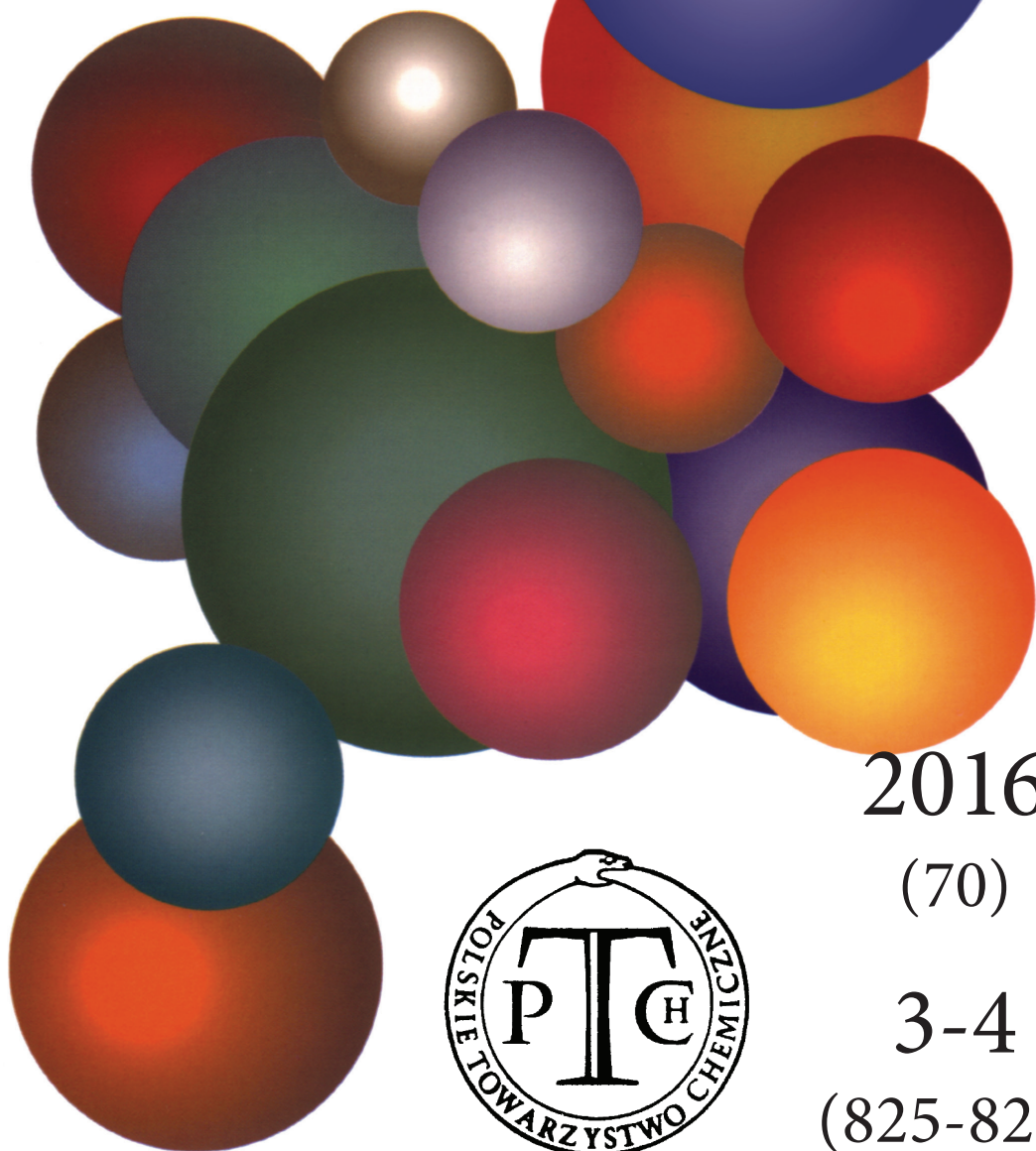


WIADOMOŚCI *chemiczne*

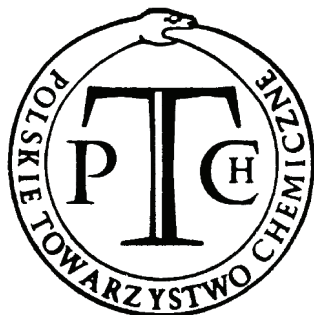


2016

(70)

3-4

(825-826)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez MNiSW

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI, ANDRZEJ KUTNER,
PIOTR PANETH (PRZEWODNICZĄCY), K. MICHAŁ PIETRUSIEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, GRZEGORZ SCHROEDER, ANDRZEJ SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZERSKI, LUDWIK KOMOROWSKI, MIROŚLAW SOROKA,
MARIA SUSZYŃSKA, SŁAWOMIR SZAFERT, ANDRZEJ TROCHIMCZUK

REDAKTOR NACZELNY

ZDZISŁAW LATAJKA

SEKRETARZ REDAKCJI

BEATA ŚWIĄTEK-TRAN

BARBARA LATKO (FINANSE)

KAZIMIERA LUKJAN (KOLPORTAŻ)

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

tel.: 71 375 73 89, tel./fax: 71 322 14 06

e-mail: wchem@wchuwr.pl

INTERNET

<http://www.wchuwr.pl/wiadchem.htm> (English abstracts)

<http://www.dbc.wroc.pl> (pełne teksty publikacji od roku 2006)

„Wiadomości Chemiczne” są wydawane w ramach serii *Acta Universitatis Wratislaviensis*

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2016

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w marcu-kwietniu 2016

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa

tel. 22 517 78 12, fax 22 517 78 11, e-mail: k2@druk-k2.pl

BRONISŁAWA MORAWIECKA
1926–2016

W dniu 11 lutego 2016 roku odeszła od nas Bronisława Morawiecka – wychowawca wielu pokoleń biochemików, wielce zasłużona dla Uniwersytetu Wrocławskiego i organizacji życia naukowego w naszym kraju. Była wieloletnim dyrektorem dawnego Instytutu Biochemii i Biologii Molekularnej Uniwersytetu Wrocławskiego oraz kierownikiem Zakładu Biochemii Molekularnej.

Studiowała biologię na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Wrocławskiego. Na IV roku studiów podjęła pracę jako zastępca asystenta w Zakładzie Fizjologii Roślin kierowanym przez prof. Helenę Krzemieniewską. Następne lata swojej pracy naukowej poświęciła biochemii. Rozpoczęła je wolontariatem w Katedrze Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej we Wrocławiu kierowanej przez prof. Tadeusza Baranowskiego, kontynuatora znakomitej polskiej szkoły biochemii stworzonej we Lwowie przez Jakuba Parnasa. W roku 1959 przeszła na Uniwersytet Wrocławski do organizowanej przez prof. Mejsbaum-Katzenellenbogen Katedry Biochemii i tam przechodziła kolejno przez wszystkie szczeble kariery akademickiej zakończonej w roku 1985 tytułem profesora zwyczajnego.

Główny tor zainteresowań naukowych prof. Morawieckiej stanowiły białka roślinne. W roku 1962 przebywała na rocznym stypendium fundacji Rockefellera na Uniwersytecie Berkeley w laboratorium prof. Melvina Calvina, laureata Nagrody Nobla. Prowadziła tam badania nad biosyntezą białka podczas fotosyntezy.

Prof. Bronisława Morawiecka jest twórczynią szkoły badań nad strukturą i funkcją lektyn oraz roślinnych i grzybowych fosfataz kwaśnych. Efektem tych badań jest wykazanie, że większość roślinnych fosfataz to metaloenzymy a także wyjaśnienie funkcji komponenty cukrowej w fosfatazach drożdży. Rezultaty tych badań opisane zostały w 83 publikacjach i trzech monografiach.

Prof. Bronisława Morawiecka była znakomitym organizatorem życia naukowego i procesu dydaktycznego. Byłą osobą niesłychanie dynamiczną, a przede wszystkim – skuteczną. Jej to zawdzięczamy intensywny rozwój Instytutu Biochemii na Uniwersytecie Wrocławskim, Jako wieloletni dyrektor tej placówki dbała o wykształcenie liczącej się w świecie nauki kadry naukowej, inicjując lub popierając wyjazdy zagraniczne młodej kadry nawet w najtrudniejszych czasach funkcjonowania nauki w PRL. Z niezrównaną energią zdobywała fundusze na rozbudowę i modernizację ówczesnego Instytutu Biochemii (potem Instytutu Biochemii i Biologii Molekularnej) z siedzibą na Tamce i adaptację nowych pomieszczeń przy ul. Przybyszewskiego. Efekty tej pracy i dalszy rozwój dały asumpt do budowy

nowego budynku Wydziału Biotechnologii, której trzon stanowi dawniejszy Instytut Biochemii i Biologii Molekularnej.

Należy wspomnieć, że w roku 1959, kiedy to powstała na Uniwersytecie Wrocławskim Katedra Biochemii, biochemia była tylko specjalnością na kierunku studiów biologia.. Przez wiele lat zabiegała o to, aby tę specjalność przekształcić w samodzielny kierunek studiów.

Prof. Bronisława Morawiecka pełniła na Uniwersytecie Wrocławskim liczne funkcje, począwszy od prodziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych, skończywszy na stanowisku prorektora ds. nauki i współpracy z zagranicą, którą pełniła w latach 1987–1990. Posiadała ważną na kierowniczym stanowisku zdolność do podejmowania szybkich, odważnych i skutecznych decyzji.

Ogromne zasługi położyła w organizowaniu życia naukowego i dydaktyki akademickiej również w skali krajowej. W latach 1991–1997 była członkiem Komitetu Badań Naukowych, gdzie była przewodniczącą Zespołu Nauk Biologicznych, Nauk o Ziemi i Ochrony Środowiska. Przez wiele lat z wielkim zaangażowaniem koordynowała w Polsce międzynarodowy program edukacyjny Tempus Biology, dzięki czemu dziesiątki studentów odbywało semestralne staże w europejskich uczelniach, co w latach 90. poprzedniego wieku było nie lada osiągnięciem i szansą na unowocześnienie procesu dydaktycznego.

Była czynnym członkiem wielu organizacji naukowych. Między innymi: Polskiego Towarzystwa Biochemicznego (którego została członkiem honorowym), Polskiego Towarzystwa Botanicznego, Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego, była członkiem Komitetu Biochemii i Biofizyki przy Prezydium PAN, członkiem – założycielem Eurobio (europejskie stowarzyszenie uniwersyteckich wydziałów biologii), oraz członkiem INTERLEC – organizacji zrzeszającej naukowców zajmujących się badaniem lektyn. Była również redaktorem czasopisma *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*.

Za swoją pracę była wielokrotnie nagradzana i odznaczana, m.in. Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski oraz Medalem Komisji Edukacji Narodowej.

Bronisława Morawiecka była Osobą pełną energii, dowcipną, sprawiedliwą; była dobrym i życzliwym ludzkiem Człowiekiem. Zawsze znajdowała czas dla innych – dla pracowników, studentów. Interesowała się ich losem i problemami, doradzała i pomagała w trudnych sytuacjach życiowych. Choć znała swoją wartość, była Osobą skromną, nie zabiegającą o zaszczyty ani korzyści materialne. Miała jedną, rzadko spotykaną cechę – potrafiła autentycznie cieszyć się z cudzych sukcesów. I taką pozostanie w naszej pamięci.

*Prof. dr hab. Aleksandra Kubicz
Prof. dr hab. Wiesław Wątor*

**SYNTEZA I AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA
POCHODNYCH PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY**
**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF
PYRROLO[2,3-*d*]PYRIDAZINE DERIVATIVES**

Aleksandra Redzicka¹, Beata Tylińska²

¹ *Katedra i Zakład Chemii Leków Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu
ul. Borowska 211, 50-556 Wrocław*

e-mail: aleksandra.redzicka@umed.wroc.pl

² *Katedra i Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu
ul. Borowska 211a, 50-556 Wrocław*

e-mail: beata.tylinska@umed.wroc.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Syntezy pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny
 - 1.1. Synteza pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny z pochodnych pirolu
 - 1.2. Synteza pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny z pochodnych pirydazyny
 - 1.3. Synteza pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny z innych substratów
2. Aktywność farmakologiczna pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny
 - 2.1. Aktywność przeciwnowotworowa
 - 2.2. Aktywność przeciwwirusowa
 - 2.3. Aktywność przeciwzapalna - inhibitory PDE IV
 - 2.4. Aktywność hamująca wydzielanie soku żołądkowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Aleksandra Redzicka ukończyła Wydział Chemii na Uniwersytecie Wrocławskim. Obecnie jest adiunktem w Katedrze i Zakładzie Chemii Leków Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu. Zajmuje się syntezą związków o potencjalnej aktywności przeciwbólowej, przeciwnowotworowej i przeciwbakteryjnej.

Dr inż. Beata Tylińska ukończyła Wydział Chemii na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie jest adiunktem w Katedrze i Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu. Stopień doktora nauk farmaceutycznych uzyskała w 2008 roku. Obecnie zajmuje się syntezą nowych pochodnych pirydo[4,3-*b*]karbazolu.

ABSTRACT

Pyrrolo[2,3-*d*]pyridazines are one of the four structural isomers of the bicyclic ring system containing pyrrole moiety condensed with a pyridazine ring. This review presents most of the literature data about synthetic pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine derivatives and their biological activity. These 5,6-diazaindole analogues were first synthesized by Fischer et. al. in 1928. Compounds containing the pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine scaffold can be synthesized from different substrates, but the syntheses may be classified into two main categories: annulation of pyrrole ring on to pyridazine derivatives or annulation of pyridazine ring on to pyrrole derivatives.

Pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine derivatives have attracted considerable interest, owing to diverse biological activities. Most of them have been studied as antitumor and antiviral. Pyrrolo[2,3-*d*]pyridazines can also be used as acid pump antagonist.

Keywords: pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine derivatives, biological activity, synthesis

Słowa kluczowe: pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, aktywność biologiczna, synteza

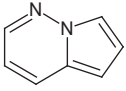
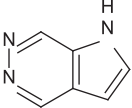
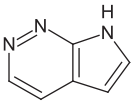
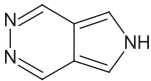
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

PMB	– parametoksybenzyl
TFA	– kwas trifluorooctowy
MsCl	– chlorek mesylu
DMSO	– dimetylosulfotlenek
TBAB	– bromek tetrabutylamoniowy
CAN	– azotan amonowo-cerowy(IV)
Cp	– cyklopentadienyl
HCMV	– ludzki wirus cytomegalii (ang. <i>human cytomegalovirus</i>)
HCV-1	– wirus zapalenia wątroby typu C (ang. <i>hepatitis C virus</i>)
HER-1	– ludzki receptor dla nabłonkowego czynnika wzrostu nazywany jest również; EGRF (ang. <i>human epidermal growth factor receptor 1</i>)
HER-2	– ludzki receptor dla nabłonkowego czynnika wzrostu; nazywany jest również ErbB2 (ang. <i>human epidermal growth factor receptor 2</i>)
HIV	– ludzki wirus niedoboru odporności (ang. <i>human immunodeficiency virus</i>)
HSV-1	– wirus opryszczki pospolitej typu 1 (łac. <i>herpes simplex virus 1</i>)
PDE IV	– fosfodiesteraza IV (ang. <i>phosphodiesterase IV</i>)
PEP	– fosfoenolopirogronian (ang. <i>phosphoenolopyruvate</i>)

WPROWADZENIE

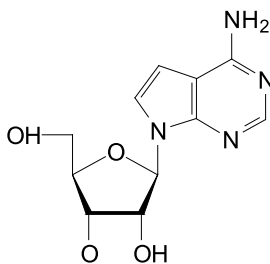
Pirolopirydazyny to skondensowane układy heterocykliczne, składające się z pierścienia pirolu oraz 1,2-diazyny. Mogą one występować w postaci czterech izomerów strukturalnych, których wzory oraz nazwy (zwyczajowe, systematyczne oraz najczęściej stosowane) przedstawiono w Tabeli 1. Tylko w przypadku izomeru [1,2-*b*] pirydazyny układ posiada 2 atomy azotu, z których jeden jest wspólny zarówno dla pierścienia pirolu jak i pirydazyny. Pozostałe izomery mają trzy atomy azotu w układzie. Typ sprzężenia (1,2-*b*, 2,3-*c*, 2,3-*d* oraz 3,4-*d*) w znaczącym stopniu determinuje właściwości biologiczne pochodnych pirolopirydazyny.

Tabela 1. Wzory strukturalne, nazwy zwyczajowe i systematyczne pirolopirydazyn
Table 1. Structural formulas, common and systematic names of pyrrolopyridazines

Nazwa chemiczna najczęściej stosowana	Wzór strukturalny	Nazwa zwyczajowa	Nazwa systematyczna (IUPAC)
Pirolo[1,2- <i>b</i>]pirydazyna		5-azaindolizyna	1,2-diazabicyklo[4.3.0]non-2,4,6,8-tetraen
Pirolo[2,3- <i>d</i>]pirydazyna		1,5,6-triazainden, 5,6-diazaindol	3,4,9-triazabicyklo[4.3.0]non-1,2,4,7-tetraen
Pirolo[2,3- <i>c</i>]pirydazyna		6,7-diazaindol	2,3,9-triazabicyklo[4.3.0]non-1,2,4,7-tetraen
Pirolo[3,4- <i>d</i>]pirydazyna		2,5,6-triazainden, 5,6-diazaizindol	3,4,8-triazabicyklo[4.3.0]non-1,2,4,6-tetraen

Profil aktywności farmakologicznej pirolopirydazyn jest bardzo szeroki. Poprzez wpływ na różnorodne układy enzymatyczne oraz interakcje z receptorami błonowymi związki te działają przeciwnowotworowo [13–21], przeciwwirusowo [13–15, 22] i przeciwzapalnie [16, 17]. Dodatkowo hamują wydzielanie soku żołądkowego [23, 24].

W literaturze najczęściej opisywane są pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, z uwagi na ich analogię strukturalną do tubercydyny (Rys. 1) która jest naturalnym antybiotykiem wyizolowanym ze szczepów *Streptomyces*. Wykazuje ona właściwości zarówno przeciwdrobnoustrojowe jak i dodatkowo przeciwnowotworowe [7].



Tubercydyna

Rysunek 1

Figure 1

W poniższym artykule przedstawiona więc będzie synteza i właściwości farmakologiczne pochodnych pirolopirydazyn o tym typie sprzężenia.

1. SYNTEZY UKŁADU PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY

Jako pierwsi pirolo[2,3-*d*]pirydazyny zsyntetyzowali w roku 1928 Fischer i współpracownicy [1]. Wyjściowym substratem była odpowiednia 2,3-dipodstawiona pochodna pirolu. Od tego czasu jeszcze wielu chemików otrzymywało pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny według tej samej strategii [2-6]. Innym materiałem wyjściowym do syntezy tych pochodnych 5,6-diazaindolu były układy zawierające substrat pirydazynowy. Synteza z wykorzystaniem pirydazynowego substratu została po raz pierwszy opisana w literaturze przez Cook and Castle w 1973 roku [7].

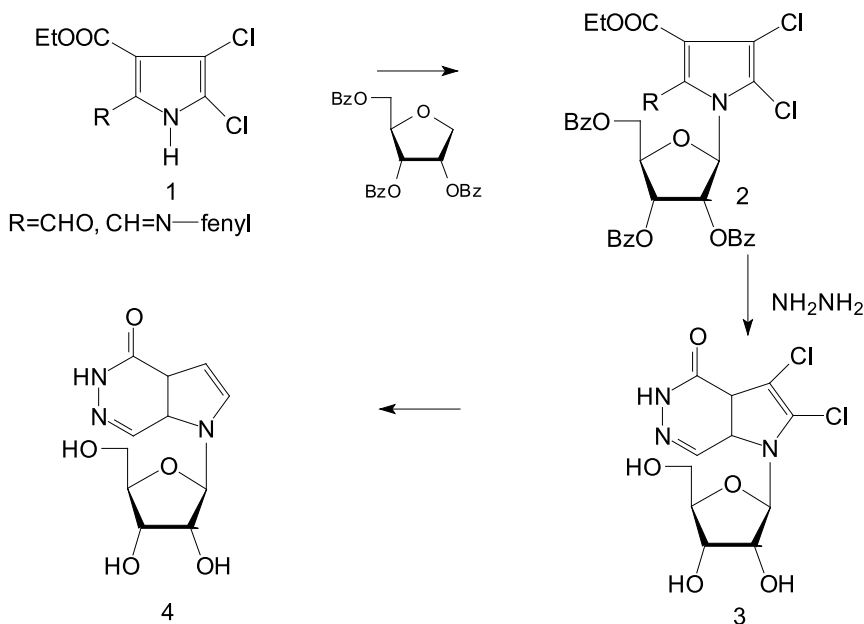
Generalnie w piśmiennictwie naukowym opisywane są dwie drogi otrzymywania pirolo[2,3-*d*]pirydazyn. Różnią się one rodzajem wyjściowego substratu. Związek użyty do syntezy może więc być pochodną pirolu (zostanie do niego dobudowany pierścień pirydazyny) bądź pochodną pirydazyny (dobudowany zostanie wtedy pięcioczłonowy pierścień pirolu). W literaturze zaproponowano również użycie innych substratów. Nowością w otrzymywaniu pirolo[2,3-*d*]pirydazyn jest opracowana przez Zhang i współautorów synteza typu one-pot [12].

1.1. SYNTEZA POCHODNYCH PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY Z POCHODNYCH PIROLU

Jak już wspomniano pierwszą syntezę pirolopirydazyn z użyciem β,β' -pirolu zaproponował Fischer [1]. Od tego czasu zaczęto wykorzystywać ten substrat zmieniając jedynie rodzaje podstawników i sposób cyklizacji docelowego układu [2-5, 13].

Jednym z takich dipodstawionych pochodnych pirolu wykorzystanym do syntezy pirolo[2,3-*d*]pirydazyny jest ester etylowy kwasu 4,5-dichloro-2-formylo-

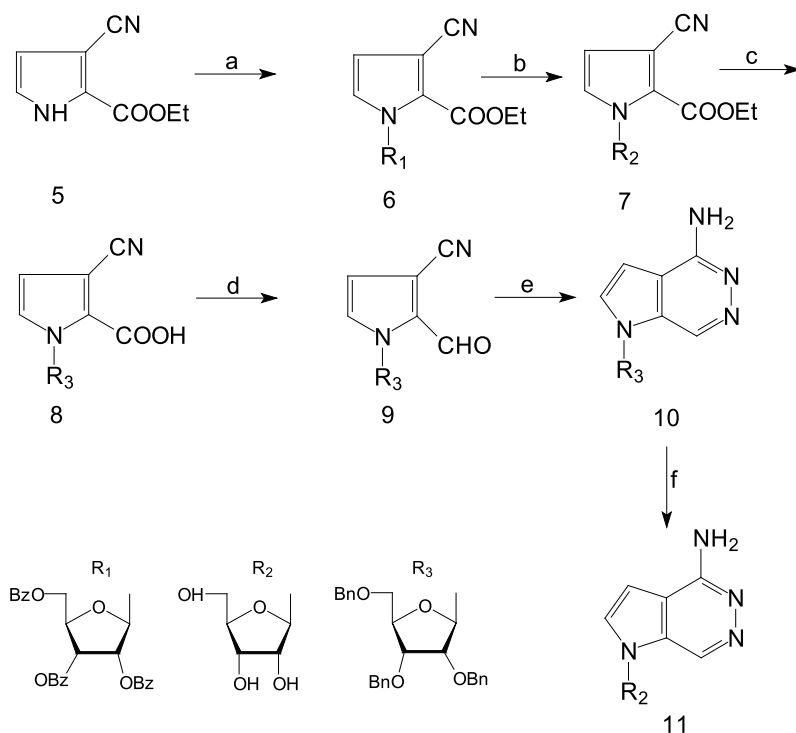
-1*H*-pirolo-3-karboxylowego **1**. Celem autorów było, oprócz dobudowania drugiego pierścienia heterocyklicznego, wprowadzenie do układu reszty cukrowej istotnej w badaniach farmakologicznych. Zaplanowana reakcja przebiegała zgodnie ze Schematem 1.



Schemat 1
Scheme 1

W reakcji soli sodowej wyjściowego związku **1** z 1-bromo-2,3,5-tri-*O*-benzoilo-*D*-rybofuranozą otrzymano z 50% wydajnością związek **2** (4,5-dichloro-2-formylo-1-(2,3,5-tri-*O*-benzoilo- β -*D*-rybofuranozylo)-1*H*-pirolo-3-karboxylan etylu), który ogrzewano w absolutnym etanolu z bezwodną hydrazyną uzyskując dichloropochodną pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **3**. Pochodną **3** przekształcono w docelowy związek **4** przez katalityczną dehalogenację z użyciem palladu na węglu w atmosferze wodoru. Wydajność ostatniego etapu syntezy wynosiła 30–60% [4].

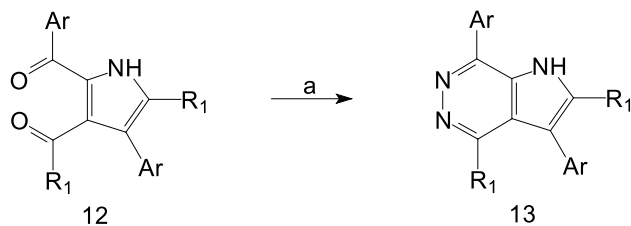
Według podobnej strategii otrzymane zostały pirolo[2,3-*d*]pirydazyny przez Maeda i współautorów [6]. Nie znali oni pracy swoich poprzedników i byli przekonani, że są prekursorami tak prowadzonej syntezy. Substratem wykorzystanym przez nich był 3-cyano-pirolo-2-karboxylan etylu **5**. Reakcja przebiegała zgodnie ze Schematem 2. Istotnym dla syntezy docelowych struktur była redukcja grupy kwasowej **8** do aldehydu **9**. W wyniku reakcji kondensacji związku **9** (autorzy otrzymali tylko β -*D*-diastereoizomer) z dichlorowodorkiem hydrazyny uzyskano pochodną pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **10**, którą przekształcono w docelowy związek **11** (wydajność 30%).



a) NaH, R₁Cl, b) NaOEt/EtOH, c) KOH/BnBr, d) (COCl)₂, LiAl[(CH₃)CO]₃H
 e) H₂NNH₂·2HCl, f) BCl₃

Schemat 2
 Scheme 2

Pirol[2,3-*d*]pirydazyny **13** uzyskiwano również w reakcji kondensacji 2,3-dipodstawionej pochodnej pirolu **12** z wodzianem hydrazyny (Schemat 3).



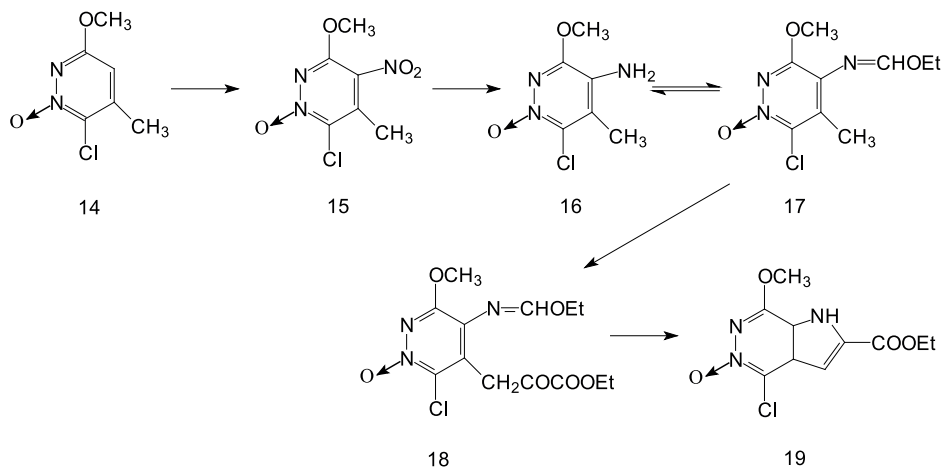
Ar = Ph, tolyl, R₁ = i-Pr
 a) N₂H₄H₂O, EtOH

Schemat 3
 Scheme 3

Reakcja przebiegała w łagodnych warunkach a produkty **13** otrzymano z 70–80% wydajnościami [12].

1.2. SYNTEZA POCHODNYCH PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY Z POCHODNYCH PIRYDAZYNY

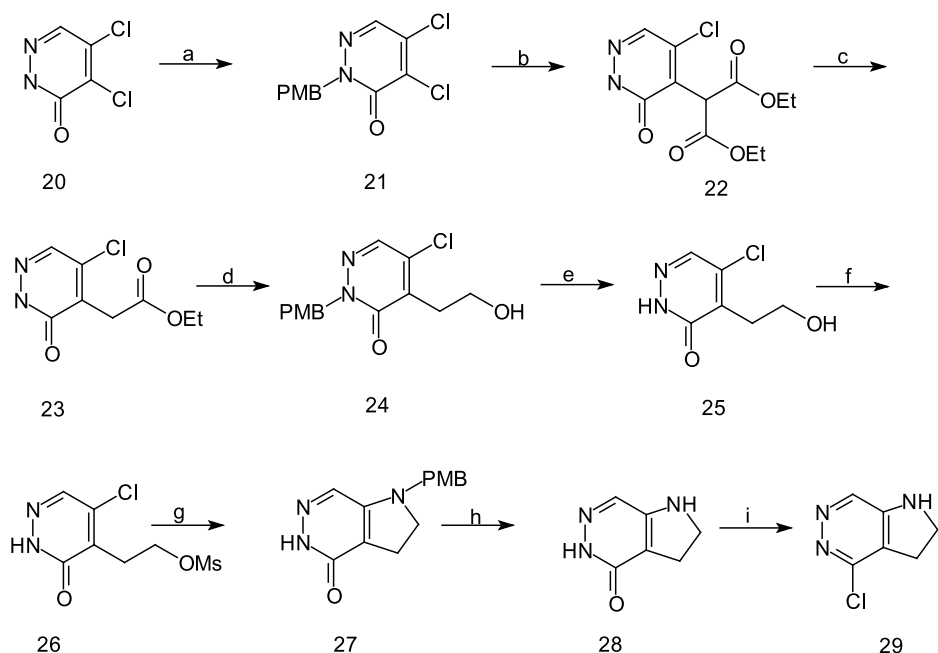
Syntezę pirolo[2,3-*d*]pirydazyny z wykorzystaniem rdzenia pirydazynowego zaproponował po raz pierwszy w 1973 roku Cook and Castle [7]. Zaproponowany przez nich sposób na otrzymanie tego układu przedstawiono na Schemacie 4.



Schemat 4
Scheme 4

Prekursorem użytym do syntezy był 1-tlenek etylo-4-etoksy-metylenoamino-3-metoksy-5-pirydazylopirogonianu **17**. Związek docelowy **19** otrzymano w wyniku kwasowej hydrolizy a następnie cyklodehydratacji (prowadzonej metodą Reisserta). Wydajność tak prowadzonej syntezy wynosiła 84%

Innym substratem użytym do otrzymania pirolo[2,3-*d*]pirydazyny był 4,5-dichloropirydazyn-3-(2H)-on **20** (Schemat 5).

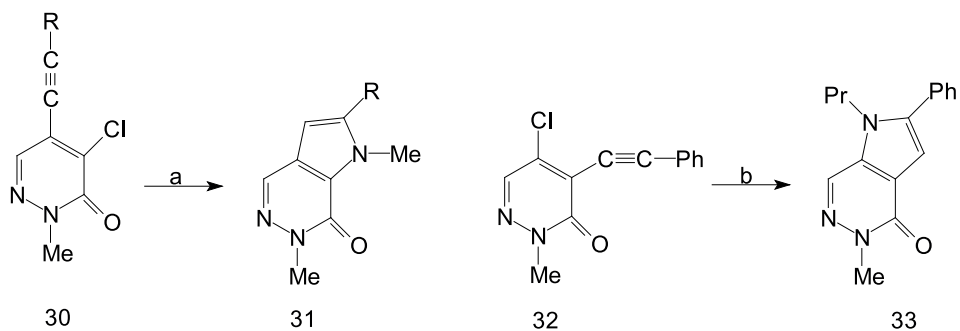


- a) PMBCl, TBAB, KOH, b) malonian dietylu, NaOEt, THF, c) DMSO, H₂O, d) NaBH₄, EtOH, e) CAN, CH₃CN, f) MsCl, Et₃N, g) PMB-NH₂, Et₃N, h) TFA, i) POCl₃

Schemat 5
Scheme 5

Jak wynika ze Schematu 5, po zablokowaniu protonu amidowego, związek **21** poddano reakcji z dietylomalonianem sodu. Następnie po usunięciu ugrupowania etoksykarbonylowego (przez ogrzewanie w DMSO) otrzymano ester **23**, który zredukowano do alkoholu za pomocą borowodorku sodu. Związek **26** otrzymano w reakcji pochodnej **25** z chlorkiem mesyłu, po czym strukturę **26** poddano reakcji cyklizacji otrzymując bicykliczną pochodną **27**. Po usunięciu PMB za pomocą TFA i reakcji z POCl₃ otrzymano docelową chloropochodną pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **29** [8].

W 2003 roku R'kyek i współautorzy do syntezy pirolo[2,3-*d*] pirydazyny wykorzystali pochodne 5-alkinylo-4-chloro i 4-alkinylo-5-chloropirydazynonu (Schemat 6).



a) NH_3 , MeOH, MeCN, NaOEt

b) PrNH_2 , EtOH, NaOEt, EtOH

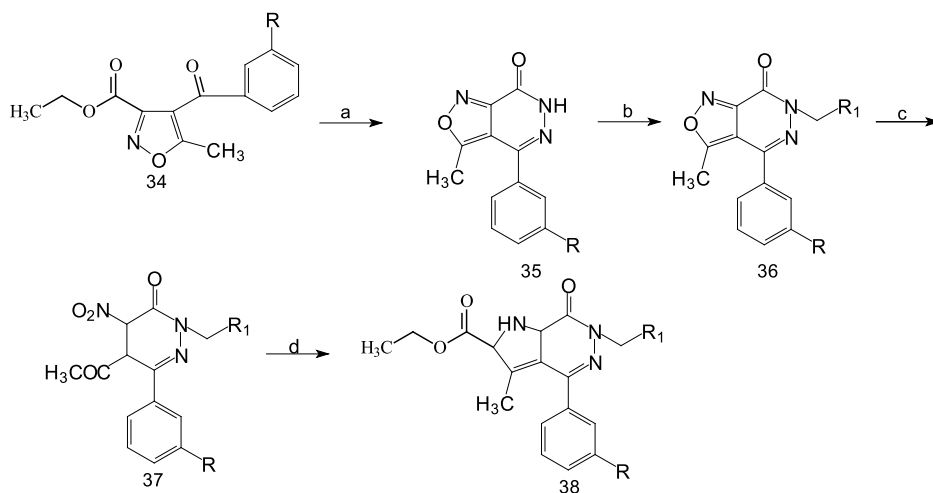
Schemat 6

Scheme 6

Związki **30**, **32** poddano reakcji z różnymi aminami m.in. z amoniakiem, propyloaminą (PrNH_2) w etanolanie sodu. Reakcje przebiegały z dobrymi wydajnościami (50–80%). Autorzy sugerują, znaczącą przydatność obu tych substratów do syntezy finalnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyn. Jednak, jak wynika z eksperymentu, wydajniejszą pochodną jest o-alkanylo-chloropirydazynon **32** [9].

1.3. SYNTEZA POCHODNYCH PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY Z INNYCH SUBSTRATÓW

W roku 1997 Dal Piaz opisał syntezę pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyn. Mimo iż jako wyjściowy substrat użyto pochodnej izoksazolu **34** to kluczowym związkiem był 5-acetylo-2-etylo-4-nitro-6-fenyl-3(2H)-pirydazynon **37**.



R=H, NO₂, Cl, R₁=CH₃, Ph

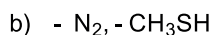
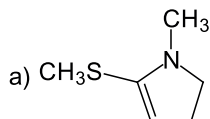
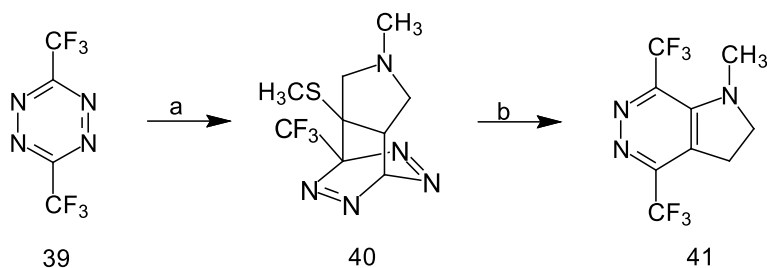
a) NH₂NH₂ b) bromek alkilu c) CAN d) NH₂CH₂COOC₂H₅

Schemat 7

Scheme 7

Związek ten poddano reakcji cyklizacji (w temperaturze pokojowej) z estrem etylowym sarkozyny. Następnie dodano etanolanu sodu, bezwodnego etanolu i ogrzewano w temperaturze 50°C przez 30 minut, reakcję zakwaszono 6N HCl otrzymując docelową pochodną pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **38** [10].

Do syntezy pirolo[2,3-*d*]pirydazyny (metodą cykloaddycji [4+2]) użyto jako wyjściowego materiału 3,6-bis(trifluorometylo)-1,2,4,5-tetrazyny (Schemat 8).

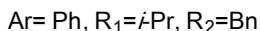
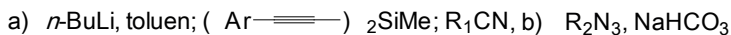
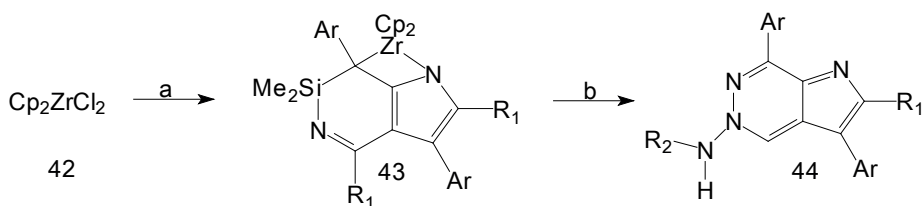


Schemat 8

Scheme 8

Związek **39** w temperaturze pokojowej w bezwodnym dioksanie (w atmosferze azotu) reagował z 1-metylo-2-metylotio-2-pirolidyną. Materiał wyjściowy całkowicie przereagował już po kilku minutach. Utworzony związek przejściowy **40** uległ przegrupowaniu do docelowej piropirydazyny **41**. Wydajność syntezy wynosiła około 51% [11].

Nowością w otrzymywaniu pirolo[2,3-*d*]pirydazyn jest przedstawiona przez Zhanga i współautorów synteza typu one-pot [12].



Schemat 9

Scheme 9

Synteza docelowej pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **44** (Schemat 9) przebiegała dwu-etapowo. Do cyrkonocenu **42** dodano 2 cząsteczki odpowiedniego nitrylu, jedną cząsteczkę nienasyconej pochodnej posiadającej atom krzemu oraz jednej cząsteczki azydki. Pierwszy etap reakcji prowadzono w atmosferze ciekłego azotu, a następnie (w drugim etapie) przez dwie godziny ogrzewano w temperaturze 50°C dodając po

kolei poszczególne substraty. Utworzył się produkt pośredni **43**, który ostatecznie w wyniku ogrzewania z odpowiednim azydkiem doprowadził do otrzymania pirolo[2,3-*d*]pirydazyny **44**. Docelowe struktury otrzymywano z około 50% wydajnościami [12].

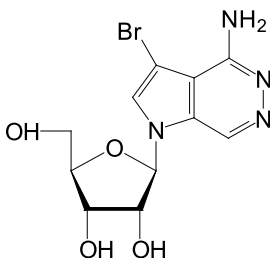
2. AKTYWNOŚĆ FARMAKOLOGICZNA POCHODNYCH PIROLO[2,3-*d*]PIRYDAZYNY

Pirolo[2,3-*d*]pirydazyny są związkami aktywnymi farmakologicznie. Najdokładniej przebadane są ich właściwości cytotoksyczne, prowadzące do zahamowania proliferacji komórek. Mechanizm działania przeciwnowotworowego pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny nie został do końca poznany. Niektóre z nich oddziałują na nieśmiertelne komórki poprzez allosteryczną aktywację izoformy kinazy pirogronianowej [21] inne powodują zahamowanie aktywności kinaz tyrozynowych związanych z receptorem Her-2 [18].

Halogenopochodne tubercydyny, które wykazują wysoką cytotoksyczność, charakteryzują się również właściwościami przeciwwirusowymi skierowanymi przeciwko HCMV oraz HCV-1 [13–15]. Pirolo[2,3-*d*]pirydazyny są również inhibitorami fosfodiesterazy IV [16, 17]. Hamują także aktywność pompy protonowej, zmniejszając tym samym wydzielanie do światła żołądka jonów wodorowych [23, 24].

2.1. AKTYWNOŚĆ PRZECIWNOWOTWOROWA

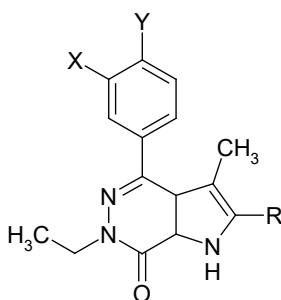
Z uwagi na analogie strukturalną (izomery konstytucyjne) pirolo[2,3-*d*]pirydazyn do tubercydyny (Rys. 1) otrzymano serie pochodnych tego układu posiadających aktywność antyproliferacyjną skierowaną przeciwko liniom komórkowym białaczki (L1210) oraz glejaka złośliwego (H.Ep.2) [13, 14]. Najbardziej aktywną pochodną 3-bromopirolo[2,3-*d*]pirydazyny przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2
Figure 2

Związek ten (Rys. 2) charakteryzuje się około 87 razy większą od tubercydyny wartością stężenia zahamowującego w 50% wzrost komórek glejaka złośliwego oraz tylko sześciokrotnie słabszym od 5-bromotubercydyny działaniem hamującym wzrost linii komórkowej L1210. Dodatkowo substancja ta wykazuje nieznaczną aktywność przeciwwirusową skierowaną przeciwko wirusom należącym do rodziny *Herpesviridae* (HCMV i HCV-1) [13, 14]. Autorzy wykazali, że oprócz atomu bromu istotne znaczenie dla działania przeciwnowotworowego pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny ma również grupa aminowa (C4) oraz ryboza (N1) [13–15].

W 2009 r. kolejną próbę syntezy pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny o przewidywanej aktywności chemioterapeutycznej podjął Del Piaz i współpracownicy. Otrzymali oni związki, których budowę przedstawiono wzorem ogólnym pokazanym na Rysunku 3 [16].



R = COOH, COOC₂H₅, COONH₂, CH₂OH

X = H, F

Y = H, F, Cl

Rysunek 3

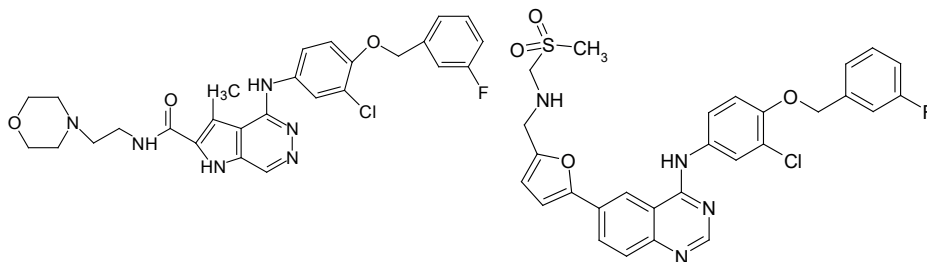
Figure 3

Żadna z otrzymanych pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, w stężeniu równym 100 μM, nie wykazywała silnych właściwości antyproliferacyjnych, tzn. nie powodowała znaczącego zahamowania wzrostu wszystkich linii komórkowych ludzkich nowotworów. Bardzo słabą aktywność posiadał jedynie ester etylowy kwasu 6-etylo-2-fenilo-3-metylo-7-oksopirolo[2,3-*d*]pirydazyn-2-karboksyłowego, który redukował do 54% wzrost komórek raka piersi (linia MCF7) [16].

W tym samym roku Tang Peng Cho wraz z współpracownikami zsyntetyzowali pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, które mają zdolność hamowania aktywności kinaz tyrozynowych związanych z receptorem HER-2. Inhibitory kinaz tyrozynowych (gefitinib, erlotinib, lapatinib) znajdują zastosowanie w leczeniu onkologicznym, gdyż zwiększona ekspresja EGRF (HER-1) oraz ErbB2 (HER-2) może prowadzić do rozwoju nowotworów wywodzących się z komórek nabłonkowych (rak prostaty, piersi, okrężnicy, żołądka, niedrobnokomórkowy rak płuc) [18].

Z pośród zsyntetyzowanych pochodnych pirolo[2,3-*d*]pirydazyny największy potencjał przeciwnowotworowy wykazywała substancja pokazana na Rysunku 4,

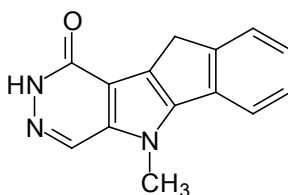
która charakteryzowała się podobną do lepatinibu wartością IC_{50} i wykazywała ponad 100-krotnie większą selektywność w odniesieniu do transferazy związanej z HER-1 [18].



Lepatinib

Rysunek 4
Figure 4

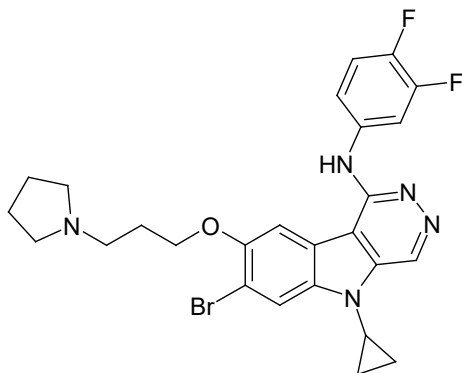
Aktywność nowotworową posiadają również wielopierścieniowe układy posiadające w swej strukturze pirolo[2,3-*d*]pirydazynę. W 2002 roku Murineddu i współpracownicy zsyntetyzowali 1-metylo-2-fenilo-4-oksopirolo[2,3-*d*]pirydazynę, która pozbawiona była działania antyproliferacyjnego. Jednakże modyfikacja strukturalna polegająca na skondensowaniu pirolopirydazyny z indenem, doprowadziła do otrzymania czteropierścieniowego związku 5 (Rys. 5), który wykazywał satysfakcjonującą aktywność oraz szerokie spektrum działania przeciwnowotworowego – substancja ta była najaktywniejsza w stosunku do linii komórkowych nowotworu nerki, okrężnicy oraz białaczki [19].



Rysunek 5
Figure 5

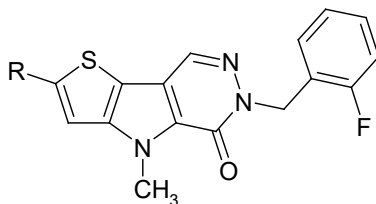
Aktywność cytotoksyczną wielopierścieniowych analogów pirolo[2,3-*d*]pirydazyny potwierdził również Rong Dong Li i współpracownicy, syntetyzując trójcykliczne pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, których modyfikacja strukturalna polegała na skondensowaniu pirolo z pierścieniem fenylowym. Wśród otrzymanych przez Ronga Donga Li związków najsilniejszymi własnościami antyproliferacyjnymi skierowanymi przeciwko liniom komórkowym Bel-7402 (nowotwór wątroby) oraz HT-1080 (włókniakomięsak) charakteryzowała się substancja przedstawiona na Rysunku 6. Co istotne, działała ona około 7 razy silniej od gefetinibu, który jest

zarejestrowanym lekiem, stosowanym w chemioterapii niedrobnokomórkowego raka płuc [20].



Rysunek 6
Figure 6

Z kolei zsyntetyzowane w 2010 r. przez Jinga i współpracowników, oligocykliczne, skondensowane analogi pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, przedstawione wzorem ogólnym na Rysunku 7, hamują wzrost komórek nowotworowych w wyniku nasilenia powinowactwa izoformy M2 kinazy pirogronanowej do fosfoenolpirogronianu [21].



R = Me, COMe, NO₂, CHO

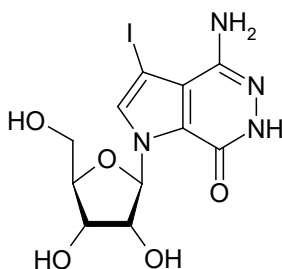
Rysunek 7
Figure 7

Pochodne tieno[2,3-*b*]pirolo[3,2-*b*]pirydazynonu (Rys. 7) powodują allosteryczną aktywację kinazy pirogronanowej, przez co zapobiegają akumulacji intermediatów glikolizy, w konsekwencji hamując proces proliferacji komórek nowotworowych. Spośród zsyntetyzowanych przez Jinga i współpracowników związków najsilniejszy potencjał chemioterapeutyczny wykazuje substancja z podstawnikiem metylokarboksylowym [21].

2.2. AKTYWNOŚĆ PRZECIWWIRUSOWA

Kolejnym profilem aktywności farmakologicznej pirolo[2,3-*d*]pirydazyn jest ich aktywność przeciwwirusowa, która skierowana jest przeciwko wirusom z rodziny *Herpesviridae* [13,14] oraz wirusowi HIV-1 [22].

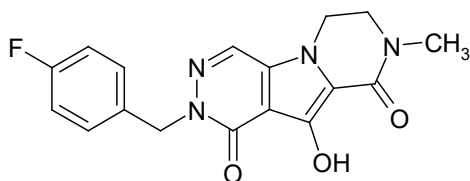
Zsyntetyzowane przez amerykańskich naukowców (Meade, Wotring, Drach, Townsed) halogenowe pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny zawierające karbonylowy atom tlenu w pozycji C7 charakteryzują się nie tylko aktywnością przeciwnowotworową, ale również przeciwwirusową. Związki te wykazują silniejszy efekt przeciwwirusowy w stosunku do HSV-1 oraz HCMV, niż ganciclovirum, który jest jednym ze standardowych leków stosowanych w zakażeniach wywołanych przez wirusy z rodziny *Herpesviridae* [14].



Rysunek 8
Figure 8

Jednakże związek ten (Rys. 8) i jego pochodne oddziałują nieselektywnie, zarówno na zainfekowane wirusem HSV-1, jak i zdrowe komórki [14].

W 2008 roku Wiscount i współpracownicy otrzymali trójcykliczne pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny wykazujące aktywność przeciwwirusową [22].

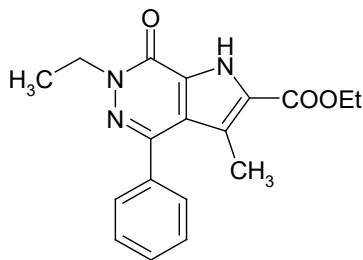


Rysunek 9
Figure 9

Zsyntetyzowane związki są inhibitorami integrazy HIV-1, enzymu umożliwiającego kowalencyjne przyłączenie genomu wirusa do DNA komórki gospodarza, co jest warunkiem koniecznym do przebiegu replikacji. Związki te mogą hamować aktywność enzymu nawet u wirusów zmutowanych, opornych na leki pierwszej generacji (np. reltegravir). Najbardziej aktywną strukturę przedstawiono na Rysunku 9 [22].

2.3. AKTYWNOŚĆ PRZECIWPALNA – INHIBITORY PDE IV

Zsyntetyzowany przez włoskich naukowców (V. Del Piaż i współpracownicy) związek (Rys. 10) jest najdokładniej przebadaną pochodną pirolo[2,3-*d*]pirydazyny, należąca do grupy inhibitorów fosfodiesterazy IV. Zahamowanie PDE IV umożliwia ograniczenie stanu zapalnego oraz rozszerzanie mięśni gładkich oskrzeli [16, 17].



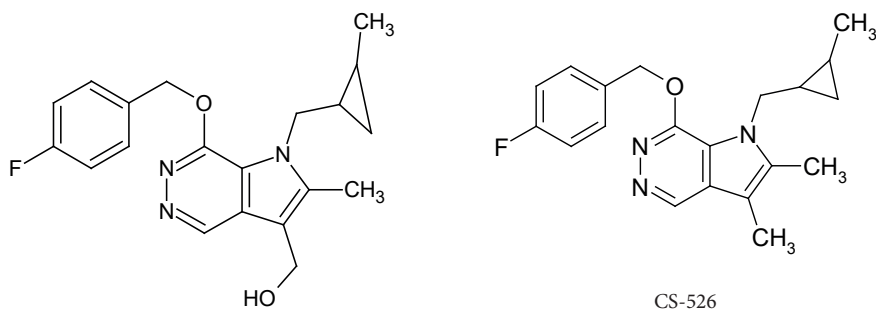
Rysunek 10

Figure 10

Związek ten jest inhibitorem PDE IV o sile działa zbliżonej do leku referencyjnego – rolipramu, satysfakcjonującej selektywności względem fosfodiesterazy typu IV i stosunkowo niskim powinowactwie do miejsca wiązania dla rolipramu (HARBS), z którym połączenie odpowiada za efekty uboczne występujące po zastosowaniu rolipramu [16]. Dodatkowo, w badaniach farmakologicznych, związek ten wykazywał zbliżony do indometacyny efekt przeciwzapalny [16].

2.4. AKTYWNOŚĆ HAMUJĄCA WYDZIELANIE SOKU ŻOŁĄDKOWEGO

Z przeglądu literaturowego wynika iż, pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny (Rys. 11) mają zdolność zmniejszania sekrecji kwasu solnego, w wyniku odwracalnego zahamowania aktywności pompy K^+/H^+ , czego efektem jest spadek wydzielania jonów wodorowych do światła przewodu pokarmowego [23, 24].



Rysunek 11
Figure 11

Ponadto związki te wykazują działanie mukoprotekcyjne [8], przez co nie tylko zapobiegają uszkodzeniu błony śluzowej żołądka przez indometacynę, ale również chronią ją przed działaniem amoniaku, który tworzy się pod wpływem ureazy, enzymu produkowanego przez *Helicobacter pylori* [24]. Dodatkowo hamują wzrost bakterii *H. pylori*, którego obecność w przewodzie pokarmowym może prowadzić do rozwoju choroby wrzodowej żołądka i dwunastnicy. Z badań przeprowadzonych przez Ito i jego współpracowników wynika, iż substancja CS-526 jest znacznie silniejszym inhibitorem pompy protonowej aniżeli zastosowany lek referencyjny – *Rabeprazolom natricum* [24].

PODSUMOWANIE

Z kilkudziesięciu przedstawionych w piśmiennictwie metod syntez układ pirolo[2,3-*d*]pirydazyny częściej otrzymywano z odpowiednio podstawionych pochodnych pirydyny dobudowując do nich pierścień pirolu. Jak dotąd związki będące pochodnymi tego układu nie zostały wprowadzone do leczenia. Jednakże wiele z nich ze względu na swoją aktywność stało się przedmiotem zgłoszeń patentowych [25–33]. Szczególnie interesujące są pirolo[2,3-*d*]pirydazyny dla których przeprowadzono szerokie badania farmakologiczne w kierunku hamowania pompy protonowej (związek CS-526) [24, 34]. Poza aktywnością hamującą wydzielanie soku żołądkowego, którego nadsekrekcja prowadzi do wrzodów żołądka i dwunastnicy, pochodne pirolo[2,3-*d*]pirydazyny wykazują m.in. aktywność przeciwnowotworową, przeciwwirusową i przeciwzapalną.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] H. Fischer, E. Sturm, H. Friedrich, *Ann. Chem.*, 1928, **461**, 244.
- [2] R.N. Castle, M. Tisler, B. Stanovnik, *Chemistry of Heterocyclic Compounds Condensed Pyridazines Including Cinnolines and Phthalazines*, Wiley J. and Sons, 1973, **27**, 766.
- [3] J. Marquet, E. Bisagni, A. Luisfert, *J. Chim. Ther.*, 1968, **3**, 348.
- [4] R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 159.
- [5] N. Girgis, R. Robins, *J. Heterocyclic Chem.*, 1990, **27**, 1989.
- [6] E. Meade, L. Townsend, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1991, **1**, 111.
- [7] D. Cook, R. Castle, *J. Heterocycl. Chem.*, 1973, **10**, 551.
- [8] E. Piatnitski, T. Khan, R. Mamidala, J. Anderson, R. Tangirala, A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 377.
- [9] O. R'kyek, B. Maes, G. Lemiere, R. Dommissie, *Heterocycles*, 2003, **11**, 2471.
- [10] V. Dal Piaz, M.P. Giovannoni, C. Castellana, J.M. Palacios, J. Beleta, T. Domenech, V. Segarra, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 1417.
- [11] N. Haider, K. Mereiter, R. Wanko, *Heterocycles*, 1994, **38**, 1845.
- [12] S. Zhang, J. Zhao, W.-X. Zhang, X. Zhenfeng, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 1626.
- [13] E. Meade, L. Wotring, J. Drach, L. Townsend, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 526.
- [14] E. Meade, L. Wotring, J. Drach, L. Townsend, *J. Med. Chem.*, 1993, **36**, 3834.
- [15] E. Meade, L. Wotring, J. Drach, L. Townsend, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 749.
- [16] V. Dal Piaz, C. Vereggelli, M. Giovannoni, C. Biancalani, A. Cilibrizi, A. Graziano, N. Cesari, *Acta Chim. Slov.*, 2009, **56**, 571.
- [17] V. Dal Piaz, M. P. Giovannoni, C. Castellana, J. M. Palacios, J. Beleta, T. Domenech, V. Segarra, *Eur. J. Med. Chem.*, 1998, **33**, 789.
- [18] P.C.Tang, J. Feng, L. Huang, Z. Xu, L. Cheng, X. Zhang, L. Zhang, B. Hu, *Bioorg Med Chem Lett.*, 2009, **19**, 6437.
- [19] G. Murineddu, G. Cignarella, G. Loriga, G. Pinna, *Chem. Pharm. Bull.*, 2002, **50**, 754.
- [20] R.D. Li, X. Zhao, S. Yu, P. Gong, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2007, **340**, 426.
- [21] J. Jiang, M. Boxer, M. Vander, M. Shen, A. Skoumbourdis, N. Southall, H. Veith, W. Leister, Ch. Austin, H. Won Park, J. Inglese, L. Cantle, D. Auld, C. Thomas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, **20**, 3387.
- [22] C. Wiscount, P. Wiliams, L. Tran, M. Embrey, T. Fisher, V. Sherman, C. Homnick, D. Staas, T. Lyle, J. Wai, J. Vacca, Z. Wang, P. Felock, K. Stillmock, M. Witmer, M. Miller, D. Hazuda, A. Day, L. Gabryelski, L. Ecto, W. Schleif, D. DiStefano, Ch. Kochansky, M. Anari, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, **18**, 4581.
- [23] H. Iwabuchi, M. Hagihara, N. Shibakawa, K. Matsunobu, H. Fujiwara, Zgłoszenie patentowe US 2004/0014762A1, 2004 patent.
- [24] K. Ito, K. Kinoshita, A. Tomizawa, F. Inaba, Y. Morikawa-Inomata, M. Makino, K. Tabata, N. Shibakawa, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 2007, **323**, 308.
- [25] T. Aono, S. Murai, F. Itoh, M. Yamaoka, M. Nakao, *Eur. Pat. Appl.* 1996 EP 733633.
- [26] K. Ito, M. Hagihara, N. Shibakawa, M. Shimizu, *PCT Int. Appl. WO 2004058768*, 2004, 33.
- [27] M. Hagihara, N. Shibakawa, K. Matsunobu, H. Fujiwara, K. Ito, *PCT Int. Appl. WO 2000077003*, 2000, 42.
- [28] B. Deng, J. Feng, L. Zhang, *PCT Int. Appl. WO 2007082470*, 2007, 124.
- [29] H. Iwabuchi, M. Hagihara, N. Shibakawa, K. Matsunobu, H. Fujiwara, *PCT Int. Appl. WO 2001058901 A1*, 2001, 84.

**IZOLACJA I IDENTYFIKACJA NATURALNYCH
SUBSTANCJI BARWIĄCYCH OBECNYCH
W PRÓBKACH FARB ARTYSTYCZNYCH
I TKANINACH POCHODZENIA HISTORYCZNEGO**

**ISOLATION AND IDENTIFICATION OF NATURAL
DYESTUFFS PRESENT IN ARTISTIC PAINTS
AND TEXTILES OF HISTORICAL ORIGIN**

**Olga Otłowska*, Magdalena Śliwka-Kaszyńska,
Aleksander Kołodziejczyk**

*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: olgotlow@student.pg.gda.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Substancja barwiąca
2. Chemiczna klasyfikacja barwników organicznych
3. Laki barwnikowe
4. Techniki analityczne stosowane do identyfikacji barwników organicznych
5. Rozdzielenie chromatograficzne
6. Spektrometria mas
7. Charakterystyczne drogi fragmentacji wybranych grup substancji barwiących
8. Metody izolacji substancji barwiących z włókien i ze spoiw malarskich
9. Zastosowanie technik chromatograficznych i spektralnych w analizie barwników pobranych z obiektów muzealnych

Uwagi końcowe

Podziękowania

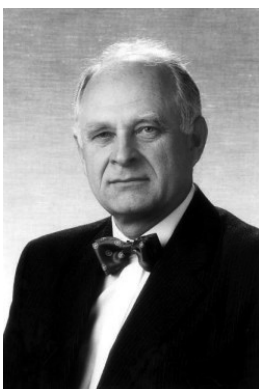
Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Olga Otłowska – absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, w roku 2012 ukończyła studia na kierunku Technologia Chemiczna uzyskując tytuł magistra – inżyniera. Od 2013 roku doktorantka w Katedrze Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej. Pod opieką dr hab. Magdaleny Śliwka-Kaszyńskiej realizuje pracę doktorską dotyczącą identyfikacji naturalnych barwników organicznych w historycznych farbach artystycznych. Obecnie realizuje projekt grantowy *Preludium* pt. „Identyfikacja organicznych substancji barwiących stosowanych przez XIX-wiecznych polskich artystów. Badanie wpływu promieniowania UV na proces starzenia się barwników, identyfikacja produktów ich rozkładu” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki.



Dr hab. Magdalena Śliwka-Kaszyńska – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Stopień doktora w zakresie nauk chemicznych uzyskała na Politechnice Gdańskiej w 1997 roku, przedstawiając rozprawę doktorską pt. „Chiralne ligandowymienne fazy stacjonarne. Otrzymywanie i zastosowanie w HPLC”. Na przełomie lat 2000–2001 odbyła pierwszy podoktorski staż naukowy w Hiszpanii na Uniwersytecie *del Pais Vasquo* (San Sebastian). W latach 2001–2002 przebywała na stażu naukowym we Francji w *Centre National de la Recherche Scientifique delegation Regionale* (Pau), jako jedna z pierwszych z PG stypendystek Komisji Europejskiej w ramach 5 Programu Ramowego (fundacja Marie Curie). W 2011 roku uzyskała tytuł doktora habilitowanego. Na przełomie 2011–2012 roku odbyła trzymiesięczną praktykę w *American University in Cairo* (Egipt), gdzie uczestniczyła w projekcie badawczym z zakresu Chemii Archeologicznej. Obecnie prowadzi badania nad identyfikacją naturalnych organicznych substancji barwiących i produktów ich fotodegradacji obecnych w różnego typu obiektach muzealnych (historyczne farby artystyczne, tkaniny, manuskrypty). Jest autorką szeregu prac naukowych z zakresu chromatografii cieczowej i syntezy organicznej.



Aleksander Kołodziejczyk – urodzony 8 czerwca 1942 roku w Bielsku-Białej, profesor nauk chemicznych, obecnie profesor emeritus Politechniki Gdańskiej. Po ukończeniu w 1966 r. studiów magisterskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej podjął pracę na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej i na niej doczekał się emerytury. Na tej uczelni w 1973 roku obronił pracę doktorską, a sześć lat później habilitacyjną. W 1993 r. otrzymał tytuł profesora. Pełnił odpowiedzialne funkcje: dyrektora Instytutu, prorektora ds. kształcenia PG, a w latach 1996–2002 rektora Politechniki Gdańskiej. Był przewodniczącym Rady Rektorów Pomorza Gdańskiego i wiceprzewodniczącym Konferencji Rektorów Polskich Uczelni Technicznych. Od 2008 roku jest Przewodniczącym Rady Naukowej Biblioteki Gdańskiej PAN. W pracy naukowej skupił się na chemii związków naturalnych. W dorobku naukowym znajduje się ponad 90 oryginalnych publikacji naukowych, ponad 20 artykułów przeglądowych, ponad 120 komunikatów konferencyjnych drukowanych w postaci streszczeń, 5 patentów, 60 artykułów popularno-naukowych i publicystycznych, 4 skrypty uczelniane, jedna monografia wydana przez PWN, pt. *Naturalne związki organiczne*. Od kilku lat dużo uwagi poświęca popularyzowaniu nauki. Wygłosił ponad 70 wykładów popularno-naukowych dla uczniów szkół ponadpodstawowych, dla słuchaczy Uniwersytetu Trzeciego Wieku i na innych forach.

ABSTRACT

natural organic dyes are group of substances that belong to various types of chemical compounds. The most commonly used in paintings and dyeing textiles were naturally occurring dyestuffs from group of anthraquinones, flavones and indigoid dyes. Identification of coloring substances present in historical artistic paints provides relevant information for a wide range of specialists dealing with works of art and in the field of conservation science. This research presents a review of analytical techniques (mainly chromatographic and spectroscopic) used for identification of dyes. It also describes the methods of colorants isolation from historical artistic paints and textiles. Furthermore, the article presents a brief characteristics of fragmentation reactions of selected groups of dyestuffs, which is useful in their identification.

Keywords: natural organic dyes, analysis LC-DAD-MS, extraction, historical artistic paints

Słowa kluczowe: naturalne barwniki organiczne, analiza LC-DAD-MS, ekstrakcja, historyczne farby artystyczne

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

APCI	– jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
C.I.	– numer koloru wg Międzynarodowego Indeksu Barw (ang. <i>colour index</i>)
CID	– fragmentacja przez zderzenia (ang. <i>collision – induced dissociation</i>)
DAD	– detektor diodowy (ang. <i>diode array detector</i>)
DMF	– dimetyloformamid (ang. <i>dimethylformamide</i>)
DMSO	– dimetylosulfotlenek (ang. <i>dimethyl sulfoxide</i>)
EDTA	– kwas etylenodiaminotetraoctowy (ang. <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i>)
ESI	– jonizacja poprzez elektrorozpylanie (ang. <i>electrospray ionization</i>)
eV	– elektronowolt
GC-MS	– chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (ang. <i>gas chromatography–mass spectrometry</i>)
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high-performance liquid chromatography</i>)
ICP-MS	– spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IT	– pułapka jonowa (ang. <i>ion trap</i>)
m/z	– stosunek masy jonu (m) do jego ładunku (z) (ang. <i>mass/charge ratio</i>)
MECK	– micelarna chromatografia elektrokinetyczna (ang. <i>micellar electrokinetic chromatography</i>)
MRM	– monitorowanie reakcji złożonej (ang. <i>multiple reaction monitoring</i>)
MS	– spektrometria mas (ang. <i>mass spectrometry</i>)
MS/MS lub MS ⁿ	– tandemowa spektrometria mas (ang. <i>tandem mass spectrometry</i>)
Q	– pojedynczy analizator kwadrupolowy (ang. <i>quadrupole</i>)
QQQ	– potrójny analizator kwadrupolowy (ang. <i>triple quadrupole</i>)
S/N	– wartości stosunku sygnału do szumu (ang. <i>signal-to-noise</i>)
SCAN	– tryb pracy spektrometru mas: monitorowanie jonów w wybranym zakresie stosunku m/z (ang. <i>scan monitoring</i>)

SEM-EDS	– mikroskopia skaningowa połączona z mikroanalizą rentgenowską (ang. <i>scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
SIM	– tryb pracy spektrometru mas: monitorowanie wybranych jonów (ang. <i>selected ion monitoring</i>)
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>solid phase extraction</i>)
THF	– tetrahydrofuran
UHPLC	– ultraszybka chromatografia cieczowa (ang. <i>ultra high-performance liquid chromatography</i>)
UV-Vis	– promieniowanie elektromagnetyczne w zakresach widzialnym i nadfioletowym (ang. <i>ultra violet visible</i>)
XPS	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRF	– spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (ang. <i>X-ray fluorescence spectrometry</i>)

WPROWADZENIE

Historia stosowania barwników przez człowieka sięga czasów prehistorycznych, kiedy to na ścianach jaskiń tworzono prymitywne malowidła. Używanymi barwidłami były wówczas pigmenty uzyskiwane ze startych minerałów lub też węgiel ze spalonego drewna. Najstarsze malowidło odkryte w Afryce powstało najprawdopodobniej 70 000 lat temu [1]. Jednym z najwcześniej poznanych barwników jest indygo, wykorzystywane w Indiach już od około 4000 lat. Ekstrakty zwierzęce, roślinne oraz minerały były jedynym źródłem barwników aż do drugiej połowy XIX wieku [2]. Znalazły one zastosowanie przede wszystkim w barwieniu tkanin oraz w malarstwie do produkcji farb. Możliwość pełnej charakterystyki materiału malarskiego wykorzystanego przez artystę do stworzenia danego dzieła jest ważnym aspektem poznawczym w wielu dziedzinach nauki począwszy od historii sztuki po procesy konserwatorskie artefaktów, a także w wykrywaniu fałszerstw. Identyfikacja substancji barwiących i produktów ich degradacji obecnych w obiektach dziedzictwa kulturowego dostarcza informacji stanowiących zasadniczą wiedzę, która pozwala określić pochodzenie i czas powstania dzieła, dobrać odpowiednią metodykę konserwacji lub restauracji, jak i również określić stopień jego zniszczenia. Ze względu na skomplikowany skład naturalnych barwników organicznych oraz problematykę związaną z ich izolacją z tkanin lub farb artystycznych, identyfikacja substancji barwiących jest dużym wyzwaniem dla chemików i wymaga zastosowania zaawansowanych narzędzi analitycznych.

Wysokosprawna chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną techniką analityczną służącą do identyfikacji barwników organicznych. W ciągu trzydziestu lat pojawiło się szereg artykułów naukowych na ten temat. W niniejszym opracowaniu przedstawiony został przegląd literaturowy (z naciskiem na ostatnie 15 lat) dotyczący procedur analitycznych, w tym: metod przygotowania próbki, chromatograficznego rozdzielania i rodzaju detekcji, stosowanych w izolacji i identyfikacji naturalnych substancji barwiących.

1. SUBSTANCJA BARWIĄCA

Substancja barwiąca według normy PN-EN ISO 4618:2007 to każda substancja nadająca barwę innym materiałom. Pojęcie „substancja barwiąca” obejmuje pigmenty (nierozpuszczalne w stosowanym spoiwie) i barwniki (rozpuszczalne w stosowanym spoiwie) [3]. Substancjami barwiącymi są więc związki chemiczne, które zdolne są do selektywnej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV-vis. Możliwe jest to dzięki obecności w cząsteczce tak zwanego chromoforu. Chromofor, to część struktury cząsteczki ze sprzężonym układem elektronów π (grupy nienasycone lub aromatyczne), które łatwo ulegają wzbudzeniu w wyniku pochłaniania promieniowania. Skutkuje to wykazywaniem barwy przez daną substancję [4]. Substancja barwiąca musi zawierać w swojej strukturze także

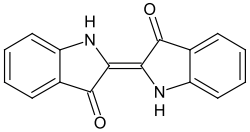
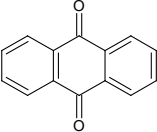
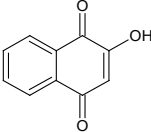
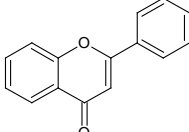
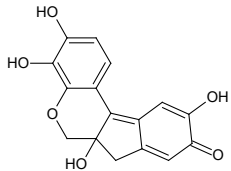
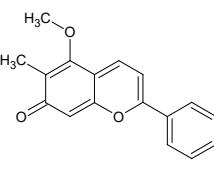
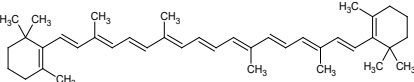
ugrupowanie atomów zwane auksochromem, które zwiększa intensywność barwy. Przykładowymi chromoforami są grupy: etylenowa, azometylenowa, karbonylowa, azowa oraz każda inna z wiązaniem wielokrotnym. Z kolei auksochromem są grupy elektronodonorowe np. hydroksylowa, alkoksylowa czy aminowa [5].

2. CHEMICZNA KLASYFIKACJA BARWNIKÓW ORGANICZNYCH

Klasyfikacja chemiczna barwników oparta jest na różnicach struktury chemicznej chromoforu. Zgodnie z Międzynarodowym Indekssem Barw (ang. *Colour Index International*) substancje barwiące klasyfikuje się ze względu na ich pochodzenie oraz strukturę chemiczną. Każda substancja barwiąca w tej bazie danych posiada indywidualną nazwę generyczną (C.I.) oraz indywidualne oznaczenie jakim jest numer C.I. [6]. Ze względu na strukturę chemiczną barwnika dzieli się je na: nitrozowe, nitrowe, azowe, stilbenowe, karotenoidowe, difenylometanowe, triarylometanowe, ksantenowe, akrydynowe, chinolinowe, metinowe, tiazolowe, indaminowe, indofenolowe, azynowe, oksazynowe, tiazynowe, siarkowe, laktonowe, aminoketonowe, hydroksyketonowe, antrachinonowe, indygooidowe i ftalocyjaninowe [7].

Przedstawicielami substancji barwiących naturalnie występujących w przyrodzie są barwniki antrachinonowe, indygooidowe, flawonowe, karoteinowe oraz pochodne: α -hydroksynaftochinonów, dihydropiranu i antocyjaniny [8]. Struktury chemiczne wyżej wymienionych substancji barwiących przedstawione są w Tabeli 1.

Tabela 1. Struktury chemiczne wybranych naturalnych substancji barwiących
Table 1. Chemical structures of selected natural dyestuffs

			
indygo	antrachinon	α -hydroksynaftochinon	flawanon
			
hemateina	drakorhodyna	β -karoten	

3. LAKI BARWNIKOWE

Z definicji laki to materiały barwiące mające właściwości pigmentów, otrzymywane w wyniku działania solami metali na barwniki rozpuszczalne w wodzie [9]. Do tworzenia laków stosowane są głównie barwniki należące do klasy barwników zaprawowych. Proces tworzenia laków polega na strącaniu rozpuszczalnego w wodzie barwnika zaprawami, w wyniku, czego tworzy się kompleks (barwnik-metal). Najczęściej stosowanymi zaprawami są: ałun potasowo-glinowy ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), uwodniony siarczan żelaza ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) oraz chlorek cyny ($SnCl_2$). W zależności od metalu tworzącego kompleks (metal-barwnik) otrzymuje się laki o różnych barwach [10].

Tabela 2. Zależność między metalem użytym do zaprawy a barwą laku
Table 2. The dependence between the metal used for mordant and color of lake

surowiec barwierski	metal		
	Al	Sn	Fe
koszenila	karmazynowy	szkarłatny	purpurowy
drzewo brezyłkowe	czerwony	różowy	brązowy
jagoda perska	brązowo-pomarańczowy	jasno-pomarańczowy	ciemno-oliwkowy
„young fustic”	żółty	pomarańczowy	zielonkawo-żółty

Analiza metali wchodzących w skład laków prowadzona jest z zastosowaniem między innymi spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) [11], rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) i spektroskopii Ramana [12], mikroskopii skaningowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS) [13] oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) [14].

4. TECHNIKI ANALITYCZNE STOSOWANE DO IDENTYFIKACJI BARWNIKÓW ORGANICZNYCH

Obecnie w analizie organicznych substancji barwiących oraz produktów ich degradacji wykorzystuje się techniki chromatograficzne sprzężone z technikami spektralnymi. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) połączona z detektorem diodowym (DAD) i spektrometrem mas (MS) jest najbardziej rozpowszechnioną techniką analizy barwników organicznych. Znalazła ona zastosowanie w identyfikacji substancji barwiących obecnych w różnego rodzaju historycznych wyrobach tekstylnych [13, 15–34], w próbkach artystycznych farb malarskich pobranych z obrazów i ikon [35–40], w surowcach barwierskich pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [41–43], w tekstyliach modelowych [2, 44–47] oraz lakach modelowych [12, 48, 47]. Technikami rzadziej stosowanymi w analizie barwników są: chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS) [50–53], micelarna chromatografia elektrokinetyczna (MECK) [54] czy ultra szybka chromatografia

cieczowa (UHPLC) [55, 56]. Mimo, że technika UHPLC, ze względu na umiarkowaną dostępność aparatury, stosowana jest w analizie chromatograficznej barwników rzadziej, niemniej jednak w porównaniu z klasyczną techniką HPLC wykazuje wyższą czułość i rozdzielczość, krótsze czasy analiz oraz mniejsze zużycie eluentów.

Detektor diodowy UV był do niedawna najczęściej stosowanym detektorem w identyfikacji barwników. Niestety identyfikacja substancji barwiących występujących często w skomplikowanych mieszaninach wymaga zastosowania bardziej miarodajnych metod ich detekcji niż pozwala na to detektor diodowy. Przykładowo, aglikony flawonoidów i ich glikozydowe pochodne mają bardzo zbliżone widma UV-vis, to jednak zasadniczo różnią się budową i masą cząsteczkową. W związku z czym bardzo trudno jest je odróżnić za pomocą detektora diodowego. Z tego też względu coraz częściej w analizie substancji barwiących stosuje się techniki sprzężone HPLC-DAD-MS, które dostarczają jednocześnie informacji zarówno w postaci widm absorpcyjnych jak i widm mas [21].

5. ROZDZIELENIE CHROMATOGRAFICZNE

Barwniki pozyskiwane z danego naturalnego surowca barwierskiego, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, zawierają w swoim składzie kilka a nawet kilkanaście organicznych substancji barwiących, często o bardzo zbliżonych strukturach chemicznych, a tym samym zbliżonych właściwościach fizykochemicznych. Z tego też względu efektywne ich rozdzielenie na pojedyncze składniki jest zadaniem dość trudnym i pracochłonnym. Rozdzielenie chromatograficzne organicznych substancji barwiących prowadzone jest jak dotąd przeważnie w układzie faz odwróconych. W zależności od polarności analizowanych związków stosuje się odpowiednie programy elucji, różnego typu fazy stacjonarne oraz mieszaniny faz ruchomych [57]. Najczęściej używane są kolumny wypełnione żelazem krzemionkowym modyfikowanym grupami: oktadecylowymi C18 [17, 25, 27, 45, 48, 55], oktylowymi C8 [55, 58], butylowymi C4 [21, 28, 30] i fenyłowymi [29, 55] o wielkości złoża 5 μm . Rozmiary stosowanych kolumn chromatograficznych są do siebie zbliżone i wynoszą 250×3 [25, 32, 33, 37, 38, 45], 250×4,6 [12, 35], 250×2,1 [21, 28], 150×2,1 [18, 28] oraz 125×4 mm [27, 46]. Ze względu na małe ilości próbek barwników, szczególnie tych pobieranych z dzieł sztuki, te standardowe kolumny zastępowane są mniejszymi: 150×4,6 ze złożem 3,5 μm [15, 17] oraz 100×2,1 ze złożem 3 μm [44, 60]. W analizie UHPLC korzysta się natomiast z kolumn wypełnionych złożem o wielkości ziaren 1,7-1,8 μm [55, 56]. Niekiedy stosuje się również prekolumny [2, 17, 18, 35, 36].

Układy faz ruchomych stosowanych do analizy substancji barwiących należących do flawonoidów, antrachinonów i innych o podobnej polarności składają się przeważnie z fazy wodnej z dodatkiem metanolu [27, 44, 49, 56], acetonitrylu [28, 32, 45, 56, 59, 60] lub ich mieszanin [27]. W przypadku analizy niepolarnych barwników np. indygooidowych, jako dodatek do fazy ruchomej stosuje się również np. tetrahydrofuran (THF) [20]. W celu zapewnienia efektywniejszego rozdziele-

nia związków polarnych oraz poprawy symetrii pików chromatograficznych do faz ruchomych, stosowanych w chromatografii cieczowej bez detekcji MS, dodaje się niewielkie ilości (od 0,01% [50] do 1,5% [29]) kwasów, jako modyfikatorów pH, w tym: kwasu trifluorooctowego (TFA) [32, 37, 45], mrówkowego [15, 28, 56], octowego [25], ortofosforowego [27, 56] czy kwasu metanosulfonowego [60]. Podczas stosowania kwasu TFA w analizie z wykorzystaniem detekcji MS należy pamiętać, że jest on agresywnym odczynnikiem i może powodować uszkodzenie spektrometru mas oraz powodować supresję jonizacji [61, 62]. W związku z tym, kwas ten powinien być używany tylko w bardzo małych stężeniach (0,001%) [57] lub też być zastępowany przez inne kwasy np. HCOOH [27, 45]. Jako dodatki do faz ruchomych stosuje się również bufory zawierające np. octan amonu [43, 44] lub mrówczan amonu [38, 62].

6. SPEKTOMETRIA MAS

Spektrometria mas, jako technika charakteryzująca się wysoką selektywnością i czułością, jest doskonałym narzędziem do identyfikacji substancji barwiących na niskich poziomach stężeń. Dobór odpowiedniej techniki jonizacji zależy przede wszystkim od polarności analizowanych związków [63]. Najczęściej stosowanymi technikami jonizacji są jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI - atmospheric pressure chemical ionization) [34, 47, 63] oraz jonizacja poprzez elektrorozpylanie (ESI- electrospray ionization) [2, 13, 23, 27, 28, 37, 45]. Jonizacja typu ESI charakteryzuje się wysoką wydajnością oraz należy do tak zwanych „miękkich” technik jonizacji, gdzie fragmentacja jonów jest niewielka. Pozwala to na określenie jonu pseudocząsteczkowego analizowanego związku, czyli wyznaczenie jego masy cząsteczkowej. Należy jednak pamiętać, że nie jest to wystarczająca informacja do ustalenia pełnej struktury chemicznej identyfikowanego związku. Metoda ESI, w odróżnieniu od innych metod jonizacji, nadaje się do analizy związków niestabilnych termicznie oraz związków o dużych masach cząsteczkowych. Obie metody, ESI jak i APCI dostosowane są zarówno do pracy w trybie jonizacji ujemnej i dodatniej. Do identyfikacji barwników z grupy antrachinonów i flawonoidów wykorzystywana jest głównie jonizacja w trybie tworzenia jonów ujemnych [2, 11, 13, 17, 21, 27, 28, 38, 45], rzadziej stosowana jest jonizacja w trybie tworzenia jonów dodatnich [11, 16, 21, 28, 43]. Z kolei do identyfikacji barwników indygooidowych, ze względu na ich strukturę chemiczną, stosowana jest głównie jonizacja w trybie dodatnim [11, 15-17], a rzadziej w trybie ujemnym [16, 17].

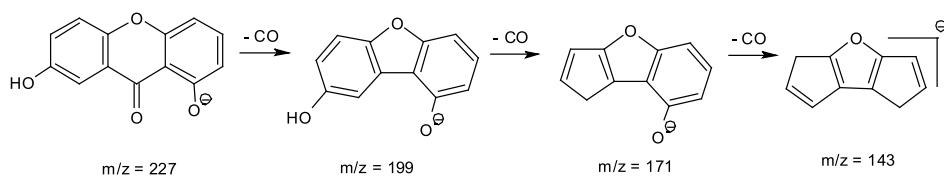
W zależności od potrzeb oraz możliwości zespołów badawczych stosowane są różnego typu analizatory mas. Jednym z nich jest pojedynczy analizator kwadrupolowy (Q). Analizator ten może pracować w trybie skanowania lub filtrowania (obserwacji wybranych jonów). Tryb skanowania w pełnym zakresie m/z widma stosowany jest w analizie jakościowej nieznanymi substancjami barwiącymi [25, 38, 45]. Zapewnia on możliwość monitorowania wszystkich tworzących się jonów. Niestety,

charakteryzuje się również relatywnie niską czułością i niską szybkością skanowania. W przypadku, gdy przypuszcza się, jakie substancje barwiące znajdują się w badanej próbce zastosować można tryb pracy SIM (selected ion monitoring), będący najbardziej selektywnym trybem pracy pojedynczego analizatora kwadru-polowego. Bardziej miarodajnym narzędziem badawczym, dostarczającym dokładniejszych informacji o strukturze chemicznej identyfikowanej substancji barwiącej jest tandemowa spektrometria mas (MS/MS lub MSⁿ). Technika ta umożliwia ustalić przypuszczalną strukturę chemiczną związku na podstawie nie tylko jonów pseudocząsteczkowych, ale i fragmentacyjnych. Jednym z analizatorów stosowanych w tandemowej spektrometrii mas jest analizator typu potrójny kwadru-pol [28, 29]. Analizator ten może działać w kilku trybach pracy, spośród których MRM (multiple reaction monitoring) jest najczęściej stosowany ze względu na wysoką czułość i selektywność. Porównanie czułości trybów pracy SIM, SCAN (Scan Monitoring) oraz MRM (w obu trybach tworzenia jonów pozytywnym i negatywnym) na podstawie otrzymanych wartości stosunku sygnału do szumu S/N dokładnie przeanalizowana została w pracy I. Surowiec i in. [28]. Wykazano, że praca w trybie SIM z jonizacją w trybie ujemnym jest najbardziej czułą metodą pracy analizatora mas i zarazem wystarczająco selektywną w identyfikacji substancji barwnych z grupy antrachinonów oraz flawonoidów. Innymi analizatorami dostarczającym widma MSⁿ badanych związków są pułapka jonowa (IT) oraz analizator kwadru-polowy sprzężony z analizatorem czasu przelotu (Q-TOF), również stosowane w analizie substancji barwiących [2, 23, 26, 27].

7. CHARAKTERYSTYCZNE DROGI FRAGMENTACJI WYBRANYCH GRUP SUBSTANCJI BARWIĄCYCH

Zastosowanie tandemowej spektrometrii mas pozwala określić strukturę chemiczną związku w oparciu o jony pseudocząsteczkowe i powstające z prekursora jony fragmentacyjne. Poszczególne grupy substancji barwiących charakteryzują się przy tym specyficznymi ścieżkami fragmentacji.

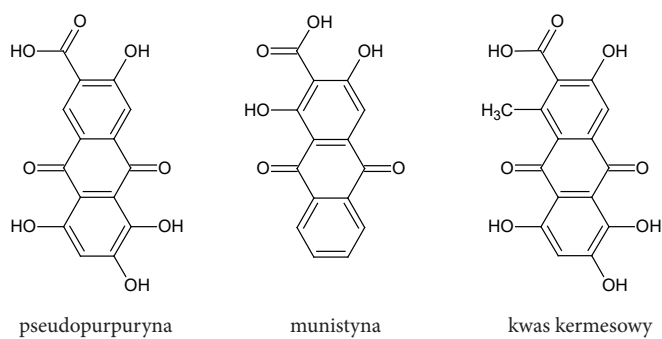
Antrachinony łatwiej ulegają jonizacji w trybie tworzenia jonów ujemnych. Główną ścieżką ich fragmentacji jest reakcja dekarbonylacji (Rys. 1), a więc utrata ugrupowania CO (28 Da), co skutkuje tworzeniem się jonu $[M-H-CO]^-$. Kolejne procesy dekarbonylacji dają odpowiednio jony fragmentacyjne $[M-H-2CO]^-$ i $[M-H-3CO]^-$ itd. [2].



Rysunek 1. Ścieżka fragmentacji euksantonu w jonizacji ujemnej

Figure 1. The fragmentation pathway of euxanthone in negative ionization mode

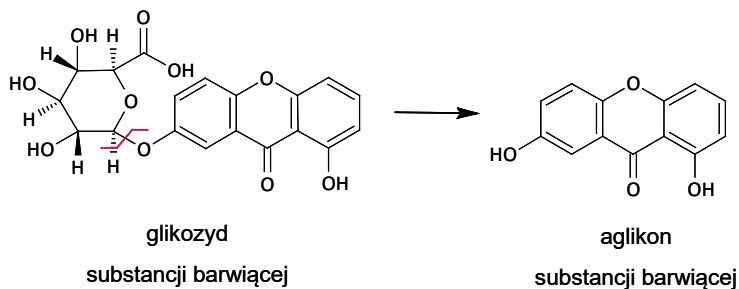
W przypadku antrachinonów zawierających grupy karboksylowe, np. pseudopurpuryna, munistyna, i kwas kermesowy (Rys. 2) następuje najpierw ich dekarboksylacja ($-\text{CO}_2$) (44 Da), obserwujemy wówczas jon $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$.



Rysunek 2. Struktury chemiczne pseudopurpuryny, munistyny i kwasu kermesowego

Figure 2. Chemical structures of pseudopurpurin, munjistin and kermesic acid

Zarówno w jonizacji ujemnej jak i dodatniej zaobserwowano, że aglikony antrachinonów fragmentują również poprzez utratę cząsteczki wody H_2O oraz utratę obojętnej cząsteczki karbenu ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) w jonizacji pozytywnej [28]. Fragmentacja O-glikozydów antrachinonów (Rys. 3) polega natomiast na utracie jednej bądź więcej jednostek cukrowych.



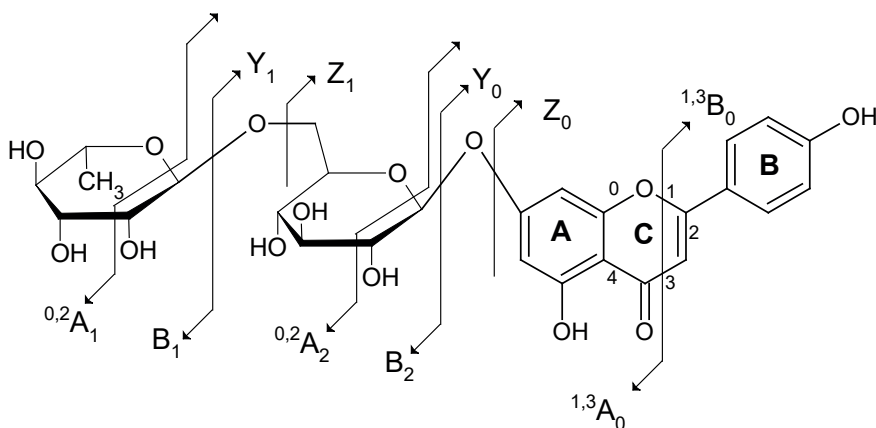
Rysunek 3. Ścieżka fragmentacji O-glikozydu antrachinonu (kwasu euksantynowego)

Figure 3. The fragmentation pathway of anthraquinone O-glycoside (euxanthic acid)

Z kolei w przypadku fragmentacji C-glikozydów antrachinonów nie obserwuje się rozerwania wiązania glikozydowego [12]. Dzieje się tak, ponieważ wiązanie węgiel-węgiel jest znacznie silniejsze niż węgiel-tlen. Fragmentacja C-glikozydów antrachinonów przebiega przede wszystkim poprzez rozerwanie wiązań w pierścieniu jednostki cukrowej [17, 29].

Fragmentacja jonów pseudocząsteczkowych flawonoidów jest lepiej poznana i bardziej szczegółowo opisana w literaturze [64–66] niż w przypadku związków antrachinonowych czy indygooidowych. Badania przeprowadzone przez M. Trojanowicza i in. wykazały, że intensywności jonów pseudocząsteczkowych flawonoidów w dodatniej jonizacji ESI są niemal czterokrotnie wyższe niż w jonizacji ujemnej. Niemniej jednak przyjęto, że jonizacja w trybie ujemnym zapewnia mniejszy wpływ tła oraz ogranicza tworzenie się różnego typu adduktów [34].

Najbardziej charakterystycznymi drogami fragmentacji cząsteczek flawonoidów są te, które następują z rozerwaniem dwóch wiązań węgiel-węgiel w pierścieniu C aglikonu flawonoidu (Rys. 4). Większość z nich biegnie według mechanizmu reakcji *retro* Diels-Aldera. Tworzące się jony ^{ij}A i ^{ij}B stanowią źródło informacji o ilości i rodzaju podstawników występujących w obu pierścieniach A i B. Indeksy górne i oraz j określają wiązanie w pierścieniu C, które uległo rozerwaniu w wyniku fragmentacji [64, 66]. W przypadku jonizacji w trybie tworzenia jonów dodatnich pierścień C może ulec rozpadowi w pozycjach 1/3, 0/2, 0/3, 0/4 oraz 1/4. Ścieżka fragmentacji zależy przy tym od rodzaju flawonoidu. Przykładowo, flawonole w porównaniu do flawonów charakteryzują się większą ilością możliwych fragmentacji. Typowe jony powstające w trakcie fragmentacji flawonoli to : $^{0,2}A^+$, $^{0,2}A^+ - CO$, $^{1,4}A^+ + ^2H$, $^{1,3}B^+ - ^2H$, podczas, gdy w przypadku flawonów są to $^{1,3}B^+$, $^{0,4}B^+$, $^{0,4}B^+ - H_2O$. Jon $^{1,3}A^+$ jest natomiast charakterystyczny dla wszystkich grup flawonoidów.



Rysunek 4. Struktura glikozydu flawonoidu wraz z oznaczeniami wykorzystywanymi do określania ścieżek fragmentacyjnych [64, 66, 67]

Figure 4. The structure of the flavonoid glycoside with markings used to determine the fragmentation pathway [64, 66, 67]

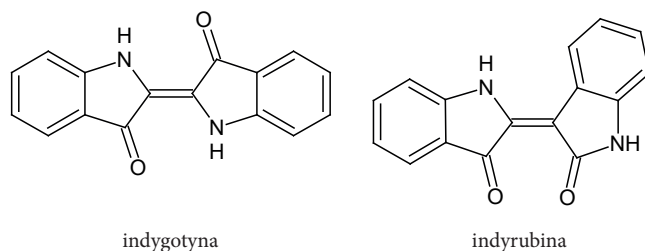
Wartość energii kolizji w fragmentacji przez zderzenia (ang. *Collision – Induced Dissociation*, CID) w trybie tworzenia jonów dodatnich ma znaczący wpływ na rodzaj tworzących się jonów fragmentacyjnych. Dla flawonoidów szereg autorów [64, 66, 68] uznało energię kolizji o wartości 30 eV za najbardziej optymalną, pozwalającą obserwować charakterystyczne jony fragmentacyjne. Często monitorowaną fragmentacją flawonoidów jest utrata małych cząsteczek lub rodników z jonów prekursora $[M + H]^+$. Najczęściej obserwowana jest utrata cząsteczek o masach: 28 Da (CO), 18 Da (H_2O) i 42 Da (C_2H_2O), która pomocna jest w potwierdzeniu obecności specyficznych grup funkcyjnych w identyfikowanym związku. Przykładowo, utrata rodnika metylowego (15 Da) z jonu prekursora $[M + H]^+$, powoduje tworzenie się kationorodnika $[M + H - CH_3]^+$, którego sygnał często dominuje w całym widmie potwierdzając tym samym obecność grupy metoksylowej. To dość rzadkie dla jonizacji ESI przejście z jonów parzystoelektronowych do jonów nieparzystoelektronowych jest jednak charakterystyczne dla eterów fenylometylowych [64, 66, 68].

W przypadku analizy flawonoidów z zastosowaniem jonizacji w trybie tworzenia jonów ujemnych otrzymuje się widma trudniejsze do interpretacji niż w przypadku jonizacji w trybie dodatnim [66]. Niemniej jednak tryb tworzenia jonów ujemnych jest bardziej czuły w analizie tej grupy substancji barwiących [69, 70]. Rozerwanie pierścienia C w obrębie cząsteczki flawonoidu zachodzi według mechanizmu *retro* Dielsa-Aldera i prowadzi do powstania jonów $^{i,j}A^-$, $^{i,j}B^-$, które dostarczają informacji o ilości i rodzaju grup funkcyjnych znajdujących się w pierścieniu A i B flawonoidu. Głównym jonem fragmentacyjnym powstającym podczas pracy w trybie tworzenia jonów ujemnych jest najczęściej jon $^{1,3}A^-$, natomiast dla izoflawonów charakterystyczny jest jon $^{0,3}B^-$ [71]. Przy jonizacji ujemnej obserwuje się również utratę małych cząsteczek np. CO_2 (– 44 Da), CO (– 28 Da), C_2H_2O (– 42 Da). Ponadto, można odróżnić flawonoidy podstawione w pierścieniu B od ich niepodstawionych pochodnych (analogów). Flawonoidy zawierające w pierścieniu B grupy hydroksylowe ulegają bowiem fragmentacji tworząc jony $[^{1,2}A - H]^-$ i $[^{1,2}B + H]^-$, podczas gdy dla flawonoidów niepodstawionych w pierścieniu B wymagana jest większa energia kolizji, co z kolei prowadzi do powstawania większej ilości jonów fragmentacyjnych [64, 70]. W niektórych sytuacjach może nawet dojść do rozerwania wiązania pomiędzy pierścieniem B i C flawonoidu. W przypadku flawonoidów zawierających podstawniki metylowe obserwuje się w jonizacji dodatniej utratę rodnika metylowego (15 Da), w wyniku czego na widmie pojawia się sygnał anionorodnika $[M - H - CH_3]^-$ [63, 70].

Pochodne flawonoidów zawierające reszty cukrowe mogą ulegać fragmentacji z rozerwaniem wiązań glikozydowych lub wiązań w obrębie cząsteczki cukru. Możliwe drogi rozpadu tej grupy substancji barwiących przedstawiono na Rysunku 1. Jony fragmentacyjne pochodzące od cząsteczki aglikonu oznaczone są jako $^{k,l}X_j$, Y_j i Z_j , gdzie dolny index j oznacza miejsce wiązania glikozydowe, które uległo rozerwaniu. Indeksy górne k i l oznaczają natomiast miejsce wiązania w cząsteczce cukru, które uległo rozpadowi. Wiązanie glikozydowe wiążące jednostkę cukrową

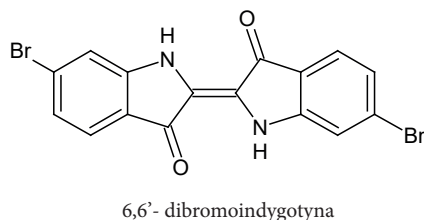
z aglikonem oznaczone jest numerem 0 (index j). Tworzą się również jony typu ${}^{k,l}A_p$, B_i i C_p , w których ładunek zachowany jest na reszcie cukrowej. Dolny index i (≥ 1) oznacza numer wiązania glikozydowego, które zostało zerwane licząc od ostatniej jednostki cukrowej w cząsteczce [64].

Substancje barwiące należące do indygooidów łatwiej ulegają jonizacji i fragmentacji w trybie tworzenia jonów dodatnich. Na widmach mas tego typu związków widoczne są głównie sygnały pochodzące od jonu macierzystego $[M + H]^+$ [57]. Indygotyna i indyrybina (Rys. 5) posiadające takie same masy cząsteczkowe rozróżniane są na podstawie czasów retencji, ich widm UV-vis oraz jonów fragmentacyjnych.



Rysunek 5. Struktura chemiczna indygotyny i indyrybiny
 Figure 5. Chemical structure of indigotin and indirubin

Zarówno na widmie mas indygotyny jak i indyrybiny pojawiają się sygnały pochodzące od jonów $[M + H]^+$, $[MH - CO]^+$, $[MH - CONH_2]^+$ i $[MH - CO - HCO]^+$, podczas gdy na widmie mas indygotyny obserwuje się dodatkowo sygnał o masie 132 Da, pochodzący od dwukrotnie naładowanego jonu pseudocząsteczkowego $[M + 2H]^{2+}$ (jon ten nie jest obserwowany w innych związkach indygooidowych). W przypadku 6,6'-dibromoindygotyny (Rys. 6) obserwuje się sygnał pochodzący od jonu pseudocząsteczkowego $[M + H]^+$ wraz z pikami izotopowymi charakterystycznymi dla atomów bromu odpowiednio o masach: 419, 421, 423 Da oraz pik o masie 205 Da pochodzący od jonu fragmentacyjnego $[M + H - 2Br - 2CO]^+$ [15].



Rysunek 6. Struktura chemiczna 6,6'-dibromoindygotyny
 Figure 6. Chemical structure of 6,6'-dibromoindigotin

8. METODY IZOLACJI SUBSTANCJI BARWIĄCYCH Z WŁÓKIEN I ZE SPOIW MALARSKICH

W celu identyfikacji naturalnych barwników obecnych w tekstyliach i farbach artystycznych należy je uprzednio wyizolować z matrycy. Stosowane są w tym celu metody ekstrakcji z użyciem różnorodnych ekstrahentów i procesów wspomagających. Podczas doboru odpowiedniej metodyki pod uwagę brany jest fakt, że substancje te są w większości barwnikami zaprawowymi. W farbach malarskich występują w postaci laków (kompleksów metal – organiczna substancja barwiąca, osadzonych na nośnikach nieorganicznych). W przypadku tekstyliów mamy do czynienia z kompleksami: substancja barwiąca – metal – włókno. Metody ekstrakcji podzielić można na łagodne, a więc niepowodujące zmian pierwotnej struktury izolowanych związków, oraz na metody agresywne, które powodują chemiczne zmiany w obrębie struktury substancji barwiących, w wyniku reakcji barwnika z użytymi odczynnikami. Stosowanymi ekstrahentami są najczęściej mieszaniny składające się z rozpuszczalników organicznych, wody oraz kwasów lub odczynników kompleksujących jony metali, zmieszanych w różnych proporcjach. Kwasy oraz odczynniki kompleksujące mają na celu rozerwanie wiązań pomiędzy metalem pochodzącym od zastosowanej zaprawy a substancją barwiącą. W przypadku izolacji barwników z grupy antrachinonów oraz flawonoidów najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami organicznymi są mieszaniny metanolu i wody [25, 27, 28, 37] oraz acetonitrylu i metanolu [72, 73]. Natomiast do ekstrakcji niepolarnych substancji barwiących np. indygotyny, indyrybiny (indygo) stosuje się dimetyloformamid (DMF) [18, 45, 73], pirydynę [20], tetrahydrofuran [55] oraz dimetylosulfotlenek (DMSO) [15, 25, 45]. Ze względu na to, że indygo jest barwnikiem kadziowym, a nie zaprawowym, dodatek kwasów lub odczynników kompleksujących nie jest konieczny, a wręcz może mieć negatywny wpływ na stan zachowania barwnika powodując jego degradację [45].

Uzyskane ekstrakty zawierające substancje barwiące odparowywane są następnie do sucha, a pozostałość rozpuszczana jest najczęściej w mieszaninie MeOH/H₂O [18, 25, 28, 74], samym metanolu [12], bądź też w DMSO [38] lub DMF [27, 32, 33, 60, 75]. DMSO i DMF są coraz szerzej stosowane, ze względu na lepszą rozpuszczalność mniej polarnych substancji barwiących.

Pierwotna metoda ekstrakcji polegała na zastosowaniu 3 M wodnego roztworu kwasu solnego (HCl) w mieszaninie z metanolem [74, 76]. Niestety, w procesie ekstrakcji związków zawierających grupy karboksylowe (np. pseudopurpuryna, munityna) zaobserwowano uboczne skutki stosowania tego kwasu. Kwas solny w metanolu powoduje dekarboksylację [43, 74], estryfikację grup karboksylowych [77] lub metylowanie grup hydroksylowych [78], co uniemożliwia prawidłową identyfikację oryginalnych składników badanych barwników. Co więcej, powoduje on również rozerwanie wiązań glikozydowych, a więc pozwala jedynie na identyfikację samych aglikonów [28]. Podobne niekorzystne działania wykazuje kwas siarkowy(VI) (H₂SO₄) [79]. W związku z efektami ubocznymi towarzyszącymi przy stosowaniu

silnych kwasów mineralnych poszukiwane były łagodniejsze metody, niepowodujące destrukcji analizowanych substancji barwiących. Badano wpływ wodno-metanolowych roztworów kwasów: mrówkowego (HCOOH) [17, 28, 73], cytrynowego [25], szczawiowego [25, 73, 78], trifluorooctowego (TFA) [25], fluorowodorowego [35, 36, 78], kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) [28] i soli tego kwasu Na_2EDTA [73], oraz mieszaniny HCOOH/EDTA [25], metanolowego roztworu trifluorku boru [39] i pirydyny [73] na efektywność ekstrakcji i stan zachowania substancji barwiących. Odczynniki te stosowane były przede wszystkim do ekstrakcji związków z grupy antrachinonów i flawonoidów. Podczas ekstrakcji z użyciem kwasów cytrynowego, szczawiowego, TFA, HCl oraz mieszaniny EDTA-HCOOH zaobserwowano różnice w efektywności ekstrakcji antrachinonów, flawonoidów i ich glikozydów, kurkuminoidów oraz indygooidów [25]. Niemniej jednak nie udało się opracować uniwersalnej metody izolacji, która byłaby efektywna w stosunku do wszystkich grup substancji barwiących. Stwierdzono, że za wyjątkiem kwasu solnego, wszystkie sposoby okazały się być odpowiednie do ekstrakcji glikozydów flawonoidów i kurkuminoidów. Natomiast użycie do ekstrakcji HCl, podobnie jak mieszaniny HCOOH/EDTA oraz TFA dało najlepszą efektywność podczas izolacji flawonoidów oraz antrachinonów. Z kolei kwas cytrynowy i szczawiowy wykazały umiarkowaną efektywność w ekstrakcji wyżej wymienionych związków.

Innym kwasem stosowanym do ekstrakcji substancji barwiących z laków jest kwas fluorowodorowy (HF) [35, 36]. Ekstrakcja z zastosowaniem 4 M wodnego roztworu tego kwasu należy do metod mniej agresywnych niż z użyciem kwasu solnego i siarkowego. Jest ona efektywna w izolacji glikozydów oraz nie powoduje zmian w strukturze badanych związków. Kwas fluorowodorowy występuje w roztworach wodnych w formie zdysocjowanej i dzięki temu doskonale kompleksuje kationy metali, w tym Al, Ba, Sn, Fe, Cr, Cu, Pb, Zn i Ca. Izolacja substancji barwiących z laku z zastosowaniem tego kwasu opiera się właśnie na reakcji ich kompleksowania. W przypadku uwalniania barwnika antrachinonowego z laku glinowego jony F^- konkurują z heteroatomami (np. atomami tlenu w cząsteczce antrachinonu) o kation glinu Al^{3+} w laku, skoordynowany z cząsteczkami substancji barwiącej. Podobnie jest w przypadku zastosowaniu EDTA, jako odczynnika kompleksującego. Tworzy się wówczas kompleks EDTA z Al^{3+} , w wyniku czego substancja barwiąca zostaje uwolniona z kompleksu z glinem. Natomiast w przypadku kwasu solnego jony H^+ konkurują z jonami Al^{3+} o heteroatomy cząsteczki substancji barwiącej (np. o atomy tlenu w cząsteczce antrachinonu) [36]. Wszystkie wymienione powyżej reakcje skutkują uwolnieniem substancji barwiącej z laku. Należy jednak pamiętać o minusach stosowania silnych kwasów. Wadą użycia kwasu HF jest konieczność usuwania resztek niezmienionego kwasu oraz powstałych w trakcie procesu ekstrakcji anionów fluorkowych. Stosuje się w tym celu metodę ekstrakcji do fazy stałej SPE (np. kolumnienki wypełnione oktadecylosililowym żelem krzemionkowym C18) lub odparowuje się ekstrakt niemal do sucha [35]. Innym sposobem izolacji substancji barwiących z laków i farb, łagodniejszym od tego z zastosowaniem kwasów mineralnych, jest ekstrakcja z użyciem metanolowego roztworu trifluorku boru

(BF₃/MeOH) [39]. Niestety użycie tego odczynnika powodowało również niepożądane reakcje uboczne polegające na estryfikacji grup karboksylowych obecnych w obrębie cząsteczki substancji barwiącej.

Zaproponowano także wielostopniowe metody ekstrakcji mające na celu efektywne wyizolowanie wszystkich obecnych w próbce substancji barwiących. Jedną z tych metod ekstrakcji polegała w pierwszym etapie na użyciu kwasu mrówkowego, jako łagodnego odczynnika pozwalającego na izolację glikozydowych form substancji barwiących, a następnie w drugim etapie na zastosowaniu kwasu solnego w celu izolacji samych aglikonów tych związków [17]. Kolejny sposób mający na celu wyizolowanie zarówno polarnych, jak i niepolarnych substancji barwiących składa się również z dwóch etapów. Pierwszy polegał na tradycyjnej metodzie z zastosowaniem kwasu solnego w celu wyizolowania barwników z grupy antrachinonów i flawonoidów, natomiast w drugim etapie użyto gorącego DMF-u (80°C) w celu wyekstrahowania z pozostałości barwników indygooidowych [33].

Na efektywność procesu ekstrakcji wpływ mają nie tylko stosowane ekstrakty, ale również procesy wspomagające izolację substancji barwiących takie jak np. podwyższona temperatura, czy sonifikacja (fale ultradźwiękowe). Temperatura ma istotny wpływ na podwyższenie efektywności procesu ekstrakcji. Przykładowo, prowadzenie ekstrakcji z zastosowaniem wodno-metanolowego roztworu kwasu solnego w temperaturze 100°C [18, 32, 33, 38] znacznie podwyższa wydajność izolowania związków, jednak powoduje również rozkład analizowanych substancji barwiących np. hydrolizę glikozydów do aglikonów, dekarboksylację i inne [45].

Końcowym etapem przygotowania próbek do analizy jest oczyszczanie ekstraktów ze stałych zanieczyszczeń. W tym celu stosuje się filtrację przy użyciu propylenowych filtrów [28] lub odwirowywanie, a następnie ich dekantację [27, 38, 45].

9. ZASTOSOWANIE TECHNIK CHROMATOGRAFICZNYCH I SPEKTRALNYCH W ANALIZIE BARWNIKÓW POBRANYCH Z OBIEKTÓW MUZEALNYCH

Identyfikacja barwników stosowanych do barwienia tkanin czy też otrzymania laków pozwala na określenie stosowalności barwników w danych okresach dziejowych oraz określenie ram chronologicznych wprowadzania lub wycofywania danych barwidła, a także do wykrywania fałszerstw. Do identyfikacji organicznych substancji barwiących najczęściej wykorzystywana jest chromatografia cieczowa z detektorem diodowym i/lub z spektrometrem mas. Badania z wykorzystaniem HPLC do badania składu substancji barwiących w surowcach naturalnych oraz obiektach dziedzictwa kulturowego przeprowadził po raz pierwszy Wouters [74] w 1985 roku. Badania te dotyczyły izolacji i identyfikacji antrachinonów będących substancjami barwiącymi pozyskiwanymi z roślin marzanny barwierskiej i owadów (kermes i koszenila) oraz z tekstyliów (współczesnych i XV-wiecznych) barwionych tymi substancjami. W swojej pracy przedstawił metodę ekstrakcji

z zastosowaniem wodno-metanolowego roztworu kwasu solnego jako odczynnika ułatwiającego izolację substancji barwiących z tkanin. Opisał on również niekorzystne hydrolizujące działanie kwasu w stosunku do substancji niestabilnych w środowisku silnych kwasów. Wouters z czasem rozwijał swoje badania w tematyce izolacji i identyfikacji barwników naturalnych [80–82]. W jednej z prac przedstawia wyniki jakościowej analizy HPLC-DAD substancji barwiących z egipskich tkanin pochodzących z II tysiąclecia p.n.e. [83]. W próbie tkaniny o kolorze fioletoworóżowym zidentyfikował alizarynę i purpurynę pochodzące z marzanny barwierskiej *Rubia tinctorum*, a w tkaninie o kolorze czerwonym oprócz alizaryny i purpuryny zidentyfikował kwas elagowy należący do tanin. W późniejszych latach pojawiają się prace skupiające się na porównaniu wyników badań większej liczby obiektów. Przykładowo w pracy I. Surowiec i in. [18] przedstawiono wyniki analiz dotyczące aż 36 próbek tkanin pobranych z historycznych szkockich szat pochodzących najprawdopodobniej z XVI lub XVII wieku. W próbkach zidentyfikowano alizarynę, purpurynę, indygotynę oraz luteolinę i apigeninę. Autorka porównuje również tradycyjną metodę ekstrakcji z kwasem solnym ze zmodyfikowaną metodą z użyciem dodatkowo dimetyloformamidu (DMF), który miał zwiększyć wydajność ekstrakcji substancji barwiących, w szczególności barwników indygooidowych. Wraz z rozwojem techniki zaczęto wykorzystywać spektrometry mas jako detektory substancji rozdzielonych na kolumnie chromatograficznej, co pozwoliło na pewniejszą identyfikację substancji barwiących na podstawie otrzymanych widm mas.

Pomocne w identyfikacji substancji barwiących są również próbki referencyjne w postaci ekstraktów z surowców barwierskich. Przykładowo, Karapanagiotis i współpracownicy [28] w ekstrakcie pochodzącym z koszenili wyizolował sześć nieznanych dotąd substancji barwiących. Budowę chemiczną tych związków określono przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektrometrii mas (MS). Zidentyfikowane związki okazały się pochodnymi kwasu karminowego, flawokermesowego i kermesowego. W analizie historycznych próbek pobranych z XVI wiecznej ikony z kolekcji Muzeum Benaki oraz próbki jedwabiu z tekstyliów religijnych pochodzących z okresu między XVIII a XIX wiekiem udało się określić budowę chemiczną czterech nowo zidentyfikowanych związków. Identyfikacji dokonano na podstawie analizy LC-DAD porównując otrzymane widma UV-vis z widmami wcześniej otrzymanymi podczas identyfikacji związków z ekstraktu z koszenili. W celu uzyskania odpowiedniego koloru tkaniny bądź laku często stosowano mieszaniny ekstraktów pochodzących z różnych źródeł, zarówno roślinnych jak i zwierzęcych. W pracach dotyczących analizy składu substancji barwiących w różnego rodzaju artefaktach zidentyfikowano mieszaniny związków pochodzące z różnych surowców barwierskich. Inne przykłady zidentyfikowanych substancji barwiących w obiektach historycznych podane są poniżej w Tabeli 3.

Tabela 3. Substancje barwiące zidentyfikowane w obiektach historycznych
Table 3. Dyestuffs identified in the historical objects

Kolekcja	Wiek obiektu	Kolor	Substancje barwiące	Surowiec naturalny	Lit.
Muzeum Benaki w Atenach (dwany sztuki Islamu)	VIII-XI wiek	zielony	indygotylna, indyrybina luteolina	urzet/indygo rezeda	[32]
		niebieski	indygotylna, indyrybina	urzet/indygo rezeda	
		żółty	luteolina, apigenina, chryzoeriol	urzet/indygo rezeda	
		brąz	brąz indygotyna, indyrybina luteolina	urzet/indygo rezeda	
		beż	alizaryna, purpuryna luteolina	urzet/indygo rezeda	
		czerwień	kwas laktainowy A i inne kwasy laktainowe	„Lac dye”	
		czerwień	purpuryna, alizaryna	marzana barwierska	
		zieleń	luteolina, apigenina, genisteina, chryzoeriol indygotylna	janowiec barwierski	
		zieleń	luteolina, apigenina, chryzoeriol indygotylna	rezeda indygo	
		zieleń	luteolina, apigenina, chryzoeriol indygotylna kwas elagowy fizetyna, sulfuretyna	rezeda indygo - „Young fustic”	
Tekstyliia rumuńskie z Rumuńskiego Narodowego Muzeum Sztuki	XVII-XVIII wiek	khaki	datiscetyna luteolina, apigenina, genisteina, chryzoeriol kemferol, izorametyna, emodyna indygotylna	drzewo Datisca cannabina janowiec barwierski rabarbar indygo	[27]
		żółcień	luteolina, apigenina, genisteina, chryzoeriol kwas elagowy kwercetyna fizetyna, sulfuretyna	janowiec barwierski - - „Young fustic”	

Tabela 3.
Table 3.
Ciąg dalszy
Continuation

Kolekcja	Wiek obiektu	Kolor	Substancje barwiące	Surowiec naturalny	Lit.
Sztuki Muzeum Narodowe	XVII-XVIII wiek	żółto-różowy	kwercetyna, kemferol, ramnetyna, ramnazyna kwas elagowy brazylina, brazyleina	jagoda z rodziny Rhamnus roślina produkująca taniny „Redwood”	[27]
		żółto-różowy	fizetyna, sulfuretyna kwas elagowy brazylina, brazyleina	„Young fustic” - „Redwood”	
		różowo-żółty	luteolina, genisteina, apigenina brazylina, brazyleina	janowiec barwierski „Redwood”	
		różowy	kwas karminowy, kermesowy, flawokermesowy brazylina, brazyleina kwas elagowy	koszenila amerykańska „Redwood” roślina produkująca taniny	
		brąz	luteolina, apigenina	rezeda	
		pomarańcz	kwas elagowy fisetyna, sulfuretyna kemferol	- „Young fustic” -	
		czerwień	alizaryna, purpuryna, ksantopurpuryna, rubiadyna, munistyna anthragalol	marzanna barwierska	
		czerwień	purpuryna, alizaryna, rubiadyna 2 nieznanne związki obecne w „Redwood” kwas kermesowy, flawokermesowy	marzanna barwierska „Redwood” kermes	
		czerwień	kwas karminowy, kermesowy, flawokermesowy dwa niezidentyfikowane związki: dcIV, dcVII	koszenila	
		czerwień	kwas kermesowy, flawokermesowy	kermes	
Ikony pochodzące ze szkoły kretańskiej	XV-XVII wiek				[37]

Tabela 3.
Table 3.

Ciąg dalszy
Continuation

Kolekcja	Wiek obiektu	Kolor	Substancje barwiące	Surowiec naturalny	Lit.
Ornaty pochodzące z Katedry na Wawelu	XV wiek	czerwien	kwas karminowy, kermesowy, flawokermesowy, trzy niezidentyfikowane związki: dcIV, dcVII, dcII kwas elagowy	koszenila (prawdopodobnie polska)	[16]
		fiolet	kwas karminowy, kermesowy, flawokermesowy indygotyna, izatyna	koszenila indygo/ urzet	
		zieleń	indygotyna luteolina, apigenina, glikozyd luteoliny, glikozyd apigeniny	indygo/ urzet rezeda	

UWAGI KOŃCOWE

Identyfikacja naturalnych barwników organicznych pochodzących z obiektów dziedzictwa kulturowego dostarcza ważnych informacji dla szerokiego grona specjalistów, w tym historyków oraz konserwatorów sztuki. Naturalne barwniki organiczne to skomplikowane mieszaniny substancji barwiących należących do różnych klas związków. Izolacja substancji barwiących z badanego materiału (farby, tkaniny) a następnie ich rozdzielanie na pojedyncze składniki to proces skomplikowany i pracochłonny. Znaczna część przytoczonych doniesień literaturowych wskazuje, że najczęściej stosowaną metodą rozdzielania substancji barwiących jest przede wszystkim chromatografia cieczowa. Do identyfikacji barwników wykorzystywane jest głównie spektrometria mas w połączeniu z detekcją UV, dostarczającymi informacji odpowiednio w postaci widm mas oraz widm UV-Vis. Zaproponowane metody ekstrakcji substancji barwnych oraz próby optymalizacji rozdzielania chromatograficznego i detekcji substancji barwiących prowadzone na przestrzeni ostatnich lat przez wiele grup badawczych stanowią kompendium wiedzy nie tylko dla historyków sztuki, muzealników czy ekspertów zajmujących się badaniem autentyczności obrazów, ale również dostarczą cennych informacji przydatnych innym dziedzinom nauki, w tym chemii konserwatorskiej, chemii związków naturalnych, czy inżynierii materiałowej [57, 84-86]. Podkreślić przy tym należy, że analiza historycznych naturalnych barwników organicznych nadal pozostaje wyzwaniem dla chemików, chociażby ze względu na potrzebę poznania produktów degradacji substancji barwiących powstałych w trakcie starzenia się barwników, o których jak dotąd mało pisze się w literaturze.

PODZIĘKOWANIA

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, projekt badawczy Preludium nr 2015/17/N/HS2/03310.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, *Opt. Laser Technol.*, 2006, **38**, 445.
- [2] L. Rafaely, S. Heron, W. Nowak, A. Tchapla, *Dyes Pigm.*, 2008, **77**, 191.
- [3] Norma PN-EN ISO 4618:2007
- [4] K. Kacprzak, *Kolorowy świat barwników organicznych*, Wydział Chemii UAM, [dostęp: 2015-04-22], dostępny w Internecie: <http://www.poczujchemie.amu.edu.pl/zalaczniki/chemia/barwniki2.0.pdf>
- [5] B.I. Stiepanow, *Podstawy chemii technologii barwników organicznych*, WNT, Warszawa, 1980.
- [6] Introduction to the Colour Index [dostęp: 2015-04-22] dostępny w Internecie: <http://colour-index.com/introduction-to-the-colour-index>
- [7] J.A. Kiernan, *Biotech. Histochem.*, 2001, **76**, 261.
- [8] P.S. Vancar, *Resonance*, 2000, **5**, 73.

- [9] Lake pigment, [dostęp: 2016-04-19], dostępny w Internecie: https://en.wikipedia.org/wiki/Lake_pigment
- [10] J.H. Hofenk de Graaff, *The Colourful Past: Orgins, Chemistry and Identyfication of Natural Dyestuffs*, Archetype Publications, 2004.
- [11] A. Manhita, L. Balcaen, F. Vanhaecke, T. Ferreira, A. Candeias, C. Barrocas Dias, J. Cult. Herit. 2014, **15**, 292.
- [12] P. Buzzinia, E. Suzukib, J. Raman Spectrosc., 2016, **47**, 16.
- [13] L. Valianou, K. Stathopoulou, I. Karapanagiotis, P. Magiatis, E. Pavlidou, A. L. Skaltsounis, Y. Chryssoulakis, Anal. Bioanal. Chem., 2009, **394**, 871.
- [14] M. Wachowiak, G. Trykowski, M. Śliwka-Kaszyńska, O. Otłowska, Materiały konferencyjne: Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków XV, 2015, 38.
- [15] M. Puchalska, K. Połec-Pawlak, I. Zadrozna, H. Hryszko, M. Jarosz, J. Mass Spectrom. 2004, **39**, 1441.
- [16] K. Pawlak, M. Puchalska, A. Miszczak, E. Rosloniec, M. Jarosz, J. Mass Spectrom. 2006, **41**, 613.
- [17] K. Lech, M. Jarosz, Anal. Bioanal. Chem., 2011, **399**, 3241.
- [18] I. Surowiec, A. Quye, M. Trojanowicz, J. Chromatogr A, 2006, **1112**, 209.
- [19] J. Liu, C. Mouri, R. Laursen, F. Zhao, Y. Zhou, W. Li, J. Archaeol. Sci. 2013, **40**, 4444.
- [20] J. Orska-Gawrys, I. Surowiec, J. Kehl, H. Rejniak, K. Urbaniak-Walczak, M. Trojanowicz, J. Chromatogr. A, 2003, **989**, 239.
- [21] X. Zhang, R. Laursen, Int. J. Mass Spectrom., 2009, **284**, 108.
- [22] G.G. Balakina, V.G. Vasiliev, E.V. Karpova, V.I. Mamatyuk, Dyes Pigm. 2006, **71**, 54.
- [23] R. Marques, M.M. Sousa, M.C. Oliveira, M.J. Melo, J. Chromatogr. A, 2009, **1216**, 1395.
- [24] I.V. Berghe, M. Gleba, U. Mannering, J. Archaeol. Sci. 2009, **36**, 1910.
- [25] L. Valianou, I. Karapanagiotis, Y. Chryssoulakis, Anal. Bioanal. Chem. 2009, **395**, 2175.
- [26] I. Petroviciu, F. Albu, A. Medvedovici, Microchem. J. 2010, **95**, 247.
- [27] I. Petroviciu, I.V. Berghe, I. Cretu, F. Albu, A. Medvedovici, J. Cult. Herit. 2012, **13**, 89.
- [28] I. Surowiec, B. Szostek, M. Trojanowicz, J. Sep. Sci. 2007, **30**, 2070.
- [29] K. Lech, K. Wiktoś, B. Wileńska, M. Jarosz, Anal. Bioanal. Chem. 2015, **407**, 855.
- [30] C. Mouri, A. Aali, X. Zhang, R. Laursen, Herit. Sci. 2014, **20**, 1.
- [31] O. Abdel-Kareem, M. A. Alawi, M. S. Mubarak, RJTA, 2011, **15**, 84.
- [32] I. Karapanagiotis, J. Theologou, A. Lakka, A. Ozoline, C. Panayiotou, Archeometry, 2011, **53**, 587.
- [33] I. Karapanagiotis, A. Lakka, L. Valianou, Y. Chryssoulakis, Microchim. Acta, 2008, **160**, 477.
- [34] B. Szostek, J. Orska-Gawrys, I. Surowiec, M. Trojanowicz, J. Chromatogr. A, 2003, **1012**, 179.
- [35] J. Sanyova, Microchim. Acta, 2008, **162**, 361.
- [36] J. Sanyova, J. Reisse, J. Cult. Herit. 2006, **7**, 229.
- [37] I. Karapanagiotis, L. Valianou, S. Daniilia, Y. Chryssoulakis, J. Cult. Herit. 2007, **8**, 294.
- [38] I. Karapanagiotis, E. Minopoulou, L. Valianou, S. Daniilia, Y. Chryssoulakis, Anal. Chim. Acta, 2009, **647**, 231.
- [39] J. Kirby, R. White, Nat. Gall. Tech. Bull., 1996, **17**, 56.
- [40] I. Karapanagiotis, D. Lampakis, A. Konstanta, H. Farmakalidis, J. Archaeol. Sci. 2013 **40**, 1471.
- [41] D. Cristea, I. Bureau, G. Vilarem, Dyes Pigm. 2003, **57**, 267.
- [42] C. Moiteiro, H. Gaspar, A. I. Rodrigues, J.F. Lopez, V. Carnide, J. Sep. Sci. 2008, **31**, 3683.
- [43] I. Boldizsar, Z. Szucs, Zs. Fuzfai, I. Perl, J. Chromatogr. A, 2006, **1133**, 259.
- [44] C. Clementi, G. Basconi, Pellegrino, A. Romani, Dyes Pigm. 2014, **103**, 127.
- [45] D. Mantzouris, I. Karapanagiotis, C. Panayiotou, Microchem. J. 2014, **115**, 78.
- [46] K.M. Frei, I.V. Berghe, R. Frei, U. Mannering, H. Lyngstrøm, J. Archaeol. Sci. 2010, **37**, 2136.
- [47] K. Stathopoulou, L. Valianou, A.L. Skaltsounis, I. Karapanagiotis, P. Magiatis, Anal. Chim. Acta, 2013, **804**, 264.

- [48] O. Deveoglu, E. Cakmakci, T. Taskopru, E. Torgan, R. Karadag, *Dyes Pigm.* 2012, **94**, 437.
- [49] A. Romani, C. Zuccaccia, C. Clementi, *Dyes Pigm.* 2006, **71**, 218.
- [50] U. Baumer, P. Dietemann, *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, **397**, 1363.
- [51] M.P. Colombini, A. Andreotti, C. Baraldi, I. Degano, J.J. Łucejko, *Microchem. J.* 2007, **85**, 174.
- [52] M.T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, A. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos-Pascual, C. Vidal-Lorenzo, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014, **105**, 355.
- [53] M. Abdel-Ghani, B. Stern, H.G.M. Edwards, R. Janaway, *Vib. Spectrosc.* 2012, **62**, 98.
- [54] M.I. Maguregui, R.M. Alonso, M. Barandiaran, R.M. Jimenez, N. Garcia, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1154**, 429.
- [55] L. Taujenis, V. Olauskaitė, *Chemija*, 2012, **23**, 210.
- [56] A. Serrano, M. van Bommel, J. Hallett, *J. Chromatogr. A*, 2013, **1318**, 102.
- [57] E. Rosenberg, *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, **391**, 33.
- [58] I. Surowiec, B. Szostek, M. Trojanowicz, *J. Sep. Sci.* 2007, **30**, 2070.
- [59] C. Mouri, V. Mozaffarian, X. Zhang, R. Laursen, *Dyes Pigm.* 2014, **100**, 135.
- [60] I. Surowiec, W. Nowik, M. Trojanowicz, *J. Sep. Sci.* 2004, **27**, 209.
- [61] I. Karapanagiotis, *Am Lab*, 2006, **38**, 36.
- [62] I. Karapanagiotis, V. Vilemeregul, P. Magiatis, T. Polychronopoulos, K. Vougiougiannopoulou, A. L. Skaltsounis, *J. Liq. Chromatogr.* 2006, **29**, 1491.
- [63] I. Degano, M. Biesaga, M. P. Colombini, M. Trojanowicz, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 5837.
- [64] F. Cuyckens, M. Claeys, *J. Mass Spectrom.* 2004, **39**, 1.
- [65] R. March, J. Brodbelt, *J. Mass Spectrom.* 2008, **43**, 1581.
- [66] Y.L. Ma, Q. Li, H. Van den Heuvel, M. Claeys, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1997, **11**, 1357.
- [67] B. Domon, C. Costello, *Glycoconj. J.* 1988, **5**, 397.
- [68] J.L. Wolfender, P. Waridel, K. Ndjoko, K.R. Hobby, H.J. Major, K. Hostettmann, *Analisis*, 2000, **28**, 895.
- [69] M. Careri, L. Eviri, A. Mangia, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* 1999, **13**, 2399.
- [70] N. Fabre, I. Rustan, E. Hoffmann, J. Q. Leclercq, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011, **12**, 707.
- [71] R.J. Hughes, T.R. Croley, C.D. Metcalfe, R.E., *Int. J. Mass Spectrom.* 2001, **210/211**, 371.
- [72] M. Bellaistre, W. Nowik, A. Tchaplá, S. Heron, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 778.
- [73] A. Manhita, T. Ferreira, A. Candeias, C. B. Dias, *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, **400**, 1501.
- [74] J. Wouters, *Stud. Conserv.* 1985, **30**, 119.
- [75] O. Deveoglu, G. Erkan, E. Torgan, R. Karadag, *Color. Technol.* 2012, **129**, 223.
- [76] B.V. Kharbade, O.P. Agrawal, *Stud. Conserv.* 1988, **33**, 1.
- [77] E.S.B. Ferreira, A. Quye, H. McNab, A.N. Hulme, *Dyes History Archaeol.* 2002, **18**, 63.
- [78] J. Wouters, C.M. Grzywacz, A. Claro, *Stud. Conserv.* 2011, **56**, 23.
- [79] H. Schweppe, *Handbuch der Naturfarbstoffe, Vorkommen, Vervendung, Nachweis, Nikol, Kunstlerpigmente auf Basis von Krapplacken*, Hamburg, 1993.
- [80] J. Wouters, A. Verhecken, *J. Soc. Dyers Colour.* 1991, **107**, 266.
- [81] J. Wouters, A. Verhecken, *Stud. Conserv.* 1989, **34**, 198.
- [82] J. Wouters, N. Rosario-Chirinos, *JAIC*, 1992, **31**, 237.
- [83] J. Wouters, L. Maes, R. Germer, *Stud. Conserv.* 1990, **35**, 89.
- [84] V. Pauk, P. Bartak, K. Lemr, *J. Sep. Sci.* 2014, **37**, 3393.
- [85] I. Degano, E. Ribechini, F. Modugno, M. P. Colombini, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2009, **44**, 363.
- [86] J. M. Madariaga, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 4848.

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF GRAPHENE-BASED MATERIALS

Barbara Szczęśniak^{*}, Jerzy Choma^{*}, Mietek Jaroniec[#]

^{*} *Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, ul. Gen. S. Kaliskiego 2*

[#] *Department of Chemistry and Biochemistry*

Kent State University

Kent 44-242 OH, USA

Abstract

Wprowadzenie

1. Grafen – wyjątkowy materiał węglowy
2. Otrzymywanie grafenu
 - 2.1. Konwencjonalne metody otrzymywania grafenu i materiałów grafenowych
 - 2.2. Otrzymywanie grafenu i materiałów grafenowych z tworzyw sztucznych i biomasy
 - 2.3. Inne metody otrzymywania grafenu i materiałów grafenowych
3. Otrzymywanie modyfikowanych materiałów grafenowych
 - 3.1. Modyfikacja materiałów grafenowych heteroatomami
 - 3.2. Domieszkowanie materiałów grafenowych nanocząstkami
4. Struktura i właściwości grafenu oraz modyfikowanego grafenu
 - 4.1. Metody badania grafenu
 - 4.2. Struktura grafenu
 - 4.3. Właściwości grafenu i modyfikowanego grafenu
 - 4.3.1. Właściwości adsorpcyjne materiałów grafenowych
 - 4.3.1.1. Adsorpcja CO₂
 - 4.3.1.2. Adsorpcja H₂
5. Potencjalne zastosowania materiałów grafenowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Barbara Szczęśniak urodziła się w 1991 r. Studiowała chemię w specjalności materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Podczas realizacji pracy magisterskiej badała właściwości adsorpcyjne mikroporowatych węgla aktywnych. Studia ukończyła w 2015 r. z oceną 4,5. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Wojskowej Akademii Technicznej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. J. Chomy. Zajmuje się otrzymywaniem i badaniem właściwości adsorpcyjnych materiałów grafenowych.



Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i równocześnie pełni obowiązki dyrektora tego instytutu. W latach 2002–2012 pracował także na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe – ciecz, otrzymywania i modyfikacji impregnowanych węgla aktywnych, otrzymywania i adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” i „miękkich” matryc. Specjalizuje się również w otrzymywaniu i charakteryzacji fizykochemicznych właściwości nanostruktur typu rdzeń-otoczka (core-shell) składających się z węglowego lub krzemionkowego rdzenia i złotej lub srebrnej otoczki. Ostatnio jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakteryzacją fizykochemicznych właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych względem CO_2 , CH_4 , H_2 i C_6H_6 nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2014–2017). Jest autorem i współautorem ponad 350 artykułów naukowych i blisko 150 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Jego ponad 150 prac (według bazy *Web of Science*) było cytowanych łącznie ponad 1600 razy. H-index wynosi 23. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jaroncem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec pracuje obecnie w Zakładzie Chemii i Biochemii, Kent State University, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą chemii zjawisk powierzchniowych, w szczególności adsorpcji na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe oraz chemii materiałów nanoporowatych ze szczególnym uwzględnieniem nanomateriałów o uporządkowanych i hierarchicznych strukturach do zastosowań w ochronie środowiska (np. usuwanie jonów metali ciężkich, fotokatalityczna degradacja toksycznych związków organicznych, adsorpcja dwutlenku węgla) i do magazynowania/wytwarzania energii (kondensatory, baterie). Obecnie grupa Prof. Jaronca koncentruje się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce różnorodnych materiałów o uporządkowanych strukturach nanoporowatych, w szczególności krzemionkach, krzemionkach z grupami organicznymi, tlenkach metali (np. glinu, tytanu), żywicach fenolowych, węglach oraz materiałach kompozytowych. Prof. Jaroniec jest autorem i współautorem ponad 1000 artykułów naukowych, współautorem monografii nt. fizycznej adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych oraz wielu obszernych artykułów monograficznych. Należy do najczęściej cytowanych chemików w zakresie chemii nanomateriałów. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w wielu czasopismach, oraz otrzymał wiele nagród i wyróżnień, między innymi tytuł Profesora Honorowego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz doktoraty honoris causa Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

ABSTRACT

New, efficient and cost effective methods for CO₂ capture are needed to keep the clean environment in the era of rising energy demand. Hydrogen is being considered as an ideal energy source for replacing fossil fuels.

Since the breakthrough work in Science on graphene published in 2004 [22], this material has been intensively studied because of its great potential for applications in many fields of modern technology such as electronics [94–96], energy storage [21, 110, 111] and gas detection [13, 16]. As a two-dimensional, crystalline carbon material, graphene is characterized by superior chemical and physical properties [2, 5]. The large theoretical specific surface area of graphene (2630 m²/g [89]) makes it an excellent material for adsorption applications. Furthermore, graphene-based materials could be doped by heteroatoms (e.g. B [72], N [106]) or decorated with various nanoparticles (e.g. Fe [55], Pd [106], Fe₃O₄ [8], V₂O₅ [79], TiO₂ [79]), which significantly improves their adsorption properties. Specific mechanism CO₂ [8] and H₂ [104–106] takes place during adsorption processes on some graphene materials containing metal or metal oxide nanoparticles on their surfaces.

In this review, the major methods for synthesis of graphene and graphene-based materials are discussed with particular emphasis on “chemical exfoliation”. The possibility of obtaining a high quality graphene material from waste materials such as polystyrene or biological materials such as crustacean skin [37, 41] is also reviewed. An overview of the newest synthesis methods of graphene [46] and modified graphene materials including polymer nanocomposites [61, 62] is presented too. A particular attention is given to CO₂ and H₂ adsorption properties of graphene-based materials [8, 62, 106]. Fe₃O₄ and Pd decorated graphene materials [8, 106–108] are ones of the most effective adsorbents described so far. These materials show a maximum CO₂ adsorption capacity of 60 mmol/g at 25°C and 11 bar [8] and a maximum hydrogen uptake capacity of 4,4 wt% at 25°C and 40 bar [106].

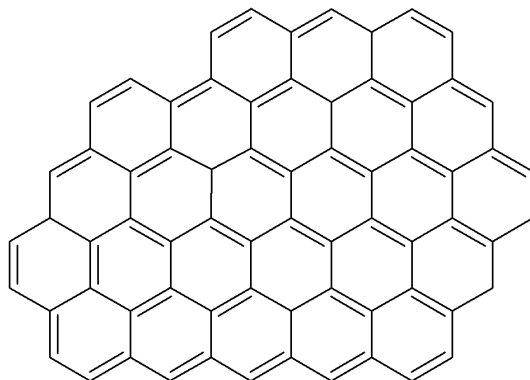
It seems, that modified graphene materials can compete successfully with the currently used adsorbents, including nanoporous carbonaceous materials such as activated carbons, fullerenes, carbon nanotubes [8, 21] or ordered mesoporous carbon materials.

Keywords: synthesis of graphene-based materials, carbon dioxide adsorption, hydrogen adsorption

Słowa kluczowe: synteza materiałów grafenowych, adsorpcja dwutlenku węgla, adsorpcja wodoru

WPROWADZENIE

W 1986 r. Boehm, Setton i Stumpp zaproponowali termin grafenu dla określenia pojedynczej warstwy grafitowej. Słowo grafen jest kombinacją wyrazu grafit i przyrostka „en” odnoszącego się do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [1]. Grafen ma strukturę dwuwymiarową (2D), zbudowaną z pojedynczej warstwy atomów węgla, które tworzą sześciocząłowe pierścienie (Rys. 1). Unikalna struktura grafenu nadaje temu materiałowi niezwykle właściwości. Grafen jest niemal całkowicie przezroczysty, wielokrotnie wytrzymalszy od stali i bardzo elastyczny [2–4]. Jednocześnie wykazuje świetne przewodnictwo cieplne i elektryczne, jest więc wyjątkowo dobrym materiałem do zastosowań w elektronice, np. do wytwarzania elastycznych, bardzo wytrzymałych wyświetlaczy lub szybkich układów przetwarzających [5, 6]. Materiały grafenowe mogą być wykorzystane jako adsorbenty cząsteczek tj. H_2 [7], CO_2 [8], CO [9], CH_4 [10], NH_3 [11], SO_2 [12] i H_2S [11–13]. Efektywne, praktyczne zastosowania wyrobów grafenowych są warunkowane opracowaniem metod wytwarzania w skali przemysłowej materiałów grafenowych o odpowiedniej strukturze i właściwościach. Modyfikacja grafenu umożliwia projektowanie i kontrolowanie jego właściwości elektrycznych, mechanicznych czy adsorpcyjnych [14, 15]. Niestety może prowadzić do niepożądanych efektów, dlatego badania teoretyczne i eksperymentalne procesów modyfikacji grafenu, jak i możliwości jego zastosowań są bardzo ważne.

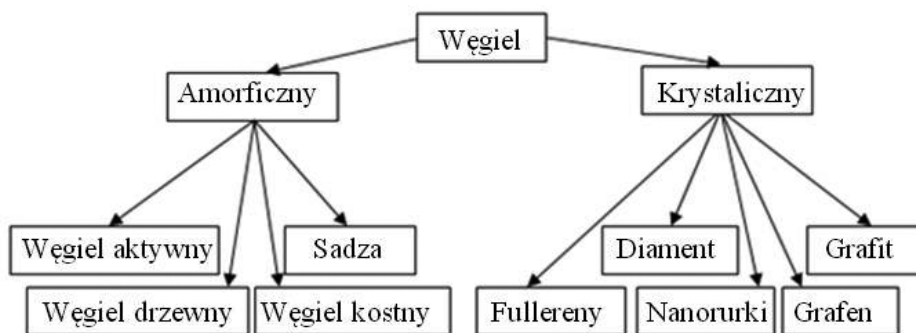


Rysunek 1. Struktura grafenu
Figure 1. The structure of graphene

1. GRAFEN – WYJĄTKOWY MATERIAŁ WĘGLOWY

Szesty pierwiastek w układzie okresowym – węgiel występuje w ponad 95% znanych związków chemicznych. Z punktu widzenia życia na Ziemi jest on uważany za najważniejszy pierwiastek, ważniejszy nawet od tlenu. Choć można z tym polemizować. Materiały węglowe charakteryzują się dużą różnorodnością struktury

ralną. Dwie główne odmiany węgla to odmiana: krystaliczna i amorficzna (Rys. 2). Od wieków znanymi rodzajami węgla krystalicznego były grafit i diament. Z tych materiałów można otrzymać wszystkie inne struktury morfologiczne węgla, tj. trójwymiarowe fullereny, jednowymiarowe nanorurki węglowe czy dwuwymiarowy grafen.



Rysunek 2. Klasyfikacja materiałów węglowych
Figure 2. Classification of carbon materials

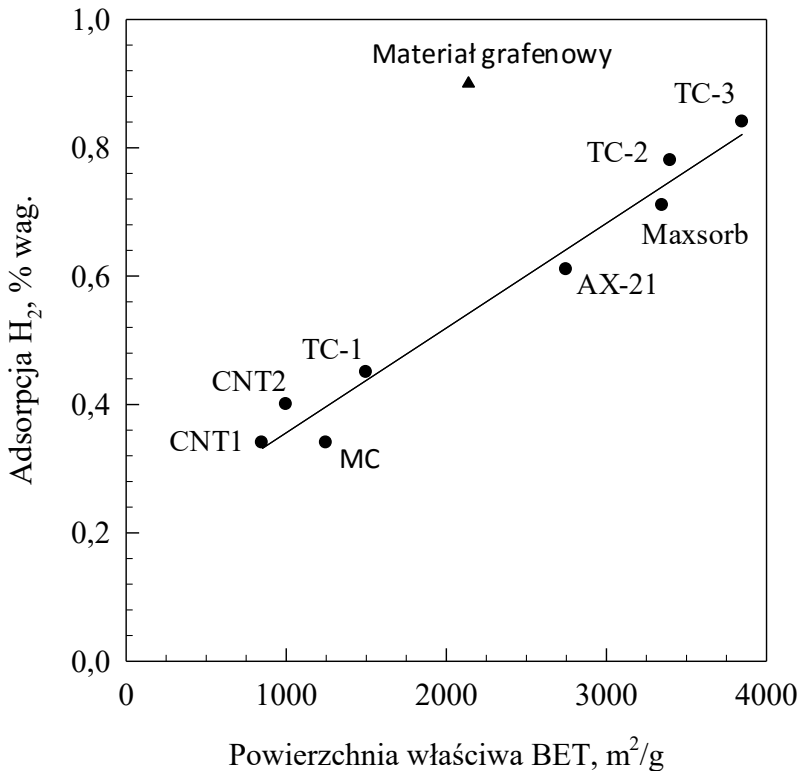
Spośród wielu unikalnych właściwości materiałów grafenowych warto zwrócić uwagę na ich wyjątkowe właściwości adsorpcyjne [16, 17]. W Tabeli 1 przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych: węgla aktywnych (AC), wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), modyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych, materiału grafenowego (G) i modyfikowanego materiału grafenowego ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$) względem CO_2 [8]. Materiały grafenowe są jednymi z najlepszych adsorbentów CO_2 spośród wszystkich znanych materiałów węglowych.

Tabela 1. Porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych względem CO_2 w podobnych warunkach ciśnienia i temperatury. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano dane z pracy [8]. Prawa autorskie © 2014, należą do AIP Publishing LLC

Table 1. Comparison of adsorption properties of different carbon materials with respect to CO_2 under similar conditions of pressure and temperature. Adapted with permission from ref. [8]. Copyright © 2014, AIP Publishing LLC

Materiał węglowy	Ciśnienie, bar/ temperatura, °C	Adsorpcja CO_2 , mmol/g	Literatura
AC	12/25	10–15	[18]
MWCNT	11/25	11,7	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$	11/25	49	[19]
G	11/25	21,6	[20]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$	11/25	60	[8]

Materiały węglowe cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy jako adsorbenty gazów, z uwagi na ich dużą powierzchnię właściwą, małą gęstość oraz znaczną odporność chemiczną i termiczną. W pracy [21] przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych: materiału grafenowego, węgla aktywnych (MC, TC-1, TC-2, TC-3, AX-21, Maxsorb) i nanorurek węglowych (CNT-1, CNT-2) względem H_2 . Zależność adsorpcji H_2 od powierzchni właściwej BET tych materiałów jest liniowa, za wyjątkiem materiału grafenowego (Rys. 3). Materiał ten ($S_{\text{BET}} = 2139 \text{ m}^2/\text{g}$) charakteryzował się największą wartością adsorpcji (0,9% wag.) w porównaniu do innych badanych materiałów węglowych, których powierzchnia właściwa BET zawarta była w przedziale od $810 \text{ m}^2/\text{g}$ do $3840 \text{ m}^2/\text{g}$ [21].



Rysunek 3. Zależność adsorpcji H_2 (w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 10 MPa) od powierzchni właściwej BET różnych materiałów węglowych. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [21]. Prawa autorskie[®] 2011, należą do John Wiley and Sons

Figure 3. Relationship between storage capacities of various carbon materials (measured at 25° and 10 MPa) and their BET surface areas. Adapted with permission from ref. [21]. Copyright[®] 2011, John Wiley and Sons

2. OTRZYMYWANIE GRAFENU

Wyróżnia się dwie główne strategie otrzymania grafenu: eksfoliacja warstw grafitu poprzez przezwycięzenie słabych sił van der Waalsa lub wykorzystywanie alternatywnych postaci węgla.

2.1. KONWENCJONALNE METODY OTRZYMYWANIA GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Dobrze znanymi metodami otrzymywania grafenu lub materiałów grafenowych są: mechaniczna eksfoliacja, epitaksjalny wzrost warstw węglowych na podłożu SiC, osadzanie z fazy gazowej oraz „chemiczna eksfoliacja” (Tab. 2).

Tabela 2. Porównanie konwencjonalnych metod otrzymywania materiałów grafenowych
Table 2. Comparison of conventional synthesis methods of graphene-based materials

Metoda konwencjonalna	Zalety metody	Wady metody
mechaniczna eksfoliacja	<ul style="list-style-type: none"> - tania, prosta - wysoka jakość 	<ul style="list-style-type: none"> - mała wydajność - czasochłonność
epitaksjalny wzrost na podłożu SiC	<ul style="list-style-type: none"> - wytwarzanie rozległych, jednorodnych warstw grafenowych 	<ul style="list-style-type: none"> - warstwy grafenowe z licznymi defektami - duże zużycie energii
osadzanie z fazy gazowej	<ul style="list-style-type: none"> - duża wydajność - wytwarzanie rozległych, jednorodnych warstw grafenu - wysoka jakość 	<ul style="list-style-type: none"> - droga - duże zużycie energii
chemiczna eksfoliacja	<ul style="list-style-type: none"> - stosunkowo łatwa i niedroga 	<ul style="list-style-type: none"> - materiał grafenowy zawierający zanieczyszczenia i defekty - stosowanie silnych utleniaczy i mocnych, stężonych kwasów

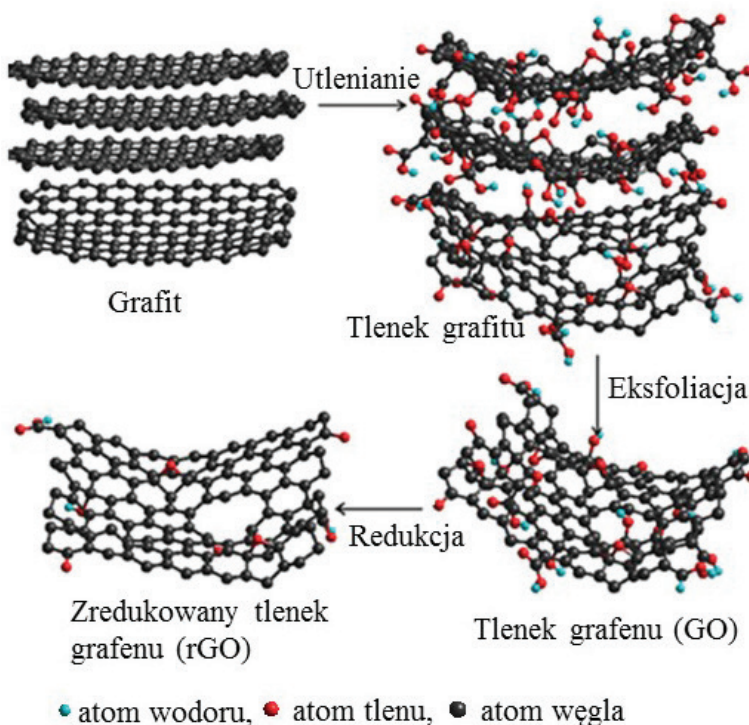
Geim i Novoselov otrzymali w 2010 r. nagrodę Nobla za wyizolowanie jednorodnych warstw grafenowych poprzez rozwarstwianie grafitu za pomocą taśmy klejącej [22]. Mikromechaniczna eksfoliacja umożliwia otrzymanie grafenu o idealnej strukturze krystalicznej, natomiast jej wadą jest czasochłonność, co jest istotne przy wytwarzaniu większych ilości materiału. Inną metodą otrzymywania wysokiej jakości grafenu jest epitaksjalny wzrost warstw węglowych na podłożu pojedynczego kryształu węgla krzemu, SiC [23, 24]. Na początku przeprowadza się trawienie powierzchni SiC w wysokiej temperaturze w atmosferze H₂ w celu usunięcia defektów powstałych podczas polerowania. Następnie przeprowadza się sublimację Si, która przebiega w temperaturze od 1200°C do 1800°C, często w warunkach obniżonego ciśnienia. Pozostały na powierzchni podłoża węgiel tworzy warstwy grafenowe. Metoda ta umożliwia otrzymywanie grafenu dla przemysłu elektronicznego, m.in.: do wyrobu tranzystorów i diod. Wadami metody epitaksjalnej są:

- stosowanie drogiego substratu, jakim jest SiC;
- duże zużycie energii związane z uzyskaniem wysokiej temperatury;
- trudności związane z otrzymaniem dużych domen grafenowych o jednorodnej grubości.

Kolejną metodą, w której wykorzystuje się różnorodne podłoża jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*, CVD) [25, 26]. W metodzie tej wykorzystuje się podłoża metaliczne, takie jak: Pt, Co, Ir, Ru oraz najczęściej stosowane: Cu lub Ni. Związek będący prekursorem grafenu umieszcza się w komorze reakcyjnej na podłożu metalicznym. W wysokiej temperaturze i często pod obniżonym ciśnieniem tworzy się cienka warstwa grafenowa. W odróżnieniu od metody, w której wykorzystuje się epitaksję, w metodzie CVD możliwe jest oddzielenie warstwy metalu z grafenem od podłoża głównego i zastosowanie, np. w aplikacjach, które wymagają materiałów przezroczystych.

Spośród konwencjonalnych metod, „chemiczna eksfoliacja” bazująca na interkalacji przestrzeni międzywarstwowych grafitu jest najbardziej popularną metodą otrzymywania materiałów grafenowych (Rys. 4). W pierwszym etapie grafit poddaje się utlenieniu. W tym celu stosuje się mocne utleniacze w takich metodach jak metoda Brodiego, Staudenmaiera czy Hummersa [27]. Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że najlepiej utleniony grafit można uzyskać stosując, najbardziej czasochłonną, metodę Brodiego. Metoda Staudenmaiera daje dobrze utleniony grafit i możliwość prowadzenia ciągłego procesu, ale wymaga długiego czasu utleniania. Metoda Hummersa jest najkrótsza, jednak pozostaje po jej stosowaniu duża ilość nieutlenionych atomów węgla.

Powstały w tej reakcji tlenek grafitu zawiera na powierzchni warstw liczne grupy tlenowe: grupy hydroksylowe i epoksydowe związane z atomami węgla o hybrydyzacji sp^3 oraz grupy karboksylowe i karbonyłowe występujące głównie na obrzeżach tych warstw [28]. Kilkuwarstwowy materiał grafenowy lub nawet grafen można otrzymać poprzez tzw. eksfoliacjo–redukcję tlenku grafitu w wysokich temperaturach (termiczna eksfoliacja). Wydzielające się podczas tego procesu duże ilości gazów (głównie CO_2) powodują rozdzielenie warstw. Najczęściej eksfoliację tlenku grafitu przeprowadza się za pomocą ultradźwięków w środowisku wodnym. Powstały tlenek grafenu (GO) zawiera znaczne ilości tlenu (zazwyczaj ok. 45% wag.) w swojej strukturze, dlatego poddaje się go redukcji stosując różne organiczne lub nieorganiczne odczynniki redukujące np. hydrochinon [29], hydrazynę [30], $NaBH_4$ [31, 32] czy H_2 [33]. Całkowita chemiczna redukcja nie jest jednak możliwa. Zredukowany tlenek grafenu (rGO) jest materiałem o strukturze pomiędzy GO i teoretycznym grafenem.



Rysunek 4. Schemat przebiegu metody „chemicznej eksfoliacji”. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [34]. Prawa autorskie[®] 2011, należą do John Wiley and Sons

Figure 4. Schematic illustration of „chemical exfoliation” method. Adapted with permission from ref. [34]. Copyright[®] 2011, John Wiley and Sons

2.2. OTRZYMYWANIE GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH I BIOMASY

Szczegółowy przegląd metod otrzymywania grafenu i nanorurek węglowych z materiałów odpadowych został przedstawiony przez Denga i in. [35]. W Tabeli 3 przedstawiono przykłady materiałów odpadowych jakie mogą być wykorzystane do otrzymania materiałów grafenowych [36–42]. Sun i in. [40] użyli w tym celu zbędne łupiny orzechów kokosowych. Metoda ta polegała na zmieszaniu łupin orzecha kokosowego (3 g) i $ZnCl_2$ (9 g) z roztworem 50 ml $FeCl_3$ (3 M). Po odparowaniu roztworu (w temp. $80^\circ C$, w ciągu 2 godz.) i wysuszeniu (w temp. 100°) otrzymany prekursor węglowy ogrzewano w piecu rurowym (900°) w atmosferze N_2 w ciągu 1 godz. Tak otrzymany materiał grafenowy charakteryzował się porowatą strukturą o powierzchni właściwej $S_{BET} = 1874 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością porów ok. $1,21 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tabela 3. Przykłady materiałów odpadowych będących substratami w syntezie materiałów grafenowych
 Table 3. Examples of waste materials used as precursors for the synthesis of graphene-based materials

Materiał odpadowy		Zalety lub/i wady metody	Literatura
Tworzywo sztuczne	Polipropylen	Wydajność 87%, materiał grafenowy z licznymi powierzchniowymi grupami funkcyjnymi: C-OH, C=O i COOH	[36]
	Polistyren (dodatkowo ciastka, czekolada, żdzbla traw i inne)	Grafen o wysokiej jakości i bardzo dużej wartości transmitancji (97%)	[37]
	Politetrafluoroetylen (dodatkowo sproszkowana ceramika: SiC, TiN)	Warstwy grafenowe osadzone na cząstkach porowatego węgla; duża powierzchnia właściwa materiału	[38]
	Polimetakrylan metylu	Cienkie warstwy grafenowe	[39]
Biomasa	Łupiny orzechów kokosowych	Porowata struktura materiału grafenowego o dużej powierzchni właściwej	[40]
	Pancerze skorupiaków	Przeźroczysty, grafen domieszkowany azotem (transmitancja ~ 99%)	[41]
	Opadłe liście drzew	Modyfikowane grafenowe kropki kwantowe, QDs (z ang. <i>graphene quantum dots</i>)	[42]

2.3. INNE METODY OTRZYMYWANIA GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Jedną z najmniej skomplikowanych, nowoczesnych metod otrzymywania materiału grafenowego jest metoda zaproponowana przez Choucaira i in., w której substratami były sól i etanol [43, 44]. Reagenty 2 g Na i 5 ml C_2H_5OH (w stosunku molowym 1:1) umieszczono w reaktorze teflonowym i ogrzewano (w temp. 220°C) w ciągu 72 godz. Następnie ochłodzony do temp. pokojowej prekursor grafenowy szybko pirolizowano (w temp. 1050°C, w ciągu 2 min) w atmosferze He. Otrzymany produkt przemyto dużą ilością dejonizowanej wody i poddano działaniu ultradźwięków w etanolu. Na koniec materiał grafenowy odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 100°C w ciągu 24 godz.

Dwutlenek węgla powszechnie uważany za gaz rezydualny może być z powodzeniem wykorzystany do syntezy materiału grafenowego. Xing i in. [45] przeprowadzili kontrolowaną metalotermiczną reakcję redukcji atmosferycznego CO_2 do nanoporowatego materiału grafenowego. W metodzie tej, w pierwszym etapie umieszczono proszek Mg (1,5 g) w łódeczce korundowej i ogrzewano w piecu rurowym w strumieniu CO_2 (70 cm^3/min , 680°C) w ciągu 1 godz. Następnie otrzymany materiał grafenowy mieszano z roztworem HCl (2,0 M) w ciągu 10 godz., w celu usunięcia powstałego MgO. W kolejnym etapie przefiltrowany i przemyty dejonizowaną wodą produkt (do pH przesączu ok. 6) przemywano etanolem i suszono (temp. 25°C) w ciągu 12 godz. Nanoporowaty materiał grafenowy charakteryzował

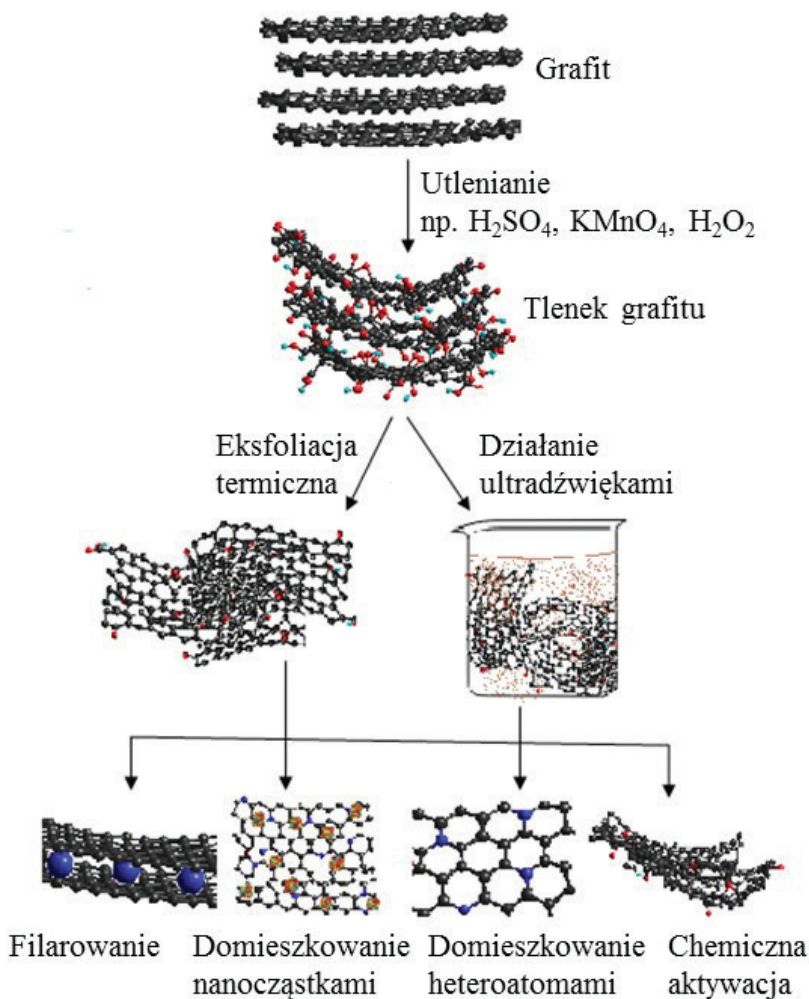
się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 829 \text{ m}^2/\text{g}$. Reduktorem w tej metodzie może być również mieszanina Mg i Zn. Dodatek Zn w stosunku molowym Zn:Mg = 3:1 umożliwia zwiększenie powierzchni właściwej BET tego materiału do ok. $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ [45].

Wysokiej jakości grafen uzyskuje się w metodach połączonych: wzrostu epitaksjalnego i CVD [46, 47]. Przepływ Ar w reaktorze CVD hamuje proces sublimacji Si z podłoża SiC. Domieszka propanu w przepływającym gazie jest źródłem węgla w formowaniu grafenu osadzającego się na powierzchni SiC [46].

3. OTRZYMYWANIE MODYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Od czasu odkrycia grafenu prowadzone są teoretyczne i eksperymentalne prace nie tylko nad zbadaniem jego właściwości, ale również nad modyfikacją tych właściwości, w celu uzyskania materiału o pożądanym cechach. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji jest domieszkowanie grafenu pierwiastkami innymi niż węgiel. Wprowadzenie heteroatomów lub nanocząstek do struktury grafenu powoduje znaczne zmiany m.in.: w przewodności elektrycznej, reaktywności chemicznej, właściwościach adsorpcyjnych czy mechanicznych.

Pierwszy etap syntezy materiałów grafenowych zazwyczaj polega na utlenieniu grafitu (Rys. 5). Tlenek grafitu jest dobrym produktem przejściowym, ze względu na możliwość otrzymania dużych jego ilości z niedrogiego substratu oraz łatwość uzyskania stabilnej zawiesiny wodnej. W niniejszym rozdziale zaprezentowano opis przykładowych syntez modyfikowanych materiałów grafenowych.



Rysunek 5. Schemat poglądowy otrzymywania materiałów grafenowych z grafitu
 Figure 5. Scheme illustrating the preparation of graphene-based materials from graphite

3.1. MODYFIKACJA MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH HETEROATOMAMI

Termiczne metody otrzymywania tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych są powszechnie wykorzystywane dlatego, że można kontrolować proces oraz że nie stosuje się w tych metodach niebezpiecznych odczynników, jak w przypadku metod chemicznych. Ogrzewanie prekursora grafenowego odbywa się zazwyczaj w atmosferze czystego gazu: N_2 [48, 49], H_2 [50, 51], Ar [52–55], NH_3 [56, 57], CO_2 [58] lub w mieszaninie gazów, np. Ar i H_2 [33]. Efektywną i prostą metodę otrzymywania modyfikowanego materiału grafenowego przedstawili Du i in. [48]. Tlenek grafenu najpierw poddano termicznej eksfoliacji (w temp. 300°C ,

w ciągu 5 min) w atmosferze powietrza, a następnie karbonizacji (900°C, 3 godz., 2°C/min) w atmosferze N₂. Uzyskany tą metodą nanoporowaty materiał grafenowy charakteryzował się wymiarami porów ok. 19,7 nm i powierzchnią właściwą BET równą 737 m²/g. Inny sposób otrzymania termicznie zredukowanego tlenku grafenu przedstawili Sterlin i in. [55]. W pierwszym etapie następowała termiczna eksfoliacja tlenku grafitu (temp. 1050°C, czas 30 s) w atmosferze Ar. Natomiast w drugim etapie zachodziła termiczna redukcja tlenku grafenu (GO) w temp. 350°C pod obniżonym ciśnieniem (10⁻⁷ tor). Często metody termiczne wykorzystywane są do otrzymywania materiału grafenowego, który po zdyspergowaniu jest substratem dalszej modyfikacji [8, 33, 59].

W metodach chemicznych zazwyczaj używa się silnych reduktorów, które stwarzają niebezpieczeństwo wybuchu. Przykładem może być synteza PVP/rGO (PVP – poliwinylpirolidon, rGO – zredukowany tlenek grafenu) przeprowadzona przez Zhanga i in. [60]. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (0,5 g) w dejonizowanej wodzie (200 ml) za pomocą ultradźwięków (150 W, 1 godz.). Następnie do PVP (0,25 g) dodano hydrat hydrazyny (2,5 ml) i ponad 100 ml wcześniej przygotowanej zawiesiny tlenku grafenu (2,5 mg/mL). Redukcję prowadzono w podwyższonej temperaturze (80°C) w ciągu 4 godz. Nanokompozyt PVP/rGO odfiltrowano, przemyto i wysuszono.

Niekiedy, w celu otrzymania zredukowanego tlenku grafenu o lepszych właściwościach, redukcję poprzedzała chemiczna aktywacja [61–64]. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (250 mg) i pirol (1 g) w dejonizowanej wodzie (100 ml) [62]. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano wcześniej ochłodzony (0–5°C) roztwór nadszarczanu amonu (4 g/20 ml) i mieszano w ciągu 10 godz. W drugim etapie, po odfiltrowaniu i przemyciu wodą dejonizowaną, otrzymany produkt zdyspergowano w 100 ml wody dejonizowanej. Zawiesinę ogrzano do temp. 90°C i dodano hydratu hydrazyny (1 ml). Redukcję prowadzono w ciągu 12 godz. Otrzymany PPy/rGO (PPy – polipirol) odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40°C w ciągu 24 godz. W kolejnym etapie nanokompozyt poddano chemicznej aktywacji. W tym celu materiał PPy/rGO (150 mg) zdyspergowano w 10 ml 7 M roztworu KOH i mieszano w temp. pokojowej w ciągu 24 godz. Produkt odfiltrowano i wysuszono (70°C), następnie ogrzewano (600°C, 3°C/min) w atmosferze N₂ w ciągu 1 godz. Po aktywacji nanokompozyt przemyto roztworem HCl (8%) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 70°C w ciągu 24 godz. Przewodzące nanokompozyty polimer/grafen mogą być wykorzystywane jako zaawansowane materiały w urządzeniach elektronicznych, superkondensatorach, bateriach, sensorach czy jako elektrody. Spośród wszystkich przewodzących polimerów, polipirol jest jednym z najczęściej badanych związków, ze względu na dobre właściwości przewodzące i adsorpcyjne, znaczną stabilność prądową, trwałość w warunkach atmosferycznych oraz w środowisku wodnym. Dlatego często otrzymuje się nanokompozyty polipirol/grafen.

Wiele prac poświęcono materiałom grafenowym domieszkowanym atomami siarki, azotu i/lub boru [10, 65–75]. Materiał grafenowy domieszkowany azotem i borem otrzymano w następujący sposób [70]: W pierwszym etapie mieszano dicyjanodiamid (40 g), monohydrat glukozy (1 g) i HBO_3 (0,4 g) w wodzie dejonizowanej (200 ml), aż do odparowania wody (w temp. 80°C). W drugim etapie otrzymany prekursor grafenowy przeniesiono do tygla i poddano dwustopniowemu ogrzewaniu w atmosferze azotu: najpierw z szybkością $2,4^\circ\text{C}/\text{min}$ do temp. 600°C i w tej temperaturze jeszcze przez 2 godz., następnie z szybkością $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ do 1000°C i w tej temperaturze jeszcze przez 1 godz. Modyfikowany materiał grafenowy pozostawiono do naturalnego ochłodzenia w atmosferze azotu. Zredukowany tlenek grafenu domieszkowany atomami boru otrzymano w następujący sposób [71, 72]: Na początku zdyspergowano w wodzie (167 ml) tlenek grafitu (500 mg) za pomocą ultradźwięków. Następnie do tak otrzymanej zawiesiny dodano 1,56 ml roztworu BH_3 (1,0 M w THF) i ogrzewano na łaźni olejowej (100°C) w ciągu 4 dni. Powstały modyfikowany materiał grafenowy odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 100°C w ciągu 12 godz. (Rys. 6).

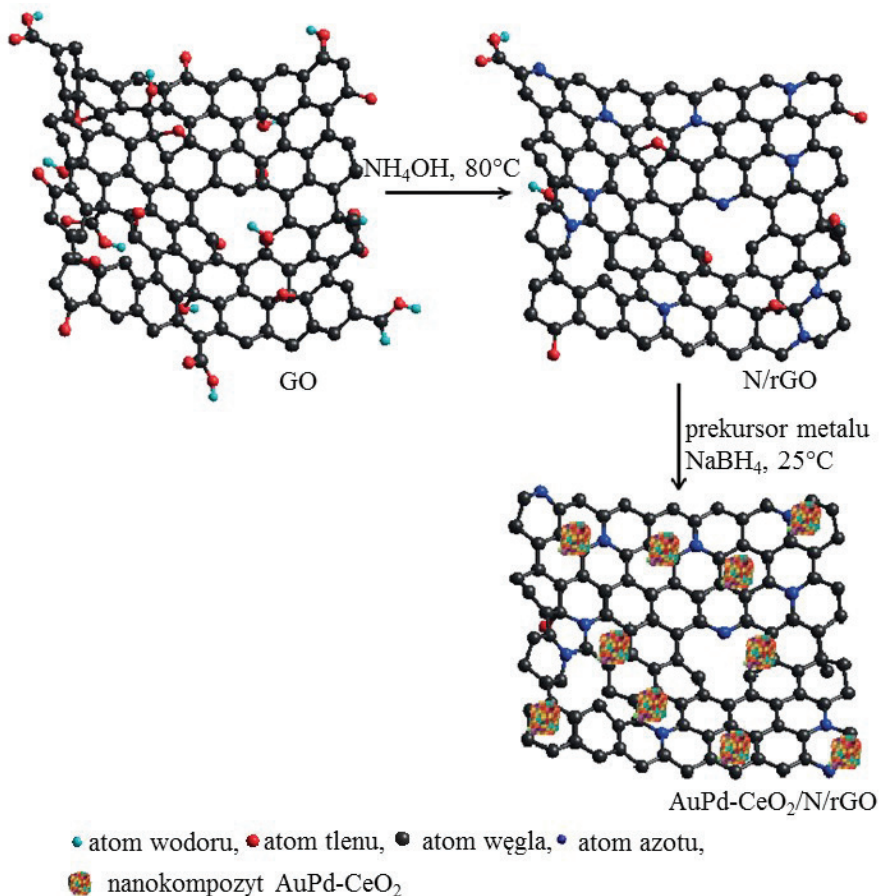


Rysunek 6. Schemat otrzymywania zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego atomami boru (B/rGO)
 Figure 6. Scheme illustrating of the process of synthesis of the reduced graphene oxide doped with boron atoms (B/rGO)

3.2. DOMIESZKOWANIE MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH NANOCZĄSTKAMI

Bardzo interesującymi materiałami, pod względem struktury i właściwości, są materiały grafenowe zawierające na swojej powierzchni nanocząstki metali [57, 76–78] lub tlenków metali [79, 80]. Hong i in. [79] otrzymali nanokompozyty tlenku grafenu i tlenku metalu przejściowego (TiO_2 , V_2O_5) poprzez zmieszanie wodnych zawiesin tych tlenków. W pierwszym etapie tlenek grafitu (0,15 g) zdyspergowano w wodzie dejonizowanej (200 ml) za pomocą ultradźwięków (2 godz.). Równocześnie w tej samej objętości wody dejonizowanej dyspergowano tlenek metalu przejściowego (0,5 g) za pomocą ultradźwięków w ciągu 5 min. W drugim etapie zawiesiny TiO_2 i V_2O_5 oddzielnie mieszano w ciągu 24 godz. z zawiesiną tlenku grafenu.

Powstałe nanokompozyty TiO_2/GO i $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GO}$ przemywano wodą dejonizowaną i odwirowano w celu usunięcia pozostałego tlenku grafenu, a następnie suszono. Struktura takiego materiału to warstwy tlenku grafenu otaczające tlenek metalu przejściowego w wyniku oddziaływania powierzchniowych grup tlenowych GO i atomów tlenu cząstek TiO_2 lub V_2O_5 .



Rysunek 7. Schemat otrzymywania materiału grafenowego zawierającego nanocząstki kompozytu AuPd-CeO₂. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [32]. Prawa autorskie © 2014, należą do The Royal Society of Chemistry

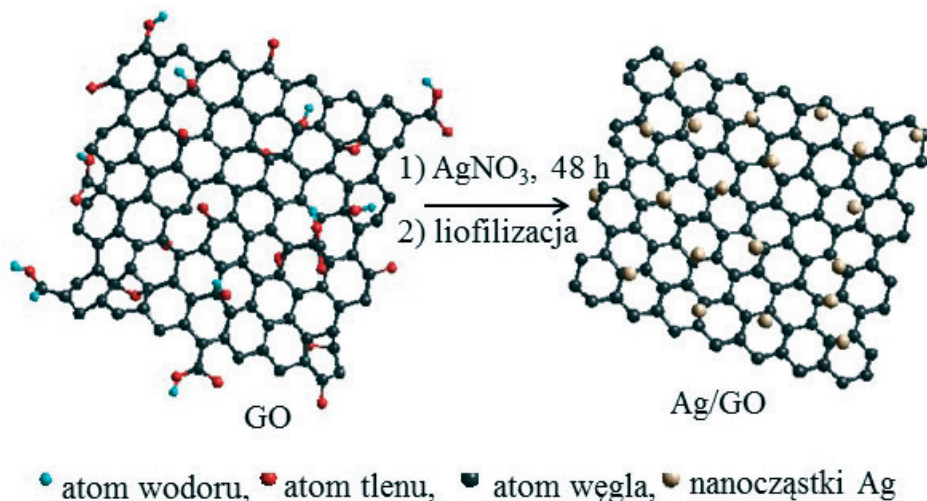
Figure 7. Schematic illustration of the preparation of the graphene material decorated with AuPd-CeO₂ nanocomposite particles. Adapted with permission from ref. [32]. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry

Domieszkowany azotem materiał grafenowy zawierający nanokompozyt AuPd-CeO₂ został otrzymano przez Wang i in. [32]. W pierwszym etapie otrzymano domieszkowany azotem zredukowany tlenek grafenu (N/rGO) mieszając roztwór wody amoniakalnej (25%, 0,3 ml) z zawiesiną tlenku grafenu (0,2%, 20 ml) w ciągu 8 godz. w temp. 80°C. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 5

ml wodnego roztworu zawierającego: HAuCl_4 (6,0 mM), Na_2PdCl_4 (14,0 mM) i $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (20 mM) oraz 5 ml roztworu NaBH_4 (300,0 mM) i mieszano w temp. 25°C w ciągu 90 min. Otrzymany produkt odfiltrowano, przemyto i wysuszono. Na podstawie zdjęć TEM stwierdzono występowanie na powierzchni N/rGO jednorodnie rozmieszczonych cząstek nanokompozytu AuPd-CeO_2 o średnim wymiarze 3 nm (Rys. 7). Stosunek atomowy pierwiastków w nanokompozycie wynosił: $\text{Au}:\text{Pd}:\text{Ce} = 0,18:0,45:0,37$.

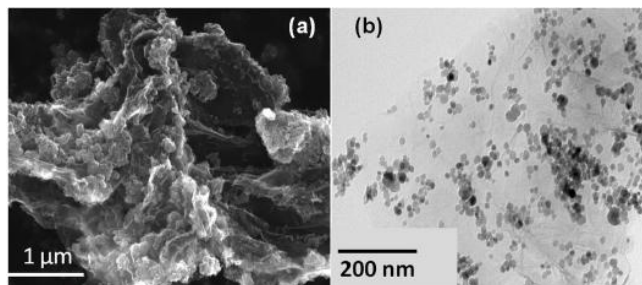
Innym przykładem modyfikowanego materiału grafenowego zarówno heteroatomami, jak i nanocząstkami jest domieszkowany atomami siarki zredukowany tlenek grafenu z nanocząstkami CuO na powierzchni [80]. Otrzymywanie takiego materiału było dwuetapowe. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (0,2 g) w etanolu (100 ml) za pomocą ultradźwięków w ciągu 1 godz. Po tym czasie dodano disiarczku dibenzylu (0,15 g) kontynuując dyspergowanie (1 godz.). Następnie mieszaninę ogrzewano w piecu mikrofalowym (2450 MHz, 800 W) w ciągu 15 min. Po naturalnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej, otrzymany zredukowany tlenek grafenu, domieszkowany atomami siarki (S/rGO), odwirowano, przemyto kilkakrotnie dejonizowaną wodą i suszono w temp. 60°C w ciągu 24 h. W drugim etapie S/rGO (0,010 g) zdyspergowano w DMF (50 ml) za pomocą ultradźwięków (30 min), następnie zawiesinę mieszano i ogrzewano do temp. 90°C . W momencie, gdy temperatura osiągnęła 90°C dodano 15 ml octanu miedzi(II) (o stężeniu 10 mg/ml) kontynuując mieszanie (90°C , 1 godz.). Nanokompozyt odwirowano i przemyto kilkakrotnie wodą dejonizowaną, następnie zdyspergowano w wodzie dejonizowanej (50 ml) i poddano działaniu mikrofal (2450 MHz, 800 W) w ciągu 10 min. Dalej ochłodzono, odwirowano, przemyto wodą dejonizowaną i suszono jak w pierwszym etapie.

Xiong i in. [57] otrzymali materiał grafenowy zawierający nanocząstki Pt. Do zdyspergowanego w 50 ml wody tlenku grafitu (6,95 mg/ml) dodano 10 ml wodnego roztworu $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg/ml) oraz 0,6 g NH_4Cl i mieszano w temp. 40°C do odparowania wody. Otrzymany prekursor grafenowy zmielono na proszek i ogrzewano w piecu rurowym w temp. 800°C , w ciągu 5 min w strumieniu NH_3 (20 ml/min). Produkt odfiltrowano, przemyto i suszono (temp. 60°C) w ciągu 12 godz. Tak otrzymany grafen zawierał nanocząstki Pt o wymiarach 1–4 nm. Natomiast Li i in. [78] zaproponowali metodę syntezy materiału grafenowego zawierającego w swojej strukturze nanocząstki Ag (Rys. 8). Do 5 ml zawiesiny tlenku grafenu (0,5 mg/ml) dodano pięciokrotnie po 1 ml roztworu AgNO_3 (20 mM) w ciągu 48 godz. intensywnie mieszając w temp. pokojowej. Następnie mieszaninę wirowano (14,000 rpm, 10 min) i przemyto dejonizowaną wodą, w celu usunięcia pozostałych jonów srebra. Suchy materiał Ag/GO otrzymano poprzez liofilizację. Tlenki grafenu zawierające nanocząstki Ag są jednymi z najczęściej opisywanych w literaturze nanokompozytów grafenowych, ze względu na bardzo dobre właściwości bakterio-bójcze [31, 81, 82].



Rysunek 8. Schemat domieszkiwania tlenku grafenu nanocząstkami Ag
Figure 8. Scheme illustrating the decoration of graphene oxide with Ag nanoparticles

Wiele prac poświęcono materiałom grafenowym zawierającym nanocząstki Fe_3O_4 . Znanych jest kilka metod otrzymywania takich kompozytów [8, 83–85], w tym metoda elektrochemiczna [55]. Materiał grafenowy zawierający nanocząstki Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$) (Rys. 9) charakteryzujący się wyjątkowo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi względem CO_2 otrzymano w dwóch etapach [8]. W pierwszym etapie tlenek grafitu poddano termicznej eksfoliacji (w temp. 200°C) w atmosferze H_2 w czasie poniżej 1 min [86]. W drugim etapie, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,1 g) i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,2 g) rozpuszczono w dejonizowanej wodzie (100 ml) i ogrzano do temp. 90°C . Następnie do mieszaniny dodano 10 ml NH_4OH (25 %) oraz 50 ml wodnej zawiesiny materiału grafenowego (G) z pierwszego etapu i mieszano przez 30 min w temp. 90°C . Nanokompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ odfiltrowano i przemyto wodą dejonizowaną [87, 88].



Rysunek 9. Zdjęcia: a) SEM, b) TEM materiału $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$. Na podstawie zezwolenia, zdjęcia skopiowano z pracy [8]. Prawa autorskie © 2014, należą do AIP Publishing LLC
Figure 9. a) SEM, b) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ material. Reproduced with permission from ref. [8]. Copyright © 2014, AIP Publishing LLC

4. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU ORAZ MODYFIKOWANEGO GRAFENU

4.1. METODY BADANIA GRAFENU

Grafen prawdopodobnie powstaje podczas rysowania miękkim ołówkiem, jednak trudno go zaobserwować wśród stosu warstw grafitu. Obserwacja grafenu jest trudna, ze względu na brak wyraźnych różnic w strukturze jednowarstwowego grafenu i wielu warstw grafitowych. Technikami wykorzystywanymi do charakterystyki grafenu są:

- mikroskopia optyczna;
- mikroskopia elektronowa: TEM, HRTEM, SEM, STEM;
- mikroskopia sił atomowych (AFM);
- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD);
- spektroskopia Ramana.

Natomiast do analizy składu oraz grup funkcyjnych GO i rGO:

- spektroskopia w podczerwieni (FTIR);
- analiza termogravimetryczna (TG);
- rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS);
- fluorescencja rentgenowska (XRF).

Spektroskopia Ramana jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod badania struktur węglowych, ze względu na dużą dokładność i bezpośrednie pomiary umożliwiające określenie ilości warstw, zidentyfikowanie defektów i zanieczyszczeń. Na spektrogramach ramanowskich, różnych odmian alotropowych węgla o hybrydyzacji sp^2 , podstawowymi pasmami są pasma G, D i 2D. W typowym widmie materiału grafenowego przesunięcia ramanowskie poszczególnych pasm dla długości fali 532 nm lasera wynoszą: 1580 cm^{-1} – pasmo G, 1350 cm^{-1} – pasmo D informujące o defektach i zanieczyszczeniach oraz 2700 cm^{-1} – pasmo 2D określające liczbę warstw. Na podstawie szerokości połówkowej pasma 2D oraz stosunku intensywności pasma 2D do G możliwa jest odpowiedź na pytanie, czy badana warstwa węglowa jest monowarstwą? Im większa liczba wakansów i atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , tym intensywniejsze jest pasmo D. W przypadku defektów strukturalnych poniżej 1%, analiza pasma D umożliwia określenie m.in. jakości i stopnia modyfikacji zredukowanego tlenku grafenu.

4.2. STRUKTURA GRAFENU

Grafen jest materiałem dwuwymiarowym o największym znanym stosunku powierzchni do objętości. Teoretycznie obliczona powierzchnia właściwa grafenu jest równa $2630\text{ m}^2/\text{g}$ [89]. Każdy atom węgla w strukturze grafenu ma cztery orbitale: jeden orbital s i trzy orbitale p. Orbital s i dwa orbitale p ulegają hybrydyzacji

i są usytuowane w płaszczyźnie struktury grafenu, natomiast trzeci niezhybrydowany orbital p wystający poza płaszczyznę tworzy pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa. Co istotne w przypadku niektórych właściwości grafenu obydwa pasma stykają się tylko w dwóch symetrycznych punktach K i K' w strefie Brillouina (punkty Diraca). W pobliżu tych punktów zależność energii od pędu jest liniowa. Energia Fermiego oddziela wolne i zajęte stany w punktach Diraca, zatem grafen jest półprzewodnikiem z zerową przerwą wzbronioną [90]. Za pomocą różnych metod możliwa jest zmiana koncentracji nośników ładunku, np. domieszkowanie innymi atomami, zastosowanie pola elektrycznego, zmiana temperatury oraz adsorpcja atomów i cząsteczek.

Zredukowany tlenek grafenu jest hydrofobowy. Po wyschnięciu tworzy sypki, pylisty proszek koloru czarno-grafitowego. Wielowarstwowy tlenek grafenu jest stośsem warstw (<10) o wymiarze od kilku nm do kilkuset μm , w którym odległości międzywarstwowe zwykle mieszczą się w przedziale od 0,34 nm do 0,4 nm. Natomiast tlenek grafitu wykazuje wysoki stopień hydrofilowości. Ładunek powierzchniowy (potencjał zeta) utlenionych warstw tlenku grafitu zdyspergowanych w wodzie jest ujemny, dlatego możliwe jest utworzenie stabilnej wodnej suspensji. Odległości między warstwami tlenku grafitu zawarte są w przedziale od 0,6 nm do 1,2 nm i zależą od wilgotności otoczenia, ze względu na interkalowanie cząsteczek wody [91]. Barwa ciemnobrązowa suchego tlenku grafitu spowodowana jest obecnością dużej ilości kowalencyjnie przyłączonych grup funkcyjnych: OH, C–O–C, C=O i COOH [91–93].

4.3. WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU I MODYFIKOWANEGO GRAFENU

Ze względu na dwuwymiarową strukturę i zerową przerwę wzbronioną, pojedyncza warstwa grafenu jest prawie przezroczysta (transmitancja 97,7%). Każda dodatkowa warstwa zmniejsza wartość transmitancji o ok. 2,3% [2]. Ponadto bardzo duża koncentracja nośników ładunku ($\sim 10^{13}$ $1/\text{cm}^2$) jak i ich ruchliwość (15000 cm^2/Vs) czynią go znakomitym materiałem do zastosowań elektronicznych i optoelektronicznych [22, 94]. Przewiduje się, że ruchliwość ładunku może zostać zwiększona do 100000 cm^2/Vs [90]. Przewodnictwo elektryczne tego materiału w nieznacznym stopniu zależy od temperatury. Grafen charakteryzuje się przewodnictwem bez transportu ładunku oraz kwantowym efektem Halla obserwowanym nawet w temperaturze pokojowej [5, 95, 96].

Teoretycznie, grafen jest najbardziej wytrzymałym materiałem na świecie (130 GPa) o module Younga równym 1 TPa [4].

Domieszkowanie grafenu heteroatomami, tj. azotem czy borem umożliwia zmianę przewodności grafenu. Wprowadzenie do sieci przestrzennej grafenu atomu zawierającego pięć elektronów walencyjnych (np. azotu), skutkuje zmianą właściwości elektrycznych w odległości do około dwóch atomów węgla od centrum donorowego. W związku z tym możliwe jest precyzyjne kontrolowanie przewodności

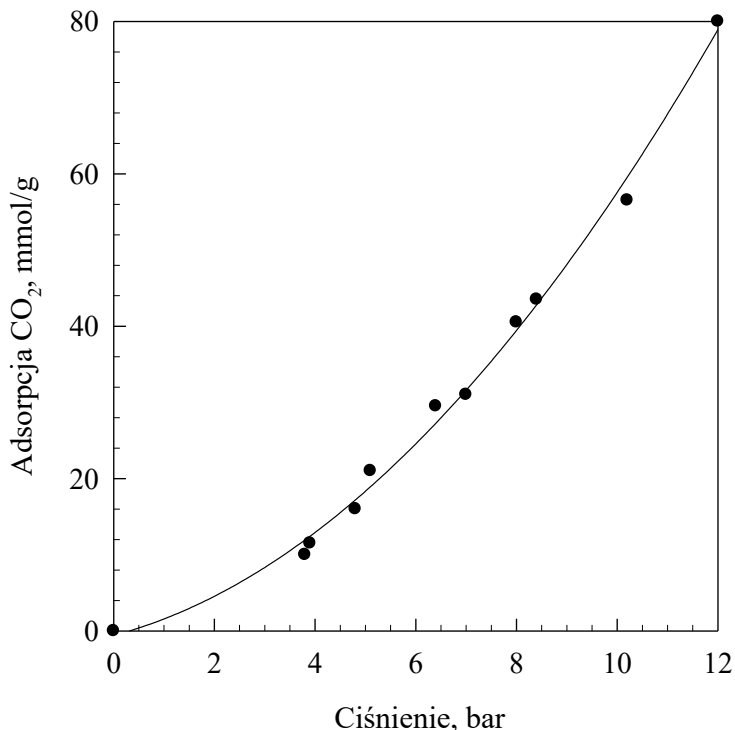
elektrycznej domieszkowanego grafenu, co jest niezwykle ważne w zastosowaniach elektronicznych. Wprowadzenie atomu z trzema elektronami walencyjnymi (np. boru) do sieci przestrzennej grafenu powoduje powstanie centrum akceptorowego. Natomiast domieszkowanie grafenu atomami siarki zwiększa reaktywność chemiczną grafenu, ze względu na łatwo polaryzowalne pary elektronowe tego atomu.

4.3.1. Właściwości adsorpcyjne materiałów grafenowych

4.3.1.1. ADSORPCJA CO₂

Przeciętne stężenie CO₂ w powietrzu w 1958 r. wynosiło 315 ppm, po 30 latach w 1990 r. – 354 ppm, a w 2015 r. – 400 ppm [97]. Przewiduje się, że efekt cieplarniany przyczyni się do dostrzegalnego ocieplenia klimatu. W konsekwencji, w nadchodzących dziesiątkach lat może nastąpić przesunięcie stref klimatycznych, częściowe stopienie lodów w Arktyce i podniesienie poziomu oceanów. Konieczne jest ograniczenie, w skali międzynarodowej, emisji CO₂ [98, 99] i innych gazów cieplarnianych do atmosfery.

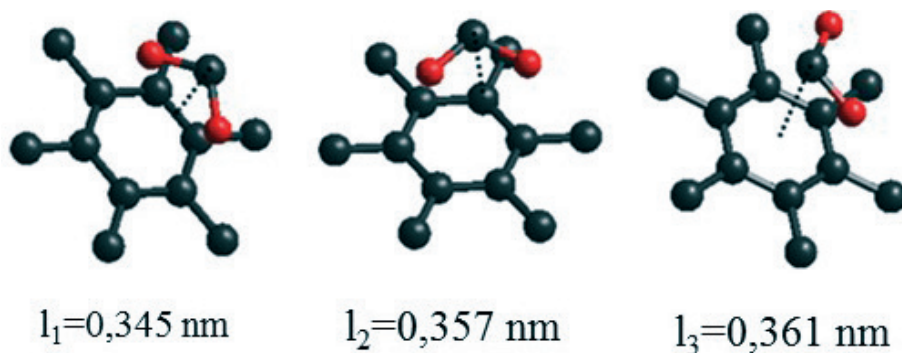
Jednym z najbardziej efektywnych, węglowych adsorbentów CO₂, opisanych w literaturze, jest materiał grafenowy zawierający nanocząstki Fe₃O₄ (Fe₃O₄/G) [8]. Nanokompozyt ten pomimo małych wartości podstawowych parametrów struktury porowatej ($S_{\text{BET}} = 98,2 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{BJH}} = 0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$) adsorbował CO₂ w ilości: 60 mmol/g, 35 mmol/g i 24 mmol/g odpowiednio w temperaturze 25°C, 50°C i 100°C pod ciśnieniem 11 bar (Rys. 10). Materiał Fe₃O₄/G lepiej adsorbował CO₂ niż zredukowany tlenek grafenu otrzymany w wyniku termicznej eksfoliacji, którego powierzchnia właściwa BET była ponad czterokrotnie większa (443 m²/g). Wskazuje to na chemiczne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami CO₂ i nanocząstkami Fe₃O₄.



Rysunek 10. Izoterma adsorpcji CO₂ na materiale Fe₃O₄/G w temperaturze 25°C. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [8]. Prawa autorskie © 2014, należą do AIP Publishing LLC

Figure 10. CO₂ adsorption isotherm measured for Fe₃O₄/G material at 25°C [8]. Adapted with permission from ref. [8]. Copyright © 2014, AIP Publishing LLC

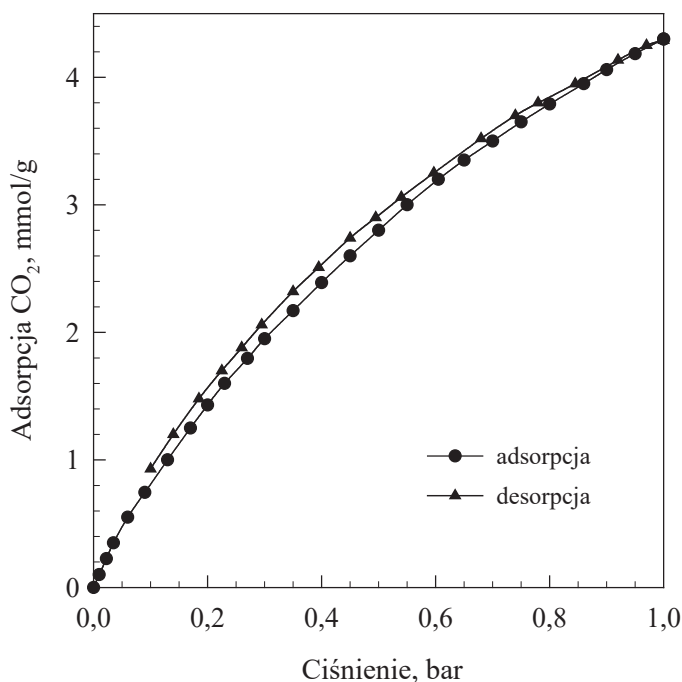
Symulacje komputerowe wykazały, że zaadsorbowana cząsteczka CO₂ jest ułożona równolegle do płaszczyzny grafenu [72]. Długości wiązań pomiędzy cząsteczkami CO₂ i grafenem zawarte są w przedziale od ok. 0,35 do ok. 0,36 nm (Rys. 11). Są to typowe wiązania Van der Waalsa. Autorzy pracy [72] porównali właściwości adsorpcyjne zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego borem (B/rGO) względem CO₂. Wprowadzenie atomów boru do struktury rGO poprawia jego właściwości adsorpcyjne z ok. 1,3 mmol/g CO₂ do ok. 1,8 mmol/g CO₂ w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 1 atm. Izosteryczne ciepło adsorpcji CO₂ na B/rGO zawarte było w przedziale od 31,6 do 34,5 kJ/mol.



Rysunek 11. Długości wiązań CO_2 zaadsorbowanego na powierzchni grafenu

Figure 11. Bond lengths between adsorbed CO_2 and graphene surface

Nanokompozyty polimer/rGO również mogą być z powodzeniem wykorzystywane do adsorpcji CO_2 [62]. Przykładem jest aktywowany chemicznie nanokompozyt polipirol/zredukowany tlenek grafenu (PPy/rGO). Przy użyciu tego materiału zaadsorbowano 4,3 mmol/g CO_2 w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1 bar (Rys. 12).



Rysunek 12. Izotermy adsorpcji-desorpcji CO_2 w temperaturze 25°C na chemicznie aktywowanym PPy/rGO. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [62]. Prawa autorskie[®] 2012, należą do The Royal Society of Chemistry

Figure 12. CO_2 adsorption-desorption isotherms measured for chemically activated PPy/rGO at 25°C. Adapted with permission from ref. [62]. Copyright[®] 2012, The Royal Society of Chemistry

Innym rodzajem materiałów badanych jako ewentualne adsorbenty CO₂ są magnezowo–glinowe podwójne wodorotlenki warstwowe (MgAl–LDHs, z ang. *layered double hydroxides*, LDHs) tj. Mg₃Al–CO₃ LDHs [100], Mg–Al–NO₃ LDHs [101]. LDHs są dwuwymiarowymi nanostrukturalnymi materiałami, składającymi się z warstw M²⁺(OH)₂, w których dwuwartościowy kation jest częściowo zastąpiony przez kation trójwartościowy. Dodatni ładunek warstw jest kompensowany przez grupy anionowe i cząsteczki wody znajdujące się w przestrzeni międzywarstwowej. Obojętnie naładowana struktura LDHs może być opisana za pomocą następującego

wzoru sumarycznego: $(M_{1-x}^{2+}M^{3+}(OH_2)^x + (A_{\frac{x}{m}}^{m-} \cdot nH_2O)^{x-})$, gdzie M²⁺, M³⁺,

A^{m-} zazwyczaj oznaczają odpowiednio Mg²⁺, Al³⁺ i CO₃²⁻. Dodanie niewielkich ilości tlenku grafenu do struktury MgAl–LDHs powoduje rozdzielenie warstw LDHs, w wyniku oddziaływania elektrostatycznego, a w konsekwencji do zwiększenia powierzchni właściwej materiału [102] i adsorpcji CO₂. Nanokompozyt zawierający Mg–Al–NO₃ LDHs i 6,54% wag. GO jest ponad dwukrotnie lepszym adsorbentem CO₂ niż Mg–Al–NO₃ LDHs. Ponadto, domieszkowanie tego materiału hybrydowego 15% wag. K₂CO₃ zwiększa właściwości adsorpcyjne względem CO₂ do wartości 0,6 mmol/g w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 1 atm [101].

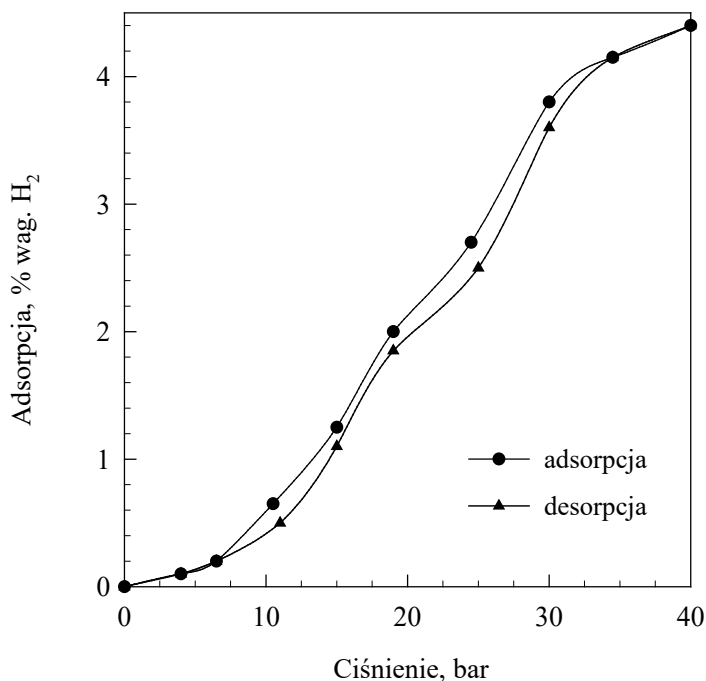
4.3.1.2. Adsorpcja h₂

Wodór charakteryzuje się bardzo korzystnymi właściwościami, co sprawia, że może być ważnym paliwem w przyszłości. Jest najlżejszym znanym pierwiastkiem; ma bardzo duże ciepło spalania w przeliczeniu na jednostkę masy (ok. 3 razy większe niż ciekłe węglowodory np. benzyna); jego produktem spalania jest jedynie czysta woda.

Istotnym problemem przy wykorzystywaniu wodoru jako paliwa jest sposób jego magazynowania. Powstały już pierwsze technologie pozwalające na magazynowanie wodoru w zastosowaniach transportowych. Wymagają one wysokiej gęstości zmagazynowanego paliwa, temperatury pracy od 0°C do 150°C i odpowiednio szybkiego ładowania/rozładowania. Cel sformułowany przez Ministerstwo Energii (ang. *Department of Energy*, DOE) rządu federalnego USA na 2015 r. to 5,5% wag. wodoru w materiale magazynującym w temperaturze pokojowej i pod umiarkowanym ciśnieniem [103]. Jak dotąd żaden stały materiał nie spełniał wymogów DOE.

Fizyczna adsorpcja H₂, która przebiega na nanoporowatych materiałach węglowych jest korzystna ze względu na całkowitą odwracalność i dużą kinetykę procesu adsorpcji. Natomiast wadą fizysorpcji H₂ jest niska temperatura (–196°C) zazwyczaj wymagana do zmagazynowania odpowiednio dużej ilości tego gazu. Materiał grafenowy zawierający nanocząstki Pt/Pd wydaje się być dobrym adsorbentem H₂. Pomimo zmniejszenia powierzchni właściwej BET nanokompozytu otrzymanego po domieszkowaniu metalami Pt/Pd, wzrasta jego pojemność adsorpcyjna wzglę-

dem H_2 [104]. Wzrost właściwości adsorpcyjnych jest spowodowany chemisorpcją atomowego wodoru, poprzedzoną dysocjacją cząsteczek gazowego H_2 [105]. Jednym z najlepszych adsorbentów H_2 w warunkach wysokiego ciśnienia jest domieszkowany azotem zredukowany tlenek grafenu zawierający nanocząstki Pd [106]. Maksymalna wartość adsorpcji H_2 zmierzona dla tego materiału to 4,4% wag. w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 40 bar (Rys. 13).



Rysunek 13. Izotermy adsorpcji-desorpcji H_2 w temperaturze $25^\circ C$ na nanokompozycie Pd/N/G. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [106]. Prawa autorskie[©] 2012, należą do American Chemical Society

Figure 13. H_2 adsorption-desorption isotherms measured for Pd/N/rGO material at $25^\circ C$. Adapted with permission from ref. [106]. Copyright[©] 2012, American Chemical Society

W pracy [79] wykazano, że tlenek metalu przejściowego otoczony pojedynczą lub kilkoma warstwami tlenku grafenu jest lepszym adsorbentem H_2 niż sam tlenek. Wartość adsorpcji H_2 na V_2O_5/GO wzrosła o ok. 1,2% wag. w porównaniu do wartości adsorpcji H_2 na V_2O_5 , w przypadku TiO_2/GO wzrost ten wynosił ok. 0,7% wag. W Tabeli 4 przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych względem H_2 .

Tabela 4. Porównanie właściwości adsorpcyjnych tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych względem H_2
 Table 4. Comparison of adsorption properties of various graphene oxides and modified graphene-based materials for H_2 storage

Materiał grafenowy	Ciśnienie, bar/ temperatura °C	Adsorpcja H_2 , % wag.	Literatura
Termicznie redukowany tlenek grafenu	50/-196	2,07	[55]
Chemicznie redukowany tlenek grafenu	50/-196	0,54	[55]
Fe_3O_4/G	50/-196	2,16	[55]
V_2O_5/GO	70/-196	1,39	[79]
TiO_2/GO	70/-196	1,26	[79]
GO	1/-196	1,7	[107]
Fe_3O_4/GO	1/-196	2,1	[107]
Ni-B/G	1,06/-196	2,81	[7]
Fe_3O_4/GO	1/-186	1,4	[107]
Pt/G	30/25	1,4	[104]
Pd/N/sG	40/25	4,3	[108]
Pd/N/G	40/25	4,4	[106]
N/G	40/25	1,74	[106]
Grafen	100/25	3,1	[109]
Termicznie redukowany tlenek grafenu	50/27	0,32	[55]
Chemicznie redukowany tlenek grafenu	50/27	0,1	[55]
Fe/G	50/27	0,27	[55]

5. POTENCJALNE ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

W przyszłości szerokie zastosowanie grafenu może mieć miejsce głównie w przemyśle komputerowym, z próbą zastąpienia krzemu w budowie procesorów. Najistotniejsze elektroniczne zastosowania grafenu, to: ekrany dotykowe, nanotranzystory, mikroprocesory, diody LED – w tym tzw. giętka elektronika. Poza tym, wiodącym potencjalnym zastosowaniem grafenu i materiałów grafenowych może być: magazynowanie energii (superkondensatory, baterie, ogniwa paliwowe i słoneczne) [21, 110–112], filtry oraz adsorpcja i detekcja gazów [13, 16, 17, 113–115]. Grafen może również być składnikiem kompozytów, ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i wysoki współczynnik kształtu [116, 117]. Zakłada się, że będzie stosowany w medycynie, m.in. w terapii antynowotworowej, jako nośnik leków czy materiał bakteriobójczy [31, 118]. Cienka warstwa grafenu ma zdolność przylegania do komórki nowotworowej odcinając dostęp tlenu i składników odżywczych. Grafen jest potencjalnym materiałem do zastosowań w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i kosmicznym. Interesujące są również ewentualne militarne obszary zastosowań grafenem, tj.:

- w systemach maskowania statycznego i dynamicznego;
- obrona przed bronią energetyczną, w tym hybrydowe absorbery szerokopasmowe;
- w elementach balistycznych oraz materiałach kompozytowych o właściwościach hydrofobowych;
- pokrycia mundurów i materiałów tekstylnych;
- aplikacje optyczne: „inteligentne okulary”, transparentne warstwy grzewcze;
- domieszki inhibitujące starzenie opon i uszczelki;
- opatrunki i hydrożele aktywne biologicznie.

PODSUMOWANIE

Wyczerpujące się złoża paliw kopalnych oraz przewidywane zagrożenie globalnym ociepleniem należą do głównych, bardzo aktualnych problemów naszego społeczeństwa. W związku z tym potrzebne są nowe rozwiązania w rzemysle energetycznym, w szczególności opracowanie opłacalnych metod wykorzystywania „czystych” nośników energii np. H_2 oraz ograniczenie emisji CO_2 do atmosfery. Efektywne, praktyczne zastosowania materiałów grafenowych są uwarunkowane opracowaniem metod wytwarzania w skali przemysłowej tych materiałów o odpowiedniej strukturze i właściwościach. Pochodne zredukowanego tlenku grafenu są potencjalnymi, bardzo dobrymi adsorbentami CO_2 i H_2 .

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd najnowszych metod otrzymywania materiałów grafenowych oraz badania ich adsorpcyjnych właściwości. Jednymi z najlepszych adsorbentów CO_2 i H_2 są materiały grafenowe zawierające na swojej powierzchni nanocząstki Fe_3O_4 [8, 107] i Pd [106, 108]. Jednak nadal poszukuje się materiałów, które będą wykazywały bardzo dobre właściwości adsorpcyjne w warunkach umiarkowanych ciśnień i temperatur.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1893.
- [2] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 1308.
- [3] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, *Science*, 2007, **315**, 490.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385.
- [5] S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2396.
- [6] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Lett.* 2008, **8**, 902.
- [7] L.Y. Wang, J. Liu, K. Wang, T. Chen, X. Tan, C. Ming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 12950.
- [8] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Appl. Phys.*, 2014, **16**, 064306.
- [9] C. Yi, W. Wang, C. Shen, *AIP Advances*, 2014, **4**, 031330.

- [10] X. Liu, Y. Xue, Z. Tian, J. Mo, N. Qiu, W. Chu, H. Xie, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **285**, 190.
- [11] T. Hussain, P. Panigrahi, R. Ahuja, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 8100.
- [12] C. Chen, K. Xu, X. Ji, L. Miao, J. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11031.
- [13] S. Gadipelli, Z.X. Guo, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **69**, 1.
- [14] K.Z. Milowska, *Mechanical and Electrical Properties of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene Layers*, Zakład Graficzny UW, Warszawa 2013.
- [15] A. Hirsch, J.M. Englert, F. Hauke, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 87.
- [16] L. Kong, A. Enders, T.S Rahman, P.A Dowben, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, **26**, 443001.
- [17] J.G. Yu, L.Y. Yu, H. Yang, Q. Liu, X.H. Chen, X.Y. Jiang, X.Q. Chen, F.P. Jiao, *Sci. Total Environ.*, 2015, **502**, 70.
- [18] Z. Zhang, M. Xu, H. Wang, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, 571.
- [19] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 889.
- [20] K. Mishra, S. Ramaprabhu, *AIP Advances*, 2011, **1**, 032152.
- [21] L. Wang, N.R. Stuckert, R.T. Yang, *AIChE J.*, 2011, **57**, 2902.
- [22] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [23] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 026801.
- [24] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Surf. Sci.*, 2011, **605**, 9.
- [25] Z. Tu, Z. Liu, Y. Li, F. Yang, L. Zhang, Z. Zhao, C. Xu, S. Wu, H. Liu, H. Yang, P. Richard, *Carbon*, 2014, **73**, 252.
- [26] Y. Song, W. Fang, A.L. Hsu, J. Kong, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 395701.
- [27] B.C. Brodie, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 1859, **149**, 249; L.L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, **31**, 1481; W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- [28] Z. Lv, X. Yang, E.K. Wang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 663.
- [29] S. Wang, P.J. Chia, L.L. Chua, L.H. Zhao, R.Q. Png, S. Sivaramakrishnan, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3440.
- [30] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558.
- [31] M.R. Das, R.K. Sarma, R. Saikia, V.S. Kale, M.V. Shelke, P. Sengupta, *Colloid Surface B.*, 2011, **83**, 16.
- [32] Z. Wang, J. Yan, Y. Zhang, Y. Ping, H. Wang, Q. Jiang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3073.
- [33] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.M. Cheng, *Carbon*, 2009, **47**, 493.
- [34] H. Bai, C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1089.
- [35] J. Deng, Y. You, V. Sahajwalla, R.K. Joshi, *Carbon*, 2016, **96**, 105.
- [36] J. Gong, J. Liu, X. Wen, Z. Jiang, X. Chen, E. Mijowska, T. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 4173.
- [37] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J.M. Tour, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7601.
- [38] K.V. Manukyan, S. Rouvimov, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, *Carbon*, 2013, **62**, 302.
- [39] T. Takami, R. Seino, K. Yamazaki T. Ogino, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2014, **47**, 094015.
- [40] L. Sun, C. Tian, M. Li, X. Meng, L. Wang, R. Wang, J. Yin, H. Fu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6462.
- [41] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez J. M. Delgado, H. García, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9254.
- [42] A. Suryawanshi, M. Biswal, D. Mhamane, R. Gokhale, S. Patil, D. Guin, S. Ogale, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11664.
- [43] M. Choucair, P. Thordarson, J.A. Stride, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 30.
- [44] L. Wang, N.R. Stuckert, R.T. Yang, *AIChE*, 2011, **57**, 10, 2902.
- [45] Z. Xing, B. Wang, W. Gao, C. Pan, J.K. Halsted, E.S. Chong, J. Lu, X. Wang, W. Luo, C. Changc, Y. Wend, S. Mae, K. Amineb, X. Ji, *Nano Energy*, 2015, **11**, 600.

- [46] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wysmolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, J. Baranowski, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1786.
- [47] M. Tokarczyk, G. Kowalski, K. Grodecki, J. Urban, W. Strupiński, *Acta Prys. Pol. A*, 2013, **124**, 768.
- [48] Q. Du, M. Zheng, L. Zhang, Y. Wang, J. Chen, L. Xue, W. Dai, G. Ji, J. Cao, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 3897.
- [49] S. Chowdhury, R. Balasubramanian, *J. CO₂ Util.*, 2016, **13**, 50.
- [50] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. C*, 2011, **115**, 17660.
- [51] B. Anand, A. Kaniyoor, D. Swain, T.T. Baby, S.V. Rao, S.S.S. Sai, S. Ramaprabhu, R. Philip, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 10116.
- [52] H. C. Schniepp, J. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8535.
- [53] L. Wan, P. Liu, T. Zhang, Y. Duan, J. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 4989.
- [54] P. Divya, S. Ramaprabhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26725.
- [55] M. Sterlin, L. Hudson, H. Raghubanshi, S. Awasthi, T. Sadhasivam, A. Bhatnager, S. Simizu, S.G. Sankar, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014, **39**, 8311.
- [56] H.L. Poh, P. Simek, Z. Sofer, I. Tomandl, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13146.
- [57] B. Xiong, Y. Zhou, R.O. Hayre, Z. Shao, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **266**, 433.
- [58] S. Lee, S. Park, *Carbon*, 2014, **68**, 112.
- [59] P. Tamilarasan, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 101.
- [60] Y. Zhang, H. Chi, W. Zhang, Y. Sun, Q. Liang, Y. Gu, R. Jing, *Nano-Micro Lett.*, 2014, **6**, 80.
- [61] K.C. Kemp, V. Chandra. M. Saleh, K.S. Kim, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 235703.
- [62] V. Chandra, S.U. Yu, S.H. Kim, Y.S. Yoon, D.Y. Kim, A.H. Kwon, M. Meyyappan, K.S. Kim, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 735.
- [63] M. Saleh, V. Chandra, K. C. Kemp, K. S. Kim, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 255702.
- [64] S. Wang, A. Morelos-Gómez, Z. Lei, M. Terrones, K. Takeuchi, W. Sugimoto, M. Endo, K. Kaneko, *Carbon*, 2016, **96**, 174.
- [65] T. Wang, L.X. Wang, D.L. Wu, W. Xia, D.Z. Jia, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9591.
- [66] H. Gao, Z. Liu, L. Song, W. Guo, W. Gao, L. Ci, A. Rao, W. Quan, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 275605.
- [67] A. Dhakshinamoorthy, M. Latorre-Sanchez, A.M. Asiri, A. Primo, H. Garcia, *Catal. Commun.*, 2015, **65**, 10.
- [68] P. Xu, D. Wu, L. Wan, P. Hu, R. Liu, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2014, **421**, 160.
- [69] J.M. You, M.S. Ahmed, H.S. Han, J. Choe, Z. Üstündag, S. Jeon, *J. Power Sources*, 2015, **275**, 73.
- [70] X. Li, M. Antonietti, *Angewandte Chem. Int. Edit.*, 2013, **52**, 4572.
- [71] J. Han, L.L. Zhang, S Lee, J. Oh, K. Lee, J.R. Potts, J. Ji, X. Zhao, R.S. Ruoff, S. Park, *ACS Nano*, 2013, **7**, 19.
- [72] J. Oh, Y. Mo, V. Le, S. Lee, J. Han, G. Park, Y. Kim, S. Park, S. Park, *Carbon*, 2014, **79**, 450.
- [73] Z. Zuo, Z. Jiang, A. Manthiram, *J. Mat. Chem. A*, 2013, **1**, 13476.
- [74] Z. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mat.*, 2012, **24**, 5130.
- [75] L.H. Yao, M.S. Cao, H.J. Yang, X.J. Liu, X.Y. Fang, J. Yuan, *Comp. Mater. Sci.*, 2014, **85**, 179.
- [76] A. Lebon, J. Carrete, R.C. Longo, A. Vega, L.J. Gallego, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38**, 8872.
- [77] T. Qian, C. Yu, X. Zhou, S. Wu, J. Shen, *Sensor. Actuat. B*, 2014, **193**, 759.
- [78] C. Li, X. Wang, F. Chen, C. Zhang, X. Zhi, K. Wang, D. Cui, *Biomaterials*, 2013, **34**, 3882.
- [79] W.G. Hong, B.H. Kim, S.M. Lee, H.Y. Yu, Y.J. Yun, Y. Jun, J.B. Lee, H.J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2012, **37**, 7594.
- [80] Y. Tian, Y. Liu, W. Wang, X. Zhang, W. Peng, *Electrochim. Acta*, 2015, **156**, 244.
- [81] M.R. Das, R.K. Sarma, S.C. Borah, R. Kumari, R. Saikia, A.B. Deshmukh, M.V. Shelke, P. Sengupta, S. Szunerits, R. Boukherroub, *Colloid. Surface B*, 2013, **105**, 128.

- [82] B. Qi, D. Zhang, P. Qi, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2011, **360**, 463.
- [83] X. Shen, J. Wu, S. Bai, H. Zhou, *J. Alloy. Compd.*, 2010, **506**, 136.
- [84] Y. Yao, S. Miao, S. Liu, L.P. Ma, H. Sun, S. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **184**, 326.
- [85] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14006.
- [86] A. Kaniyoor, T.T. Baby, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8467.
- [87] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2583.
- [88] J. Liu, Z. Zhao, G. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 6949.
- [89] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3498.
- [90] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183.
- [91] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22328.
- [92] L. Wang, K. Lee, Y. Sun, M. Lucking, Z. Chen, J.J. Zhao, S.B. Zhang, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2995.
- [93] D.R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228.
- [94] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722.
- [95] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201.
- [96] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto, M.F. Crommie, *Science*, 2010, **329**, 544.
- [97] P. Tans, R. Keeling, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. [online], [dostęp: 2015–12–15]. Dostępny w internecie: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [98] S.Y. Lee, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **23**, 1.
- [99] R. Balasubramanian, S. Chowdhury, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21968.
- [100] Q. Wang, Y.S. Gao, J.Z. Luo, Z.Y. Zhong, A. Borgna, Z.H. Guo, D. O'Hare, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 3414.
- [101] J. Wang, X. Mei, L. Huang, Q. Zheng, Y. Qiao, K. Zang, S. Mao, R. Yang, Z. Zhang, Y. Gao, Z. Guoc, Z. Huang, Q. Wang, *J. Energy Chem.*, 2015, **24**, 127.
- [102] D. Iruretagoyena, M.S.P. Shaffer, D. Chadwick, *Adsorption*, 2014, **20**, 321.
- [103] US Department of Energy, *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, 2009. [online], [dostęp: 2015–12–18]. Dostępny w Internecie: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf
- [104] P. Divya, S. Ramaprabhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26725.
- [105] M.J. López, I. Cabria, J.A. Alonso, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 5081.
- [106] V.B. Parambhath, R. Nagar, S. Ramaprabhu, *Langmuir*, 2012, **28**, 7826.
- [107] S.E. Moradi, *Appl. Phys. A*, 2015, **119**, 179.
- [108] B.P. Vinayan, R. Nagar, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11192.
- [109] A. Ghosh, K.S. Subrahmanyam, K.S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S.K. Pati, C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15704.
- [110] S. Patchkovskii, J.S. Tse, Sergei, N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *PNAS*, 2005, **102**, 10439.
- [111] A. Lebon, J. Carrete, L.J. Gallego, A. Vega, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 4960.
- [112] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, *Science*, 2011, **332**, 1537
- [113] S. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Chem. Eng. J.*, 2013, **226**, 336.
- [114] Y. Shen, Q. Fang, B. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 67.
- [115] K.C. Kemp, H. Seema, M. Saleh, N.H. Le, K. Mahesh, V. Chandra, K.S. Kim, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3149.
- [116] A. Laskowska, M. Lipńska, M. Zaborski, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 1000.
- [117] G. Eda, M. Chhowalla, *Nano. Lett.*, 2009, **9**, 814.
- [118] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin, *Trends Biotechnol.*, 2011, **29**, 205.

BADANIE ELEKTROCHEMICZNEJ ABSORPCJI WODORU W PALLADZIE I JEGO STOPACH PRZY UŻYCIU ELEKTROD O OGRANICZONEJ OBJĘTOŚCI

STUDY ON ELECTROCHEMICAL ABSORPTION OF
HYDROGEN IN PALLADIUM AND ITS ALLOYS USING
LIMITED VOLUME ELECTRODES

Mariusz Łukaszewski*, Michał Grdeń

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: maluk@chem.uw.edu.pl

Praca dedykowana Profesorowi Andrzejowi A. Czerwińskiemu
(Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
z okazji 70-tej rocznicy Jego urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Elektrody palladowe o ograniczonej objętości
2. Badania ilości wodoru zaabsorbowanego w palladzie w funkcji potencjału elektrody
3. Badania wpływu grubości warstwy na ilość zaabsorbowanego wodoru
4. Zastosowanie LVE do badań stopów palladu
5. Badania wpływu temperatury na absorpcję wodoru w palladzie i jego stopach
6. Mechanizm elektrosorpcji wodoru w elektrodzie palladowej
7. Badania absorpcji wodoru i reakcji powierzchniowych
8. Badania z wykorzystaniem mikrowagi kwarcowej
9. Praktyczne aspekty badań z użyciem LVE

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Mariusz Łukaszewski w roku 2001 ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2006 r. obronił z wyróżnieniem pracę doktorską na tym wydziale. Był pracownikiem Instytutu Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie, Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz Wydziału Chemii UW. Specjalność: chemia fizyczna – elektrochemia. Zainteresowania naukowe: elektrochemiczne właściwości metali szlachetnych i ich stopów, absorpcja wodoru w palladzie i jego stopach, elektrochemiczne źródła energii, zastosowanie metod mikroskopowych i spektroskopowych do badań elektrod stałych.

Dr hab. Michał Grdeń w roku 1996 ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2001 r. obronił pracę doktorską na tym wydziale, w 2013 r. uzyskał habilitację. Jest pracownikiem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność: chemia fizyczna – elektrochemia. Zainteresowania naukowe: elektrochemia metali szlachetnych i nieszlachetnych oraz ich stopów, chemia jądrowa.

ABSTRACT

The review summarizes the results of the electrochemical studies on hydrogen absorption in Pd and Pd alloys prepared in the form of thin deposits on a hydrogen-neutral matrix. This kind of electrodes, called Limited Volume Electrodes (LVE), enables to limit and control the amount of absorbed hydrogen inside a Pd sample and makes it possible to study the process of hydrogen absorption under electrochemical conditions. The amount of absorbed hydrogen, phase transition potentials, hysteresis effect and the rate of hydrogen absorption/desorption can be determined using cyclic voltammetric, chronoamperometric and chronopotentiometric techniques. The mechanism of the interactions of hydrogen with Pd-LVE is presented. The influence of electrode potential, temperature and Pd layer thickness on the process of hydrogen absorption is discussed. The behavior of Pd alloys towards hydrogen is summarized. The interrelation between hydrogen absorption and surface processes is described. The examples of the use of LVE in applied electrochemistry are given.

Keywords: palladium, hydrogen absorption, limited volume electrodes, alloys

Słowa kluczowe: pallad, absorpcja wodoru, elektrody o ograniczonej objętości, stopy

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CA	– chronoamperometria (ang. <i>chronoamperometry</i>)
CP	– chronopotencjometria (ang. <i>chronopotentiometry</i>)
CV	– chronowoltamperometria cykliczna (ang. <i>cyclic voltammetry</i>)
EQCM	– elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa (ang. <i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>)
LVE	– elektroda o ograniczonej objętości (ang. <i>limited volume electrode</i>)
OPD H	– wodór osadzony nadpotencjałowo (ang. <i>overpotentially deposited hydrogen</i>)
RHE	– elektroda wodorowa w roztworze badanym (ang. <i>reversible hydrogen electrode</i>)
RVC	– usieciowany węgiel szklisty (ang. <i>reticulated vitreous carbon</i>)
UPD H	– wodór osadzony podpotencjałowo (ang. <i>underpotentially deposited hydrogen</i>)

WPROWADZENIE

Pallad, obok platyny, rodu, rutenu, osmu i irydu, należy do grupy platynowców. Pierwiastki te są metalami szlachetnymi, odpornymi na działanie większości odczynników chemicznych. Wykazują one jednak bardzo dobre właściwości katalityczne, stanowiąc katalizatory wielu reakcji o dużym znaczeniu praktycznym [1]. W szczególności, metale te wykazują też właściwości elektrokatalityczne w takich reakcjach jak wydzielanie i redukcja tlenu, redukcja nadtlenu wodoru oraz wydzielanie i utlenianie wodoru, utlenianie tlenku węgla, kwasu mrówkowego, metanolu, etanolu, izopropanolu, glikolu etylenowego i glicerolu [2–14]. Z tego względu posiadają duże znaczenie jako materiały elektrodowe w chemicznych źródłach prądu, w tym w ogniwach paliwowych [15, 16].

Śród platynowców Pd jest jedynym metalem tej grupy zdolnym do absorpcji wodoru już w warunkach umiarkowanego ciśnienia tego gazu jak i na drodze reakcji elektrochemicznej [17]. W warunkach normalnych próbka Pd może maksymalnie pochłoniąć objętość gazowego wodoru ok. 850 razy większą od swojej własnej [1]. Pozostałe metale szlachetne nie pochłaniają w tych warunkach wodoru lub pochłaniają go dopiero pod ciśnieniem rzędu GPa [17, 18].

Zjawisko absorpcji wodoru w Pd odkrył 150 lat temu Graham [19]. Choć od tego czasu proces ten zaobserwowano w przypadku wielu innych metali i ich stopów, układ Pd-wodór wciąż zajmuje miejsce szczególne jako układ modelowy dla całej klasy materiałów chłonących wodór [17, 20].

Wodorki metaliczne znalazły szereg ważnych zastosowań praktycznych w wielu dziedzinach nauki i techniki, np. w powszechnie dostępnych odwracalnych ogniwach niklowo-wodorkowych (stosowanych też w samochodach o napędzie hybrydowym) [20–22]. Magazynowanie wodoru w postaci wodorków stwarza m.in. perspektywę bezpiecznego i wydajnego jego przechowywania, co jest kluczowe dla rozwoju i upowszechnienia energetyki wodorowej [23–25].

Badanie wpływu dodatku innych metali do Pd na właściwości absorpcyjne tych materiałów pozwala na lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących w pozostałych metalach i stopach zdolnych do absorpcji wodoru. Możliwe jest prześledzenie wpływu takich parametrów jak struktura elektronowa, geometria sieci krystalicznej i różne właściwości materiałowe (np. właściwości elastyczne) na szereg parametrów opisujących proces absorpcji wodoru w tych układach, takich jak ilość pochłanianego wodoru w funkcji ciśnienia lub potencjału elektrody, szybkość wnikania i usuwania wodoru do/z metalu oraz funkcje termodynamiczne, tj. entalpię, entropię i entalpię swobodną tworzenia wodorków [17, 20, 21, 26–32].

Poznanie czynników wpływających na przebieg procesów sorpcji wodoru wewnątrz Pd jest więc istotne z punktu widzenia przetwarzania i przechowywania energii. Badania układów Pd-wodór i stopy Pd-wodór dostarczają danych pomocnych przy wykorzystaniu metali i stopów jako elementów różnego rodzaju aparatury (elektrody, membrany, katalizatory itd.), w których ma miejsce absorpcja wodoru. Zbadanie mechanizmu sorpcji wraz z czynnikami, które na ten proces wpływają, być

może wskazać odpowiedni kierunek w doborze składników do stopów stosowanych komercyjnie jako materiał elektrodowy w ogniwach wodorkowych i paliwowych lub materiał magazynujący wodór [20, 21].

Elektrochemiczne badania Pd i jego oddziaływań z wodorem mają zatem duże znaczenie zarówno w kontekście badań podstawowych jak i w aspekcie aplikacyjnym. Jest przy tym rzeczą zmienną, że pomimo długiej historii badań Pd wiele zjawisk zachodzących na/w tym metalu oraz jego stopach wciąż wymaga dalszych dociekań naukowych.

1. ELEKTRODY PALLADOWE O OGRANICZONEJ OBJĘTOŚCI

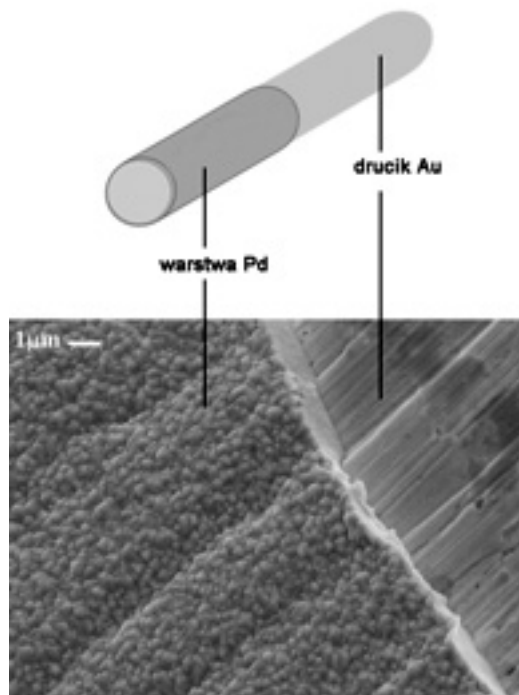
Elektrochemiczne nasycanie Pd wodorem stosował już Graham w swojej pionierskiej pracy [19]. Metoda elektrochemiczna posiada niewątpliwe zalety, gdyż umożliwia łatwą kontrolę potencjału elektrody a przez to pracę w zakresie potencjałów odpowiadającym szerokiemu zakresowi ciśnienia gazowego wodoru, a także pozwala na eksperymentowanie z bardzo małymi ilościami cennego pierwiastka. Z uwagi na szlachetny charakter Pd możliwe jest przeprowadzenie elektrochemicznej absorpcji/desorpcji wodoru tak, aby nie towarzyszyło tym procesom jednoczesne utlenianie powierzchni elektrody [20].

Zasadniczą wadą techniki elektrochemicznej jest jednak fakt, iż z uwagi na objętościowy charakter procesu absorpcji wodoru natężenia prądu płynące przez litą elektrodę Pd (np. w postaci drutu lub folii) są bardzo duże, co stwarza istotne trudności pomiarowe. Niemożliwe jest równoczesne badanie elektrochemiczne procesu absorpcji wodoru w próbce Pd o dużej objętości i innych reakcji elektrodowych, którym odpowiadają znacznie mniejsze wartości natężenia prądu, gdyż wkład pochodzący od absorpcji wodoru dominuje nad pozostałymi procesami. Ponadto całkowite i równomierne nasycenie makroskopowej próbki Pd wodorem wymaga bardzo długiego czasu, podobnie jak całkowite usunięcie z niej pochłoniętego wodoru.

Z powyższych powodów przez wiele lat badania absorpcji wodoru w Pd prowadzono głównie metodą nasycania z fazy gazowej lub z roztworów zawierających rozpuszczony wodór gazowy. Niewątpliwie eksperymenty te znacznie poszerzyły naszą wiedzę o układzie Pd-wodór i układach pokrewnych. Zbadano także właściwości absorpcyjne szeregu stopów Pd z innymi metalami. Wyniki tych badań podsumowano w licznych pracach [17, 26–33].

Renesans badań elektrochemicznych absorpcji wodoru w Pd datuje się na przełomie lat 80. i 90. XX wieku. Jednym ze stymulatorów tych badań stał się zapewne kontrowersyjny eksperyment „zimnej fuzji” w 1989 r [34]. Od tej pory nastąpiło znaczne zwiększenie liczby publikacji poświęconych elektrochemii Pd i procesowi elektrochemicznej absorpcji wodoru w tym metalu. Inną przyczyną takiego stanu rzeczy był też stały wzrost zainteresowania chemicznymi źródłami prądu, w tym ogniwami wodorkowymi i paliwowymi.

Czynnikiem, który umożliwił pełne wykorzystanie technik elektrochemicznych do badań absorpcji wodoru w Pd było opracowanie nowej metodyki eksperymentalnej w postaci elektrod o małej grubości warstwy metalu chłonnego wodoru. Zastosowanie cienkiej warstwy Pd pozwoliło na ograniczenie natężenia prądów związanych z elektrosorpcją wodoru do wartości porównywalnych do tych, jakie związane są z procesami powierzchniowymi przebiegającymi na elektrodzie Pd. Umożliwiło także znaczące skrócenie czasu potrzebnego na zakończenie procesu absorpcji/desorpcji wodoru.



Rysunek 1. Schemat elektrody palladowej o ograniczonej objętości (Pd-LVE) wraz ze zdjęciem ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

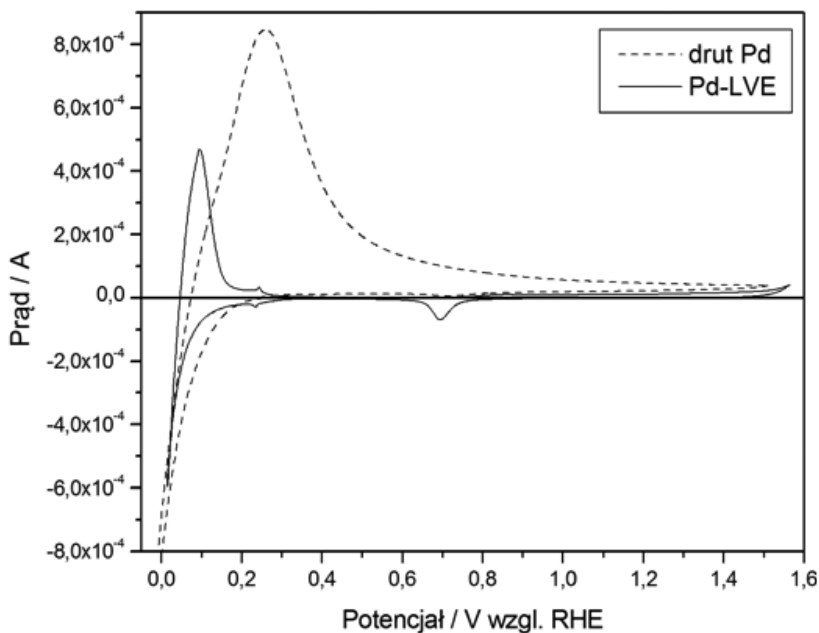
Figure 1. A scheme of a Pd-LVE with an SEM image

Pierwsze prace wykorzystujące cienką warstwę Pd opublikowano już w latach 60. XX w [35]. Były one kontynuowane w latach 70., 80. i na początku lat 90. [36–57], jednak nie wypracowano jeszcze w tym czasie spójnej procedury badań tego typu elektrod. Dopiero Czerwiński i wsp. rozpoczęli konsekwentne stosowanie cienkiej warstwy Pd w badaniach elektrochemicznej absorpcji wodoru [58–60]. W jednej z pierwszych publikacji [61] autorzy określili zastosowany przez nich rodzaj elektrod jako elektrody o ograniczonej objętości (ang. *limited volume electrodes*, LVE). Termin ten dobrze oddaje istotę opracowanej metodyki. Pd-LVE to elektroda Pd w postaci cienkiej warstwy tego metalu, o grubości rzędu mikrometra (na ogół

w zakresie 0,01 do kilku μm , co odpowiada od ok. 50 do kilkudziesięciu tysięcy warstw atomowych metalu), pokrywającej szczelnie przewodzące podłoże, które jest neutralne w procesie absorpcji wodoru (Rys. 1). W praktyce elektrody o ograniczonej objętości są zwykle przygotowywane poprzez elektrochemiczne osadzenie Pd na podłożu złotym, platynowym lub węglowym z kąpeli zawierającej rozpuszczalną sól tego metalu. Elektrolizę prowadzi się w warunkach potencjostatycznych lub galvanostatycznych, kontrolując ładunek osadzania, a tym samym grubość otrzymanej warstwy metalu. Najczęściej stosowano gęstości prądu osadzania w zakresie 1–2 mA/cm^2 lub potencjały osadzania w zakresie 0,25–0,40 V względem standardowej elektrody wodorowej [62–65]. W tych warunkach wydajność osadzania Pd wynosi powyżej 97%, jak wynika z porównania pomiarów kulometrycznych i grawimetrycznych (także z użyciem mikrowagi kwarcowej) [65]. Metodyka ta umożliwia przygotowanie elektrod Pd o różnej, ale kontrolowanej grubości w sposób powtarzalny i odtwarzalny, przy użyciu bardzo małej ilości badanego materiału.

Ograniczenie objętości próbek Pd a tym samym ilości pochłanianego wodoru otworzyło nowe możliwości badania tego procesu metodami elektrochemicznymi. Mała grubość warstwy absorbującej wodór pozwala na pełne i równomierne nasycenie wodorem całej objętości próbki, jak też usuwanie z niej wodoru w relatywnie krótkim czasie, co było bardzo trudne do praktycznej realizacji w warunkach elektrochemicznych dla elektrod litych. Z powodu ograniczonego obszaru dyfuzji wodoru odpowiedź elektrochemiczna elektrod LVE jest podobna do charakterystyki elektrod cienkowarstwowych, jakkolwiek w odróżnieniu od cienkiej warstwy elektrolitu proces dyfuzji wodoru zachodzi tu w ciele stałym [62]. Podobny typ elektrod był już wcześniej znany jako elektrody modyfikowane cienkimi warstwami przewodzącymi.

Całkowitą ilość zaabsorbowanego wodoru można wyznaczyć całkując sygnały prądowe absorpcji lub desorpcji wodoru. W zależności od warunków eksperymentu, wyeliminowane lub zmniejszone zostają ograniczenia dyfuzyjne procesu absorpcji i desorpcji wodoru oraz jednoczesne wydzielanie gazowego wodoru. Możliwe stało się równoczesne badanie procesu absorpcji wodoru i reakcji powierzchniowych zachodzących na elektrodach z palladu i jego stopów, w tym wzajemnego wpływu na siebie obu rodzajów procesów. Porównanie krzywych chronowoltamperometrycznych litej elektrody Pd i Pd-LVE przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Porównanie krzywych chronowoltamperometrycznych litej elektrody palladowej (drut Pd o średnicy 1 mm) i elektrody o ograniczonej objętości (Pd-LVE, grubość – ok. 1 μm). Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , szybkość polaryzacji 0,01 V/s, temperatura 298 K. Wartości natężenia prądu dla drutu Pd zmniejszone 4-krotnie.

Figure 2. A comparison of cyclic voltammograms for a bulk Pd electrode (Pd wire, 1 mm diameter) and a Pd-LVE (thickness ca. 1 μm). Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , scan rate 0.01 V/s, temperature 298 K. Currents for the Pd wire reduced 4 times

W ciągu 25 lat, Czerwiński i in. opublikowali szereg prac dotyczących różnych aspektów elektrochemii Pd oraz absorpcji wodoru w Pd, a także w jego dwu- i trójskładnikowych stopach z innymi metalami [58–150]. Idea Czerwińskiego została zaadaptowana przez inne grupy badawcze, co zaowocowało kolejnymi doniesieniami na temat elektrochemii Pd i elektrosorpcji wodoru w tym metalu [151–219]. Poniżej zostaną podsumowane wyniki tych eksperymentów.

2. BADANIA ILOŚCI WODURU ZAABSORBOWANEGO W PALLADZIE W FUNKCJI POTENCJAŁU ELEKTRODY

Ponieważ zastosowanie elektrody o ograniczonej objętości pozwala na całkowite nasycenie próbki wodorem, możliwe jest badanie wpływu potencjału elektrody na ilość zaabsorbowanego wodoru w warunkach stacjonarnych, tj. wyznaczenie maksymalnej ilości pochłoniętego wodoru dla różnych potencjałów z pełnego zakresu odpowiadającego elektrosorpcji wodoru. Polaryzując elektrodę do danego potencjału przez odpowiednio długi czas (wyznaczony w niezależnym eksperymen-

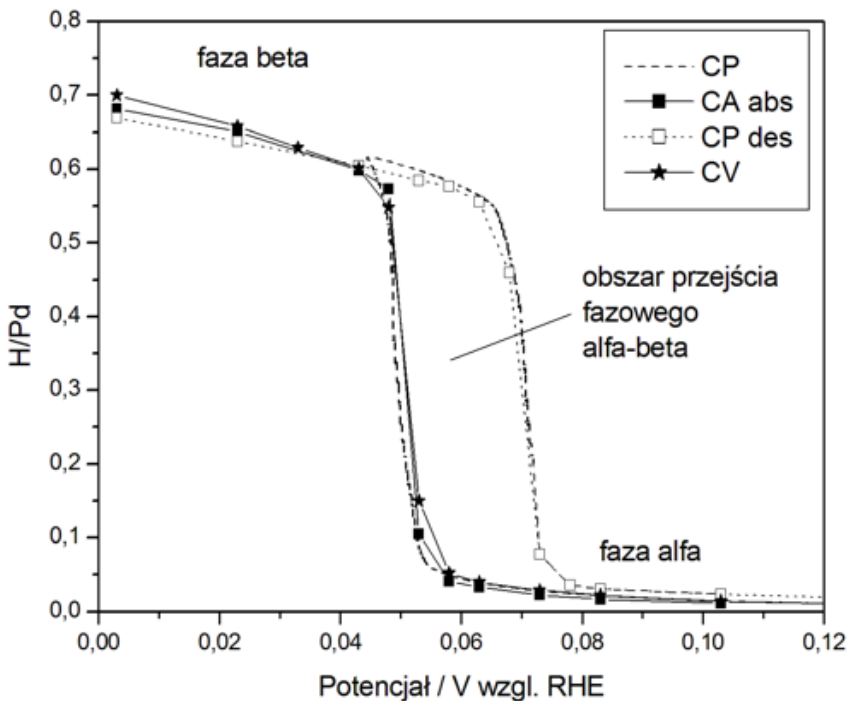
cie) można uzyskać ustalone nasycenie stopu wodorem, który jest następnie utleniany po zmianie potencjału na wyższy [58–60].

Opracowano [90] procedurę pomiarową składającą się z serii pomiarów chronoamperometrycznych, w której zmieniany był potencjał elektrosorpcji wodoru, zaś początkowy potencjał oraz potencjał utleniania wodoru (desorpcji) pozostawał ustalony przy wartości, dla której nie zachodzi sorpcja wodoru, oraz serii, w której potencjał absorpcji wodoru był ustalony w obszarze maksymalnego nasycenia wodorem, natomiast zmieniany był potencjał utleniania (desorpcji). W pierwszym eksperymencie kontrolowana była ilość absorbowanego wodoru, zaś w drugim - ilość wodoru utlenianego, a co za tym idzie ilość wodoru wciąż pozostająca w elektrodzie. Z ładunków utleniania wodoru w serii pierwszej można sporządzić zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału. Taką samą zależność otrzymuje się dla utleniania chronowoltamperometrycznego wodoru zaabsorbowanego uprzednio przy serii różnych potencjałów. Z kolei na podstawie wyników serii drugiej z różnicy ilości wodoru zaabsorbowanego przy potencjale nasycania i ilości utlenionej przy określonym potencjale można obliczyć ilość wodoru, jaka pozostaje w stopie przy danym potencjale po jego uprzednim nasyceniu wodorem i częściowej desorpcji.

Otrzymane zależności (Rys. 3) przypominają krzywe uzyskiwane w pomiarach chronopotencjometrycznych i w badaniach w fazie gazowej dla równowag absorpcji i desorpcji wodoru, gdzie ciśnienie podczas absorpcji jest wyższe niż podczas desorpcji, co przejawia się w postaci histerezy na zależnościach ciśnienie–skład [17]. Należy podkreślić, że histereza ta nie wynika z ograniczeń kinetycznych, gdyż dotyczy warunków stacjonarnych. Przyczyny występowania histerezy w układach gaz-metal zostały szczegółowo przedyskutowane w literaturze [17, 220–226].

W procesie elektrosorpcji wodoru potencjał elektrody Pd, wyrażony względem elektrody wodorowej ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) w roztworze badanym (tj. RHE, ang. *reversible hydrogen electrode*) jest odpowiednikiem logarytmu ciśnienia/prężności wodoru w warunkach absorpcji z fazy gazowej, tzn. niższy (bardziej katodowy) potencjał elektrody koresponduje z wyższym ciśnieniem wodoru [17, 227–231]. Zależność ta jest słuszna dla potencjałów powyżej potencjału równowagowego wydzielania gazowego wodoru z roztworu; dla potencjałów niższych dalszy spadek potencjału powoduje jedynie zwiększenie szybkości reakcji wydzielania wodoru [232, 233].

Podobnie jak w przypadku absorpcji z fazy gazowej, charakterystyczny przebieg krzywej ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału można powiązać z obecnością poszczególnych faz zaabsorbowanego wodoru, tj. fazy alfa – ubogiego w wodorze roztworu stałego tego pierwiastka w Pd i bogatej w wodorze fazy beta – niestechiometrycznego wodoru Pd. Obie te fazy współistnieją w wąskim obszarze potencjałów, określanym jako obszar przejścia fazowego alfa-beta (Rys. 3). Odpowiada on obszarowi plateau ciśnienia wodoru na krzywych absorpcji z fazy gazowej [17].



Rysunek 3. Zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w elektrodzie palladowej o ograniczonej objętości (grubość – ok. 0,5 μm) od potencjału elektrody w procesie absorpcji i desorpcji. CP – dane chronopotencjometryczne, CA – dane chronoamperometryczne, CV – dane chronowoltamperometryczne. Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , temperatura 298 K

Figure 3. Dependence of the amount of absorbed hydrogen in a Pd-LVE (thickness *ca* 0.5 μm) on the electrode potential in the process of hydrogen absorption and desorption. CP – chronopotentiometric data, CA – chronoamperometric data, CV – cyclic voltammetric data. Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , temperature 298 K

W roztworach zasadowych występują istotne różnice w przebiegu procesu elektrosorpcji w elektrodach Pd w stosunku do roztworów kwaśnych [58–61, 63, 64, 66, 67, 69–73, 82]. Jedną z przyczyn jest fakt, iż inne jest tu źródło atomów wodoru – są nimi cząsteczki wody zamiast jonów H_3O^+ . Absorpcja wodoru z roztworów zasadowych jest wolniejsza niż z roztworów kwaśnych i zachodzi przy niższych potencjałach względem standardowej elektrody wodorowej. Procesy absorpcji i desorpcji wodoru są w zasadach znacznie bardziej nieodwracalne elektrochemicznie niż w kwasach, zaś zakres potencjałów przejścia fazowego jest wyraźnie szerszy. Stwierdzono ponadto metodami atomowej spektroskopii absorpcyjnej [64] i neutronowej analizy aktywacyjnej [69, 73], że w roztworach zasadowych podczas elektrosorpcji wodoru ma miejsce wnikanie do wnętrza elektrody Pd jonów litowców, które następnie mogą oddziaływać z pochłoniętym wodorem, przede wszystkim w obszarze warstwy podpowierzchniowej, przy czym efekt tych oddziaływań zależy od rodzaju litowca. Wskutek tych oddziaływań przebieg krzywych zależności ilości

zaabsorbowanego wodoru od potencjału zależy od historii elektrody. Maksymalna zdolność absorpcyjna Pd w roztworach zasadowych jest o ok. 5–10% większa niż w kwaśnych, zwiększając się wraz ze spadkiem rozmiarów kationu litowca obecnego w roztworze elektrolitu [70, 72]. Wpływu obecności jonów litowców na przebieg procesu elektrosorpcji wodoru w Pd nie obserwuje się w roztworach kwaśnych [72].

Używając elektrod LVE badano także efekt izotopowy elektrosorpcji wodoru [58–61, 63, 64, 66, 67, 69–73]. Stwierdzono, że potencjał tworzenia deuterku Pd (fazy beta) jest o ok. 20 mV niższy niż dla wodoru, co wskazuje na mniejszą trwałość termodynamiczną deuterku. Większy efekt izotopowy ma miejsce dla fazy alfa. Współczynnik dyfuzji deuteru w fazie beta jest wyższy, zaś w fazie alfa – niższy niż analogiczny parametr dla wodoru. Maksymalna ilość zaabsorbowanego deuteru jest w temperaturze pokojowej niższa niż wodoru, zarówno w roztworach kwaśnych jak i zasadowych. Obecność jonów litowców w roztworach zasadowych ma większy wpływ na elektrosorpcję deuteru w Pd niż wodoru, np. rodzaj litowca silnie wpływa na szybkość sorpcji deuteru.

3. BADANIA WPŁYWU GRUBOŚCI WARSTWY NA ILOŚĆ ZAABSORBOWANEGO WODORU

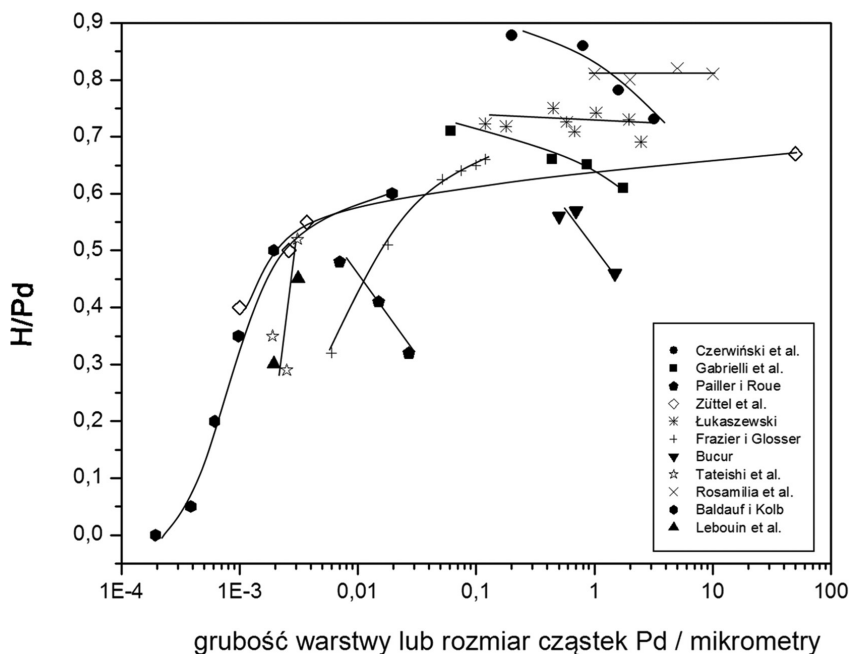
W literaturze spotkać można liczne doniesienia na temat wpływu grubości warstwy Pd na proces absorpcji wodoru, jakkolwiek informacje te są niejednoznaczne lub wręcz sprzeczne. Elektrochemiczne badania Horkans [44] wykazały, że cieńsze warstwy Pd (o grubości w zakresie 50–1000 nm) mogą absorbować większe ilości wodoru w przeliczeniu na ilość metalu niż lity Pd, podczas gdy Frazier i Glosser [42] w badaniach z fazy gazowej stwierdzili że dla warstw o grubości 6–120 nm ilość zaabsorbowanego wodoru zmniejsza się wraz ze spadkiem grubości warstwy. Z kolei Rosamilia i in. [50] nie zaobserwowali różnicy w zdolnościach absorpcyjnych warstw Pd o grubości w zakresie 1–10 mikrometrów. Baldauf i Kolb [152] wykazali, że absorpcja wodoru w Pd pojawia się już dla 3 warstw atomowych Pd i wzrasta ze wzrostem grubości warstwy, osiągając wartość $H/M = 0,6$ dla ok. 100 warstw atomowych Pd. Podlovchenko i in. [158] zaobserwowali wzrost zdolności absorpcyjnych dla silnie zdefektowanych nanocząstek Pd. Badania Czerwińskiego i in. [63, 64, 87] wykazały silną zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od grubości warstwy w zakresie 0,2–3,2 mikrometra, dla którego wartość H/Pd wzrasta od ok. 0,74 do 0,87 wraz ze spadkiem grubości warstwy. Tendencję tę tłumaczy się obecnością fazy wodoru podpowierzchniowego, w której stężenie wodoru przewyższa wartość typową dla fazy beta. Wykazano przy tym, że w eksperymencie elektrochemicznym istotny wpływ na mierzoną ilość zaabsorbowanego wodoru mają warunki prowadzenia eksperymentu, w tym szybkość polaryzacji w eksperymencie chronowoltamperometrycznym. Stwierdzono, że z uwagi na dwuścieżkowy mechanizm desorpcji zaabsorbowanego wodoru, obejmujący elektrochemiczną reakcję utleniania wodoru zaabsorbowanego do jonów wodorowych oraz nieelektrochemiczną reakcję rekom-

binacji atomów wodoru do wodoru cząsteczkowego, ilość wodoru wyznaczana elektrochemicznie z ładunku jego utleniania dla małych szybkości polaryzacji (poniżej 5 mV/s) jest o ok. 10–20% mniejsza niż wartość maksymalna.

Wzrost ilości zaabsorbowanego wodoru ze spadkiem grubości warstwy potwierdzili Gabrielli i in. [176] oraz Paillier i Roué [174], jednak otrzymane przez tych autorów maksymalne wartości stosunku H/Pd były znacznie mniejsze niż podawane przez Czerwińskiego i in. Analiza powyższych danych sugeruje, że zdolności absorpcyjne cienkich warstw Pd mogą silnie zależeć zarówno od metody przygotowania próbek i ich obróbki, jak i warunków eksperymentu. Różni autorzy badali wpływ grubości warstwy Pd w różnych zakresach grubości i dla próbek o różnej historii. Należałoby zatem porównać zdolności absorpcyjne cienkich warstw Pd otrzymanych w identyczny sposób dla szerokiego zakresu grubości warstwy.

Większość badań prowadzonych z użyciem cienkich warstw Pd osadzanych elektrochemicznie dotyczyła próbek otrzymywanych w warunkach braku jednoczesnej sorpcji wodoru w tworzącym się osadzie. Jednak wyniki prac grupy badawczej Petriego [78, 163–170] wskazują, że cienkie warstwy Pd osadzone w warunkach jednoczesnej sorpcji wodoru wykazują zwiększoną zdolność do absorpcji wodoru. Dla osadów Pd przy potencjale występowania fazy beta maksymalna wartość stosunku H/Pd wynosiła 1,2. Autorzy tłumaczyli te właściwości dużą liczbą defektów w sieci krystalicznej wytworzonych wskutek równoczesnej absorpcji wodoru. Badania te ograniczone były jednak do warstw o grubości 1–2 mikrometra. Nie jest znany wpływ warunków osadzania na zdolności absorpcyjne cieńszych warstw Pd. Można przypuszczać, że poprzez dobór odpowiednich warunków osadzania i grubości warstwy możliwe jest otrzymanie próbek o znacznie zwiększonej zdolności absorpcyjnej w stosunku do litego Pd.

Z drugiej strony, wyniki eksperymentów nad absorpcją wodoru w małych klastrach lub nanocząstkach Pd pokazują, że ich zdolność absorpcyjna jest mniejsza niż litego Pd i zmniejsza się wraz ze spadkiem rozmiaru nanocząstek [51, 52]. Na przykład, Lebouin i in. [194] badali wpływ grubości elektrody na rozpuszczalność wodoru w warstwach Pd o grubości 1–60 warstw atomowych osadzonych na monokryształach platyny. Wykazali oni, że maksymalne wartości stosunku H/Pd spadały ze spadkiem grubości warstwy, od 0,45 dla 16 monowarstw Pd do 0,3 dla 10 monowarstw. Podobną tendencję zaobserwowali Züttel i in. [234] dla klastrów Pd o rozmiarach rzędu nanometra. Powyższe rezultaty sugerują, że być może istnieje optymalna wartość grubości warstwy Pd lub rozmiaru cząstek, dla której zdolności absorpcyjne osiągną maksymalną wartość. Dane literaturowe dotyczące wpływu grubości warstwy lub rozmiaru cząstek Pd na ilość absorbowanego wodoru zestawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Zestawienie danych literaturowych [42, 44, 50–52, 62–64, 87, 152, 174, 176, 194, 234 oraz niepublikowane wyniki autora – Łukaszewski] dotyczących zależności maksymalnej ilości wodoru zaabsorbowanego w palladzie od grubości warstwy lub rozmiaru cząstek metalu

Figure 4. A collection of the literature data [42, 44, 50–52, 62–64, 87, 152, 174, 176, 194, 234 and author's unpublished results – Łukaszewski] on the dependence of the maximum amount of absorbed hydrogen in Pd on the layer thickness or metal particle size

Badania nad efektem grubości warstwy na ilość absorbowanego wodoru w Pd i jego stopach mogą pomóc lepiej zrozumieć mechanizm absorpcji wodoru, w szczególności rolę wodoru podpowierzchniowego. W literaturze nie ma zgodności, czy wódór podpowierzchniowy zajmuje stanowiska w pojedynczej warstwie tuż pod powierzchnią metalu, czy też tworzy odrębną fazę o grubości do kilkuset warstw atomowych [63, 64, 235–239].

W przypadku stopów Pd wpływ grubości warstwy na ilość absorbowanego wodoru jest słabiej poznany. Badania Żurowskiego i in. [115] nad układem Pd-Rh (84–87% obj. Pd) nie wykazały istotnego wpływu grubości warstwy stopu (w przedziale od 0,11 do 1,55 mikrometra) na jego zdolności absorpcyjne. Wynik ten może sugerować, że zachowanie wodoru zaabsorbowanego w stopach Pd-Rh jest inne niż w czystym Pd i faza wodoru podpowierzchniowego w tych stopach nie tworzy się lub jest cieńsza, lub uboższa w wódór niż w Pd. Z uwagi na fakt, że stopy Pd-Rh mogą absorbować więcej wodoru niż czysty Pd [98], być może wysokie stężenie wodoru wewnątrz próbki jest bardziej równomierne w całej objętości elektrody i odrębna faza wodoru podpowierzchniowego nie występuje. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że stopy mogą ulegać segregacji powierzchniowej prowadzącej do powstania gra-

dientu stężenia składników stopu [121] tak, że skład powierzchni i kilku warstw podpowierzchniowych może znacząco się różnić od składu głębi stopu. Efekt ten, z oczywistych względów nie występujący dla czystego palladu, komplikuje badania nad wodorem zaabsorbowanym pod powierzchnią stopów.

4. ZASTOSOWANIE LVE DO BADAŃ STOPÓW PALLADU

Zastosowanie metodyki LVE pozwoliło nie tylko na badania elektrochemiczne czystego Pd, ale także wielu jego stopów z innymi metalami. W postaci elektrod o ograniczonej objętości zostały otrzymane i zbadane takie stopy dwuskładnikowe, jak Pd-Pt [77, 80, 130], Pd-Au [88, 89, 112, 128], Pd-Rh [98, 115, 136, 140, 146], Pd-Ru [139, 141, 143, 144], Pd-Ni [74, 81, 83], Pd-Cu [126, 240], Pd-Ag [121, 211, 240], Pd-Cd [212, 213]. Oprócz stopów dwuskładnikowych otrzymano także niektóre stopy trójskładnikowe: Pd-Pt-Rh [90–94], Pd-Pt-Au [124, 125], Pd-Pt-Ru [241], Pd-Rh-Ru [174], Pd-Ag-Cu [240]. Dzięki zastosowaniu kąpieli galwanicznych o różnym składzie oraz różnych wartości potencjału osadzania możliwe było otrzymanie stopów w bardzo szerokim zakresie składów objętościowych, w tym w pełnym zakresie składów odpowiadającym zdolnościom do absorpcji wodoru. W niektórych przypadkach były to pierwsze doniesienia literaturowe o otrzymaniu określonych stopów [174]. Należy podkreślić, iż w większości przypadków stopy Pd przygotowane w postaci elektrod LVE były homogeniczne na powierzchni jak i w całej objętości (pomijając późniejsze efekty segregacji powierzchniowej), co nie zawsze miało miejsce przy zastosowaniu innych metod, np. redukcji chemicznej lub objętościowego stapiania. Oprócz stopów Pd z metalami badano także elektrochemicznie cienkie warstwy stopów Pd z pierwiastkami niemetalicznymi, jak Si i P [214–216].

Stopy Pd wykazują bardzo różnorodne właściwości w procesie absorpcji wodoru. Na przebieg procesu elektrosorpcji wodoru w stopach metali ma wpływ wiele czynników, związanych zarówno z cechami fizykochemicznymi badanej próbki jak i warunkami prowadzenia eksperymentu. Do czynników związanych z właściwościami samego materiału elektrodowego należą przede wszystkim jego struktura elektronowa, wielkość stałej sieciowej a także właściwości elastyczne [17, 26–33, 242, 243]. Powyższe efekty elektronowe i geometryczne są funkcją składu stopu, przy czym konieczne jest tu rozróżnianie pomiędzy składem objętościowym próbki a jej składem powierzchniowym, gdyż obie te wielkości nie muszą być, i na ogół nie są, identyczne [133].

Dodatek do Pd pierwiastka nieabsorbującego wodoru zwykle powoduje spadek maksymalnych zdolności absorpcyjnych utworzonego stopu, co ma miejsce np. w przypadku stopów Pd-Au, Pd-Pt i Pd-Ag [17, 77, 80, 88, 89, 112, 121, 128, 130, 211]. Zjawisko to można wyjaśnić na podstawie efektu elektronowego: luki w paśmie d Pd są częściowo wypełnione przez elektrony domieszkowanego metalu, toteż mniej luk pozostaje dostępnych elektronom pochodzącym z absorbowanego

wodoru. Zwiększenie ilości zaabsorbowanego wodoru, tj. luk w pasmach elektronowych dla elektronów z wodoru, musiałyby być związane z podniesieniem energii poziomu Fermiego, co jest energetycznie niekorzystne [31].

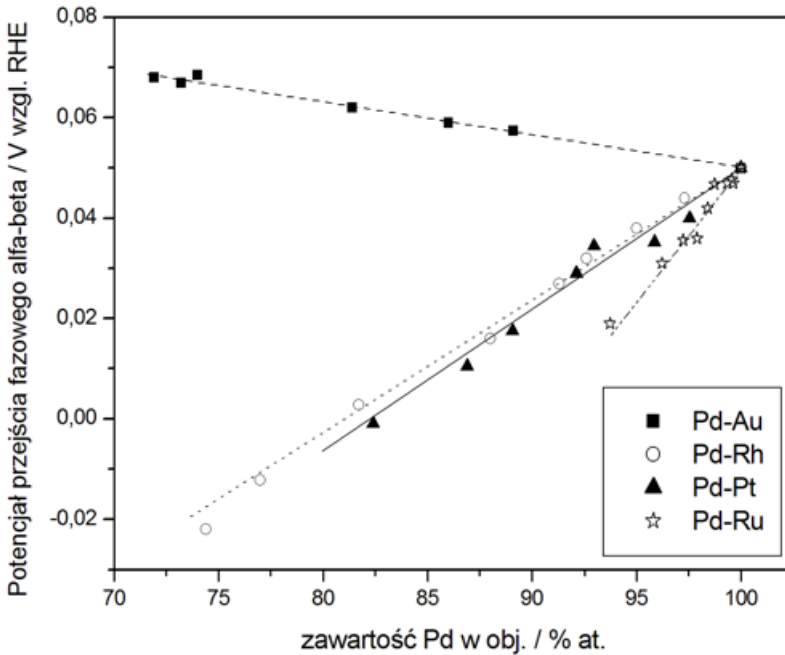
Z punktu widzenia zdolności absorpcyjnych stopów Pd szczególnie interesujące są dodatki metali charakteryzujących się zwiększoną ilością wolnych stanów elektronowych w paśmie d poniżej poziomu Fermiego czystego Pd [31, 242, 243]. Ponieważ te dodatkowe luki w paśmie d w procesie absorpcji wodoru mogą być wypełniane przez elektrony pochodzące od wodoru, stopy takie w pewnym zakresie składów mogą posiadać większą zdolność do absorpcji wodoru niż czysty Pd. Znanymi układami tego typu są dwuskładnikowe stopy Pd-Rh o zawartości objętościowej Rh w przedziale 2–10% [17, 98, 115, 136, 140, 146] oraz Pd-Ru o zawartości ok. 1% Ru [139, 141, 143, 144] w objętości, które absorbują, odpowiednio, o ponad 10% i 20% więcej wodoru niż Pd (Tab. 1). Także stopy trójskładnikowe Pd-Rh-Ru o zawartości ok. 1% Rh i 0,5% Ru absorbują więcej wodoru niż Pd [174].

Tabela 1. Charakterystyka zdolności Pd i jego wybranych stopów z Rh i Ru do absorpcji wodoru w warunkach elektrochemicznych (elektrody LVE, grubość ok. 1 μm). Nasycanie elektrod wodorem prowadzono z roztworu 0,5 M H_2SO_4 w temperaturze 298 K. Składy stopów dotyczą zawartości pierwiastków w całej objętości. H/M maks – maksymalna wartość stosunku atomowego wodoru do metalu, $C_{\text{wł maks}}$ – maksymalna wartość pseudopojemności właściwej w odniesieniu do masy warstwy wodorochłonnej, % wzgl. Pd – wartość w procentach w stosunku do wartości dla Pd

Table 1. The ability of Pd and its selected alloys with Rh and Ru to absorb hydrogen under electrochemical conditions (LVE, thickness ca 1 μm). Hydrogen saturation performed from 0,5 M H_2SO_4 at 298 K. Alloy compositions concern bulk contents of the elements. H/M maks – maximum hydrogen-to-palladium atomic ratio, $C_{\text{wł maks}}$ – maximum specific pseudocapacity per mass of the hydrogen-absorbing material, % wzgl. Pd – value in percentages with respect to that for Pd

Metal/stop	H/M maks	% wzgl. Pd	$C_{\text{wł maks}} / \text{F g}^{-1}$	% wzgl. Pd
Pd	0,732	100	3095	100
95,0% Pd – 5,0% Rh	0,803	110	4460	144
92,6% Pd – 7,4% Rh	0,825	113	4180	135
99,0% Pd – 1,0% Ru	0,883	121	4100	132
97,0% Pd – 3,0% Ru	0,751	103	4470	144

Charakterystycznym skutkiem utworzenia stopu jest zmiana potencjału przejścia fazowego alfa-beta [108]. Zaobserwowano, w zgodzie z danymi dla absorpcji wodoru z fazy gazowej [17], że obniżenie potencjału przejścia fazowego zachodzi dla tzw. stopów kontrakcyjnych, tj. charakteryzujących się mniejszą stałą sieciową niż czysty Pd, np. Pd-Rh, Pd-Ru, Pd-Ni, Pd-Cu, a także wyjątkowo dla stopu Pd-Pt (o zwiększonej stałej sieciowej) [74, 77, 80, 81, 83, 98, 115, 126, 130, 136, 140, 146]. Odwrotna tendencja, tj. wzrost potencjału przejścia fazowego, występuje dla większości tzw. stopów ekspansywnych, czyli charakteryzujących się większą stałą sieciową niż czysty Pd, np. Pd-Ag i Pd-Au [88, 89, 112, 121, 128, 211] (Rys. 5).



Rysunek 5. Zależność potencjału przejścia fazowego alfa-beta od objętościowej zawartości palladu w dwuskładnikowych stopach ze złotem, rodem, platyną i rutenem [108, 128, 130, 140, 144]. Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , temperatura 298 K

Figure 5. Dependence of the alpha-beta phase transition potential on Pd bulk content in the binary alloys with gold, rhodium, platinum and ruthenium [108, 128, 130, 140, 144]. Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , temperature 298 K

Ponadto utworzenie stopu Pd z innymi metalami może korzystnie wpływać na kinetykę absorpcji wodoru oraz przyczynić się do redukcji zjawiska kruchości wodorowej i zwiększenia mechanicznej odporności materiału na wielokrotny proces absorpcji i desorpcji wodoru (np. stopy Pd-Ag) [17]. Stwierdzono, że dodatek do Pd metali szlachetnych powoduje, że usuwanie zaabsorbowanego wodoru na drodze jego utleniania jest energetycznie ułatwione w porównaniu z sytuacją dla czystego metalu i zachodzi przy niższym potencjale elektrody oraz w krótszym czasie [122, 127, 142]. Dodatek do Pd metalu nieabsorbującego wodoru powoduje także zmniejszenie wielkości histerezy, czyli różnicy pomiędzy potencjałami przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ [142]. W stopach dwuskładnikowych histereza zanika dla zawartości ok. 7% Ru, ok. 12% Pt, ok. 25% Au i ok. 30% Rh w objętości.

Wykazano istnienie korelacji pomiędzy różnymi parametrami opisującymi właściwości sorpcyjne stopów Pd w stosunku do wodoru a ich składem objętościowym i powierzchniowym [108]. Zaobserwowano w przybliżeniu liniową zależność pomiędzy potencjałem pików utleniania wodoru zaadsorbowanego w warunkach eksperymentu chronowoltamperometrycznego a składem powierzchniowym stopów Pd-Rh oraz potencjałem utleniania wodoru zaabsorbowanego a ich składem obję-

tościowym. Opisano też korelację pomiędzy parametrami kinetycznymi charakteryzującymi proces absorpcji/desorpcji wodoru a wielkością efektu histerezy [129, 142]. Wyznaczone też zostały współczynniki dyfuzji wodoru w fazie alfa w Pd i jego stopach z Rh, Ag, Cu, Pt i Au w temperaturze pokojowej. Wartości współczynników dyfuzji dla stopów nie były wyższe niż dla czystego Pd (poniżej $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), niezależnie od różnych tendencji zmian struktury elektronowej i wartości stałej sieciowej dla różnych układów [129].

Z uwagi na fakt liniowej zależności potencjału przejścia fazowego alfa-beta od składu objętościowego stopów Pd zaproponowano jej wykorzystanie do wyznaczenia tego składu w warunkach eksperymentu elektrochemicznego [108, 133]. Po przygotowaniu odpowiedniej krzywej kalibracyjnej, metoda ta umożliwia nieinwazyjną analizę składu stopu *in situ*, a jej wynik dla szczelnych warstw jest wolny od zafałszowań pochodzących od podłoża elektrody.

Szczególnie interesujące i różnorodne właściwości w procesie elektrochemicznej absorpcji wodoru wykazują trójskładnikowe stopy Pd, takie jak Pd-Pt-Rh [90–94], Pd-Pt-Au [124, 125] i Pd-Rh-Ru [174]. Badania wykazały, że nie tylko całkowita zawartość Pd w objętości stopu ma wpływ na jego cechy absorpcyjne, ale dużą rolę odgrywa też wzajemna proporcja zawartości pozostałych składników stopu. Zostało to wykazane na przykładzie układu Pd-Pt-Au, który w zależności od stosunku atomowego Pt:Au może zachowywać się jak stop z grupy stopów ekspansyjnych albo kontrakcyjnych. Układy trójskładnikowe były dotychczas rzadko badane, a przedstawione wyniki dotyczące absorpcji wodoru w elektrodach LVE były pierwszymi tego typu w literaturze [124, 125, 174].

W badaniach z użyciem LVE zaproponowano oryginalną metodę badania luki mieszalności w układzie stop Pd-wodór na podstawie analizy krzywych chronoamperometrycznych zarejestrowanych podczas elektrochemicznej absorpcji i desorpcji wodoru [131, 136, 141]. Wyznaczone graniczne zawartości Pd w stopie, poniżej której nie tworzy się już faza beta, wynosiły: 75–79% dla układu Pd-Au, 82–87% dla Pd-Pt, ok. 70% dla Pd-Rh i 92–93% dla Pd-Ru. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi otrzymanymi na podstawie pomiarów krystalograficznych [27, 28]. Określenie granicznej zawartości Pd jest też możliwe na drodze analizy wpływu składu stopu i potencjału elektrosorpcji na położenie sygnału chronowoltamperometrycznego utleniania wodoru [142].

5. BADANIA WPŁYWU TEMPERATURY NA ABSORPCJĘ WODORU W PALLADZIE I JEGO STOPACH

Kolejnym parametrem, który wpływa na proces absorpcji wodoru w Pd i jego stopach jest temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury luka mieszalności w układzie Pd-wodór zmniejsza się i w końcu zanika w temperaturze krytycznej wynoszącej ok. 295°C, przy ciśnieniu krytycznym wodoru ok. 20 atm. Powyżej punktu krytycznego Pd absorbuje wodór w postaci pojedynczej fazy [17].

Eksperymenty przeprowadzane w fazie gazowej pokazują, że ciśnienie obszaru plateau, który odpowiada przejściu fazowemu, zwiększa się ze wzrostem temperatury [17]. W pomiarach elektrochemicznych odpowiada to przesunięciu obszaru przejścia fazowego ku niższym wartościom potencjału.

Ze wzrostem temperatury maksymalna ilość zaabsorbowanego wodoru maleje [82, 128, 130, 140]. Jest to zgodne z faktem, że absorpcja wodoru w Pd i stopach bogatych w Pd jest procesem egzotermicznym [17], a tym samym wzrost temperatury powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku desorpcji wodoru. Jednocześnie przyspieszeniu ulega kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru i wzrasta stopień elektrochemicznej odwracalności tego procesu. Wykazano, że wpływ temperatury na zdolność absorpcyjną cienkich warstw Pd zależy od grubości warstwy Pd i warunków prowadzenia eksperymentu elektrochemicznego [82]. Jednocześnie, z pomiarów wartości potencjału przejścia fazowego alfa-beta w funkcji temperatury możliwe jest wyznaczenie entalpii i entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej [128, 130, 144, 146].

Wartości potencjałów przejść fazowych ($E_{\alpha\rightarrow\beta}$ i $E_{\beta\rightarrow\alpha}$) przeliczone na skalę względem elektrody wodorowej w roztworze badanym (RHE, ang. reversible hydrogen electrode) pozwalają na wyznaczenie wartości entalpii swobodnej (ΔG) tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej (beta) zgodnie z zależnościami:

$$\Delta G_{\alpha\rightarrow\beta} = -2 \times F \times E_{\alpha\rightarrow\beta} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha} = 2 \times F \times E_{\beta\rightarrow\alpha} \quad (2)$$

gdzie F to stała Faradaya. Należy podkreślić, że z uwagi na występowanie zjawiska histerezy absorpcji/desorpcji większość autorów posługuje się odrębnymi wartościami funkcji termodynamicznych dla procesu tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej (beta), wyznaczonych z wartości ciśnienia lub potencjałów odpowiednich przejść fazowych. Wartości te nie są identyczne [244–249]. Istnieją też poglądy, że prawdziwa wartość równowagowa ciśnienia lub potencjału leży pośrodku obszaru histerezy lub też odpowiada tylko jednej wartości plateau (absorpcji lub desorpcji) [226, 250].

Z zależności entalpii swobodnej od temperatury, zgodnie z podstawową relacją termodynamiczną:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

gdzie ΔH – entalpia, ΔS – entropia, T – temperatura bezwzględna, możliwe jest wyznaczenie entalpii i entropii tworzenia oraz rozkładu fazy wodorkowej w badanym zakresie temperatur.

Badania temperaturowe pozwoliły na obliczenie entalpii swobodnej, entalpii i entropii procesów tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w dwuskładnikowych stopach Pd-Au [128] Pd-Pt [130], Pd-Rh [146] i Pd-Ru [144]. Dodatek metalu nie-

absorbującego do Pd wpływa na zmiany wartości termodynamicznych funkcji stanu procesu absorpcji wodoru. W przypadku stopów, dla których wraz ze wzrostem ilości domieszki wzrasta stała sieciowa, np. Pd-Au, wartości entalpii i entalpii swobodnej tworzenia fazy wodorkowej zmniejszają się (tzn. stają się bardziej ujemne). Oznacza to, że proces absorpcji wodoru w tych stopach jest bardziej egzotermiczny, a tworzący się wodorek bardziej stabilny w porównaniu z czystym Pd. Odwrotne tendencje są obserwowane dla stopów, w których stała sieciowa zmniejsza się wraz z dodatkiem metalu nieabsorbującego: Pd-Rh, Pd-Ru oraz – jako wyjątku – w przypadku stopów Pd-Pt [17, 128, 130, 144, 146].

Znajomość zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu procesu absorpcji wodoru ma duże znaczenie dla opisu i porównywania właściwości różnych układów metal/stop-wodór. Wartość entalpii swobodnej tworzenia fazy wodorkowej jest miarą termodynamicznej trwałości tej fazy. Wartość entalpii tworzenia wodorku jest istotna przy wyborze materiałów anodowych do ogniw wodorkowych. Przyjmuje się, że optymalne wartości tej funkcji stanu powinny mieścić się w granicach od ok. $-25 \div -15 \text{ kJ mol}^{-1}$ do ok. $-50 \div -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ w przeliczeniu na wodór cząsteczkowy. W przypadku zbyt wysokich wartości entalpii wodorek jest niedostatecznie trwały podczas ładowania ogniwa, zaś w przypadku zbyt niskich wartości jest on zbyt trwały podczas rozładowania (w temperaturze bliskiej pokojowej) [20, 251].

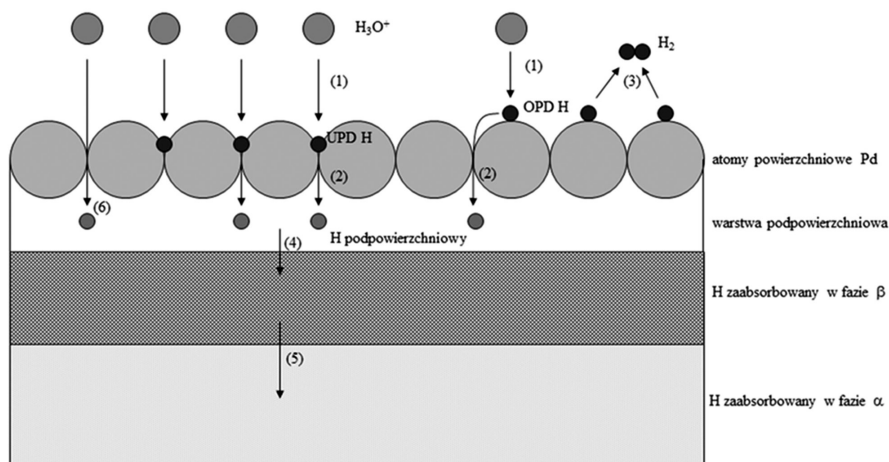
Z kolei zmiany entropii tworzenia wodorku w stopie w porównaniu z czystym Pd stanowią wskazówkę na temat liczby energetycznie nierównocennych pozycji śródwęzłowych w sieci krystalicznej zajmowanych przez atomy zaabsorbowanego wodoru [245, 248]. Na przykład, znaczny wzrost entropii tworzenia fazy beta po dodatku Ru do Pd sugeruje, że w stopach Pd-Ru wodór zajmuje w pierwszej kolejności pozycje międzywęzłowe głównie w sąsiedztwie atomów Pd, unikając sąsiedztwa atomów Ru. Natomiast w układzie Pd-Rh słaba zależność wartości entropii tworzenia wodorku od składu objętościowego stopu wskazuje na możliwość zajmowania przez wodór wszystkich typów luk międzywęzłowych, także w sąsiedztwie atomów Rh [146].

Wartości bezwzględne entalpii i entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej wyznaczone dla elektrod o ograniczonej objętości są o ok. 30–45% wyższe w porównaniu z wartościami tych funkcji stanu dla litych próbek Pd i jego stopów, jakkolwiek tendencje zmian tych funkcji wraz ze składem stopu są identyczne [17, 128, 130, 144, 146]. Rozbieżności w otrzymanych wynikach można dopatrywać się między innymi w różnicach w sposobie otrzymywania, przygotowania próbek i procedurze absorpcji wodoru oraz różnych przedziałach temperatury, w których badano proces absorpcji wodoru. W związku z tym wyniki prezentowane przez różnych autorów mogą się różnić, biorąc pod uwagę np. różnice w mikrostrukturze powierzchni i głębi próbki, różnice w wielkościach ziaren oraz wewnętrznych naprężeń, skutkujące różnicami w wartościach funkcji termodynamicznych [128, 130]. Badania nanocząstek Pd potwierdzają fakt istnienia wpływu rozmiarów próbki na termodynamikę procesu absorpcji wodoru [234, 252–254]. Także przewidywania teoretyczne sugerują, że wraz ze spadkiem rozmiarów cząstek Pd bez-

względne wartości entalpii i entropii tego procesu rosną w porównaniu z próbkami o rozmiarach makroskopowych [255]. Problem ten wymaga dalszych badań.

6. MECHANIZM ELEKTROSORPCJI WODORU W ELEKTRODZIE PALLADOWEJ

Na podstawie danych literaturowych [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180–186, 200, 233, 235, 237, 238, 256–259] można zaproponować mechanizm oddziaływań wodoru z elektrodą Pd (Rys. 6), obejmujący następujące procesy (1) reakcję Volmera, tj. przeniesienia ładunku między jonem wodorowym a elektrodą, połączonego z adsorpcją atomów wodoru na powierzchni elektrody, przy czym wodór zaadsorbowany może występować w dwóch formach – podpotencjałowej (ang. *underpotentially deposited hydrogen*, UPD H) i nadpotencjałowej (ang. *overpotentially deposited hydrogen*, OPD), które zajmują odrębne typy centrów powierzchniowych (odpowiednio: w luce międzyatomowej i „on top”) i wykazują różną zależność stopnia pokrycia od potencjału elektrody; (2) przeniesienie wodoru atomowego z powierzchni elektrody, przez granicę faz, do pozycji międzywęzłowej w warstwie podpowierzchniowej metalu; reakcji tej może ulegać zarówno wodór zaadsorbowany podpotencjałowo jak i nadpotencjałowo; (3) wydzielanie wodoru cząsteczkowego wskutek reakcji wodoru zaadsorbowanego z jonem H_3O^+ połączonej z przeniesieniem ładunku (reakcja Heyrowskiego) lub w procesie rekombinacji atomów wodoru (reakcja Tafela); w reakcji wydzielania wodoru bierze udział wyłącznie forma nadpotencjałowa; (4) dyfuzję wodoru z fazy podpowierzchniowej w głąb metalu, gdzie tworzy się określona faza wodoru zaabsorbowanego; (5) przejście fazowe pomiędzy fazami wodoru zaabsorbowanego; (6) przeniesienie ładunku między jonem wodorowym a elektrodą połączone z jednoczesnym przeniesieniem wodoru przez granicę faz (absorpcja bezpośrednia).



Rysunek 6. Schemat mechanizmu oddziaływań elektrody Pd-LVE z wodorem w roztworach kwaśnych (na podstawie [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180-186, 200, 233, 235, 237, 238, 256-259])

Figure 6. A scheme of the interactions of a Pd-LVE with hydrogen in acidic solutions (based on Refs. [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180-186, 200, 233, 235, 237, 238, 256-259])

Zgodnie z powyższym mechanizmem elektrosorpcja wodoru w Pd i jego stopach jest procesem złożonym. W zależności od warunków eksperymentu różne mogą być etapy decydujące o szybkości tego procesu, tj. reakcja powierzchniowa, przeniesienie wodoru przez granicę faz, dyfuzja wodoru w metalu lub przejście fazowe α - β . W obecności obu faz zaabsorbowanego wodoru najwolniejszym etapem procesu elektrosorpcji wodoru w cienkich warstwach Pd i jego stopów jest przemiana fazowa alfa-beta w trakcie absorpcji i beta-alfa w trakcie desorpcji [90, 200]. Model opisujący zależności prąd-potencjał rejestrowane dla cienkich warstw Pd w obecności obu faz zaabsorbowanego wodoru został opracowany przez Zhanga i in. [200]. Wykazano dobrą zgodność pomiędzy parametrami elektrochemicznymi charakteryzującymi procesy absorpcji/desorpcji wodoru otrzymanymi w eksperymencie elektrochemicznym i obliczonymi na podstawie modelu zakładającego kontrolę szybkości procesu elektrosorpcji wodoru przez wolną przemianę fazową [142]. Sformułowano wniosek, że przyspieszenie przemiany fazowej wskutek dodatku do Pd innych metali szlachetnych jest głównym czynnikiem polepszającym kinetykę procesu elektrosorpcji wodoru w stopach Pd [129, 142]. Innym czynnikiem mającym wpływ na szybkość procesu może być pokrycie materiału absorbującego wodór cienką warstwą innego metalu, np. Pt [172, 218] lub obecność truczyn powierzchniowych [68, 91, 93, 129, 172, 182, 184, 185, 214, 219].

7. BADANIA ABSORPCJI WODORU I REAKCJI POWIERZCHNIOWYCH

Zastosowanie elektrod typu LVE umożliwiło równoczesne badanie procesów absorpcji/desorpcji wodoru i procesów powierzchniowych, takich jak adsorpcja różnych indywiduów oraz utlenianie powierzchni elektrody.

Ponieważ adsorpcja wodoru towarzyszy procesowi absorpcji, rozdzielenie odpowiedzi elektrochemicznej od obydwu tych procesów wymaga zastosowania specjalnych procedur eksperymentalnych. Użycie do badań bardzo cienkich warstw [152] lub nanocząstek Pd [217] umożliwiło zarejestrowanie oddzielnych sygnałów prądowych pochodzących od adsorpcji i absorpcji wodoru. W przypadku grubszych warstw lub stopów palladu, gdzie sygnały elektrochemiczne elektrosorpcji wodoru są bardziej złożone możliwe jest wyznaczenie ilości wodoru zaadsorbowanego na drodze ekstrapolacji ładunków wodorowych do zerowej grubości warstwy, stosując serię elektrod o różnej, znanej grubości [115, 176, 185].

Rozróżnienie między wodorem zaadsorbowanym a wodorem zaabsorbowanym może też być dokonane po wprowadzeniu do badanego układu trucizn powierzchniowych. W obecności fioletu krystalicznego [172, 184, 185, 214, 219] lub benzotriazolu [182], ma miejsce selektywne blokowanie adsorpcji wodoru wraz z równoczesnym przyspieszeniem absorpcji wodoru. Do zablokowania adsorpcji wodoru wykorzystano także zjawisko podpotencjałowego osadzania Cu [158].

Podobny efekt wykazuje produkt adsorpcji CO_2 na stopach Pd z Pt i Rh. Badania wykazały, że w stopie Pd – metalu nieaktywnego wobec CO_2 z Pt lub Rh – metalem nie absorbującym wodoru, atomy powierzchniowe danego pierwiastka zachowują swoje właściwości sorpcyjne w stosunku do wodoru i CO_2 [77, 91, 92, 95, 104]. Oznacza to, że wyłącznie powierzchniowe atomy Pd stanowią centra aktywne w procesie absorpcji/desorpcji wodoru w stopie, podczas gdy jedynie atomy wodoru zaadsorbowane na atomach Pt lub Rh są aktywne w reakcji z CO_2 . Wykazano, że proces absorpcji wodoru przebiega w sposób niezakłócony pomimo obecności zaadsorbowanego CO_2 na powierzchni elektrody.

Odmienne zachowanie wykazuje produkt adsorpcji CO [68, 91, 93, 129]. Obserwuje się silny wpływ tego adsorbantu na procesy absorpcji i desorpcji wodoru, które są znacznie spowolnione w obecności produktów adsorpcji CO. Występuje efekt silnego blokowania wodoru zaabsorbowanego w głębi metalu przez zaadsorbowany CO pokrywający niemal całkowicie powierzchnię elektrody, co przejawia się zwiększeniem potencjału potrzebnego do utlenienia wodoru o ponad 0,5 V w stosunku do reakcji na czystej elektrodzie Pd.

Niekorzystne z punktu widzenia funkcjonowania ogniw paliwowych zjawisko adsorpcji CO i CO_2 może być jednak wykorzystane w badaniach elektrosorpcji wodoru w Pd i jego stopach z innymi metalami z grupy platynowców. Różnorodne zachowanie obu tlenków wobec poszczególnych metali z grupy platyny daje możliwość użycia ich jako swobodnego narzędzia diagnostycznego, pozwalającego badać powierzchniowe stadia elektrochemicznych reakcji z udziałem wodoru [92].

W większości prac poświęconych elektrochemii Pd i jego stopów zjawiska dotyczące utleniania powierzchni elektrody rozpatrywane są niezależnie od procesów absorpcji wodoru. Utlenianie powierzchni elektrod z metali szlachetnych i ich stopów jest ważnym zagadnieniem w związku z rolą jaką materiały te odgrywają w elektrokatalizie, w tym w funkcjonowaniu ogniw paliwowych [15, 16]. W szczególności, zdolność metalu lub stopu do utleniania, względnie jego odporność na ten proces, jest kluczowa w przebiegu takich reakcji jak utlenianie metanolu lub redukcja tlenu.

Stwierdzono, że elektrody zawierające Pd poddane uprzedniej absorpcji wodoru ulegają łatwiejszemu utlenieniu na powierzchni a wytworzony tlenek powierzchniowy jest bardziej stabilny elektrochemicznie [89, 120, 125, 143]. W szczególności, dla stopów Pd-Pt-Au zaobserwowano obniżenie potencjałów utleniania powierzchni i redukcji tlenków powierzchniowych dochodzące do 230 mV, przy czym potencjał pikowy redukcji tlenków po absorpcji wodoru był niższy niż na czystym Pd po identycznej procedurze, zaś początkowy potencjał utleniania powierzchni był niższy niż na elektrodzie Pt. Podobny, choć słabszy efekt obserwowany był dla elektrod Pd-Au (ok. 100 mV), Pd-Ru (ok. 45 mV) i dla czystego Pd (ok. 50 mV).

Niewątpliwie warunkiem koniecznym dla wystąpienia powyższego efektu jest oddziaływanie metalu z wodorem. Jednym z proponowanych wyjaśnień może być fakt zmian w strukturze Pd lub jego stopu spowodowanych penetracją sieci krystalicznej przez wodór. Należy jednak podkreślić, że wzrost trwałości tlenków powierzchniowych po absorpcji wodoru obserwowano także dla stopów relatywnie ubogich w Pd, dla których nie tworzy się bogata w wodór faza β , a jedynie faza α . Niemniej, z danych krystalograficznych wiadomo, iż także w tym przypadku w obecności zaabsorbowanego wodoru ma miejsce ekspansja sieci krystalicznej. Ponadto stwierdzono, że efekt ten występuje już po pojedynczym i krótkotrwałym spolaryzowaniu elektrody do potencjału absorpcji wodoru, a dalsze prowadzenie sorpcji wodoru powoduje jedynie nieznaczne zmiany potencjału (rzędu kilkunastu mV). Fakty te wskazują, że wzrost trwałości tlenków powierzchniowych następuje po stosunkowo krótkim czasie oddziaływań z wodorem i w obecności niewielkiej ilości zaabsorbowanego wodoru, znacznie mniejszej niż odpowiadająca maksymalnemu nasyceniu elektrody. Zachowanie to sugeruje, że efekt ten może być efektem powierzchniowym lub przypowierzchniowym, tzn. związanym z oddziaływaniem wodoru z najbardziej zewnętrznymi warstwami stopu [125].

Powyższy wynik oznacza, że procesy absorpcji/desorpcji wodoru mogą prowadzić do pożądaných z punktu widzenia ogniw paliwowych modyfikacji powierzchni elektrod katalitycznych. W literaturze można znaleźć doniesienia potwierdzające, że w obecności wodoru zaabsorbowanego w Pd lub jego stopach utlenianie adsorbatów węglowych, takich jak CO, metanol lub jony mrówczanowe, jest ułatwione [260-262].

8. BADANIA Z WYKORZYSTANIEM MIKROWAGI KWARCOWEJ

Dodatkowych informacji o procesie absorpcji wodoru w Pd może dostarczyć metoda mikrowagi kwarcowej (ang. *electrochemical quartz crystal microbalance*, EQCM) [263–265]. Metodyka LVE doskonale odpowiada wymaganiom techniki EQCM, gdyż masa warstwy metalu pokrywającej kryształ kwarcu nie powinna przekraczać 2% jego masy, co wymusza stosowanie cienkich warstw o grubości poniżej 0,5 mikrometra.

W procesie absorpcji wodoru w cienkiej warstwie Pd osadzonej na kryształach kwarcu odpowiedź mikrowagi jest funkcją zmiany masy elektrody wynikającej z pochłaniania wodoru oraz efektu pochodzącego od naprężeń indukowanych obecnością zaabsorbowanego wodoru. Ponieważ ilość wodoru może być określona niezależnie z pomiaru ładunku, możliwe jest obliczenie – na podstawie równania Sauerbrea [266] – zmiany częstotliwości mikrowagi pochodzącej wyłącznie od efektu masowego i dzięki temu wydzielenie z całkowitej mierzonej zmiany częstotliwości wkładu pochodzącego od efektu naprężeń. Wykazano, że wielkość i rozkład naprężeń w Pd zależy od ilości zaabsorbowanego wodoru oraz kierunku przebiegu procesu, tj. jest inny podczas absorpcji i desorpcji wodoru [54, 55, 81, 83, 75, 76, 203–205]. Potwierdzono też wcześniejsze przypuszczenia [225], że różnice w stanie naprężeń w elektrodzie Pd w trakcie absorpcji i desorpcji wodoru można powiązać ze zjawiskiem histerezy [100].

Metodą EQCM badano także wpływ absorpcji wodoru na elektrochemiczne rozpuszczanie materiału elektrody podczas jej polaryzacji do odpowiednio wysokich wartości potencjału [76, 99, 117, 120]. Analiza odpowiedzi mikrowagi kwarcowej zarejestrowanej dla elektrod poddanych uprzedniej absorpcji wodoru prowadzi do wniosku, że podatność elektrody na elektrochemiczne rozpuszczanie ulega zmniejszeniu po obróbce wodorowej. Efekt ten występuje zarówno dla czystego Pd jak i jego stopów i nie może być przypisany zmianom w składzie i/lub morfologii powierzchni elektrody wywołanym oddziaływaniami z wodorem. Prawdopodobnie ma on związek ze zmianami stanu powierzchni elektrody wywołanymi obecnością wodoru. Możliwe, iż powierzchnia świeżo osadzonego metalu lub stopu znajduje się w mniej korzystnym stanie energetycznym, który sprzyja większej aktywności w procesie rozpuszczania, zaś elektrosorpcja wodoru prowadzi do jej reorganizacji i obniżenia energii powierzchniowej, podobnie jak procedura wygrzewania. Dzięki nasyceniu wodorem uzyskano zatem większą trwałość elektrochemicznego potencjalnego katalizatora.

9. PRAKTYCZNE ASPEKTY BADAŃ Z UŻYCIEM LVE

Badania nad absorpcją wodoru w Pd mają również znaczenie praktyczne. Przykładem są tu prace nad kondensatorami elektrochemicznymi. Conway, który jest uważany za „ojca” superkondensatorów brał pod uwagę [267] możliwość zasto-

sowania układu Pd-wodór w elektrochemicznym kondensatorze. Przez długi czas układ taki był niemożliwy do skonstruowania ze względu na ograniczenie procesu sorpcji i desorpcji powolną dyfuzją wodoru w głębi metalu w przypadku próbek litych. Czerwiński powrócił do tej idei, gdy problem ten udało się rozwiązać dzięki opracowaniu i zastosowaniu elektrod o ograniczonej objętości [102].

W dalszych pracach [116, 119, 138, 145, 148] Czerwiński i wsp. wykazali, że układy metaliczne z zaabsorbowanym wodorem charakteryzują się znacznymi wartościami pseudopojemności właściwej oraz mocy i energii właściwej, porównywalnymi z innymi układami wykorzystującymi procesy faradajowskie. Maksymalne wartości pseudopojemności właściwej w odniesieniu do masy samego materiału absorbującego wodór wynoszą od ok. 3000 F/g dla Pd do ok. 4500 F/g dla stopów Pd-Rh i Pd-Ru (Tab. 1).

W literaturze [102, 116] opisano elektrodę do superkondensatora zbudowaną z nasyconej wodorem cienkiej warstwy Pd lub stopu Pd-Rh o grubości ok. 1 mikrometra osadzonej na podłożu z usieciowanego węgla szklatego (RVC) lub RVC pokrytego cienką warstwą Au. Układy te zostały opatentowane [268]. Pseudopojemności w odniesieniu do łącznej masy metalu i podłoża przekraczają 500 F/g, a zatem są porównywalne z odpowiednimi wartościami dla kondensatorów, w których wykorzystuje się różne reakcje redoks, np. zawierających elektrody z polimerów lub tlenków Ru, Ir i Mn, i są większe niż dla typowych kondensatorów z elektryczną warstwą podwójną [269–271]. Należy dodać, że pojemność właściwa samego podłoża RVC jest znikoma (poniżej 0,1 F/g) i praktycznie cały wkład do pseudopojemności układu pochodzi z procesu wodorowego. Wyznaczane wartości mocy właściwej mieszczą się w granicach 0,5–6 Wg, zaś maksymalne wartości energii właściwej dochodzą do 20 Wh kg⁻¹. Warto podkreślić, że ze względu na małe ilości osadzonych metali koszt takiego materiału elektrodowego wynosi ok. 1 zł/cm².

Wyniki dalszych prac [138, 145] sugerują, że pojemnych kondensatorów elektrochemicznych należy poszukiwać wśród nasyconych wodorem stopów Pd z Rh i Ru. Z kolei dodatek Pt bardzo korzystnie wpływa na kinetykę procesu absorpcji/desorpcji wodoru, przyczyniając się do wzrostu mocy kondensatora [138].

Metodologia elektrod o ograniczonej objętości znalazła też zastosowanie w badaniach materiałów wodorochłonnych do ogniw wodorkowych. W tym celu stop typu AB₅ (Mm-Ni_{4,1}Al_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,45}, gdzie Mm oznacza Mischmetal, tj. mieszaninę metali zawierającą pierwiastki ziem rzadkich) w postaci proszku został wprasowany w matrycę złotą. Wykazano, że tak przygotowana elektroda zachowuje się jak zbiór pojedynczych mikroelektrod – ziaren stopu. Procedura ta pozwoliła na wyeliminowanie jakichkolwiek dodatków wiążących, których obecność mogłaby wpływać na wyniki eksperymentu elektrochemicznego. Umożliwiło to dokonanie pełnej charakterystyki procesu absorpcji wodoru w czystym stopie AB₅ w różnych elektrolitach i temperaturach, w tym określenie pojemności absorpcyjnej oraz wyznaczenie współczynnika dyfuzji wodoru w badanym materiale [272–275].

UWAGI KOŃCOWE

W roku 2016 przypada 150 lat od odkrycia przez Grahama zjawiska absorpcji wodoru w Pd i 25 lat od zastosowania przez Czerwińskiego i in. elektrod o ograniczonej objętości do badań elektrochemicznych absorpcji wodoru w tym metalu. Niewątpliwie dzięki badaniom tego typu elektrod nasza wiedza na temat procesu pochłaniania wodoru przez Pd i układy pokrewne znacznie wzrosła. Metodyka elektrod o ograniczonej objętości pozwoliła na kompleksowe zbadanie efektów grubości warstw Pd i warunków ich przygotowania na ich właściwości absorpcyjne. Metodami elektrochemicznymi możliwe było wyznaczenie ilości zaabsorbowanego wodoru, potencjałów przejść fazowych alfa-beta, wielkości efektu histerezy oraz szybkości procesów absorpcji i desorpcji wodoru w funkcji potencjału elektrody i składu (stopy). Zastosowanie elektrod o ograniczonej objętości otworzyło nowe możliwości eksperymentalne dla badań układów Pd-wodór oraz stopy Pd-wodór. Pozwoliło na zbadanie wielu aspektów procesu absorpcji wodoru w Pd i jego stopach oraz zaobserwowanie zjawisk, które nie były znane dla elektrod litych. Zostało udowodnione eksperymentalnie, że obok faz alfa i beta wodór istnieje w Pd także w postaci fazy wodoru podpowierzchniowego. Wykazano, że podpowierzchniowa forma wodoru odgrywa istotną rolę nie tylko podczas absorpcji, ale i w procesie desorpcji wodoru, który w pewnych warunkach eksperymentalnych przebiega według dwóch niezależnych od siebie mechanizmów: elektrochemicznej reakcji utleniania wodoru zaadsorbowanego do jonów wodorowych i nieelektrochemicznej reakcji rekombinacji atomów wodoru do wodoru cząsteczkowego. Ponadto stwierdzono, że proces absorpcji/desorpcji wodoru w cienkich warstwach Pd i jego stopów może być kontrolowany szybkością przemiany fazowej alfa-beta. Dzięki wprowadzeniu do eksperymentów temperatury jako dodatkowej zmiennej możliwe stało się wyznaczenie zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu (entalpia swobodna, entalpia, entropia) tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w Pd i jego stopach w warunkach elektrochemicznych. Zastosowanie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej do badań cienkich warstw umożliwiło monitorowanie in situ w czasie rzeczywistym zmian masy elektrody związanych z absorpcją wodoru i rozpuszczaniem metali oraz innych czynników towarzyszącym tym procesom, takich jak naprężenia w sieci krystalicznej wywołane absorpcją wodoru. Zbadane zostały wzajemne relacje między absorpcją wodoru a różnymi procesami powierzchniowymi. Elektrody o ograniczonej objętości zostały też wykorzystane w elektrochemii stosowanej do badań elektrochemicznych właściwości stopów wodorochłonnych do ogniw wodorkowych oraz w konstrukcji kondensatorów elektrochemicznych.

PIŚMIENICTWO CYTOWANIE

- [1] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1997.
- [2] B. Habibi, S. Mohammadyari, J. Taiwan, Institute Chemical Engineers, 2016, **58**, 245.
- [3] I.M. Al-Akraa, A.M. Mohammad, M.S. El-Deab, B.E. El-Anadouli, Int. J. Hydrogen Energy, 2015, **40**, 1789.
- [4] R. Gupta, S.K. Guin, S. K. Aggarwal, Electrochim. Acta, 2014, **116**, 314.
- [5] A. Maksic, Z. Rakocevic, M. Smiljanic, M. Nenadovic, S. Strbac, J. Power Sources, 2015, **273**, 724.
- [6] H. An, L. Pan, H. Cui, D. Zhou, B. Wang, J. Zhai, Q. Li, Y. Pan, J. Electroanal. Chem., 2015, **741**, 56.
- [7] F. Zhang, D.Zhou, M. Zhou, J. Energy Chem., 2016, **25**, 71.
- [8] D. Renard, C. McCain, B. Baidoun, A. Bondy, K. Bandyopadhyay, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, **463**, 44.
- [9] F. Munoz, C. Hua, T. Kwong, L. Tran, T. Q. Nguyen, J. L. Haan, Appl. Catal. B Environmental, 2015, **174–175**, 323.
- [10] M. del C. Aguirre, A.S. Fuentes, A. F. Filippin, Procedia Materials Science, 2015, **93**, 12.
- [11] S. Lankiang, M. Chiwata, S. Baranton, H. Uchida, C. Coutanceau, Electrochim. Acta, 2015, **182**, 131.
- [12] F. Tzorbatzoglou, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Appl. Catal. B Environmental, 2015, **174–175**, 203.
- [13] S. Štrbac, M. Smiljanić, Z. Rakočević, J. Electroanal. Chem., 2015, **755**, 115.
- [14] O.A. Petrii, J. Solid State Electrochem., 2008, **12**, 609.
- [15] P. Piela, A. Czerwiński, Przem. Chem., 2006, **85**, 13.
- [16] P. Piela, A. Czerwiński, Przem. Chem., 2006, **85**, 164.
- [17] F.A. Lewis, *The palladium/hydrogen system*, Academic Press, New York, 1967.
- [18] M. Tkacz, J. Chem. Phys., 1998, **108** (5), 2084.
- [19] T. Graham, Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1866, **156**, 399.
- [20] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwiński, J. Skowroński, M. Kopczyk, M. Bełtowska-Brzezińska, J. Solid State Electrochem., 2001, **5**, 229.
- [21] G. Wójcik, M. Kopczyk, H. Drulis, M. Bełtowska-Brzezińska, Wiad. Chem., 1995, **49**, 285
- [22] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005.
- [23] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, Postępy fizyki, 2005, **56**, 168.
- [24] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature, 2001, **414**, 353.
- [25] J. Kijeński, Przem. Chem., 2005, **84**, 799.
- [26] T.B. Flanagan, Y. Sakamoto, Plat. Met. Rev., 1993, **37**, 26.
- [27] Y. Sakamoto, K. Baba, T.B. Flanagan, Z. Phys. Chem. N. F., 1988, **158**, 223.
- [28] Y. Sakamoto, K. Yuwasa, K. Hirayama, J. Less-Common Met., 1982, **88**, 115.
- [29] F.A. Lewis, Z. Phys. Chem. N. F., 1985, **146**, 171.
- [30] Y. Sakamoto, F.L. Chen, M. Ura, T.B. Flanagan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1995, **99**, 807.
- [31] E. Wicke, K. Frölich, Z. Phys. Chem. N. F., 1989, **163**, 35.
- [32] R. Burch, Trans. Faraday. Soc., 1970, **66**, 736.
- [33] T.B. Flanagan, W.A. Oates, Annu. Rev. Mater. Sci., 1991, **21**, 269.
- [34] Z.P. Zagórski, Wiad. Chem, 2007, **61**, 963.
- [35] D.V. Sokolski Hydrogenation in solutions, Nauka, Alma-Ata, 1962.
- [36] R. Woods, Electrochim. Acta, 1969, **14**, 632.
- [37] D.A.J. Rand, R. Woods, J. Electroanal. Chem., 1973, **44**, 83.
- [38] S.H. Cadle, Anal. Chem., 1974, **46**, 587.
- [39] R.V. Bucur, L. Stoicovici, J. Electroanal. Chem., 1970, **25**, 342.
- [40] R.V. Bucur, V. Mecea, E. Indrea, J. Less-Common Met., 1976, **49**, 147.

- [41] J.-P. Chevillot, J. Farcy, C. Hinnen, A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **64**, 39.
- [42] G.A. Frazier, R. Glosser, *J. Less-Common Met.*, 1980, **74**, 89.
- [43] R.V. Bucur, V. Mecea, *Surf. Techn.*, 1980, **11**, 305.
- [44] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **106**, 245.
- [45] M. Nicolas, L. Dumoulin, J.P. Burger, *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, 3125.
- [46] M. Nicolas, H. Raffy, L. Dumoulin, J.P. Burger, *J. Less-Common Met.*, 1987, **130**, 61.
- [47] K. Gossner, E. Mizera, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **125**, 359.
- [48] L.A. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, 2689.
- [49] R.V. Bucur, T.B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1974, **88**, 225.
- [50] J.M. Rosamilia, J.A. Abys, B. Miller, *Electrochim. Acta*, 1991, **36**, 1203.
- [51] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Enami, Y. Matsuda, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 1991, **36**, 1235.
- [52] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 2427.
- [53] G.A. Attard, A. Bannister, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **300**, 467.
- [54] G.T. Cheek, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **277**, 341.
- [55] G.T. Cheek, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **368**, 133.
- [56] L. Gräsjo, M. Seo, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **296**, 233.
- [57] N. Yamamoto, T. Ohsaka, T. Terashima, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **296**, 463.
- [58] A. Czerwiński, S. Zamponi, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **304**, 233.
- [59] A. Czerwiński, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **316**, 211.
- [60] A. Czerwiński, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **322**, 373.
- [61] G. Maruszczak, A. Czerwiński, *Anal. Lett.*, 1995, **28**, 2547.
- [62] I. Kiersztyn, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1999.
- [63] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, J. Czaplą, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **471**, 190.
- [64] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **492**, 128.
- [65] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 3680.
- [66] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 2037.
- [67] A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 431.
- [68] A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **379**, 487.
- [69] M. Czauderna, G. Maruszczak, A. Czerwiński, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1995, **199**, 375.
- [70] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, M. Łańcucka, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **386**, 207.
- [71] A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 1995, **69**, 699.
- [72] A. Czerwiński, J. Frydrych, I. Kiersztyn, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 2549.
- [73] A. Czerwiński, M. Czauderna, G. Maruszczak, I. Kiersztyn, R. Marassi, S. Zamponi, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 81.
- [74] M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostregą, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **460**, 30.
- [75] M. Grdeń, J. Kotowski and A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 1999, **3**, 348.
- [76] M. Grdeń, J. Kotowski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, **4**, 273.
- [77] M. Grdeń, A. Paruszevska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **502**, 91.
- [78] M.Y. Rusanowa, M. Grdeń, A. Czerwiński, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T. Y.Safonowa, *J. Solid State Electrochem.*, 2001, **5**, 212.
- [79] A. Frydrychewicz, A. Czerwiński, K. Jackowska, *Synthetic Metals*, 2001, **121**, 1401.
- [80] M. Grdeń, A. Piascik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **532**, 35.
- [81] M. Grdeń K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **7**, 43.
- [82] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 321.
- [83] M. Grdeń, K. Klimek, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 2221.

- [84] A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 1186.
- [85] M. Grdeń, A. Czerwiński, *J Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 375.
- [86] M. Grdeń, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 909.
- [87] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Łukaszewski, M. Grdeń, [w:] *Electrocatalysis*, V. Birss, A. Wieckowski (Red.), Electrochemical Society, 2005, str. 53.
- [88] M. Łukaszewski, K. Kuśmierczyk, J. Kotowski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 69.
- [89] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 2435.
- [90] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573**, 87.
- [91] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 523.
- [92] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3161.
- [93] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Anal. Lett.*, 2004, **37**, 967.
- [94] A. Czerwiński, M. Grdeń, M. Łukaszewski, *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**, 411.
- [95] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 1121.
- [96] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, M. Grdeń, H. Siwek, *Przem. Chem.*, 2004, **83**, 508.
- [97] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2005, **9**, 1.
- [98] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3112.
- [99] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 38.
- [100] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 87.
- [101] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4728.
- [102] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, H. Siwek, S. Obrębowski, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2006, **9**, 419.
- [103] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2006, **9**, 409.
- [104] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 339.
- [105] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 137.
- [106] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 846.
- [107] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 2007, **81**, 847.
- [108] M. Łukaszewski, A. Żurowski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 671.
- [109] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Wiad. Chem.*, 2007, **61**, 361.
- [110] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **606**, 117.
- [111] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 1231.
- [112] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 1589.
- [113] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3752.
- [114] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7583.
- [115] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7812.
- [116] M. Łukaszewski, A. Żurowski, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 1598.
- [117] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Alloys Comp.*, 2009, **473**, 220.
- [118] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**, 813.
- [119] A. Czerwiński, Z. Rogulski, S. Obrębowski, H. Siwek, I. Paleska, M. Chotkowski, M. Łukaszewski, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 559.
- [120] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 978.
- [121] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **637**, 13.
- [122] M. Łukaszewski, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2010, **89**, 704.
- [123] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, 1279.
- [124] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **638**, 123.
- [125] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 1150.
- [126] K. Drążkiewicz, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2010, **89**, 1230.
- [127] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 14567.

- [128] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta.*, 2010, **56**, 235.
- [129] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Solid State Ionics*, 2011, **190**, 18.
- [130] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta.*, 2011, **56**, 2344.
- [131] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **651**, 131.
- [132] M. Soszko, M. Łukaszewski, Z. Mianowska, K. Drążkiewicz, H. Siwek, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1195.
- [133] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1201.
- [134] M. Soszko, M. Łukaszewski, Z. Mianowska, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 3513.
- [135] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, *Chem. Edu.*, 2011, **16**, 138.
- [136] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2477.
- [137] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2489.
- [138] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 2533.
- [139] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2012, **20**, 175.
- [140] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2013, **107**, 269.
- [141] K. Hubkowska, U. Koss, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **704**, 10.
- [142] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *Materials*, 2013, **6**, 4817.
- [143] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, U. Koss, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2014, **132**, 214.
- [144] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2014, **48**, 40.
- [145] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2015, **94**, 291.
- [146] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **756**, 124.
- [147] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **757**, 80.
- [148] Z. Rogulski, M. Łukaszewski, P. Piela, A. Czerwiński, *Bull. Polish Hydrogen Fuel Cell Assoc.*, 2011, **6**, 50.
- [149] J.M. Skowroński, T. Rozmanowski, P. Krawczyk, Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, **8**, 1.
- [150] J.M. Skowroński, A. Czerwiński, T. Rozmanowski, Z. Rogulski, P. Krawczyk, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5677.
- [151] G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1525.
- [152] M. Baldauf, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**, 2145.
- [153] W.-S. Zhang, X.-W. Zhang, X.-G. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **458**, 107.
- [154] P. Millet, M. Srour, R. Faure, R. Durand, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 478.
- [155] T.-C. Wen, C.-C. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 988.
- [156] C.-C. Hu, T.-C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2996.
- [157] C.-C. Hu, T.-C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 1376.
- [158] B.I. Podlovchenko, E.A. Kolyadko, S. Lu, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **399**, 21.
- [159] P. Manolatos, M. Jerome, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 359.
- [160] Y. Li, Y.-T. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, **21**, 281.
- [161] M.T. Giacomini, M. Balasubramanian, S. Khalid, J. McBreen, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A588.
- [162] K. Winkler, A. de Bettencourt-Dias, A. L. Balch, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1386.
- [163] T.Y. Safonova, D.R. Khairullin, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, S.Y. Vassiliev, *Electrochim Acta*, 2005, **50**, 4752.
- [164] M.Y. Rusanova, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Y. Safonova, S.Y. Vassiliev, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, **36**, 457.

- [165] Y.E. Roginskaya, E.N. Lubnin, T.Y. Safonova, A.L. Chuvillin, E.D. Politova, G.A. Tsirlina, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, **39**, 253.
- [166] L.M. Plyasova, I.Y. Molina, S. V. Cherepanova, N.A. Rudina, O.V. Sherstyuk, E.R. Savinova, S.N. Pronkin, G.A. Tsirlina, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, **38**, 1116.
- [167] G.A. Tsirlina, E.L. Nagaev, M.Y. Rusanova, *Phys. Lett. A*, 2000, **267**, 71.
- [168] G.A. Tsirlina, S.B. Baronov, F.M. Spiridonov, M.Y. Rusanova, T.Y. Safonova, O.A. Petrii, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, **36**, 1179.
- [169] G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Y. Safonova, I.M. Papisov, S.Y. Vassiliev, A.E. Gabrielov, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 3749.
- [170] O.A. Petrii, T. Y. Safonova, G. A. Tsirlina, M. Y. Rusanova, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4117.
- [171] P.N. Bartlett, B. Gollas, S. Guerin, J. Marwan, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, 2002, **4**, 3835.
- [172] P.N. Bartlett, J. Marwan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2895.
- [173] A. Rose, S. Maniguet, R.J. Mathew, C. Slater, J. Yao, A.E. Russell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3220.
- [174] J. Paillier, L. Roué, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, E1.
- [175] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1925.
- [176] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1937.
- [177] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1943.
- [178] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **532**, 121.
- [179] B. Łosiewicz, L. Birry, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **611**, 26.
- [180] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **6593**, 159.
- [181] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3356.
- [182] M.H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 5292.
- [183] M.H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6317.
- [184] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 6195.
- [185] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6845.
- [186] H. Duncan, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **621**, 62.
- [187] F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **588**, 32.
- [188] F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **602**, 145.
- [189] G. Denuaualt, C. Milhano, D. Pletcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3545.
- [190] A. Frydrychewicz, A. T. Bieguński, K. Jackowska, G. A. Tsirlina, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 1085.
- [191] A. Frydrychewicz, S.Y. Vassiliev, G.A. Tsirlina, K. Jackowska, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1885.
- [192] S.-Z. Chu, H. Kawamura, M. Mori, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 92.
- [193] S. Bouhtiyia, L. Roué, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 2912.
- [194] C. Lebouin, Y.S. Olivier, E. Sibert, P. Millet, M. Maret, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **626**, 59.
- [195] M.C. Oliveira, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 647.
- [196] M.C. Oliveira, *Mater. Sci. Forum*, 2006, **514–516**, 456.
- [197] O. Corduneanu, V.C. Disculescu, A.-M. Chiorcea-Paquin, A.-M. Oliveira-Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **624**, 97.
- [198] P. Bertoncello, M. Peruffo, P.R. Unwin, *Chem. Commun.*, 2007, 1597.
- [199] H. Scholl, T. Błaszczak, A. Leniart, K. Polański, *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**, 308.
- [200] W.-S. Zhang, X.-W. Zhang, X.-G. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **458**, 107.
- [201] P.M. Skitał, P.T. Sanecki, K. Kaczmarski, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 5604.
- [202] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 2199.
- [203] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.* 1999, **293–295**, 468.
- [204] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.*, 2000, **311**, 283.

- [205] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.*, 2001, **316**, 280.
- [206] S. Guerin, G. S. Attard, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 544.
- [207] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 716.
- [208] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **554–555**, 273.
- [209] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, E104.
- [210] P. Zoltowski, E. Makowska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2935.
- [211] S. Chen, B. D. Adams, A. Chen, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 61.
- [212] B. D. Adams, G. Wu, S. Nigro, A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6930.
- [213] B. D. Adams, C. K. Ostrom, A. Chen, *Langmuir*, 2010, **26**, 7632.
- [214] M. Stojewski, J. Kowalska, R. Jurczakowski, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3707.
- [215] A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 493.
- [216] J.-W. Lee, S. I. Pyun, S. Filipek, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1603.
- [217] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir*, 2015, **31**, 1605.
- [218] P. Połczyński, R. Jurczakowski, *J. Power Sources*, 2016, **305**, 233.
- [219] A. Lasia, R. Jurczakowski, B. Łosiewicz, *ECS Trans.*, 2007, **2**, 11.
- [220] T.B. Flanagan, J.D. Clewley, *J. Less-Common Met.*, 1982, **83**, 127.
- [221] R. Balasubramaniam, *J. Alloys Comp.*, 1997, **253–254**, 203.
- [222] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Prog. Solid St. Chem.*, 1995, **23**, 291.
- [223] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *J. Alloys Comp.*, 2005, **404–406**, 16.
- [224] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *J. Less-Common Met.*, 1983, **92**, 131.
- [225] B. Baranowski, *Wiad. Chem.*, 1992, **46**, 21.
- [226] D. Wang, T.B. Flanagan, T. Kuji, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4244.
- [227] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1400.
- [228] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1409.
- [229] T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 280.
- [230] M.J. Vasile, C.G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 865.
- [231] R.C. Wolfe, K.G. Weil, B.A. Shaw, H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, B82.
- [232] L. Dębowska, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 2008, **82**, 643.
- [233] G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, 1998, **57**, 137.
- [234] A. Züttel, C. Nützenadel, G. Schmid, D. Chartouni, L. Schlapbach, *J. Alloy. Comp.*, 1999, **293–295**, 472.
- [235] M.W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **109**, 253.
- [236] H. Yoshitake, G. Muto, K. Ota, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **401**, 81.
- [237] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **357**, 47.
- [238] G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1240.
- [239] R.V. Bucur, F. Bota, *Electrochim. Acta*, 1982, **27**, 521.
- [240] J. Tosques, M.H. Martin, L. Roué, D. Guay, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 15810.
- [241] M. Soszko, J. Dłubak, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **729**, 27.
- [242] K. Frölich, H.G. Severin, R. Hempelmann, E. Wicke, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1980, **119**, 33.
- [243] E. Wicke, *J. Less-Common Met.*, 1980, **74**, 185.
- [244] S. Thiebaut, A. Bigot, J.C. Achard, B. Limacher, D. Leroy, A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Comp.*, 1995, **231**, 440.
- [245] T.B. Flanagan, S. Luo, *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, **28**, 49.
- [246] H. Noh, W. Luo, T.B. Flanagan, *J. Alloys Comp.*, 1993, **196**, 7.
- [247] J.A.S. Green, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, 971.
- [248] J.D. Clewley, J.F. Lynch, T.B. Flanagan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1977, **73**, 494.
- [249] D.F. Teter, D.J. Thoma, *Metall. Trans. B*, 2000, **31B**, 667.

- [250] T.B. Flanagan, B.S. Bowerman, G.E. Biehl, *Scripta Met.*, 1980, **14**, 443.
- [251] A. Czerwiński, Z. Rogulski, J. Dłubak, A. Gumkowska, M. Karwowska, *Przem. Chem.*, 2009, **88**, 642.
- [252] A. Züttel, C. Nützenadel, G. Schmid, C. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **162–163**, 571.
- [253] A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M.T. Reetz, D. Fritsch, R. Kirchheim, *J. Alloy. Comp.*, 1999, **293–295**, 480.
- [254] T. Kuji, H. Uchida, M. Sato, W. Cui, *J. Alloys Comp.*, 1999, **293–295**, 19.
- [255] E.A. Crespo, S. Claramonte, M. Ruda, S. Ramos de Debiaggi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 6037.
- [256] S. Szpak, P.A. Mosier-Boss, S.R. Scharber, J.J. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **337**, 147.
- [257] J.-W. Lee, S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1777.
- [258] I.A. Bagotskaya, *Zhurn. Fiz. Khimii*, 1962, **36**, 2667.
- [259] A. Lasia, D. Grégoire, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3393.
- [260] O. Yepez, P.G. Pickup, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2005, **8**, E35.
- [261] O. Yepez, B.R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.* 1999, **29**, 1185.
- [262] O. Yepez, B.R. Scharifker, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 99
- [263] D. A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1355.
- [264] R. Schumacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 329.
- [265] M.R. Deakin, D.A. Buttry, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1147A.
- [266] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206.
- [267] B.E. Conway, *Electrochemical Capacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academia/Plenum Publishers, New York 1999.
- [268] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, Patent RP 204948, 2010.
- [269] R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, 2000, **134**, 179.
- [270] E. Frąckowiak, F. Béguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937.
- [271] B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539.
- [272] P. Piela, Z. Rogulski, M. Krebs, E. Pytlik, M. Schmalz, J. Dłubak, M. Karwowska, A. Gumkowska, A. Czerwiński *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A254.
- [273] Z. Rogulski, J. Dłubak, M. Karwowska, M. Krebs, E. Pytlik, M. Schmalz, A. Gumkowska, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2009, **195**, 7517.
- [274] M. Karwowska, T. Jaroń, K.J. Fijałkowski, P.J. Leszczyński, Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2014, **263**, 304.
- [275] M. Karwowska, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2016

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2016

Redakcja miesięcznika PTChem „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2016 r. będzie wynosiła **231 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTChem, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2016 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

Członkowie PTChem, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTChem Warszawa, ul. Freta 16
Bank BGŻ
54 2030 0045 1110 0000 0261 6290

WYRÓŻNIONE PRACE DOKTORSKIE LUB HABILITACYJNE

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną podjęła decyzję o utworzeniu nowego działu, zatytułowanego „Wyróżnione prace doktorskie i habilitacyjne”. Redakcja przyjmuje do publikacji artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy.

Objętość prac nie powinna przekraczać piętnastu stron maszynopisu. Artykuły powinny zawierać: przedstawienie doniosłości podjętej tematyki badawczej, cel rozprawy doktorskiej lub habilitacyjnej oraz w miarę zwięzły opis uzyskanych wyników przedstawiony w możliwie przystępny sposób a także wnioski końcowe.

W notce biograficznej autora poza standardowymi informacjami powinny zostać zamieszczone następujące dane: termin obrony pracy doktorskiej lub kolokwium habilitacyjnego, Rada Wydziału, przed którą toczył się przewód, nazwisko promotora (dotyczy rozpraw doktorskich) oraz nazwiska recenzentów.

Serdecznie zapraszamy doktorów habilitowanych oraz doktorów, których prace zostały wyróżnione w ciągu ostatniego roku do nadsyłania swoich prac.



Polskie Towarzystwo Chemiczne
Seksja Chemii Organicznej

Zakład Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny
Politechniki Wrocławskiej

Zapraszają do udziału w VIII seminarium p.t.:

**„Postępy w syntezie
związków nieracemicznych”**

które odbędzie się w dniach **19-22 października 2016**
w **Łądku Zdroju**
<http://org.wch.pwr.edu.pl/konf>

Zapraszamy do deklarowania udziału oraz wystąpień w formie:
wykładów (30 min) lub komunikatów (15 min).

Informacje o terminach i opłatach dostępne na stronie internetowej:
<http://org.wch.pwr.edu.pl/konf>

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substancji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna

Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w roztworach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.

Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzężeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne **wartościowe** materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkową ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informację na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNISW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamania i naruszania zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, łącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również **za strony drukowane w kolorze** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów**: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., **nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych**).
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
 - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
 - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
 - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
 - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**

- **notki o autorach** pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. **Pliki jakie należy przekazać do Redakcji**),

- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
- **dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.**
- **Tabele, rysunki, fotografie**
Tabele i rysunki **powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście** oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczotki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.
Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).
Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, **każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.**
- **Piśmiennictwo cytowane**
Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.
W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.
[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.
[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.
W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.
[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.
[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999
W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.
[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać **jeden** plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkował **czarno-białym wydrukiem wersji papierowej**. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysłać pocztą elektroniczną na adres: *beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl* lub *wchem@chem.uni.wroc.pl*, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Aleksandra KUBICZ, Wiesław WĄTOREK: Bronisława Morawiecka 1926–2016	139
Aleksandra REDZICKA, Beata TYLIŃSKA: Synteza i aktywność biologiczna pochodnych pirolo[2,3- <i>d</i>]- pirydazyny	141
Olga OTŁOWSKA, Magdalena ŚLIWKA-KASZYŃSKA, Aleksander KOŁODZIEJCZYK: Izolacja i identyfi- kacja naturalnych substancji barwiących obecnych w próbkach farb artystycznych i tkaninach pochodzenia historycznego	163
Barbara SZCZĘŚNIAK, Jerzy CHOMA, Mietek JARONIEC: Aminy biogenne w aspekcie ich roli w orga- nizmach żywych	189
Mariusz ŁUKASZEWSKI, Michał GRDEŃ: Badanie elektrochemicznej absorpcji wodoru w palladzie i jego stopach przy użyciu elektrod o ograniczonej objętości	219
Informacje	253

W NASTĘPNYCH ZESZYTACH UKAŻĄ SIĘ:

- Przemysław ZAWADZKI, Wojciech CZARDYBON, Anna CHROBOK: Reakcje utleniania wybranych grup funkcyjnych z wykorzystaniem oxonu® jako źródła tlenu cząsteczkowego
- Joanna GOTKOWSKA, Dorota G. PIOTROWSKA: 1'-homonukleoz(t)ydy – synteza i aktywność biologiczna