

gdzie:

- $\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej entalpii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- DN – liczba donorowa w skali zaproponowanej przez Gutmanna [13]
- K_A – parametr charakteryzujący właściwości akceptorowe
- AN* – liczba akceptorowa w skali zaproponowanej przez Riddle-Fowkesa [15]
- K_D – parametr charakteryzujący właściwości donorowe.

Należy zaznaczyć, że wartość entalpii adsorpcji oddziaływań specyficznych [$\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}}$] można oszacować stosując następującą zależność:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{SP}} = \Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}} + T \cdot \Delta S_{\text{ads}}^{\text{SP}} \quad (9)$$

gdzie:

- $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej energii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- $\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej entalpii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- $\Delta S_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej entropii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- T – temperatura kolumny.

Przyjmuje się, że w czasie elucji substancji testowych wartości parametrów K_A i K_D obliczone tym sposobem teoretycznie są niezależne od temperatury kolumny.

Tabela 5 Wartości liczb AN* i DN dla stosowanych adsorbatów [13, 14]

Adsorbat	DN [kJ/mol]	AN* [kJ/mol]
dichlorometan	0	16,3
trichlorometan	0	22,6
octan etylu	71,6	6,3
eter dietylowy	80,4	5,9
acetonitryl	59	19,7

Wartości parametrów K_A i K_D oraz ilorazu K_A/K_D obliczone zostały dla badanych adsorbentów:

1. bez uwzględnienia efektu entropowego:

$$\frac{(-\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}})_i}{\text{AN}_i^*} \approx K_A \frac{\text{DN}_i}{\text{AN}_i^*} + K_D \quad (10)$$

2. z uwzględnieniem efektu entropowego:

$$\frac{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\text{SP}})_i}{\text{AN}_i^*} \approx K_A \frac{\text{DN}_i}{\text{AN}_i^*} + K_D \quad (11)$$

gdzie:

- $\Delta H_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej entalpii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{SP}}$ – wartość molowej energii adsorpcji oddziaływań specyficznych
- DN – liczba donorowa w skali zaproponowanej przez Gutmanna
- K_A – parametr charakteryzujący właściwości akceptorowe
- AN* – liczba akceptorowa w skali zaproponowanej przez Riddle-Fowkesa
- K_D – parametr charakteryzujący właściwości donorowe
- indeks dolny i oznacza zastosowany adsorbat.

Na podstawie analizy wyników zamieszczonych w Tabeli 6 można stwierdzić, że otrzymane wartości parametrów K_A i K_D zależą od zastosowanej metody ich wyznaczania.

Wszystkie własności, zarówno grup funkcyjnych na powierzchniach próbek grafenu, jak i grup występujących w cząsteczkach adsorbatów, mają istotny wpływ na wartości parametrów K_A i K_D oraz ilorazu K_A/K_D . Parametry K_A i K_D odzwierciedlają zachowania powierzchni badanych próbek grafenu jako akceptorów lub donorów elektronów. W celu określenia charakteru powierzchni stosuje się następującą skalę:

$$\frac{K_A}{K_D} \geq 1,1 \quad (12)$$

powierzchnia o właściwościach akceptorowych

Tabela 6 Wartości parametrów K_A i K_D oraz ilorazu K_A/K_D obliczone dla badanych próbek grafenu

Adsorbent	Funkcja matematyczna	Równanie 10			Równanie 11		
		K_A	K_D	K_A/K_D	K_A	K_D	K_A/K_D
RGO	P4	0,0322	0,0738	0,4363	0,0459	0,1699	0,2702
	EMG	0,0682	0,0909	0,7503	0,0495	0,1731	0,2860
GO	P4	1,1372	0,4292	2,6485	1,0762	0,4950	2,1729
	EMG	0,0790	0,0023	34,3478	0,4040	0,1470	2,7502

$$0,9 < \frac{K_A}{K_D} < 1,1 \quad (13)$$

powierzchnia obojętna

$$\frac{K_A}{K_D} \leq 0,9 \quad (14)$$

powierzchnia o właściwościach donorowych.

Analizując wyniki otrzymane dla próbek grafenu, można stwierdzić, że powierzchnia próbki RGO ma właściwości elektrono-donorowe, natomiast powierzchnia próbki GO ma właściwości elektrono-akceptorowe. Choć różnice nie są duże, można zakładać, że obie próbki w czasie chromatografowania mieszaniny adsorbatów o różnych właściwościach elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych będą wykazywać właściwości kwasowe i zasadowe. Najważniejszym efektem badań właściwości kwasowo-zasadowych materiałów węglowych, metodą odwróconej chromatografii gazowej, jest możliwość jednoznacznego określenia właściwości ich powierzchni.

4. WNIOSKI

Chociaż budowa przestrzenna badanych próbek grafenu jest względnie prosta, to opis oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy cząsteczkami adsorbatów i atomami lub grupami powierzchniowymi próbek grafenu jest bardzo trudny.

Na podstawie przeprowadzonych badań utlenionego i zredukowanego grafenu można przedstawić następujące spostrzeżenia:

1. Otrzymanie liniowych zależności $\Delta G = f(P_D)$ potwierdza uzyskanie idealnych liniowych warunków chromatografowania n-alkanów dla ich granicznych rozcieńczeń.

2. Uzyskane wyniki potwierdzają, że metoda odwróconej chromatografii gazowej jest dobrym narzędziem do badania właściwości akceptorowo-donorowych grafenu.

3. Wyniki otrzymane metodą odwróconej chromatografii gazowej oraz XPS dostarczają informacji, które pozwalają poznać istotę adsorpcji fizycznej zachodzącej w warunkach dynamicznych na powierzchniach próbek grafenu oraz właściwości chemiczne tych powierzchni.

4. Na podstawie otrzymanych wyników parametrów K_A i K_D oraz ich ilorazów można sformułować następujące wnioski:

a) Adsorbenty o właściwościach amfoterycznych i zasadowych, dla których wartości liczby akceptorowej AN* przyjmują względnie niskie wartości, a wartości liczby donorowej DN są względnie duże, są długo eluowane ze złożeń próbek grafenu. Natomiast czas retencji adsorbatów o właściwościach kwasowych i obojętnych, dla których liczba akceptorowa AN* przyjmuje względnie duże wartości, a liczba donorowa DN przyjmuje wartość 0, a dla chlorku metylenu i chloroformu jest krótki.

b) Obliczone wartości parametrów K_A i K_D , ich ilorazy oraz wyniki oznaczeń składu powierzchniowego metodą XPS próbek grafenu wzajemnie się uzupełniają, umożliwiając dokładniejszą interpretację właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni badanych próbek grafenu.

c) Zaproponowana charakterystyka donorowych i akceptorowych właściwości badanych próbek grafenu jako adsorbentów może być wykorzystana tylko w przypadku względnie słabych oddziaływań adsorbat-powierzchnia złoża, które występują w czasie chromatografowania adsorbatów w złożu adsorbentu w kolumnie, ponieważ metodą odwróconej chromatografii gazowej nie można badać silnych oddziaływań adsorbat-adsorbent.

5. Błędy popełniane w czasie wyznaczania wartości składowej specyficznej swobodnej entropii adsorpcji ΔG_{ads}^{SP} kumulują się i mają istotny wpływ na otrzymane wartości parametrów K_A i K_D oraz ich ilorazu.

6. Oddziaływania specyficzne powierzchni próbek RGO i GO z substancjami testowymi o różnych właściwościach kwasowych lub zasadowych

zależą w dużym stopniu od rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych oraz rozkładu gęstości elektronowej na orbitalach cząsteczkowych substancji testowych.

Zaprezentowane w tej pracy wyniki chromatograficznych badań właściwości adsorpcyjnych próbek utlenionego oraz zredukowanego grafenu umożliwiają jednoznaczną charakterystykę powierzchniowych właściwości akceptorowo-donorowych tych materiałów. Wyjaśnienie spo-

sobu, w jaki elektrony są wymieniane pomiędzy atomami powierzchniowymi grup funkcyjnych zlokalizowanych w strukturze próbek grafenu a aktywnymi grupami cząsteczek substancji testowych, nie jest możliwe.

Podziękowania: Praca była częściowo finansowana z grantu NCN Grant UMO-2013/09/B/ST5/00076.

LITERATURA

- [1] Sitko R., Zawisza B., Malicka E., Trends in Anal. Chem., 51, 2013, 33.
- [2] Hummers W., Offeman R., J. Am. Chem. Soc., 80, 1958, 1339.
- [3] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Nguyen S. B. T., Ruoff R. S., Carbon, 45(7), 2007, 1558.
- [4] Siderius D. W., Gelb L. D., J. Chem. Phys., 135, 2011, 084703.
- [5] Siderius D. W., Gelb L. D., J. Chem. Phys., 135(8), 2011, 084703-1.
- [6] Rege S. U., Yang R. T., Models for the pore-size distribution of microporous materials from a single adsorption isotherm w: J. Tóth (Wyd.), Adsorption – theory, modeling, and analysis, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [7] Kruk M., Li Z., Jaroniec M., Betz W., Langmuir, 15, 1999, 1435.
- [8] Kruk M., Jaroniec M., Bereznitski Y., J. Coll. Interface Sci., 128, 1996, 282.
- [9] Di Marco V. B., Bombi G. G., J. Chromatogr. A, 931, 2001, 1.
- [10] Grajek H., J. Chromatogr. A, 1145, 2007, 1.
- [11] Cazes J., Scott R. P. W., Chromatography theory, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [12] Grajek H., Badania zależności pomiędzy danymi retencji w odwróconej chromatografii gazowej i parametrami adsorpcyjnymi węgla aktywnych, rozprawa habilitacyjna, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2003.
- [13] Tse-Lok Ho, Hard and soft acids and bases principle in organic chemistry, Academic Press, New York, 1977.
- [14] Gutmann V., The donor-acceptor approach to molecular interactions, Plenum Press, New York, 1978.
- [15] Riddle F. L., Fowkes F. M., J. Am. Chem. Soc., 112, 1990, 3259.