

Magdalena Ludwik-Pardała*

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA SUROWCÓW WĘGLOWYCH W INNOWACJACH TECHNOLOGICZNYCH

Streszczenie

W artykule przedstawiono stan badań nad możliwością innowacyjnego wykorzystania surowców węglowych, między innymi do wytwarzania energii elektrycznej w węglowych ogniwach paliwowych. Szczególny nacisk został położony na osiągnięcia naukowe w dziedzinie nanostruktur węglowych. Przedstawiono charakterystykę i właściwości materiałów węglowych, takich jak: nanoporowate materiały węglowe, nanorurki węglowe, grafen i fulereny.

The coal implementation prospectives in innovative applications

Abstract

The article presents the state-of-the-art on the potential innovative application of coal in electricity generation applying direct carbon fuel cells. Particular emphasis is put on R&D achievements in the area of carbon nanostructures. Presented are the characteristics and properties of such carbon materials as: nonporous carbon materials, carbon nanotubes, graphene and fullerenes.

1. WPROWADZENIE

Węgiel jest postrzegany przede wszystkim jako paliwo, zaspokajające potrzeby energetyczne większości krajów świata. Energetyczne zasoby węgla brunatnego i kamiennego są szacowane na około 200 lat (Stańczyk 2008). W przyrodzie występuje on nie tylko jako paliwo kopalne, lecz także w wielu innych formach pozwalających na jego wielorakie zastosowanie. W stanie związanym występuje w postaci tlenku węgla (IV) w atmosferze i hydrosferze, w soli kwasu węglowego i paliwach kopalnych w litosferze i w hydrosferze (rozpuszczone wodorowęglany zawierające jon HCO_3^-) oraz w postaci różnorodnych związków organicznych w organizmach żywych (pierwiastek C stanowi około 20% masy ciała człowieka).

Węgiel w stanie wolnym może występować w różnych odmianach alotropowych: diamentu, grafitu, fulerenów, grafenu i lonsdaleitu. Materiały zawierające w swojej strukturze jedną z odmian alotropowych węgla, ze względu na różnorodne właściwości, znajdują szerokie zastosowanie. Do najbardziej popularnych i powszechnie stosowanych materiałów wytwarzanych na bazie węgla można zaliczyć między innymi: sorbenty węglowe, konstrukcyjne i izolacyjne węglowe materiały porowate, włókna węglowe, smary grafitowe. Na przykład węgle aktywne są stosowane w procesach przemysłowych, w medycynie, chemii oraz energetyce. Popularne adsorbenty węglowe są wykorzystywane do usuwania siarkowodoru z gazu ziemnego, oczyszczania wody pitnej (usuwania zanieczyszczeń organicznych)

* Główny Instytut Górnictwa

i odpadowej (pestycydów, detergentów, metali ciężkich, barwników), odzyskiwania par węglowodorów podczas przeładunku rozpuszczalników, usuwania par rtęci z powietrza, oczyszczania powietrza w systemach klimatyzacyjnych. W mniejszej skali są wykorzystywane jako porowate materiały w postaci sit molekularnych do rozdziału mieszanin gazowych oraz jako katalizatory i nośniki katalizatorów. Szacuje się, że światowa produkcja różnego typu węgli aktywnych wynosi obecnie około 390 000 t/rok i wzrasta o około 7% rocznie. Do krajów o największym zużyciu węgli aktywnych zalicza się Japonię i Stany Zjednoczone. Szybki wzrost znaczenia węgli aktywnych w tych krajach jest spowodowany zarówno zwiększonym zapotrzebowaniem w wymienionych tradycyjnych dziedzinach, jak i rozwojem nowych technologii bazujących na wykorzystaniu materiałów porowatych. Należą do nich m.in. nowoczesne systemy magazynowania energii (Czepirski, Bałys 2009) oraz procesy magazynowania paliw gazowych, takich jak gaz ziemny i wodór. Najbardziej efektywnymi adsorbentami wśród sorbentów węglowych są materiały węglowe o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej.

Prowadzone w ostatnich latach na świecie badania naukowe nad węglem i tworzywami zawierającymi w swoim składzie węgiel zaowocowały wieloma ciekawymi odkryciami. Jednym z nich było odkrycie fulerenów przez profesorów H. Kroto i R. Smalley'a (uhonorowanych nagrodą Nobla w 1996 r.). Fulereny są jedną z odmian alotropowych węgla. Mają one strukturę cząsteczki i w przeciwieństwie do diamentu i grafitu nie występują w formie atomowej (Bachmatiuk 2008). Odkrycie fulerenów i ogromny rozwój badań w tym zakresie spowodowały postęp wiedzy o nanostrukturze węgla; na początku lat 90. zostały odkryte nanorurki węglowe, nanokrystality węgla o strukturze cebulkowej oraz nanokapsułki węglowe. Kolejnym bardzo istotnym dokonaniem stało się odkrycie grafenu. W 2010 r. Andre Geim i Konstantin Novoselov otrzymali nagrodę Nobla za odkrycie i zbadanie grafenu – nowej dwuwymiarowej formy węgla o grubości jednej warstwy atomów.

Intensywny rozwój badań nad węglem, jego strukturą i zastosowaniem jest przedmiotem zainteresowania czołowych ośrodków naukowych na świecie.

2. DEFINICJA MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Materiałami węglowymi są nazywane materiały, których wyłącznym lub dominującym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy. Tradycyjne materiały węglowe – wyroby z węgla uszlachetnionego – są wykorzystywane m.in. jako elektrody lub w medycynie (Marsh, Heintz, Rodriguez-Reinoso 1997). Powszechnie znane i stosowane materiały węglowe zawierają w swym składzie także grafit i diament.

Materiały węglowe znajdują szerokie zastosowanie ze względu na swoje właściwości. Do najważniejszych z nich należą:

- wysoka odporność termiczna, charakteryzująca się zachowaniem przez nie prawie niezmienną wytrzymałości mechanicznej do bardzo wysokich temperatur 2500–3000°C,
- bardzo wysoka odporność na gwałtowne zmiany temperatury (wstrząsy cieplne),
- odporność na erozję i korozję,

- odporność na działanie kwaśnych i alkalicznych agresywnych ośrodków ciekłych i gazowych,
- mała gęstość,
- wysoka odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego.

Obecnie na świecie prowadzi się badania nad udoskonaleniem stosowanych oraz wytwarzaniem nowych materiałów węglowych. Do najbardziej obiecujących kierunków badawczych w tej dziedzinie można zaliczyć badania nad zastosowaniem takich materiałów węglowych, jak:

- nanoporowate materiały węglowe,
- grafen,
- fulereny,
- nanorurki węglowe,

Innym, niezwykle ciekawym zastosowaniem węgla są ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio węglem DCFC (*Direct Carbon Fuel Cell*), które zostaną omówione w punkcie 3.4.

3. ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

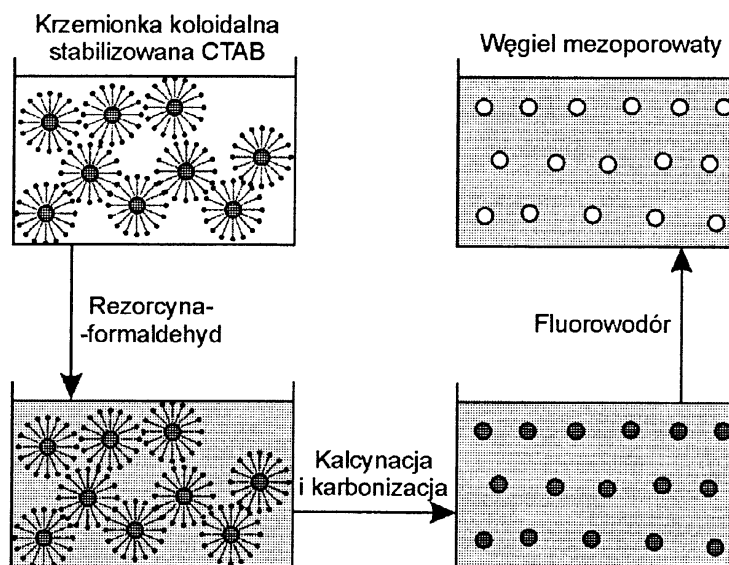
3.1. Nanoporowate materiały węglowe

Podobnie jak adsorbenty węglowe materiały nanoporowate są ciałami stałymi o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów. Na strukturę porowatą składa się system kanałów i szczelin o wymiarach liniowych od ułamka do kilkuset nanometrów. Uporządkowane nanoporowate materiały węglowe zawierają pory o wymiarach 2–100 nm, zbudowane z amorficznego lub grafitopodobnego węgla, powstającego w wyniku karbonizacji różnych materiałów pochodzenia organicznego, takich jak: drewno, węgiel kamienny i brunatny, torf. Otrzymywanie nanoporowatych materiałów węglowych przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie w wyniku karbonizacji, a następnie aktywacji karbonizatu powstają węgle aktywne o nieuporządkowanej i niejednorodnej budowie strukturalnej (Strupiński i in. 2009). W drugim etapie w celu otrzymania jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych konieczne jest zastosowanie metod syntezy, pozwalających na kontrolowanie wymiaru powstających porów. Jedną z nich jest tworzenie replik węglowych z wykorzystaniem matryc nieorganicznych, w tym przede wszystkim matryc krzemionkowych. Metody otrzymywania nanoporowatych i uporządkowanych materiałów węglowych, w których są wykorzystywane matryce, można podzielić w zależności od właściwości matrycy na:

- metody z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych krzemionek (rys. 1),
- metody z wykorzystaniem koloidów lub kryształów koloidalnych.

Synteza nanoporowatych węgli, w czasie której jest kontrolowany wymiar porów, jest ważna z uwagi na ich zastosowanie. Obecnie dzięki takiej kontroli i innowacyjnym technikom wytwarzania możliwe jest wytwarzanie nanostruktur węglowych o bardzo dużej pojemności adsorpcyjnej, katalizatorów o dużej selektywności,

nanoreaktorów i nanoprzewodników, a także modelowych porowatych materiałów węglowych.



Rys. 1. Schemat otrzymywania jednorodnych, nanoporowatych materiałów węglowych – metoda impregnacji matryc krzemionkowych (Strupinski i in. 2009)

Fig. 1. Preparation of homogeneous, nanoporous carbon materials siliceous matrix impregnation method (Strupinski et al. 2009)

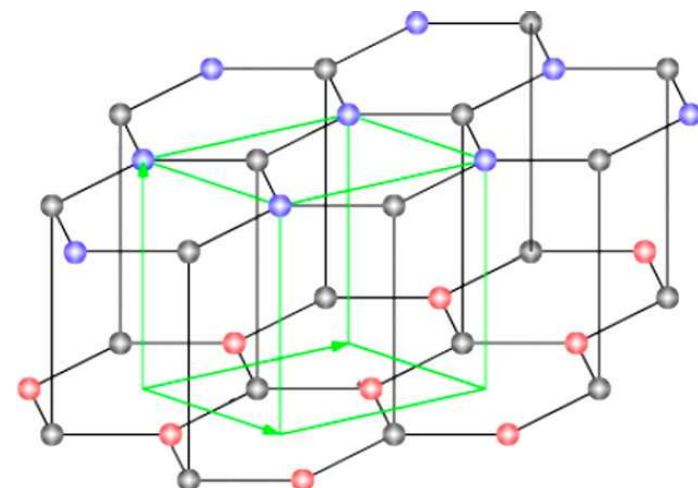
Nanoporowate materiały węglowe znalazły zastosowanie m.in. w oczyszczaniu gazów, odzyskiwaniu rzadkich i cennych metali lub jako katalizatory. Wśród nanoporowatych adsorbentów węglowych można wyróżnić węgle aktywne i aktywne włókna węglowe.

3.2. Grafen

W 2004 r., w warunkach laboratoryjnych, uzyskano jednowarstwowy kryształ grafitu – grafen. Grafen (rys. 2) jest płaską pojedynczą warstwą atomów węgla ciasno upakowanych w dwuwymiarowej strukturze plastra miodu (Strupinski i in. 2009; Vozmediano 2011). Może być zwinięty do zerowymiarowego fulerenu (0D), zrolowany do jednowymiarowej nanorurki (1D) oraz ułożony w stosy jako grafit (3D). Długość wiązania C-C w grafenie wynosi 0,142 nm. Plastry grafenu układają się w stosy w odstępach 0,335 nm, tworząc grafit. Oznacza to, że stos 3 milionów plastrów grafenu miałby tylko jeden milimetr grubości.

Grafen ma właściwości pozwalające na stosowanie go na szeroką skalę w wielu dziedzinach inżynierii materiałowej, ponieważ charakteryzuje się dobrym przewodnictwem ciepła, przezroczystością, równocześnie nie rozprasza energii i nie pochłania światła, jest mocniejszy od stali, a jednocześnie elastyczny. Uważa się, że w przyszłości będzie wykorzystywany jako półprzewodnik ze względu na fakt, że elektrony

poruszają się w nim dziesięciokrotnie szybciej niż w krzemie, nie nagrzewając przewodnika, co jest częstą przyczyną awarii dotychczas produkowanych mikroprocesorów. Badania nad wykorzystaniem grafenu w skali laboratoryjnej pozwoliły na skonstruowanie w Uniwersytecie Kalifornijskim w Los Angeles tranzystora. Modelowy tranzystor zbudowano z grafenu, nanodrutu z krzemku kobaltu i izolatora z tlenku glinu, który pracuje z częstotliwością 300 GHz (najszybszy krzemowy procesor na świecie firmy AMD z serii FX pracuje z częstotliwością 8,429 GHz). Badania przeprowadzone w Massachusetts Institute of Technology, a także modele skonstruowane przez inżynierów IBM (tranzystor z grafenu 155 GHz), wskazują, że tranzystory bazujące na grafenie, być może zastąpią kiedyś tradycyjną technologię krzemową.



Rys. 2. Model struktury grafenu (Vozmediano 2011)

Fig. 2. The structure of graphene (Vozmediano 2011)

Interesującą cechą grafenu jest wytworzenie silnego pola quasi-magnetycznego. Po raz pierwszy zjawisko wytwarzania silnego pola quasi-magnetycznego w grafenie zostało opisane przez Michaela Crommie z Lawrence Berkeley National Laboratory. Zaobserwowano, że miejscowe rozciągnięcie struktury kryształu grafenu powoduje silne oddziaływanie elektronów walencyjnych atomów węgla, podobne do oddziaływania bardzo silnego pola magnetycznego (300 tesli). Możliwe sposoby wykorzystania tego zjawiska są jeszcze nieznane, ale jest ono kolejnym dowodem na potencjał tkwiący w tym materiale. Geim i Novoselov nagrodzeni w 2010 r. nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki za badania nad grafenem, dokonali modyfikacji tego materiału, uzyskując fluorografen. Jest to substancja przezroczysta o właściwościach podobnych do właściwości teflonu, o takich cechach charakterystycznych, jak: odporność termiczna, duża wytrzymałość mechaniczna i izolacyjność. Fluorografen może zostać w przyszłości wykorzystany do produkcji powłok ochronnych, kompozytów i diod świetlnych.

Badania nad wykorzystaniem grafenu dotyczą także magazynowania energii i jej powtórnego wykorzystania. Przede wszystkim w budowie superkondensatorów o większej pojemności niż obecnie komercyjnie stosowane. Dzięki grafenowi ich wydajność

może zwiększyć się nawet do pięciu razy. Badania nad superkondensatorami o dużej pojemności, z wykorzystaniem grafenu, wykazały, że ładują się szybko i pozostają równie skuteczne po nieskończonej liczbie cykli powtórnych ładowań (Drabińska i in. 2010). Badania nad wykorzystaniem grafenu są prowadzone również w dziedzinie optoelektroniki w zakresie stosowania w fotodetektorach światłowodowych, a także w konstrukcjach obwodów fotoelektrycznych i ekranów LCD, wyświetlaczy dotykowych, źródeł światła, baterii słonecznych, a także czujników wykrywających obecność szkodliwych substancji.

3.3. Fulereny

Fulereny mają interesujące właściwości fizyczne i chemiczne, ponieważ wszystkie wiązania między atomami węgla w cząsteczce są identyczne i wykazują hybrydyzację sp^2 . Powierzchnię fulerenów tworzą sprzężone pięcio- i sześćoatomowe pierścienie zbudowane z atomów węgla, tworząc trójwymiarową strukturę (rys. 3). Pierścień fulerenów może składać się z kilkudziesięciu lub kilkuset atomów węgla. Teoretycznie najmniejszy fuleren może zawierać 20 atomów węgla (12 pięciokątów węglowych), ale występowania w stanie wolnym tak małego fulerenu nie potwierdzono, ponieważ nie wszystkie fulereny są na tyle stabilne chemicznie, aby dało się udowodnić ich istnienie. Najbardziej trwałe odmiany fulerenów, to: C₃₂, C₄₄, C₅₀, C₅₈, C₆₀, C₇₀, C₅₄₀, C₉₆₀. Najmniejszą uzyskaną cząsteczką fulerenu jest C₃₆, który szybko utlenia się w obecności powietrza; najbardziej stabilnym pod względem chemicznym jest fuleren C₆₀. Fuleren ten jest dwudziestościanem złożonym z 60 atomów węgla. Jego duża stabilność wynika m.in. z faktu, że wszystkie atomy węgla są połączone wiązaniami typu sp^2 , a zamknięta struktura sprawia, że nie występują momenty dipolowe i centra o nierównomiernej aktywności chemicznej. Oznacza to, że fuleren C₆₀ nie ma niesparowanych elektronów, co ogranicza jego aktywność chemiczną (Mazurkiewicz 2007).



Rys. 3. Fulereny (Pęczkowski 2005)

Fig. 3. Fullerenes (Pęczkowski 2005)

Odkrycie fulerenów było przypadkowe i miało miejsce podczas badań nad zachowaniem się grafitu w czasie aktywacji laserowej w przestrzeni kosmicznej (Przygodzki, Włochowicz 2001). Aktywacja laserem jest ciągle najbardziej popularną metodą otrzymywania fulerenów; oprócz niej fulereny otrzymuje się metodą elektroлізу i promieniową.

Fulereny charakteryzują się czarną barwą i metalicznym połyskiem. Można je podzielić na:

- Fulereny endohedralne – są to fulereny, wewnątrz których został uwieczony obcy atom; dotychczas udało się umieścić w fulerenach endohedralnych wszystkie pierwiastki układu okresowego. Po raz pierwszy zostały one otrzymane (La@C60) przez J. Heatha w 1987 r. W zależności od rodzaju atomu wprowadzonego do wnętrza klatki, fulereny wykazują różne właściwości, np. izolatorów lub półprzewodników. W ten sposób, przez umieszczenie we wnętrzu fulerenu C60 atomu metalu, uzyskuje się metalofulereny. W metalofulerenach między atomami metalu umieszczonego wewnątrz klatki fulerenu następuje wymiana ładunku elektrycznego, co sprawia, że staje się on dobrym przewodnikiem. Metalofulereny charakteryzują się aktywnością biologiczną, oddziałując na wirusy, bakterie i żywe komórki. Budowa siatki fulerenu daje możliwość gromadzenia innych pierwiastków m.in. wodoru, który jest trudny do przechowywania i magazynowania, a w ten sposób może być wykorzystywany jako paliwo do zasilania ogniw paliwowych.
- Fulereny egzohedralne – są to fulereny, do których zostały przyłączone z zewnętrznej strony klatki fulerenu obce atomy. Dzięki możliwości przyłączania atomów i cząsteczek wykorzystuje się je do tworzenia środków smarnych i tworzyw o właściwościach elektrooptycznych (przyłączając łańcuchy polimerowe). Można także sfunkcjonalizować przyłączone atomy i tworzyć rozbudowane cząsteczki, na przykład katalizatory o rozbudowanej powierzchni.
- Heterofulereny – są to fulereny, w których nastąpiła częściowa lub całkowita substitucja atomów węgla przez atomy innych pierwiastków. Fulereny te są trudno rozpuszczalne w większości rozpuszczalników, zwłaszcza polarnych.

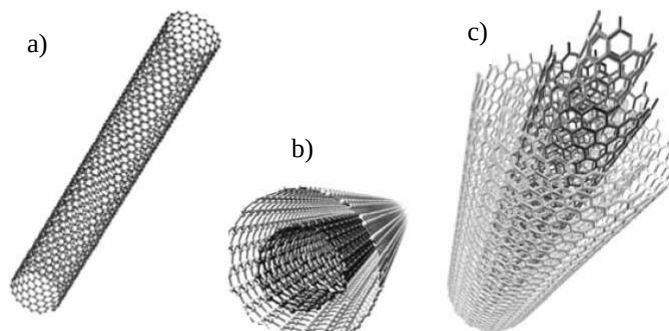
Wykorzystanie fulerenów wynika z przedstawionych wyżej właściwości fizykochemicznych. Można wymienić wiele możliwości ich zastosowania w najbliższych latach (Przygodzki, Włochowicz 2001; Pęczkowski 2005; Mazurkiewicz 2007), np.:

- W biomedycynie (chemia i terapia medyczna):
 - Wykorzystywanie czystych i endohedralnych fulerenów w medycynie, m.in. przez zastosowanie metalofulerenów – wprowadzania atomów metalu do organizmu *in vivo* w celach medycznych.
 - Nowe czynniki kontrastujące w tomografii z wykorzystaniem zjawiska NMR (MRI). W magnetycznej diagnostyce rezonansowej wciąż poszukuje się czynników o lepszych zdolnościach kontrastujących, o szybszej relaksacji protonowej i wyższym stopniu wzmacniania sygnału MNR, przy mniejszym stężeniu. Bardzo obiecujące pod tym względem są fulereny endohedralne, np. polihydroksylowane metalofulereny gadolinowe.
 - Promieniotwórcze wskaźniki oraz preparaty farmaceutyczne. W medycynie jądrowej są badane możliwości wykorzystania metalofulerenów ze względu na odporność na metabolizm oraz wysoką stabilność kinetyczną. Badania nad możliwościami wykorzystania karboksyfulerenów w terapii medycznej, w procesach neurologicznych – starzenie się i choroba Parkinsona – wykazały immunogeniczność fulerenów, na podstawie procesów powstawania specyficznych antyciał w albuminie surowicy krwi królika. Ważne są również badania wykazujące brak toksyczności fulerenów, np. w przypadku rozmnażania się komórek kolonii grzybów, a także ich biotransformacji.

- W fotooptyce i elektronice
Niskie przewodnictwo cieplne fulerenów oraz ich fotoaktywność pozwala na zastosowanie ich jako materiałów fotoczułych, fotoprzewodzących lub fotowoltaicznych. Badania w tym zakresie koncentrują się głównie nad zastosowaniem fulerenów do magazynowania energii świetlnej i ich wykorzystania jako przekaźników elektronów do produkcji paliw lub elektryczności. W dziedzinie fotowoltaiki są poszukiwane nowe materiały, mogące zastąpić stosunkowo drogi krzem (wytworzany w próżni w temperaturze ok. 1500°C) w urządzeniach fotowoltaicznych (baterie słoneczne).
- Elektrochemiczne i materiałowe
Fulerey mogą wchodzić w skład materiałów kompozytowych. Badania wykazały, że dodanie fulereny do aluminium polepsza jego trwałość, natomiast polietylen z niewielką zawartością C60 staje się znacznie twardszy. Fulerey krystalizują w układzie krystalograficznym, tworząc tak zwane kryształy molekularne – fuleryty. Fuleryt poddany wysokiemu ciśnieniu może zmienić strukturę, w wyniku czego powstaje diament lub węgiel amorficzny.

3.4. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe są materiałami o średnicy od ułamka do kilkudziesięciu nanometrów, zbudowane są ze współosiowo zwiniętych w rurkę węglowych warstw grafenowych (Bachmatiuk 2008). Sposób zwijania płaszczyzn nie jest jednakowy dla każdej nanostruktury. Nanorurki różnią się średnicą, długością i kątem skrętności (Bachmatiuk 2008). Stosunek długości nanorurek do ich średnicy umożliwia traktowanie ich jako obiektów jednowymiarowych. Nanorurki węglowe ze względu na budowę, można podzielić na (rys. 4):



Rys. 4. Modele jednościennej (a), dwuściennej (b) i wielościennej (c) nanorurki węglowej (Bachmatiuk 2008)

Fig. 4. Models of single-walled (a), double-walled (b) and polyhedral (c) carbon nanotubes (Bachmatiuk 2008)

- jednościenne (SWCNT ang. *single-walled carbon nanotubes*),
- dwuścienne (DWCNT ang. *double-walled carbon nanotubes*),
- wielościenne (MWCNT ang. *polyhedral carbon nanotubes*).

Jednościenna nanorurka jest uformowana w postaci cylindra (Bachmatiuk 2008) z pojedynczą płaszczyzną grafenową (schematycznie przedstawiono to na rys. 4a). Składa się ona z sieci heksagonalnej i 12 pierścieni pentagonalnych. Średnica takiej nanostruktury wynosi do kilku nanometrów, długość natomiast jest równa nawet do 5–10 μm . Powierzchnia cylindryczna jest zamknięta, co zapewnia wysycenie wiązań C-C. Odległość między atomami węgla w tej strukturze wynosi 0,144 nm (dla grafitu jest równa 0,142 nm). Wśród nanorurek węglowych, nanorurki jednościenne są najbardziej homogeniczne i mają najmniej defektów sieciowych. Obecnie jednościenne nanorurki węglowe otrzymuje się takimi metodami, jak: wyładowanie w łuku elektrycznym, laserowe parowanie, chemiczne osadzanie par.

Na strukturę dwuścienną nanorurki węglowej (rys. 4b) składają się dwa zwinięte współosiowo cylindry. Jest to materiał zachowujący właściwości elektroniczne, takie jakie występują w jednościennych nanorurkach węglowych oraz właściwości mechaniczne charakterystyczne dla wielościennych nanorurek węglowych. Lepsza sztywność dwuściennych nanorurek węglowych w porównaniu z jednościennymi powoduje, że są stosowane w mikroskopii skaningowej oraz nanourządzeniach elektronicznych i mechanicznych (Jorio, Dresselhaus, Dresselhaus 2008).

Dwuścienne nanorurki węglowe można otrzymywać przez otoczkowanie fulerenów (C60) w środku jednościennych nanorurek węglowych. Fulereny umieszczone wewnątrz jednościennych nanorurek węglowych ulegają procesowi koalescencji¹, tworząc wewnętrzną rurkę. Metoda ich wytwarzania polega na wygrzewaniu jednościennych nanorurek węglowych z umieszczonymi wewnątrz fulerenami lub na syntezie nanorurek za pomocą wyładowania w łuku elektrycznym. Na skalę przemysłową dwuścienne nanorurki węglowe o jednolitej strukturze otrzymuje się przez wyładowanie w łuku elektrycznym.

Wielościenna nanorurka (rys. 4c) jest zbudowana z koncentrycznych warstw grafenowych. Odległości między poszczególnymi warstwami są jednakowe i wynoszą 0,34 nm. Wartość ta może ulec zmianie pod wpływem defektów sieciowych. Obecność sił van der Waalsa wywołuje wysoki stopień uporządkowania atomów. Wielościenna nanorurka węglowa można podzielić na:

- cylindryczne – złożone z koncentrycznych współosiowych walców,
- poligonalne – zbudowane z wielokątów,
- w kształcie spirali – zbudowane ze zwoju grafenowego.

Średnica zewnętrzna wielościenną nanorurki węglowej może wynosić do kilkudziesięciu nm, natomiast średnica rdzenia nie przekracza kilkunastu nm. Większość nanorurek zawiera niesymetrycznie zamknięte końce. Obecnie, otrzymywanie wielościennych nanorurek węglowych prowadzi się w identyczny sposób jak dwuściennych nanorurek, przy wykorzystaniu metody wyładowania w łuku elektrycznym, laserowego odparowania lub chemicznego osadzania par. Ta ostatnia technika wzbudza duże zainteresowanie z powodu możliwości otrzymywania na dużą skalę materiału o wysokiej czystości.

¹ Koalescencja – proces, w którym dwie lub więcej cząstek łączy się ze sobą, tworząc pojedynczą cząstkę.

Nanorurki węglowe charakteryzują się różnorodnymi właściwościami (Mazurkiewicz 2007):

- Właściwości chemiczne. Warstwowa struktura nanorurek i ich puste wnętrze może być wykorzystywana do transportu innych atomów, może być też wykorzystywana do wytwarzania nanokapsulek, które mogą pełnić rolę magazynu różnych substancji chronionych przed działaniem czynników zewnętrznych. Ta cecha stwarza możliwość wykorzystania nanorurek do transportowania wprowadzonych do nich substancji, np. leków, których działanie jest skierowane do odpowiednich komórek organizmu. Zastosowanie tego typu sposobu dozowania leku jest postrzegane jako bardzo obiecujące, np. w chemioterapii – w leczeniu niektórych nowotworów (ang. *Direct Delivery of Chemotherapy*).
- Właściwości elektryczne. Struktura elektronowa i przewodnictwo decydują o zastosowaniu nanorurek węglowych zarówno w nanotechnologii, jak i w procesach miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Nanorurki węglowe, ze względu na przewodnictwo, można podzielić na: metaliczne, półprzewodnikowe. Jednościenne nanorurka węglowa może mieć charakter metaliczny lub półprzewodzący. Mieszanina jednościennych nanorurek wykazuje właściwości półmetalów (przewodność rzędu 10^5 S/m). Jednościenne nanorurki węglowe mogą być jednowymiarowymi, czystymi, kwantowymi przewodnikami metalicznymi, które redukują się do kwantowych kropek przy małych wartościach ich długości (w niskich temperaturach przewodnictwo właściwe jest skwantowane). Wielościenne nanorurki węglowe w większości przypadków są przewodnikami prądu elektrycznego. Są one przewodnikami dwuwymiarowymi. Na właściwości elektronowe ma wpływ średnica i chiralność nanorurek węglowych. Pojedyncze nanorurki węglowe o średnicy $> 0,7$ nm strukturą pasmową przypominają strukturę grafitu. Nanorurki o średnicach $< 0,7$ nm są zdefiniowane krzywizną warstwy grafitowej i charakteryzują się przewodnictwem metalicznym.
- Właściwości mechaniczne. Nanorurki węglowe odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, która dla wielościennych nanorurek wynosi $10\text{--}20$ m²/g, a w przypadku nanorurek pojedynczych mieści się w granicach $100\text{--}200$ m²/g. Dzięki obecności pustego rdzenia wewnętrznego nanorurki mają małą gęstość (jednościenne $0,6$ g/cm³, wielościenne $1\text{--}2$ g/cm³). Jednościenne nanorurki węglowe są zaliczane do idealnych włókien molekularnych, o sieci zbudowanej z kowalencyjnych wiązań C-C, należą zatem do najmocniejszych materiałów w przyrodzie. Wytrzymałość włókien węglowych zależy od ułożenia płaszczyzny grafenowej wzdłuż osi włókna grafenowego. Wytrzymałość nanorurek węglowych na rozciąganie jest $50\text{--}100$ razy większa od wytrzymałości stali, przy czym masa nanorurek jest sześciokrotnie mniejsza. Podczas rozciągania długość nanorurki może powiększyć się do 40%, bez naruszenia jej struktury.

Nanorurki węglowe charakteryzują się dużą elastycznością i sprężystością. Dlatego jest możliwe ich zginanie, skręcanie czy osiowe ściskanie. Wykazują zdolność do deformacji, skręcania lub zginania. Zdeformowana nanorurka ma zmienioną chiralność, a zatem zmieniają się jej właściwości elektryczne. Deformacje nanorurek – skręcanie i zginanie są odwracalne, ale takim procesom towarzyszy uwolnienie lub pochłonięcie energii.

3.4. Węglowe ogniwa paliwowe

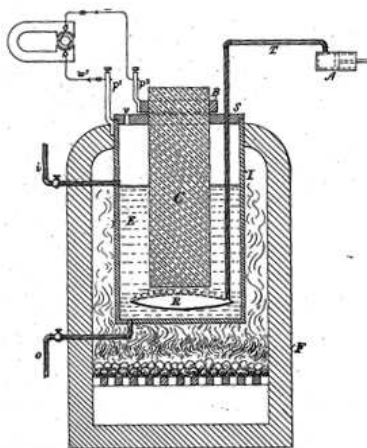
Ogniwa paliwowe zajmują ważną pozycję wśród nowych metod konwersji energii chemicznej na elektryczną. Na świecie są uznawane za najbardziej obiecujące generatory energii elektrycznej zarówno dla elektrowni o wielkiej mocy, jak i małych, rozproszonych generatorów energii, a także jako źródła elektryczności dla napędu pojazdów mechanicznych. Wysoka sprawność ogniwa paliwowego, pracującego cicho, bo pozbawionego ruchomych części mechanicznych i produkującego minimalne ilości zanieczyszczeń, faworyzuje tę technologię dla przyszłościowych źródeł prądu wytwarzania energii elektrycznej. Ogniwami paliwowymi nazywa się elektrochemiczne układy prądotwórcze, czyli ogniwa galwaniczne, które w sposób ciągły są zasilane substratami reakcji elektrodowych, przy równoczesnym ciągłym odprowadzaniu produktów tych reakcji. Rolę tych substratów spełniają przede wszystkim gazy, a w niektórych przypadkach substancje w ciekłym i stałym stanie skupienia. W ogniwach paliwowych zachodzą procesy elektrochemiczne związane z katalitycznym utlenianiem paliwa (wodoru lub węglowodorów) na anodzie i redukcją tlenu na katodzie. Procesom tym towarzyszy wydzielanie się wody, a w przypadku wykorzystania do ich zasilania węglowodorów – również dwutlenku węgla, jako produktów procesów elektrochemicznych. W ogniwach paliwowych zachodzi więc spalanie paliwa z bezpośrednią zamianą energii chemicznej w energię elektryczną. Przewagą tego typu konwersji nad tradycyjnym spalaniem paliw w silnikach cieplnych jest znacznie wyższa teoretyczna sprawność. Z jednostki masy paliwa można w ogniwie paliwowym potencjalnie uzyskać przeszło dwukrotnie więcej użytecznej energii niż w silniku cieplnym. Dodatkowo, z powodu wykorzystywania przez ogniwa paliwowe czystych paliw (wodor, gaz ziemny, metanol) charakteryzują się one dużo niższą emisją zanieczyszczeń w stosunku do silników cieplnych (Vielstich, Lamm, Gasteiger 2003).

Istnieje wiele rodzajów ogniw paliwowych (Kobylecki, Bis 2008); można je podzielić, przyjmując kryterium temperaturowe, na: niskotemperaturowe $< 200^{\circ}\text{C}$, średnotemperaturowe $200\text{--}700^{\circ}\text{C}$ i wysokotemperaturowe $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Ze względu na rodzaj elektrolitu ogniwa paliwowe można podzielić w następujący sposób:

- ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (*Proton-exchange membrane fuel cell* – PEMFC),
- odwracalne ogniwo paliwowe (*Reversible Fuel Cell* – RFC),
- bezpośrednio ogniwo metanolowe (*Direct-methanol fuel cell* – DMFC),
- ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (*Solid-oxide fuel cell* – SOFC),
- ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (*Molten-carbonate fuel cell* – MCFC),
- ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (*Phosphoric-acid fuel cell* – PAFC),
- alkaliczne ogniwo paliwowe (*Alkaline fuel cell* – AFC),
- węglowe ogniwo paliwowe (*Direct-carbon fuel cell* – DCFC).

Węglowe ogniwo paliwowe DCFC jest zasilane paliwem zawierającym węgiel. Jest szczególnym przypadkiem ogniwa średnotemperaturowego z alkalicznym elektrolitem. Pierwsze ogniwo tego typu było badane w połowie XIX w. przez A.E. Be-

cquerela i J.J. Jacquesa, który zbudował ogniwo o mocy 1,5 kW. Jacques wykorzystywał w swych badaniach czysty węgiel, zawierający niewielką ilość popiołu.



Rys. 5. Węglowe ogniwo paliwowe dr. Williama Jacquesa (U.S. Department... 2004)

Fig. 5. Prototype of direct carbon fuel cell by William Jacques (U.S. Department... 2004)

Węglowe ogniwo paliwowe w odróżnieniu do innych ogniw średniotemperaturowych, które są zasilane paliwami gazowymi, jest zasilane węglem w postaci stałej. Ziarna węgla są doprowadzane bezpośrednio do przestrzeni anody i w reakcji elektrochemicznej, w podwyższonej temperaturze, są utleniane do CO_2 , generując prąd elektryczny o napięciu 1 V. Elektrochemiczne reakcje zachodzące w ogniwie DCFC pracującego z elektrolitem w postaci stopionego w wysokiej temperaturze wodorotlenku (KOH , NaOH , LiOH) przebiegają w następujący sposób:

- anoda:

$$\text{C} + 4\text{OH}^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$$
- katoda:

$$\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}_2^{2-}$$

$$\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 4\text{OH}^-$$

Reakcje elektrodowe ogniwa pracującego z elektrolitem w postaci stopionych w wysokiej temperaturze węglanów (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3):

- anoda:

$$\text{C} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$$
- katoda:

$$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$$

Wydajność ogniwa paliwowego zasilanego węglem jest większa niż ogniw zasilanych wodorem, gdyż nie występuje w nich strata entropii ponoszonej podczas przetwarzania gazu (o wysokiej entropii) na ciecz (o niższej entropii i większych molekułach – woda). W technologii jest pomijany etap pozyskiwania gazu – ze zgazowania paliw stałych lub pochodzenia naturalnego, co niewątpliwie ogranicza emisję zanieczyszczeń. W ogniwach typu DCFC nie ma konieczności stosowania drogich kataliza-

torów, ponadto charakteryzują się dużą ilością wytwarzanej energii elektrycznej w przeliczeniu na jednostkę objętości paliwa.

Na świecie pracuje się nad węglowymi ogniwami paliwowymi, które różnią się od siebie przede wszystkim rodzajem stosowanego elektrolitu. Należy wyróżnić przede wszystkim: ogniwa z elektrolitem ze stopionych węglanów, stopionych wodorotlenków oraz z elektrolitem stałym. W rezultacie, po pokonaniu wielu barier technologicznych, węglowe ogniwa paliwowe mogą stać się jedną z najbardziej atrakcyjnych wysoko sprawnych i niskoemisyjnych technologii energetycznych przyszłości.

4. PODSUMOWANIE

Rozwój badań i osiągnięć naukowych w dziedzinie inżynierii materiałowej, bazujących na materiałach pochodzenia węglowego, jest szybko rozwijającą się dziedziną. Specyficzne właściwości materiałów węglowych, przede wszystkim ich wysoka wytrzymałość mechaniczna przy dosyć małej masie, pozwalają na ich różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Materiały węglowe, bazujące na odmianach alotropowych węgla, takich jak diament czy grafit, są powszechnie stosowane od kilkadziesiąt lat w wielu dziedzinach, np. jako materiały konstrukcyjne czy w medycynie precyzyjnej. Odkrycie unikalnych nanostruktur węglowych wytyczyło nowy kierunek rozwoju w zakresie wykorzystywania materiałów zawierających w swoim składzie węgiel. Równocześnie badania w kierunku pozyskiwania czystej energii z konwencjonalnych surowców energetycznych, takich jak węgiel, pozwoliły na rozwój badań nad jego zastosowaniem do zasilania zeroemisyjnych węglowych ogniw paliwowych. Mimo że nanostruktur węglowych oraz węglowych ogniw paliwowych wciąż nie stosuje się masowo w skali technologicznej, badania nad możliwością ich wykorzystania są intensywnie rozwijane i stanowią obiecującą perspektywę na przyszłość.

Literatura

1. Bachmatiuk A. (2008): Badania nad technologią otrzymywania i właściwościami nanorurek węglowych (praca doktorska). Szczecin, Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej.
2. Czepirski L., Bałys M. (2009): Formowane adsorbenty do magazynowania paliw gazowych [w:] Studium koncepcyjne wybranych technologii, perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla – osiągnięcia i kierunki badawczo-rozwojowe. Praca zbiorowa pod redakcją J. Machnikowskiego i M. Ściążko, T. 3: Materiały węglowe z węgla i produktów jego konwersji. Zabrze, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.
3. Drabińska A., Grodecki K., Strupiński W., Bożek R., Korona K.P., Wysmołek A., Stępniewski R., Baranowski J.M. (2010): Growth kinetics of epitaxial graphene on SiC substrates. *Physical Review B* 81, 245410.
4. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (2008): Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag.
5. Kobylecki R., Bis Z. (2008): Węglowe ogniwa paliwowe – wysoko sprawne źródło czystej energii elektrycznej. *Polityka Energetyczna* T. 1, z. 1.
6. Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. (1997): Activated carbon: Structure characterization, preparation and applications. *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones.

7. Mazurkiewicz A. (2007): Nanonauki i nanotechnologie – Stan i perspektywy rozwoju. Radom, Instytut Technologii Eksploatacji Państwowy Instytut Badawczy.
8. Pęczkowski P.T. (2005): Fullereny i nanorurki. *Moja Fizyka* Vol. 8.
9. Przygodzki W., Włochowicz A. (2001): Fulereny i nanorurki. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
10. Smalley R.E. (1997): Discovering the Fullerenes, Nobel Lecture. *Postępy Fizyki* Vol. 48 (6), s. 523–539.
11. Stańczyk K. (2008): Czyste technologie użytkowania węgla. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
12. Strupinski W., Bozek R., Borysiuk J., Kościwicz K., Wyszmołek A., Stepniewski R., Baranowski J.M. (2009): Growth of Graphene Layers on Silicon Carbide. *Materials Science Forum* Vol. 615–617, s. 199–202.
13. U.S. Department of Energy Report (2004): Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc.
14. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. (2003): Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications. Chichester, J. Wiley & Sons, Ltd.
15. Vozmediano M.A.H. (2011): Review of renormalization group aspects of grapheme. *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol. 369, s. 2625–2642.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Jan Wachowicz