

Streszczenie

Prezentowana rozprawa doktorska opisuje wyniki prac badawczych nad warstwami nanomateriałów węglowych wytworzonymi metodami Langmuira. Badania miały na celu określenie wpływu procesu przygotowania zawiesiny, rozmiarów nanomateriałów węglowych oraz obecności barwnika na właściwości elektryczne i optyczne warstw, jak również pokazanie możliwości zastosowania wybranych warstw do poprawy parametrów pracy ogniwo litowo-jonowych. Uzyskane wyniki zostały opisane w czterech artykułach naukowych z listy *Journal Citation Reports*.

W celu zbadania wpływu procesu przygotowania zawiesin na właściwości otrzymanych z nich warstw mieszaninę grafenu i dichlorometanu poddano działaniu ultradźwięków o mocach 60 W i 20 W przez okres czasu od 1 min do 180 min. Następnie z uzyskanych zawiesin wytworzono warstwy metodą Langmuira-Schaefera. Badania właściwości elektrycznych wykazały znaczący wzrost rezystancji powierzchniowej otrzymanych warstw w przypadku zastosowania wyższej mocy ultradźwięków podczas przygotowania zawiesiny. Na podstawie analizy wyników badań uzyskanych za pomocą spektroskopii rozproszenia Ramana oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wyjaśniono przyczyny wzrostu rezystancji powierzchniowej. Wykazano, że za wzrost rezystancji powierzchniowej odpowiedzialna była nie, jak początkowo zakładano, rosnąca ilość defektów, ale ich rodzaj. Badania te pozwoliły zoptymalizować proces przygotowania zawiesiny.

W dalszym etapie badań przygotowano zawiesiny wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) o różnym rozkładzie statystycznym średnic. Dla warstw wytworzonych metodą Langmuira-Schaefera zostały zmierzone rezystancje powierzchniowe i zarejestrowane widma transmitancji w zakresie UV-Vis. Następnie, wykorzystując metodę oscylujących barier, wyznaczono dla warstw Langmuira wartości zespolonych modułów kompresowalności oraz ścinania. Analiza otrzymanych wyników pokazała, że z powodu deformacji plastycznych warstw MWCNT w kierunku prostopadłym do kierunku kompresji warstwy, nie zawsze obserwuje się wzrost anizotropii rezystancji wraz z malejącą średnicą MWCNT. Dodatkowo, zauważono

korelację pomiędzy grubością ścianek MWCNT a przesunięciem maksimum pasma absorpcji w zakresie UV.

Na kolejnym etapie prac podjęto próbę zwiększenia współczynnika transmitancji warstw MWCNT. Do zrealizowania tego celu wykorzystano barwnik organiczny, który dodano do zawiesiny MWCNT i utworzono warstwy. Zastosowanie ftalocyjaniny cynkowej, która w warstwie wykazuje niską absorbancją w zakresie UV-Vis oraz silną fluorescencję, umożliwiło zwiększenie transmitancji otrzymanych warstw mieszanych do wartości około 98 %. Dodatkowo, uzyskano informacje na temat oddziaływań pomiędzy MWCNT a ftalocyjaniną cynkową. Zaobserwowano silne oddziaływania przyciągające pomiędzy MWCNT a makrocyklem oraz słabe oddziaływania odpychające pomiędzy MWCNT a grupami tert-butyłowymi ftalocyjaniny. Wykazano także, możliwość stosowania technik Langmuira do wyznaczania progów perkolacji wyrażonych jako ułamek masowy, ułamek powierzchniowy oraz gęstość powierzchniowa. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano strategię doboru materiałów, która pozwala na optymalizację wartości rezystancji powierzchniowej warstw mieszanych. Opracowano także metodę pozwalającą na względnie łatwy i dokładny sposób określenia ułamków powierzchni zajmowanych przez każdy ze składników warstwy bez konieczności wykonania czasochłonnych badań mikroskopowych, która może mieć istotny wpływ na dalszy rozwój badań związanych z wyznaczaniem progów perkolacji.

Ostatni etap badań dotyczył możliwości zastosowania warstw MWCNT w technologii wytwarzania ogniw litowo-jonowych i ich wpływu na parametry pracy ogniwa. W tym celu zmodyfikowano kolektor prądowy katody poprzez naniesienie cienkiej warstwy MWCNT na jego powierzchnię. Wprowadzona modyfikacja pozwoliła na redukcję oporów wewnętrznych ogniwa, co spowodowało wzrost pojemności ogniw dla wysokich gęstości prądu ładowania/wyładowania. Ponadto, zastosowana modyfikacja umożliwiła zgromadzenie nawet do 43 % większej ilości energii podczas cyklu ładowania w porównaniu do elektrody referencyjnej.