Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny



Zakład Nanotechnologii

Rozprawa doktorska

"Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu"

Mgr inż. Małgorzata Aleksandrzak

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem: Prof. dr hab. Ewy Mijowskiej

Szczecin 2015

Pragnę podziękować wszystkim, bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać:

Mojej promotor prof. dr hab. Ewie Mijowskiej,

za wszelką pomoc, jakiej mi udzieliła w czasie dotychczasowej współpracy,

a zwłaszcza za cenne uwagi merytoryczne.

Koleżankom i kolegom z pracy za stworzenie miłej atmosfery.

Szczególne podziękowania składam mojemu mężowi, przede wszystkim za motywację i wsparcie duchowe.

Spis treści

Streszczenie	6
Część literaturowa	7
1. Grafen i tlenek grafenu –właściwości	7
1.1 Właściwości elektronowe	9
1.2 Właściwości mechaniczne	
1.3 Właściwości termiczne`	14
2. Otrzymywanie tlenku grafenu	
3. Metody otrzymywania grafenu	
3.1 Eksfoliacja grafitu	
3.1.1 Mechaniczna eksfoliacja grafitu	
3.1.2 Chemiczna eksfoliacja grafitu	
3.1.3 Redukcja tlenku grafenu	
3.2 Chemiczne osadzanie par	
3.3 Epitaksjalny wzrost na węgliku krzemu	
4. Funkcjonalizacja tlenku grafenu i grafenu	
4.1 Funkcjonalizacja kowalencyjna	
4.2 Funkcjonalizacja niekowalencyjna	
5. Potencjalne zastosowania grafenu i tlenku grafenu	
5.1 Baterie litowe i superkondensatory	
5.3 Tranzystory polowe	
5.4 Fotokataliza	
5.5 Biomedycyna	
5.5.1 Biokompatybilność	
5.5.2 Nośniki leków	
5.5.3 Terapia fototermalna i fotodynamiczna	
6. Metody charakteryzacji grafenu i jego pochodnych	
6.1 Mikroskopia sił atomowych	
6.2 Spektroskopia ramanowska	
6.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	
6.4 Spektroskopia FTIR	

6.5 Dyfraktometria rentgenowska	61
6.6 Analiza termograwimetryczna z termiczną analizą różnicową	62
Część doświadczalna	64
Cel pracy	64
7. Otrzymywanie tlenku grafenu i grafenu	65
7.1 Preparatyka tlenku grafenu zmodyfikowaną metodą Hummersa i jego redukc 7.1.1 Opis preparatyki	eja 65 65
 7.2 Utlenianie grafitu nowymi czynnikami utleniającymi 7.2.1 Opis metody preparatyki 7.2.2 Badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów 	
7.4 Podsumowanie i wnioski	80
Grupy funkcyjne tlenku grafenu	
8. Otrzymywanie nanokompozytów grafen - TiO ₂ i badanie ich v fotokatalitycznych	właściwości 82
 8.1 Metoda hydrotermalna 8.1.1 Opis procesu 8.1.2 Proces fotokatalityczny 8.1.3 Badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów 8.1.4 Właściwości fotokatalityczne 	
 8.2 Metoda zol-żel 8.2.1 Opis procesu 8.2.2 Badanie aktywności fotokatalitycznej w świetle ultrafioletowym oraz 	
8.2.3 Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów 8.2.3 Badanie właściwości fotokatalitycznych	91 92 97
 8.3 Metoda chemicznego osadzania par 8.3.1 Opis procesu 8.3.2 Badanie aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym 8.3.3 Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów 	
8.3.4 Badanie właściwości fotokatalitycznych	105
8.4 Podsumowanie i wnioski	
9. Funkcjonalizacja tlenku grafenu do zastosowań w biomedycynie	
 9.1 Badania in vitro biokompatybilności tlenku grafenu i grafenu 9.1.1 Opis metod 9.1.2 Badanie stabilności dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu i zredukowane	<i>108</i> 108 fenu 110

9.1.3. Badanie aktywności mitochondrialnej komórek L929 poddanych działaniu dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu
9.2 Funkcjonalizacja tlenku grafenu lekiem antyrakowym metotreksatem
9.3 Funkcjonalizacja tlenku grafenu fotosensybilizatorem błękitem metylenowym
9.4 Podsumowanie i wnioski127
10. Podsumowanie i wnioski129
Bibliografia132
Spis rysunków165
Spis publikacji autora

Streszczenie

Powyższa praca ma klasyczny układ i składa się z dwóch części: teoretycznej i eksperymentalnej. W pierwszej części przeprowadzono przegląd literaturowy dotyczący grafenu i tlenku grafenu. Omówiono właściwości elektryczne, mechaniczne i termiczne tych nanomateriałów węglowych. Następnie opisano najpopularniejsze sposoby ich otrzymywania, metodę eksfoliacji grafitu, chemiczną i mechaniczną, chemicznego osadzania par oraz epitaksjalnego wzrostu. W dalszej części omówiono metody funkcjonalizacji grafenu, kowalencyjną i niekowalencyjną, oraz potencjalne obszary zastosowania grafenu i tlenku grafenu. Opisano wykorzystanie tych materiałów w bateriach litowych, superkondensatorach, tranzystorach polowych, fotokatalizie, jako nośniki cząstek aktywnych fotokatalitycznie, oraz w biomedycynie, jako nośniki leków. Dodatkowo omówiono biokompatybilność tlenku grafenu i grafenu oraz sposoby funkcjonalizacji tych nanomateriałów umożliwiające zwiększenie biokompatybilności. W ostatnim rozdziale części teoretycznej omówiono najważniejsze metody charakteryzacji grafenu i tlenku grafenu, transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych, spektroskopię ramanowską, spektroskopię FTIR, termograwimetrię i dyfraktometrię rentgenowską.

Część eksperymentalną rozpoczęto od opisu metod syntezy tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Pierwsza metoda otrzymywania tlenku grafenu jest metoda zaproponowana przez grupę Marcano [1], natomiast drugą – metoda własna. Tlenek grafenu redukowano metodą chemiczną wykorzystując po raz pierwszy poli(winylopirolidon) jako czynnik redukujący oraz glukozę, według metody zaproponowanej przez grupę Zhu [2]. Przedstawiono wpływ parametrów syntezy, to znaczy rodzaju czynników utleniających, czasu i temperatury procesu oraz sposobu mieszania mieszaniny reakcyjnej, na strukturę otrzymanych materiałów, liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień zdefektowania struktury. W kolejnym rozdziale opisano metody otrzymywania nanokompozytów TiO₂/grafen, metode hydrotermalna, zol-żel i chemicznego osadzania par. Badano wpływ metody otrzymywania na właściwości fizykochemiczne oraz fotokatalityczne otrzymanych nanokompozytów. W następnym rozdziale omówiono badania in vitro biokompatybilności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu, a także zaproponowano sposoby funkcjonalizacji tlenku grafenu lekiem antyrakowym, metotreksatem, oraz fotosensybilizatorem, błękitem metylenowym. Przeprowadzono również badania in vitro nad aktywnością antynowotworową nanokompozytu metotreksat/tlenek grafenu na komórkach raka piersi.

Część literaturowa

1. Grafen i tlenek grafenu –właściwości

Grafen stanowi płaską strukturę zbudowaną z atomów węgla o hybrydyzacji sp² ułożonych w heksagonalną sieć krystaliczną. Hybrydyzacja sp² pomiędzy orbitalem s i dwoma orbitalami p wpływa na utworzenie płaskiej struktury romboedrycznej, w której atomy węgla są połączone wiązaniami σ . Komórka elementarna grafenu składa się z dwóch atomów węgla A i B, przedstawionych wewnątrz rombu na rysunku 1a. W grafenie jednowarstwowym trzy spośród czterech elektronów walencyjnych ulegają hybrydyzacji sp² i tworzą silne wiązania kowalencyjne typu σ , podczas gdy ostatni elektron z orbitalu 2p_z, prostopadłego do płaszczyzny grafenowej, tworzy związania typu π (rysunek 1b). Płaskie wiązania σ odpowiadają za wytrzymałość mechaniczną grafenu, natomiast prostopadłe wiązania π za właściwości transportu nośników ładunku oraz kontrolują oddziaływania pomiędzy poszczególnymi warstwami grafenowymi [3,4].



Rysunek 1. a) Schemat sieci krystalicznej grafenu jednowarstwowego. Romb zaznaczony linią przerywaną przedstawia komórkę elementarną monowarstwy grafenowej, a_1 i a_2 są wektorami jednostkowymi w przestrzeni rzeczywistej [3]. b) Schemat płaskich wiązań σ oraz prostopadłych orbitali π w sześcioczłonowym pierścieniu grafenu [5].

Grafen tworzy struktury jednowarstwowe oraz dwu- i kilkuwarstwowe, gdzie kilka warstw oznacza od trzech do dziesięciu płaszczyzn grafenowych. W grafenie dwu- i kilkuwarstwowym atomy węgla mogą być ułożone na różne sposoby: ułożenie sześciokątne AA, Bernalne AB oraz romboedryczne ABC [6] (rysunek 2).



Rysunek 2. Odmiany ułożenia atomów węgla w grafenie dwu- i kilkuwarstwowym [5].

Tlenek grafenu jest pochodną grafenu i zbudowany jest z atomów węgla połączonych w pierścienie heksagonalne o hybrydyzacji sp² i sp³. Wiązania sp² tworzone są pomiędzy atomami węgla lub atomem węgla i atomem tlenu w postaci grup karbonylowych lub karboksylowych, natomiast wiązania o hybrydyzacji sp³ pomiędzy atomem węgla i tlenu w postaci grup epoksydowych i hydroksylowych. Grupy hydroksylowe i epoksydowe są tworzone wewnątrz płaszczyzny grafenu, podczas gdy karboksylowe i karbonylowe głównie na jego krawędziach [7]. Modele struktury tlenku grafenu zaproponowane przez Hofmanna, Ruessa, Scholz–Boehma, Nakajima–Matsuo, Lerf–Klinowskiego, Dekanyego oraz Ajayana przedstawiono na rysunku 3 [8].



Ajayan

Rysunek 3. Przykładowe modele struktury tlenku grafenu [8].

1.1 Właściwości elektronowe

Właściwości elektronowe grafenu zmieniają się w zależności od liczby jego warstw. Grafen jednowarstwowy charakteryzuje się liniową zależnością dyspersji pasm elektronowych. Pasmo walencyjne oraz przewodnictwa zachodzą na siebie w punktach K i K' strefy Brillouina (rysunek 4a). Ta szczególna struktura pasm elektronowych w zakresie niskich energii ściśle przypomina właściwości bezmasowych chiralnych fermionów Diraca [9,10], a elektrony maja cechy cząstek "relatywistycznych", np. fotonów [3]. Fermiony Diraca w grafenie poruszają się z prędkością Fermiego, która jest 300 razy niższa niż prędkość światła, co umożliwia zaobserwowanie wielu nietypowych właściwości grafenu z zakresu mechaniki kwantowej. Pod wpływem działania pola magnetycznego fermiony Diraca w grafenie ulegają nietypowemu dla tradycyjnych elektronów zjawiskowi fizycznemu, który wynika z ich unikalnych właściwości fizycznych [11,12]. Wykazano, że w jednowarstwowym grafenie możliwy jest pomiar ułamkowego kwantowego efektu Halla [13]. Występuje on, gdy ruch nośników ładunku ograniczony jest do dwóch wymiarów przestrzennych oraz dodatkowo podlega działaniu zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w kierunku prostopadłym do ruchu tych nośników. Jeżeli prąd przepływa wzdłuż osi X, napięcie Halla pojawia się w kierunku Y. W bardzo niskich temperaturach napięcie Halla przyjmuje skwantowane wartości. Oddziaływania pomiędzy elektronami sprawiają, że nośniki ładunku zachowują się jak kwazicząstki, posiadające ładunek równy ułamkowi ładunku pojedynczego elektronu.

Unikalna struktura pasm elektronowych oraz silne wiązania σ w grafenie mają wpływ na wysoką częstotliwość fononów optycznych (1600 cm⁻¹). W krzemie wynosi ona 500 cm⁻¹. Dzięki temu nośniki ładunku ulegają znacznie mniejszemu rozpraszaniu fononów niż konwencjonalne półprzewodniki. Wykazano, że nośniki ładunku w czystym, wolnostojącym grafenie poruszają się bez rozpraszania w temperaturze pokojowej w odległościach rzędu kilku mikrometrów [14]. Zjawisko to zostało potwierdzone na grafenie otrzymanym metodą epitaksjalnego wzrostu z węgliku krzemu przez grupę Jensa Baringhausa [15]. Naukowcy wykazali, że nanotaśmy grafenowe o średnicy 40 nm są jednokanałowymi balistycznymi przewodnikami o długości ponad 10 mikrometrów.

Ponadto grafen jest ambipolarny, co oznacza, że za przewodnictwo odpowiadają dwa rodzaje nośników: dziury oraz elektrony, a dominujący rodzaj nośnika może być zmieniony napięciem bramki [16].

Grafen dwuwarstwowy jest rozpatrywany jako półprzewodnik z zerową przerwą energetyczną, którego dyspersja pasm elektronowych ma kształt paraboli dotykających się w punktach K i K' strefy Brillouina (rysunek 4b). Grafen dwuwarstwowy posiada właściwości podobne do grafenu jednowarstwowego, to znaczy charakteryzuje się wyjątkowym przewodnictwem elektrycznym i ruchliwością elektronów w temperaturze pokojowej równą 40 000 cm² V⁻¹ s⁻¹ [17]. W przeciwieństwie do grafenu jednowarstwowego, nośniki ładunku w grafenie dwuwarstwowym mają skończoną masę i noszą nazwę masywnych fermionów Diraca, lub masywnych chiralnych quasi-cząstek [18]. Otworzenie przerwy energetycznej

w grafenie dwuwarstwowym jest możliwe dzięki bramkowaniu lub dopowaniu [16,18,19]. W strukturze tej zaobserwowano zjawisko znane jako spontaniczne złamanie symetrii. Oznacza to, że gdy liczba elektronów w grafenie jest bliska zeru, materiał staje się izolatorem, ponieważ dochodzi do spontanicznej organizacji elektronów, zamiast ich swobodnego ruchu [20].

Grafen trzywarstwowy składa się z sześciu pasm elektronowych. W przypadku ułożenia Bernalnego (ABA) dwa pasma elektronowe charakteryzują się liniową, a cztery paraboliczną dyspersją (rysunek 4c). Trzywarstwowy grafen jest półmetalem, którego zachodzenie na siebie pasma walencyjnego i przewodnictwa może być strojone poprzez bramkowanie, a przewodność tego materiału zwiększa się, kiedy zastosuje się pole elektryczne prostopadłe do warstw grafenowych [21].



Rysunek 4. Struktura elektronowa grafenu jednowarstwowego (a), dwuwarstwowego (b) i trzywarstwowego o ułożeniu Bernalnym ABA (c) [22].

W przeciwieństwie do grafenu, tlenek grafenu może być izolatorem lub półprzewodnikiem, w zależności od zawartości wiązań o hybrydyzacji sp³, atomów tlenu o ujemnym ładunku elektrycznym oraz innych defektów, które powodują wzrost energii pasma wzbronionego tego nanomateriału [23]. Właściwości elektryczne tlenku grafenu są ściśle związane z jego strukturą chemiczną. Redukcja tlenku grafenu powoduje przywrócenie wiązań o hybrydyzacji sp², jednak otrzymany grafen zawiera defekty strukturalne, których ilość wpływa na obniżenie ruchliwości elektronów. Stopień zredukowania tlenku grafenu wpływa na wielkość przerwy energetycznej, im mniejsza zawartość tlenowych grup funkcyjnych, tym niższa energia pasma wzbronionego [24]. Grupa badawcza Eda [24]

wykazała, że redukcja tlenku grafenu nie prowadzi do delokalizacji nośników ładunku, lecz do zwiększania liczby stanów zlokalizowanych blisko energii Fermiego w niskich temperaturach.

1.2 Właściwości mechaniczne

Dzięki unikalnej strukturze grafen posiada wyjątkowe właściwości mechaniczne. Wykazano bowiem, że moduł Younga grafenu o doskonałej strukturze wynosi 1 TPa, a wytrzymałość na rozciąganie 130 GPa [25] i jest to najwyższa wytrzymałość, jaką do tej pory zbadano. Jednocześnie materiał ten łatwo ulega zginaniu [26].

Obecność defektów strukturalnych w postaci wakansów, defektów Stone'a-Walesa, dyslokacji czy granic ziaren, wpływa na odkształcenie plastyczne i pęknięcia grafenu. Największy wpływ na właściwości mechaniczne mają dyslokacje i granice ziaren. Warner wraz ze współpracownikami [27] wykazali, że dyslokacje wpływają na znaczne odkształcenia struktury atomowej grafenu, wydłużanie lub kompresję wiązań oraz odkształcanie przy ścinaniu i obroty sieci krystalicznej. Z kolei granice ziaren obniżają właściwości wytrzymałościowe grafenu [28]. Grantab i współpracownicy [29] przeprowadzili symulacje rozciągania grafenu prostopadle i równolegle do granic ziaren typu "armchair" i "zigzag". Zaobserwowali oni tendencję wzrostu ostatecznej wytrzymałości na rozerwanie i odkształcenia przy złamaniu wraz ze wzrostem kąta wzajemnej orientacji. Wei i współautorzy [30] wykazali, że wytrzymałość dwukryształów grafenu z granicami ziaren typu "armchair" wzrasta, następnie maleje i ponownie rośnie wraz ze wzrostem kąta wzajemnej orientacji, a maksymalna wartość naprężenia normalnego występuje w wiazaniu pomiędzy pierścieniem haksagonalnym a heptagonalnym, naprężenie rośnie, maleje i ponownie rośnie wraz ze wzrostem kąta wzajemnej orientacji. Przykładowe struktury dyslokacji granicy ziaren typu "armchair" i "zigzag" przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Struktury dyslokacji granicy ziaren typu armchair o kącie wzajemnej orientacji równym 5,1° (a) i zigzag o kącie wzajemnej orientacji równym 5,7° (b) [29].

Właściwości mechaniczne tlenku grafenu zależą od zawartości tlenowych grup funkcyjnych, liczby warstw grafenowych oraz stopnia uporządkowania struktury. Liu i wsp. [31] przeprowadzili modelowanie tlenku grafenu o strukturze uporządkowanej i amorficznej i zbadali jego moduł Younga oraz wytrzymałość na złamanie. Moduł Younga tlenku grafenu o strukturze uporządkowanej mieści się w granicach od 380 do 470 GPa, natomiast amorficznego od 290 do 430 GPa. Podobnie do modułu Younga, wytrzymałość tlenku grafenu o strukturze uporządkowanej jest większa od materiału amorficznego. W obydwu przypadkach zwiększenie zawartości tlenowych grup funkcyjnych powoduje monotoniczne obniżenie zarówno modułu Younga jak i wytrzymałości tlenku grafenu z powodu naruszenia hybrydyzacji sp² sieci krystalicznej grafenu oraz zmniejszenia jego stabilności energetycznej [31]. Moduł Younga zmniejsza się, kiedy liczba warstw grafenowych tlenku grafenu rośnie, a szczególnie wyższą wartością charakteryzuje się jednowarstwowy nanomateriał [32,33]. Gomez-Navarro wraz ze współpracownikami [34] wykorzystując mikroskopię sił atomowych wykazali, że średnia wartość modułu Younga dla jednowarstwowego tlenku grafenu wynosi 250 GPa, przy odchyleniu standardowym 150 GPa.

1.3 Właściwości termiczne`

Gęstość nośników ładunku w grafenie jest stosunkowo niska, co sprawia, że wpływ właściwości elektronowych grafenu na jego przewodność cieplną właściwą jest niewielki. Przewodność cieplną właściwą zawieszonego grafenu jednowarstwowego otrzymanego metoda eksfoliacji mechanicznej wyznaczono na podstawie przesunięcia pasma G w widmie ramanowskim i wynosi ona 5000 W m⁻¹ K⁻¹ [35]. Z kolei konduktywność cieplna grafenu otrzymanego metodą chemicznego osadzania par naniesionego na cienką membranę z azotku krzemu pokrytego cienką warstwą złota w temperaturze 350 K wynosi 2500 W m⁻¹ K⁻¹ [36]. W przypadku mikromechanicznie eksfoliowanego grafenu naniesionego na SiO₂ przewodność ta równa jest 600 W m⁻¹ K⁻¹ [37]. Bardzo wysoki współczynnik przewodzenia ciepła wynika z dużej prędkości grupowej fononów i ich długiej średniej drogi swobodnej. Duża prędkość grupowa fononów spowodowana jest silnymi wiązaniami węgiel-węgiel i niską masą atomów C, natomiast długa średnia droga swobodna wynika z wyjątkowej dwuwymiarowej struktury pasmowej fononów [38]. Wykazano, że przewodzenie cieplne w grafenie może być rozbieżne [39,40]. Oznacza to, że z powodu długiej wewnętrznej średniej drogi swobodnej niektórych fononów, szczególnie tych o wysokich długościach fal modów, przewodzenie ciepła w grafenie może być w dużej mierze balistyczne, zależnie od jego rozmiaru [41]. Fonony o wewnętrznej średniej drodze swobodnej większej niż długość grafenu poruszają się balistycznie, podczas gdy fonony o wewnętrznej średniej drodze swobodnej mniejszej niż długość grafenu poruszają się dyfuzyjnie.

W przypadku tlenku grafenu, wzrost zawartości tlenowych grup funkcyjnych powoduje spadek jego przewodności cieplnej. Pięcioprocentowe pokrycie powierzchni tlenem obniża przewodnictwo cieplne o 90 %, a dwudziestoprocentowe – do 8.8 W m⁻¹ K⁻¹. Tak drastyczne obniżenie współczynnika przewodzenia ciepła wynika ze wzmocnionego rozpraszania fononów przez defekty tlenowe [42]. Analiza na poziomie atomowym wykonana przez zespół Mu [42] wykazała, że obecność atomów tlenu w grafenie powoduje zmianę wiązań pomiędzy atomami węgla, co prowadzi do niedopasowania akustycznego, to z kolei wpływa na rozpraszanie fononów. Deformacja wiązań sprawia, że rozmiar defektów jest większy, niż wynikałby z samej obecności atomów tlenu, a przy wysokim stopniu pokrycia powierzchni grafenu tymi atomami zdeformowane obszary mogą na siebie zachodzić, co powoduje dalsze zwiększanie rozmiaru defektów. Obniżenie przewodności cieplnej tlenku grafenu może również wynikać z zaburzonej symetrii odbiciowej płaszczyzny grafenowej.

2. Otrzymywanie tlenku grafenu

Tlenek grafenu jest głównie otrzymywany w wyniku reakcji utleniania grafitu silnymi czynnikami utleniającymi. Produktem tej reakcji jest tlenek grafitu, który w wyniku interkalacji cząsteczek wody pomiędzy utlenione warstwy grafenowe, ulega eksfoliacji do tlenku grafenu.

Po raz pierwszy tlenek grafitu został otrzymany w 1859 roku przez Benjamina C. Brodiego [43], który wykorzystał chlorek(V) potasu i kwas azotowy(V) dymiący jako czynniki utleniające grafit. Szabo wraz ze współpracownikami [43] w 2006 roku zaproponowali model struktury tlenku grafitu otrzymanego tą metodą. Model stanowił sieć węglową składającą się z dwóch części: cykloheksanu krzesełkowego i taśm płaskich sześciokątów utworzonych z atomów węgla połączonych podwójnymi wiązaniami, dekorowanych grupami funkcyjnymi, takimi jak: trzeciorzędowe -OH, 1,3-eterowe, ketonowe, chinonowe i fenolowe. Oznacza to, że aromatyczna struktura grafitu została całkowicie zaburzona w wyniku jego utleniania.

W 1898 roku Staudenmaier [44] przeprowadził utlenianie grafitu mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI) w stosunku objętościowym 1:2 w obecności KClO₃. Proces trwał 5 dni. W 2013 roku S. Sheshmani i M.A. Fashapoyeh [45] opublikowali zmodyfikowaną metodę Staudenmaiera, w której zmienili stosunek objętościowy HNO₃/H₂SO₄ do 1:3 oraz badali czas procesu do 7 dni. Wyniki wskazały na to, że wyższą wydajność procesu w porównaniu do tradycyjnej metody Staudenmaiera uzyskali w metodzie zmodyfikowanej, kiedy proces prowadzony był przez 4 dni.

W 1957 roku Hummers i Offeman [46] opracowali bezpieczniejszą i szybszą metodę produkcji tlenku grafitu, wykorzystując mieszaninę kwasu siarkowego(VI), azotanu(V) sodu i nadmanganianu potasu. Do mieszaniny grafitu, H₂SO₄ i NaNO₃ powoli dodaje się KMnO₄, tak, aby temperatura nie przekroczyła 5°C i następnie miesza się przez godzinę. W pośrednim etapie procesu temperaturę podwyższa się do 35°C i ponownie miesza przez dwie godziny. Następnie dodaje się wodę destylowaną i utrzymuje temperaturę 98°C przez 15 minut [47]. Przerwanie reakcji następuje wskutek dodania 30% nadtlenku wodoru i wody destylowanej. Obecnie metoda ta jest najczęściej stosowana do syntezy tlenku grafenu, jednakże w większości przypadków z pewnymi modyfikacjami [48-56]. Na przykład Marcano i wsp. [1] wykluczyli zastosowanie NaNO₃, zwiększyli ilość KMnO₄ oraz dodatkowo wykorzystali kwas fosforowy(V) w mieszaninie z kwasem siarkowym(VI) o stosunku objętościowym 1:9. Opracowana przez nich metoda pozwala na otrzymanie tlenku grafenu o ulepszonych właściwościach hydrofilowych w porównaniu z tlenkiem grafenu otrzymanym metodą Hummersa i Offemana. Innymi zaletami tej metody jest łatwiejsza kontrola temperatury procesu i brak produkcji toksycznych gazów. Rysunek 6 przedstawia porównanie metod otrzymywania tlenku grafitu.



Rysunek 6. Metody otrzymywania tlenku grafitu.

Grupa badawcza Shao [57] zaproponowała mechanizm reakcji utleniania grafitu metodą Hummersa. W pierwszym etapie procesu, w temperaturze poniżej 5°C, grafit ulega przemianie do grafitu interkalowanego kwasem siarkowym(VI), co zwiększa jego reaktywność w kierunku utleniania, jednak nie wpływa znacząco na jego strukturę. Proces utleniania jest inicjowany w aktywnych położeniach warstw grafenowych, to znaczy na krawędziach i obszarach zdefektowanych. W wyniku działania silnych utleniaczy (KMnO₄ i H₂SO₄) tworzą się liczne grupy fenolowe, w pierwszej kolejności na krawędziach i defektach grafenu, następnie na płaszczyźnie bazowej. Jednocześnie wiązania podwójne pomiędzy atomami węgla, które biorą udział w reakcji utleniania ulegają przemianie w wiązania pojedyncze. Część grup fenolowych może ulec kondensacji tworząc grupy eterowe (C-O-C), natomiast inna część, występujących na krawędziach lub defektach grafenu, ulega dalszemu utlenieniu do dwóch sąsiadujących grup ketonowych, czyli grup chinonowych. Następnie grupy ketonowe ulegają konwersji do grup -COOH. Jeżeli grupa karboksylowa lub karbonylowa znajdują się w pobliżu grup -COOH, grupy COOH łatwo ulęgają

dekarboksylacji i wiązania C-C rozszczepiają się. Jeżeli natomiast na krawędziach grafenu trzy atomy węgla tego samego pierścienia benzenowego ulegają utlenieniu, tworzy się -CH₂. Jednak ciągle pozostają grupy ketonowe i chinonowe, a ilość tlenowych grup funkcyjnych, oprócz fenolowych, wzrasta z czasem utleniania.

3. Metody otrzymywania grafenu





Ze względu na unikalne właściwości oraz możliwości zastosowania grafenu w wielu dziedzinach, badania nad otrzymywaniem grafenu są obecnie prężnie rozwijającym się obszarem nauki. Po raz pierwszy pojedynczą warstwę grafenu otrzymała grupa K. Novoselova i A. Geima w 2004 roku, wykorzystując taśmę klejącą do odrywania warstw grafenowych w graficie. Szczegóły tej metody są opisane w podrozdziale 3.1.1. Od tamtej pory naukowcy dążą do opracowania metod otrzymywania tego dwuwymiarowego

nanomateriału węglowego. Najczęściej stosowanymi i szeroko badanymi metodami produkcji grafenu są chemiczne osadzanie par (ang. *chemical vapour deposition – CVD*), epitaksjalny wzrost na węgliku krzemu oraz eksfoliacja grafitu. Grafen można również otrzymać poprzez rozcinanie nanorurek węglowych, np. za pomocą interkalacji litu i amoniaku [58] lub wytrawiania plazmą [59], łączenie policyklicznych węglowodorów aromatycznych [60] oraz wytrawianie grafitu za pomocą plazmy w atmosferze H₂ i N₂ [61]. Porównanie metod produkcji grafenu z wyróżnieniem ich zalet i wad przedstawiono na rysunku 7. Najważniejsze z nich szczegółowo opisano w podrozdziałach 3.1-3.3.

3.1 Eksfoliacja grafitu

Grafit jest zbudowany z wielu warstw grafenowych połączonych ze sobą siłami Van der Waalsa. Grafen może być otrzymany z grafitu jeżeli wiązania te zostaną rozerwane. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu energii mechanicznej (eksfoliacja mechaniczna) lub chemicznej (eksfoliacja chemiczna). Energia wiązania warstw grafenowych wynosi 2 eV/nm², a w przypadku eksfoliacji mechanicznej siła równa 300 nN/µm² jest potrzebna do separacji pojedynczej warstwy grafenowej od grafitu [62].

3.1.1 Mechaniczna eksfoliacja grafitu

Metoda mechanicznej eksfoliacji grafitu po raz pierwszy została wykorzystana przez K. Novoselova i A. Geima w 2004 roku [63]. Metoda ta wymaga wstępnego przygotowania powierzchni grafitu. Wykorzystując plazmę tlenową utworzone zostały wyspy o kontrolowanych rozmiarach, do których przyłożono następnie warstwę fotorezystu osadzonego na szkle. Po wygrzewaniu cienkie fragmenty grafitu odłączyły się od kryształu i zostały oderwane wraz z fotorezystem. Od otrzymanego grafitu o grubości około 5 μm odrywano kolejne warstwy grafitu za pomocą taśmy klejącej. Aby odłączyć fragmenty od fotorezystu został on zanurzony w acetonie. Następnie w zawiesinie zanurzony został kryształ Si z warstwą utlenioną. Po wyjęciu z zawiesiny, na SiO₂ pozostały fragmenty grafitu w tym grafen jedno- i wielowarstwowy. Otrzymany materiał został oczyszczony wodą i propanolem [64]. Powyższa metoda jest tania i pozwala na otrzymanie wysokiej jakości grafenu. Jednak otrzymane płatki grafenowe mają rozmiary do kilku mikrometrów, a proces jest obarczony niską wydajnością.

W 2011 roku Leon i pozostali [65] opublikowali metodę mechanicznej eksfoliacji grafitu poprzez mielenie z melaminą w młynie kulowym. Dzięki niekowalencyjnemu oddziaływaniu melaminy z warstwami grafenowymi otrzymali kilkuwarstwowy grafen o stopniu uporządkowania struktury zależnym od warunków procesu. Mielenie prowadzili przez 30 lub 60 minut w atmosferze powietrza lub azotu, wykorzystując różne stosunki masowe melaminy do grafitu (1:1, 3:1 i 5:1) oraz różną liczbę obrotów na minutę. Po mieleniu otrzymany materiał był przemywany gorącą wodą w celu rozpuszczenia melaminy. Grafen o najniższym stopniu zdefektowania uzyskali prowadząc proces przez 30 minut w atmosferze powietrza wykorzystując stosunek masowy grafitu do melaminy 1:3. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 8. W 2014 grupa badawcza Leon opisała możliwość eksfoliacji grafitu innymi pochodnymi 1,3,5-triazyny {2,4,6-(N,N-dietyloamino)-1,3,5-triazyna, 2,4,6-trihydroksy-1,3,5-triazyna, 2,4,6-trimetoksy-1,3,5-triazyna} oraz 2,4,6-trihydroksybenzenem. Spośród badanych związków aromatycznych melamina wykazała największą skuteczność w eksfoliacji grafitu.



Rysunek 8. Schemat procesu mechanicznej eksfoliacji grafitu za pomocą mielenia z melamina w młynie kulowym [65].

3.1.2 Chemiczna eksfoliacja grafitu

Grafit może być skutecznie eksfoliowany w środowisku ciekłym wykorzystując ultradźwięki do wydobywania pojedynczych warstw grafenowych. Eksfoliacja w środowisku ciekłym (ang. *liquid-phase exfoliation*) przebiega w trzech etapach: i) dyspersja grafitu w rozpuszczalniku, ii) eksfoliacja i iii) oczyszczanie [66]. Otrzymanie płatków grafenowych

jest możliwe bez wykorzystania surfaktantu, dzięki metodzie mokrej chemicznej dyspersji, po której zachodzi sonikacja w rozpuszczalniku organicznym [67]. Podczas sonikacji siły ścinające i kawitacja, to znaczy powstawanie i opadanie mikrometrowych pęcherzyków lub pustych przestrzeni w cieczy spowodowanych wahaniem ciśnienia, powodują eksfoliacje grafitu. Po procesie eksfoliacji oddziaływania pomiędzy grafenem i rozpuszczalnikiem muszą równoważyć siły przyciagania pomiedzy warstwami grafenowymi. Idealnym rozpuszczalnikiem do dyspersji grafenu jest ten, który minimalizuje napięcie powierzchniowe na granicy faz cieczy i grafenu, to znaczy jego napięcie powierzchniowe jest równe około 40 mJ m⁻² (np. N-metylopirolidon, N,N-dimetyloformamid, orto-dichlorobenzen). W 2009 roku Hou i wsp. [68] przeprowadzili eksfoliację grafitu ekspandowanego wykorzystując silnie polarny acetonitryl jako rozpuszczalnik. Według autorów oddziaływanie dipol-dipol pomiędzy grafenem a acetonitrylem wspomagało eksfoliację i dyspersję grafenu. Eksfoliacja grafitu w rozpuszczalniku może być wspomagana zastosowaniem cząsteczek organicznych, np. surfaktantów, w przypadku gdy energia adsorpcji tej cząsteczki na powierzchni grafenu jest wystarczająco wysoka, szczególnie kiedy jest wyższa od energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a grafenem. Zastosowanie surfaktantów wpływa również na stabilność dyspersji grafenu w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych [66].

Inną metodą chemicznej eksfoliacji jest interkalacja cząsteczek pomiędzy warstwy grafenowe tak, aby odizolować pojedynczą lub kilka warstw grafenowych zawieszonych w roztworze. W wyniku tego procesu tworzone są związki interkalacyjne grafitu z innymi substancjami o różnym stosunku stechiometrycznym grafitu do związku interkalowanego. Po raz pierwszy metoda ta została wykorzystana przez Viculisa i jego współpracowników w 2003 roku [69]. Wykorzystali oni potas jako związek interkalujący, który w reakcji z grafitem w temperaturze 200°C w atmosferze helu utworzył związek interkalacyjny KC8. Otrzymany materiał ulega egzotermicznej reakcji z etanolem tworząc etanolan potasu i wydzielając wodór, który wspomaga separację warstw grafenowych. Liu i Wang [70] przeprowadzili eksfoliacje grafitu wykorzystując NaOH jako związek interkalujący rozpuszczony W szeregu rozpuszczalników organicznych: benzyloaminie, N-metylopirolidonie, N,N-dimetyloacetamidzie, cykloheksanie i benzoesanie benzylu.

Grupa badawcza Parvesa [71] opublikowała w 2014 roku metodę elektrochemicznej eksfoliacji grafitu w wodnych roztworach soli (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ i K₂SO₄. W procesie elektrochemicznym grafit wykorzystany został jako anoda, natomiast katodę stanowiła platyna. Elektrochemiczna eksfoliacja grafitu zaszła po zastosowaniu napięcia równego 10 V. Otrzymany materiał został zawieszony w dimetyloformamidzie i poddany działaniu

ultradźwięków przez 10 minut, a następnie pozostawiony na 48 godzin w celu sedymentacji grafitu, który nie uległ eksfoliacji. Zaproponowana przez nich metoda pozwala na otrzymanie grafenu \leq 3 warstw grafenowych, a wydajność procesu sięga powyżej 85 %.

3.1.3 Redukcja tlenku grafenu

Jedną z metod chemicznej eksfoliacji grafitu jest jego utlenianie do tlenku grafenu, a następnie redukcja, która ma na celu usunięcie tlenowych grup funkcyjnych i przywrócenie aromatycznych wiązań C=C o hybrydyzacji sp². W literaturze można odnaleźć redukcję chemiczną, termiczną oraz elektrochemiczną. Rodzaj zastosowanej metody wpływa na właściwości otrzymanego grafenu, to znaczy elektryczne, strukturalne, fizyczne, oraz morfologiczne.

Po raz pierwszy chemiczną redukcje tlenku grafitu przeprowadził Brauner w 1963 roku [72], wykorzystując hydrazynę, hydroksyloaminę, kwas jodowodorowy oraz jony żelaza(II) i cyny(II) jako czynniki redukujące. Najpowszechniej stosowanym reduktorem tlenku grafenu jest hydrazyna. Wykorzystała ją między innymi grupa badawcza Ruoffa [73]. Do wodnej dyspersji tlenku grafenu dodali hydrazynę, następnie otrzymaną mieszaninę ogrzali do 100°C i proces prowadzili przez 24 godziny. Opierając się na modelu tlenku grafitu Lerfa-Klinowskiego, autorzy zaproponowali mechanizm redukcji epoksydowych grup funkcyjnych. W pierwszym etapie reakcji tworzy się alkohol hydrazyny w wyniku nukleofilowego ataku hydrazyny na grupy epoksydowe. Następnie uwalniają się cząsteczki wody tworząc aminoazyrydynę. W ostatnim etapie następuje termiczna eliminacja diimidu z wytworzeniem podwójnego wiązania. Schemat mechanizmu reakcji przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Mechanizm redukcji epoksydowych grup funkcyjnych hydrazyną [73].

Innym, często stosowanym, reduktorem tlenku grafenu jest borowodorek sodu (NaBH₄). Grupa badawcza Shina [74] badała wpływ redukcji tlenku grafenu wykorzystując NaBH₄, jako reduktor, na przewodnictwo elektryczne otrzymanego grafenu. Wydajność

redukcji wzrastała, kiedy stężenie borowodorku sodu było wyższe. Autorzy wykazali, że podczas redukcji tworzył się produkt pośredni w postaci kompleksu tlenku boru, który wpływał na zwiększenie odległości międzypłaszczyznowej pomiędzy warstwami grafenowymi. Powstały kompleks był następnie usuwany podczas redukcji grup karbonylowych i hydroksylowych, w wyniku czego odległość międzypłaszczyznowa zmniejszała się. Tlenek grafenu redukowany NaBH₄ ma znacznie niższą rezystancję niż otrzymany w wyniku redukcji hydrazyną, prawdopodobnie dzięki braku wiązań C-N, które powstają podczas redukcji hydrazyną.

Lee i wsp. [75] badali redukcję tlenku grafenu kwasem jodowodorowym i kwasem octowym. Grupa badawcza została zainspirowana wcześniejszą pracą nad konwersją policyklicznych chinonów i fenoli do odpowiednich arenów. Porównali proces redukcji w fazach ciekłej i gazowej i okazało się, że w tej pierwszej wydajność procesu była znacznie wyższa. Redukcja przebiega w następujących etapach: jodowanie alkoholi, rozszczepienie eteru, redukcja aromatycznych jodków i częściowa redukcja grup karbonylowych. Schemat reakcji redukcji grup epoksydowych, hydroksylowych i diketonowych przedstawiono na rysunku 10.

a)







Rysunek 10. Schemat reakcji redukcji grup epoksydowych (a), hydroksylowych (b) i diketonowych (c) kwasem jodowodorowym i kwasem octowym [75].

W literaturze odnaleźć można wiele reduktorów stosowanych do redukcji tlenku grafenu. Między innymi należą do nich: glinowodorek litu [76], kwas formamidynosulfinowy [77], pirol [78], etylenodiamina [79], alkohole (etanol, metanol, butanol) [80], aminokwasy (L-cysteina [81], glicyna [82], L-lizyna [83], glutation [84]), glukoza [2], dekstran [85], kwas galonowy [86] i wiele innych.

Podczas redukcji tlenku grafenu zostają przywrócone wiązania π , a otrzymany grafen łatwo ulega aglomeracji. Aby tego uniknąć naukowcy dodają do zawiesiny tlenku grafenu stabilizatory organiczne, w których obecność hydrofilowych lub hydrofobowych grup funkcyjnych uniemożliwia aglomerację zredukowanych płatków grafenowych. Do stosowanych stabilizatorów należą pierwszorzędowe alkiloaminy, izocyjanki, surfaktanty polimerowe oraz poliatomowe związki aromatyczne [87]. Mogą one tworzyć wiązania (oddziaływania kowalencyjne) z tlenkiem grafenu lub ulegać adsorpcji na jego powierzchni, ułatwiając jego dyspersję w różnych rozpuszczalnikach.

Redukcja tlenku grafenu metodą termiczną polega na poddaniu tlenku grafenu wygrzewaniu w podwyższonej temperaturze w atmosferze gazu (powietrza, wodoru, argonu, azotu, lub mieszaniny gazów) lub w próżni, w wyniku czego tlenowe grupy funkcyjne zostają usunięte w postaci pary wodnej, tlenku węgla(II) oraz tlenku węgla(IV), a jednocześnie zostaje przywrócona struktura grafenu o hybrydyzacji sp².

Grupa badawcza Aksaya [88] przeprowadziła termiczną redukcję tlenku grafenu w atmosferze argonu w zakresie temperatur od 300 do 1050°C (szybkość ogrzewania wynosiła >2000°C/min). Wzrost temperatury wpływał na zwiększanie stopnia redukcji tlenku grafenu. Przy redukcji w 300°C otrzymany zredukowany tlenek grafenu zawierał 14,5% atomowych tlenu, podczas gdy w 1050°C obniżył się do 9,3% atomowych. Wydzielane podczas redukcji gazy powodowały ekspansję tlenku grafenu do pojedynczych płatków grafenowych. Z kolei grupa Acika [89] badała mechanizm redukcji tlenku grafenu, prowadzonej w temperaturach $60-850^{\circ}$ C w próżni (10^{-3} do 10^{-4} Torr). Według nich redukcja przebiega w trzech etapach: inicjacja, propagacja i terminacja wolnych rodników. Podczas degradacji termicznej na krawędziach grafenu tworzą się rodniki hydroksylowe, hydroniowe oraz hydroperoksylowe, które determinują wydajność reakcji rodnikowych. Podczas pierwszej reakcji reaktywne rodniki hydroksylowe atakują grupy hydroksylowe, które ulegają propagacji rodników, co prowadzi do tworzenia się grup karbonylowych. Karbonyle ulegają rozkładowi poprzez dekarboksylację, tworząc rodniki CO₂. Następnie wolne elektrony CO₂ migrują po płaszczyźnie grafenowej, co skutkuje tworzeniu się wiązań kowalencyjnych z odnalezionymi wolnymi elektronami w szkielecie węglowym. Wolne rodniki OH są również zdolne do konwersji 1,2-diolów, znajdujących się w wytrawionych dziurach tlenku grafenu, do karbonyli. Te wolne rodniki ulegają następnie propagacji w wyniku reakcji z grupami tlenowymi lub "wiszącymi" wiązaniami (ang. *dangling bonds*) węgla w defektach. Cząstki wytworzone podczas tych reakcji determinują ilość tlenu pozostałego po redukcji tlenku grafenu. Mechanizm reakcji rodnikowych zachodzących podczas termicznej redukcji tlenku grafenu przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat mechanizmu termicznej redukcji tlenku grafenu zaproponowany przez Acika i wsp. [89]. Rozkład grup tlenowych zachodzi w wyniku reakcji rodnikowych: (i) hydroliza przez reakcje spalania (tworzenie rodników hydroksylowych, hydroniowych oraz hydroperoksylowych), (ii) propagacja przez dekarboksylację, atakowanie grup hydroksylowych lub otwieranie pierścieni z grupami epoksydowymi, oraz (iii) terminacja z wytworzeniem rodników benzylowych/fenylowych oraz uwalnianiem CO/CO₂.

Bagri i wsp. [90] wykorzystali dynamikę molekularną do badania zmian struktury tlenku grafenu o różnej zawartości tlenu (w postaci grup hydroksylowych i epoksydowych), stopniowo redukowanego metodą termiczną w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 1227°C. Autorzy wykazali, że zwiększanie temperatury redukcji tlenku grafenu do 1227°C prowadzi do tworzenia się większej ilości defektów w strukturze otrzymanego materiału. Dodatkowo, zwiększanie zawartości tlenowych grup funkcyjnych również skutkuje większa ilością defektów w wyniku desorpcji grup epoksydowych i uwalnianiem CO i CO₂. Autorzy zaproponowali bardziej wydajną metodę redukcji tlenku grafenu, prowadzoną w atmosferze wodoru. Według nich zwiększenie wydajności procesu wynika z trzech następujących mechanizmów: (i) uwalnianie pozostałości par karbonylowych poprzez tworzenie cząsteczek wody i grup hydroksylowych prowadzące do przywrócenia struktury grafenowej sp^2 , (ii) tworzenie grup hydroksylowych z pozostałych grup eterowych i epoksydowych w atmosferze wodoru, a następnie uwalnianie powstałych grup hydroksylowych bez tworzenia dodatkowych defektów, (iii) uwalnianie pozostałych grup OH w postaci cząsteczek wody. Udział atomów wodoru w procesie redukcji tlenku grafenu przyczynia się do serii reakcji, które wymagają niższych energii niż energia potrzebna do rozerwania wiązania C-O [91].

Elektrochemiczna redukcja tlenku grafenu może przebiegać w normalnym ogniwie elektrochemicznym wykorzystując wodny roztwór buforowy w temperaturze pokojowej. Zazwyczaj metoda ta nie wymaga zastosowania specjalnych środków chemicznych i zachodzi w wyniku wymiany elektronów pomiędzy tlenkiem grafenu i elektrodami.

Tlenek grafenu osadzany jest na podłożu (np. szkle) oraz umieszczany naprzeciwko obojętnej elektrody w ogniwie elektrochemicznym, a redukcja następuje w wyniku ładowania otrzymanego ogniwa. Ramesha i Sampath [92] badali redukcję tlenku grafenu podczas cyklicznego woltametrycznego skanowania w zakresie potencjałów od 0 do -1V. Złoto modyfikowane tlenkiem grafenu stanowiło elektrodę pracującą, platyna elektrodę pomocniczą, natomiast nasycona elektroda chlorku rtęci {Hg, Hg₂Cl₂/Cl⁻ (nasycona)} elektrodę obojętną. 0,1 M roztwór KNO₃ wykorzystano jako roztwór buforowy. Autorzy wykazali, że redukcja zachodzi przy -0,67 V i osiąga maksymalną wydajność przy -0,87 V. Redukcja może zajść tylko w jednym skanie i jest elektrochemicznie nieodwracalna.

Do zalet tej metody należą wykluczenie zastosowania toksycznych reduktorów (np. hydrazyny) oraz brak produktów ubocznych, dzięki czemu oczyszczanie otrzymanego grafenu nie wymaga dalszego oczyszczania. Co więcej zawartość defektów w otrzymanym grafenie jest znikoma, a zużycie energii podczas redukcji tą metodą jest o wiele niższe w

porównaniu z metodą chemiczną czy termiczną. Jednakże produkcja grafenu metodą elektrochemiczną w dużej skali jest główną wadą z punktu widzenia komercjalizacji [87].

3.2 Chemiczne osadzanie par

Metoda chemicznego osadzania par (ang. *chemical vapour deposition* – CVD) stanowi reakcję heterogeniczną, w której z lotnego prekursora powstają stałe oraz gazowe produkty, z których te pierwsze osadzane są na substracie. Na folii metalu (Ni, Cu i inne), stanowiącej katalizator procesu, zachodzi rozkład gazowego źródła węgla do atomów C, które biorą udział w procesie wzrostu grafenu.



Rysunek 12. Schemat blokowy procesu chemicznego osadzania par na polikrystalicznym niklu.

Ni(111) charakteryzuje się zbliżoną siecią krystaliczną do heksagonalnego grafenu oraz posiada przybliżoną do grafenu stałą sieci krystalicznej, dlatego stanowi on doskonały substrat w procesie jego wzrostu. Polikrystaliczny film Ni poddawany jest wygrzewaniu w temperaturach 900–1000°C w atmosferze Ar/H₂ w celu wzrostu wielkości jego ziaren, a następnie w atmosferze H₂/CH₄, podczas którego węglowodór ulega rozkładowi, a atomy węgla rozpuszczają się w filmie Ni tworząc roztwór stały. Ostatecznie materiał chłodzi się w atmosferze argonu. Podczas chłodzenia atomy węgla przenikają na zewnątrz roztworu stałego

Ni-C oraz wytrącają się na powierzchni niklu tworząc filmy grafenowe. Schemat blokowy procesu CVD przedstawiono na rysunku 12.

Ponieważ wzrost grafenu na Ni stanowi procesy segregacji i strącania, szybkość chłodzenia układu wpływa na sposób segregacji, co ściśle wiąże się z grubością i strukturą otrzymanego materiału [93]. Poza szybkością chłodzenia, mikrostruktura Ni również pełni kluczową rolę w procesie tworzenia morfologii filmów grafenowych. Zazwyczaj grafen otrzymany na niklu tworzy regiony pojedynczej i kilku warstw grafenowych. Większość nukleacji wielowarstwowego grafenu zachodzi na granicy ziaren Ni, które stanowią defekty w polikrystalicznym substracie. Uznaje się, że wygrzewanie Ni w podwyższonych temperaturach w atmosferze wodoru nie tylko wpływa na zwiększenie wielkości ziaren Ni, ale i eliminuje jego zanieczyszczenia, co skutkuje poprawieniem jakości otrzymywanego grafenu. Kolejnymi parametrami wpływającymi na grubość grafenu jest czas procesu CVD oraz stężenie wprowadzanego do układu węglowodoru, z powodu różnej ilości węgla rozpuszczonego w filmie katalizatora [94]. Schemat wzrostu grafenu jednowarstwowego na monokrystalicznym Ni(111) oraz wielowarstwowego na polikrystalicznym Ni przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Schemat mechanizmu wzrostu grafenu jednowarstwowego na Ni(111) (a) oraz wielowarstwowego na Ni polikrystalicznym (b) [95].

Oprócz niklu w procesie wzrostu grafenu metodą CVD stosowano do tej pory takie katalizatory jak miedź [96], ruten [97], iryd [98], platyna [99], kobalt [100,101], pallad [102] oraz ren [103], charakteryzujące się różną rozpuszczalnością węgla oraz aktywnością katalityczną. Ze względu na skuteczną kontrolę warstw grafenowych, niskie koszty produkcji oraz możliwość transferu otrzymanego materiału, szczególną uwagę przyciąga praca badawcza grupy Ruoffa [104]. Autorzy opisali wzrost nanomateriału na polikrystalicznej miedzi, która najpierw została poddana wygrzewaniu w 1000°C w atmosferze wodoru, a

następnie w atmosferze H_2/CH_4 . Otrzymany grafen stanowił w większości pojedynczą warstwę (>95 %) z niewielką zawartością grafenu dwu- (~3–4 %) oraz kilkuwarstwowego (<1 %).

Zhang i wsp. [105] porównali wzrost grafenu na miedzi i niklu. Zaobserwowali, że grubość filmu katalizatora i szybkość chłodzenia układu mają niewielki wpływ na wzrost grafenu podczas procesu CVD. W czasie wzrostu nanomateriału na niklu tworzą się wielowarstwowe płatki, podczas gdy na miedzi większość stanowi monowarstwa. Wynika to z różnych mechanizmów wzrostu grafenu na powyższych katalizatorach. Na Ni grafen tworzy się podczas procesu segregacji, w którym trudno jest hamować tworzenie się wielowarstwowych płatków. W przeciwieństwie do niklu, miedź charakteryzuje się niską rozpuszczalnością węgla, dzięki czemu nawet jeśli stężenie węglowodoru jest wysokie lub czas procesu długi, zaledwie niewielka ilość C ulega rozpuszczeniu. Grafen tworzy się w wyniku katalitycznego rozkładu węglowodoru na powierzchni Cu. Dlatego po wytworzeniu się pierwszej warstwy, powierzchnia miedzi jest całkowicie pokryta, co uniemożliwia dalszy rozkład źródła węgla. Zatem wzrost grafenu na miedzi stanowi samoograniczającą się reakcję powierzchniową. Schemat mechanizmu tworzenia się jednowarstwowego grafenu na Cu przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat mechanizmu wzrostu grafenu na Cu [105].

Grafen otrzymywany w procesie CVD naniesiony jest na powierzchnię katalizatora, dlatego dalsze jego zastosowanie wymaga usunięcia katalizatora oraz przeniesienia na inne podłoże, na przykład szkło, Si/SiO₂ lub polimer. Zazwyczaj stosowana jest metoda opisana następującymi etapami: (i) pokrycie powierzchni grafenu cienką warstwą polimetakrylanu metylu (PMMA), (ii) wytrawianie katalizatora wykorzystując roztwór FeCl₃, HCl, HNO₃, Fe(NO₃)₃, (NH₄)₂SO₈ lub CuCl₂, (iii) przeniesienie filmu na docelowy substrat, (iv)

rozpuszczenie PMMA w acetonie lub chloroformie pozostawiając grafen na powierzchni podłoża [106] (rysunek 15).



Rysunek 15. Schemat procesu transferu grafenu z Cu na inne podłoże [106].

3.3 Epitaksjalny wzrost na węgliku krzemu

Epitaksjalny wzrost grafenu polega na konwersji substratu SiC do grafenu w wyniku zachodzącej na powierzchni sublimacji atomów krzemu. Proces prowadzony jest w wysokiej temperaturze (~1300°C) i w ultrawysokiej próżni lub w atmosferze gazu obojętnego [106]. Podczas ogrzewania węglika krzemu tylko atomy Si opuszczają powierzchnię kryształu, dzięki różnicy prężności par pomiędzy węglem a krzemem, a pozostające na powierzchni atomy C spontanicznie tworzą epitaksjalny grafen. Tworzenie struktury grafenowej na węgliku krzemu możliwe jest dzięki analogicznym płaszczyznom krystalicznym grafitu(1120) i (0002) do płaszczyzn SiC(1100) i (0001) [107].

Epitaksjalny wzrost grafenu zazwyczaj odbywa się na heksagonalnym monokrystalicznym SiC, na płaszczyźnie (0001) zakończonej Si(0001) i C(0001). Właściwości grafenu różnią się w zależności od powierzchni, na której doszło do epitaksjalnego wzrostu. Z punktu widzenia homogenicznego wzrostu grafenu, płaszczyzna Si jest korzystniejsza, ponieważ liczba warstw grafenowych może być łatwo kontrolowana temperaturą procesu. Podczas epitaksji grafenu na płaszczyźnie Si tworzona jest węglowa warstwa buforowa, stanowiąca strukturę plastra miodu, zawierającej dyslokacje atomów C [107].

Norimatsu i Kusunoki [108]zaproponowali mechanizm epitaksjalnego wzrostu grafenu na płaszczyźnie Si. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 16.

(a) W pierwszym etapie zachodzi sublimacja atomów krzemu na "schodach" SiC.

(b) Prowadzi to do agregacji pozostałych atomów węgla i tworzenia się zakrzywionych warstw grafenowych.

(c) Nukleacja grafenu zachodzi na "schodach" SiC, a jego dalszy wzrost powyżej nich. Następna warstwa grafenowa tworzy się poniżej pierwszej na "schodku" podłoża.

(d) Wzrost tej warstwy jest przeważnie zatrzymany przez defekt SiC (II).

(e) Jednocześnie wzrost grafenu zachodzi na dolnym "tarasie" SiC, co może ostatecznie prowadzić do koalescencji sąsiadujących "schodów".

(f) Wzrost grafenu na dolnym "tarasie" przed kolejną koalescencją "schodów".

(g) Kolejne warstwy grafenowe tworzone są w wyniku powtarzania się powyższych zjawisk.

(h) Jednakże sublimacja Si jest kontynuowana na "schodach" podłoża, co prowadzi do powstawania defektów w grafenie.

(i) Ostateczna struktura grafenu tworzonego na "schodach" i "tarasach" SiC.



Rysunek 16. Schemat mechanizmu epitaksjalnego wzrostu grafenu na SiC zakończonym płaszczyzną Si [108].

Epitaksja grafenu na węgliku krzemu zakończonym płaszczyzną C różni się od przedstawionej powyżej. Kusunoki i wsp. [109] zaproponowali mechanizm tego procesu (schemat przedstawiono na rysunku 17).



Rysunek 17. Schemat mechanizmu epitaksjalnego wzrostu grafenu na SiC zakończonym płaszczyzną C [109].

(a) W niskich temperaturach atomy Si ulegają sublimacji na niewielkich powierzchniach SiC, tworząc na powierzchni kratery. Inicjatorami rozkładu są defekty powierzchniowe SiC, takie jak "schody" atomowe czy dyslokacje śrubowe.

(b) Zarodkowanie grafenu zachodzi wewnątrz powstałych kraterów. Zarodek grafenu złożony jest zazwyczaj z trzech do pięciu warstw.

(c) i (d) Po nukleacji zachodzi sublimacja atomów Si na krawędziach kraterów, co powoduje poprzeczny wzrost grafenu. Na tym etapie nie zachodzi wzrost na wzgórkach SiC, lub zachodzi zaledwie w obrębie kilku warstw grafenowych. Jednakże powierzchnia pozostałych wzgórków maleje w czasie wzrostu grafenu.

(e) Wreszcie cała powierzchnia podłoża zostaje pokryta grafenem, a liczba warstw wzrasta w wyniku dalszego rozkładu SiC,

(f) prowadzi to do powstawania fałd. Powyższy mechanizm sugeruje, że liczba warstw grafenowych nie zmienia się podczas nukleacji, dopóki nie zostanie pokryta cała powierzchnia podłoża. Zatem kontrola liczby warstw możliwa jest poprzez kontrolę rozkładu SiC [109] podczas zarodkowania.

4. Funkcjonalizacja tlenku grafenu i grafenu

Funkcjonalizacja grafenu może zachodzić na jego płaszczyźnie i/lub krawędziach. Na płaszczyźnie grafenu hybrydyzacja sp² pomiędzy atomami węgla wpływa na ich silne wiązania kowalencyjne oraz delokalizację elektronów π . Oddziaływanie płaszczyzny z obcymi atomami lub cząsteczkami powoduje modyfikację sprzężenia π – π , a zatem zmianę rozkładu gęstości elektronów oraz właściwości fizycznych i chemicznych grafenu [110]. W literaturze opisane są metody funkcjonalizacji grafenu: kowalencyjna oraz niekowalencyjna, schematycznie przedstawione poniżej (rysunek 18).



Rysunek 18. Schemat funkcjonalizacji kowalencyjnej i niekowalencyjnej grafenu.

4.1 Funkcjonalizacja kowalencyjna

Kowalencyjna funkcjonalizacja grafenu wiąże się ze zmianą hybrydyzacji atomów C z sp^2 do sp^3 , jednakże są one chronione sprzężonymi wiązaniami π , których ruch ograniczony jest otaczającymi atomami węgla. Stąd funkcjonalizacja kowalencyjna wymaga dużego nakładu energii i zastosowania reaktywnych grup chemicznych, np. atomów H, F lub prekursorów innych rodników chemicznych. Do tej metody funkcjonalizacji zaliczyć można addycję, substytucję nukleofilową, substytucję elektrofilową oraz kondensację.

Najczęściej spotykanymi w literaturze metodami funkcjonalizacji grafenu poprzez addycję są procesy uwodornienia [111], odwodornienia [112], utleniania [113], fluorowania [114] i diazowania [115]. Zmiana hybrydyzacji atomów C z sp² do sp³ podczas uwodornienia grafenu powoduje wydłużenie wiązań C-C. Atomy wodoru mają tendencje do reagowania z obydwoma powierzchniami płaszczyzny grafenowej, a w przypadku, gdy tylko jedna z nich zostanie uwodorniona, grafen może zostać zwinięty tworząc nanorurki węglowe, z powodu niezrównoważonego napięcia zewnętrznego [116]. Częściowo uwodorniony grafen posiada właściwości ferromagnetycznego półprzewodnika z powodu zaburzonych zdelokalizowanych wiązań π [117]. Całkowicie uwodorniony grafen nosi nazwę grafanu i może być otrzymany w atmosferze plazmy wodorowej [118]. Podczas prażenia uwodornionego grafenu zachodzi jego dehydrogenacja, w wyniku której właściwości grafenu zostają częściowo przywrócone [112]. Jego reaktywność jest wyższa niż grafenu pierwotnego, głównie dzięki defektom powstałym podczas prażenia [119].



Rysunek 19. Metody otrzymywania tlenku grafenu.

Utlenianie grafenu może być przeprowadzone różnymi metodami (schemat przedstawiono na rysunku 19). Pierwszą z nich jest jednoetapowy proces polegający na bezpośrednim utlenianiu grafenu silnymi czynnikami utleniającymi (HNO₃, H₂SO₄ i KMnO₄) [120]. Druga, najczęściej stosowana metoda polega na utlenianiu grafitu (sposoby utleniania opisano w rozdziale 2), a następnie eksfoliacji lub termicznej ekspansji otrzymanego tlenku grafitu tworząc tlenek grafenu [121].
Otrzymany tlenek grafenu posiada liczne tlenowe grupy funkcyjne, które umożliwiają zdyspergowanie go w wodzie oraz innych rozpuszczalnikach, a także jego dalszą funkcjonalizację kowalencyjną. Przegląd metod funkcjonalizacji tlenku grafenu przedstawiono w tabeli 1 [122].

Grupa reaktywna	Modyfikator	Bibliografia
	Aminy alifatyczne	[123-127]
	Aminy aromatyczne	[128-129]
Epoksydowa	Dopamina	[130]
	Aminokwasy	[123]
	Ciecze jonowe (zakończone	[131]
	aminami)	
Karboksylowa	Etylenodiamina	[132]
	1,6-heksandiamina	[132]
	Porfiryna funkcjonalizowana	[133]
	aminami	
	Fulleren pirolidynowy	[133]
	Związki heterocykliczne	[134]
	zawierające N	
Hydroksylowa	Glikol polietylenowy	[135]
	Bezwodny laurynian glucytolu	[135]

Tabela 1. Przegląd metod funkcjonalizacji tlenku grafenu.

Jedną z metod kowalencyjnej funkcjonalizacji tlenku grafenu jest substytucja nukleofilowa. Zalicza się do niej reakcję pomiędzy epoksydowymi grupami tlenku grafenu a aminowymi grupami zastosowanego modyfikatora organicznego, w której grupy aminowe, posiadające wolną parę elektronową, atakują grupy epoksydowe [136]. Na przykład Yuan i wsp. [129] wykorzystali grupy epoksydowe tlenku grafenu do przyłączenia diaminobenzenu, a grupa badawcza Yanga [131] sfunkcjonalizowała tlenek grafenu cieczami jonowymi zakończonymi aminami.

Grupy karboksylowe ulegają reakcjom estryfikacji i acylacji ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe lub aminowe. Na przykład grupa Yana [132] przeprowadziła funkcjonalizację tlenku grafenu 1,6-heksandiaminą i etylenodiaminą. Otrzymany diamino-funkcjonalizowany tlenek grafenu posiadał wyższą stabilność termiczną i łatwo ulegał dyspersji w dimetyloformamidzie. Liu i wsp. [137] opisali reakcję pomiędzy tlenkiem grafenu a porfiryną, funkcjonalizowaną aminami i fullerenem pirolidynowym zawierającym grupy hydroksylowe. Przed procesem funkcjonalizacji grupy karboksylowe zostały aktywowane chlorkiem tionylu (SOCl₂).

4.2 Funkcjonalizacja niekowalencyjna

Niekowalencyjna funkcjonalizacja grafenu zachodzi w wyniku słabych oddziaływań Van der Waalsa, π – π lub wiązań wodorowych pomiędzy grafenem a czynnikiem modyfikującym. Podczas funkcjonalizacji grafenu metodą niekowalencyjną hybrydyzacja sp² atomów węgla pozostaje niezmieniona, a w sieci grafenowej zostają zachowane wiązania π , dzięki czemu materiał jest przewodzący.

Cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni grafenu silnie wpływają na zdelokalizowane elektrony π , w ten sposób, że zmieniają miejscowe stężenie nośników ładunku oraz powodują otwarcie przerwy energetycznej grafenu, co jest spowodowane przeniesieniem ładunku pomiędzy adsorbentem a adsorbatem [138-139]. Na przykład przerwa energetyczna grafenu może zostać zwiększona do około 0,206 eV dzięki kontrolowanej adsorpcji cząsteczek wody [140]. Daje to możliwość regulowania przerwy energetycznej grafenu bez ingerencji w jego strukturę π .

W celu poprawienia dyspergowalności grafenu w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych poddaje się go funkcjonalizacji środkami powierzchniowo-czynnymi [141]. Na przykład Lotya i wsp. [142] wykorzystali cholan sodu jako surfaktant do przygotowania stabilnej wodnej dyspersji grafenu o stężeniu równym 0,3 mg/ml. Uddin i inni [143] badali wpływ szeregu surfaktantów jonowych i niejonowych na stabilność dyspersji grafenu w wodzie. Badanymi środkami powierzchniowo-czynnymi były dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS), dodecylosulfonian sodu (SDS) oraz 4-(1,1,3,3-tetrametylobutylo) fenyl-glikol polietylenowy (Triton X-100). Najlepszym stabilizatorem dyspersji okazał się SDBS, ponieważ stężenie grafenu w stabilnej zawiesinie wynosiło 1,5 mg/ml. W pozostałych dyspersjach stężenie grafenu miało wartość 1,4 mg/ml (Triton X-100) oraz 1,2 mg/ml (SDS). Ciecze jonowe są również dobrymi kandydatami do funkcjonalizacji grafenu bez naruszania jego struktury. Lonkar i pozostali [144] wykorzystali imizadiolową ciecz jonową do dyspersji grafenu w rozpuszczalnikach organicznych (etanolu, tetrahydrofuranie, toluenie i chloroformie).

Oprócz wymienionych powyżej metod funkcjonalizacji stosowana jest również modyfikacja grafenu nanocząstkami metali, tlenków metali, cząsteczkami biologicznymi, polimerami oraz innymi związkami organicznymi. Sposoby funkcjonalizacji oraz potencjalne zastosowania funkcjonalizowanego grafenu i tlenku grafenu zostaną omówione szczegółowo w następnym rozdziale.

5. Potencjalne zastosowania grafenu i tlenku grafenu

5.1 Baterie litowe i superkondensatory

Z uwagi na wyjątkowe właściwości elektryczne, mechaniczne oraz termiczne, grafen ma ogromny potencjał do ulepszenia działania urządzeń magazynujących energię, takich jak baterie litowe(litowo-jonowe, litowo-tlenowe oraz litowo-siarkowe) oraz superkondensatory. Do tej pory wykazano, że wykorzystanie grafenu w bateriach litowych wpływa na zwiększenie ich przewodnictwa, szybkości ładowania, pojemności elektrycznej właściwej oraz redukcję efektu ekspansji objętości materiałów stanowiących elektrodę [145]. Z kolei superkondensatory oparte na grafenie charakteryzują się wysoką pojemnością, szybkim uwalnianiem energii, krótkim czasem ponownego naładowania oraz długą żywotnością [146].





Bateria litowo-jonowa to urządzenie zbudowane z anody, katody oraz elektrolitu. Podczas ładowania jony litu, ekstrahowane z katody, przepływają przez elektrolit i ulegają interkalacji do anody. Natomiast podczas rozładowania przebiega proces odwrotny (schemat przedstawiono na rysunku 20). Ponowne naładowanie baterii jest determinowane przez insercję/ekstrakcję jonów Li w elektrodach, dlatego ich natura jest kluczowa z punktu widzenia działania baterii [147]. Kilka grup badawczych zasugerowało adsorpcję jonów litu na grafenie z obu stron płaszczyzny grafenowej, a teoretyczna pojemność właściwa elektrody grafenowej wynosi 744 mAh/g w wyniku tworzenia się Li_2C_6 [148-152]. Pan i współautorzy [153] badali właściwości magazynowania litu przez zredukowane tlenki grafenu o różnym stopniu nieuporządkowania struktury, kontrolowanym parametrami procesu redukcji. Badany grafen charakteryzował się wysoką pojemnością właściwą (794-1054 mAh/g) oraz stabilnością cykliczną. Wysoką pojemność właściwą autorzy przypisali defektom strukturalnym (na krawędziach oraz płaszczyźnie grafenu), które stanowiły dodatkowe miejsca magazynowania jonów Li. Z kolei Kuo i pozostali autorzy [154] wykazali, że tlenek grafenu redukowany termicznie i chemicznie w kontrolowanych warunkach charakteryzuje się pojemnością właściwą równą 2080 mAh/g i 1285 mAh/g podczas procesów kolejno wyładowania i ładowania. Wysoka pojemność właściwa elektrody grafenowej wynika z obecności grup funkcyjnych fenolowych i eterowych. Dodatkowo autorzy wykazali, że obecność innych grup funkcyjnych (karboksylowych, laktonowych i karbonylowych) utrudnia odwracalność procesów insercji/ekstrakcji jonów Li. Lian i współautorzy [155] badali grafen jako anodę w baterii litowo-jonowej. Grafen o wysokiej jakości otrzymali w wyniku termicznej eksfoliacji tlenku grafenu w 1050°C w atmosferze azotu. Pojemność właściwa elektrody w pierwszym cyklu wyładowania i ładowania wynosiła kolejno 2035 mAh/g oraz 1264 mAh/g, natomiast w 40 cyklu wynosiła 848 mAh/g.

Zarówno wyniki badań teoretycznych jak i eksperymentalnych wykazują, że funkcjonalizacja grafenu wpływa na ulepszenie jego właściwości elektrochemicznych. Obecnie naukowcy koncentrują się na badaniu elektrod zbudowanych z grafenu dopowanego azotem [156-158], borem [149], żelazem [159] oraz nanokompozytów stanowiących grafen modyfikowany głównie cyną [160-165], żelazem [166-175], TiO₂ [176-181], manganem i jego tlenkami [182-184], kobaltem [185-189] i innymi [190-197].

Grupa badawcza Wanga [149] wykazała w badaniach teoretycznych, że grafen dopowany borem charakteryzuje się pojemnością magazynowania litu równą 2271 mAh/g, około trzykrotnie wyższa niż czystego grafenu. Wynika to z faktu, że jeden atom boru może zaadsorbować sześć jonów litu tworząc związek Li₆BC₅.

Obecność grafenu w nanokompozytach z metalami lub tlenkami metali wpływa na redukcję efektu ekspansji objętości nanocząstek. Podczas reakcji metalu lub tlenku metalu z jonami litu dochodzi do ogromnej ekspansji objętości nanocząstek, co prowadzi do ich pękania i pylenia się. Dzięki osadzaniu nanocząstek na płaszczyźnie grafenu zmiana ich objętości buforowana jest przez elastyczne właściwości nośnika. Poza tym grafen pełni rolę przewodzącego czynnika, który sprzyja transferowi elektronów podczas procesów litowania/delitowania [198].

Zhou i pozostali [165] badali właściwości elektrochemiczne nanokompozytu Sn/grafen jako anoda w baterii litowo-jonowej. Nanokompozyt otrzymany był w czteroetapowym procesie. W pierwszym etapie otrzymano tlenek grafenu w wyniku utleniania grafitu zmodyfikowaną metodą Hummersa, który następnie zawieszono w etanolu na drodze sonikacji. W drugim etapie w wyniku reakcji hydrotermalnej chlorku cyny otrzymano nanocząstki SnO₂ wtrącone pomiędzy warstwy tlenku grafenu. SnCl₄ zawieszony był w zolu SiO₂, który pełnił rolę dyspergatora rozdzielającego nanocząstki SnO₂, zwiększał odległość międzypłaszczyznową tlenku grafenu oraz zapobiegał nakładaniu się na siebie płatków grafenowych. W kolejnym etapie SiO₂ zostało usunięte z otrzymanego materiału za pomocą kwasu fluorowodorowego. Ostatecznie nanokompozyt został poddany prażeniu w 1000 °C w atmosferze argonu, podczas którego zachodziła redukcja SnO₂ oraz tlenku grafenu. W ten sposób nanocząstki SnO₂ o średnicy około 5 nm zostały jednorodnie rozproszone pomiędzy warstwy zredukowanego tlenku grafenu. Otrzymany nanokompozyt charakteryzował się wysoką pojemnością właściwą równą 838.4 mAh/g po stu cyklach wyładowana/ładowania.

Radish i jego współpracownicy [199] badali właściwości elektrochemiczne anody stanowiącej nanodruty MnO₂ o różnej długości osadzone na zredukowanym tlenku grafenu. W pierwszym etapie syntezy chlorek manganu(II) oraz tlenek grafenu zawieszono w izopropanolu oraz poddano sonikacji, w wyniku której zachodziło elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy jonami Mn²⁺ a elektroujemnym tlenem na powierzchni tlenku grafenu. Następnie do mieszaniny dodano wodny roztwór KMnO₄ i podwyższono temperaturę do temperatury wrzenia (~87 °C). Reakcję prowadzono przez pięć minut w celu otrzymania nanodrutów MnO₂ o mniejszej długości oraz przez 45 minut dla dłuższych nanodrutów (przebieg reakcji opisano w równaniu 1).

$$2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$$
(1)

Otrzymany materiał oczyszczono wodą/etanolem oraz suszono. Autorzy wykazali, że zredukowany tlenek grafenu pełni rolę przewodzącego nośnika oraz ulepsza działanie baterii litowej z punktu widzenia jej pojemności właściwej i stabilności cyklicznej, dzięki zwiększeniu szybkości transferu jonów oraz zdolności ich magazynowania. Co więcej autorzy

twierdzą, że zredukowany tlenek grafenu umożliwia dodatkowe usuwanie jonów z sieci krystalicznej MnO_2 co polepsza jego krystaliczność oraz wspomaga samo-reperowanie się defektów.

Obecnie prototyp aprotonowej baterii litowo-tlenowej składa się z litowej anody, elektrolitu wodnego lub niewodnego oraz tlenu, będącego katodą [200]. Prawdopodobny mechanizm reakcji zachodzących na katodzie może być opisany następującymi równaniami i jest ogólnie nazywany reakcją redukcji tlenu:

$$O_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow LiO_2$$
⁽²⁾

$$2\text{LiO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \tag{3}$$

$$\mathrm{LiO}_2 + \mathrm{Li}^+ + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Li}_2\mathrm{O}_2 \tag{4}$$

Elektrochemiczny rozkład Li₂O₂ do Li i O₂ zachodzi podczas procesu ładowania i nosi nazwę reakcji uwalniania tlenu [201]:

$$\mathrm{Li}_{2}\mathrm{O}_{2} \longrightarrow 2\mathrm{Li}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} + \mathrm{O}_{2} \tag{5}$$

Baterie litowo-tlenowe charakteryzują się 10-ciokrotnie wyższą teoretyczną gęstością energii niż baterie litowo-jonowe wynikającą z 10-ciokrotnie wyższej pojemności właściwej anody litowej niż komercyjna anoda grafitowa [202-203]. Poza tym zastosowanie tlenu atmosferycznego jako katody pozwala na ograniczenie wielkości baterii, co zmniejsza koszty produkcji. Jednak wady, jakimi są obciążone, ograniczają możliwości ich komercyjnego zastosowania. Są to krótka żywotność, niska wydajność energetyczna, niska szybkość reakcji ładowania/wyładowania oraz niestabilność rodników tlenowych [204].Poza tym jednym z wyzwań jest kontrola struktury, morfologii oraz właściwości baterii. Li i wsp. [205] wykazali, że grafen dopowany azotem, zastosowany jako katoda, korzystnie wpływa na procesy zarodkowania i wzrostu produktów procesu wyładowania, poprzez tworzenie jednorodnych krystalitów o niewielkich rozmiarach. Poza tym elektrokatalityczna aktywność grafenu dopowanego azotem w reakcji redukcji tlenu była 2,5 razy wyższa niż czystego grafenu, co wynika z defektów i grup funkcyjnych, będących miejscami aktywnymi, wprowadzonymi podczas procesu dopowania.

Zhang i pozostali [206] badali właściwości elektrochemiczne nanokompozytu grafen/Fe₂O₃ jako elektroda tlenowa w bateriach litowo-tlenowych. Nanokompozyt otrzymali w jednoetapowym procesie elektrochemicznym, w którym wysoce zorientowany grafit pirolityczny stanowił elektrodę pracującą, platyna elektrodę pomocniczą, a wodny roztwór

FeSO₄ i Na₂SO₄ elektrolit. Nanokompozyt charakteryzował się wyższą pojemnością właściwą w procesie wyładowania niż czysty grafen, otrzymany w podobnym procesie elektrochemicznym. Według autorów właściwości elektrochemiczne nanokompozytu wynikają z połączenia szybkiej kinetyki transportu elektronów dzięki grafenowi oraz wysokiej aktywności elektrokatalitycznej Fe₂O₃ w procesie redukcji tlenu.

Grafen może być również wykorzystany w bateriach litowo-tlenowych jako katalizator w reakcji uwalniania tlenu [207] lub jako nośnik katalizatora, na przykład MnO₂ [208], Co₃O₄ [209-210] lub CeO dopowanego Zr [211].

Baterie litowo-siarkowe należą do grupy baterii litowych, w których anodę stanowi siarka lub jej związki. Podczas pracy baterii zachodzą odwracalne procesy utleniania i redukcji siarki [212-214]:

$$\mathbf{S}_8 + \mathbf{16}\mathbf{Li}^+ + \mathbf{16}\mathbf{e}^- \longleftrightarrow \mathbf{8}\mathbf{Li}_2\mathbf{S} \tag{6}$$

Baterie litowo-siarkowe są bezpieczne oraz posiadają wysoką gestość energii, wysoką teoretyczną pojemność właściwą (1672 mAh/g), gęstość energii właściwą (2600 Wh/kg) oraz objętościową gęstość energii (2800 Wh/L), które są wyższe od konwencjonalnych baterii litowo-jonowych. Jednakże siarka charakteryzuje się niskim przewodnictwem oraz jest obarczona dużymi zmianami objętości podczas procesów ładowania/wyładowania. Wpływa to na słabe właściwości elektrochemiczne elektrody siarkowej, takie jak niska pojemność oraz słaba stabilność pojemności. Dodatkowo podczas reakcji siarki z jonami litu powstają produkty pośrednie w postaci polisiarczków, które są następnie redukowane na powierzchni litowej anody do Li₂S. Powstały siarczek litu powoduje pasywację anody i utratę aktywnego materiału. Co więcej rozpuszczanie polisiarczków w elektrolicie prowadzi do dyfuzji długołańcuchowych polisiarczków w anodzie litowej oraz ich redukcję do polisiarczków krótkołańcuchowych. Powstałe krótko-łańcuchowe polisiarczki z powrotem migrują do katody siarkowej, która ponownie utlenia je do długo-łańcuchowych. Wpływa to na redukcję wydajności kulombowskiej oraz niszczy materiał aktywny. Dalszy proces litowania polisiarczków powoduje wytworzenie Li₂S₂ i/lub Li₂S, które są elektrycznymi i jonowymi izolatorami. Powstanie na powierzchni elektrody warstwy Li₂S₂ lub Li₂S powoduje hamowanie dalszego procesu litowania. Aby rozwiązać te problemy naukowcy poszukują przewodzących, porowatych oraz silnie buforujących elastycznych materiałów. Dobrym kandydatem, mającym szansę je rozwiązać, jest grafen.

Sun i wsp. [215] otrzymali nanokompozyt zbudowany ze zredukowanego tlenku grafenu równomiernie pokrytego siarką oraz badali jego właściwości elektrochemiczne jako

katoda w baterii litowo-siarkowej. Nanokompozyt otrzymano w jednoetapowym procesie polegającym na jednoczesnym pokryciu tlenku grafenu siarką oraz jego redukcji do zredukowanego tlenku grafenu. Zawartość siarki zmieniała się od 20,9% do 72,5%. Najwyższą odwracalną i stabilną pojemnością właściwą, równą 804 mAh/g po 80 cyklach, charakteryzował się materiał zawierający 63,6% siarki. Poza tym materiał ten wykazywał wysoką stabilność cykliczną, ponieważ po 500 cyklach ładowania/wyładowania, przy gęstości prądu równej 1250 mA/g, jego pojemność właściwa wynosiła 440 mAh/g. Autorzy przypisali to jednorodnej dyspersji siarki na powierzchni grafenu, który zwiększał wykorzystanie siarki jako materiału aktywnego oraz wzmocnił przewodnictwo elektryczne elektrody.

Zhang i pozostali autorzy [216] zakapsułkowali siarkę w zredukowanym tlenku grafenu oraz otrzymany materiał badali jako katoda w baterii litowo-siarkowej. Nanokompozyt otrzymali następująco: do wodnej zawiesiny tlenku grafenu dodawali kroplami olej zawierający disiarczek węgla i poddali sonikacji, następnie odparowali CS₂ i dodali hydrazynę w celu redukcji tlenku grafenu, a otrzymaną mieszaninę mieszali przez 12 godzin w temperaturze pokojowej. Otrzymany nanokompozyt charakteryzował się wyróżniającymi właściwościami elektrochemicznymi, wynikającymi ze struktury zredukowanego tlenku grafenu, dzięki któremu elektroda była przewodząca. Co więcej, grafen zapobiegał rozpuszczaniu polisiarczków w elektrolicie oraz łagodził naprężenia i ekspansję objętości podczas wyładowania.

Ze względu na zdolność do zatrzymywania polisiarczków oraz porowatą strukturę, tlenki metali (SiO₂ [217], Al₂O₃ [218], V₂O₅ [219]) cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców, którzy proponują wykorzystanie ich do tworzenia elektrod opartych na funkcjonalizowanym grafenie w bateriach litowo-siarkowych.

Ze względu na wyjątkowe właściwości grafenu, badane są również możliwości jego wykorzystania w innym rodzaju urządzenia magazynującego energię, w superkondensatorach. Są one zbudowane z dwóch elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu oraz separatora pomiędzy nimi, który zapobiega przenoszeniu ładunku pomiędzy nimi. Superkondensatory można podzielić na dwie grupy, ze względu na ich mechanizm (rysunek 21) [220]:

- a) kondensator elektryczny z podwójną warstwą energia jest przechowywana w wyniku adsorpcji jonów, nie zachodzi transfer elektronów pomiędzy elektrodami, a akumulacja ładunku jest wynikiem oddziaływań elektrostatycznych;
- b) kondensator pseudopojemnościowy energia jest magazynowana w wyniku reakcji redoks pomiędzy elektrolitem a elektroaktywnymi cząstkami na powierzchni elektrody, transfer ładunku ma charakter faradajowski.



Rysunek 21. Schemat kondensatora elektrycznego z podwójną warstwą (a) oraz kondensatora pseudopojemnościowego (b) [221].

Z uwagi na wyższą gęstość energii w porównaniu z materiałami węglowymi stanowiącymi kondensator elektrochemiczny z podwójną warstwą, pseudopojemnościowe tlenki metali przejściowych, takie jak RuO₂ [222], MnO₂ [223], Mn₃O₄ [224], Fe₃O₄ [225], Co₃O₄ [226], NiO [227], ZnO, [228] i V₂O₅ [229], są szeroko badane jako elektrody w superkondensatorach. Jednakże materiały te charakteryzują się niskim przewodnictwem elektrycznym oraz niskimi współczynnikami dyfuzji jonów litu. Jedną z metod pozwalających na poprawienie właściwości elektrody jest wprowadzenie materiałów przewodzących, na przykład grafenu.

Zhao et al. [230] i jego współpracownicy zaproponowali wykorzystanie nanokompozytu zbudowanego ze zredukowanego tlenku grafenu z NiO jako elektroda w superkondensatorze. Materiał otrzymali w wyniku reakcji Ni(NO₃)₂×6H₂O z NH₄HCO₃w obecności tlenku grafenu, po której następowała piroliza w temperaturze 400°C w atmosferze azotu. Jony niklu zostały zaadsorbowane po obu stronach płaszczyzny tlenku grafenu w wyniku oddziaływania elektrostatycznego. Elektroda charakteryzowała się wysoką pojemnością właściwą procesu wyładowania (528 F/g) i była wyższa niż czystego tlenku niklu. Co więcej, nanokompozyt wykazywał wysoką stabilność pojemności, ponieważ po 1000 cyklach utrzymywała się na poziomie 95,4%. Doskonałe właściwości elektrody wynikały z jej zwiększonego przewodnictwa dzięki matrycy grafenowej oraz równomiernej dyspersji nanocząstek NiO na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu. Co więcej zredukowany tlenek grafenu pełnił role buforu ekspansji objętości, gwarantując stabilność cykliczną superkondensatora.

Cheng i pozostali [231] badali nanokompozyt zbudowany ze zredukowanego tlenku grafenu, jednościennych nanorurek węglowych oraz polianiliny jako elektrodę w superkondensatorach. Polianilina została wprowadzona do nanokompozytu metodą elektrodepozycji. Gęstość energii oraz gęstość mocy otrzymanej elektrody wynosiły kolejno 188 Wh/kg oraz 200 kW/kg. Dobre właściwości badanego superkondensatora wynikały z (i) efektywnego wykorzystania wysokiej powierzchni właściwej zredukowanego tlenku grafenu, (ii) obecności nanorurek węglowych, które zapobiegały aglomeracji płatków grafenowych oraz pełniły role przewodzącego łącznika i przewodzącej przekładki, (iii) jednorodnej i pionowo zorientowanej do płaszczyzny grafenowej powłoki polianiliny, która wpłynęła na zwiększenie przewodnictwa elektrycznego oraz wykorzystania materiału aktywnego, co prowadziło do znacznego zwiększenia pojemności właściwej elektrody.

5.3 Tranzystory polowe

Tranzystor polowy (ang. *field-effect transistor* – FET) jest urządzeniem elektronicznym składającym się ze źródła i drenu połączonych kanałem, pomiędzy którymi przepływ prądu jest regulowany polem elektrycznym wytwarzanym przez bramkę (rysunek 22). Kontrola bramki umożliwia wykorzystanie FET jako przełącznika, który przewodzi prąd o wysokim natężeniu, kiedy jest włączony i bardzo niski prąd, kiedy jest wyłączony. Kontrola ta jest uzyskana dzięki regulowaniu przez bramkę gęstości wolnych nośników ładunku, w kanale, pomiędzy źródłem i drenem. Przy włączonym stanie gęstość nośników jest wysoka, natomiast przy stanie wyłączonym – niska [232].



Rysunek 22. Schemat tranzystora polowego wykorzystującego grafen jako kanał łączący źródło i dren.

Z uwagi na wyjątkowe właściwości elektroniczne, grafen ma szansę zastąpić krzem wykorzystywany obecnie w tranzystorach polowych. Jednakże czysty grafen posiada zerową przerwę energetyczną, która uniemożliwia wyłączenie urządzenia. Rozwiązaniem tego problemu jest powiększenie przerwy energetycznej, na przykład poprzez zastosowanie grafenu dwuwarstwowego lub nanowstążek grafenowych.

Produkcja grafenowych tranzystorów polowych obejmuje trzy główne etapy [232]:

- a) preparatyka substratu pokrytego grafenem do produkcji FET grafen otrzymywany jest metodami mechanicznej eksfoliacji grafitu [233], chemicznego osadzania par [234] oraz epitaksjalnego wzrostu [235]. Otrzymany grafen musi być wysokiej jakości, który jest następnie przenoszony na podłoże Si pokryte warstwą SiO₂.
- b) osadzenie dielektrycznej bramki metodą termicznego odparowania lub osadzania warstw atomowych (z uwagi na lepszą kontrolę grubości i jednorodności filmu częściej stosowaną jest ta druga)[236]. Ponieważ metoda osadzania warstw atomowych jest procesem zachodzącym w środowisku wodnym, a grafen jest materiałem hydrofobowym, bezpośrednie nanoszenie tlenków, takich jak Al₂O₃ czy HfO₂ jest dużym wyzwaniem. Poza tym z uwagi na inertną chemicznie naturę grafenu, w celu ułatwienia nukleacji i wzrostu warstwy tlenków, zwiększana jest reaktywność grafenu poprzez chemiczną funkcjonalizację (np. wykorzystując NO₂

[237] lub O₃ [238]). Jednakże funkcjonalizacja grafenu powoduje znaczne obniżenie ruchliwości nośników ładunku. Alternatywną metodą jest parowanie za pomocą wiązki elektronowej cienkiej warstwy metalu, który nagle ulega utlenieniu i pełni rolę warstwy zarodkującej dla dalszego procesu osadzania warstw atomowych [239].

c) tworzenie kontaktów z grafenem (metal–grafen) – standardowa procedura tworzenia kontaktów metalicznych z grafenem obejmuje litografię wiązką elektronową, po której zachodzi parowanie wiązki elektronów metalu oraz oderwanie. Najczęściej stosowanymi metalami są Ti/Au, Cr/Au, Cr/Pt, Ni oraz Co [232].

5.4 Fotokataliza

Grafen oraz tlenek grafenu znalazły również zastosowanie w procesach fotokatalitycznych jako nośniki cząstek aktywnych fotokatalitycznie. Procesy fotokatalityczne mają szansę zwolnić tempo pogarszania się środowiska naturalnego wynikającego z obecności toksycznych zanieczyszczeń [240] oraz dają możliwość dostarczenia alternatywnych źródeł energii poprzez konwersję CO₂ do paliw odnawialnych [241], rozkład wody z wytworzeniem wodoru [242] oraz opracowanie ogniw słonecznych [243]. Ze względu na wysoką aktywność fotokatalityczną, niskie koszty produkcji, dużą stabilność oraz niską toksyczność, najpowszechniej stosowanym fotokatalizatorem jest tlenek tytanu(IV). Jednakże przerwa energetyczna TiO₂ (około 3 eV rutylu i 3,2 eV anatazu) ogranicza jego zastosowanie, ponieważ może być wzbudzony promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego, który stanowi poniżej 5% całkowitej energii promieniowania słonecznego. Dlatego obecnie poszukuje się metod pozwalających na zmniejszenie przerwy energetycznej TiO₂. Jedną z nich jest immobilizacja nanocząstek dwutlenku tytanu na grafenie, który dzięki unikalnym właściwościom elektrycznym oraz wysokiej powierzchni właściwej powoduje nie tylko zmniejszenie przerwy energetycznej, ale zapobiega rekombinacji fotowzbudzanych par elektron-dziura elektronowa, zwiększa szybkość transferu nośników ładunku oraz zwiększa ilość cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora substancji poddawanej fotodegradacji [244-245].

Fotokataliza heterogeniczna wykorzystująca dwutlenek tytanu oraz promieniowanie UV jest najpowszechniejszym procesem fotokatalitycznym i oparta jest na absorpcji fotonów o energii powyżej 3,2 eV (długość fal poniżej 390 nm), co skutkuje wzbudzeniem elektronów z pasma walencyjnego TiO₂do pasma przewodnictwa (e⁻) i powstaniem dziury elektronowej w pasmie walencyjnym (h⁺). Elektrony są silnymi czynnikami redukującymi, natomiast dziury elektronowe – utleniającymi. W procesie fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń

organicznych h⁺ mają zdolność do ich utleniania tworząc CO₂ i H₂O jako produkty końcowe. Dziury elektronowe mają również zdolność do nieselektywnego utleniania związków organicznych za pomocą rodników OH, które powstają w reakcji utleniania wody, konwertując je do CO₂ i H₂O. Z kolei elektron z pasma przewodnictwa reaguje z tlenem tworząc anionowy rodnik nadtlenowy (O₂·⁻). Dalsza reakcja może prowadzić do tworzenia nadtlenku wodoru, który z kolei prowadzi do powstania •OH. Obecność rozpuszczonego tlenu jest niezwykle ważna w procesie fotokatalitycznym z uwagi na to, że utrudnia rekombinację par e⁻/h⁺, a tym samym zachowuje elektroobojętność cząstek TiO₂. Innymi słowy, dla zachowania efektywnego procesu fotokatalitycznego, ważne jest, aby procesy redukcji tlenu i utleniania związków organicznych zachodziły jednocześnie, co pozwala uniknąć gromadzenia elektronów w pasmie przewodnictwa, a zatem zmniejsza szybkość rekombinacji e⁻/h⁺ [246]. Mechanizm procesu fotokatalitycznego na dwutlenku tytanu w obecności zanieczyszczeń organicznych w wodzie przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Mechanizm procesu fotokatalitycznego na dwutlenku tytanu w obecności zanieczyszczeń organicznych w wodzie [246].

Kiedy dwutlenek tytanu zostanie naniesiony na grafen wzbudzone elektrony z pasma przewodnictwa TiO_2 są przenoszone na powierzchnię nanomateriału węglowego, a następnie reagują z tlenem tworząc reaktywne cząstki tlenowe. Jednocześnie dziury elektronowe są przenoszone na powierzchnię grafenu i bezpośrednio utleniają zaadsorbowane cząsteczki związku organicznego, a także biorą udział w reakcji z wodą tworząc rodniki wodorotlenowe [247-248]. Schemat procesu fotokatalitycznej degradacji błękitu metylenowego na nanokompozycie TiO₂-grafen w świetle UV przedstawiono na rysunku 24.



Rysunek 24. Mechanizm procesu fotokatalitycznego na nanokompozycie zredukowany tlenek grafenu (RGO)/TiO₂ w świetle ultrafioletowym. (symbole: M - błękit metylenowy, ROS – reaktywne cząstki tlenowe) [247].

W przypadku, kiedy proces fotokatalityczny prowadzony jest w świetle widzialnym, wzbudzenie elektronów może zachodzić na dwa sposoby. Po pierwsze, dzięki zmniejszeniu przerwy energetycznej poniżej 2,95 eV dwutlenek tytanu absorbuje promieniowanie z zakresu widzialnego, a wzbudzane elektrony przenoszą się z pasma przewodnictwa TiO₂ do grafenu, dzięki oddziaływaniu orbitalu d dwutlenku tytanu z orbitalem π grafenu [249]. Jednocześnie tlenek grafenu i grafen mogą absorbować promieniowanie widzialne, a fotowzbudzane elektrony są przenoszone z antywiążących orbitali π *grafenu do orbitali *d* TiO₂, dzięki oddziaływaniom d- π [250].

Nanokompozyty grafen lub tlenek grafenu – TiO₂ otrzymywane były do tej pory metodami hydrotermalną [251], solwotermalną[252], zol-żel [253], hydrolizy [254], impregnacji [255], osadzania z fazy ciekłej [256] i wieloma innymi [257-259].

Zarówno w metodzie solwotermalnej jak i hydrotermalnej proces prowadzony jest w kontrolowanej, podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu, podczas którego tlenek grafenu ulega redukcji, a jednocześnie nanocząstki TiO₂ osadzane są na powierzchni węglowego nośnika [260-262]. Często po procesie hydro-/solwotermalnym konieczne jest poddanie otrzymanego nanokompozytu prażeniu w celu wytworzenia dwutlenku tytanu o odpowiedniej strukturze krystalicznej [263].Jako surowce stosowano do tej pory sole tytanu, na przykład: Ti(SO₄)₂ [263], TiCl₄ [264], Ti(OC₄H₉)₄ [262], Ti(OH)_y(OOH)_z [265]. W przypadku procesu hydrotermalnego jako rozpuszczalnik stosowana jest woda, natomiast w metodzie

solwotermalnej: etanol zawierający kwas octowy lodowaty, etanol zawierający kopolimer Pluronic P123, glikol etylenowy zawierający poli(winylopirolidon), 1-butanol zawierający kwas fluorowodorowy oraz izopropanol zawierający kwas fluorowy [252].

Obecność grup hydroksylowych w tlenku grafenu umożliwia jego dyspersję w wodzie, co prowadzi do tworzenia mostków tlenowych lub wodorotlenowych z metalami. W procesie zol-żel źródło dwutlenku tytanu (najczęściej alkoholany tytanu) ulega hydrolizie, podczas której centra metaliczne łączą się wzajemnie przez mostki tlenowe lub wodorotlenowe, a te mogą być przypuszczalnie poprzeplatane warstwami tlenku grafenu połączonego mostkami hydroksylowymi tworząc zol, który pod wpływem dalszego dodawania tlenku grafenu zmienia się w żel [266]. Grupa badawcza Manga [266] opisała wpływ dodatku wodnego roztworu tlenku grafenu do zolu alkoholanu tytanu na gwałtowną hydrolizę, która powoduje szybkie strącanie TiO₂ i uniemożliwia proces żelowania. Aby ominąć problem słabej dyspersji tlenku grafenu w etanolowych zolach oraz gwałtownej hydrolizy tytanowego zolu pod wpływem wodnego roztworu tlenku grafenu, autorzy wykorzystali jonową sól diwodorotlenku bis(mleczanu amonu) tytanu(IV) z uwagi na jej łatwą rozpuszczalność w wodzie i mieszanie z roztworami tlenku grafenu.

Najczęściej badaną dziedziną zastosowania nanokompozytów TiO₂-grafen jest fotodegradacja zanieczyszczeń organicznych w wodzie, między innymi: błękitu metylenowego [247], oranżu metylowego [267], rodaminy B [268], zieleni malachitowej [269], fenolu [270], butanu [271]. Oprócz tego w literaturze można odnaleźć prace dotyczące wykorzystania ich do generacji wodoru w procesie rozkładu wody [272-274], konwersji CO₂ do związków organicznych (metanolu [275], metanu i etanu [276]) oraz do wytwarzania ogniw słonecznych uczulanych barwnikami [277].

5.5 Biomedycyna

Ze względu na wyjątkowe właściwości, takie jak dwuwymiarowa płaska struktura, duża powierzchnia właściwa, chemiczna i mechaniczna stabilność, doskonałe przewodnictwo oraz dobra biokompatybilność, grafen oraz tlenek grafenu są również badane do zastosowań w dziedzinie biomedycyny, jako nośniki leków w celowanej terapii antynowotworowej.

Liczba warstw grafenowych tlenku grafenu i grafenu ma duże znaczenie z punktu widzenia ich zastosowania w biomedycynie. Wzrost liczby warstw powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej nanomateriału, co wpływa na obniżenie jego pojemności ładunkowej (ilości naniesionego leku), ale jednocześnie zwiększa sztywność grafenowego nośnika niezbędną do penetracji komórek. Poprzeczne wymiary grafenu i tlenku grafenu nie mają

wpływu na powierzchnię właściwą oraz ilość naniesionego leku, ale są istotne z punktu widzenia ich pochłaniania przez komórki, klirensu nerkowego, transportu przez barierę krewmózg, biologicznej degradacji oraz innych biologicznych zjawisk zależnych od wymiarów cząstek [278].

Opracowanie układu nośnik grafenowy–lek wymaga zwrócenia uwagi na kilka problemów. Pierwszym jest sposób modyfikacji grafenu/tlenku grafenu umożliwiający uzyskanie nośnika o jak najwyższej pojemności ładunkowej. Drugim jest potwierdzenie lub poprawienie biokompatybilności nanomateriału, która jest niezbędna przed przeprowadzeniem badań przedklinicznych i klinicznych. Ostatnim jest opracowanie układu zdolnego do uwalniania leku w sposób kontrolowany, z optymalnym jego dawkowaniem i w ściśle określonym miejscu [278].

5.5.1 Biokompatybilność

Ponieważ grafen jest materiałem hydrofobowym, a tlenek grafenu ulega agregacji w buforach fizjologicznych, konieczna jest ich modyfikacja w celu uzyskania stabilnych dyspersji. Dlatego nanomateriały te poddaje się kowalencyjnej lub niekowalencyjnej funkcjonalizacji dla opracowania układu nośnik-lek o dobrej biokompatybilności i kontrolowanym zachowaniu w układach biologicznych. Wiele dotychczasowych badań sugeruje, że grafen i tlenek grafenu są obiecującymi materiałami do zastosowania jako nośniki leków z uwagi na ich niską toksyczność, jednakże wyniki są sprzeczne [279-280]. Badania wskazują na wzrost biokompatybilności nanomateriałów wraz ze wzrostem ich dyspersyjności czy rozpuszczalności. Ponieważ tlenek grafenu posiada liczne tlenowe grupy funkcyjne, jest znacznie bardziej hydrofilowy niż grafen, co wskazuje na wyższą biokompatybilność [281]. Badano oddziaływanie pomiędzy dyspersją tlenku grafenu a komórkami nabłonka płuc[282], naskórka [283] oraz komórkami neuronowymi [284]. Hondroulis i wsp. [285] badali in vitro toksyczność grafenu w barierze krew-mózg na astrocytach szczurów oraz komórkach nabłonka myszy. Badania wskazały na niewielką toksyczność lub jej brak, a co więcej grafen nie naruszył spójności modelu bariery krewmózg, wskazując na biokompatybilność. Liao i pozostali [286] badali biokompatybilność tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu o kontrolowanych właściwościach fizycznych i chemicznych oraz wielkości płatków na krwinkach czerwonych. Wykazali, że wielkość płatków ma duże znaczenie. Tlenek grafenu o najmniejszej wielkości cząstek charakteryzował się najwyższą aktywnością hemolityczną, a agregaty zredukowanego tlenku grafenu najniższą aktywnością hemolityczną. Pokrycie tlenku grafenu chitozanem spowodowało prawie

wyeliminowanie aktywności hemolitycznej. Jednocześnie autorzy przeprowadzili badania cytotoksyczności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu na komórkach ludzkiego naskórka. Tym razem wyniki wskazywały na wyższą toksyczność zredukowanego tlenku grafenu w porównaniu z materiałem niezredukowanym, co oznacza, że toksyczność tych materiałów zależy od środowiska, które jest poddawane działaniu nanomateriałów. Wpływ tlenku grafenu na komórki ludzkiego naskórka (in vitro) oraz myszy (in vivo) badany był również przez grupę Wanga [287]. Badania in vitro wskazały na brak toksyczności wodnej dyspersji tlenku grafenu o stężeniu do 20 µg/ml, natomiast wzrost stężenia nanomateriału powyżej 50 µg/ml wpłynął na znaczne zwiększenie cytotoksyczności. Badania in vivo również potwierdziły wpływ stężenia nanomateriału na toksyczność. Tlenek grafenu o stężeniu 400 µg/ml wykazywał chroniczną toksyczność, to znaczy 4/9 badanych myszy zmarło oraz wytworzył się ziarniniak płuc. Tlenek grafenu gromadził się głównie w płucach, wątrobie, śledzionie oraz nerkach i nie mógł być usunięty z nerek. Grupa badawcza Hu [288] przedstawiła wyniki badań in vitro tlenku grafenu i zredukowanego hydrazyną. Tlenek grafenu o stężeniu 85 mg/l nieznacznie wpływał na szybkość namnażania komórek A549 nie wywołując ich śmierci. Jednakże zredukowany tlenek grafenu charakteryzował się wysoką cytotoksycznością. Liu i wsp. [289] opracowali metodę funkcjonalizacji zredukowanego tlenku grafenu żelatyną zwiększającą biokompatybilność nanomateriału. Otrzymany materiał charakteryzował się wysoką rozpuszczalnością w wodzie i stabilnością w roztworach fizjologicznych. Grupa badawcza Ducha [290] przeprowadziła badania in vivo biokompatybilności tlenku grafenu i grafenu. Grafen otrzymali podczas sonikacji grafitu w wodnym roztworze kopolimeru Pluronic F 108NF, natomiast tlenek grafenu zmodyfikowana metodą Hummersa. Badali oni toksyczność grafenu zawieszonego w Pluronicu, w wodzie oraz tlenku grafenu zawieszonego w wodzie bezpośrednio zaaplikowanych do płuc myszy. Wprowadzenie tlenku grafenu spowodowało trwały poważny uraz płuc. Co więcej, tlenek grafenu zwiększył szybkość oddychania mitochondrialnego oraz tworzenia reaktywnych cząstek tlenu, aktywując stany zapalne i apoptozę. Toksyczność eksfoliowanego grafenu była znacznie niższa, szczególnie kiedy był zawieszony w kopolimerze Pluronic. Według nich obecność tlenowych grup funkcyjnych tlenku grafenu jest głównym powodem toksyczności. Innym sposobem funkcjonalizacji grafenu i tlenku grafenu w celu zmniejszenia ich toksyczności jest pokrycie biokompatybilnym glikolem polietylenowym (PEG). Jest kilka prac opisujących wpływ PEGu na zwiększenie biokompatybilności tlenku grafenu w badaniach in vitro [134]. Yang i współautorzy [291] sfunkcjonalizowali grafen glikolem polietylenowym znakowanym fluoroforem oraz badali toksyczność i biodystrybucję

nanomateriału w myszach. Tlenek grafenu głównie gromadził się w wątrobie i śledzionie i mógł być wydalony bez toksycznego efektu przy badanej dawce 20 mg/kg. Funkcjonalizacja tlenku grafenu dekstranem również obniża jego toksyczność a jednocześnie zwiększa stabilność w roztworach fizjologicznych [292].

Podsumowując, powierzchniowa funkcjonalizacja tlenku grafenu i grafenu ma ogromny wpływ na ich biokompatybilność. W większości przypadków modyfikacja powierzchni badanych nanomateriałów znacznie podwyższyła ich biozgodność. Jednakże zanim rozpocznie się badania kliniczne, należy przeprowadzić długotrwałe badania toksyczności grafenowych nanomateriałów.

5.5.2 Nośniki leków

Grafen i tlenek grafenu są obecnie szeroko badane jako nośniki leków, głównie antyrakowych, antybiotyków i słabo rozpuszczalnych leków [293-295]. Dąży się do tego, aby układ dostarczający lek wzmacniał wychwyt komórkowy leku oraz miał zdolność do inteligentnego kontrolowanego uwalniania. Dobrze znaną metodą zwiększającą skuteczność dostarczania leków jest związanie nośnika ze specyficznymi ligandami, które rozpoznają cząsteczkową sygnaturę powierzchni komórki poddawanej terapii. Do takich ligandów należą: kwas foliowy, peptydy, polisacharydy i przeciwciała monoklonalne [296-298].

Zhang i pozostali autorzy [299] sfunkcjonalizowali tlenek grafenu grupami kwasu sulfonowego w celu zwiększenia stabilności jego dyspersji w roztworze fizjologicznym, a następnie kwasem foliowym, który rozpoznawał ludzkie komórki raka piersi (linia MCF-7), posiadające receptory folianowe. Na sfunkcjonalizowany tlenek grafenu nanieśli następnie dwa leki antynowotworowe: doksorubicynę i kamptotecynę. Badania wykazały, że dodatek kwasu foliowego do nośnika wpłynął na zwiększenie aktywności cytostatycznej. Yang i współautorzy [300] opracowali układ dostarczania leku o kontrolowanym jego uwalnianiu wywoływanym zmianą pH. Układ oparty jest na tlenku grafenu funkcjonalizowanym foliowym przyłączonym do Fe₃O₄oraz kwasem magnetytu za pomoca 3aminopropylotrietoksysilanu. Doksorubicyna została naniesiona na układ poprzez oddziaływania π - π . Obecność Fe₃O₄ umożliwiła docelowe dostarczenie układu do komórek rakowych za pomocą pola magnetycznego, a jednocześnie kwas foliowy ułatwił rozpoznanie komórek rakowych dzięki oddziaływaniu z receptorami folianowymi obecnymi na powierzchni komórek. Prace grup badawczych Yanga [301] i Depana [302] potwierdzają zależność uwalniania doksorubicyny od pH środowiska. Zachowanie to jest bardzo istotne ponieważ pH w okolicy komórek rakowych jest lekko kwasowe, a zatem przyczynia się do

intensywnego uwalniania leku. Inną metodą wzmacniającą działanie układu nośnik-lek antyrakowy jest połączenie tlenku grafenu z nanocząstkami złota, a następnie immobilizacja na nim leku antyrakowego [303]. Wykazano, że doksorubicyna naniesiona na taki układ efektywniej hamuje wzrost komórek rakowych HepG2 niż wolny lek lub nanokompozyt Autlenek grafenu niezawierający doksorubicyny.

5.5.3 Terapia fototermalna i fotodynamiczna

Poza badaniami nad możliwością wykorzystania tlenku grafenu i grafenu w chemioterapii, nanomateriały te znalazły również zainteresowanie w innych metodach terapii antyrakowej, mianowicie terapii fototermalnej i fotodynamicznej. Terapia fototermalna opiera się na uśmiercaniu komórek rakowych przez energię cieplną generowaną w wyniku wzbudzenia fotouczulacza promieniowaniem elektromagnetycznym (najczęściej z zakresu podczerwieni). Terapia fotodynamiczna również polega na naświetlaniu fotosensybilizatora promieniowaniem o odpowiedniej energii, jednakże energia fotonu jest przenoszona do otaczających cząsteczek tlenu, co prowadzi do utworzenia reaktywnych form tlenu, na przykład tlenu singletowego, który uśmierca komórki rakowe. Zaletami metody fototermalnej i fotodynamicznej jest wyjątkowa selektywność i zdolność uśmiercania komórek rakowych bez poważnych skutków ubocznych.

Yang i pozostali [304] badali *in vivo* grafen funkcjonalizowany PEG w terapii fototermalnej, wykorzystując promieniowanie NIR o niskiej mocy (2 W/cm²). Badali oni wpływ wielkości płatków grafenu oraz właściwości chemicznych powierzchni nanomateriału na efekt fototermalny i znacznie wzmocnili działanie układu wykorzystując bardzo małe cząstki grafenu (średnica 27 nm) niekowalencyjnie funkcjonalizowanego PEG. Materiał wykazywał wzmocnioną absorpcję promieniowania NIR oraz skutecznie wyeliminował 100% guzów w badanych myszach. Grupa badawcza Zhanga [305] badała synergetyczny efekt chemio- oraz fototermalnej terapii antyrakowej wykorzystując tlenek grafenu pokryty PEG oraz doksorubicyną zarówno *in vivo* jak i *in vitro*. Badania wykazały, że połączenie doksorubicyny z fototermalnym działaniem tlenku grafenu pokrytego PEG wpłynęło na całkowitą destrukcję komórek bez efektu utraty wagi oraz nawrotu nowotworu.

Dong i pozostali autorzy [306] badali tlenek grafenu pokryty PEG oraz fotosensybilizatorem ftalocyjaniną cynku w terapii fotodynamicznej. Otrzymany materiał wykazywał wysoką cytotoksyczność w kierunku komórek raka piersi MCF-7 podczas naświetlania promieniowaniem Xe. Hu i współautorzy [307] wykazali, że tlenek grafenu funkcjonalizowany TiO₂ wykazuje aktywność fotodynamiczną w świetle widzialnym. Grupa

Tiana [308] wykorzystała tlenek grafenu funkcjonalizowany PEG i badawcza fotosensybilizatorem Ce6 (chloryna e6) do badania aktywności fotodynamicznej na komórkach raka naskórkowego nosogardła. Badany układ wykazywał wyższą aktywność w porównaniu z wolnym fotouczulaczem. Co więcej, ponieważ tlenek grafenu absorbuje promieniowanie NIR, jego naświetlanie powodowało lokalne ogrzewanie układu, co wpływało na wzmocnienie wychwytu badanego nanomateriału przez komórki rakowe, a tym samym zwiększało skuteczność terapii fotodynamicznej. Li i pozostali autorzy [309] badali aktywność fotodynamiczną tlenku grafenu funkcjonalizowanego kwasem hialuronowym oraz Ce6 na komórkach raka szyjki macicy (HeLa). Badania wykazały, że internalizacja komórek Ce6 zaadsorbowanym na tlenku grafenu funkcjonalizowanym kwasem hialuronowym była skuteczniejsza w porównaniu z działaniem wolnego fotosensybilizatora. Duże znaczenie miała obecność kwasu hialuronowego, który efektywnie rozpoznawał receptory obecne na powierzchni komórek. Fotoaktywność Ce6 zaadsorbowanego na grafenowym nośniku była wygaszana w środowisku wodnym, jednakże jego uwolnienie podczas wychwytu komórkowego powodowało odzyskanie właściwości fotodynamicznych.

6. Metody charakteryzacji grafenu i jego pochodnych

6.1 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (ang. *atomic force microscopy* – AFM) należy do grupy technik mikroskopii z sondą skanującą (ang. *scanning probe microscopy* – SPM), w której wybrany obszar jest skanowany przy użyciu sondy mikroskopu, znajdującej się w bliskiej odległości od powierzchni (od kilku Å do kilkuset nanometrów). Parametrem kontrolnym pomiaru jest siła oddziaływania ostrza z powierzchnią próbki. Przy pomocy układu czujników elektronicznych zbierana jest informacja o odchyleniu dźwigni, na której końcu zamocowane jest ostrze, od położenia równowagi, co w połączeniu z danymi dotyczącymi współczynnika sprężystości dźwigni daje informacje o sile oddziaływania pomiędzy ostrzem a próbką [310].

Mikroskop AFM może pracować w dwóch trybach: stałej odległości i stałej siły. W trybie stałej odległości ostrze skanujące utrzymywane jest na stałej średniej wysokości nad badaną powierzchnią. W trybie stałej siły (lub inaczej stałego oddziaływania) elektroniczny układ sprzężenia zwrotnego reguluje odległość pomiędzy ostrzem a powierzchnią, tak aby utrzymać stałą wartość siły oddziaływania pomiędzy nimi [310].

Ostrze mikroskopu AMF może pracować w dwóch modach: kontaktowym i bezkontaktowym. W modzie kontaktowym ostrze fizycznie dotyka powierzchni próbki, a w modzie bezkontaktowym drga z zadaną częstotliwością, zbliżając się na pewną minimalną odległość od powierzchni [310].

Mikroskopii sił atomowych jest jedną z ważniejszych technik charakteryzacji nanomateriałów opartych na grafenie. Umożliwia badanie morfologii nanomateriałów, a w szczególności wyznaczenie liczby warstw grafenowych na podstawie różnicy wysokości pomiędzy powierzchnią podłoża, na które został naniesiony grafen, a zewnętrzną powierzchnią grafenu.

6.2 Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia ramanowska należy do technik badania widm oscylacyjnych materiałów. Jeżeli promieniowanie o natężeniu *E* pada na cząsteczkę, to wystąpi oddziaływanie pomiędzy wektorem \vec{E} a elektronowymi powłokami atomów tworzących cząsteczkę. Elektrony w cząsteczkach wykazują polaryzowalność, czyli zdolność przemieszczania się pod wpływem pola elektrycznego. W wyniku takiego przemieszczenia jest indukowany w cząsteczce moment dipolowy, który oscyluje z częstością f_p , co spowoduje emisję promieniowania o tej samej częstości, które nosi nazwę rozpraszania Rayleigha. Jeżeli

cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny a rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych *hv*, to rozpraszanie nosi nazwę rozpraszanie stokesowskiego. W przypadku, kiedy przed oddziaływaniem z promieniowaniem cząsteczka znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym, to oddziaływanie przenosi ją na podstawowy poziom oscylacyjny. Energia rozproszonego fotonu jest większa o różnicę energii poziomów oscylacyjnych *hv* a rozpraszanie nosi nazwę antystokesowskiego. Schemat zjawiska rozpraszania ramanowskiego przedstawiono na rysunku 25.



Rysunek 25. Schemat zjawiska rozpraszania ramanowskiego.

W praktyce najczęściej rejestruje się pasma stokesowskie, ponieważ mają większe natężenia niż pasma antystokesowskie ze względu na to, że liczba cząsteczek w pierwszym oscylacyjnym stanie wzbudzonym jest mniejsza niż w stanie podstawowym.

Spektroskopia ramanowska umożliwia badanie ruchu cząsteczek, które zmieniając swoje położenie, wykonują np. ruchy obrotowe, co z kolei powoduje zmianę ich ukierunkowania względem padającego promieniowania. Ponadto rozpraszanie Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, dostarcza informacji o budowie cząsteczki, wiązaniach międzyatomowych, które ją tworzą, a także o ich polaryzowalności.

Aby zinterpretować widmo ramanowskie grafenu ważne jest zrozumienie dyspersji fononów tego nanomateriału. Ponieważ komórka elementarna grafenu zawiera dwa atomy węgla (A i B), dyspersję fononów stanowi sześć pasm, z których trzy są akustyczne (A) oraz trzy optyczne (O). Dla jednej gałęzi akustycznej i jednej gałęzi optycznej drgania atomów węgla są prostopadłe do płaszczyzny grafenowej i odpowiadają zewnątrz-płaszczyznowym (o, ang. *out-of-plane*) modom fononów. Dla dwóch akustycznych i dwóch optycznych gałęzi fononów drgania są wewnątrz-płaszczyznowe (i, ang. *in-plane*). Kierunek drgań rozpatrywany jest w odniesieniu do kierunku najbliższych atomów C–C, a zatem mody fononów są podzielone na: podłużne (L, ang. *longitudinal*) i poprzeczne (T, ang. *transverse*), zgodnie z drganiami kolejno równoległymi i prostopadłymi do atomów węgla A–B. Zatem wyróżnia się następujące krzywe dyspersji fononów: iLO, iTO, oTO, iLA, iTA i oTA [311].

Widmo ramanowskie grafenu składa się z następujących pasm:

- a) pasmo G (ang. *graphitic*) pojawia się przy około 1582 cm⁻¹, związane jest z podwójnie zdegenerowanymi modami fononu iTO i iLO w centrum strefy Brillouina. Pasmo G jako jedyne pochodzi od normalnego pierwszorzędowego rozpraszania ramanowskiego w grafenie [312].
- b) pasmo D (ang. *disorder*) w pobliżu 1350 cm⁻¹, pochodzi od nieuporządkowanej struktury lub krawędzi grafenu. Pochodzi od drugorzędowego procesu rozpraszania Ramana, obejmującego jeden fonon iTO i jeden defekt. Jego częstotliwość zależy od energii padającego lasera, wzrasta wraz ze wzrostem energii (o 50cm⁻¹/eV) [313].
- c) pasmo 2D przy około 2700 cm⁻¹, przy użyciu lasera 514 nm. Pochodzi od drugorzędowego procesu rozpraszania Ramana, obejmującego dwa fonony iTO w pobliżu punktu *K*. Jego częstotliwość wzrasta wraz ze wzrostem energii padającego lasera (o 100cm⁻¹/eV) [314].
- d) pasmo D' w pobliżu 1620 cm⁻¹, również pochodzi od nieuporządkowania struktury [314].

Przykładowe widmo ramanowskie grafenu przedstawiono na Rys. 26.



Rysunek 26. Widmo ramanowskie krawędzi grafenu przedstawiające piki: D, G, D' oraz 2D. Energia lasera padającego = 2,41 eV.

6.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Pomiar badanej próbki polega na emisji w jej kierunku wiązki elektronów pochodzącej z działa elektronowego, wytworzonej na drodze termoemisji lub emisji polowej. Między katodą a anodą wiązka jest rozpędzana i osiąga energię E = eU, gdzie e opisuje ładunek elektronu, a U napięcie przyłożone między elektrodami. Zwiększenie napięcia zwiększa pęd elektronu a tym samym zmniejsza długość fali. Wymagane jest utrzymanie w kolumnie próżni umożliwiającej transport elektronów z działa do ekranu. W cewkach ogniskowych elektrony zmieniają kierunek w wyniku działania pola magnetycznego odpowiadającego soczewkom optycznym. Wiązka po dotarciu do próbki ulega częściowemu rozproszeniu oraz ugięciu, a po przejściu przez preparat jest skupiana przez obiektyw i ulega dyfrakcji tworząc obraz, a następnie interferencji w wyniku czego powstaje obraz powiększony, który jest następnie rzutowany na detektor [315].

Analiza TEM pozwala na określenie struktury i morfologii badanych nanomateriałów, między innymi liczby warstw grafenowych, wielkości średnic nanocząstek oraz odległości międzypłaszczyznowych.

6.4 Spektroskopia FTIR

Spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*) jest metodą wykorzystującą absorpcje promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Promieniowanie podczerwone można podzielić na trzy zakresy: bliska podczerwień (10000–4000 cm⁻¹), podczerwień właściwa (4000–200 cm⁻¹) oraz daleka podczerwień (200–10 cm⁻¹). Promieniowanie podczerwone o częstości mniejszej niż100 cm⁻¹ ulega absorpcji i

przekształceniu przez molekuły w energię rotacyjną. Absorpcja ta jest skwantowana, stąd widmo rotacyjne cząsteczki składa się z oddzielnych linii spektralnych. Promieniowanie podczerwone, obejmujące zakres 10000–100 cm⁻¹, jest absorbowane i przekształcane przez cząsteczkę w energię oscylacyjną. Ta absorpcja również jest skwantowana, ale widma oscylacyjne mają wygląd pasm a nie linii, ponieważ każdej zmianie energii oscylacyjnej towarzyszy kilka zmian energii rotacyjnej. W związku z tym najczęściej badanym przedziałem podczerwieni jest zakres podczerwieni właściwej [316].

Oddziaływanie promieniowania podczerwonego z oscylującymi cząsteczkami jest możliwe tylko wtedy, gdy energia fotonu promieniowania elektromagnetycznego odpowiada różnicy energii poziomów energetycznych cząsteczki. Aby nastąpiła absorpcja promieniowania musi być spełniony także kolejny warunek, to znaczy drganie musi wywoływać rytmiczne zmiany momentu dipolowego cząsteczki. Drgania cząsteczkowe ograniczają się z reguły do określonych fragmentów cząsteczki i stąd wykazują one podobieństwo dla różnych cząsteczek zawierających te same fragmenty struktury. W rezultacie pasma absorpcyjne, odpowiadające drganiom normalnym, są charakterystyczne dla tych fragmentów struktury, przyjmują określone częstości w widmach w podczerwieni są wykorzystywane do identyfikacji tych fragmentów w cząsteczkach [317].

6.5 Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska (XRD, ang. *X-ray diffraction*) jest podstawową techniką badania struktury krystalicznej ciał stałych. Umożliwia jakościową i ilościową analizę fazową, określanie struktur, badanie tekstury i naprężeń oraz struktury defektowej.

Zjawisko dyfrakcji promieniowania X wyjaśnił Bragg. Promienie rozproszone w krysztale na równoległych płaszczyznach atomowych, o odległościach międzypłaszczyznowych d, interferują, gdy różnica dróg optycznych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania, λ . Matematycznym warunkiem wystąpienia maksimum natężenia wiązki odbitej jest spełnienie zależności

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{7}$$

– nazywanej warunkiem Bragga, gdzie n oznacza rząd ugięcia, λ – długość fali promieniowania X, d – odległość międzypłaszczyznową i θ – kąt padania promieniowania X. Schemat opisujący prawo Bragga przedstawiono na rysunku 27.



Rysunek 27. Schemat przedstawiający prawo Bragga.

Spełnienie warunku Bragga widoczne jest w postaci maksimów dyfrakcyjnych na dyfraktogramach w pomiarach kątowo-dyspersyjnych (λ = const) i na widmach w pomiarach energo-dyspersyjnych (θ = const) [318].

6.6 Analiza termograwimetryczna z termiczną analizą różnicową

Analiza termograwimetryczna (TGA, ang. *thermogravimetric analysis*) polega na rejestrowaniu zmiany masy badanej substancji w funkcji czasu lub temperatury w kontrolowanej atmosferze. Zmiana masy próbki mierzona jest w sposób ciągły podczas liniowej zmiany temperatury w czasie, a wyniki otrzymuje się w postaci krzywej ubytku masy w funkcji temperatury. Podczas analizy termograwimetrycznej zazwyczaj jednocześnie prowadzi się termiczną analizę różnicową (DTA, ang. *differential thermal analysis*), polegającą na pomiarze różnicy temperatury pomiędzy próbka a wzorcem. W zależności od atmosfery, podczas ogrzewania próbki zachodzi szereg przemian fizycznych lub reakcji chemicznych:

- zmiana stanu skupienia (topnienie, krystalizacja, sublimacja)
- przemiany fazowe (wykształcenie sieci krystalicznej, przemiany polimorficzne)
- reakcje chemiczne (dysocjacja termiczna, utlenianie, redukcja)

Przykładowe krzywe TGA i DTA przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Przykładowe krzywe TGA i DTA. Endo. oznacza zmianę temperatury w wyniku przemiany endotermicznej, egzo. – przemiany egzotermicznej.

Część doświadczalna

Cel pracy

Celem pracy doktorskiej są badania nad otrzymywaniem tlenku grafenu w procesie utleniania grafitu oraz grafenu w wyniku redukcji tlenku grafenu metodą chemiczną. Zaplanowano badania wpływu parametrów procesu syntezy na strukturę otrzymanych nanomateriałów, między innymi liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień uporządkowania struktury. Drugim celem jest modyfikacja powierzchni oraz funkcjonalizacja tlenku grafenu i grafenu do zastosowania w fotokatalizie i biomedycynie. W pierwszym przypadku zaplanowano modyfikowanie grafenu/tlenku grafenu tlenkiem tytanu(IV) oraz badania otrzymanych materiałów jako fotokatalizatorów w procesie fotokatalitycznego rozkładu fenolu. W drugim przypadku zaplanowano funkcjonalizowanie tlenku grafenu lekiem antyrakowym metotreksatem oraz fotosensybilizatorem błękitem metylenowym. Zaplanowano również badania zmian właściwości fizykochemicznych, którym ulegały dwuwymiarowe materiały węglowe podczas procesów funkcjonalizacji.

7. Otrzymywanie tlenku grafenu i grafenu

Tlenek grafenu otrzymano dwiema metodami. Pierwszą z nich jest zmodyfikowana metoda Hummersa zaproponowana przez grupę badawczą Marcano [1]. Druga to opracowana metoda własna wykorzystująca nowe czynniki utleniające, umożliwiająca otrzymanie tlenku grafenu o liczbie warstw grafenowych zależnej od warunków procesu. Schemat otrzymywania tlenku grafenu tymi metodami przedstawiono na rysunku 29. Tlenek grafenu otrzymany metodą Hummersa poddano redukcji wykorzystując nowy czynnik redukujący – poli(winylopirolidon). Celem tej części pracy doktorskiej były badania nad wpływem parametrów procesu utleniania i redukcji na strukturę otrzymanego nanomateriału.



Rysunek 29. Schemat otrzymywania tlenku grafenu metodą zmodyfikowaną Hummersa i opracowaną metodą własną.

7.1 Preparatyka tlenku grafenu zmodyfikowaną metodą Hummersa i jego redukcja

7.1.1 Opis preparatyki

Utlenianie grafitu

Zmodyfikowana metoda Hummersa wykorzystuje nadmanganian potasu oraz mieszaninę kwasów siarkowego(VI) oraz ortofosforowego(V) jako czynniki utleniające grafit. W trakcie procedury otrzymywania do 1 g grafitu dodawano 6 g nadmanganianu potasu, a następnie powoli wlewano 120 cm³ mieszaniny kwasów siarkowego(VI) i ortofosforowego(V) w stosunku objętościowym 9:1. Reakcję prowadzono w temperaturze 65 50°C przez 24 godziny. Otrzymaną mieszaninę poddawano wirowaniu w celu odseparowania tlenku grafenu, który następnie przemywano kolejno 30% kwasem solnym, etanolem i wodą do uzyskania pH wody nad osadem równego około 7. Tlenek grafenu suszono w temperaturze 60°C w powietrzu.

Redukcja tlenku grafenu

Tlenek grafenu zawieszono w wodzie $(0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3})$, a następnie poddawano działaniu ultradźwięków w celu uzyskania homogenicznej zawiesiny. Dodawano poli winylopirolidon, a otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 95°C. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Mieszaninę poreakcyjną poddawano filtracji wykorzystując membranę poliwęglanową o średnicy porów 0,2 µm oraz przemywano kilkakrotnie etanolem i wodą do uzyskania pH równego około 7. Produkt suszono w powietrzu w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

7.1.2 Badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów

Morfologię grafitu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu badano transmisyjną mikroskopią elektronową (rysunek 30). Z analizy przedstawionych obrazów wynika, że proces utleniania i następnie redukcji nie wpłynął na zmianę kształtu płatkowego materiału. Co więcej, wielkość płatków również nie uległa zmianie. Średnice otrzymanych płatków mieszczą się w granicy od 200 nm do 2 µm. Zaobserwowano, że tlenek grafenu (rys.29b) i zredukowany tlenek grafenu (rys.29c) mają tendencję do zwijania, zginania i nakładania.



Rysunek 30. Zdjęcia TEM grafitu (a), tlenku grafenu (b) oraz zredukowanego tlenku grafenu (c) i (d).

Strukturę krystaliczną próbek, a w przypadku tlenku grafenu odległość międzypłaszczyznową, badano metodą XRD. Technika ta dostarcza informacji o tym czy doszło do skutecznej eksfoliacji grafitu. Odległości międzypłaszczyznowe oznacza się na podstawie równania Bragga (równanie 7). Dyfraktogramy grafitu i tlenku grafenu przedstawiono na rysunku 31. Na widmie grafitu zaobserwować można pik przy podwójnym kącie odbłysku równym 26,48°. Proces utleniania wpłynął na przesunięcie piku do 10,38°. Oznacza to, że odległość międzypłaszczyznowa zwiększyła się z 0,34 nm do 0,85 nm. Dzieję się tak na skutek wprowadzania tlenowych grup funkcyjnych oraz interkalacji cząsteczek wody między warstwy grafenowe [319]. Redukcja tlenku grafenu spowodowała całkowity zanik piku przy podwójnym kącie odbłysku równym 10,38°, a jednocześnie powstał szeroki 24,66° niskiej intensywności przy około (odpowiadajacy odległości pik 0 międzypłaszczyznowej 0,36 nm). Przesunięcie piku wynika z redukcji tlenku grafenu, która powoduje ponowne zmniejszenie odległości międzypłaszczyznowych oraz usunięcie

właściwości hydrofilowych, co prowadzi do aglomeracji płatków zredukowanego tlenku grafenu [320].



Rysunek 31. Widma XRD grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu.

Analiza XRD dostarczyła informacji na temat skuteczności eksfoliacji grafitu do tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Jednakże do pełnej analizy niezbędna jest wiedza o tym, jakie tlenowe grupy funkcyjne zostały wprowadzone do tlenku grafenu, a następnie usunięte podczas jego redukcji. Umożliwia to analiza spektroskopią FTIR. Widma FTIR grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu przedstawiono na rysunku 32. Na widmie grafitu zaobserwowano pasma absorpcyjne przy liczbach falowych 3440 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1260 cm⁻¹ oraz 1100 cm⁻¹. Pasma te odpowiadają kolejno: grupom -OH, wiązaniom C-H, C=O pochodzącym z grup karboksylowych lub karbonylowych, wiązaniom aromatycznym C=C, wiązaniom C-OH grup karboksylowych, C-O grup epoksydowych oraz C-O grup alkoksylowych [320-322]. Intensywność pasm pochodzących od tlenowych grup funkcyjnych znacznie się zwiększyła w przypadku tlenku grafenu, co świadczy o skuteczności przeprowadzonego procesu utleniania. Z kolei redukcja tlenku grafenu wpłynęła na drastyczne obniżenie intensywności tych pasm. Na widmie zredukowanego tlenku grafenu zaobserwować można jedynie piki odpowiadające wiązaniom O-H (~3460 cm⁻¹), C-H (2960 cm⁻¹) oraz C=C (1630 cm⁻¹). Powyższa analiza potwierdza skuteczność zastosowania poli(winylopirolidonu) jako reduktora tlenku grafenu. Jednakże obecność pików pochodzących od grup hydroksylowych sugeruje niecałkowitą redukcję nanomateriału.



Rysunek 32. Widma FTIR grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu.

Analiza otrzymanych nanomateriałów metodą termograwimetryczną umożliwia określenie stabilności termicznej, zawartości tlenowych grup funkcyjnych oraz czystości badanych materiałów. Opierając się na założeniu, że tlenowe grupy funkcyjne tlenku grafenu uwalniają się w zakresie temperatur 120 – 300°C, można określić ich zawartość masowa wyrażona w procentach [323]. Rysunek 33 przedstawia krzywe termograwimetryczne grafitu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Analizy prowadzono w atmosferze powietrza przy szybkości narostu temperatury wynoszącej 10°C/min. Na krzywej TGA grafitu zaobserwowano spadek masy rozpoczynający się w temperaturze około 600°C, który odpowiada za spalanie szkieletu węglowego [324]. W przypadku tlenku grafenu, do temperatury 100°C zachodzi odparowanie wody, natomiast w temperaturze 130°C rozpoczyna się gwałtowne uwalnianie mniej stabilnych termicznie tlenowych grup funkcyjnych (np. hydroksylowych). W temperaturze około 190°C, rozpoczyna się uwalnianie grup bardziej stabilnych termicznie (np. C-O) [325]. Na podstawie analizy określono, że otrzymany tlenek grafenu posiada około 47% masowych tlenowych grup funkcyjnych. Piroliza szkieletu weglowego tlenku grafenu zachodzi w znacznie niższej temperaturze (450°C) niż startowego grafitu, co wynika z wprowadzenia do struktury grafenu atomów tlenu co powoduje obniżenie jego stabilności termicznej. Redukcja tlenku grafenu spowodowała częściowe usunięcie grup funkcyjnych, ponieważ zaobserwowano około czteroprocentowy ubytek masy w zakresie temperatur 130 - 300°C. Jest to zgodne z wynikami analizy metodą FTIR. Zaobserwowano również, że spalanie węgla w zredukowanym tlenku grafenu rozpoczęło się w temperaturze około 300°C. Znaczne

obniżenie stabilności termicznej może wynikać z wysokiego stopnia zdefektowania struktury grafenowej.



Rysunek 33. Krzywe termograwimetryczne grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu.

Kluczowymi technikami analizy grafenu, umożliwiającymi określenie liczby warstw grafenowych są mikroskopia sił atomowych i spektroskopia ramanowska. Przed charakteryzacją materiałów metodą AFM, grafit, tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu nanieszono na płytkę Si z powłoką SiO₂ o grubości 300 nm. Zdjęcia oraz profile wysokości przedstawiono na rysunku 34.

Zaobserwowano, że w wyniku procesu utleniania grubość płatków grafitu zmniejszyła się z ponad 100 nm do 2 – 4 nm (prawy panel rysunku 34). Przyjmując odległości międzypłaszczyznowe w otrzymanym tlenku grafenu równe 0,85 nm stwierdzono, że otrzymany materiał zbudowany jest z kilku warstw grafenowych (od dwóch do pięciu). Zdjęcia AFM zredukowanego tlenku grafenu i jego profile wysokości przedstawiono na rys. 34c. Z analizy wynika, że grubość płatków zredukowanego tlenku grafenu mieści się w granicy od 1,4 nm do 4,5 nm. Grupa badawcza Biro [326] wykazała, że grubość jednowarstwowego grafenu naniesionego na podłoże SiO2/Si o chropowatości 1 nm wynosi około 0,8 – 1,2 nm. Zwiększenie grubości prawdopodobnie wynika z oddziaływania pomiędzy grafenem a ostrzem sondy [326-327]. Biorąc pod uwagę dane zawarte w tych pracach stwierdzono, że otrzymany zredukowany tlenek grafenu zbudowany jest z kilu

warstw (od dwóch do dziesięciu). Zwiększenie liczby warstw grafenowych podczas redukcji tlenku grafenu wynika z aglomeracji, której ulegają płatki na skutek oddziaływań π - π .



Rysunek 34. Zdjęcia AFM grafitu (a) tlenku grafenu (b) oraz zredukowanego tlenku grafenu (c). Wykresy po prawej stronie rysunku przedstawiają profile wysokości obiektów zaznaczonych na poszczególnych zdjęciach.

Stopień zdefektowania struktury oraz liczbę warstw grafenowych wyznaczono także metodą spektroskopii ramanowskiej. Rysunek 35 przedstawia widma ramanowskie grafitu,

tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Na każdym z widm zaobserwowano piki charakterystyczne dla struktur grafenowych: piki D, G oraz 2D, a w przypadku widm tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu również pik przy około 2940 cm⁻¹, określany jako mod D+G. Tabela 2 przedstawia położenie poszczególnych pasm oraz stosunki intensywności pików D i G (I_D/I_G) w widmach ramanowskich grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Stosunek I_D/I_G informuje o stopniu zdefektowania struktury grafenowej. Obecność pasma D w graficie świadczy o zdefektowanej strukturze startowego materiału. Proces utleniania grafitu wpłynął na znaczące zmiany w poszczególnych pasmach. Pasmo G uległo poszerzeniu i przesunęło się w kierunku wyższych liczb falowych, co może być związane z izolacją podwójnych wiązań w tlenku grafenu [328]. Zwiększenie intensywności pasma D w tlenku grafenu spowodowane jest powstaniem wiązań o hybrydyzacji sp³ wskutek wprowadzenia tlenowych grup funkcyjnych [329]. Redukcja tlenku grafenu spowodowała powrotne przesunięcie piku G w kierunku niższych liczb falowych, co świadczy o przywróceniu struktury grafitowej określanej w literaturze terminem "graphitic selfhealing"[88]. Dalszy wzrost intensywności pasma D w zredukowanym tlenku grafenu spowodowany jest tworzeniem się defektów strukturalnych podczas redukcji tlenku grafenu, w postaci wakansów i pierścieni pięcio- i ośmioczłonowych [330]. Opierając się na położeniu, kształcie i intensywności pasma 2D widma ramanowskiego grafenu, możliwe jest określenie liczby warstw grafenowych. Ferrari i wsp. [331] przedstawili zmianę pasma 2D wraz ze zmianą liczby warstw grafenowych (rysunek 36). Pasmo 2D monowarstwy stanowi pojedynczy pik, położony przy około 2675 cm⁻¹. Kiedy pasmo 2D grafenu dwuwarstwowego dopasujemy do krzywej Lorentza, będzie się składało z czterech pików: 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A} i 2D_{2B}, z których piki 2D_{1A} i 2D_{2A} mają wyższe intensywności niż pozostałe dwa. Dalszy wzrost liczby warstw grafenowych prowadzi do zmniejszenia intensywności pików 2D1 (rysunek 35). Jednocześnie pasmo 2D przesuwa się w kierunku wyższych liczb falowych. Biorac pod uwagę dopasowanie Lorentza pasma 2D widma zredukowanego tlenku grafenu, to znaczy obecność pików 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A} i 2D_{2B}, ich położenie i intensywności, można stwierdzić, że badany zredukowany tlenek grafenu składa się z dwóch warstw. Jest to zgodne z analizą AFM, według której w skład otrzymanego zredukowanego tlenku grafenu wchodzi nanomateriał zbudowany z dwóch warstw.
Tabela 2. Położenie pasm D, G, 2D i D+G oraz stosunki intensywności pików D i G (I_D/I_G) w widmach ramanowskich grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu.

Próbka	Pasmo D	Pasmo G	Pasmo 2D	Pasmo D+G	T /T
	$[cm^{-1}]$	[cm ⁻¹]	$[cm^{-1}]$	[cm ⁻¹]	I_D/I_G
Grafit	1357	1584	2725	Х	0,58
Tlenek grafenu	1357	1602	2709	2942	0,87
Zredukowany tlenek grafenu	1353	1588	2707	2938	1,64



Rysunek 35. Widma ramanowskie grafitu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Wykres po prawej stronie rysunku przedstawia dopasowanie pasma 2D zredukowanego tlenku grafenu do krzywej Lorentza.



Rysunek 36. Porównanie pasm 2D grafenu jedno-, dwu-, pięcio- i dziesięciowarstwowego oraz grafitu [331].

7.2 Utlenianie grafitu nowymi czynnikami utleniającymi

7.2.1 Opis metody preparatyki

Utlenianie grafitu

W opisywanej metodzie wykorzystano następujące czynniki utleniające: chromian(VI) potasu, kwas chlorowy(VII) oraz kwas azotowy(V). Proces prowadzono w różnych warunkach.

We wszystkich doświadczeniach 1 g grafitu zawieszano w 350 cm³ mieszaniny HClO₄ i HNO₃ (stosunek objętościowy HClO₄ do HNO₃ = 4:3), a następnie dodawano 6 g K₂CrO₄. W pierwszej metodzie reakcję utleniania prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. W drugiej metodzie mieszaninę grafitu, kwasów azotowego(V) i chlorowego(VII) poddawano działaniu ultradźwięków przez sześć godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodawano chromian(VI) potasu, a reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. Natomiast w ostatniej procedurze temperaturę reakcji podwyższono do 100°C, a czas przedłużono do 48 godzin. Każdą mieszaninę poreakcyjną poddawano filtracji wykorzystując membranę poliwęglanową o średnicy porów 0,2 μ m oraz przemywano kilkakrotnie etanolem, kwasem solnym i wodą do uzyskania pH równego około 7. Otrzymany osad suszono w powietrzu w 60°C przez co najmniej 24 godziny. Warunki procesu utleniania grafitu powyższą metodą opisano w Tabeli 3.

Oznaczenie	Mieszanie za	Temperatura	Czas utleniania
próbki tlenku	pomocą	utleniania	[godz.]
grafenu	ultradźwięków	[°C]	
NGO1	brak	50	24
NGO2	6 godzin	50	24
NGO3	6 godzin	100	48

Tabela 3. Warunki procesu utleniania grafitu metodą własną.

Redukcja tlenku grafenu

Tlenki grafenu poddawano redukcji glukozą. W tym celu NGO1, NGO2 i NGO3 zawieszano w wodzie (0,1 mg \cdot cm⁻³), a następnie poddawano działaniu ultradźwięków w celu uzyskania homogenicznej zawiesiny. Dodawano glukozę, a otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 95°C. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Mieszaninę poreakcyjną poddawano filtracji wykorzystując membranę poliwęglanową o średnicy porów 0,2 µm oraz

przemywano kilkakrotnie etanolem i wodą do uzyskania pH równego około 7. Produkt suszono w powietrzu w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Otrzymane zredukowane tlenki grafenu oznaczono kolejno: RGO1, RGO2 i RGO3.

7.2.2 Badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów

Skuteczność utleniania grafitu nowymi czynnikami utleniającymi badano spektroskopia FTIR celem identyfikacji wiązań obecnych w badanych materiałach. Rysunek 37 przedstawia widma FTIR tlenków grafenu NGO1, NGO2 i NGO3. Na każdym z widm zaobserwowano piki charakterystyczne dla tlenowych grup funkcyjnych. Pasmo pochodzace od drgań rozciagajacych C-O jest położone przy 1099 cm⁻¹. Pasma pomiedzy 1190 cm⁻¹ i 1380 cm⁻¹ sa związane z drganiami rozciągającymi C-OH. Piki przy liczbie falowej 1431cm⁻¹ pochodza od drgań deformacyjnych wiazań O-H. Pasma przy 1635 cm⁻¹ odpowiadają za zaadsorbowane cząsteczki wody, co wskazuje na hydrofilowe właściwości otrzymanych tlenków. Przy około 1709 cm⁻¹ występują pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania C=O grup karboksylowych lub karbonylowych. Piki przy około 3430 cm⁻¹ są związane z drganiami rozciągającymi O-H [332]. Obecność powyższych pasm potwierdza skuteczność procesu utleniania grafitu zaproponowanymi czynnikami utleniającymi. Co wiecej, zaobserwowano wzrost intensywności pasm pomiedzy 1230 cm⁻¹ i 1740 cm⁻¹ w kolejności NGO1<NGO2<NGO3, co wskazuje na zwiększenie wydajności procesu utleniania wraz ze wzrostem czasu i temperatury procesu. Zostało to potwierdzone analiza termograwimetryczną, na podstawie której obliczono masową zawartość tlenowych grup funkcyjnych wyrażoną w procentach w poszczególnych tlenkach. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4.



Rysunek 37. Widma FT-IR tlenków grafenu NGO1, NGO2 i NGO3. [333]

Tabela 4. Zawartość masowa tlenowych grup funkcyjnych w tlenkach grafenu NGO1, NGO2 i NGO3 wyznaczona na podstawie analizy termograwimetrycznej.

Zawartość masowa tlenowych grup funkcyjnych		
[%]		
1,1		
1,4		
3,3		

Aby określić liczbę warstw grafenowych otrzymanych tlenków grafenu wykorzystano spektroskopię ramanowską. W literaturze opisane są metody identyfikacji liczby warstw grafenowych na przykładzie grafenu, nie tlenku grafenu, dlatego tlenki grafenu NGO1, NGO2 i NGO3 poddano redukcji wykorzystując glukozę jako czynnik redukujący. Widma przedstawiono na rysunku 38. Każde widmo składa się z trzech charakterystycznych dla struktur grafenowych pasm: D, G oraz 2D. W każdym przypadku proces utleniania i redukcji wpłynął na zwiększenie intensywności piku D, co jest spowodowane powstaniem wiązań o hybrydyzacji sp³ wskutek wprowadzenia tlenowych grup funkcyjnych oraz defektów w postaci wakansów i/lub pierścieni pięcio- i ośmioczłonowych. W przypadku RGO1 pojawił się pik D' przy 1614 cm⁻¹, świadczący o nieuporządkowaniu struktury grafenowej [334]. W RGO2 i RGO3 intensywność tego piku zwiększyła się w stosunku do piku G, potwierdzając zwiększenie stopnia zdefektowania struktury grafenowej. Zaobserwowano również znaczne

zmiany w kształcie i położeniu pasm 2D w poszczególnych widmach. Grupa badawcza Charliera i wsp.[4] opisali zmiany tego pasma wraz ze zmianą liczby warstw grafenowych wykorzystując dopasowanie Lorentza. Pasmo 2D grafenu dwu- i kilkuwarstwowego składa się z dwóch pików 2D₁ i 2D₂. Wzrost liczby warstw powoduje zwiększenie intensywności piku 2D₂ i przesunięcie pasma 2D w kierunku wyższych liczb falowych. Z kolei pasmo 2D monowarstwy grafenowej stanowi pojedynczy pik położony przy około 2600 cm⁻¹. Prawy panel rysunku 35 przedstawia pasma 2D grafitu i zredukowanych tlenków grafenu dopasowane do krzywej Lorentza. Pasmo 2D RGO1 znacznie różni się od pasma grafitu. Po dopasowaniu do krzywej Lorentza zaobserwowano piki $2D_1$ i $2D_2$, położone przy 2624 cm⁻¹ i 2657 cm⁻¹, sugerując otrzymanie tlenku grafenu pięciowarstwowego. W przypadku RGO2 intensywność piku 2D₂ zmniejszyła się w porównaniu z RGO1. Co więcej, pasmo 2D przesunęło się w kierunku niższych liczb falowych. Świadczy to o otrzymaniu zredukowanego tlenku grafenu o mniejszej liczbie warstw grafenowych - dwuwarstwowego. W przypadku RGO3 pik 2D₂ został całkowicie zredukowany, a pasmo 2D położone jest przy 2584 cm⁻¹, co odpowiada monowarstwie zredukowanego tlenku grafenu. Porównanie pasm 2D grafenu jedno-, dwu- i kilkuwarstwowego opisane w Charliera i wsp. przedstawiono na rysunku 39.



Rysunek 38. Widma ramanowskie grafitu (a) i zredukowanych tlenków grafenu RGO1 (B), RGO2 (C) i RGO3 (D. [333]



Rysunek 39. Porównanie pasm 2D grafenu jedno-, dwu-, trzy- i czterowarstwowego zaproponowane przez Charliera i wsp. [4] (n oznacza liczbę warstw grafenowych).

Aby potwierdzić liczbę warstw grafenowych zredukowanych tlenków grafenu, przeprowadzono analizę mikroskopią sił atomowych, a zdjęcia i profile wysokości przedstawiono na rysunku 40. Z analizy wynika, że proces utleniania wpłynął na znaczne zmniejszenie wielkości płatków grafenowych w porównaniu ze startowym grafitem (por. rysunek 34a). Wielkość ta zmniejszyła się z co najmniej ośmiuset nanometrów (w przypadku grafitu) do kilkudziesięciu nanometrów (otrzymanych zredukowanych tlenków grafenu). Wysokość badanych płatków RGO1, RGO2 i RGO3 wynosi kolejno 2,5–2,6 nm, 1,3 nm i 1,0–1,1 nm. Grubość jednowarstwowego grafenu naniesionego na podłoże SiO₂/Si o chropowatości 1 nm wynosi około 0,8–1,2 nm (rozdz. 7.1.2). Biorąc pod uwagę odległość międzypłaszczyznową w zredukowanym tlenku grafenu równą 0,34 nm, stwierdzono, że zredukowane tlenki grafenu RGO1, RGO2 i RGO3 składają się kolejno z pięciu, dwóch i pojedynczej warstwy grafenowej. Powyższe wyniki są całkowicie zgodne z analizą metodą spektroskopii ramanowskiej.



Rysunek 40. Zdjęcia AFM zredukowanych tlenków grafenu RGO1 (A), RGO2 (B) i RGO3 (C). [333]

7.4 Podsumowanie i wnioski

Z przedstawionych wyników badań wynika, że metoda i parametry procesu utleniania grafitu mają bardzo duży wpływ na morfologię i strukturę otrzymanego tlenku grafenu i tym samym zredukowanego tlenku grafenu, między innymi na liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień uporządkowania struktury. Metoda zaproponowaną przez Marcano i wsp. [1] (zmodyfikowaną metodą Hummersa) otrzymuje się tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu o znacznie większych rozmiarach niż nanomateriały syntezowane w mieszaninie kwasów chlorowego(VII) i azotowego(V) oraz chromianu(VI) potasu. W pierwszym przypadku tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu mają rozmiary do kilku mikrometrów, natomiast w drugim, kilkadziesiąt nanometrów. Metoda utleniania grafitu wpłynęła również na zawartość tlenowych grup funkcyjnych. Utlenianie grafitu własną metodą skutkowało wprowadzeniem do struktury tlenku grafenu następujących grup funkcyjnych: hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych i alkoksylowych. Natomiast utleniając grafit kwasem siarkowym(VI) i fosforowym(V) i manganianem(VII) potasu wprowadzono dodatkowo grupy epoksydowe. Jednocześnie należy zauważyć, że zawartość procentowa tlenowych grup funkcyjnych była znacznie wyższa w tlenku grafenu otrzymanym zmodyfikowaną metodą Hummersa niż otrzymanym metodą własną. W pierwszej metodzie wprowadzono około 47% masowych tlenowych grup, natomiast w metodzie własnej od 1,1 do 3,3% masowych, w zależności od parametrów procesu utleniania. Zastosowanie ultradźwięków, podwyższenie temperatury i czasu procesu wpłynęło na zwiększenie wydajności procesu utleniania. Różna zawartość tlenowych grup funkcyjnych w tlenkach grafenu miała również wpływ na stopień uporządkowania struktury w zredukowanym tlenku grafenu. Opierając się na analizie spektroskopii ramanowskiej, redukcja tlenku grafenu charakteryzującego się większą zawartością tlenowych grup funkcyjnych (zmodyfikowana metoda Hummersa) prowadzi do otrzymania grafenu o większej zawartości defektów strukturalnych. Istotny jest również wpływ metody na liczbę warstw grafenowych w otrzymanych nanomateriałach. Kiedy grafit utleniano zmodyfikowaną metodą Hummersa otrzymano tlenki zbudowane z dwóch do pięciu warstw grafenowych. Utlenianie metodą własną pozwoliło na otrzymanie nanomateriału o kontrolowanej liczbie warstw, grafenu jedno-, dwu- oraz kilkuwarstwowego, zależnej od parametrów procesu. Wobec tego, opracowana metoda pozwala znacznie lepiej kontrolować otrzymany materiał pod względem liczby warstw grafenowych. Porównanie właściwości tlenków grafenu otrzymanych dwiema metodami zestawiono w tabeli 5.

		Zmodyfikowana		Metoda własna	
(Cecha	metoda	NGO1	NGO2	NGO3
		Hummersa			
Grupy	Karboksylowe	tak	tak	tak	tak
funkcyjne	Hydroksylowe	tak	tak	tak	tak
tlenku	Karbonylowe	tak	tak	tak	tak
grafenu	Epoksydowe	tak	nie	nie	nie
	Alkoksylowe	tak	tak	tak	tak
Zawartość	grup				
funkcyjnyc	h tlenku	47	1,1	1,4	3,3
grafenu [%	mas.]				
Wielkość p	łatków				
zredukowa	nego tlenku	$200 \text{ nm} - 2 \mu \text{m}$	35-80 nm	25 - 60 nm	20-50 nm
grafenu					
Liczba war	stw				
zredukowa	nego tlenku	2 - 5	5	2	1
grafenu					
Stopień zde	efektowania				
zredukowa	nego tlenku	1,64	0,88	0,92	0,98
grafenu [I _D	$/I_G$]				

Tabela 5. Zestawienie właściwości tlenków grafenu i zredukowanych tlenków grafenu otrzymanych różnymi metodami.

8. Otrzymywanie nanokompozytów grafen - TiO₂ i badanie ich właściwości fotokatalitycznych

W tej części pracy otrzymano nanokompozyty grafen/TiO₂ metodami hydrotermalną, zol-żel i chemicznego osadzania par. Metodą hydrotermalną otrzymano nanokompozyty oparte na grafenie o różnej liczbie warstw grafenowych. Do ich syntezy wykorzystano tlenki grafenu o zdefiniowanej liczbie warstw, otrzymane zaproponowaną w pracy doktorskiej metodą i komercyjny dwutlenek tytanu pochodzący z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police SA. Celem pracy były badania nad wpływem liczby warstw grafenowych na właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne nanokompozytów z tlenkiem tytanu(IV). Metodą zol-żel otrzymano nanokompozyt zredukowany tlenek grafenu/TiO₂, wykorzystując tlenek grafenu otrzymany zmodyfikowaną metodą Hummersa i tytanian tetrabutylu jako prekursor tlenku tytanu(IV). Badano wpływ zredukowanego tlenku grafen na właściwości fotokatalityczne i fizykochemiczne nanokompozytu. Nanokompozyt grafen/TiO₂ otrzymano również metodą chemicznego osadzania par, w której dwutlenek tytanu został wykorzystany jako katalizator, a acetylen jako źródło węgla. Badano wpływ parametrów procesu na wzrost grafenu oraz właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne otrzymanego materiału.



Rysunek 41. Schemat otrzymywania nanokompozytów TiO₂/grafen metodami hydrotermalną, zol-żel i chemicznego osadzania par.

8.1 Metoda hydrotermalna

8.1.1 Opis procesu

20 mg tlenku grafenu jedno-, dwu- i pięciowarstwowego zawieszano w 120 cm³ wodnych roztworów etanolu (32%) i poddawano działaniu ultradźwięków przez 2 godziny w celu homogenizacji. Do każdej zawiesiny dodawano 200 mg tlenku tytanu(IV) i ponownie sonikowano przez 0,5 godziny. Otrzymane dyspersje wprowadzano do kolb okrągłodennych i prowadzono reakcję hydrotermalną pod chłodnicą w temperaturze 120°C przez 24 godziny. Otrzymane nanokompozyty oddzielano od mieszanin poreakcyjnych poprzez filtrację, wykorzystując membranę poliwęglanową o średnicy porów 0,2 μm, następnie przemywano wodą i etanolem oraz suszono w powietrzu w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Nanokompozyty otrzymane z jedno-, dwu- i pięciowarstwowego tlenku grafenu oznaczono kolejno jako 1-RGO-T, 2-RGO-T i F-RGO-T.

8.1.2 Proces fotokatalityczny

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanokompozytów oraz komercyjnego tlenku tytanu(IV) badano w procesie rozkładu fenolu. W tym celu 60 mg fotokatalizatora zawieszano w 600 cm³ 0,11 mM wodnego roztworu fenolu i pozostawiono w ciemności przez 24 godziny, ciągle mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego w celu adsorpcji węglowodoru na powierzchni katalizatora. Proces fotokatalityczny prowadzony był przez sześć dni. Wykorzystano lampę halogenową dostarczającą promieniowanie o długości fal od 400 do 900 nm, o maksymalnej intensywności przy długości fali równej 650 nm. Podczas procesu wyznaczano aktualne stężenie fenolu w roztworze reakcyjnym, wykorzystując spektroskopię UV-vis. Do tego celu sporządzono krzywą kalibracji opierając się na zmianie absorbancji roztworu przy długości fali 270 nm w funkcji zmiany stężenia fenolu.

8.1.3 Badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów

Morfologię otrzymanych nanomateriałów badano wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową. Zdjęcia startowego TiO₂ oraz nanokompozytów przedstawiono na rysunku 42. Analiza obrazów wskazuje na całkowite pokrycie powierzchni płatków zredukowanych tlenków grafenu nanocząstkami dwutlenku tytanu, jednak można zaobserwować ich aglomeraty.



Rysunek 42. Zdjęcia TEM startowego TiO_2 (a), oraz nanokompozytów F-RGO-T (b), 2-RGO-T (c) i 1-RGO-T (d). [335]



Rysunek 43. Rozkład wielkości średnic nanocząstek TiO₂ w startowym dwutlenku tytanu (a), F-RGO-T (b), 2-RGO-T (c) i 1-RGO-T (d).

Opierając się na analizie TEM zmierzono średnice nanocząstek TiO_2 i ich rozkład. Wyniki przedstawiono na rysunku 43. W każdym nanokompozycie średnice mieszczą się w granicach od 6 do 10 nm, a dominującą frakcję stanowią cząstki o średnicach 8 nm w przypadku startowego TiO_2 , 7 nm w przypadku próbki F-RGO-T, 7 nm dla próbki 2-RGO-T i 8 nm dla 1-RGO-T. Powyższe obserwacje wskazują na to, że proces hydrotermalny nie wpłynął istotnie na zmianę wielkości nanocząstek TiO_2 .

Strukturę krystaliczną nanomateriałów badano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Rysunek 44 przedstawia dyfraktogramy czystego TiO₂ oraz jego nanokompozytów ze zredukowanymi tlenkami grafenu. Każda krzywa przedstawia piki charakterystyczne dla fazy anatazowej (oznaczone na wykresie jako A) oraz fazy rutylowej (oznaczone jako R) [336]. Jednakże na dyfraktogramach nanokompozytów zaobserwowano spadek intensywności pików odpowiadających fazie rutylowej. Jest to spowodowane obniżeniem stężenia tej fazy po wprowadzeniu zredukowanego tlenku grafenu.



Rysunek 44. Dyfraktogramy startowego TiO₂ oraz nanokompozytów F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]

Rysunek 45 przedstawia widma ramanowskie badanych nanomateriałów. Na każdym widmie obecne są pasma pochodzące od fazy anatazu, znajdujące się przy następujących liczbach falowych: 152 cm⁻¹, 203 cm⁻¹, 302 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 508 cm⁻¹ i 634 cm⁻¹ [337]. Nie zaobserwowano pików pochodzących od fazy rutylowej, ponieważ jego stężenie znajduje się poniżej możliwości detekcji. Poza tym obecne są pasma pochodzące od zredukowanego tlenku grafenu: pasmo D przy około 1310 cm⁻¹, pasmo G przy około 1584 cm⁻¹ oraz pasmo 2D o położeniu zależnym od liczby warstw grafenowych. Opierając się na badaniach 85

Charliera i wsp. [4] (metoda opisana w podrozdziale 7.2.2) przeprowadzono szczegółową analizę pasm 2D każdego widma, w celu wyznaczenia liczby warstw grafenowych w poszczególnych nanokompozytach. Pasmo 2D nanokompozytu F-RGO-T stanowią dwa piki $2D_1$ i $2D_2$ położone przy 2618 cm⁻¹ i 2661 cm⁻¹, co odpowiada kilku warstwom grafenowym (4 – 5). W przypadku nanokompozytu 2-RGO-T piki $2D_1$ i $2D_2$ przesunęły się w kierunku niższych liczb falowych (2608 cm⁻¹ i 2645 cm⁻¹), co wskazuje na dwuwarstwowy grafen. Z kolei pasmo 2D nanokompozytu 1-RGO-T stanowi pojedynczy pik położony przy 2599 cm⁻¹, co odpowiada monowarstwie grafenowej. Powyższe obserwacje wskazują na to, że podczas procesu hydrotermalnego liczba warstw grafenowych nie zwiększyła się, prawdopodobnie dzięki nanocząstkom TiO₂ zaadsorbowanym na ich powierzchni, które uniemożliwiały aglomeracje płatków grafenu.



Rysunek 45. Widma ramanowskie F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]

Rysunek 46 przedstawia widma FT-IR startowego tlenku tytanu(IV) oraz jego nanokompozytów ze zredukowanymi tlenkami grafenu. Zarówno w widmie dwutlenku tytanu jak i nanokompozytów można zaobserwować pasma przy 1100 cm⁻¹ oraz poniżej 1000 cm⁻¹, które odpowiadają za wiązania Ti-O oraz Ti-O-Ti [338]. Poza tym każde widmo prezentuje pasma przy około 3420 cm⁻¹ oraz około 1630 cm⁻¹, pochodzące od cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni katalizatorów, co wskazuje na hydrofilowy charakter materiałów.



Rysunek 46. Widma FT-IR startowego TiO₂, F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]

Jednym z czynników determinujących aktywność fotokatalityczną jest żywotność fotowzbudzanych par elektron-dziura elektronowa, biorących udział w reakcjach utleniania i redukcji. Żywotność nośników ładunku może być wyznaczona za pomocą spektroskopii fotoluminescencyjnej, ponieważ zjawisko fotoluminescencji zachodzi w wyniku rekombinacji par e⁻ – h⁺, a jej intensywność jest bezpośrednio proporcjonalna do szybkości rekombinacji. Rysunek 47 przedstawia widma fotoluminescencyjne startowego TiO₂ oraz nanokompozytów F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. Widmo dwutlenku tytanu przedstawia trzy piki przy długości fali 370 nm, 430 nm i 470 nm, pochodzące od rekombinacji par e⁻ – h⁺ zachodzącej w oktaedrach TiO₆ i wakansach tlenowych [339]. Powyższe piki są obecne w widmach katalizatorów zawierających zredukowany tlenek grafenu, co świadczy o tym, że grafen nie wpłynął na mechanizm fotokatalizy TiO₂. Zaobserwowano jednocześnie spadek intensywności tych pasm, co wskazuje na hamowanie rekombinacji par nośników ładunku dzięki obecności grafenu. Co więcej zaobserwowano, że obniżanie liczby warstw grafenowych wpływało na coraz silniejszy efekt wygaszania fotoluminescencji, co oznacza

zwiększenie żywotności par elektron – dziura. Zjawisko to może być związane z właściwościami powierzchniowymi i elektronowymi grafenu, zależnymi od liczby warstw, a także od oddziaływania grafenu z dwutlenkiem tytanu. Po pierwsze powierzchnia międzyfazowa RGO/TiO₂ wzrasta, kiedy liczba warstw grafenowych jest mniejsza. To przyczynia się do wzmocnienia efektu transferu nośników ładunku pomiędzy TiO₂ a grafenem, a tym samym separacji par $e^- h^+$. Po drugie mobilność nośników w grafenie maleje wraz ze wzrostem liczby warstw grafenowych [340]. Wreszcie żywotność par elektron – dziura zależy od jakości powierzchni i od gęstości pułapek w zredukowanym tlenku grafenu [341]. Analiza wskazuje na efektywne hamowanie rekombinacji par $e^- h^+$ po naniesieniu TiO₂ na zredukowany tlenek grafenu, a pojedyncza warstwa grafenowa okazała się być najskuteczniejsza.



Rysunek 47. Widma fotoluminescencyjne startowego TiO₂, F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]

Kolejną właściwością warunkującą aktywność fotokatalityczną jest absorpcja promieniowania przez fotokatalizator. Badano ją za pomocą spektroskopii odbiciowej DR-UV-vis. Rysunek 48 przedstawia widma DR-UV-vis badanych katalizatorów. W widmie startowego TiO₂ krawędź absorpcji występuje przy około 390 nm, co odpowiada przerwie energetycznej około 3,2 eV. W pozostałych widmach nie zaobserwowano przesunięcia krawędzi absorpcji, co wskazuje na to, że grafen stanowi tylko platformę dla nanocząstek TiO₂, a nie jest wbudowany w jego strukturę. Skutkuje to otrzymaniem szerokiego tła w zakresie promieniowania widzialnego, a nie przesunięciem krawędzi absorpcji [342]. Nanokompozyty TiO₂/RGO charakteryzują się zwiększoną absorpcją promieniowania 88 widzialnego (400 – 800 nm), co może wynikać nie tylko z obecności grafenu, który wpływa na redukcję odbicia promieniowania, ale również z przemiany elektronowej $\pi \rightarrow \pi^*$ zredukowanego tlenku grafenu oraz n $\rightarrow \pi^*$ pomiędzy orbitą n atomów tlenu w TiO₂ i grafenem [343-344]. Zaobserwowano również, że obecność zredukowanego tlenku grafenu w nanokompozytach wpłynęła na obniżenie absorpcji promieniowania z zakresu ultrafioletowego. Na widmie startowego TiO₂ zaobserwowano piki przy 502 nm, 564 nm i 790 nm, które mogą odpowiadać zanieczyszczeniom w postaci kwasu siarkowego(VI), pozostałym po procesie produkcji fotokatalizatora.



Rysunek 48. Widma DR-UV-vis startowego TiO₂, F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]

8.1.4 Właściwości fotokatalityczne

Aktywność fotokatalityczną TiO₂ i jego nanokompozytów ze zredukowanym tlenkiem grafenu badano w procesie rozkładu fenolu. Rysunek 49 przedstawia zależność C/C₀ od czasu procesu fotokatalitycznego, gdzie C oznacza aktualne stężenie fenolu w mieszaninie reakcyjnej, a C₀ – początkowe stężenie fenolu, w obecności startowego TiO₂, nanokompozytów F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T oraz bez użycia katalizatora. Wykazano, że fenol nie ulega rozkładowi pod nieobecność fotokatalizatora (po 144 godzinach naświetlania roztworu fenolu stosunek C/C₀ obniżył się do wartości 95,22 %). Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów zależała od liczby warstw grafenowych. Najwyższą aktywnością charakteryzował się kompozyt oparty na monowarstwie zredukowanego tlenku grafenu, a zwiększenie liczby warstw powodowało obniżenie aktywności. Co więcej nanokompozyty zbudowane z dwóch i kilku warstw grafenowych charakteryzowały się niższą aktywnością niż startowy TiO₂.



Rysunek 49. Zmiana stosunku C_0/C w czasie naświetlania mieszaniny reakcyjnej w obecności fotokatalizatorów: startowego TiO₂, F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T oraz bez użycia fotokatalizatora (fotoliza). [335]

Absorpcja promieniowania widzialnego przez czysty TiO₂ może wynikać z obecności fazy rutylowej oraz pozostałości kwasu siarkowego(VI). W przypadku nanokompozytów promieniowanie może być absorbowane przez zredukowany tlenek grafenu i dzięki oddziaływaniu d – π pomiędzy TiO₂ i grafenem wzbudzane elektrony (z antywiażacego orbitalu π^* grafenu) są następnie przenoszone do pasma przewodnictwa anatazu [345]. Jednocześnie zredukowany tlenek grafenu może być akceptorem elektronów rutylu [346]. Różne właściwości grafenu wynikające z liczby warstw wpływają na zróżnicowaną aktywność fotokatalityczną nanokompozytów. Jak wspomniano wcześniej, kiedy liczba warstw grafenowych rośnie, powierzchnia międzyfazowa RGO/TiO₂ maleje. To przyczynia się do obniżenia wydajności transferu elektronów pomiędzy grafenem i TiO₂, a tym samym zmniejszenia separacji par elektron-dziura i ułatwienia ich rekombinacji. Na obniżenie aktywności fotokatalitycznej wpływa również mobilność nośników, która maleje wraz ze wzrostem liczby warstw grafenowych [347]. Szybkość reakcji fotokatalitycznej była niższa w przypadku nanokompozytów opartych na dwu- i kilkuwarstwowym grafenie z powodu mniejszej szybkości nośników ładunku poruszających się na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu.

8.2 Metoda zol-żel

8.2.1 Opis procesu

Tlenek grafenu otrzymany zmodyfikowaną metodą Hummersa (podrozdział 7.1.1) zawieszano w etanolu otrzymując stężenie 1 mg/cm³, a następnie poddawano sonikacji w celu otrzymania homogenicznej zawiesiny. Przygotowywano dyspersję tytanianu(IV) tetrabutylu (TBT) w etanolu o stężeniu 10%. Zawiesinę tlenku grafenu mieszano energicznie z zawiesiną TBT o stosunku objętościowym 4:1. Otrzymaną dyspersję sonikowano homogenizatorem ultradźwiękowym wyposażonym w tubę i jednocześnie poddawano mieszaniu wykorzystując mieszadło magnetyczne przez 90 minut. Następnie poddawano tylko mieszaniu wykorzystując mieszadło magnetyczne przez 20 godzin. Nanokompozyt został odseparowany od mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wirowania (9000 obrotów na minutę). W celu usunięcia nadmiaru dwutlenku tytanu, otrzymany osad kilkukrotnie przemywano etanolem i wirowano. Ostatecznie otrzymany materiał prażono w próżni (p = 10^{-7} bar) w temperaturze 400°C przez dwie godziny. Otrzymany materiał oznaczono jako TiO₂-RGO.

8.2.2 Badanie aktywności fotokatalitycznej w świetle ultrafioletowym oraz widzialnym

Aktywność nanokompozytu zarówno w świetle ultrafioletowym jak i widzialnym badano w procesie fotokatalitycznego rozkładu fenolu. Do badania aktywności w świetle UV wykorzystano fotoreaktor wyposażony w lampę rtęciową o mocy 150 W, dostarczającą promieniowanie o długości fal od 200 do 600 nm, o maksymalnej intensywności przy długości fali 366 nm. 300 mg fotokatalizatora zawieszano w 600 cm³ 0,11 mM wodnego roztworu fenolu i pozostawiano w ciemności przez 15 minut. Zawartość reaktora ciągle mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego, w celu adsorpcji fenolu na powierzchni fotokatalizatora. Następnie włączano lampę rtęciową i prowadzono reakcję przez 2 godziny.

W celu zbadania aktywności w świetle widzialnym, 100 mg fotokatalizatora zawieszano w 300 cm³ 0,055 mM wodnego roztworu fenolu i pozostawiano w ciemności przez 15 minut, ciągle mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie, włączano lampę halogenową, dostarczającą promieniowanie o długości fal od 400 do 900 nm, o maksymalnej intensywności przy długości fali 650 nm. Podczas procesu fotokatalitycznego wyznaczano aktualne stężenie fenolu w roztworze reakcyjnym, wykorzystując spektroskopię UV-vis. Do tego celu sporządzono krzywą kalibracji opierając się na zmianie absorbancji roztworu przy długości fali 270 nm w funkcji zmiany stężenia fenolu. Aktywność

fotokatalityczną nanokompozytu TiO₂-RGO w świetle UV oraz widzialnym porównano do komercyjnego fotokatalizatora firmy Evonik (P25).

8.2.3 Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów

Morfologię nanokompozytu TiO₂-RGO oraz jego skład pierwiastkowy badano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX). Wyniki przedstawiono na rysunku 50. Z analizy wynika, że TiO₂ tworzy nanosfery o średnicach od 100 do 250 nm, a maksymalną frakcję stanowią cząstki o średnicy równej około 200 nm. Według analizy EDX (rysunek 50 b) w skład elementarny nanokompozytu wchodzi węgiel, tlen oraz tytan.



Rysunek 50. Zdjęcia TEM (a) i SEM (c) nanokompozytu TiO₂-RGO, (b) widmo EDX, (d) wykres w górnym panelu przedstawia profil EDX, odpowiadający lini zaznaczonej na zdjęciu (c), dolny panel przedstawia mapę EDX, odpowiadającą obszarowi zaznaczonemu na zdjęciu (c), zarówno profil jak i mapa EDX przedstawiają rozkład tytanu, tlenu i węgla. [348]

Przeprowadzono również szczegółową analizę wykorzystując mapowanie oraz profil EDX (rysunek 50 d). Profil EDX został zebrany wzdłuż czerwonej lini przedstawionej na rys. 50c. Wzdłuż nanosfery wzrastał sygnał pochodzący od tytanu i tlenu, natomiast wzrost sygnału

pochodzącego od węgla nastąpił wtedy, kiedy pochodził od nośnika. Mapa EDX potwierdziła, że w skład nanosfery wchodzi tytan oraz tlen, a warstwę nośnika stanowi węgiel.

Strukturę otrzymanego nanokompozytu badano metodami spektroskopii ramanowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej (rysunek 51). Na rys. 51a przedstawiono widma ramanowskie tlenku grafenu i nanokompozytu TiO₂-RGO. W widmie tlenku grafenu obserwuje się typowe dla struktury grafenowej pasma D oraz G. Stosunek intensywności tych pasm równy jest 1,47, co jest spowodowane powstaniem wiązań o hybrydyzacji sp³ wskutek wprowadzenia tlenowych grup funkcyjnych oraz defektów w postaci wakansów i/lub pierścieni pięcio- i ośmioczłonowych. Pasma te są również obecne w widmie nanokompozytu TiO₂-RGO, a ich stosunek zmniejszył się do 1,25. Podczas procesu kalcynacji tlenek grafenu uległ termicznej redukcji, co prowadziło do przywrócenia wiązań pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji sp². Jednakże otrzymany zredukowany tlenek grafenu charakteryzuje się wysokim stopniem nieuporządkowania struktury, wynikającym z obecności defektów w postaci wakansów i pierścieni pięcio- i ośmioczłonowych. Na widmie nanokompozytu obecne są również piki pochodzące od fazy anatazowej TiO₂, położone przy 152 cm⁻¹, 203 cm⁻¹, 302 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, Dyfraktometria rentgenowska potwierdza otrzymanie 508 cm⁻¹ oraz 634 cm^{-1} . nanokompozytu zbudowanego ze zredukowanego tlenku grafenu i anatazu.



Rysunek 51. (a) Widma ramanowskie i (b) dyfraktogramy tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO_2 -RGO. [348]

Rys. 51b obrazuje dyfraktogramy tlenku grafenu i TiO₂-RGO. Widmo tlenku grafenu stanowi jeden charakterystyczny pik położony przy 10,375°, potwierdzający skuteczną eksfoliację grafitu. Odległość międzypłaszczyznowa zwiększyła się z 0,34 nm do 0,85 nm. W widmie TiO₂-RGO pik pochodzący od tlenku grafenu został całkowicie usunięty, co

potwierdza skuteczną redukcję tlenku grafenu. Dodatkowo pojawiły się piki charakterystyczne dla fazy anatazowej TiO₂, położone odpowiednio przy 25°, 37°, 38°, 39°, 48° , 54°, 55°, 63°, 69° i 70°.

Aby wyznaczyć zawartość tlenku tytanu(IV) w nanokompozycie TiO₂-RGO, przeprowadzono analizę termograwimetryczną (TGA). Krzywe TGA tlenku grafenu i nanokompozytu przedstawiono na rysunku 52. Próbki ogrzewane były w atmosferze powietrza z szybkością 10°C/min. Na krzywej tlenku grafenu zaobserwowano dwa typowe ubytki masy. Pierwszy, w zakresie temperatur 150°C – 300°C, pochodzi od uwalniania tlenowych grup funkcyjnych. Drugi, obecny również w nanokompozycie TiO₂-RGO, w zakresie temperatur 450°C – 520°C, odpowiada za pirolizę szkieletu węglowego. W przypadku TiO₂-RGO brak ubytku masy w zakresie 150 – 300°C świadczy o skutecznej redukcji tlenku grafenu podczas procesu kalcynacji. Spadek masy nanokompozytu został ustabilizowany na poziomie około 95%, co odpowiada zawartości tlenku tytanu(IV) w otrzymanym materiale.



Rysunek 52. Krzywe termograwimetryczne tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO₂-RGO.

Dalsze badania struktury tlenku grafenu i nanokompozytu TiO₂-RGO wykonano metodą spektroskopii FTIR, a widma przedstawiono na rysunku 53. Tlenek grafenu prezentuje piki charakterystyczne dla tlenowych grup funkcyjnych: przy 1090 cm⁻¹ (drgania rozciągające wiązań C-O grup alkoksylowych), 1160 cm⁻¹ (drgania rozciągające wiązań C-O grup alkoksylowych), 1160 cm⁻¹ (drgania rozciągające wiązań C-O grup epoksydowych), 1450 cm⁻¹ (wiązania C-OH grup karboksylowych), 1620 cm⁻¹ (wiązania aromatyczne C=C), 1725 cm⁻¹ (wiązania C=O grup karboksylowych) i 3430 cm⁻¹ (drgania rozciągające O-H) [321]. W widmie nanokompozytu pasma odpowiadające grupom

funkcyjnym zawierającym tlen zostały zredukowane wskazując na skuteczną redukcję tlenku grafenu. Jednocześnie pojawiły się pasma przy 621 cm⁻¹, 652 cm⁻¹ i 679 cm⁻¹, które pochodzą od wiązań Ti-O-Ti [320]. Co więcej, zaobserwowano pik przy 1130 cm⁻¹ odpowiadający za drgania wiązań Ti-O-C [349]. Powyższe obserwacje wskazują na chemiczne wiązanie pomiędzy nanosferami TiO₂ a zredukowanym tlenkiem grafenu.



Rysunek 53. Widma FT-IR tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO₂-RGO. [348]

Właściwości absorpcyjne nanokompozytu TiO₂-RGO badano metodą DR-UV-vis. Rysunek 54 przedstawia widma DR-UV-vis nanokompozytu oraz komercyjnego fotokatalizatora P25. Z analizy wynika, że krawędź absorpcyjna nanokompozytu jest przesunięta w kierunku niższej energii w porównaniu z katalizatorem P25, co oznacza węższą przerwę energetyczną. W celu jej wyznaczenia wykorzystano metodę Kubelki-Munka. Funkcja Kubelki-Munka opisuje zależność między współczynnikiem odbicia R a stężeniem absorbentów c:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k(\lambda)}{s(\lambda)} = \frac{Ac}{s}$$
(8)

gdzie:

 $k(\lambda)$ - współczynnik absorpcji mieszaniny przy długości fali λ ,

 $s(\lambda)$ - współczynnik rozproszenia mieszaniny przy długości fali λ ,

c - stężenie związku absorbującego,

A - absorbancja.

W zależności od typu półprzewodnika (prosty, skośny) szerokość pasma wzbronionego wyznacza się stosując odpowiednią transformację funkcji $A(\lambda)$ lub $KM(\lambda)$ (gdzie A oznacza absorbancję, a KM wartość funkcji Kubelki-Munka) i ekstrapolując jej liniowy fragment do wartości 0 [350]. Dwutlenek tytanu jest półprzewodnikiem skośnym dlatego wyznacza się zależność {F(R)hv)^{1/2} od energii fotonu (hv) (rysunek 54b). Wyznaczono, że przerwa energetyczna nanokompozytu wynosi 2,36 eV, a TiO₂ P25 3,05 eV. Obniżona wartość przerwy energetycznej wynika z oddziaływania pomiędzy TiO₂ a zredukowanym tlenkiem grafenu i wskazuje na wysoką aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym.



Rysunek 54. (a) Widma DR-UV-Vis nanokompozytu TiO₂-RGO i P25. (b) Zależność $\{F(R)hv\}^{1/2}$ od energii fotonu (hv) według metody Kubelki-Munka. [348]

Wpływ zredukowanego tlenku grafenu na żywotność par elektron-dziura elektronowa w nanokompozycie TiO₂-RGO badano metodą spektroskopii fotoluminescencyjnej (rysunek 55). Na obydwu widmach zaobserwowano pik przy 397 nm, co świadczy o tym, że zredukowany tlenek garfenu nie wpłynął na zmianę mechanizmu rekombinacji par e^{-}/h^{+} . Jednakże zaobserwowano obniżenie emisji fotoluminescencji w przypadku nanokompozytu TiO₂-RGO. Oznacza to, że zredukowany tlenek grafenu wpływa na hamowanie procesu rekombinacji e^{-}/h^{+} .



Rysunek 55. Widma fotoluminescencyjne fotokatalizatora P25 i nanokompozytu TiO₂-RGO.
8.2.3 Badanie właściwości fotokatalitycznych

Aktywność fotokatalityczną nanokompozytu TiO₂-RGO i TiO₂ P25 badano w procesie rozkładu fenolu. Rysunek 56 przedstawia zależność C/C_0 od czasu procesu fotokatalitycznego, gdzie C oznacza aktualne stężenie fenolu w mieszaninie reakcyjnej, a C_0 – początkowe stężenie fenolu. Z analizy wynika, że nanokompozyt TiO₂-RGO charakteryzuje się niższą aktywnością w świetle ultrafioletowym niż komercyjny fotokatalizator P25. W obecności nanokompozytu zależność C/C_0 zmniejszyła się po dwóch godzinach procesu fotokatalitycznego do wartości 0,07, podczas gdy w obecności P25 w tym samym czasie fenol uległ całkowitemu rozkładowi. Niska aktywność fotokatalityczna nanokompozytu w świetle ultrafioletowym jest spowodowana obniżoną absorpcją promieniowania w tym zakresie, co zostało potwierdzone spektroskopią DR-UV-Vis (rysunek 54).



Rysunek 56. Zależność C/C_0 od czasu procesu fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności komercyjnego fotokatalizatora P25 i nanokompozytu TiO₂-RGO w świetle ultrafioletowym.

Aktywność fotokatalityczną nanokompozytu TiO₂-RGO oraz komercyjnego TiO₂ P25 badano również w świetle widzialnym, a wyniki przedstawiono na rysunku 57. Zaobserwowano, że w ciągu 20 godzin fotokatalizatory charakteryzują się zbliżoną aktywnością fotokatalityczną. Jednakże po 24 godzinach katalizator P25 uległ dezaktywacji, podczas gdy w obecności nanokompozytu TiO₂-RGO stężenie fenolu w roztworze reakcyjnym ciągle malało, a po 168 godzinach stosunek C/C₀ osiągnął wartość 0,07. Wzmocniona aktywność fotokatalityczna nanokompozytu wynika z oddziaływania pomiędzy grafenem a tlenkiem tytanu(IV) i wytworzonego wiązania Ti-O-C, które wpłynęło na obniżenie przerwy energetycznej nanokompozytu i rozszerzenie długości fal absorbowanego promieniowania. Dodatkowo badania spektroskopią fotoluminescencyjną wskazują na obniżenie szybkości rekombinacji fotogenerowanych par elektron-dziura w nanokompozycie. Dzięki właściwościom elektronowym zredukowanego tlenku grafenu nośniki ładunku mogły być przenoszone z dwutlenku tytanu na powierzchnię węglowego nanomateriału, co polepszało ich separację, a tym samym wpływało na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej.



Rysunek 57. Zależność C/C₀ od czasu procesu fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności komercyjnego fotokatalizatora P25 (niebieski wykres) i nanokompozytu TiO_2 -RGO (czerwony wykres) w świetle widzialnym.

8.3 Metoda chemicznego osadzania par

8.3.1 Opis procesu

Proces CVD prowadzono w poziomym piecu w reaktorze kwarcowym. Tlenek tytanu(IV) (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A.) umieszczony w łódeczce wykonanej z tlenku glinu, wprowadzano do reaktora, który podłączono do pompy próżniowej. Przed procesem CVD ciśnienie obniżano do 1 hPa, a następnie podwyższono temperaturę do 400°C lub 500°C w atmosferze argonu (600 cm³/min). Po osiągnięciu zadanej temperatury do układu wprowadzano acetylen (600 cm³/min). Proces prowadzono przez 10, 20 lub 60 s. Po zakończeniu każdego procesu piec chłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze argonu. Otrzymane nanomateriały oznaczono jako: T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20, T-G-500-60, gdzie 400 i 500 oznacza temperaturę, a 10, 20 i 60 czas trwania procesu CVD.

8.3.2 Badanie aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów badano w procesie rozkładu fenolu w świetle widzialnym (>420 nm). Proces prowadzono przy użyciu lampy halogenowej o mocy 70 W. Aby odciąć promieniowanie poniżej 420 nm, wykorzystano filtr firmy Hoya Y44 Tokina Co. Ltd. 200 mg fotokatalizatora zawieszano w 500 cm³ wodnego roztworu fenolu (10 ppm). Proces prowadzono przez 24 godziny. Podczas procesu fotokatalitycznego wyznaczano aktualne stężenie fenolu w roztworze reakcyjnym, wykorzystując spektroskopię UV-vis. Do tego celu sporządzono krzywą kalibracji opierając się na zmianie absorbancji roztworu przy długości fali 270 nm w funkcji zmiany stężenia fenolu. Aktywność fotokatalityczną fotokatalizatorów TiO₂ modyfikowanych w procesie CVD porównano do startowego TiO₂ niepoddanego modyfikacji.





Rysunek 58. Zdjęcia TEM T-G-400-10 (a), T-G-400-20 (b), T-G-400-60 (c), T-G-500-10 (d), T-G-500-20 (e), T-G-500-60 (f) i startowego TiO_2 (g). (h) Tabela przedstawiająca zawartość masową węgla w poszczególnych próbkach wyznaczoną metodą termograwimetryczną.

Morfologię otrzymanych nanomateriałów badano transmisyjną mikroskopią elektronową, a wyniki przedstawiono na rysunku 58. Analiza TEM wskazuje na pokrycie warstwą węglową powierzchni nanocząstek TiO₂, a grubość tej warstwy wzrastała wraz ze wzrostem czasu trwania procesu CVD.

Analiza termograwimetryczna potwierdziła obserwacje wynikające z analizy TEM. Tabela na rysunku 58h przedstawia zawartość masową węgla w poszczególnych fotokatalizatorach. Wzrost temperatury i czasu trwania procesu chemicznego osadzania par powodował zwiększenie zawartości węgla w otrzymanych nanokompozytach. Na przykład kiedy proces prowadzono przez 10 s w temperaturze 400°C rozkład acetylenu prowadził do otrzymania powłoki węglowej, której zawartość wynosiła 0,42% masowych. Kiedy temperaturę podwyższono do 500°C, zawartość węgla wzrosła do 0,57% masowych. Natomiast kiedy czas procesu CVD wzrósł z 10 do 60 s, zawartość węgla zwiększyła się z 0,42% do 0,63% masowych w temperaturze 400°C, oraz z 0,57% do 2,13% masowych w temperaturze 500°C.

Strukturę fotokatalizatorów modyfikowanych w procesach CVD badano metodą spektroskopii ramanowskiej. Widma przedstawiono na rysunku 59. Na każdym z widm zaobserwowano pasma przy około 1585 cm⁻¹, pochodzące od wiązań sp² pomiędzy atomami węgla, które odpowiadają pikom G struktury grafenowej. Oprócz tego w widmie każdego materiału zaobserwowano piki przy około 1350 cm⁻¹, pochodzące od defektów strukturalnych w postaci wakansów i pierścieni pięcio- i siedmioczłonowych. Powyższe obserwacje potwierdzają otrzymanie nanomateriału węglowego o strukturze grafenowej w wyniku rozkładu acetylenu na powierzchni dwutlenku tytanu. Jednakże podczas procesów zachodzących w temperaturze 500°C przez 20 i 60 s otrzymano również uwodorniony węgiel o strukturze amorficznej, na co wskazuje obecność piku przy około 1440 cm⁻¹. Tabela 6 przedstawia stosunki intensywności pasm D i G (I_D/I_G) poszczególnych widm ramanowskich. Zaobserwowano, że zwiększenie temperatury z 400 do 500°C powodowało zwiększenie stopnia zdefektowania struktury, a jednocześnie wydłużenie czasu trwania CVD z 10 do 20 s powodowało zwiększenie stopnia uporządkowania struktury, a dalsze wydłużenie czasu do 60 s ponowne jego obniżenie.



Rysunek 59. Widma ramanowskie : T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60.

Tabela 6. Stosunki intensywności pasm D i G widm ramanowskich katalizatorów modyfikowanych w procesie CVD.

Katalizator	I_D/I_G
T-G-400-10	0,89
T-G-400-20	0,72
T-G-400-60	0,99
T-G-500-10	2,19
T-G-500-20	1,17
T-G-500-60	1,73

Dalszą charakterystykę struktury otrzymanych materiałów wykonano metodą spektroskopii FTIR. Widma przedstawiono na rysunku 60. Na widmach tlenku tytanu(IV) modyfikowanego w procesie CVD zaobserwowano pasma przy około 1546 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań aromatycznych C=C. Co więcej na każdym z widm modyfikowanych TiO₂ nie zaobserwowano pików pochodzących od wiązań C-H.



Rysunek 60. Widma FTIR startowego TiO₂ i modyfikowanego w procesie CVD: T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60.

Powyższa analiza potwierdza skuteczny rozkład acetylenu na powierzchni dwutlenku tytanu i powstanie nanomateriału węglowego, w którym atomy C połączone są wiązaniami aromatycznymi. Jest to zgodne z analizą metodami TEM i spektroskopii ramanowskiej.



Rysunek 61. Dyfraktogramy startowego TiO₂ i nanokompozytów: T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60.

Strukturę krystaliczną nanomateriałów badano metodą XRD. Rysunek 61 przedstawia dyfraktogramy czystego TiO₂ oraz jego nanokompozytów modyfikowanych w procesie CVD. Każda krzywa przedstawia piki charakterystyczne dla fazy anatazowej (oznaczone na wykresie jako A) oraz fazy rutylowej (oznaczone jako R). Z analizy wynika, że podczas procesu chemicznego osadzania par tlenek tytanu(IV) nie uległ zmianie struktury krystalicznej.

Przerwę energetyczną badanych nanomateriałów wyznaczono za pomocą spektroskopii DR-UV-Vis (widma przedstawiono na rysunku 62), opierając się na metodzie Kubelki-Munka (tak jak na rysunku 54 b), a wyniki przedstawiono w tabeli po prawej stronie rysunku 58.



Rysunek 62. Zależność $\{F(R)hv\}^{1/2}$ od energii fotonu (hv) według metody Kubelki-Munka wyznaczona dla startowego TiO₂ oraz T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60.

Zaobserwowano, że wzrost temperatury i czasu trwania procesu chemicznego osadzania par wpłynął na wzmocnienie absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, co może wynikać nie tylko z obecności struktury grafenowej, wpływającej na redukcję odbicia promieniowania, ale również z przemiany elektronowej $\pi \rightarrow \pi^*$ grafenu oraz n $\rightarrow \pi^*$ pomiędzy orbitalem n atomów tlenu w TiO₂ i grafenem [351,352]. Co więcej, wydłużenie czasu i podwyższenie temperatury skutkowało przesunięciem krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii, a tym samym obniżeniem przerwy energetycznej.

8.3.4 Badanie właściwości fotokatalitycznych

Aktywność fotokatalityczna startowego TiO₂ oraz modyfikowanego w procesach chemicznego osadzania par badano w procesie fotodegradacji fenolu. Rysunek 63 przedstawia stopień rozkładu fenolu wyrażony w procentach po 24 godzinach procesu fotokatalitycznego prowadzonego w świetle widzialnym (>420 nm). Zaobserwowano, że modyfikacja tlenku tytanu(IV) nanomateriałem węglowym wpłynęła na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej. Wydłużenie czasu procesu CVD w obydwu temperaturach (400 i 500°C) z 10 do 20 s wpłyneto na podwyższenie stopnia rozkładu fenolu, jednakże dalsze wydłużenie czasu do 60 s skutkowało obniżeniem aktywności fotokatalitycznej. Należy zauważyć, że fotokatalizator modyfikowany w 500°C przez 10 s wyróżniał się najniższą aktywnością, natomiast modyfikowany w 400°C przez 20 s – najwyższą aktywnością.



Rysunek 63. % usunięcia fenolu po 24 godzinach procesu fotokatalitycznego w świetle widzialnym (>420 nm).

Stosunkowo wysoka aktywność startowego tlenku tytanu(IV) może wynikać z obecności fazy rutylowej oraz kwasu siarkowego(VI), pozostałego po procesie produkcji. Jego modyfikacja powłoką węglową o strukturze grafenowej spowodowała zwiększenie aktywności w procesie rozkładu fenolu. Wynika to z właściwości elektronowych grafenu, który w powyższych nanokompozytach pełni rolę akceptora, donora i transportera elektronów. Promieniowanie może być absorbowane przez grafen i dzięki oddziaływaniu d – π pomiędzy TiO₂ a grafenem, wzbudzane elektrony (z antywiążącego orbitalu π * grafenu) są

następnie przenoszone do pasma przewodnictwa anatazu [353]. Jednocześnie grafen może być akceptorem elektronów rutylu [346]. Różny czas i temperatura procesu CVD wpłynęły na otrzymanie materiałów o różnych właściwościach strukturalnych, a tym samym właściwościach fotokatalitycznych. Z analizy metodą spektroskopii ramanowskiej wynika, że najwyższym stosunkiem intensywności pasm D i G (I_D/I_G) charakteryzują się nanokompozyty otrzymane w temperaturze 500°C przez 10 i 60 s. Oznacza to najwyższy stopień zdefektowania struktury grafenowej. Obecność defektów powoduje obniżenie ruchliwości elektronów w grafenie oraz stanowi miejsca rekombinacji par elektron-dziura elektronowa, przyczyniając się do obniżenia aktywności fotokatalitycznej. Dlatego powyższe nanokompozyty charakteryzują się najniższą aktywnością fotokatalityczną.

8.4 Podsumowanie i wnioski

Nanokompozyty TiO₂/grafen o różnej morfologii otrzymano trzema metodami: hydrotermalną, chemicznego osadzania par oraz zol-żel. Metodą hydrotermalną otrzymano nanocząstki TiO₂ o średnicach od 6 do 10 nm naniesione na zredukowany tlenek grafenu o różnej liczbie warstw grafenowych (1-, 2- i kilkuwarstwowy). W metodzie zol-żel TiO₂ utworzył nanosfery o średnicach od 100 do 250 nm, które również zostały naniesione na zredukowany tlenek grafenu. W metodzie chemicznego osadzania par tlenek tytanu(IV) po raz pierwszy został wykorzystany jako katalizator w procesie rozkładu węglowodoru z wytworzeniem nanomateriału węglowego o strukturze grafenowej. W zależności od parametrów procesu (czasu i temperatury) otrzymano węgiel o różnej powierzchni i zawartości.

Rodzaj zastosowanej metody wpłynął na różne właściwości absorpcyjne otrzymanych nanokompozytów. Modyfikacja TiO₂ metodą hydrotermalną nie wpłynęła na zmianę przerwy energetycznej półprzewodnika, co wynika ze słabego oddziaływania pomiędzy grafenem a tlenkiem tytanu(IV). Metodą zol-żel otrzymano nanokompozyt TiO₂/grafen, w którym wystąpiło silne oddziaływanie pomiędzy nanocząstkami TiO₂ a grafenem, co skutkowało znacznym obniżeniem przerwy energetycznej. W przypadku metody CVD, w zależności od warunków procesu otrzymano materiały o różnych wartościach E_g . Zwiększanie temperatury i wydłużanie czasu procesu wpływało na jej obniżanie.

Bez względu na rodzaj zastosowanej metody otrzymywania nanokompozytów TiO₂/grafen, wykazano, że obecność grafenu wpłynęła na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu fenolu w świetlne widzialnym. Duże znaczenie mają właściwości strukturalne otrzymanych materiałów. Pierwszym czynnikiem jest liczba warstw

grafenowych. Jej zwiększanie powoduje przyspieszenie rekombinacji par elektron-dziura, a tym samym wpływa na obniżenie aktywności fotokatalitycznej. Po drugie silne oddziaływanie pomiędzy grafenem i TiO_2 wpływa na znaczne obniżenie przerwy energetycznej, a tym samym zwiększenie aktywności fotokatalitycznej. Po trzecie stopień zdefektowania struktury grafenowej ma znaczący wpływ na właściwości elektryczne grafenu oraz rekombinację par elektron - dziura elektronowa, które decydują o aktywności fotokatalitycznej.

9. Funkcjonalizacja tlenku grafenu do zastosowań w biomedycynie

Tlenek grafenu został poddany funkcjonalizacji lekiem antyrakowym (metotreksatem) i fotosensybilizatorem (błękitem metylenowym) oraz badana była możliwość zastosowania go w terapii antyrakowej, w pierwszym przypadku w chemioterapii i w drugim przypadku w terapii fotodynamicznej. Zanim jednak przeprowadzono procesy funkcjonalizacji, zbadano metodą *in vitro* wpływ tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu na aktywność mitochondrialną komórek naskórka myszy (linia L929). Przygotowano homogeniczne zawiesiny tych nanomateriałów w roztworach fizjologicznych zawierających: poliglikol etylenowy (PEG), deoksycholan sodu (DOC) oraz kopolimer poliglikol etylenowy-poliglikol propylenowy-poliglikol etylenowy (Pluronic P123) oraz badano ich wpływ na żywotność komórek naskórka myszy.

9.1 Badania in vitro biokompatybilności tlenku grafenu i grafenu

9.1.1 Opis metod

Synteza tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu

Tlenek grafenu otrzymano według metody zaproponowanej przez Marcano i wsp. (szczegółowy opis przedstawiono w podrozdziale 7.1.1). Zredukowany tlenek grafenu otrzymano wykorzystując glukozę jako czynnik redukujący (opis w podrozdziale 7.2.1).

Przygotowanie homogenicznych dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu i badanie ich stabilności

PEG, DOC i Pluronic P123 rozpuszczano w wodzie w ilości 1 mg/cm³, do każdego dodawano tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu (1 mg/cm³). Otrzymane zawiesiny rozcieńczano roztworem soli fizjologicznej PBS (ang. phosphate buffered saline) do uzyskania stężenia tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu: 100 µg/cm³, 50 µg/cm³, 25 µg/cm³, 12,5 µg/cm³, 6,25 µg/cm³ i 3,125 µg/cm³. Każdą dyspersję poddano działaniu ultradźwięków do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Opierając się na prawie Lamberta-Beera, proces homogenizacji badano za pomocą spektroskopii UV-vis, wyznaczając zależność absorbancji roztworu przy 325 nm od czasu sonikacji. Stabilność dyspersji również badano za pomocą spektroskopii UV-vis, wyznaczając absorbancję przy 325 nm po 4, 24 i 48 godzinach.
Badania in vitro na komórkach naskórka myszy (linia L929)

Wpływ zawiesin tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu na aktywność mitochondrialną komórek L929 badano za pomocą testu WST-1. Metoda ta opiera się na redukcji soli WST-1 do rozpuszczalnego formazanu o czerwonym zabarwieniu przez mitochondrialną dehydrogenazę metabolicznie aktywnych komórek (schemat przedstawiono na rysunku 64). Ilość powstałego formazanu jest wprost proporcjonalna do liczby metabolicznie aktywnych komórek. Do badań wykorzystano komórki naskórka myszy (linia L929), które zostały wysiane w 96-otworowej płytce, początkowa gęstość komórek wynosiła 7,4 \cdot 10³/otwór. Wysiane komórki poddano hodowli w inkubatorze (5% CO₂, 37°C). Pożywka dla komórek (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, Sigma Aldrich) została dodana do 10% płodowej surowicy bydlęcej (ang. *fetal bovine serum*) i 0,4% streptomycyny/penicyliny. Po 24 godzinach inkubacji komórki zostały poddane 48-godzinnemu działaniu zawiesin tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu w roztworach polimerów {stężenia nanomateriałów: 0 (roztwór polimeru bez nanomateriału), 3,125, 6,25, 12,5, 25, 50 i 100 μ g/cm³}. Po tym czasie dodano barwnik WST-1, a po 30 minutach badano absorbancję za pomocą spektrofotometru mikropłytkowego przy 450 nm (Sunrise Reader, Tecan).



Rysunek 64. Schemat redukcji soli WST-1 do formazanu przez mitochondrialną dehydrogenazę metabolicznie aktywnych komórek.

Żywotność komórek obliczano z równania (9):

$$\dot{Z}ywotnos\acute{c}(\%) = \frac{A_{test} - A_{blank}}{A_{contr.} - A_{blank}}$$
(9)

gdzie:

 A_{test} oznacza absorbancję komórek w badanym medium po 48-godzinnym oddziaływaniu badanych nanomateriałów,

Ablank – absorbancję medium bez komórek,

A_{contr}. – absorbancję komórek w medium bez udziału badanych nanomateriałów.

9.1.2 Badanie stabilności dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu

Jednym z czynników wpływających na cytokompatybilność nanomateriałów jest stabilność ich dyspersji. Ponieważ grafen jest materiałem hydrofobowym, a tlenek grafenu ulega agregacji w buforach fizjologicznych, konieczna jest ich modyfikacja w celu poprawienia stabilności ich dyspersji. Jedną z metod jest funkcjonalizacja polimerami lub surfaktantami. W powyższej pracy wybrano trzy metody modyfikacji powierzchniowej tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu: za pomocą glikolu polietylenowego (PEG), kopolimeru glikol polietylenowy - glikol polipropylenowy - glikol polietylenowy (Pluronic P123) oraz anionowego surfaktantu deoksycholanu sodu (DOC) (wzory strukturalne przedstawiono na rysunku 65).



Rysunek 65. Wzory strukturalne (a) deoksycholanu sodu (DOC), (b) glikolu polietylenowego (PEG) oraz (c) kopolimeru Pluronic P123.



Rysunek 66. Zależność absorbancji UV-vis przy 325 nm od czasu jako miara stabilności dyspersji tlenku grafenu w PEG (A), DOC (B) i Pluronic P123 (C) oraz zredukowanego tlenku grafenu w PEG (D), DOC (E) i Pluronic P123 (F) o stężeniach od 3,125 do $100 \,\mu$ g/cm³.

Na rysunku 66 przedstawiono zależność absorbancji dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu od czasu zawieszonych w roztworach PEG, DOC i Pluronic P123 (stężenie tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu: od 3,125 do 100 μ g/cm³). W przypadku każdej zawiesiny o stężeniach 100 i 50 μ g/cm³ absorbancja gwałtownie spadała po 48 godzinach. Obniżenie stężenia nanomateriału powodowało zmniejszenie szybkości jego agregacji, co oznacza zwiększenie stabilności dyspersji. Porównując tlenek grafenu z jego formą zredukowaną, bez względu na rodzaj modyfikatora powierzchni, zaobserwowano znacznie wyższą stabilność dyspersji tego pierwszego. Biorąc pod uwagę stężenia tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu od 3.125 do 25 μ g/cm³ najwyższą stabilnością charakteryzował się układ tlenek grafenu – glikol polietylenowy.

9.1.3. Badanie aktywności mitochondrialnej komórek L929 poddanych działaniu dyspersji tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu

Rysunek 67 przedstawia względną żywotność komórek naskórka myszy (L929) poddanych 48-godzinnemu działaniu tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu zawieszonych w roztworach PEG, DOC i Pluronic P123. Wyniki przedstawiono jako wartości procentowe liczby komórek poddanych działaniu nanomateriałów odniesione do komórek niepoddanych działaniu. Kontrola odnosi się do pomiaru żywotności komórek poddawanych działaniu tylko dyspergatorów (PEG, DOC i Pluronic P123) o stężeniach od 3,125 do 100 µg/cm3. Porównując wszystkie układy dyspergujące, najwyższą aktywnością mitochondrialną charakteryzują się komórki poddane działaniu PEG. Przy najwyższym stężeniu (100 µg/cm3) liczba badanych komórek obniżyła się do około 90%, podczas gdy w wyniku ekspozycji komórek dyspergatorami DOC i Pluronic P123, liczba komórek została zredukowana do 35% i 55%. Dlatego żywotność komórek L929 poddanych działaniu tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu zależy od rodzaju zastosowanego dyspergatora. Badania wskazują również na znaczący wpływ rodzaju nanomateriału oraz jego stężenia. Obniżenie aktywności mitochondrialnej komórek w obecności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu wraz ze wzrostem stężenia może wynikać z niskiej stabilności dyspersji. Spośród badanych układów najwyższą aktywnością charakteryzują się te z tlenkiem grafenu zawieszonym w glikolu polietylenowym.

📱 100 ug/mi 📱 50 ug/mi 📱 25 ug/mi 📱 12,5 ug/mi 📱 6,25 ug/mi 📑 3,125 ug/mi 📳 0



Rysunek 67. Względna żywotność komórek L929 poddanych działaniu dyspersji tlenku grafenu (GO) i zredukowanego tlenku grafenu (RGO) w PEG, DOC i Pluronic P123 (stężenia nanomateriałów od 3,125 do $100 \,\mu$ g/cm³.

Tlenek grafenu zawieszony w PEG o stężeniu 100 μ g/cm³ powoduje obniżenie liczby komórek do 36,3%, podczas gdy dyspersja w DOC i Pluronic P123 obniża liczbę komórek kolejno do 15,5% i 6,3%. W przypadku zredukowanego tlenku grafenu o najwyższym stężeniu (100 μ g/cm³) tendencja jest taka sama. Jednakże kiedy porównamy RGO o stężeniach pomiędzy 3,125 μ g/cm³ – 50 μ g/cm³, dyspersja nanomateriału w DOC i PEG wpływa na zbliżoną żywotność komórek, jednocześnie dyspersja w Pluronic P123 powoduje znaczne obniżenie aktywności mitochondrialnej. Z powyższych badań wynika również, że rodzaj dyspergatora znacznie wpływa na aktywność mitochondrialną badanych komórek, prawdopodobnie z powodu swojej bezpośredniej toksyczności oraz wpływu na przenikanie wewnątrzkomórkowe nanomateriału.

9.2 Funkcjonalizacja tlenku grafenu lekiem antyrakowym metotreksatem

9.2.1 Opis metod

Otrzymywanie nanokompozytu tlenek grafenu - metotreksat (MTX-GO)

Tlenek grafenu otrzymany zmodyfikowaną metodą Hummersa (opis syntezy w podrozdziale 7.1.1) zawieszano w 10 cm³ wody (0,1 mg/cm³) i poddawano sonikacji w celu otrzymania homogenicznej dyspersji. Następnie dodawano 15 cm³ wodnego roztworu 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropylo)karbodiimidu (EDC) (10 mg/cm³) i mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 minut. Dodawano 150 cm³ wodnego roztworu metotreksatu (MTX) (0,1 mg/cm³), a otrzymaną mieszaninę ogrzewano do 50°C i mieszano przez 24 godziny. Otrzymany materiał filtrowano przez membranę poliwęglanową o średnicy porów 0,2 µm, a osad na membranie przemywano wodą w celu usunięcia nadmiaru metotreksatu niezwiązanego z powierzchnią tlenku grafenu.

Ilość metotreksatu naniesionego na powierzchnię tlenku grafenu wyznaczono metodą krzywej kalibracji za pomocą spektroskopii UV-vis. Jako wzorce przygotowano wodne roztwory metotreksatu o stężeniach 0,001 mg/cm³, 0,01 mg/cm³ i 0,1 mg/cm³. Ilość MTX w nanokompozycie z tlenkiem grafenu wyznaczono na podstawie absorbancji wodnego roztworu MTX-GO o stężeniu 0,035 mg/cm³.

Badanie uwalniania leku z powierzchni tlenku grafenu

W celu badania uwalniania MTX z powierzchni tlenku grafenu przeprowadzono proces dializy, wykorzystując membranę dializacyjną (Sigma Aldrich). 0,2 mg MTX-GO dodano do 2 ml buforu PBS, PBS zawierającego 0,1 mg/cm³ glikolu polietylenowego (PEG) i

PBS zawierającego 0,1 mg/cm³ poli(4-styreno sulfonian) sodu (PSS). Otrzymane zawiesiny zostały wprowadzone wewnątrz cylindra wykonanego z membrany dializacyjnej, który następnie zawieszano w 28 cm³ roztworu PBS. Temperaturę układu utrzymywano na poziomie 37°C. W celu wyznaczenia ilości MTX uwolnionego z powierzchni GO, badano absorbancję roztworu PBS na zewnątrz membrany, wykorzystując spektroskopię UV-vis.

Badanie aktywności cytostatycznej

Aktywność cytostatyczną GO/PBS, GO/PBS/PEG, GO/PBS/PSS, MTX/PBS, MTX-GO/PBS, MTX-GO/PBS /PEG i MTX-GO/PBS/PSS badano na komórkach raka piersi MCF7 za pomocą testu WST-1. Komórki zostały wysiane w 96-otworowej płytce, początkowa gęstość komórek wynosiła $3,5 \cdot 10^3$ /otwór. Wysiane komórki poddano hodowli w inkubatorze (5% CO₂, 37° C). Pożywka dla komórek (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, Sigma Aldrich) została dodana do 10% płodowej surowicy bydlęcej (ang. *fetal bovine serum*), 0,4% streptomycyny/penicyliny i L-glutaminy (2 mM). Po 24-godzinnej inkubacji do komórek dodawano nanomateriały tak, aby ich stężenie wynosiło 5 µg/cm³, 10 µg/cm³ i 20 µg/cm³. Po 72 godzinach ekspozycji komórek dodano reagent WST-1, a następnie po godzinie badano absorbancję przy 450 nm za pomocą spektrofotometru mikropłytkowego (Sunrise Reader, Tecan). Żywotność komórek obliczono według następującego wzoru:

$$\dot{Z}ywotność (\% kontroli) = \frac{A_{test} - A_{blank}}{A_{contr.} - A_{blank}}$$
(10)

gdzie:

 A_{test} oznacza absorbancję komórek w badanym medium po 72-godzinnym oddziaływaniu badanych nanomateriałów,

Ablank – absorbancję medium bez komórek,

Acontr. – absorbancję komórek w medium bez udziału badanych nanomateriałów.

9.2.2 Charakterystyka nanokompozytu MTX-GO

Podczas procesu funkcjonalizacji tlenku grafenu metotreksatem, 1-etylo-3-(3dimetyloaminopropylo)karbodiimid został wykorzystany w celu aktywacji grup karboksylowych, które brały następnie udział w reakcji z aminowymi grupami leku, tworząc wiązanie amidowe. Aby potwierdzić skuteczność przeprowadzonej reakcji wykonano analizę FTIR, a widma tlenku grafenu, metotreksatu i MTX-GO przedstawiono na rysunku 68. Pasma obecne w widmie tlenku grafenu przy około 1104 cm⁻¹, 1153 cm⁻¹ i 1377 cm⁻¹, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-O grup karboksylowych [354], uległy całkowitej redukcji po procesie funkcjonalizacji lekiem antyrakowym. Oznacza to skuteczność przeprowadzonej reakcji z grupami aminowymi z wytworzeniem wiązań amidowych. Obecność tych wiązań zaobserwowano w widmie MTX-GO przy liczbach falowych równych 1099 cm⁻¹, 1207 cm⁻¹ i 1261 cm⁻¹, odpowiadających drganiom rozciągającym C-N [355]. Dodatkowo w widmie MTX-GO zaobserwowano pasma przy 807 cm⁻¹ i 1604 cm⁻¹, pochodzące od drgań zginających N-H oraz przy 1640 cm⁻¹ związane z drganiami rozciągającymi C=N [356,357].



Rysunek 68. Widma FTIR tlenku grafenu (A), metotreksatu (B) i MTX-GO (C). [358]

Dalszą analizę struktury przeprowadzono za pomocą spektroskopii Ramana, a widma przedstawiono na rysunku 69. Widmo metotreksatu charakteryzują pasma odpowiadające pierścieniom hetero-aromatycznym położone w zakresie 1470 – 1680 cm⁻¹. Pasma pomiędzy 545 cm⁻¹ i 942 cm⁻¹ pochodzą od pierwszo- i drugorzędowych amin. Piki położone pomiędzy 1190 cm⁻¹ a 1390 cm⁻¹ są związane z grupami karboksylowymi MTX [359]. W widmie tlenku grafenu zaobserwowano typowe dla struktury grafenowej pasma, pasmo D oraz G. W widmie MTX-GO pojawiły się piki odpowiadające strukturze metotreksatu, co potwierdza skuteczność procesu funkcjonalizacji.



Rysunek 69. Widma ramanowskie metotreksatu (A), tlenku grafenu (B) oraz MTX-GO (C). [358]

Morfologię otrzymanego nanokompozytu badano metodą AFM. Zdjęcia topografii i profile wysokości tlenku grafenu i MTX-GO naniesionych na płytkę Si z 300 nm warstwą SiO₂ przedstawiono na rysunku 70. Zaobserwowano, że wysokość tlenku grafenu (2,9 – 3,3 nm) po procesie funkcjonalizacji lekiem antyrakowym uległa znacznemu zwiększeniu do 22 nm. Zwiększenie wysokości wynika z pokrycia powierzchni tlenku grafenu metotreksatem.



Rysunek 70. Zdjęcia AFM (lewy panel) i profile wysokości (prawy panel) tlenku grafenu (a, a') i MTX-GO (b, b'). [358]

Ilość metotreksatu naniesionego na powierzchnię tlenku grafenu badano za pomocą spektroskopii UV-vis. Opierając się na prawie Lamberta-Beera, wyznaczono krzywą kalibracji, wykorzystując wodne roztwory metotreksatu jako wzorce. Wyznaczono, że nanokompozyt MTX-GO zawiera około 53% masowych metotreksatu. Przykładowe widma wodnych roztworów metotreksatu (0,1 mg/cm³) i MTX-GO (0,37 mg/cm³) przedstawiono na rysunku 71.



Rysunek 71. Widma UV-vis wodnych roztworów metotreksatu (MTX) (0,1 mg/cm³) i MTX-GO (0,37 mg/cm³).

Spektroskopię UV-vis wykorzystano również do badania ilości leku uwolnionego z powierzchni tlenku grafenu zawieszonego w PBS, PBS/PEG i PBS/PSS. Rysunek 72 przedstawia zależność absorbancji roztworu PBS na zewnątrz membrany dializacyjnej przy 304 nm od czasu uwalniania. Proces uwalniania prowadzony był do momentu osiągnięcia stałej wartości absorbancji. Wyniki wskazują na znaczący wpływ rodzaju medium na mechanizm uwalniania leku. Kiedy MTX-GO zawieszono w PBS i PBS/PEG, krzywa zależności absorbancji od czasu miała przebieg liniowy. Zawieszenie nanokompozytu w roztworze PBS zawierającym PSS spowodowało zmianę przebiegu krzywej (funkcja pierwiastkowa). Zaobserwowano również wpływ medium na czas indukcji uwalniania leku. Uwalnianie metotreksatu z tlenku grafenu zawieszonego tylko w roztworze PBS rozpoczęło się po 2 godzinach, podczas gdy dodanie do układu polimerów spowodowało znaczne wydłużenie czasu indukcji do 10 godzin (PSS) i 21 godzin (PEG). Co więcej, dyspersja MTX-GO w polimerach skutkowała wydłużeniem czasu potrzebnego na uwolnienie całkowitej ilości leku z 54 godzin (dyspersja w PBS) do 121 godzin (dyspersja w PBS/PSS) i 125 godzin (dyspersja w PBS/PEG).



Rysunek 72. Zależność absorbancji roztworu PBS na zewnątrz membrany dializacyjnej przy długości fali 304 nm od czasu uwalniania metotreksatu z MTX-GO w układach MTX-GO/PBS, MTX-GO/PBS/PEG i MTX-GO/PBS/PSS. [358]

9.2.3 Badania in vitro aktywności cytostatycznej na komórkach raka piersi MCF7

Badania aktywności mitochondrialnej komórek MCF7 poddanych działaniu tlenku grafenu zawieszonego we wszystkich trzech mediach (PBS, PBS/PEG i PBS/PSS) wskazują na względnie wysoką przeżywalność komórek (tabela 6). Najwyższą aktywnością charakteryzowały się komórki poddane działaniu dyspersji GO/PBS/PSS, ponieważ po 72 godzinach ekspozycji przeżyło od 116% do 121% komórek (w zależności od stężenia tlenku grafenu) w odniesieniu do próby kontrolnej, niepoddanej działaniu nanomateriału. Aktywność antyproliferacyjna MTX-GO zależała od rodzaju czynnika dyspergującego. Najniższą przeżywalnością charakteryzowały się komórki poddane działaniu MTX-GO/PBS/PEG. Aktywność leku w tym układzie była zbliżona do aktywności leku wolnego, nieosadzonego na powierzchni tlenku grafenu. Na przykład po 72 godzinach ekspozycji MTX-GO/PBS/PEG o stężeniu MTX 5 µg/cm³ przeżyło 63% komórek, podczas gdy w przypadku działania wolnego leku pozostało 66% komórek. Porównując wyższe stężenia metotreksatu, 10 µg/cm³ i 20 µg/cm³, w układzie MTX-GO/PBS/PEG przeżyło 62% i 45% komórek, natomiast w układzie MTX/PBS, kolejno 64% i 37%. Pozostałe układy (MTX-GO/PBS i MTX-GO/PBS/PSS) nie wykazują szczególnej aktywności antyproliferacyjnej, jest ona zbliżona do aktywności tlenku grafenu zawieszonego w poszczególnych mediach.

Tabela 6. Żywotność (% kontroli) komórek MCF7 poddanych 72-godzinnej ekspozycji GO/PBS, GO/PBS/PSS, GO/PBS/PEG, MTX/PBS, MTX-GO/PBS, MTX-GO/PBS/PSS i MTX-GO/PBS/PEG.

Stężenie	GO/PBS	GO/PBS/	GO/PBS	MTX/	MTX-	MTX-	MTX-
MTX		PSS	/PEG	PBS	GO/PBS	GO/PBS/	GO/PBS/
$[\mu g/cm^3]$						PSS	PEG
20	76	120	82	37	54	71	45
10	85	121	94	64	92	86	62
5	96	116	87	66	93	96	63

Funkcjonalizacja MTX-GO polimerami PEG i PSS wpływa na wydłużenie czasu uwalniania metotreksatu z powierzchni tlenku grafenu. Oznacza to przedłużenie czasu na dostarczenie leku do komórek rakowych, dzięki czemu możliwe jest uniknięcie jego destrukcyjnego wpływu na komórki zdrowe. Jednocześnie badania *in vitro* wskazują na wysoką aktywność antyproliferacyjną układu MTX-GO/PBS/PEG, co czyni go obiecującym materiałem do dalszych badań. Jednakże wymagane są dalsze badania *in vivo*, które ocenią możliwość zastosowania GO/PEG jako nośnika metotreksatu.

9.3 Funkcjonalizacja tlenku grafenu fotosensybilizatorem błękitem metylenowym

9.3.1 Opis metod

Synteza nanokompozytu tlenek grafenu-błękit metylenowy (MB-GO)

Tlenek grafenu (40 mg) otrzymany metodą zaproponowaną przez Marcano i wsp. (opis w podrozdziale 7.1.1) zawieszano w 100 cm³ wody i poddawano sonikacji przez 2 godziny w celu otrzymania homogenicznej dyspersji. Następnie dodawano 30 mg błękitu metylenowego (MB) i mieszano w temperaturze pokojowej przez kilka minut, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 70°C i mieszano przez 18 godzin w celu adsorpcji MB na powierzchni tlenku grafenu. Otrzymany materiał poddawano filtracji, a osad na membranie przemywano kilkakrotnie wodą w celu usunięcia nadmiaru niezaadsorbowanego błękitu metylenowego.

Wyznaczenie zawartości błękitu metylenowego w MB-GO metodą krzywej kalibracji

Ilość błękitu metylenowego naniesionego na powierzchnię tlenku grafenu wyznaczono metodą krzywej kalibracji za pomocą spektroskopii UV-vis. Jako wzorce przygotowano wodne roztwory MB o stężeniach 0,1 mg/cm³, 0,05 mg/cm³, 0,025 mg/cm³, 0,0125 mg/cm³ i 0,00625 mg/cm³. Ilość MB w nanokompozycie z tlenkiem grafenu wyznaczono na podstawie absorbancji wodnego roztworu MB-GO o stężeniu 0,1 mg/cm³.

Badanie generowania tlenu singletowego

Zdolność MB-GO do wytwarzania tlenu singletowego badano za pomocą reakcji fotowybielania 9,10-antracendiyl-bis(metylen) kwasu dimalonowego (ABMDMA) (wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 73). W tym celu MB-GO i MB zawieszano w wodzie, stężenie 3,6 µg MB/cm³. Do obydwu dyspersji dodawano 0,5 cm³ wodnego roztworu ABMDMA, tak aby jego stężenie końcowe wynosiło 3,33 µg/cm³. Następnie 1 cm³ każdej mieszaniny wprowadzono do kwarcowych kuwet, które naświetlano przez 55 minut promieniowaniem lasera o długości fal 785 nm. Proces fotowybielania ABMDMA kontrolowano za pomocą spektroskopii UV-vis, wyznaczając co 5 minut zmianę absorbancji roztworu przy długości fali 400 nm (maksimum absorpcji ABMDMA).



Rysunek 73. Wzór strukturalny 9,10-antracendiyl-bis(metylen) kwasu dimalonowego (ABMDMA).

9.3.2 Charakterystyka otrzymanego materiału

Rysunek 74 przedstawia zdjęcia z laserowej mikroskopii konfokalnej błękitu metylenowego (lewy panel) i nanokompozytu MB-GO (prawy panel). Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 74 czysty błękit metylenowy nie ulega fluorescencji w zakresie promieniowania niebieskiego i zielonego. Jednakże jego adsorpcja na tlenku grafenu wpłynęła na zwiększenie intensywności emitowanego promieniowania w zakresie od niebieskiego do pomarańczowego. Jednocześnie adsorpcja MB na GO spowodowała 122 wygaszanie fluorescencji w zakresie promieniowania dalekiej czerwieni. Zjawisko wygaszania fluorescencji przez tlenek grafenu można odnaleźć w literaturze. Na przykład Haubner i wsp.[361] wykazali, że w wyniku adsorpcji błękitu metylenowego na tlenku grafenu sygnał fluorescencji zostaje wygaszony lub



Rysunek 74. Zdjęcia laserowej mikroskopii konfokalnej błękitu metylenowego (A-D) i MB-GO (A'-D') otrzymane w różnych zakresach promieniowania (niebieskie: A, A', zielone: B, B', pomarańczowe: C, C' i daleka czerwień: D, D'). [362]

całkowicie zanika z powodu powstania dimerów MB na powierzchni GO. Inną przyczyną tego zjawiska może być zwiększona wydajność przejść bezpromienistych błękitu 123 metylenowego ze stanu singletowego do stanu trypletowego. Wzmocniona fluorescencja MB-GO w zakresie światła od niebieskiego do pomarańczowego może wynikać ze zwiększonej przerwy energetycznej pomiędzy najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym a najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO-LUMO) nanokompozytu MB-GO w porównaniu z wolnym błękitem metylenowym [360]. Wzmocnienie fluorescencji w zakresie światła niebieskiego - pomarańczowego oraz wygaszenie w zakresie dalekiej czerwieni wskazuje na oddziaływanie pomiędzy tlenkiem grafenu i błękitem metylenowym, prawdopodobnie w postaci sił elektrostatycznych [361].

Opierając się na prawie Lamberta-Beera wyznaczono zawartość błękitu metylenowego zaadsorbowanego na powierzchni tlenku grafenu, wykorzystując spektroskopię UV-vis. Obliczono, że w nanokompozycie zawartych jest około 12% masowych MB. Przykładowe widma wodnego roztworu błękitu metylenowego i nanokompozytu MB-GO przedstawiono na rysunku 75. W widmie nanokompozytu zaobserwowano pasma absorpcji przesunięte w kierunku niższych długości fal w porównaniu z wolnym błękitem metylenowym. Może to wynikać z oddziaływania pomiędzy barwnikiem i tlenkiem grafenu lub z powstania dimerów MB [363].



Rysunek 75. Widma UV-vis błękitu metylenowego (MB) i nanokompozytu MB-GO. [362]

Strukturę otrzymanego nanokompozytu badano metodami spektroskopii ramanowskiej i FTIR, a widma tlenku grafenu, błękitu metylenowego i MB-GO przedstawiono na rysunku

76. W widmie ramanowskim tlenku grafenu zaobserwowano typowe pasma G i D odpowiadające kolejno wiązaniom sp² i sp³ pomiędzy atomami węgla. Widmo błękitu metylenowego przedstawia pasma przy 447 cm⁻¹ pochodzące od drgań zginających wiązań C-N-C oraz przy 1393 i 1627 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym C-N i C-C [354,364]. Powyższe pasma są również obecne w widmie nanokompozytu MB-GO, co potwierdza skuteczną funkcjonalizację tlenku grafenu fotosensybilizatorem. Widmo FTIR tlenku grafenu przedstawia pasma charakterystyczne dla tlenowych grup funkcyjnych. Po procesie adsorpcji błękitu metylenowego na powierzchni nanomateriału węglowego w widmie pojawiły się pasma przy 1340 cm⁻¹, 1481 cm⁻¹ i 1608 cm⁻¹, które odpowiadają kolejno drganiom rozciągającym C-N, drganiom rozciągającym pierścienia C=C oraz drganiom rozciągającym pierścienia C=N. W widmie MB-GO zaobserwowano również piki pochodzące od tlenowych grup funkcyjnych, co świadczy o tym, że tlenek grafenu nie uległ redukcji w temperaturze 70°C podczas procesu adsorpcji.



Rysunek 76. Widma ramanowskie (a) i FTIR (b) tlenku grafenu (A), błękitu metylenowego (B) i MB-GO (C). [362]

9.3.3 Badania wytwarzania tlenu singletowego przez nanokompozyt MB-GO

W fotodynamicznej terapii antynowotworowej cząsteczki fotosensybilizatora sa naświetlane promieniowaniem o odpowiedniej energii, która jest następnie przenoszona do otaczających cząsteczek tlenu, co prowadzi do utworzenia reaktywnych form tlenu, na przykład tlenu singletowego, który ma zdolności uśmiercania komórek rakowych. W powyższej pracy badano zdolność generowania tlenu singletowego przez błękit metylenowy zaadsorbowany na tlenku grafenu. Ilość wytworzonego tlenu singletowego badano w reakcji fotowybielania 9,10-antracendiyl-bis(metylen) kwasu dimalonowego (ABMDMA), którego absorbancja przy 400 nm malała wraz ze wzrostem stężenia ¹O₂. Zatem proces wytwarzania tlenu singletowego monitorowano badając zmiany absorbancji roztworu ABMDMA w obecności nanokompozytu MB-GO i wolnego MB podczas naświetlania laserem 785 nm. Wyniki przedstawiono na rysunku 77. Rys. 77c przedstawia porównanie zdolności wytwarzania ${}^{1}O_{2}$ przez wolny błękit metylenowy z fotosensybilizatorem zaadsorbowanym na tlenku grafenu. Wyniki wskazują na znacznie większą szybkość fotowybielania ABMDMA przez drugi układ (MB-GO), sugerując większą szybkość generowania tlenu singletowego. Na przykład po 5 minutach naświetlania układu laserem zaobserwowano około 80% obniżenie absorbancji roztworu ABMDMA w obecności MB-GO, podczas gdy w obecności wolnego błękitu metylenowego absorbancja spadła o około 27%. Po 55 minutach naświetlania roztworu zawierającego MB-GO 100% ABMDMA uległa fotowybieleniu, a w obecności MB-98%.



Rysunek 77. Widma UV-Vis roztworów ABMDMA zawierających MB (a) i MB-GO (b) naświetlanych laserem 785 nm przez 55 minut. (c) Porównanie zmiany absorbancji przy

400 nm roztworów ABMDMA zawierających MB i MB-GO od czasu naświetlania laserem 785 nm. [362]

Tlen singletowy jest generowany w wyniku transferu energii pomiędzy wzbudzonym stanem trypletowym błękitu metylenowego a podstawowym stanem trypletowym cząsteczki tlenu. Opierając się na wynikach badań mikroskopii fluorescencyjnej, zasugerowano, że adsorpcja błękitu metylenowego na tlenku grafenu wpłynęła na zwiększenie wydajności przejść ze stanu singletowego MB do stanu trypletowego MB, co skutkowało wygaszaniem emisji fluorescencji. To z kolei wpłynęło na zwiększenie wydajności procesu generowania tlenu singletowego przez otrzymany nanokompozyt. Powyższe wyniki sugerują, że tlenek grafenu jest efektywnym nośnikiem fotosensybilizatora, błękitu metylenowego, wpływającym na zwiększenie wydajności generacji tlenu singletowego, co sprawia, że jest obiecującym materiałem do wykorzystania w fotodynamicznej terapii antyrakowej.

9.4 Podsumowanie i wnioski

Badania *in vitro* wykazały, że na aktywność mitochondrialną komórek naskórka myszy (linia L929) poddawanych działaniu tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu wpływa kilka czynników. Po pierwsze są to rodzaj i stężenie nanomateriału. Wyższą aktywnością charakteryzowały się komórki w obecności tlenku grafenu, a zwiększenie stężenia dyspersji wpływało na obniżenie aktywności, co może być związane ze obniżeniem stabilności dyspersji. Po drugie jest to rodzaj zastosowanego czynnika dyspergującego. Ma to znaczenie ze względu na bezpośrednią toksyczność dyspergatora (toksyczność dyspergatorów wzrastała w kierunku PEG < Pluronic P123 < DOC) i jego wpływ na przenikanie wewnątrzkomórkowe nanomateriału.

Z uwagi na to, że badany tlenek grafenu wpływał na wyższą przeżywalność komórek L929 i charakteryzował się wyższą stabilnością dyspersji niż jego forma zredukowana, poddano go funkcjonalizacji lekiem antyrakowym, metotreksatem, a następnie badano jego wpływ na przeżywalność komórek raka piersi (linia MCF 7). Nanokompozyt metotreksat/tlenek grafenu zawieszono w roztworach fizjologicznych zawierających polimery PEG i PSS i badano ich wpływ na kinetykę uwalniania leku z powierzchni tlenku grafenu. Badania wykazały, że immobilizacja metotreksatu na tlenku grafenu nie wpłynęła na obniżenie jego aktywności antynowotworowej. Co więcej, funkcjonalizacja nanokompozytu MTX-GO biokompatybilnymi polimerami PEG i PSS wpłynęła na wydłużenie czasu uwalniania MTX z powierzchni nośnika. Wykazano również, że tlenek grafenu jest doskonałym nośnikiem cząsteczek fotosensybilizatora, błękitu metylenowego. Adsorpcja barwnika na tlenku grafenu wpłynęła na zwiększenie wydajności procesu wytwarzania tlenu singletowego, który jest aktywną forma tlenu, zdolną do destrukcji komórek rakowych.

10. Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem badań był tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu. Nanomateriały te otrzymane zostały kolejno w procesach utleniania grafitu i następnie redukcji tlenku grafenu. Proces utleniania grafitu przeprowadzono dwiema metodami, wykorzystując różne czynniki utleniające. W pierwszym przypadku zastosowano kwas siarkowy(VI), kwas fosforowy(V) i manganian(VII) potasu, natomiast w drugim, kwas chlorowy(VII), kwas azotowy(V) i chromianu(VI) potasu.

Pierwszym celem pracy doktorskiej było zbadanie wpływu metody i parametrów procesu utleniania na morfologię i strukturę otrzymanego tlenku grafenu i tym samym zredukowanego tlenku grafenu. Badano wpływ tych czynników na liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień uporządkowania struktury.

Wykazano, że stosując utlenianie pierwszą metodą otrzymano tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu o znacznie większych rozmiarach niż nanomateriały syntezowane metodą drugą. W pierwszym przypadku tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu mają rozmiary do kilku mikrometrów, natomiast w drugim, kilkadziesiąt nanometrów.

Metoda utleniania grafitu wpłynęła również na zawartość tlenowych grup funkcyjnych. Utlenianie mieszaniną kwasu chlorowego(VII) i azotowego(V) oraz chromianu(VI) potasu skutkowało wprowadzeniem do struktury tlenku grafenu grup funkcyjnych hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych i alkoksylowych. Natomiast utleniając grafit kwasem siarkowym(VI) i fosforowym(V) i manganianem(VII) potasu wprowadzono dodatkowo grupy epoksydowe. Jednocześnie zawartość procentowa tlenowych grup funkcyjnych była znacznie wyższa w tlenku grafenu otrzymanym zmodyfikowaną metodą Hummersa niż metodą własną. W pierwszej metodzie wprowadzono około 47% masowych tlenowych grup, natomiast w metodzie własnej od 1,1 do 3,3% masowych, w zależności od parametrów procesu utleniania. Zastosowanie ultradźwięków, podwyższenie temperatury i czasu procesu wpłynęło na zwiększenie zawartości grup funkcyjnych. Różna zawartość grup funkcyjnych w tlenkach grafenu miała również wpływ na stopień uporządkowania struktury w zredukowanym tlenku grafenu. Redukcja tlenku grafenu charakteryzującego się większą zawartości defektów strukturalnych.

Należy również zwrócić uwagę na wpływ metody utleniania grafitu na liczbę warstw grafenowych w otrzymanych nanomateriałach. Kiedy grafit utleniano zmodyfikowaną metodą

Hummersa otrzymano mieszaninę tlenków od dwóch do pięciu warstw grafenowych. Utlenianie metodą własną pozwoliło na otrzymanie nanomateriału o kontrolowanej liczbie warstw, grafenu jedno-, dwu- oraz kilkuwarstwowego, zależnej od parametrów procesu.

Drugim celem powyższej rozprawy doktorskiej były badania nad otrzymywaniem i właściwościami fizykochemicznymi i fotokatalitycznymi nanokompozytów TiO₂/grafen. Materiały o różnej morfologii otrzymano trzema metodami: hydrotermalną, chemicznego osadzania par oraz zol-żel. Metodą hydrotermalną otrzymano nanocząstki TiO₂ o średnicach od 6 nm do 10 nm naniesione na zredukowany tlenek grafenu o różnej liczbie warstw grafenowych (1-, 2- i kilkuwarstwowy). W metodzie zol-żel TiO₂ utworzył nanosfery o średnicach od 100 nm do 250 nm, które również zostały naniesione na zredukowany tlenek grafenu. W metodzie chemicznego osadzania par tlenek tytanu(IV) po raz pierwszy został wykorzystany jako katalizator w procesie rozkładu węglowodoru z wytworzeniem nanomateriału węglowego o strukturze grafenowej. W zależności od parametrów procesu (czasu i temperatury) otrzymano węgiel o różnej powierzchni i zawartości.

Rodzaj zastosowanej metody wpłynął na różne właściwości absorpcyjne otrzymanych nanokompozytów. Modyfikacja TiO₂ metodą hydrotermalną nie wpłynęła na zmianę przerwy energetycznej półprzewodnika, co wynika ze słabego oddziaływania pomiędzy grafenem a tlenkiem tytanu(IV). Metodą zol-żel otrzymano nanokompozyt TiO₂/grafen, w którym wystąpiło silne oddziaływanie pomiędzy nanocząstkami TiO₂ a grafenem, co skutkowało znacznym obniżeniem przerwy energetycznej. W przypadku metody CVD otrzymano materiały o różnych wartościach E_g , w zależności od warunków procesu. Zwiększanie temperatury i wydłużanie czasu procesu wpływało na jej obniżanie.

Bez względu na rodzaj zastosowanej metody otrzymywania nanokompozytów $TiO_2/grafen$, wykazano, że obecność grafenu wpłynęła na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu fenolu w świetlne widzialnym. Jednakże właściwości strukturalne otrzymanych materiałów miały znaczący wpływ na właściwości fotokatalityczne. Pierwszym czynnikiem była liczba warstw grafenowych. Zwiększanie jej powodowało przyspieszenie rekombinacji par elektron-dziura, a tym samym wpłynęło na obniżenie aktywności fotokatalitycznej. Po drugie silne oddziaływanie między grafenem i TiO_2 wpłynęło na znaczne obniżenie przerwy energetycznej, a tym samym zwiększenie aktywności fotokatalitycznej. Po trzecie stopień zdefektowania struktury grafenowej miał znaczny wpływ na właściwości elektryczne grafenu oraz rekombinację par elektron-dziura elektronowa, które decydują o aktywności fotokatalitycznę.

Kolejnym celem powyższej rozprawy doktorskiej były badania *in vitro* nad wpływem tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu na aktywność mitochondrialną komórek naskórka myszy (linia L929). Badania wykazały, że na aktywność badanych komórek wpływało kilka czynników. Po pierwsze były to rodzaj i stężenie nanomateriału. Wyższą przeżywalnością charakteryzowały się komórki poddane działaniu tlenku grafenu, a zwiększenie stężenia dyspersji wpływało na jej obniżenie, co mogło być związane z obniżeniem stabilności dyspersji. Po drugie był to rodzaj zastosowanego czynnika dyspergującego. Ma to znaczenie ze względu na bezpośrednią toksyczność dyspergatora (toksyczność dyspergatorów wzrastała w kierunku PEG < Pluronic P123 < DOC) i jego wpływ na przenikanie wewnątrzkomórkowe nanomateriału.

Tlenek poddano funkcjonalizacji lekiem antyrakowym, metotreksatem, a następnie badano jego wpływ na przeżywalność komórek raka piersi (linia MCF 7). Nanokompozyt metotreksat/tlenek grafenu zawieszano w roztworach fizjologicznych zawierających polimery PEG i PSS i badano ich wpływ na kinetykę uwalniania leku z powierzchni tlenku grafenu. Badania wykazały, że immobilizacja metotreksatu na tlenku grafenu nie wpłynęła na obniżenie jego aktywności antynowotworowej. Co więcej, funkcjonalizacja nanokompozytu MTX-GO biokompatybilnymi polimerami PEG i PSS wpłynęła na wydłużenie czasu uwalniania MTX z powierzchni nośnika.

Ostatnim celem pracy doktorskiej była funkcjonalizacja tlenku grafenu fotosensybilizatorem (błękitem metylenowym) i badania nad wpływem adsorpcji barwnika na powierzchni nanomateriału na zdolność generowania aktywnych cząstek tlenu, tlenu singletowego. Immobilizacja błękitu metylenowego na tlenku grafenu wpłynęła na zwiększenie wydajności procesu wytwarzania tlenu singletowego, który jest zdolny do destrukcji komórek rakowych. Powyższe wyniki otwierają drogę do dalszych badań nad wykorzystaniem tlenku grafenu jako nośnika leków antyrakowych (metotreksatu i błękitu metylenowego) w terapii antynowotworowej.

Bibliografia

- D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tou, Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 4, 4806, 2010.
- 2. C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of Graphene Nanosheets, ACS Nano, 4, 2429, 2010.
- 3. H. Wang, Two-dimensional materials for electronic applications, MRS Bulletin, 39, 711, 2014.
- J.C. Charlier, P.C. Eklund, J. Zhu, A.C. Ferrari, Electron and phonon properties of graphene: their relationship with carbon nanotubes, Topics Appl. Physics, 111, 673, 2008.
- 5. J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, J. Phys. Cond. Matter, 20, 323202, 2008.
- 6. W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, Synthesis of graphene and its applications: a review, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35, 54, 2010.
- M.J. Allen , V.C. Tung , R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene, Chem. Rev., 110, 132, 2009.
- 8. C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, Chem. Soc. Rev., 43, 291, 2014.
- 9. C.N.R. Rao, K. Biawas, K.S. Subramanyam, A. Govindaraj, Graphene, the new nanocarbon, J. Mater. Chem., 19, 2457, 2009.
- 10. A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, Rev. Mod. Phys., 81, 109, 2009.
- V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, Unconventional integer quantum Hall effect in graphene, Phys. Rev. Lett. 95, 146801, 2005.
- 12. N.M.R. Peres, F. Guinea, A.C. Neto, Electronic properties of disordered two-dimensional carbon, Phys. Rev. B 73, 125411, 2006.

- K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, Room-temperature quantum Hall effect in graphene, Science, 315, 1379, 2007.
- A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. Nano Lett. 11, 2396, 2011.
- 15. J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejeda, M. Sicot, A. Taleb-Ibrahimi, A.P. Li, Z. Jiang, E.H. Conrad, C. Berger, C. Tegenkamp, W.A. de Heer, Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons, Nature, 506, 349, 2014.
- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, 306, 666, 2004.
- 17. 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, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, Nature Nanotech., 5, 722, 2010.
- 18. K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Falko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene, Nature Physics, 2, 177, 2006.
- 19. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, Science, 313, 951, 2006.
- 20. J. Velasco Jr., L. Jing, W. Bao, Y. Lee, V. Aji, M. Bockrath, C.N. Lau, C. Varma, R. Stillwell, D. Smirnov, F. Zhang, A. MacDonald, Transport spectroscopy of symmetry-broken insulating states in bilayer graphene, Nature Nanotech., 7, 156, 2012.
- S. Russo, M.F. Craciun, T. Khodkov, M. Koshino, M. Yamamoto, S. Tarucha, Electronic transport properties of few-layer graphene materials, Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications, Rozdział 9, Intech, 2011.
- 22. M. Freitag, Graphene: Trilayers unravelled, Nature Physics 7, 596, 2011.
- 23. I. Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures, Nano Lett., 8, 4283, 2008.

- 24. G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.K. Kim, M. Chhowalla, Insulator to semimetal transition in graphene oxide, J. Phys. Chem. C, 113, 15768, 2009.
- 25. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, 321, 385, 2008.
- 26. I.A. Ovidko, Mechanical properties of graphene, Rev. Adv. Mater. Sci., 34, 1, 2013.
- 27. J.H. Warner, E.R. Margine, M. Mukai, A.W. Robertson, F. Giustino, A.I. Kirkland, Dislocation-driven deformations in graphene, Science, 337, 209, 2012.
- 28. P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts, Nature 469, 389, 2011.
- 29. R. Grantab, V.B. Shenoy, R.S. Ruoff, Anomalous Strength Characteristics of Tilt Grain Boundaries in Graphene, Science 330, 946, 2010.
- 30. Y. Wei, J. Wu, H. Yin, X. Shi, R. Yang, M. Dresselhaus, The nature of strength enhancement and weakening by pentagon–heptagon defects in graphene, Nature Mater., 11, 759, 2012.
- L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, F. Liu, Mechanical properties of graphene oxides, Nanoscale, 4, 5910, 2012.
- 32. J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, J.W. Baldwin, E.S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H. Houston, Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices, Nano Lett. 8, 3441, 2008.
- 33. J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruof, Mechanical properties of monolayer graphene oxide, ACS Nano, 4, 6557, 2010.
- 34. C. Gomez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, Elastic properties of chemically derived single graphene sheets, Nano Lett., 8, 2045, 2008.
- 35. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, Appl. Phys. Lett., 92, 151911, 2008.

- 36. W. Cai, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li , S. Chen, L. Shi , R.S. Ruoff, Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition, Nano Lett., 10, 1645, 2010.
- 37. J.H. Seol, I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R.S. Ruoff, L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, Science, 328, 213, 2010.
- 38. L. Lindsay, D.A. Broido, N. Mingo, N. Flexural phonons and thermal transport in graphene. Phys. Rev. B, 82, 115427, 2010.
- 39. S. Maruyama, A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs, Physica B, 323, 193, 2002.
- 40. N.Yang, G. Zhang, B. Li, Violation of fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires, Nano Today, 5, 85, 2010.
- 41. E. Munoz, J. Lu, B.I. Yakobson, Ballistic thermal conductance of graphene ribbons, Nano Lett., 10, 1652, 2010.
- 42. X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D.B. Go, T. Luo, Thermal transport in graphene oxide from ballistic extreme to amorphous limit, Scientific Reports, 4, 3909, 2014.
- 43. B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249, 1859.
- 44. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany, Chem. Mater. 18, 2740, 2006.
- 45. L. Staudenmaier, Verfahren zur darstellung der graphitsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481, 1898.
- 46. S. Sheshmani, M.A. Fashapoyeh, Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets, ActaChim. Slov., 60, 813, 2013.
- 47. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, JACS, 80, 1339, 1958.
- 48. G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, Q. Wu, Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, J Mater Sci, 47, 4400, 2012.

- 49. C.M. Chen, Y.G. Yang, Y.F. Wen, Q.H. Yang, M.Z. Wang, Preparation of ordered graphene-based conductive membrane, New Carbon Materials, 23, 345, 2008.
- 50. Y. Zhang, H. Li, L. Pan, T. Lu, Z. Sun, Capacitive behavior of graphene–ZnO composite film for supercapacitors, Journal of Electroanalytical Chemistry, 634, 68, 2009.
- 51. W. Ling Zhang, B.J. Park, H.J. Choi, Colloidal graphene oxide/polyaniline nanocomposite and its electrorheology, Chem. Commun., 46, 5596, 2010.
- 52. P.G. Ren, D.X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z.M. Li, Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, Nanotechnology 22, 055705, 2011.
- 53. J.J. Shi, W.S. Ma, X.D. Lin, Synthesis and characterization of functionalized graphene with KH-570, Chinse Journal of Inorganic Chemistry, 28, 131, 2012.
- 54. J. Yang, Q. Liao, X. Zhou, X. Liua, J. Tang, Efficient synthesis of graphene-based powder via in situ spray pyrolysis and its application in lithium ion batteries, RSC Adv., 3, 16449, 2013.
- 55. S. Abraham, V. Ciobota, S. Srivastava, S.K. Srivastava, R.K. Singh, J. Dellith, B.D. Malhotra, M. Schmitt, J. Popp, A. Srivastava, Mesoporous silica particle embedded functional graphene oxide as an efficient platform for urea biosensing, Anal. Methods, 6, 6711, 2014.
- 56. Q. Jiangying, G. Feng, Z. Quan, W. Zhiyu, H. Han, L. Beibei, W. Wubo, W. Xuzhen, Q. Jieshan, Highly atom-economic synthesis of graphene/Mn₃O₄ hybrid composites for electrochemical supercapacitors, Nanoscale, 5 2999, 2013.
- 57. G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, Q. Wu, Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, J Mater Sci, 47, 4400, 2012.
- 58. A.G. Cano-Marquez, F.J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C.G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramıre- Gonzalez, D.A. Cullen, Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes, Nano Lett., 9, 1527, 2009.
- 59. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, Nature, 458, 877, 2009.

- 60. X. Wan, K. Chen, D. Liu, J. Chen, Q. Miao, J. Xu, High-quality large-area graphene from dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons, Chem.Mater., 24, 3906,2012.
- 61. K.S. Hazra, Thinning of multilayer graphene to monolayer graphene in a plasma environment, Nanotechnology, 22, 025704, 2011.
- 62. S. Das, W. Choi, Graphene: synthesis and applications. Rozdział drugi: Graphene synthesis. CRC Press Tailor & Francis Group, 2012.
- 63. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, PNAS 102, 10451, 2005.
- 64. I. Własny, Badanie właściwości układu grafen/miedź. Praca doktorska. Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki. 2013.
- 65. V. Leon, M. Quintana, M.A. Herrero, J.L.G. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E. Vazquez, Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine, Chem. Commun., 47, 10936, 2011.
- 66. A. Ciesielski, P. Samori, Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, Chem. Soc. Rev., 43, 381, 2014.
- 67. U. Khan, H. Porwal, A.O. Neill, K. Nawaz, P. May, J.N. Coleman, Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration, Langmuir, 27, 9077, 2011.
- 68. W. Qian, R. Hao, Y.L. Hou, Y. Tian, C.M. Shen, H.J. Gao, X.L. Liang, Solvothermalassisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality, Nano Res., 2, 706, 2009.
- 69. L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner, A chemical route to carbon nanoscrolls, Science, 299, 1361, 2003.
- W.W. Liu, J.N. Wang, Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH, Chem. Commun., 47, 6888, 2011.
- 71. K. Parvez, Z. S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Mullen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, JACS, 136, 6083, 2014.
- 72. G. Brauer, Handbook of preparative inorganic chemistry, Academic Press, 1963.

- 73. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon, 45, 1558, 2007.
- 74. H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, Adv. Funct. Mater., 19, 1987, 2009.
- 75. I. K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff and H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, Nat. Commun., 1, 73, 2010.
- 76. A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, Lithium aluminum hydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides, Chem. Mater., 24, 2292, 2012.
- 77. C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide, J. Mater. Chem., , 22, 11054, 2012.
- 78. C.A. Amarnath, C.E. Hong, N.H. Kim, B.C. Ku, T. Kuila J.H. Lee, Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent, Carbon, 49, 3497, 2011
- 79. J.F. Che, L.Y. Shen, Y.H. Xiao, A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion, J. Mater. Chem., 20, 1722, 2010.
- 80. D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, Reduction of graphite oxide using alcohols, J. Mater. Chem., 21, 3443, 2011.
- 81. D. Chen, L. Li, L. Guo, An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid, Nanotechnology, 22, 325601, 2011.
- 82. S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of graphene: an environmentally friendly method, J. Mater. Chem., 22, 9696, 2012.
- 83. J.K. Ma, X.R. Wang, Y. Liu, T. Wu, Y. Liu, Y.Q. Guo, R.Q. Li, X.Y. Sun, F. Wu, C.B. Li, J.P. Gao, Reduction of graphene oxide with L-lysine to prepare reduced graphene oxide stabilized with polysaccharide polyelectrolyte, J. Mater. Chem. A, 1, 2192, 2013.

- 84. T.A. Pham, J.S. Kim, J.S. Kim, Y.T. Jeong, One-step reduction of graphene oxide with lglutathione,Colloids Surf. A, 384, 543, 2011.
- 85. Y.K. Kim, M.H. Kim and D.H. Min, Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent, Chem. Commun., 47, 3195, 2011.
- 86. J. Li, G. Xiao, C. Chen, R. Li, D. Yan, Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer, J. Mater. Chem. A, 1, 1481, 2013.
- 87. T. Kuila, A.K. Mishra, P. Khanra, N. Hoon, K. Joong, H. Lee, Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials, Nanoscale, 5, 52,2013.
- 88. H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M.H. Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prudhome, R. Car, D.A. Savilley, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, J. Phys. Chem. B, 110, 8535, 2006.
- 89. M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho and Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, J. Phys. Chem. C, 115, 19761, 2011.
- 90. A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y.J. Chabal, M. Chhowalla, C.B. Shenoy, Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, Nat. Chem., 2, 581, 2011.
- 91. S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, Carbon 50, 3210, 2012.
- 92. G.K. Ramesha, S. Sampath, Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study, J. Phys. Chem. C, 113, 7985, 2009.
- 93. Q.K. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei, Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, Appl. Phys. Lett., 93, 113103, 2008.
- 94. Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, Accounts of Chem. Res., 46, 2329, 2013.
- 95. Y. Zhang, L. Gomez, F.N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev, C. Zhou, Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition, J. Phys. Chem. Lett., 1, 3101, 2010.

- 96. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, Science, 324, 1312, 2009.
- P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, Nat. Mater., 7, 406, 2008.
- 98. J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, Structural coherency of graphene on Ir(111), Nano Lett., 8, 565, 2008.
- 99. P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter, Graphene on Pt(111): growth and substrate interaction, Phys. Rev. B, 80, 245411, 2009.
- 100. A. Varykhalov, O. Rader, Graphene grown on Co(0001) films and islands: electronic structure and its precise magnetization dependence, Phys. Rev. B, 80, 035437, 2009.
- 101. S.M. Wang, Y.H. Pei, X. Wang, H. Wang, Q.N. Meng, H.W. Tian, X.L. Zheng, W.T. Zheng, Y.C. Liu, Synthesis of graphene on a polycrystalline Co film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. J. Phys. D: Appl. Phys, 43, 455402, 2010.
- S.Y. Kwon, C.V. Ciobanu, V. Petrova, V.B. Shenoy, J. Bareno, V. Gambin, I. Petrov,
 S. Kodambaka, Growth of semiconducting graphene on palladium, Nano Lett., 9, 3985, 2009.
- 103. E. Miniussi, M. Pozzo, A. Baraldi, E. Vesselli, R.R. Zhan, G. Comelli, T.O. Mentes, M.A. Nino, A. Locatelli, S. Lizzit, D. Alfe, Thermal stability of corrugated epitaxial graphene Grown on Re(0001), Phys. Rev. Lett., 106, 216101, 2011.
- 104. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, Science, 324, 1312, 2009.
- 105. Y.I. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, Accounts of chemical research, 46, 2329, 2013.
- 106. A. Kumar, C.H. Lee, Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and future trends, Advances in Graphene Science, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), InTech, 2013.
- 107. W. Norimatsu, M. Kusunoki, Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 3501, 2014.

- 108. W. Norimatsu, M. Kusunoki, Formation process of graphene on SiC{0001}, Physica E, 42, 691, 2010.
- 109. W. Norimatsu, J. Takada, M. Kusunoki, Formation mechanism of graphene layers on SiC (0001⁻) in a high-pressure argon atmosphere, Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys., 84, 035424, 2011.
- 110. L. Yan, Y.B. Zheng, F. Zhao, S. Li, X. Gao, B. Xu, P.S. Weiss, Y. Zhao, Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials, Chem. Soc. Rev., 41, 97, 2012.
- 111. A. Savchenko, Transforming graphene, Science, 323, 589, 2009.
- 112. Y. Wang, X. Xu, J. Lu, M. Lin, Q. Bao, B. Ozyilmaz, K.P. Loh, Toward high throughput interconvertible graphane-to-graphene growth and patterning, ACS Nano, 4, 6146, 2010.
- 113. L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, J. Am. Chem. Soc., 131, 11027, 2009.
- 114. S.B. Bon, L. Valentini, R. Verdejo, J.L. Garcia Fierro, L. Peponi, M.A. Lopez-Manchado, J. M. Kenny, Plasma fluorination of chemically derived graphene sheets and subsequent modification with butylamine, Chem. Mater., 21, 3433, 2009.
- 115. E. Bekyarova, M.E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W.A. de Heer, R.C. Haddon, Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups, J. Am. Chem. Soc., 131, 1336, 2009.
- 116. D. Yu, F. Liu, Synthesis of carbon nanotubes by rolling up patterned graphene nanoribbons using selective atomic adsorption, Nano Lett., 7, 3046, 2007.
- 117. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.S. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet, Nano Lett., 9, 3867, 2009.
- 118. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, Science, 323, 610, 2009.

- 119. S. Ryu, M.Y. Han, J. Maultzsch, T.F. Heinz, P. Kim, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, Reversible basal plane hydrogenation of graphene, Nano Lett., 8, 4597, 2008.
- K.S. Subrahmanyam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilisation, J. Mater. Chem., 18, 1517, 2008.
- 121. Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers, A.T.C. Johnson, High yield preparation of macroscopic graphene oxide membrane, J. Am. Chem. Soc., 131, 898, 2009.
- 122. J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide, The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems, Lubricants, 2, 137, 2014.
- 123. A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany, Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, Langmuir, 19, 6050, 2003.
- 124. Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides. Carbon 2007, 45, 1005–1012.
- 125. S. Wang, P.J. Chia, L.L. Chua, L.H. Zhao, R.Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R.G.S. Goh, R.H. Friend, A.T.S. Wee, P.K.H. Ho, Band-like transport in surfacefunctionalized highly solution-processable graphene nanosheets, Adv. Mater., 20, 3440, 2008.
- 126. C. Shan, H. Yang, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, L. Niu, Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine, Langmuir, 25, 12030, 2009.
- 127. G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, Carbon, 47, 1359, 2009.
- 128. J. Shen, M. Shi, H. Ma, B. Yan, N. Li, Y. Hu, M. Ye, Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets, J. Colloid Interface Sci., 351, 366, 2010.
- 129. B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K.M. Liew, Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, Chem. Eng. J., 237, 411, 2014.

- 130. L. Xu, W. Yang, K.G. Neoh, E. Kang, G. Fu, Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets, Macromolecules, 43, 8336, 2010.
- 131. H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, Covalent functionalization of poly disperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, Chem. Commun., 2009, 3880, 2009.
- 132. J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, M. Yang, Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine, New Carbon Mater., 27, 370, 2012.
- 133. Z. Liu, Y. Xu, X. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, J. Tian, Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties, J. Phys. Chem. B, 113, 9681, 2009.
- 134. Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs, J. Am. Chem. Soc., 130, 10876, 2008.
- 135. L.M. Veca, F. Lu, M.J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y.P. Sun, Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets, Chem. Commun., 2009, 2565, 2009.
- 136. H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement, J. Mater. Chem., 19, 4632, 2009.
- 137. Z.B. Liu, Y.F. Xu, X.Y. Zhang, X.L. Zhang, Y.S. Chen, J.G. Tian, Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties, J. Phys. Chem. B, 113, 9681, 2009.
- R.K. Joshi, H. Gomez, F. Alvi, A. Kumar, Graphene Films and Ribbons for Sensing of O2, and 100 ppm of CO and NO2 in Practical Conditions, J. Phys. Chem. C, 114, 6610, 2010.
- T.O. Wehling, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein, Molecular doping of graphene, Nano Lett., 8, 173, 2008.
- 140. F. Yavari, C. Kritzinger, C.Gaire, L. Song, H. Gullapalli, T. Borca-Tasciuc, Pu. M. Ajayan, N. Koratkar, Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules, Small, 6, 2535, 2010.

- 141. S.P. Lonkar, Y.S. Deshmukh, A.A. Abdala, Recent advances in chemical modifications of graphene, Nano Res., 2015.
- 142. M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z.M. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, JACS, 131, 3611, 2009.
- 143. E. Uddin, T. Kuila, G.C. Nayak, N.H. Kim, B.C. Ku, J.H. Lee, Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene, Journal of Alloys and Compounds, 562, 134, 2013.
- 144. S.P. Lonkar, A. Bobenrieth, J. De Winter, P. Gerbaux, J.M. Raquez, P. Dubois, A supramolecular approach toward organo-dispersible graphene and its straightforward polymer nanocomposites, J Mater Chem, 22, 18124, 2012.
- 145. G. Zhou, F. Li, H.M. Cheng, Progress in flexible lithium batteries and future prospects, Energy Environ. Sci., 7, 1307, 2014.
- 146. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, Science, 332, 1537, 2011.
- 147. M. Liang, L. Zhi, Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries, J. Mater. Chem., 19, 5871, 2009.
- 148. Y. Hu, X. Li, J. Wang, R. Li, X. Sun, Free-standing graphene–carbon nanotube hybrid papers used as current collector and binder free anodes for lithium ion batteries, Journal of Power Sources, 237, 41, 2013.
- 149. X. Wang, Z. Zeng, H. Ahn, G. Wang, First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene, Appl. Phys. Lett., 95, 183103, 2009.
- 150. Y.H. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn, Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins, Carbon, 34, 193, 1996.
- 151. J.R. Dahn, T. Zheng, Y.H. Liu and J.S. Xue, Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials, Science, 270, 590, 1995.
- 152. G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries, Carbon, 47, 2049, 2009.
- 153. D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, Li storage properties of disordered graphene nanosheets, Chem. Mater., 21, 3136, 2009.
- 154. S.L. Kuo, W.R. Liu, C.P. Kuo, .N.L. Wu, H.C. Wu, Lithium storage in reduced graphene oxides, J. of Power Sources, 244, 552, 2013.
- 155. P. Lian, X. Zhub, S. Lianga, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, 55, 3909, 2010.
- 156. L.L. Tian, X.Y. Wei, Q.C. Zhuang, C.H. Jiang, C. Wu, G.Y. Ma, X. Zhao, Z.M. Zong, S.G. Sun, Bottom-up synthesis of nitrogen-doped graphene sheets for ultrafast lithium storage, Nanoscale, 6, 6075, 2014.
- 157. H. Wang, C. Zhang, Z. Liu, L. Wang, P. Han, H. Xu, K. Zhang, S. Dong, J. Yao, G. Cui, Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties, J. Mater. Chem., 21, 5430, 2011.
- A.L.M. Reddy, A. Srivastava, S.R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P.M. Ajayan, Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application, ACS Nano, 4, 6337, 2010.
- 159. H. Tachikawa, A direct molecular orbital–molecular dynamics study on the diffusion of the Li ion on a fluorinated graphene surface, J. Phys. Chem. C, 112, 10193, 2008.
- 160. G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahnb, K. Kim, Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries, J. Mater. Chem., 19, 8378, 2009.
- 161. J. Zhu, Z. Lu, M.O. Oo, H.H. Hng, J. Ma, H. Zhang, Q. Yan, Synergetic approach to achieve enhanced lithium ion storage performance in ternary phased SnO₂–Fe₂O₃/rGO composite nanostructures, J. Mater. Chem., 21, 12770, 2011.
- 162. R. Thomas, G.M. Rao, Phase and dimensionality of tin oxide at graphene nanosheet array and its electrochemical performance as anode for lithium ion battery, Electrochimica Acta, 125, 380, 2014.

- 163. J. Zhu, D. Wang, T. Liu, C. Guo, Preparation of Sn-Co-graphene composites with superior lithium storage capability, Electrochimica Acta, 125, 347, 2014.
- 164. F. Ye, B. Zhao, R. Ran, Z. Shao, Facile mechanochemical synthesis of nano SnO₂/graphene composite from coarse metallic Sn and graphite oxide: An outstanding anode material for lithium-ion batteries, Chem. Eur. J., 20, 4055, 2014.
- 165. X. Zhou, Y. Zou, J. Yang, Periodic structures of Sn self-inserted between graphene interlayers as anodes for Li-ion battery, J. of Power Sources, 253, 287, 2014.
- 166. M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang, T. Wang, Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries, J. Mater. Chem., 20, 5538, 2010.
- 167. P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Enhanced cycling performance of Fe₃O₄–graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, 56, 834, 2010.
- 168. G. Zhou, D.W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.S. Wu, L. Wen, G.Q.M. Lu, H.M. Cheng, Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium lion batteries, Chem. Mater., 22, 5306, 2010.
- 169. J.Z. Wang, C. Zhong, D. Wexler, N.H. Idris, Z.X. Wang, L.Q. Chen, H.K. Liu, Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries, Chem. Eur. J., 17, 661, 2011.
- 170. B. Li, H. Cao, J. Shao, M. Qu, Enhanced anode performances of the Fe₃O₄–Carbon– rGO three dimensional composite in lithium ion batteries, Chem. Commun., 47, 10374, 2011.
- 171. S.K. Behera, Enhanced rate performance and cyclic stability of Fe₃O₄–graphene nanocomposites for Li ion battery anodes, Chem. Commun., 47, p. 10371, 2011.
- 172. J. Zhou, H. Song, L. Ma, X. Chen, Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries, RSC Advances, 1, 782, 2011.

- 173. J. Zhu, K. Sun, D. Sim, C. Xu, H. Zhang, H.H. Hng, Q. Yan, Nanohybridization of ferrocene clusters and reduced graphene oxides with enhanced lithium storage capability, Chem. Commun., 47, 10383, 2011.
- 174. A. Hu, X. Chen, Y. Tang, Q. Tang, L. Yang, S. Zhang, Self-assembly of Fe₃O₄ nanorods on graphene for lithium ion batteries with high rate capacity and cycle stability, Electrochemistry Communications, 28, 139, 2013.
- 175. Y. Yang, X. Fan, G. Casillas, Z. Peng, G. Ruan, G. Wang, M.J. Yacaman, J.M. Tour, Biodegradation of iron oxide nanocubes: High-resolution in situ monitoring, ACS Nano, 8, 3939, 2014.
- 176. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L.V. Saraf, J. Zhang, I.A. Aksay, J. Liu, Self-assembled TiO₂–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, ACS Nano, 3, 907, 2009.
- 177. J.S. Chen, Z. Wang, X.C. Dong, P. Chena, X.W.D. Lou, Graphene-wrapped TiO₂ hollow structures with enhanced lithium storage capabilities, Nanoscale, 3, 2158, 2011.
- 178. D. Wei, P. Andrew, H. Yang, Y. Jiang, F. Li, C.S. Shan, W. Ruan, D. Han, L. Niu, C. Bower, T. Ryhänen, M. Rouvala, G.A. J. Amaratunga, A. Ivaska, Flexible solid state lithium batteries based on graphene inks, J. Mater. Chem., 21, 9762, 2011.
- S. Ding, J.S. Chen, D. Luan, F.Y.C. Boey, S. Madhavi, X.W.D. Lou, Graphenesupported anatase TiO₂ nanosheets for fast lithium storage, Chem. Commun., 47, 5780, 2011.
- 180. Y. Qiu, K. Yan, S. Yang, L. Jin, H. Deng, W. Li, Synthesis of size-tunable anatase TiO₂ nanospindles and their assembly into anatase@titanium oxynitride/titanium nitridegraphene nanocomposites for rechargeable lithium ion batteries with high cycling performance, ACS Nano, 4, 6515, 2010.
- 181. N. Zhu, W. Liu, M. Xue, Z. Xie, D. Zhao, M. Zhang, J. Chen, T. Cao, Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun Li4Ti5O12 for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, 55, 5813, 2010.

- 182. H. Wang, L.F. Cui, Y. Yang, H.S. Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, Mn₃O₄–graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, J. Am. Chem. Soc., 132, 13978, 2010.
- 183. Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, Hierarchical self-assembly of Mn₂Mo₃O₈– graphene nanostructures and their enhanced lithium-storage properties, J. Mater. Chem., 21, 17229, 2011.
- 184. F. Jiang, L.W. Yangn, Y. Tian, P. Yang, S.W. Hu, K. Huang, X.L. Wei, J.X. Zhong, Bi-component MnO/ZnO hollow microspheres embedded in reduced graphene oxide as electrode materials for enhanced lithium storage, Ceramics International, 40, 4297, 2014.
- 185. Z.S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li and H.M. Cheng, Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, ACS Nano, 4, 3187, 2010.
- 186. Y.S. He, D.W. Bai, X. Yang, J. Chen, X.Z. Liao, Z.F. Ma, A Co(OH)₂–graphene nanosheets composite as a high performance anode material for rechargeable lithium batteries, Electrochemistry Communications, 12, 570, 2010.
- S.Q. Chen, Y. Wang, Microwave-assisted synthesis of a Co₃O4–graphene sheet-onsheet nanocomposite as a superior anode material for Li-ion batteries, J. Mater. Chem., 20, 9735, 2010.
- 188. H. Kim, D.H. Seo, S.W. Kim, J. Kim, K. Kang, Highly reversible Co₃O₄/graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries, Carbon, 49, 326, 2011.
- J. Guo, L. Chen, X. Zhang, H. Chen, Porous Co₃O₄ nanorods as anode for lithium-ion battery with excellent electrochemical performance, Journal of Solid State Chemistry, 213, 193, 2014.
- H. Liu, P. Gao, J. Fang, G. Yang, Li₃V₂(PO₄)₃/graphene nanocomposites as cathode material for lithium ion batteries Chem. Commun., 47, 9110, 2011.
- 191. X. Zhou, J. Zhang, Q. Su, J. Shi, Y. Liu, G. Du, Nanoleaf-on-sheet CuO/graphene composites: Microwave-assisted assemble and excellent electrochemical performances for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 125, 615, 2014.

- 192. B. Wang, X.L. Wu, C.Y. Shu, Y.G. Guo, C.R. Wang, Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, J. Mater. Chem., 20, 10661, 2010.
- 193. Y. Zou, Y. Wang, NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries, Nanoscale, 3, 2615, 2011.
- 194. Z. Zhang, C. Zhou, L. Huang, X. Wang, Y. Qu,Y. Lai, J. Li, Synthesis of bismuth sulfide/reduced graphene oxide composites and their electrochemical properties for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 114, 88, 2013.
- 195. S. Lee, E.S. Oh, Performance enhancement of a lithium ion battery by incorporation of a graphene/polyvinylidene fluoride conductive adhesive layer between the current collector and the active material layer, J. of Power Sources, 244, 721, 2013.
- 196. K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Z. Xu, Q. Zhang, J.Y. Lee, Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries, J. Mater. Chem., 21, 6251, 2011.
- 197. J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung, Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes, Chem. Commun., 46, 2025, 2010.
- 198. Z. Du, X. Yin, M. Zhang, Q. Hao, Y. Wang, T. Wang, In situ synthesis of SnO₂/graphene nanocomposite and their application as anode material for lithium ion battery, Materials Letters, 64, 2076, 2010.
- 199. J.G. Radich, P.V. Kamat, Origin of reduced graphene oxide enhancements in electrochemical energy storage, ACS Catal., 2, 807, 2012.
- 200. M.A. Rahman, X. Wang, C. Wen, A review of high energy density lithium–air battery technology, J. Appl. Electrochem., 44, 5, 2014.
- 201. T. Ogasawara, A. De'bart, M. Holzapfel, P. Novak, P.G. Bruce, Rechargeable Li2O2 Electrode for Lithium Batteries, J. Am. Chem. Soc., 128, 1390, 2006.
- 202. R.E. Williford, J.G. Zhang, Air electrode design for sustained high power operation of Li/air batteries, J. Power Sources, 194, 1164, 2009.

- 203. N. Mahmood, C. Zhang, H. Yin, Y. Hou, Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells, J. Mater. Chem. A, 2, 15, 2014.
- 204. H. Kim, H.D. Lim, J. Kim, K. Kang, Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries,J. Mater. Chem. A, 2, 33, 2014.
- 205. Y. Li, J. Wang, X. Li, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, X. Sun, Nitrogen-doped graphene nanosheets as cathode materials with excellent electrocatalytic activity for high capacity lithium-oxygen batteries, Electrochem. Commun., 18, 12, 2012.
- 206. W. Zhang, Y. Zeng, C. Xu, H. Tan, W. Liu, J. Zhu, N. Xiao, H. H. Hng, J. Ma, H.E. Hoster, R. Yazamia, Q.Yan, Fe₂O₃ nanocluster-decorated graphene as O₂ electrode for high energy Li–O₂ batteries, RSC Advances, 2, 8508, 2012.
- 207. E. Yoo, H. Zhou, Li–air rechargeable battery based on metal-free graphene nanosheet catalysts, ACS Nano, 4, 3020, 2011.
- 208. Y. Cao, Z. Wei, J. He, J. Zang, Q. Zhang, M. Zheng, Q. Dong, α-MnO₂ nanorods grown in situ on graphene as catalysts for Li–O₂ batteries with excellent electrochemical performance, Energy Environ. Sci., 5, 9765, 2012.
- 209. C. Sun, F. Li, C. Ma, Y. Wang, Y. Ren, W. Yang, Z. Ma, J. Li, Y. Chen, Y. Kim, L. Chen, Graphene–Co₃O₄ nanocomposite as an efficient bifunctional catalyst for lithium–air batteries, J. Mater. Chem. A, 2, 7188, 2014.
- 210. W.H. Ryu, T.H. Yoon, S.H. Song, S. Jeon, Y.J. Park, I.D. Kim, Bifunctional composite catalysts using Co₃O₄ nanofibers immobilized on nonoxidized graphene nanoflakes for high-capacity and long-cycle Li–O₂ batteries, Nano Lett., 13, 4190, 2013.
- 211. C.H. Ahn, R.S. Kalubarme, Y.H. Kim, K.N. Jung,K.H. Shin, C.J. Park, Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium-oxygen batteries, Electrochimica Acta, 117, 18, 2014.
- 212. J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney, In operando X-ray diffraction and transmission X-ray microscopy of lithium sulfur batteries, J. Am. Chem. Soc., 134, 6337, 2012.

- 213. J.R. Akridge, Y.V. Mikhaylik, N. White, Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries, Solid State Ionics, 175, 243, 2004.
- 214. H. Kim, .H.D. Lim, J. Kim, K. Kang, Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries, J. Mater. Chem. A, 2, 33, 2014.
- 215. H. Sun, G.L. Xu, Y.F. Xu, S.G. Sun, X. Zhang, Y. Qiu, S. Yang, A composite material of uniformly dispersed sulfur on reduced graphene oxide: Aqueous one-pot synthesis, characterization and excellent performance as the cathode in rechargeable lithium-sulfur batteries, Nano Res., 5, 726, 2012.
- 216. F. Zhang, X. Zhang, Y. Dong, L. Wang, Facile and effective synthesis of reduced graphene oxide encapsulated sulfur via oil/water system for high performance lithium sulfur cells, J. Mater. Chem., 22, 11452, 2012.
- K. Jeddi, K. Sarikhani, N.T. Qazvini, P. Chen, Stabilizing lithium/sulfur batteries by a composite polymer electrolyte containing mesoporous silica particles, J. Power Sources, 245, 656, 2014.
- 218. X. Han, Y. Xu, X.Chen, Y.C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, Reactivation of dissolved polysulfides in Li–S batteries based on atomic layer deposition of Al₂O₃ in nanoporous carbon cloth, Nano Energy, 2, 1197, 2013.
- 219. W. Li, J. Hicks-Garner, J.Wang, J. Liu, A.F. Gross, E. Sherman, J. Graetz, J.J. Vajo, P. Liu, A novel approach to synthesize ultrasmall Cu doped Zn–In–Se nanocrystal emitters in a colloidal system, Chem. Mater., 24, 3403, 2014.
- 220. S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, R. Rajasekar, N.H. Kim, J.H. Lee, Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes, J. Mater. Chem., 22, 767, 2012.
- 221. http://en.wikipedia.org/wiki/User:Elcap/Supercapacitor
- 222. C.C. Hu, W.C. Chen, K.H. Chang, How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors, J. Electrochem. Soc., 151, A281, 2004.
- 223. J. Yan, E. Khoo, A. Sumboja, P.S. Lee, Facile coating of manganese oxide on tin oxide nanowires with high-performance capacitive behavior, ACS Nano, 4, 4247, 2010.

- 224. C.L. Liu, K.H. Chang, C.C. Hu, W.C. Wen, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Mn3O4/reduced graphene oxide composites for high power supercapacitors, J. Power Sources, 217, 184, 2012.
- 225. T. Qi, J. Jiang, H. Chen, H. Wan, L. Miao, L. Zhang, Synergistic effect of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitors with good cycling life, Electrochimica Acta, 114, 674, 2013.
- 226. W. Zhou, J. Liu, T. Chen, K.S. Tan, X. Jia, Z. Luo, C. Cong, H. Yang, C.M. Li, T. Yu, Fabrication of Co₃O₄-reduced graphene oxide scrolls for high-performance supercapacitor electrodes, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 14462, 2011.
- 227. J.W. Lang, L.B. Kong, W.J. Wu, Y.C. Luo, L. Kang, Facile approach to prepare loosepacked NiO nano-flakes materials for supercapacitors, Chem. Commun., 35, 4213, 2008.
- Z. Li, Z. Zhou, G. Yun, K. Shi, X. Lv, B. Yang, High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites, Nano. Res. Lett., 8, 473, 2013.
- 229. D. Choi, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors, Adv. Mater., 18, 1178, 2006.
- 230. B. Zhao, J. Song, P. Liu, W. Xu, T. Fang, Z. Jiao, H. Zhang, Y. Jiang, Monolayer graphene/NiO nanosheets with two-dimension structure for supercapacitors, J. Mater. Chem., 21, 18792, 2011.
- 231. Q. Cheng, J. Tang, N. Shiny, L.C. Qin, Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density, J. Power Sources, 241, 423, 2013.
- 232. G.D. Carpenter, S.K. Banerjee, Graphene field-effect transistors, J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 313001, 2011.
- 233. Y.M. Lin, K.A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J.P. Small, D.B. Farmer, P. Avouris, Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies, Nano Lett., 9, 422, 2009.
- 234. X. Li X, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, Science, 324, 1312, 2009.

- 235. Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene, Science, 327, 662, 2010.
- 236. J. Kedzierski, H. Pei-Lan, P. Healey, P.W. Wyatt, C.L. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W.A. de Heer, Epitaxial graphene transistors on SiC substrates IEEE Trans, Electron Devices, 55, 2078, 2008.
- 237. J.R. Williams, L. DiCarlo, C.M. Marcus, Quantum Hall effect in a gate-controlled p–n junction of graphene, Science, 317, 638, 2007.
- 238. B. Lee, S.Y. Park, H.C. Kim, K. Cho, E.M. Vogel, M.J. Kim, R.M. Wallace, J. Kim, Conformal Al₂O₃ dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphenebased nanoelectronics, Appl. Phys. Lett., 92, 203102, 2008.
- 239. S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, S.K. Banerjee, Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric, Appl. Phys. Lett., 94, 062107, 2009.
- 240. Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Significant photocatalytic enhancement in methylene blue degradation of TiO₂ photocatalysts via graphene-like carbon in situ hybridization, Appl. Cat. B: Environ., 100, 179, 2010.
- C.J. Lin, Y.H. Liou, S.Y. Chen, M.C. Tsai, Visible-light photocatalytic conversion of CO₂ to methanol using dye-sensitized mesoporousphotocatalysts, Sustain. Environ. Res., 22, 167, 2012.
- M.I. Baraton, Nano-TiO₂ for Solar cells and photocatalytic water splitting: Scientific and technological challenges for commercialization, The Open Nanoscience Journal, 5, 64, 2011.
- 243. H.N. Kim, H. Yoo, J.H. Moon, Graphene-embedded 3D TiO₂ inverse opal electrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells: morphological characteristics and photocurrent enhancement, Nanoscale, 5, 4200, 2013.
- 244. K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, C. Li, Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity, New J. Chem., 35, 353, 2012.

- 245. H. Kim, G.H. Moon, D. Monllor-Satoca, Y. Park, W. Choi, Solar photoconversion using graphene/TiO₂ composites: Nanographene shell on TiO₂ core versus TiO₂ nanoparticles on graphene sheet, J. Phys. Chem. C, 116, 1535, 2012.
- 246. M. Umar, H.A. Aziz, Photocatalytic degradation of organic pollutants in water, Organic pollutants - monitoring, risk and treatment, M Nageeb Rashed (Ed.), ISBN: 978-953-51-0948-8, InTech, 2013.
- 247. L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Zhao, L. Liu, X. Han, One-step preparation of graphene-supported anatase TiO₂ with Exposed {001} facets and mechanism of enhanced photocatalytic properties, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 3085, 2013.
- 248. R.T. Thomas, P.A. Rasheed, N. Sandhyarani, Synthesis of nanotitania decorated fewlayer graphene for enhanced visible light driven photocatalysis, Journal of Colloid and Interface Science 428, 214, 2014.
- 249. L.L. Tan, W.J. Ong, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide, Nanoscale Research Letters , 8, 465, 2013.
- 250. P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, T. Peng, Graphite oxide–TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, Journal of Alloys and Compounds, 516, 85, 2012.
- 251. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, P25-graphene composite as a high performance photocatalyst, ACS Nano, 4, 380, 2009.
- 252. W.S. Wang, D.H. Wang, W.G. Qu, L.Q. Lu, A.W. Xu, Large ultrathin anatase TiO2 nanosheets with Exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic Activity, J. Phys. Chem. C, 116, 19893, 2012.
- S. Liu, H. Sun, S. Liu, S. Wang, Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts, Chemical Engineering Journal, 214, 298, 2013.
- T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Ambrosini,
 T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites, J. Phys. Chem. C, 113, 19812, 2009.

- 255. P. Song, X.Y. Zhang, M. Sun, X. Cui, Y. Lin, Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced visible lightphotoelectrochemical properties, Nanoscale, 4, 1800, 2012.
- 256. L.M. Pastrana-Martíneza, S. Morales-Torresa, V. Likodimosb, J.L. Figueiredo, J.L. Fariaa, P. Falarasb, A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, Applied Catalysis B: Environmental, 123–124, 241, 2012.
- C.H. Kim, B.H. Kim, K.S. Yang, TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis, Carbon, 50, 2472, 2012.
- 258. N.T. Khoa, M.W. Pyun, D.H. Yoo, S.W. Kim, J.Y. Leem, E.J. Kim, S.H. Hahn, Photodecomposition effects of graphene oxide coated on TiO₂ thin film prepared by electron-beam evaporation method, Thin Solid Films, 520, 5417, 2012.
- 259. D. Pan, C. Xi, Z. Li, L. Wang, Z. Chen, B. Lu, M. Wu, Electrophoretic fabrication of highly robust, efficient,and benign heterojunction photoelectrocatalystsbasedon graphene-quantum-dot sensitized TiO₂ nanotubearrays, Mater. Chem. A, 1, 3551, 2013.
- 260. S.D. Perera, R.G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K.J. Balkus, Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity, ACS Catal., 2, 949, 2012.
- 261. Zhang, Y., Tang, Z.R., Fu, X., Xu, Y.J. 2010.TiO₂-Graphene Nanocomposites forGas-Phase Photocatalytic Degradation ofVolatile Aromatic Pollutant: IsTiO₂_Graphene Truly Different fromOther TiO₂_Carbon CompositeMaterials? ACSNano 4: 7303-7314.
- 262. W. Wang, J. Yu, Q. Xiang, B. Cheng, Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂–graphene composites for photodegradation of acetone in air, Applied Catalysis B: Environmental, 119–120, 109, 2012.
- 263. P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, T. Peng, Graphite oxide–TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-drivenphotocatalytic hydrogen production, Journal of Alloys and Compounds, 516, 85, 2012.

- 264. S.A.S. Shah, A.R. Park, K. Zhang, J.H. Park, P.J. Yoo, Green synthesis of biphasic TiO₂–reduced graphene oxidenanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 3893, 2012.
- 265. M. Shi, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li, M. Ye, Preparation of graphene–TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalyticproperties, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 405, 30, 2012.
- 266. B.K.K. Manga, S. Wang, M. Jaiswal, Q. Bao, K. Ping, High-gain graphene-titanium oxide photoconductor made from inkjet printable ionic solution, Adv. Mater. 22, 5265, 2010.
- 267. X. Pu, D. Zhang, Y. Gao, X. Shao, G. Ding, S. Li, S. Zhao, One-pot microwaveassisted combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange, Journal of Alloys and Compounds, 551, 382, 2013.
- 268. F. Wang, K. Zhang, Reduced graphene oxide–TiO2 nanocomposite with high photocatalystic activity for the degradation of rhodamine B, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 345, 101, 2011.
- 269. S.D. Perera, R.G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K.J. Balkus, Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity, ACS Catal., 2, 949, 2012.
- 270. H. Zhang, L.H. Guo, D. Wang, L. Zhao, B. Wan, Light-Induced Efficient Molecular Oxygen Activation on a Cu(II)-Grafted TiO2/Graphene Photocatalyst for Phenol Degradation, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 1816, 2015.
- 271. V. Šteng, S. Bakardjieva, T.M. Grygar, J. Bludská, M. Kormunda, TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials, Chemistry Central Journal, 7, 41, 2013.
- W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 2632, 2013.

- 273. X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin, Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting, J. Mater. Chem., 20, 2801, 2010.
- 274. Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets, Nanoscale, 3, 3670, 2011.
- 275. H.C. Hsu, I. Shown, H.Y. Wei, Y.C. Chang, H.Y. Du, Y.G. Lin, C.A. Tseng, C.H. Wang, L.C. Chen, Y.C. Lin, K.H. Chen, Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion, Nanoscale, 5, 262, 2013.
- 276. W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, S. Yan, S. Bao, X. Wang, M. Xiao, Z. Zou, An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO₂ -graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: Graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO₂ into methane and ethane, Adv. Funct. Mater., 23, 1743, 2013.
- 277. H.N. Kim, H. Yoo, J.H. Moon, Graphene-embedded 3D TiO₂ inverse opal electrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells: morphological characteristics and photocurrent enhancement, Nanoscale, 5, 4200, 2013.
- 278. J. Liu, L. Cui, D. Losic, Graphene and graphene oxide as newnanocarriers for drug delivery applications, Acta Biomaterialia, 9, 9243, 2013.
- 279. Y.L. Chang, S.T. Yang, J.H. Liu, E. Dong, Y.W. Wang, A.N. Cao, In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells, Toxicol Lett, 200, 201, 2011.
- 280. S.R. Ryoo, Y.K. Kim, M.H. Kim, D.H. Min, Behaviors of NIH-3T3 fibroblasts on graphene/carbon nanotubes: proliferation, focal adhesion, and gene transfection studies, ACS Nano, 4, 6587, 2010.
- 281. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev., 39, 228, 2010.
- 282. J. Shen, M. Shi, N. Li, B. Yan, H. Ma, Y. Hu, Facile synthesis and application of Agchemically converted graphene nanocomposite, Nano Res, 3, 339, 2010.

- 283. X.Y. Li, X.L. Huang, D.P. Liu, X. Wang, S.Y. Song, L. Zhou, Synthesis of 3D hierarchical Fe₃O₄/graphene composites with high lithium storage capacity and for controlled drug delivery, J Phys. Chem. C, 115, 21567, 2011.
- 284. H.W. Liu, S.H. Hu, Y.W. Chen, S.Y. Chen, Characterization and drug releasebehavior of highly responsive chip-like electrically modulated reduced graphene oxide–poly(vinyl alcohol) membranes, J Mater Chem, 22, 17311, 2012.
- 285. E. Hondroulis, Z.Q. Zhang, C.Y. Chen, C.Z. Li, Impedance based nanotoxicity assessment of graphene nanomaterials at the cellular and tissue level, Anal Lett, 45, 272, 2011.
- 286. K.H. Liao, Y.S. Lin, C.W. Macosko, C.L. Haynes, Cytotoxicity of graphene oxide and graphene in human erythrocytes and skin fibroblasts, ACS Appl. Mater. Interfaces 3, 2607, 2011.
- 287. K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo, Biocompatibility of graphene oxide, Nanoscale Res. Lett., 6, 1, 2011.
- 288. W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li, D. Li, Graphene-based antibacterial paper, ACS Nano, 4, 4317, 2010.
- 289. K.P. Liu, J.J. Zhang, F.F. Cheng, T.T. Zheng, C.M. Wang, J.J. Zhu, Green and facile synthesis of highly biocompatible graphene nanosheets and its application for cellular imaging and drug delivery, J Mater Chem, 21, 12034, 2011.
- 290. M.C. Duch, G.R.S. Budinger, Y.T. Liang, S. Soberanes, D. Urich, S.E. Chiarella, Minimizing oxidation and stable nanoscale dispersion improves the biocompatibility of graphene in the lung, Nano Lett, 11, 5201, 2011.
- 291. K. Yang, S.A., S.A. Zhang, G.X. Zhang, X.M. Sun, S.T. Lee, Z.A. Liu, Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy. Nano Lett., 10, 3318, 2010.
- 292. S.A. Zhang, K. Yang, L.Z. Feng, Z. Liu, In vitro and in vivo behaviors of dextran functionalized graphene, Carbon, 49, 4040, 2011.
- 293. K. Yang, L. Feng, X. Shi, Z. Liu, Nano-graphene in biomedicine: the ranostic applications, Chem. Soc. Rev. 42, 530, 2013.

- 294. Y. Pan, N.G. Sahoo, L. Li, The application of graphene oxide in drug delivery, Exp. Opin. Drug. Deliv., 12, 13265, 2012.
- 295. H. Bao, Y. Pan, L. Li, Recent advances in graphene-based nanomaterials for biomedical applications, Nano Life, 2, 1, 2012.
- 296. N. Nasongkla, X. Shuai, H. Ai, B.D. Weinberg, J. Pink, D.A. Boothman, CRGD functionalized polymer micelles for targeted doxorubicin delivery. Angew. Chem., 116, 6483, 2004.
- 297. T.R. Daniels, T. Delgado, G. Helguera, M.L. Penichet, The transferr in receptor part II: targeted delivery of therapeutic agents into cancer cells. Clin. Immunol., 121, 159, 2006.
- 298. N. Dinauer, S. Balthasar, C. Weber, J. Kreuter, K. Langer, H. von Briesen, Selective targeting of antibody-conjugated nanoparticles to leukemic cells and primary T-lymphocytes, Biomaterials, 26, 5898, 2005.
- 299. L.M. Zhang, J.G. Xia, Q.H. Zhao, L.W. Liu, Z.J. Zhang, Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs, Small 6, 537, 2010.
- 300. X.Y. Yang, Y.S. Wang, X. Huang, Y.F. Ma, Y. Huang, R.C. Yang, Multifunctionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual targeting function and pH-sensitivity, J Mater. Chem., 21, 3448, 2010.
- 301. X.Y. Yang, X.Y. Zhang, Z.F. Liu, Y.F. Ma, Y. Huang, Y. Chen, High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide, J Phys. Chem. C, 112, 17554, 2008.
- 302. D. Depan, J. Shah, R.D.K. Misra, Controlled release of drug from folate-decorated and graphene mediated drug delivery system: synthesis, loading efficiency, and drug release response, Mat. Sci. Eng. C Bio S, 31, 1305, 2011.
- 303. C.S. Wang, J.Y. Li, C. Amatore, Y. Chen, H. Jiang, X.M. Wang, Gold nanoclusters and graphene nanocomposites for drug delivery and imaging of cancer cells, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 11644, 2011.

- 304. K. Yang, S.A. Zhang, G.X. Zhang, X.M. Sun, S.T. Lee, Z.A. Liu, Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy, Nano Lett., 10, 3318, 2010.
- 305. W. Zhang, Z.Y. Guo, D.Q. Huang, Z.M. Liu, X. Guo, H.Q. Zhong, Synergistic effect of chemo-photothermal therapy using PEGylated graphene oxide, Biomaterials, 32, 8555, 2011.
- 306. H.Q. Dong, Z.L. Zhao, H.Y. Wen, Y.Y. Li, F.F. Guo, A.J. Shen, Poly(ethylene glycol) conjugated nano-graphene oxide for photodynamic therapy, Sci. China Chem., 53, 2265, 2010.
- 307. Z. Hu, Y. Huang, S. Sun, W. Guan, Y. Yao, P. Tang, Visible light driven photodynamic anticancer activity of graphene oxide/TiO₂ hybrid, Carbon, 50, 994, 2012.
- 308. B. Tian, C. Wang, S. Zhang, L. Feng, Z. Liu, Photothermally enhanced photodynamic therapy delivered by nano-graphene oxide, ACS Nano, 5, 7000, 2011.
- 309. F. Li, S.J. Park, D. Ling, W. Park, J.Y. Han, K. Nab, K. Char, Hyaluronic acidconjugated graphene oxide/photosensitizer nanohybrids for cancer targeted photodynamic therapy, J. Mater. Chem. B, 1, 1678, 2013.
- 310. K. Sajewicz, Oddziaływanie elektrostatyczne ostrza z powierzchnią w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych, Praca doktorska, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2012.
- 311. L.M. Malarda, M.A. Pimentaa, G. Dresselhaus b, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Physics Reports, 473, 5187, 2009.
- A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec,
 D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, PRL 97, 187401, 2006.
- S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362, 2271, 2004.
- Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, Nano Res, 1, 273, 2009.

- 315. M. Wojtoniszak, Badania nad otrzymywaniem i charakterystyką nanomateriałów węglowych z metanu, Praca magisterska. Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2010
- 316. B. Chachuła, Efekty spektralne dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni modelowych kryształów molekularnych, Praca doktorska, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice 2009.
- 317. R. Minikayev, Zależność własności strukturalnych wybranych azotków pierwiastków grup III i IV od temperatury i ciśnienia, Praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2007.
- 318. Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan, T. Wei, L. Jie Zhi, J. Feng, Y.M. Ren, L. P. Song, F. Wei, Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide, ACS Nano 5, 191, 2011.
- Z. Xiong, L.L. Zhang, J. Maa, X.S. Zhao, Photocatalytic degradation of dyes over graphene–gold nanocomposites under visible light irradiation, Chem. Commun., 46, 6099, 2010.
- 320. G. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. Shen, J. Yao, Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method, Carbon 47, 68, 2009.
- 321. G. Lazar, K. Zellamaa, I. Vascan, M. Stamate, I. Lazar, I. Rusu, Infrared absorption properties of amorphous carbon films, J. Optoelectr. Adv. Mater., 7, 647, 2005.
- 322. S. Wang, S.P. Jiang, X. Wang, Microwave-assisted one-pot synthesis of metal/metal oxide nanoparticles on graphene and their electrochemical applications, Electrochem. Acta, 56, 3338, 2011.
- 323. V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanapravat, W. Boonchompoo, A. Buasri, Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods, Advances in Materials Science and Engineering, 2013, 1, 2013.

- 324. P. Wang, Y. Tang, Z. Dong, Z. Chen, T.T. Lim, Ag–AgBr/TiO₂/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G, J. Mater. Chem. A, 1, 4718, 2013.
- 325. B. Rajagopalan, J.S. Chung, Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode, Nanoscale Res Lett., 9, 535, 2014.
- 326. P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamaras, L.P. Biro, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, Carbon, 46, 1435, 2008.
- 327. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, Raman scattering from high-frequency phonons in supported ngraphene layer films, Nano Lett, 6, 2667, 2006.
- 328. A. Jorio, E.H.M. Ferreira, L.G. Cançado, C.A. Achete, R.B. Capaz, Measuring disorder in graphene with Raman spectroscopy, Physics and Applications of Graphene – Experiments, 2011, 439, 2011.
- 329. K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prudhomme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. Nano Lett., 8, 36, 2007.
- 330. L.M. Malarda, M.A. Pimentaa, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Physics Reports, 473, 51, 2009.
- 331. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi,1 M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, PRL, 97, 187401, 2006.
- 332. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, Flexible graphene films via the filtration of watersoluble noncovalent functionalized graphene sheets. J Am. Chem. Soc., 130, 5856, 2008.
- 333. M. Wojtoniszak, E. Mijowska, Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale, J Nanopart. Res., 14, 1248, 2012.
- 334. S. Gayathri, P. Jayabal, M. Kottaisamy, V. Ramakrishnan, Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study, AIP Advances, 4, 027116, 2014.

- 335. M. Aleksandrzak, P. Adamski, W. Kukułka, B. Zielinska, E. Mijowska, Effect of graphene thickness on photocatalytic activityof TiO₂-graphene nanocomposites, Applied Surface Science, 331, 193, 2015.
- 336. S.A.S. Shah, A.R. Park, K. Zhang, J.H. Park, P.J. Yoo, Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 3893, 2012.
- 337. H.C. Choi, Y.M. Jung, S.B. Kim, Characterization of Raman spectra of size-selected TiO₂ nanoparticles by two-dimensional correlation spectroscopy, Bull. Korean Chem. Soc., 25, 426, 2004.
- 338. T. Lu, R. Zhang, C. Hu, F. Chen, S. Duo, Q. Hu, TiO₂–graphene composites with exposed {001} facet produced by a one-pot solvothermal approach for high performance photocatalyst, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 12963, 2013.
- 339. C. Basheer, Application of titanium dioxide-graphene composite material for photocatalytic degradation of alkylphenols, Journal of Chemistry, 2013, 1, 2013.
- 340. M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J.B. Oostinga, A.F. Morpurgo, S. Tarucha, Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap, Nat. Nanotechnol., 4, 383, 2009.
- 341. N. Farhangi, Y. Medina-Gonzalez, R.R. Chowdhury, P.A. Charpentier, Growing TiO₂ nanowires on the surface of graphene sheets in supercritical CO₂: characterization and photoefficiency, Nanotechnology, 23, 294005, 2012.
- 342. D. Xu, B. Cheng, S. Cao, J. Yu, Enhanced photocatalytic activity and stability of Zscheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation, Appl. Catal., B 164, 380, 2015.
- 343. J. Zhou, Y. Zhang, X.S. Zhao, A.K. Ray, Photodegradation of benzoic acid over metal doped TiO₂, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3503, 2006.
- 344. T. Peng, K. Li, P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, Enhanced photocatalytic hydrogen production over graphene oxide-cadmium sulfide nanocomposite under visible light irradiation, J. Phys. Chem. C, 116, 22720, 2012.
- 345. P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, T. Peng, Graphite oxide–TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, J. Alloy. Compd., 516, 85, 2012
- 346. D. Zhao, G. Sheng, C. Chen, X. Wang, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure, Appl. Catal. B, 111–112, 303, 2012.

- 347. M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J.B. Oostinga, A.F. Morpurgo, S. Tarucha, Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap, Nat. Nanotechnol., 4, 383, 2009.
- 348. M. Wojtoniszak, B. Zielinska, X. Chen, R.J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, Synthesis and photocatalytic performance of TiO₂ nanospheres–graphene nanocomposite under visible and UV light irradiation, J Mater. Sci.,) 47, 3185, 2012.
- 349. P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, Thin Solid Films, 358, 122, 2000.
- 350. E. Grabowska, Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz Vis, Praca doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, 2011.
- 351. J. Zhou, Y. Zhang, X.S. Zhao, A.K. Ray, Photodegradation of benzoic acid over metal doped TiO₂, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3503, 2006.
- 352. T. Peng, K. Li, P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, Enhanced photocatalytic hydrogen production over graphene oxide-cadmium sulfide nanocomposite under visible light irradiation, J. Phys. Chem. C, 116, 22720, 2012.
- 353. P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, T. Peng, Graphite oxide–TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, J. Alloy. Compd., 516, 85, 2012.
- 354. J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Langmuir, 24, 10560, 2008.
- 355. F. He, J. Fan, D. Ma, L. Zhang, C. Leung, H.L. Chan, The attachment of Fe3O4 nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding, Carbon, 48, 3139, 2010.
- 356. N. Colak, Y. Yıldırır, M. Kavutcu, N. Nurlu, The synthesis of novel methotrexate-like compounds, Chemical monthly, 138, 1283, 2007.
- 357. R. Chadha, P. Arora, aracterization of solvatomorphs of methotrexate using thermoanalytical and other techniques, Acta Pharm., 59, 245, 2009.
- 358. M. Wojtoniszak, K. Urbas, M. Perużyńska, M. Kurzawski, M. Droździk, E. Mijowska, Covalent conjugation of graphene oxide with methotrexate and its antitumor activity, Chemical Physics Letters, 568–569, 151, 2013.
- 359. P. Larkin, Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation, Elsevier, Boston, 2011, 128-131.

- 360. G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla, Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, Adv. Mater., 22, 505, 2010.
- 361. K. Haubner, J. Murawski, P. Olk, L.M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne, The route to functional graphene oxide, Chem. Phys. Chem., 11, 2131, 2010.
- 362. M. Wojtoniszak, D. Rogińska, B. Machaliński, M. Drozdzik, E. Mijowska, Graphene oxide functionalized with methylene blue and its performance in singlet oxygen generation, Materials Research Bulletin, 48, 2636, 2013.
- 363. A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron– phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Commun., 143, 47, 2007.
- 364. N.G. Tognalli, A. Fainstein, Exploring three-dimensional nanosystems with Raman spectroscopy: Methylene blue adsorbed on thiol and sulfur monolayers on gold, J. Phys. Chem. B, 110, 354, 2006.

Spis rysunków

Rysunek 1. a) Schemat sieci krystalicznej grafenu jednowarstwowego. Romb zaznaczony linią przerywaną przedstawia komórkę elementarną monowarstwy grafenowej, a_1 i a_2 są wektorami jednostkowymi w przestrzeni rzeczywistej [3]. b) Schemat płaskich wiązań σ oraz prostopadłych orbitali π w sześcioczłonowym pierścieniu grafenu [5]
Rysunek 2. Odmiany ułożenia atomów węgla w grafenie dwu- i kilkuwarstwowym [5] 8
Rysunek 3. Przykładowe modele struktury tlenku grafenu [8]9
Rysunek 4. Struktura elektronowa grafenu jednowarstwowego (a), dwuwarstwowego (b) i trzywarstwowego o ułożeniu Bernalnym ABA (c) [22]
Rysunek 5. Struktury dyslokacji granicy ziaren typu armchair o kącie wzajemnej orientacji równym 5,1° (a) i zigzag o kącie wzajemnej orientacji równym 5,7° (b) [29] 13
Rysunek 6. Metody otrzymywania tlenku grafitu16
Rysunek 7. Porównanie metod produkcji grafenu
Rysunek 8. Schemat procesu mechanicznej eksfoliacji grafitu za pomocą mielenia z melamina w młynie kulowym [65]
Rysunek 9. Mechanizm redukcji epoksydowych grup funkcyjnych hydrazyną [73] 22
Rysunek 10. Schemat reakcji redukcji grup epoksydowych (a), hydroksylowych (b) i diketonowych (c) kwasem jodowodorowym i kwasem octowym [75]23 165

Rysunek 12. Schemat blokowy procesu chemicznego osadzania par na polikrystalicznym Rysunek 13. Schemat mechanizmu wzrostu grafenu jednowarstwowego na Ni(111) (a) oraz Rysunek 16. Schemat mechanizmu epitaksjalnego wzrostu grafenu na SiC zakończonym Rysunek 17. Schemat mechanizmu epitaksjalnego wzrostu grafenu na SiC zakończonym (a) W niskich temperaturach atomy Si ulegają sublimacji na niewielkich powierzchniach SiC, tworząc na powierzchni kratery. Inicjatorami rozkładu są defekty powierzchniowe SiC, takie (b) Zarodkowanie grafenu zachodzi wewnątrz powstałych kraterów. Zarodek grafenu złożony (c) i (d) Po nukleacji zachodzi sublimacja atomów Si na krawędziach kraterów, co powoduje poprzeczny wzrost grafenu. Na tym etapie nie zachodzi wzrost na wzgórkach SiC, lub zachodzi zaledwie w obrębie kilku warstw grafenowych. Jednakże powierzchnia pozostałych (e) Wreszcie cała powierzchnia podłoża zostaje pokryta grafenem, a liczba warstw wzrasta w (f) prowadzi to do powstawania fałd. Powyższy mechanizm sugeruje, że liczba warstw grafenowych nie zmienia się podczas nukleacji, dopóki nie zostanie pokryta cała powierzchnia podłoża. Zatem kontrola liczby warstw możliwa jest poprzez kontrolę rozkładu

п	1 10 1 1		• 11 1	C	2	
K	ysunek 19. Metody	y otrzym	ywania tienki	i grafenu.		50

Rysunek 20. Schemat działania baterii litowo-jonowej	39
Rysunek 21. Schemat kondensatora elektrycznego z podwójną warstwą (a) oraz kondensato	ora
pseudopojemnościowego (b) [221]	45
Rysunek 22. Schemat tranzystora polowego wykorzystującego grafen jako kanał łączą źródło i dren.	су 47
Rysunek 23. Mechanizm procesu fotokatalitycznego na dwutlenku tytanu w obecnoś	ści
zanieczyszczeń organicznych w wodzie [246]	49
Rysunek 24. Mechanizm procesu fotokatalitycznego na nanokompozycie zredukowany tlen grafenu (RGO)/TiO ₂ w świetle ultrafioletowym. (symbole: M – błękit metylenowy, ROS reaktywne cząstki tlenowe) [247]	.ek 5 –
Rysunek 25. Schemat zjawiska rozpraszania ramanowskiego	58
Rysunek 26. Widmo ramanowskie krawędzi grafenu przedstawiające piki: D, G, D' oraz 2	D.
Energia lasera padającego = 2,41 eV.	60
Rysunek 27. Schemat przedstawiający prawo Bragga	62
Rysunek 28. Przykładowe krzywe TGA i DTA. Endo. oznacza zmianę temperatury w wyni	ku
przemiany endotermicznej, egzo. – przemiany egzotermicznej	63
Rysunek 29. Schemat otrzymywania tlenku grafenu metodą zmodyfikowaną Hummersa opracowaną metodą własną	a i 65
Rysunek 30. Zdjęcia TEM grafitu (a), tlenku grafenu (b) oraz zredukowanego tlenku grafe	nu
(c) i (d)	67
Rysunek 31. Widma XRD grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu	68
Rysunek 32. Widma FTIR grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu	69
Rysunek 33. Krzywe termograwimetryczne grafitu, tlenku grafenu i zredukowanego tlen	ku
grafenu	70
Rysunek 34. Zdjęcia AFM grafitu (a) tlenku grafenu (b) oraz zredukowanego tlenku grafez	nu
(c). Wykresy po prawej stronie rysunku przedstawiają profile wysokości obiektó	ów
zaznaczonych na poszczególnych zdjęciach	71
Rysunek 35. Widma ramanowskie grafitu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlen	ku
grafenu. Wykres po prawej stronie rysunku przedstawia dopasowanie pasma 2	2D
zredukowanego tlenku grafenu do krzywej Lorentza	73
Rysunek 36. Porównanie pasm 2D grafenu jedno-, dwu-, pięcio- i dziesięciowarstwowe	go
oraz grafitu [331]	73
1	0/

Rysunek 37. Widma FT-IR tlenków grafenu NGO1, NGO2 i NGO3. [333]76
Rysunek 38. Widma ramanowskie grafitu (a) i zredukowanych tlenków grafenu RGO1 (B), RGO2 (C) i RGO3 (D. [333]77
Rysunek 39. Porównanie pasm 2D grafenu jedno-, dwu-, trzy- i czterowarstwowego zaproponowane przez Charliera i wsp. [4] (n oznacza liczbę warstw grafenowych)
Rysunek 40. Zdjęcia AFM zredukowanych tlenków grafenu RGO1 (A), RGO2 (B) i RGO3 (C). [333]
Rysunek 41. Schemat otrzymywania nanokompozytów TiO ₂ /grafen metodami hydrotermalną, zol-żel i chemicznego osadzania par
Rysunek 42. Zdjęcia TEM startowego TiO ₂ (a), oraz nanokompozytów F-RGO-T (b), 2-RGO-T (c) i 1-RGO-T (d). [335]
Rysunek 43. Rozkład wielkości średnic nanocząstek TiO ₂ w startowym dwutlenku tytanu (a), F-RGO-T (b), 2-RGO-T (c) i 1-RGO-T (d)
Rysunek 44. Dyfraktogramy startowego TiO ₂ oraz nanokompozytów F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]
Rysunek 45. Widma ramanowskie F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]
Rysunek 46. Widma FT-IR startowego TiO ₂ , F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]
Rysunek 47. Widma fotoluminescencyjne startowego TiO ₂ , F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]
Rysunek 48. Widma DR-UV-vis startowego TiO ₂ , F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T. [335]. 89
Rysunek 49. Zmiana stosunku C_0/C w czasie naświetlania mieszaniny reakcyjnej w obecności fotokatalizatorów: startowego TiO ₂ , F-RGO-T, 2-RGO-T i 1-RGO-T oraz bez użycia fotokatalizatora (fotoliza). [335]
Rysunek 50. Zdjęcia TEM (a) i SEM (c) nanokompozytu TiO ₂ -RGO, (b) widmo EDX, (d) wykres w górnym panelu przedstawia profil EDX, odpowiadający lini zaznaczonej na zdjęciu (c), dolny panel przedstawia mapę EDX, odpowiadającą obszarowi zaznaczonemu na zdjęciu (c), zarówno profil jak i mapa EDX przedstawiają rozkład tytanu, tlenu i węgla. [348]92
Rysunek 51. (a) Widma ramanowskie i (b) dyfraktogramy tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO ₂ -RGO. [348]93
Rysunek 52. Krzywe termograwimetryczne tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO ₂ - RGO
Rysunek 53. Widma FT-IR tlenku grafenu (GO) i nanokompozytu TiO ₂ -RGO. [348]95 168

Rysunek 55. Widma fotoluminescencyjne fotokatalizatora P25 i nanokompozytu TiO₂-RGO.

Rysunek 58. Zdjęcia TEM T-G-400-10 (a), T-G-400-20 (b), T-G-400-60 (c), T-G-500-10 (d), T-G-500-20 (e), T-G-500-60 (f) i startowego TiO_2 (g). (h) Tabela przedstawiająca zawartość masową węgla w poszczególnych próbkach wyznaczoną metodą termograwimetryczną. ... 100

Rysunek 59. Widma ramanowskie : T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60. 102

Rysunek 62. Zależność $\{F(R)hv\}^{1/2}$ od energii fotonu (hv) według metody Kubelki-Munka wyznaczona dla startowego TiO₂ oraz T-G-400-10, T-G-400-20, T-G-400-60, T-G-500-10, T-G-500-20 i T-G-500-60. 104

Rysunek 67. Względna żywotność komórek L929 poddanych działaniu dyspersji tlenku grafenu (GO) i zredukowanego tlenku grafenu (RGO) w PEG, DOC i Pluronic P123 (stężenia nanomateriałów od 3,125 do $100 \mu\text{g/cm}^3$
Rysunek 68. Widma FTIR tlenku grafenu (A), metotreksatu (B) i MTX-GO (C). [358] 116
Rysunek 69. Widma ramanowskie metotreksatu (A), tlenku grafenu (B) oraz MTX-GO (C). [358]
Rysunek 70. Zdjęcia AFM (lewy panel) i profile wysokości (prawy panel) tlenku grafenu (a, a') i MTX-GO (b, b'). [358]
Rysunek 71. Widma UV-vis wodnych roztworów metotreksatu (MTX) (0,1 mg/cm ³) i MTX-GO (0,37 mg/cm ³)119
Rysunek 72. Zależność absorbancji roztworu PBS na zewnątrz membrany dializacyjnej przy długości fali 304 nm od czasu uwalniania metotreksatu z MTX-GO w układach MTX-GO/PBS, MTX-GO/PBS/PEG i MTX-GO/PBS/PSS. [358]
Rysunek 73. Wzór strukturalny 9,10-antracendiyl-bis(metylen) kwasu dimalonowego (ABMDMA)
Rysunek 75. Widma UV-vis błękitu metylenowego (MB) i nanokompozytu MB-GO. [362]
Rysunek 76. Widma ramanowskie (a) i FTIR (b) tlenku grafenu (A), błękitu metylenowego (B) i MB-GO (C). [362]
Rysunek 77. Widma UV-Vis roztworów ABMDMA zawierających MB (a) i MB-GO (b) naświetlanych laserem 785 nm przez 55 minut. (c) Porównanie zmiany absorbancji przy 400 nm roztworów ABMDMA zawierających MB i MB-GO od czasu naświetlania laserem

Spis publikacji autora

 M. Aleksandrzak, E. Mijowska, Graphene and its derivatives for energy storage, Graphene Materials: Fundamentals and Emerging Applications, Advanced Materials Series, Scrivener Publishing, 2015.

 M. Aleksandrzak, P.Adamski, W. Kukułka, B. Zielinska, E. Mijowska, Effect of graphene thickness on photocatalytic activity of TiO₂-graphene nanocomposites, Applied Surface Science, 331, 193, 2015.

- E. Horszczaruk, E. Mijowska, R.J. Kalenczuk, M. Aleksandrzak, S. Mijowska, Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus, Construction and Building Materials, 78, 234, 2015.
- K. Urbas, M. Aleksandrzak, M. Jedrzejczak, M. Jedrzejczak, R. Rakoczy, X. Chen, E. Mijowska, Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility, Nanoscale Research Letters, 9, 656,2014.
- 5. M. Aleksandrzak, M. Onyszko, B. Zielińska, E. Mijowska. Reduced graphene oxide nanocomposites with different diameters and crystallinity of TiO₂ nanoparticles synthesis, characterization and photocatalytic activity. Int. J. Mater. Res., 105, 1, 2014.
- M. Wojtoniszak, K. Urbas, M. Peruzynska, M. Kurzawski, M. Drozdzik, E. Mijowska, Covalent conjugation of graphene oxide with methotrexate and its antitumor activity, Chemical Physics Letters, 568–569, 151, 2013.
- M. Wojtoniszak, D. Roginska, B. Machalinski, M. Drozdzik, E. Mijowska, Graphene oxide functionalized with methylene blue and its performance in singlet oxygen generation, Mat Res Bull, 48, 2636, 2013.
- 8. M. Wojtoniszak, E. Mijowska, Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale, Journal of Nanoparticle Research, 14, 1248, 2012.
- M. Wojtoniszak, D. Dolat, A.W. Morawski, E. Mijowska, Carbon modified TiO₂ for photocatalysis, Nano. Res. Lett., 7, 235, 2012.
- M. Wojtoniszak, B. Zielinska, R.J. Kalenczuk, E. Mijowska, Photocatalytic performance of titania nanospheres deposited on graphene in coumarin oxidation reaction, Materials Science-Poland, 30, 30, 2012.
- 11. M. Wojtoniszak, B. Zielinska, X. Chen, R.J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, Syntehsis and photocatalytic performance of TiO₂ nanospheres-graphene nanocomposite under visible and UV light iradiation, Materials Science, 47, 3185, 2012.
- 12. M. Wojtoniszak, Badania nad syntezą i funkcjonalizacją tlenku grafenu i grafenu, Inwestycja w innowacje Tom II, Szczecin 2013.
- 13. M. Wojtoniszak, X. Chen, R.J. Kalenczuk, A. Wajda, J. Łapczuk, M. Kurzewski, M. Drozdzik, P.K. Chu, E. Borowiak-Palen, Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 89, 79, 2012.
- 14. X. Chen, K. Kierzek, Z. Jiang, H. Chen, T. Tang, M. Wojtoniszak, R.J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, Synthesis, growth mechanism and electrochemical properties of hollow

mesoporous carbon spheres with controlled diameter, J. Phys. Chem. C, 115, 17717, 2011.