



**III Krajowa Konferencja „Grafen i inne materiały 2D”  
3<sup>rd</sup> Polish Conference „Graphene and 2D materials”**

6-8 września 2017 r.  
Szczecin

**ORGANIZATOR**

Katedra Fizykochemii Nanomateriałów  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

**MIEJSCE KONFERENCJI**

Centrum Dydaktyczno-Badawcze Nanotechnologii ZUT  
al. Piastów 45, Szczecin

SZCZECIN 2017

**Redakcja:** Ewa Mijowska, Beata Zielińska, Wojciech Kukułka  
**Projekt okładki:** Sylwia Mijowska, Mateusz Dudziak  
**Zdjęcie na okładce:** Horvat (Praca własna) [Public domain], Wikimedia Commons

**ISBN 978-83-7663-240-7**

Materiały wydane przez Katedrę Fizykochemii Nanomateriałów WTiICH ZUT na podstawie streszczeń nadesłanych przez autorów

**Szczecin 2017**

## PATRONAT HONOROWY

Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Narodowe Centrum Badań i Rozwoju



Wojewoda Zachodniopomorski



Wojewoda  
Zachodniopomorski

Marszałek Województwa Zachodniopomorskiego



PATRONAT HONOROWY  
MARSZAŁKA WOJEWÓDZTWA  
ZACHODNIOPOMORSKIEGO  
OLGIERDA GEBLEWICZA

Prezydent Miasta Szczecin



Pod Patronatem  
Prezydenta  
Miasta Szczecin



## **KOMITET ORGANIZACYJNY KONFERENCJI**

### **Przewodnicząca**

prof. dr hab. Ewa Mijowska

### **Sekretarze naukowi**

prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray

prof. dr hab. inż. Ryszard J. Kaleńczuk

dr inż. Krzysztof Penkala

### **Sekretarze organizacyjni**

dr hab. inż. Beata Zielińska

mgr inż. Anna Lewandowska

### **Członkowie**

dr inż. Karolina Wenelska

dr inż. Marcin Biegun

mgr inż. Martyna Barylak

mgr inż. Wojciech Kukułka

mgr inż. Mateusz Dudziak

## KOMITET NAUKOWY KONFERENCJI

prof. dr hab. Jacek M. Baranowski

prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray

dr inż. Grzegorz Gawlik

prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska

prof. dr hab. inż. Ryszard J. Kaleńczuk

prof. dr hab. Zbigniew Klusek

prof. dr hab. inż. Piotr Kula

prof. dr hab. Ewa Mijowska

prof. dr hab. inż. Andrzej Olszyna

dr inż. Krzysztof Penkala

dr hab. inż. Katarzyna Pietrzak, prof. nadzw.

dr inż. Michał Strankowski

prof. dr hab. inż. Jan Szmidt

dr hab. Andrzej Wysmołek, prof. UW

dr hab. inż. Mariusz Zdrojek

# Spis treści

|   |           |
|---|-----------|
| <b>WYKŁAD PLENARNY .....</b>  | <b>10</b> |
| Engineering of thermoelectric properties in two-dimensional layered materials.....  | 11        |
| <b>WYSTĄPIENIA USTNE .....</b>  | <b>12</b> |
| Materiały kompozytowe na bazie grafenu do odsalania wody .....  | 13        |
| Badanie adsorpcji barwników przemysłowych na nanomateriałach węglowych.....   | 15        |
| Procesy katalizy heterogenicznej na powierzchni materiałów dwuwymiarowych badane z<br>pierwszych zasad.....   | 16        |
| Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna grafenu z grupami fosfonowymi .....  | 17        |
| Wytwarzanie dwuwymiarowych struktur węglowych bezpośrednio na powierzchniach metali<br>szlachetnych .....   | 19        |
| Warstwy kompozytowe nikiel/grafen wytwarzane metodą redukcji elektrochemicznej.....   | 20        |
| Pochodne grafenu otrzymywane metodą syntezy mechaniczno-chemicznej.....   | 21        |
| Charakterystyka bieżących uregulowań prawnych w obszarze nanotechnologii.....   | 23        |
| Morphology and electronic structure of graphene-like boron-carbon- nitrogen monolayers .....  | 25        |
| Cienkie warstwy molekularne układów hybrydowych tlenek grafenu-porfiryna.....   | 26        |
| Kilkuwarstwowy tlenek grafenu (FL-GO) i grafit ekspandujący (EG) - charakterystyka<br>porównawcza materiałów .....  | 28        |
| Grafen płatkowy w kompozytach polimerowych .....  | 30        |
| Polymer composites of exfoliated MoS <sub>2</sub> /M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> with improved thermal conductivity, thermal<br>stability and fire properties .....                         | 32        |
| Sączi celulozowe pokryte grafenem jako selektywne pochłaniacze związków organicznych .....  | 34        |
| Warstwy kompozytowe z osnową niklową i diamentem jako fazą dyspersyjną .....  | 35        |
| Optymalizacja warunków utleniania grafitu.....  | 36        |
| Nanokompozyty poliuretanowe zawierające pochodne grafenowe .....  | 37        |
| Sterowanie polem elektrostatycznym heksagonalnego azotku boru za pomocą skupionej wiązki<br>laserowej .....   | 38        |
| Widma rozpraszania ramanowskiego 1T-TaS <sub>2</sub> .....  | 39        |
| Badania procesów rozproszeniowych w grafenie na nanodrutach GaN, z końcówkami AlGaN<br>o różnej zawartości aluminium.....   | 40        |
| Self-Assembly of Hierarchical Porous Carbon Materials from Nanosized Metal-organic Complex<br>for High-Performance Symmetrical Supercapacitor .....   | 42        |
| Grafenowa fotosynteza: przekaz energii w grafenowych strukturach hybrydowych.....   | 43        |
| Badanie struktury elektronowej 1T-TaS <sub>2</sub> jako elementu układu hybrydowego z grafenem z<br>wykorzystaniem wysokotemperaturowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej HT-STM/STS .. | 44        |

|   |           |
|---|-----------|
| Próba wyjaśnienia istoty oddziaływań polarnych i niepolarnych adsorbatów z próbkami grafenu o różnych właściwościach.....   | 45        |
| Dispersive interactions in vertical graphene/h-BN heterostructures .....  | 46        |
| Wpływ pofałdowania płaszczyzn grafenowych budujących pory szczelinopodobne na równowagi reakcji chemicznych – modelowe badania Monte Carlo.....                         | 47        |
| Theoretical prediction of new 2D topological crystalline insulators built by C, O and H atoms ...   | 48        |
| Przyrządy grafenowe wysokich częstotliwości .....   | 49        |
| Study of the edge ferromagnetism in graphene and graphene oxide .....   | 50        |
| Mechanizm Elliotta-Yafeta relaksacji spinu w czarnym fosforze i innych materiałach 2D.....  | 51        |
| Badanie własności elektronowych układów grafen-izolator topologiczny .....  | 52        |
| Conduction electrons in graphene oxide .....  | 53        |
| Badanie temperaturowej zależności czasów życia kompleksów ekscytonowych w monowarstwach WSe <sub>2</sub> .....  | 54        |
| Resonant Raman enhancement and photoluminescence evolution in superacid treated MoS <sub>2</sub> monolayer.....   | 55        |
| <b>SESJA POSTEROWA .....</b>  | <b>57</b> |
| Studies of graphene oxide and reduced graphene oxide by means of electron spin resonance spectroscopy.....  | 58        |
| Otrzymywanie i właściwości membran celulozowych domieszkowanych tlenkiem grafenu .....  | 60        |
| Właściwości transportu elektronowego warstw rGO w funkcji temperatury .....   | 62        |
| Charakterystyka kilkuwarstwowego tlenku grafenu (FL-GO) na tle grafitu ekspandującego (EG) – zmiany spektralne .....  | 63        |
| Montmorillonite as the catalyst in the epoxidation/isomerization of monoterpenes with hydrogen peroxide.....  | 64        |
| MoS <sub>2</sub> -graphene / carbon flakes composites as catalysts for hydrogen evolution reaction and supercapacitors.....   | 66        |
| Modyfikacja powierzchni zredukowanego tlenku grafenu z zastosowaniem plazmy tlenowej .....  | 68        |
| Synteza, charakterystyka oraz fotokatalityczna aktywność nanokompozytów g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....   | 70        |
| Badanie wpływu nanocząstek srebra na przewodność oraz pojemność kondensatorów opartych na węglu aktywnym .....  | 71        |
| Wpływ defektów strukturalnych na zależności temperaturowe właściwości fononowych w grafenie CVD .....   | 72        |
| Mezoporowate płatki krzemionkowe funkcjonalizowane kwasem foliowym – synteza, funkcjonalizacja, degradacja.....   | 73        |
| Wpływ asymetrii wielkości jonów na właściwości termodynamiczno-strukturalne podwójnej warstwy elektrycznej wodnych roztworów elektrolitu na elektrodzie grafenowej..... | 74        |
| Powłoki kompozytowe z osnową niklową i grafenem jako fazą dyspersyjną .....   | 75        |



|  |    |
|--|----|
| Nanokompozyty kobalt/tlenki kobaltu/węgiel jako elektrokatalizatory do elektrolitycznego rozkładu wody.....  | 76 |
| „Styropian grafenowy” – nowe możliwości zastosowania grafenu płatkowego.....   | 77 |
| Otrzymywanie nanokompozytów opartych na polietylenie i eksfoliowanym disiarczku molibdenu w celu polepszenia właściwości termicznych .....         | 79 |
| Hexagonal boron nitride (h-BN) functionalization and its effect on L929 cell line culture .....  | 80 |
| Wysokoporowate struktury grafenowe .....   | 82 |
| Hydrofobowe pokrycia drewna na bazie grafenu i innych materiałów węglowych .....   | 83 |
| Otrzymywanie, charakterystyka oraz właściwości elektrochemiczne nanokompozytów HCS_GF84  |    |
| Polimery odpadowe jako źródło do otrzymywania nanokompozytów CNT_GF .....  | 85 |
| Badanie właściwości uniepalniających nanokompozytów opartych na disiarczku wolframu .....  | 86 |
| Two-dimensional MoS <sub>2</sub> /Pd nanocomposites as high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction and gas sorption..... | 87 |
| Kompozyty polimerowe z grafenem jako faza dyspersyjna .....  | 88 |
| Strukturalna modyfikacja mezoporowatych węgli za pomocą grafenu .....  | 90 |
| Wpływ defektów strukturalnych na właściwości elektryczne grafenu CVD.....  | 91 |
| Epoxidation of natural limonene extracted from orange peels with hydrogen peroxide on Ti-MCM-41 catalyst.....                                      | 92 |
| <b>INDEKS AUTORÓW</b> .....  | 96 |

## **WYKŁAD PLENARNY**

## Engineering of thermoelectric properties in two-dimensional layered materials

A. Szumska<sup>a,b</sup>, J.A. Majewski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa*

<sup>b</sup>*Blackett Laboratory, Imperial College London, Prince Consort Road, London SW7 2AZ, U.K*

*e-mail: jacek.majewski@fuw.edu.pl*

Graphene and other two-dimensional layered materials (such as silicene, germanene) have emerged recently as very promising candidates for novel devices for the electronics, optoelectronics, spintronics, quantum computing, and recently also for thermoelectric applications. The figure of merit for thermoelectric devices favors systems characterized by as large as possible electric and as low as possible thermal conductivity. Therefore, it has been proposed to introduce structural defects to these materials just to diminish their thermal conductivity. Here, we present results of *ab initio* calculations based on Nonequilibrium Green's function and density functional theories for graphene, silicene and germanene nanoribbons with various structural defects. Further, we consider also two-dimensional SiGe alloys. Our studies reveal that SiGe nanoribbons have much better thermoelectric characteristics than silicene and germanene. The figure of merit of SiGe reaches very promising values, exceeding the required for reasonable thermoelectric systems figure of two, already in very slightly defected SiGe

**Acknowledgements:** *This research has been supported by the NCN grant HARMONIA (Contact No. UMO-2013/10/M/ST3/00793)*

## **WYSTĄPIENIA USTNE**

## Materiały kompozytowe na bazie grafenu do odsalania wody

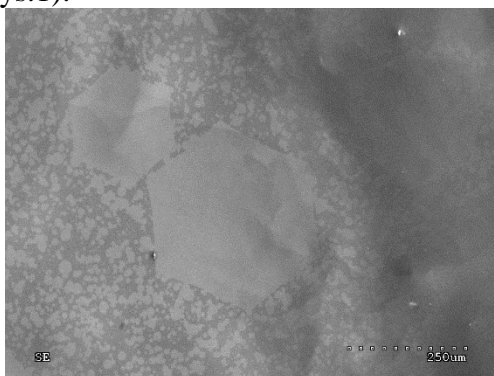
K. Dybowski<sup>1</sup>, P. Kula<sup>1</sup>, A. Jeziorna<sup>1</sup>, Ł. Kaczmarek<sup>1</sup>, T. Warga<sup>1</sup>, P. Zawadzki<sup>1</sup>,  
R. Atraszkiewicz<sup>1</sup>, K. Jakubowski<sup>1</sup>, Ł. Kołodziejczyk<sup>1</sup>, P. Kowalczyk<sup>1</sup>, T. Kazimierczak<sup>2</sup>,  
P. Wroński<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź  
e-mail: konrad.dybowski@p.lodz.pl

<sup>2)</sup> Amii Sp. z o.o., ul. Grabińska 23, 92-780 Łódź

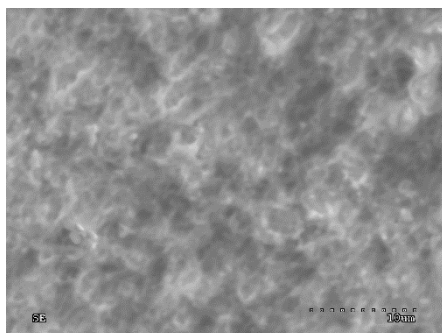
Grafen, ze względu na swą budowę i unikalne właściwości, może być doskonałym materiałem do selektywnego usuwania zanieczyszczeń z wody oraz do jej odsalania. Obecnie stosowane rozwiązania w tym zakresie bazują na procesie odwróconej osmozy. Membrany osmotyczne skutecznie usuwają nie tylko jony chloru i sodu, ale również wiele innych zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie. Proces ten wymaga jednak zastosowania wysokich ciśnień, co przekłada się na wydajność i znaczną energochłonność. Zastąpienie membrany osmotycznej warstwą grafenu, jak wykazują w obliczeniach naukowcy z Massachusetts Institute of Technology (MIT), może wielokrotnie zwiększyć wydajność procesu odsalania [1]. Wynika to przede wszystkim z grubości membrany - równej grubości pojedynczej warstwy atomów węgla, a przy tym stosunkowo wysokiej wytrzymałości mechanicznej [1-3]. Jednak, jak wykazano [1,4], warstwa grafenu w tym zastosowaniu musi być odpowiednio zdefektowana (porowata), aby nie stanowić bariery dla cząsteczek wody, jednocześnie zatrzymując jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Potwierdzono to, bazując na własnych obliczeniach w tym zakresie. Defektowanie grafenu może jednak zmniejszyć wytrzymałość takiej warstwy, tym samym uniemożliwić przedmiotowe zastosowanie.

Zaproponowane w tej publikacji rozwiązanie bazuje na monowarstwach polikrystalicznego grafenu, wytwarzanych metodą opracowaną w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej [5]. Jest to metoda wzrostu grafenu na metalicznej fazie ciekłej. Daje ona możliwość wytworzenia ciągłych warstw o wysokim stopniu uporządkowania, a co za tym idzie wysokiej wytrzymałości, z defektami strukturalnymi w postaci niskokątowych granic ziaren, dyslokacji, wakansów, które umożliwić mogą skuteczny proces filtracji (rys.1).



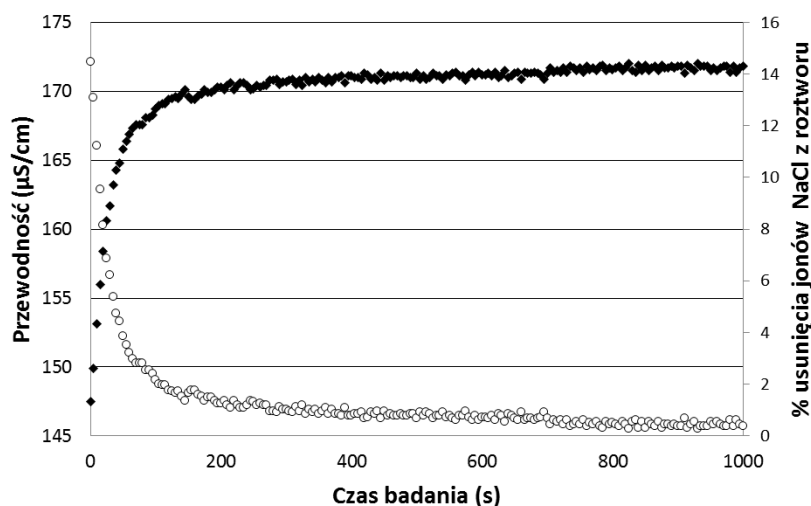
Rys. 1 Zarodkowanie i wzrost monowarstwy polikrystalicznego grafenu wytwarzanego na podłożu metalicznej fazy ciekłej. Obraz SEM.

Bazując na tak wytwarzanym grafenie zbudowano kompozyty, składające się z monowarstwy grafenu na nośnym porowatym podłożu polimerowym (poliamid) (rys.2). Wytworzone w ten sposób membrany kompozytowe poddano testom filtracji wody pod kątem usuwania jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  z roztworu o wyjściowym stężeniu 100 ppm NaCl. Membrany te wykazały zdolność odsalania na poziomie 15% (rys.3).



Rys. 2 Powierzchnia kompozytu wytworzonego z monowarstwy grafenu na porowatym podłożu poliamidowym. Obraz SEM.

Najintensywniej odsalanie zachodzi w pierwszej fazie filtracji (przez ok. 100 sek.) i stopniowo malej do zera. W tym samym czasie zmniejsza się również wielkość przepływu, od ok. 8.5 do 2 ml/min\*cm<sup>2</sup> przy stałym ciśnieniu wody na poziomie 0.2 MPa.



Rys. 3 Zmiana przewodności /stopnia usunięcia jonów NaCl z roztworu wodnego w wyniku filtracji na membranie grafenowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano wpływ ciągłości warstw polikrystalicznego grafenu na stopień usunięcia jonów soli z roztworu.

#### Literatura:

- [1] D. Cohen-Tanugi, J. Grossman, Water desalination across nanoporous graphene, *Nano Lett.* 12 (7) (July 2012) 3602–3608.
- [2] A. Geim, K. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (March 2007) 191–283.
- [3] J.d.L. Fuente, Properties of graphene, <http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties> (Accessed 25 December 2013)
- [4] E. Wang, R. Karnik, Water desalination: graphene cleans up water, *Nat. Nanotechnol.* (September 2012) 552–554
- [5] US 9 284 640, USA, Method of producing graphene from liquid metal, P. Kula, A. Rzepkowski. R. Pietrasik, R. Atraszkiewicz, K. Dybowski, W. Modrzyk, 2016

**Podziękowania:** Badania zrealizowano ze środków UE w ramach projektu nr POIR.04.01.04-00-0089/15, Działanie 4.1 „Badania naukowe i prace rozwojowe”, Poddziałanie 4.1.4 „Projekty aplikacyjne” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, 2014-2020, tytuł projektu: „Materiały kompozytowe na bazie grafenu przeznaczone do oczyszczania wody”

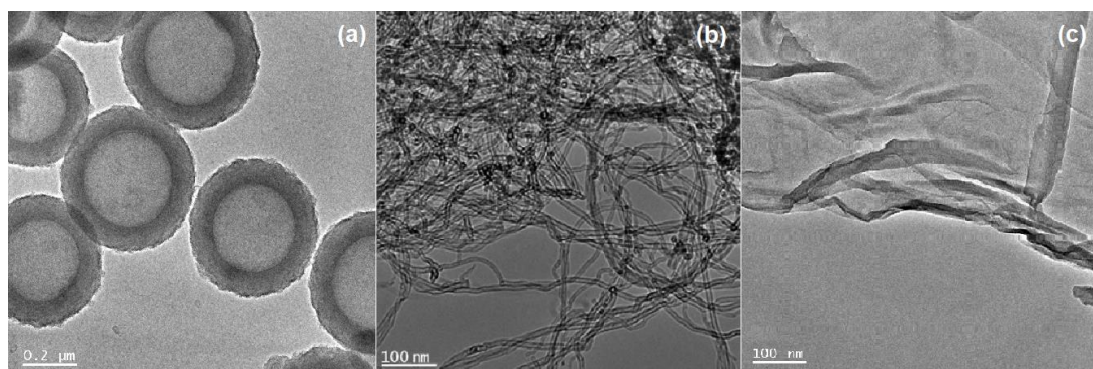
## Badanie adsorpcji barwników przemysłowych na nanomateriałach węglowych

W. Konicki

*Zakład Ochrony Środowiska, Instytut Inżynierii Transportu, Akademia Morska w Szczecinie,  
ul. H. Pobożnego 11, 70-507 Szczecin  
e-mail: w.konicki@am.szczecin.pl*

Jednym z głównych problemów związanych z ochroną środowiska jest usuwanie toksycznych zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków przemysłowych w postaci barwników. Potencjalnym źródłem tych zanieczyszczeń jest głównie przemysł tekstylny, farbiarski, papierniczy, skurzany, tworzyw sztucznych oraz spożywczy. Obecność nawet bardzo niskich stężeń barwników w wodzie prowadzi do redukcji przenikania światła, hamując tym samym proces fotosyntezy flory wodnej. Jednocześnie, część barwników przemysłowych charakteryzuje się działaniem rakotwórczym, mutagennym i teratogennym, a także toksycznością w stosunku do ludzi, mikroorganizmów i ryb [1].

Mając na uwadze powyższe fakty przeprowadzono badania związane z usuwaniem przemysłowych barwników anionowych i kationowych za pomocą nanomateriałów węglowych w formie nanosfer, wielościennych nanorurek oraz tlenku grafenu (Rys. 1).



Rys. 1. HRTEM nanosfer węglowych (a), wielościennych nanorurek węglowych (b) oraz tlenku grafenu (c)

Materiały zostały scharakteryzowane za pomocą analizy FTIR, TGA, AFM, SEM, HRTEM, BET, Ramana oraz zeta potencjału. Badania prowadzono z uwzględnieniem początkowego stężenia barwnika w roztworze ( $5\text{--}58\text{ mg L}^{-1}$ ), początkowego pH roztworu ( $3\text{--}11.7$ ) oraz wpływu temperatury ( $20\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ) na proces adsorpcji. W celu zbadania mechanizmu oraz określenia szybkości procesu kontrolującego etap adsorpcji zastosowano model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa. Badania równowagi adsorpcyjnej dla układu ciecz-ciało stałe z jednoczesnym wyznaczeniem parametrów charakteryzujących zdolność adsorpcyjną nanomateriału zostały przeprowadzone z wykorzystaniem modelu adsorpcji Langmuira oraz Freundlicha. Wyznaczone zostały także parametry termodynamiczne procesu jak entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ), entropia ( $\Delta S^{\circ}$ ) oraz energia swobodna Gibbsa ( $\Delta G^{\circ}$ ). Otrzymane wyniki badań wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny nanomateriałów węglowych, jako adsorbentów zanieczyszczeń w postaci barwników przemysłowych z fazy ciekłej.

### Literatura:

[1] Y.-R. Zhang, P. Su, J. Huang, Q.-R. Wang, B.-X. Zhao, Chem. Eng. J. 262 (2015) 313–318.

**Podziękowania:** Autor wyraża podziękowania za merytoryczne wsparcie Pani prof. dr hab. Ewie Mijowskiej, Pani dr inż. Małgorzacie Aleksandrak oraz Panu dr inż. Krzysztofowi Cendrowskiemu.

## Procesy katalizy heterogenicznej na powierzchni materiałów dwuwymiarowych badane z pierwszych zasad

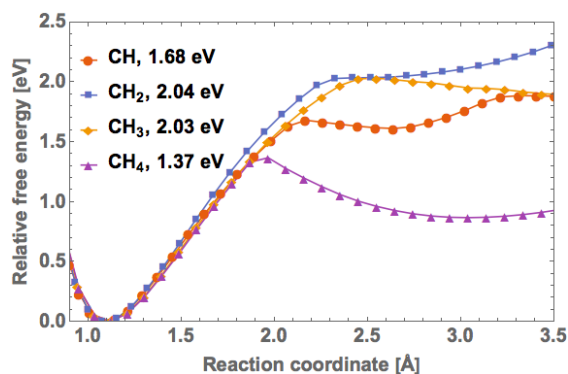
M. Wlazło, J.A. Majewski

Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Mateusz.Wlazlo@fuw.edu.pl

Reakcje odwodornienia metanu opisane równaniem  $\text{CH}_n \rightarrow \text{CH}_{n-1} + \text{H}$  ( $n = 4,3,2,1$ ) zachodzące na powierzchni grafenu mają olbrzymie znaczenie dla zrozumienia procesów wzrostu grafenu w metodzie osadzania z fazy gazowej (CVD) z węglowodorami jako prekursorami. Do badania takich reakcji użyliśmy dynamiki molekularnej opartej na obliczeniach sił atomowych z pierwszych zasad w oparciu o teorię funkcjonału gęstości. Takie metody pozwalają w pierwszej kolejności na obliczenie sił działających na poszczególne atomy z dużą dokładnością, a dalej na określenie zależności energii rozpadu cząstki i adsorpcji produktu w funkcji odpowiednio wybranej współrzędnej reakcji (RC) oraz wyznaczenie barier energetycznych na dysocjację wodoru. Symulacje zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej (300K) oraz charakterystycznej temperaturze dla wzrostu grafenu metodą CVD (1200K) stosując poprzednio opisaną procedurę [1].

Otrzymane bariery energetyczne dla kolejnych etapów odwodornienia metanu na powierzchni grafenu (patrz rysunek 1) wynoszą odpowiednio 1.68, 2.04, 2.03, 1.37 eV i są znacznie niższe od odpowiednich energii zmierzonych dla izolowanych frakcji gazowych, wynoszących odpowiednio 4.55, 4.79, 4.39, oraz 3.51 eV [2]. Obliczenia wyraźnie pokazują, że powierzchnia grafenu działa jak katalizator reakcji odwodornienia. Podobne wyniki otrzymano wcześniej dla symulacji wzrostu grafenu CVD z prekursorem metanu na powierzchni nikielu, gdzie bariery na kolejne odwodornienie są jeszcze niższe niż w przypadku grafenu [3].



Rys. 1 Zależność swobodnej energii Helmholtza od współrzędnej reakcji (RC) dla wszystkich etapów reakcji chemicznych odwodornienia metanu obrazująca wielkość barier energetycznych.

### Literatura:

- [1] T. Mulders et al., J. Chem. Phys. 104, (2015).
- [2] S. J. Blanksby, G.B. Ellison, Acc. Chem. Res. 36, 255 (2003).
- [3] R. Arifin et al., Eur. Phys. J. B 88, 303 (2015).

**Podziękowania:** Praca finansowana przez NCBiR w ramach polsko-norweskiego projektu SHALESEQ (EEA Grant PL12-0109).



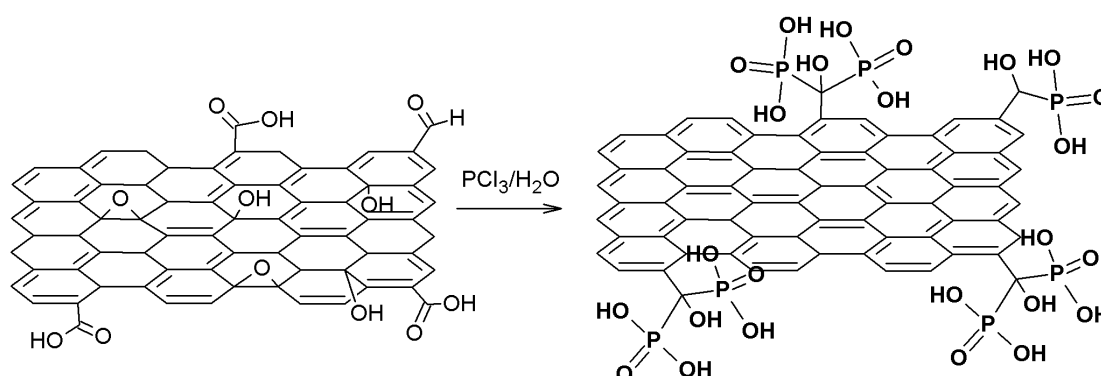
## Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna grafenu z grupami fosfonowymi

K. Żelechowska, M. Przeźniak-Welenc, M. Łapiński

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,  
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: kzelechowska@mif.pg.gda.pl

Pochodne kwasów fosfonowych stanowią liczną i użyteczną grupę związków. Są stosowane jako kompleksony w chromatografii wymiennej oraz do ekstrakcyjnego rozdzielania pierwiastków, mają katalityczny wpływ na szereg reakcji chemicznych [1]. Pochodne bisfosfonowe są stosowane w leczeniu osteoporozy, jako związki powierzchniowo czynne, inhibitory korozji i inne [1,2]. Funkcjonalizacja nanomateriałów węglowych, w tym również grafenu, zwiększa obszar możliwych zastosowań tych materiałów. Pochodne grafenu z grupami fosfonowymi mogą być wykorzystane m. in. jako efektywne adsorbenty do usuwania jonów metali z wody, katalizatory, składniki kompozytów czy obiecujące materiały dla inżynierii biomedycznej. Jednakże, metody wprowadzania na nanomateriały węglowe grup zawierających fosfor są mało znane. W literaturze znaleźć można zaledwie dwie prace dotyczące przyłączania grup zawierających fosfor bezpośrednio do węglowej sieci pochodnych grafenu. Liu i inni sfunkcjonalizowali tlenek grafenu (GO) w tzw. reakcji Arbuzova otrzymując GO z grupami fosfonowymi [3]. Opisany jest także sposób otrzymywania grafenu z grupami fosfonowymi na krawędziach płaszczyzn węglowych polegający na mieleniu w młynie kulowym grafitu i czerwonego fosforu [4].

W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania pochodnych grafenu z grupami fosfonowymi, wykorzystując znaną reakcję otrzymywania związków gem-fosfonowych. Metoda ta bazuje na reakcji grupy karboksylowej z  $\text{PCl}_3$  w obecności wody [5-7]. Jak wiadomo, GO, będąc utlenioną formą grafenu posiada tlenowe grupy funkcyjne, spośród których grupy karboksylowe znajdują się w większości na krawędziach. W reakcji pokazanej na Rys. 1 otrzymano pochodną grafenu z grupami fosfonowymi i bisfosfonowymi przyłączonymi głównie do krawędzi arkuszy grafenowych.



Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania pochodnej grafenu z grupami fosfonowymi

Otrzymany materiał scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (FTIR, Raman, XPS, UV-vis, XRD), mikroskopowymi (SEM) oraz z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej ze skaningową kalorymetrią różnicową. Wyniki analiz potwierdziły efektywność zaproponowanej metody funkcjonalizacji. Co więcej przeprowadzone badania elektryczne pokazały, że funkcjonalizacja zaszła z jednoczesną redukcją GO, co potwierdziła niska wartość energii aktywacji, równa 0.014 eV.

Zaletą zaproponowanego rozwiązania jest jednoetapowy przebieg oraz możliwość prowadzenia reakcji bezrozpuszczalnikowo (ciekle reagenty stanowią medium reakcyjne), a nadmiar ciekłych reagentów można w łatwy sposób usunąć (np. zdekantować lub oddestylować) i wykorzystać w kolejnej reakcji. W metodzie tej wykorzystuje się tanie i łatwo dostępne odczynniki, dzięki czemu jest szansa na wykorzystanie jej w produkcji na dużą skalę.

**Literatura:**

- [1] D. W. Allen, B. J. Walker. Organophosphorous chemistry. The Royal Society of Chemistry, 1997
- [2] E. Chmielewska, P. Kafarski, *Molecules* 21 (2016) 1474(26)
- [3] X. Liu et al. *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 56-64
- [4] M-J Kim et al. *ACS Nano* 2014 8(3) 2820–2825
- [5] V. D. Romanenko and V. P. Kukhar *ARKIVOC* 2012 (iv) 127-166
- [6] K. Żelechowska, M. Przeźniak-Welenc, M. Łapiński, I. Kondratowicz, T. Miruszewski, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 1094–1103
- [7] K. Żelechowska, J.F. Biernat. Zgłoszenie patentowe „Sposób modyfikowania grupami bisfosfonowymi i/lub fosfonowymi materiałów węglowych zwłaszcza nanomateriałów” 2016

**Podziękowania:** *Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Nr2016/23/D/ST5/02800*

## Wytwarzanie dwuwymiarowych struktur węglowych bezpośrednio na powierzchniach metali szlachetnych

R. Zuzak<sup>1</sup>, S. Godlewski<sup>1</sup>, M. Kolmer<sup>1</sup>, M. Szymonski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre for Nanometer-Scale Science and Advanced Materials, NANOSAM, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Lojasiewicza 11, 30-348 Krakow, Jagiellonian University in Krakow, Poland

Dzięki reakcjom przeprowadzanym bezpośrednio na powierzchniach metali szlachetnych (Au, Ag, Cu) możliwe jest wytwarzanie struktur molekularnych z atomową precyzją i pozbawionych defektów strukturalnych. Przykładem takich struktur mogą być wstążki grafenowe, czyli cienkie (poniżej 50 nm) paski grafenu. [1,2]. Jak wiadomo z badań teoretycznych, a także eksperymentalnych obiekty takie posiadają szereg ciekawych właściwości takich jak na przykład zależność przerwy wzbronionej od szerokości wstążki[3], czy zmiana właściwości elektronowych/magnetycznych w zależności od rodzaju brzegu. Metody syntezy na powierzchni pozwalają także na wytwarzanie innych ciekawych struktur molekularnych. Przykładem takich struktur mogą być poliaceny dłuższe niż pentacen, które z racji dużej reaktywności są niestabilne i nie daje się ich wytworzyć przy użyciu klasycznych metod syntezy chemicznej.

W prezentacji przedstawione zostaną wyniki uzyskane przy użyciu niskotemperaturowego mikroskopu prądu tunelowego pracującego w ultra wysokiej próżni. Zaprezentowana zostanie nowa metoda pozwalająca na wytwarzanie wstążek grafenowych domieszkowanych atomami chloru. Przedstawiona zostanie metoda transformacji bezpośrednio na powierzchni złota (111) pomiędzy wstążkami domieszkowanymi, a niedomieszkowanymi. Dodatkowo zaprezentowana zostanie wstępna analiza struktury elektronowej otrzymanych wstążek grafenowych. W drugiej części prezentacji zaprezentowana zostanie nowa metoda pozwalająca na wytwarzanie długich poliacenów, to znaczy acenów dłuższych niż pentacen. Przedstawiona zostanie analiza struktury elektronowej z wykazaniem wielkości przerwy wzbronionej takich poliacenów.

### Literatura:

- [1] J. Cai et al., Nature 466, 470 (2010)
- [2] L. Grill et al., Nat. Nanotechnol. 7, 713 – 717 (2012)
- [3] J. Cai et al., Nat. Nanotechnol. 9, 896–900 (2014)

## **Warstwy kompozytowe nikiel/grafen wytwarzane metodą redukcji elektrochemicznej**

G. Cieślak, M. Trzaska

*Institut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa  
e-mail: grzegorz.cieslak@imp.edu.pl*

W pracy przedstawiono wyniki badań warstw kompozytowych nikiel/grafen (Ni/Gn) wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu stalowym. Opisano sposób wytwarzania warstw kompozytowych z nanokrystaliczną osnową niklową oraz fazą dyspersyjną w postaci płatków grafenu. W celach porównawczych badania obejmowały również nanokrystaliczne warstwy Ni bez wbudowanych płatków grafenu. Grafen charakteryzowano za pomocą spektrometrii Ramana oraz transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Przedstawiono wyniki badań struktury, morfologii warstwy niklowej oraz warstw kompozytowych Ni/Gn wytworzonych w kąpeli o różnej zawartości grafenu. Materiał warstw charakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopii świetlnej, spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wykonano pomiary mikrotwardości metodą Knoopa przy obciążeniu 10 G, określono stopień rozwinięcia powierzchni za pomocą mikroskopu świetlnego z funkcją 3D oraz badania połączenia wytworzonych warstw z podłożem za pomocą testu zarysowania na maszynie scratch tester. Określono wpływ grafenu na budowę i właściwości warstw kompozytowych osadzanych z kąpeli o różnej zawartości grafenu.

Słowa kluczowe: grafen, warstwy Ni/grafen, elektroosadzanie, nanokompozyty

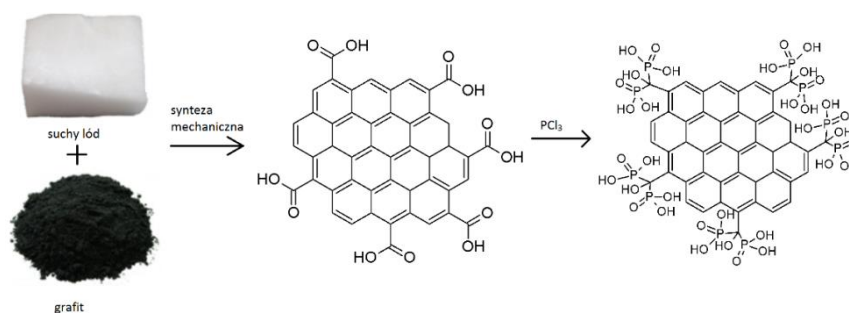
## Pochodne grafenu otrzymywane metodą syntezy mechaniczno-chemicznej

R. Olszewski, M. Łapiński, M. Prześniak-Welenc, K. Żelechowska

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-223 Gdańsk,  
e-mail: rolszewski@mif.pg.gda.pl

Grafen i jego pochodne można otrzymać w procesach prowadzonych w fazie gazowej, ciekłej lub stałej. Najwyższej jakości grafen otrzymuje się metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), jednakże jest to metoda droga i wymagająca specjalistycznej aparatury. Dużym zainteresowaniem cieszą się tzw. metody mokre, których zdecydowaną zaletą jest niski koszt produkcji. Wadą metod mokrych jest m. in. niska jakość otrzymywanego grafenu i pochodnych oraz duża ilość generowanych odpadów. Najmniej znane są metody mechanosyntezy prowadzone w fazie stałej. Istnieje zaledwie kilka doniesień literaturowych dotyczących wytwarzania grafenu i pochodnych z wykorzystaniem metod mechanicznych [1]. Opisane są reakcje syntezy mechanicznej z użyciem m.in. suchego lodu [2], fosforu [3], siarki [4] oraz wodorotlenku potasu [5]. Interesującym przykładem jest możliwość mechanosyntezy tlenku grafenu z wykorzystaniem grafitu i suchego lodu. [2] Proces ten umożliwia wprowadzanie tlenowych grup funkcyjnych do materiału, które zmieniają jego właściwości fizyko-chemiczne. Otrzymany w ten sposób materiał może być dalej funkcjonalizowany, podobnie jak produkt otrzymany metodami mokrej syntezy. Jednak w przeciwieństwie do metod mokrych, synteza mechaniczna ma wiele zalet. Jest to metoda nieskomplikowana, generuje znikomą ilość odpadów, które nie są toksyczne. Istnieje możliwość kontroli procesu syntezy poprzez sterowanie czasem i intensywnością mielenia. Niewielkim kosztem metoda ta może być wykorzystana do produkcji tlenku grafenu w dużych ilościach.

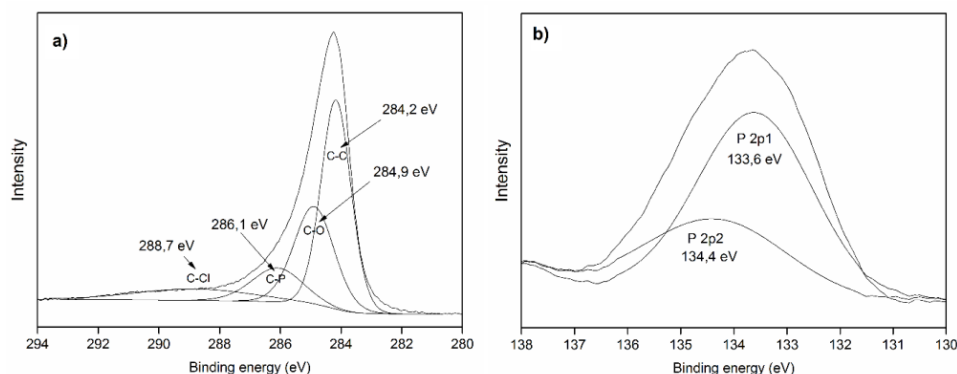
Celem badań jest zaproponowanie i udoskonalenie metody mechanosyntezy pochodnych grafenu. Wybrano metodę mielenia czystego grafitu w młynie kulowym w obecności suchego lodu, jako efektywną w produkcji grafenu sfunkcjonalizowanego grupami karboksylowymi. Następnie, grupy karboksylowe zostały przekształcone w grupy bisfosfonowe w jednoetapowej reakcji z udziałem  $\text{PCl}_3$  w środowisku wodnym. Ideę procesu syntezy materiału przedstawiono na poniższym schemacie (Rys. 1):



Rys. 1. Mechanizm syntezy materiału

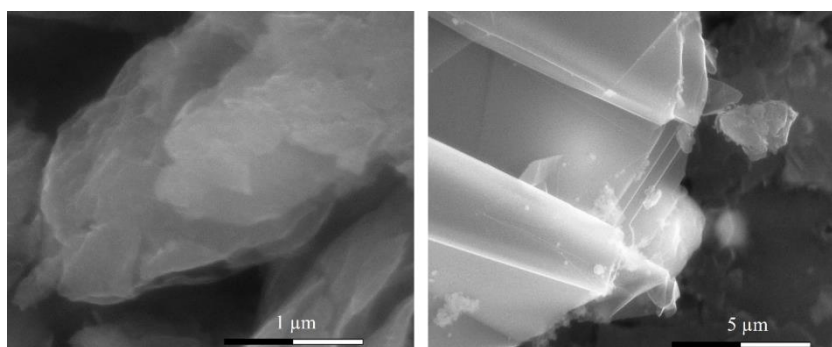
Przeprowadzono serię badań otrzymanego materiału. Materiał został scharakteryzowany metodami spektroskopowymi takimi jak: spektroskopia Ramana, spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR), spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), oraz mikroskopowymi (SEM) wraz ze spektroskopią dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX). Przeprowadzona została również analiza termogravimetryczna (TG) wraz ze skaningową kalorymetrią różnicową (DSC).

Badania potwierdziły efektywność obranej metody syntezy. Widmo XPS, potwierdza obecność fosforu w materiale. Przedstawiono wybrane zakresy tego widma (Rys. 2): wartość energii poziomu C 1s z dopasowanymi liniami przesunięć chemicznych (Rys. 2a) poziomu P 2p (Rys. 2b).



Rys. 2 Wysokorozdzielcze widma XPS a) C 1s oraz b) P 2p

Na obrazach uzyskanych przy użyciu SEM, można dostrzec charakterystyczną warstwową strukturę otrzymanego materiału. Materiał ma niedużą wielkość ziarna po procesie mechanosyntezy, co jest efektem mielenia. (Rys. 3):



Rys. 3 Obrazy uzyskane za pomocą SEM

Wytworzony materiał węglowy, ze względu na swoją budowę ma wiele potencjalnych zastosowań. Otrzymana pochodna grafenu z wieloprotonowymi grupami bisfosfonowymi może stanowić obiecujący materiał dla zastosowań, gdzie wykorzystywane jest przewodnictwo jonowe. [6] Rozwinięta powierzchnia właściwa i wysokie powinowactwo grup fosfonowych do dwuwartościowych kationów metali, może znaleźć zastosowanie w adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych. [7]

#### Literatura:

- [1] X. Fan, D. W. Chang, X. Chen, J.-B. Baek, and L. Dai, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 11, pp. 52–58, 2016.
- [2] I.-Y. Jeon *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 15, pp. 5588–93, Apr. 2012.
- [3] M.-J. Kim, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, L. Dai, and J.-B. Baek, *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2820–2825, Mar. 2014.
- [4] I.-Y. Jeon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1386–1393, Jan. 2013.
- [5] L. Yan *et al.*, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, p. 8367, 2012.
- [6] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, and C. E. Banks, *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 4873–4885, 2011.
- [7] X. Liu, J. Li, X. Wang, C. Chen, and X. Wang, *J. Nucl. Mater.*, vol. 466, pp. 56–64, 2015.

**Podziękowania:** Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Nr 2016/23/D/ST5/02800

## **Charakterystyka bieżących uregulowań prawnych w obszarze nanotechnologii**

M. Jurewicz

*Katedra Marketingu i Przedsiębiorczości, Wydział Zarządzania,  
Politechnika Białostocka, ul. Ojca Tarasiuka 2, 16-001 Kleosin  
e-mail: m.jurewicz@pb.edu.pl*

Innowacyjne aplikacje nanotechnologii powinny być wykorzystywane z zapewnieniem urzeczywistnienia celów polityk społecznych UE, wymienionych w art. 168, 169 i 191 Traktatu o funkcjonowaniu Unii Europejskiej [1], tj. wysokiego poziomu ochrony zdrowia ludzi, ochrony konsumentów i ochrony środowiska. Na podstawie komunikatu Komisji „Aspekty regulacyjne nanomateriałów” [2] wyzwaniem w odniesieniu do legislacji UE w obszarze nanotechnologii jest więc zagwarantowanie społeczeństwu możliwości czerpania korzyści z jej nowatorskich zastosowań przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa stosowania nanotechnologii.

Europejskie uregulowania prawne nawiązujące dosłownie do nanomateriałów wprowadzono dotychczas wyłącznie dla żywności, opakowań do żywności, kosmetyków i produktów biobójczych. Zapewnieniu bezpieczeństwa wykorzystywania nanotechnologii w tych produktach służą wymagania: przedstawiania szczegółowych informacji dotyczących nanomateriałów, a także eksperckiej oceny ryzyka przeprowadzanej dla każdego przypadku oddzielnie oraz uzyskania zezwolenia i wpisu do unijnych wykazów, zgłaszania zastosowania nanomateriałów oraz oznakowywania składników obecnych w postaci nanomateriałów. Prawodawstwo UE mające zastosowanie do substancji chemicznych oraz innych niż wymienione produkty nie rozróżnia chemikaliów i produktów konwencjonalnych oraz substancji chemicznych w postaci nanomateriałów i produktów zawierających nanomateriały. Celem wprowadzenia szczegółowych uregulowań prawnych nawiązujących do nanotechnologii jest zbieranie informacji i kontrola niewiadomego ryzyka dla ludzi i środowiska stwarzanego przez nanomateriały. Odpowiednie obowiązki zgłaszania stosowania nanomateriałów i wymogi dotyczące przedkładania danych wydają się stanowić podstawowy warunek umożliwiający trafne podejście regulacyjne w obszarze nanotechnologii [3]. Brak wymogów zgłaszania wykorzystania nanomateriałów lub rejestracji uniemożliwia uzyskanie pełnego przeglądu nanomateriałów, które znajdują się na rynku UE, zwłaszcza w obliczu szybkiego wzrostu ich komercyjnych zastosowań. Ze względu na brak przejrzystości rynku władze odpowiedzialne za nadzór rynku nie byłyby w stanie zareagować, jeśli okazałoby się, że pewien nanomateriał stwarza ryzyko dla zdrowia lub środowiska [4]. Skuteczność środków nadzoru rynku, które mogą stosować władze względem wprowadzonych do obrotu substancji chemicznych w formie nanomateriałów i produktów mających w składzie nanomateriały, jest uzależniona od poprawy zaawansowania wiedzy naukowej dotyczącej metod wykrywania i badania nanomateriałów. Uwydatnia się potrzebę sporządzenia obowiązkowego rejestru produktów zawierających nanomateriały, który zapewniłby kompleksowy obraz asortymentu tych produktów i ich zastosowań [5].

Wskazane jest zagwarantowanie społeczeństwu dostępu do szczegółowych informacji na temat swoistych cech nanomateriałów, w następstwie których stosowanie nanotechnologii w substancjach chemicznych i produktach powoduje wielorakie korzyści, ale także wiąże się z potencjalnym ryzykiem dla zdrowia ludzi i środowiska. Bazą wiedzy dotyczącej nanomateriałów powinny być zwłaszcza, tworzone przez instytucje UE lub właściwe organy państw członkowskich, źródła internetowe oraz rejestry. Wspólne Centrum Badawcze

Komisji Europejskiej (JRC) stworzyło platformę internetową na temat nanomateriałów, zaś rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 1223/2009/WE dotyczące produktów kosmetycznych[6], jako pierwszy akt prawny UE, w art. 16 ust. 10 lit. a stanowi o obowiązku Komisji sporządzenia rejestru nanomateriałów stosowanych w kosmetykach i podania go do wiadomości publicznej. Należy również podkreślić potrzebę sukcesywnej poprawy zaawansowania wiedzy naukowej w odniesieniu do charakterystyki i metod pomiarów nanomateriałów oraz ich ewentualnego działania toksycznego.

Referat na podstawie artykułu autora pt. „Kilka uwag na temat aktualnego stanu uregulowań prawnych UE w obszarze nanotechnologii” w czasopiśmie Prawo Europejskie w Praktyce 5 (2016) 39-42.

**Literatura:**

[1] Dz. U. C 326 z 26.10.2012, s. 47.

[2] COM(2008) 366 z 17.06.2008.

[3] E. Vogelesang-Stoute, Regulating Nanomaterials, Bottlenecks and Perspectives in EU Legislation on Chemicals and Products, European Energy and Environmental Law Review 21(1) (2012) 41-50.

[4] D. Azoulay, V. Buonsante, Regulation of Nanomaterials in the EU: Proposed Measures to Fill in the Gap, StoffRecht 3 (2014) 114-120.

[5] Ibidem, 114-120.

[6] Dz. U. L 342 z 22.12.2009, s. 59, ze zm.



## Morphology and electronic structure of graphene-like boron-carbon-nitrogen monolayers

A. Jamróz, J.A. Majewski

*Faculty of Physics, University of Warsaw, Warsaw, Poland*

Two-dimensional materials such as graphene and hexagonal boron nitride continue to be under interest of scientist due to their very appealing properties. Putting them together in the form of an alloy opens new perspectives for materials engineering. B and N are natural dopants for carbon systems (*p*- and *n*-type respectively) and there are already many reports on doped graphene layers and more generally B-GL, N-GL and B-C-N 2D alloys. A fundamental issue then is to provide quantitative measure of ordering among constituent atoms and to quantify the alloy position between its extreme phases (completely random alloy or perfectly ordered crystal). Another important point is dependence of the alloy's electronic structure on the concentration of constituting elements and morphology.

In our previous studies, it has been shown that  $B_xC_{1-x}$ ,  $N_xC_{1-x}$ , and  $B_xC_{1-x-y}N_y$  alloys in honeycomb structure exhibit short-range order and deviate strongly from the random alloys. Presence of defects (edges, vacancies, 5-7 defects) changes locally abovementioned picture, mostly due to the higher possible local concentrations of B(N) atoms in the direct neighborhood of defects. However, overall picture of atomic correlations remains valid.

Here, we report on further studies of the B-C-N structures, focusing on determination of equilibrium configurations and positions of atoms substituting carbon in the lattice. This analysis is based on Monte Carlo (MC) method in NVT Metropolis ensemble and the Valence Force Field (VFF) approach in order to calculate energies of systems containing several thousands of atoms. We use Tersoff bond-order potential [1] for C, N, and B atoms as parameterized by Matsunaga [2]. We have considered also small random displacements of atoms within the lattice to mimic the thermal vibrations. This extended approach leads to very interesting results, especially in the structures with reduced periodicity (nanoribbons and nanoflakes) where one observes stabilization of the B-C-N systems with areas of slightly buckled h-BN regions and remaining flat graphene areas. The behavior of binary alloys (graphene doped with B and N) becomes also more dynamic when atomic vibrations are considered. Specifically, B atoms tend to move out of GL plane as they have bigger dimensions than carbon atoms, and this behavior is even more pronounced near the edges and vacancies. Having determined (quasi) equilibrium geometry, we calculate the electronic structure of the studied alloys employing the tight-binding method. This allows for analysis of influence of local morphology in alloys on their electronic structure quantified by, e.g., density of states and band-gap.

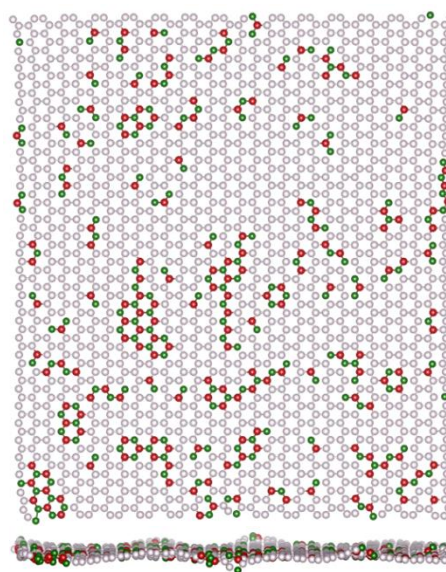


Fig. 1. Positions of C (grey), B (green), and N (red) atoms after simulations of nanoflake containing 1800 atoms with 10% B and 10% N, at 300K. Thermal vibrations of atoms were included in the MC simulations.

**Acknowledgements:** *This research has been supported by the NCN grant HARMONIA (Contact No. UMO-2013/10/M/ST3/00793).*

### Literatura:

- [1] J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, **37**, 6991 (1988).
- [2] N. Matsunaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 48 (2000).

## Cienkie warstwy molekularne układów hybrydowych tlenek grafenu-porfiryna

N. Rosiak<sup>1,2</sup>, A. Bogucki<sup>1</sup>, M. Kawa<sup>3</sup>, K. Lewandowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

<sup>2</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

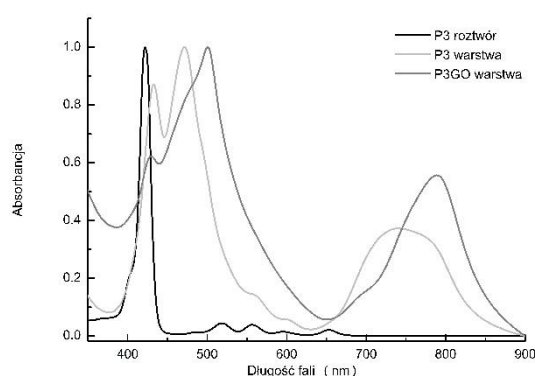
<sup>3</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

e-mail: natalia3991@wp.pl

Tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO) są bardzo interesujące ze względu na biokompatybilność, stabilność, a co najważniejsze wykazują silną aktywność powierzchniową. To z kolei pozwala na łączenie ich ze strukturami o właściwościach zarówno donorowych jak i akceptorowych [1,2]. Do tej pory powstało już wiele prac, które opisują układy hybrydowe tego typu, w tym także struktury cienkowarstwowe pokazując ich potencjał zastosowania w optoelektronice i fotowoltaice molekularnej [3,4]. Niemniej jednak ich otrzymanie wiąże się zazwyczaj z dość skomplikowanymi syntezami [5].

W naszych badaniach do modyfikacji GO użyte zostały dwie porfiryny: 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroksyfenylo)-21H,23H-porphine (P3) oraz 5,10,15,20-tetrakis-(4-karboksyfenylo)21H,23H-porphine (P6), różniące się podstawnikami, którymi były pierścienie fenylowe z grupami hydro- i karboksylowymi. Układy hybrydowe uzyskano na drodze sonikacji. Niniejsza praca dotyczy badań spektroskopowych w zakresie UV-Vis i IR w świetle niespolaryzowanym i spolaryzowanym.

Pomiary spektroskopowe wykazały silne oddziaływania międzycząsteczkowe zarówno między molekułami porfiryn jak i porfirynami i GO w cienkich warstwach molekularnych otrzymanych metodą drop-casting. Badania pokazały również jak silny wpływ na własności spektroskopowe mają przyłączone do porfiryn grupy hydro- i karboksylowe. W badanych układach GO-porfiryna występują bowiem zarówno oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  stacking, wiązania wodorowe jak i wiązania kowalencyjne, na które również wpływ mają podstawniki porfirynowe. Pomiary widm w świetle spolaryzowanym dały natomiast informacje o orientacji porfiryn w strukturach cienkowarstwowych, która również ma wpływ na charakter wzajemnych oddziaływań w utworzonych kompleksach [6].



Rys. 1. Widmo absorpcji cienkich warstw molekularnych porfiryny P3 i układu GO-P3 w porównaniu z widmem roztworu P3.

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedzione zostało, że wybór odpowiednich modyfikatorów, nawet niewiele różniących się między sobą ma znaczący wpływ na własności otrzymanych kompozytów. To z kolei jest istotne przy konstruowaniu urządzeń optoelektronicznych i fotowoltaicznych.

**Literatura:**

- [1] N. Karousis, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, J. Mater. Chem. C. 21 (2011) 109 - 117.
- [2] G. Venugopal, K. Krishnamoorthy, R. Mohan, S. J. Kim, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 29-33.
- [3] J. Geng, H.-T. Jung, J. Phys. Chem. 114 (2010) 8227-8234.
- [4] J. Shu, Z. Qiu, Q. Wei, J. Zhuang, D. Tang, 5 (2015) 15113.
- [5] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichke, Chem Rev. 104 (2004) 4891-4945.
- [6] N. Rosiak, Praca magisterska (2017).

**Podziękowania:** *Praca naukowa finansowana w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Juventus Plus” w latach 2015-2017 nr projektu IP2014 025673, oraz z Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 9 (grant nr UMO-2015/17/B/ST8/01783).*

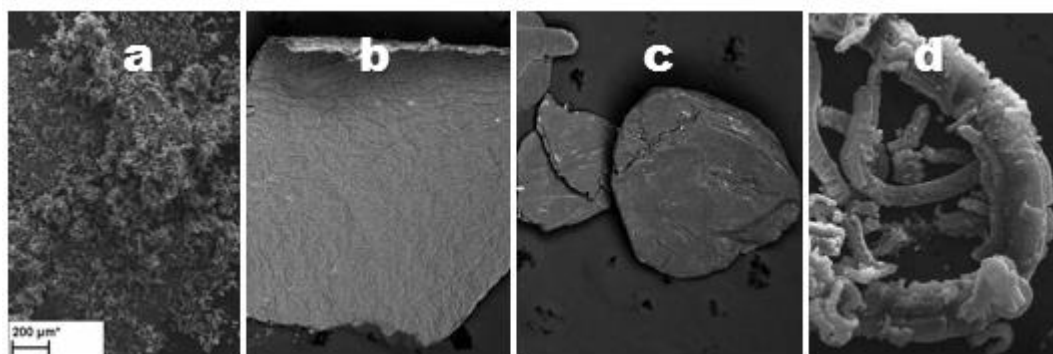
## Kilkuwarstwowy tlenek grafenu (FL-GO) i grafit ekspandujący (EG) - charakterystyka porównawcza materiałów

G. Trykowski\*, S. Biniak\*, L. Stobiński\*\*, A. Małolepszy\*\*

\*Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń;

\*\*Laboratorium Grafenowe Politechniki Warszawskiej, ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

Zaprezentowano badania porównawcze tlenku grafenu/grafitu i grafitu ekspandującego wykonane następującymi metodami: spektrofotometrii Ramana i IR sprzężonymi z mikroskopem optycznym oraz spektroskopii rentgenowskiej EDX sprzężonej z mikroskopami elektronowymi SEM i TEM.

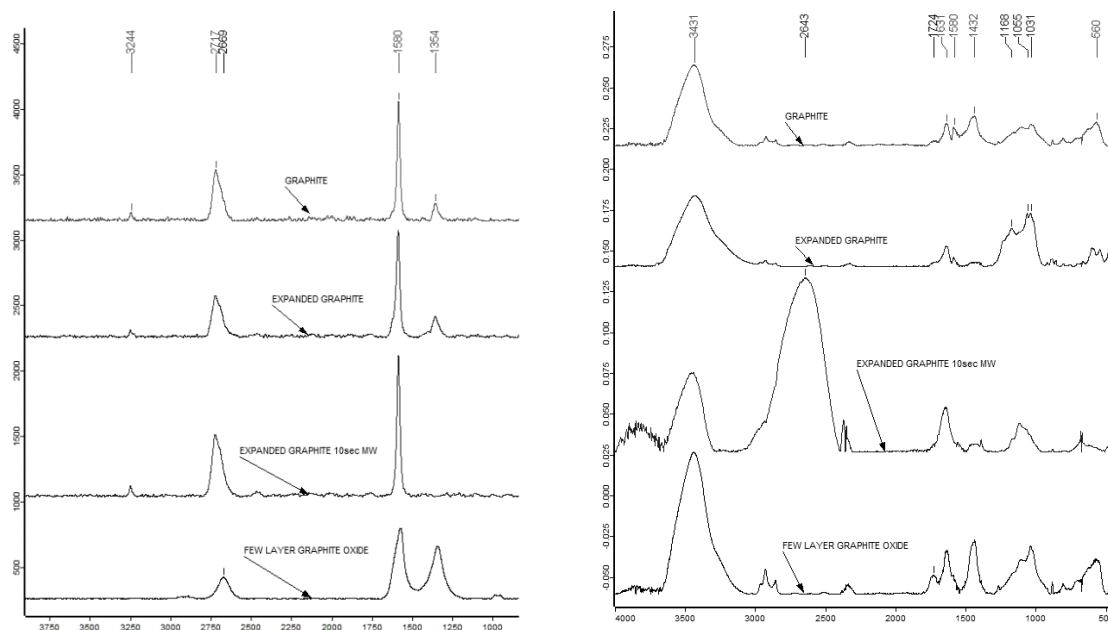


Rys. 1. Zdjęcia SEM grafitu (a), kilkuwarstwowego tlenku grafenu (b), grafitu ekspandowanego (c), grafitu ekspandowanego po wyekspandowaniu (d).

Grafen jest to pojedyncza warstwa grafitu, którą można otrzymać przez mechaniczne rozłupywanie grafitu HOPG (highly oriented pyrolytic graphite), np. taśmą przylepną, albo przez osadzanie heksagonalnej warstwy węgla z fazy gazowej, np. metodą CVD (chemical vapor deposition). Wymiary x, y takiej warstwy może sięgać od mm do cm.

Przez grafen płatkowy rozumiemy stos kilku warstw grafenu (poniżej 10 warstw) o wymiarach x,y od kilku nm do kilkuset  $\mu\text{m}$ , gdzie odległości pomiędzy warstwami są bliskie 0.35-0.40 nm. Do produkcji używany jest zwykle sproszkowany grafit. Kilkuwarstwowy, płatkowy tlenek grafenu/grafitu (FL-GO) jest to stos kilku (poniżej 10) warstw/płatków utlenionego grafenu. FL-GO jest koloru brązowego (od jasnego do ciemnego), cechuje się wysoką hydrofilowością, tworzy trwałe wodne zawiesiny i jest półprzewodnikiem organicznym o przerwie wzbronionej od 2 do 3 eV (zależnie od stopnia utlenienia). Materiał ten jest obecnie intensywnie badany w wielu laboratoriach na całym świecie, ponieważ jest często używany (po procesie redukcji) jako zamiennik grafenu [2-4].

Grafit ekspandujący (EG) wytwarzany jest z wielopłatkowej odmiany grafitu w procesie polegającym na bezpośrednim działaniu silnego utleniacza na kryształy grafitu w warunkach wysokich ciśnień i temperatury. Podczas procesu zachodzi tzw. eksfoliacja kryształów, przez co po ponownym podgrzaniu materiał ten posiada możliwość ekspansji, czyli znacznego zwielokrotnienia objętości, stając się przy tym miękkim, lekkim i elastycznym. Materiał ten dziedziczy wiele ważnych cech grafitu krystalicznego, posiada wysoką odporność termiczną i chemiczną, jest samosmarny, ekranuje promieniowanie ciepłe i ultrafioletowe, dobrze przewodzi prąd elektryczny a po sprasowaniu, wyroby z niego dobrze przewodzą ciepło, nie podlegają procesom starzenia i wpływom środowiska. Te właściwości spowodowały że, ten rodzaj grafitu zyskał wiele wyrafinowanych zastosowań w technice [1].



Rys. 2. Widma zbiorcze Ramana (lewe) i IR (prawe) grafitu, grafitu ekspandującego, grafitu ekspandującego po wyekspandowaniu, kilkuwarstwowego tlenku grafenu.

W pracy zbadano zmiany spektralne widm Ramana i FTIR różnych form grafitu/grafenu. Analiza widm pozwala ocenić zmiany struktury i stopnia uporządkowania warstw pierścieni aromatycznych w badanych materiałach węglowych [5].

#### Literatura:

- [1] G. Trykowski, Zastosowanie spektroskopii ramana do charakteryzowania materiałów węglowych, Innowacje w materiałach przemysłowych i technologiach, ogólnopolski magazyn techniczny, nr 222016. Wydawca Sinograf SA.
- [2] Functionalization of Graphene, edited by V. Georgakilas, Wiley-VCH, Germany, 2014.
- [3] Hummers, W.S. Jr; Offeman R. E. Am. Chem. Soc. 1958, 80(6) 1339.
- [4] Stobinski L.; Lesiak B.; Malolepszy A.; Mazurkiewicz M.; Mierzwa B.; Zemek J.; Jiricek P. Bieloshapka I., J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena, 2014, 195, 145-154.
- [5] S. Biniak, G. Trykowski, M. Walczyk and M. Richert, Thermo-chemical modification of low-dimensional carbons: an infrared study, J. App. Spectroscopy, vol. 83, no. 4, 580-585.

## Grafen płatkowy w kompozytach polimerowych

R. Fryczkowski, J. Janicki, M. Gorczowska, B. Fryczkowska

*Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych; Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, e-mail: rfryczkowski@ath.bielsko.pl*

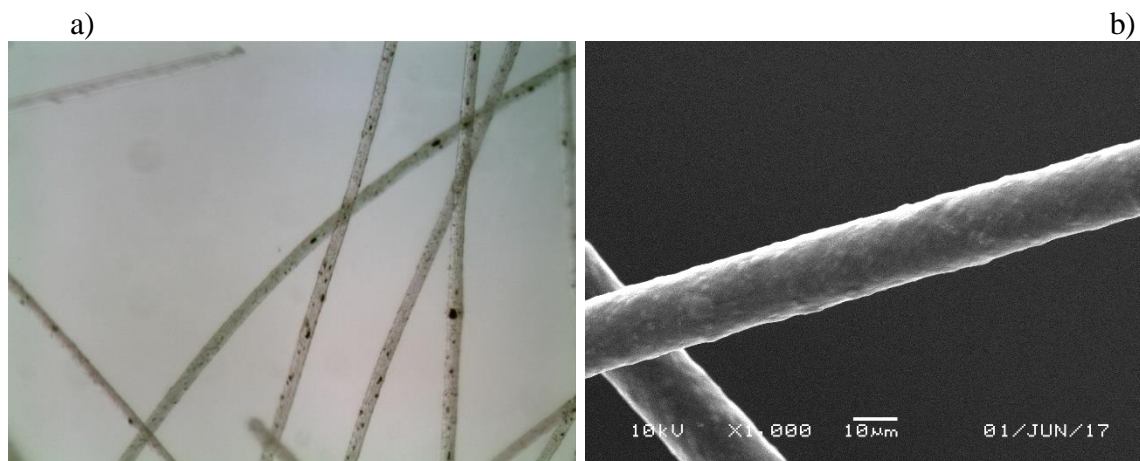
Ogromne zainteresowanie grafenem wynika z jego szczególnych właściwości elektrycznych, termicznych oraz mechanicznych. Co więcej, pojedyncza warstwa grafenu jest także materiałem przezroczystym, pochłaniającym 2,3 % światła [1]. Poza wymienionymi właściwościami grafen wyróżnia się bardzo dużą powierzchnią właściwą, która, jak wynika z obliczeń teoretycznych, mogłaby wynosić 2630 m<sup>2</sup>/g [2].

Obecnie nazwę grafen stosuje się nie tylko w odniesieniu do monowarstwy, ale również do struktur zawierających dwie lub kilka warstw, mimo iż różnią się one od siebie niektórymi właściwościami. Umownie przyjęto, iż aby móc mówić o grafenie, ilość tych warstw nie powinna przekraczać dziesięciu [3]. Można jednak stosować wówczas terminy, które dokładniej charakteryzują opisywany materiał, jak np.: kilkuwarstwowy grafen, nanomateriał grafenowy [4]. Istnieje jeszcze jeden termin, który można używać do opisu grafenu i dotyczy on materiału otrzymanego podczas eksfoliacji chemicznej. Powstały w wyniku reakcji utleniania-redukcji grafen, a dokładniej zredukowany tlenek grafenu (rGO) charakteryzuje się tym, iż posiada kilka warstw, a atomy węgla mają nie tylko hybrydyzację sp<sup>2</sup>, ale również sp<sup>3</sup>. Innym często stosowanym podziałem odnoszącym się do wielkości grafenu jest podział na grafen wielkopowierzchniowy tj. najczęściej taki który jest otrzymywany technikami syntezy z mniejszych cząsteczek zawierających węgiel, jak i grafen płatkowy tj. otrzymywany przez eksfoliację grafitu. Podział ten najbardziej odwzoruje zarówno właściwości poszczególnych rodzajów grafenu jak również ich potencjalne zastosowanie. Grafen płatkowy posiadający formę proszku, pudru jest znakomitym dodatkiem do różnego rodzaju mieszanin, kompozytów czy układów hybrydowych.

Materiały polimerowe są obecnie powszechnie stosowane niemalże w każdej dziedzinie życia. Możliwości związane z poprawą lub nadaniem im zupełnie nowych właściwości, przyczyniły się do intensywnego rozwoju m.in. nanotechnologii lub inżynierii materiałowej, co spowodowało powstanie szeregu wyrobów nowej generacji, do których z pewnością można zaliczyć materiały kompozytowe.

Mieszanie w stopie to kolejny sposób umożliwiający otrzymywanie nanokompozytów z dodatkiem grafenu zwłaszcza, gdy osnowę polimerową stanowią termoplasty. Metoda ta jest postrzegana jako najbardziej ekologiczne i ekonomicznie korzystne podejście do wytwarzania kompozytów [5]. W procesie tym nie stosuje się żadnych rozpuszczalników, a mieszanie grafenu (lub jego pochodnych) z polimerem zachodzi w podwyższonej temperaturze w stopie, co umożliwia wytwarzanie tych nanokompozytów metodami typowymi w przetwórstwie polimerów, czyli poprzez wytłaczanie lub wtryskiwanie [6]. Fakt, iż z procesu został wyeliminowany etap tworzenia roztworu, daje możliwości otrzymywania nanokompozytów zawierających grafen z polimerami, które posiadają ograniczoną ilość rozpuszczalników. Trudności jakie można napotkać podczas produkcji nanokompozytów polimer/grafen tą metodą, związane są przede wszystkim z pojawiającymi się w trakcie przetwórstwa siłami ścinającymi. W wyniku ich działania warstwy grafenowe mogą ulegać uszkodzeniom, które prowadzą do zmniejszenia współczynnika kształtu (ang. aspect ratio) tego nanododatku. Zjawisko to jest niekorzystne dla osiągnięcia niskiego progu perkolacji oraz dobrego zdyspergowania grafenu w matrycy polimerowej, co w konsekwencji wpływa również na pogorszenie właściwości takiego nanokompozytu [7]. Przełamanie tych ograniczeń umożliwiłoby wykorzystanie tej metody do masowej produkcji nanokompozytów zawierających grafen.

W prezentacji zostaną przedstawione wyniki badań nad zastosowaniem grafenu płatkowego w tworzeniu kompozytów na bazie polimerów termoplastycznych. W szczególności zaprezentowane będą badania nad formowaniem włókien poliestrowych (PET) w różnych warunkach metodą wyłaczania. Wstępne wyniki wskazują na dobrą homogeniczność i dobre właściwości mechaniczne, tworzonych włókien nawet przy stosunkowo dużych koncentracjach grafenu płatkowego.



Rys. 1. Mikrofotografie włókien poliestrowych(PET) zawierających grafen płatkowy wykonane a) metodą mikroskopii optycznej, i b) metodą mikroskopii elektronowej SEM

#### Literatura:

- [1] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim; Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene ; Science 320; 2008; 1308.
- [2] X. Tong, H. Wang, G. Wang, L. Wan, Z. Ren, J. Bai, J. Bai; Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries; J. Solid State Chem. 184; 2011; 982.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov; The rise of graphene; Nat. Mater. 6; 2007; 183.
- [4] Editorial; All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials; Carbon 65; 2013; 1.
- [5] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko; Graphene/Polymer Nanocomposites; Macromolecules 43; 2010; 6515.
- [6] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee; Recent advances in graphene based polymer composites; Prog. Polym. Sci. 35; 2010; 1350.
- [7] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal; Graphene based materials: Past, present and future; Prog. Mater. Sci. 56; 2011; 1178.

## Polymer composites of exfoliated MoS<sub>2</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> with improved thermal conductivity, thermal stability and fire properties

K. Wenelska, E. Mijowska

*Nanomaterials Physicochemistry Department, Faculty of Chemical Technology and Engineering,  
West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 45, 70-322, Szczecin, Poland  
kwenelska@zut.edu.pl*

The successful exploration of graphene, a two-dimensional (2D) monolayer of carbon atoms with unique properties and promising applications in many fields, has become one of the most studied nanomaterials [1]. Apart from graphene, various 2D inorganic layered nanomaterials such as transition metal dichalcogenides show promising applications such as lithium ion batteries, photocatalysts, sensors and conductive fillers in polymer composites due to their unmatched properties [2]. Polymer-based composites are one of the most promising applications of 2D materials. Due to the various advantages nanomaterials such as silicates, fullerenes, carbon nanotubes, graphenes, etc [3]. usually obviously improve the properties of polymers, including strength, modulus, thermal stability, gas barrier effects and flame retardance. All of those materials with improved properties comparing to conventional polymer composites can be achieved when nanoparticles are homogeneously dispersed in the polymeric matrix [4].

In this work, exfoliated molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) modified by metal oxide (MoS<sub>2</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) was prepared by a hydrothermal method and characterized by an atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy and transmission electron microscope (TEM). The samples were used for polymer composite (polyethylene) preparation by using extruder blending method. Polyethylene (PE) nanocomposites with MoS<sub>2</sub> /M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> were obtained. The morphology, thermal properties, fire resistance properties and thermal conductivity of the PE nanocomposites were studied. Figure 1 shows TEM images of MoS<sub>2</sub> with nickel oxide (A-C) and iron oxide (D-F) nanoparticles deposited on the surface.

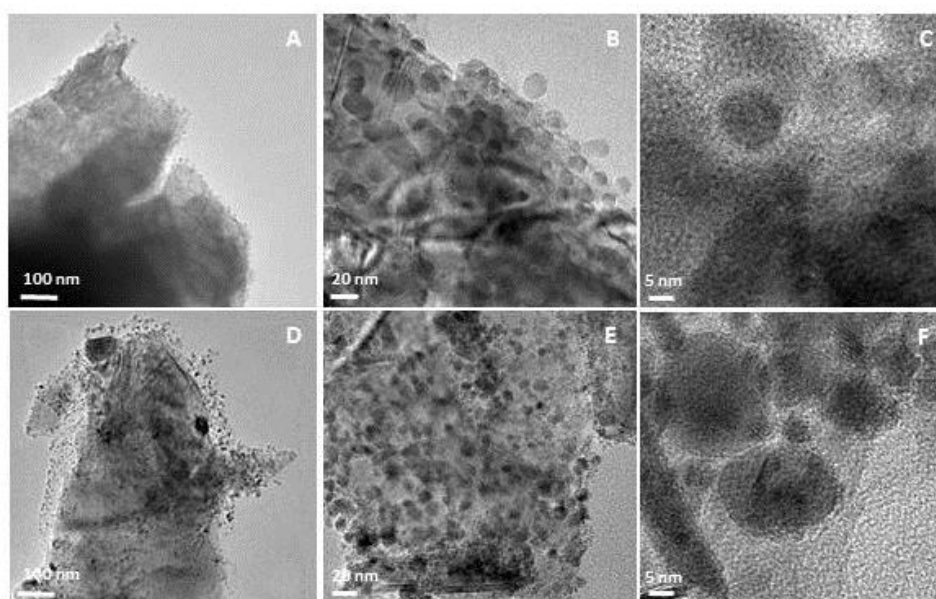


Figure 1. show TEM images of MoS<sub>2</sub> with deposited on the surface nickel oxide (A-C) and iron oxide (D-F) nanoparticles.



**References:**

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, 22, 666-669.
- [2] Kabachii, Y. A.; Golub A. S.; Kochev, S. Y.; Lenenko, N. D.; Abramchuk, S. S.; Antipin, M. Y.; Valetsky, P. M. Multifunctional Nanohybrids by Self-Assembly of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles and Nanolamellar MoS<sub>2</sub> Plates *Chem. Materials* 2013, 25, 2434–2440.
- [3] Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L. J.; Loh, K.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets *Nat. Chemistry*, 2013, 5, 263–275.
- [4] Tang, Z.H.; Wei, Q.Y.; Guo, B.C. A generic solvent exchange method to disperse MoS<sub>2</sub> in organic solvents to ease the solution process *ChemCommun*, 2014;50:3934–3937.

**Acknowledgments:** *The authors are grateful for the financial support of National Science Centre OPUS 10 UMO-2015/19/B/ST8/00648*

## Sączi celulozowe pokryte grafenem jako selektywne pochłaniacze związków organicznych

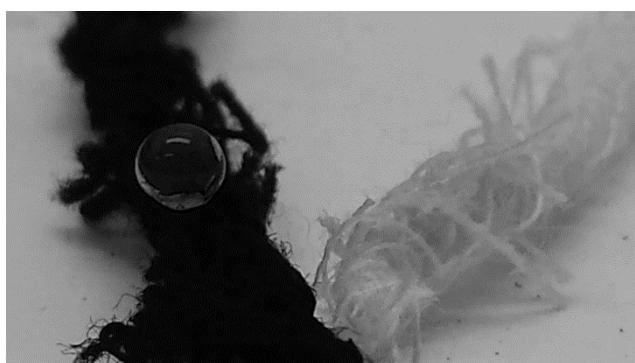
D. Łukawski<sup>a</sup>, F. Lisiecki<sup>b</sup>, A. Dudkowiak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965, Poznań, Polska

<sup>b</sup> Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Polska  
e-mail: damian.m.lukawski@doctorate.put.poznan.pl

Wycieki ropy naftowej do oceanów ze statków lub platform wiertniczych są jednym z największych zagrożeń dla środowiska spowodowanych działalnością człowieka. W związku z tym konieczne jest znalezienie jak najlepszych materiałów i metod pozwalających na minimalizację szkód. Obecny postęp w nanotechnologii i niski koszt wytwarzania nanomateriałów, na przykład nanomateriałów węglowych, daje możliwość wykorzystania ich szczególnych właściwości w ochronie środowiska. Wszystkie materiały węglowe, w tym nanopłatki grafenu, dzięki swojej strukturze są silnie hydrofobowe.

Przeprowadzone badania pokazały możliwość wykorzystania sącików celulozowych pokrytych płatkami grafenu jako materiałów hydrofobowych i jednocześnie silnie pochłaniających substancje oleiste oraz rozpuszczalniki organiczne. Wykazano, że materiał celulozowy o dowolnej strukturze mimo silnej hydrofilowości, po pokryciu grafenem staje się hydrofobowy. Selektywność pochłaniania oleju, w stosunku do pochłaniania wody, osiąga wartość do 99% dla najbardziej chłonnych sącików pokrytych grafenem.



Rys. 1. Włókno celulozowe, z naniesionymi nanopłatkami grafenu (po lewej) oraz bez płatków (po prawej), po naniesieniu kropli wody. Materiał pokryty płatkami grafenu utrzymuje kroplę na powierzchni, natomiast czysty materiał wchłonął krople wody całkowicie.

### Literatura:

[1] Gupta, S.; Tai, N.-H. J. Mater. Chem. A 4 (2016) , 1550–1565.

[2] Ge, B.; Zhang, Z.; Zhu, X.; Men, X.; Zhou, X.; Xue, Q. Compos. Sci. Technol. 102 (2014) , 100–105.

**Podziękowania:** Praca naukowa była finansowana ze środków na naukę w roku 2017 jako projekt badawczy nr 0662/DSMK/6201.

## **Warstwy kompozytowe z osnową niklową i diamentem jako fazą dyspersyjną**

A. Mazurek, M. Trzaska

*Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa  
e-mail: anna.mazurek@imp.edu.pl*

W pracy przedstawiono wyniki badań kompozytowych warstw Ni/diament wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu stalowym. Badania obejmują warstwy z nanokrystaliczną osnową niklową oraz diamentem jako fazą dyspersyjną. Warstwy kompozytowe Ni/diament wytworzono z kąpieli typu Wattsa o różnej zawartości proszku diamentowego. Strukturę fazy dyspersyjnej oraz wytworzonych warstw charakteryzowano za pomocą: dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii optycznej. Przeprowadzono badania wybranych właściwości wytworzonych warstw takie, jak chropowatość, mikrotwardość, scratch test. Wyniki zrealizowanych badań wskazują na zwartą budowę oraz dobre połączenie wytworzonych warstw ze stalowym podłożem. Warstwy kompozytowe Ni/diament wykazują większą twardość w porównaniu z nanokrystalicznymi warstwami nikłowymi.

## Optymalizacja warunków utleniania grafitu

T. Wawer, H. Grajek, J. Jonik, M. Purchała

*Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego  
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
e-mail: tomasz.wawer@wat.edu.pl*

Grafen jest materiałem wydzielonym z grafitu, o płaskiej strukturze złożonej z atomów węgla, ułożonych w sześciokąty. Od czasu otrzymania grafenu w 2004 roku materiał ten, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, jest stosowany w wielu dziedzinach nauki i techniki. [1-3]

Ważnym kierunkiem rozwoju wiedzy na temat grafenu jest badanie właściwości jego pochodnych, czyli tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Różnice w strukturze tych związków mają duży wpływ na właściwości chemiczne i fizyczne grafenu i jego pochodnych. Można ogólnie przyjąć, że zredukowany tlenek grafenu ma właściwości pośrednie pomiędzy grafenem i tlenkiem grafenu, a im bardziej efektywnie przebiegła jego redukcja, tym bardziej zbliżone są one do grafenu. [4]

Właściwości fizykochemiczne tlenku grafenu powodują, że jest on intensywnie badany pod kątem ewentualnego zastosowania w chemii analitycznej. Ponadto tlenek grafenu wykazuje właściwości katalityczne, a także umożliwia względnie łatwą modyfikację powierzchni elektrod odpowiednimi substancjami, poszerzając w ten sposób możliwości zastosowania tak przygotowanych elektrod [5]. Duża powierzchnia właściwa, możliwość funkcjonalizacji, a przede wszystkim zdolność do adsorpcji związków chemicznych na swojej powierzchni czynią tlenek grafenu atrakcyjnym materiałem do napełniania kolumn chromatograficznych, zarówno w przypadku chromatografii cieczowej, jak i gazowej. [6]

Polarność tlenku grafenu zależy od ilości tlenu w jego strukturze. Oznacza to, że poprzez odpowiednio prowadzony proces utleniania grafitu można mieć wpływ na zdolności adsorpcyjne końcowego produktu, jakim jest tlenek grafenu.

### Literatura:

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Mat.*, 6 (2007), 183-192.
- [2] G. Brumfiel, *Nature*, 458 (2009), 390-391.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 306 (2004), 666-669.
- [4] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), 228-240.
- [5] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.*, 112 (2012), 6027-6053.
- [6] Q. Qu, Y. Shen, C. Gu, Z. Gu, Q. Gu, C. Wang, X. Hu, *Anal. Chim. Acta*, 757 (2012), 83-87.

## Nanokompozyty poliuretanowe zawierające pochodne grafenowe

M. Strankowski

*Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: micstran@pg.gda.pl*

Termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU) stanowią szeroką grupę materiałów polimerowych, która może być stosunkowo łatwo modyfikowana z użyciem szeregu nanonapełniaczy, w tym nanonapełniaczy z grupy pochodnych grafenowych. Wprowadzenie nanopłytek, czy też innych form grafenowych do matrycy poliuretanowej, oraz ich odpowiednia dyspersja, pozwala uzyskać materiały o polepszonych parametrach fizykomechanicznych, termicznych czy też barierowych.

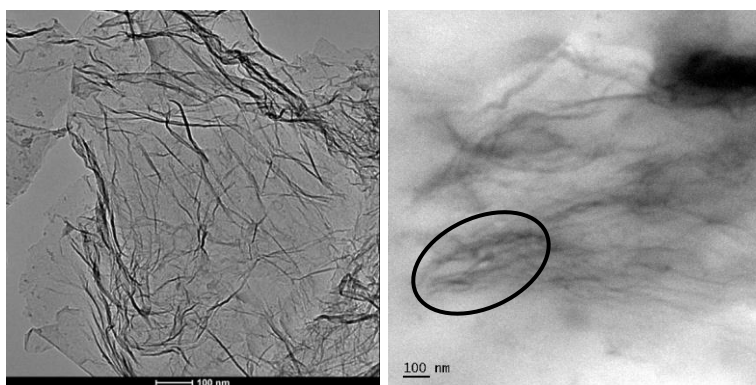
Opracowane elastomery poliuretanowe zostały zmodyfikowane, w ilości do 2% mas., z użyciem dwóch form grafenowych: nanopłytek grafenowych (GNP) oraz zredukowanego tlenku grafenu (RGO).

Uzyskane materiały scharakteryzowano z użyciem szeregu technik badawczych, w tym metodami analizy termicznej (DMA, DSC, TG) oraz badaniami morfologii (TEM, SEM), jak i struktury układów (FTIR, XRD, Raman).

Na podstawie badań z użyciem mikroskopii transmisyjnej (TEM) zaobserwowano, że uzyskane elastomerowe nanokompozyty charakteryzują się dobrą dyspersją nanonapełniaczy w obrębie matrycy poliuretanowej (Rys. 1).

Dodatek obydwu form grafenu płatkowego (GNP oraz RGO) wpłynął na budowę struktury fazowej nanokompozytów i tym samym spowodował poprawę właściwości mechanicznych. Na podstawie badań DSC wykazano wyraźny wpływ GNP, jak i RGO na strukturę uzyskanych materiałów. Zaobserwowano przesunięcie temperatur krystalizacji układów w stronę wyższych ich wartości, w stosunku do temperatury krystalizacji układu niemodyfikowanego (TPU). Zaobserwowano również, że odpowiednio dobrany typ grafenu płatkowego oraz jego ilość wpływa na właściwości elastyczne uzyskanych materiałów, jako efekt wzmocnienia hydrodynamicznego oraz dzięki utworzeniu sieci agregacyjnej Payne'a.

Opracowane nanokompozyty zawierające pochodne grafenowe posiadają unikalne właściwości, pozwalające na zastosowanie ich jako innowacyjne materiały konstrukcyjne.



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe TEM, nanonapełniacza RGO (a) oraz nanokompozytu poliuretanowego zawierającego 1,0% mas. RGO (b).

**Podziękowania:** Dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju za finansowanie projektu Nr GRAF-TECH/NCBR/11/08/2013, pt. „Nanokompozyty poliuretanowe zawierające zredukowany tlenek grafenu – PUR-GRAF”, realizowanego w ramach programu “GRAF-TECH”.

## Sterowanie polem elektrostatycznym heksagonalnego azotku boru za pomocą skupionej wiązki laserowej

I. Własny<sup>1</sup>, Z. Klusek<sup>2</sup>, A. Wysmołek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa  
e-mail: igor.wlasny@fuw.edu.pl*

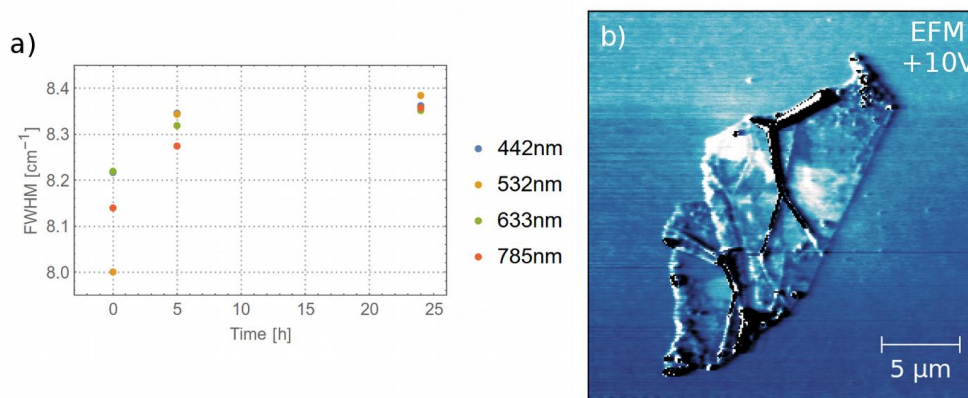
<sup>2</sup>*Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153,  
90-326 Łódź*

Heksagonalny azotek boru jest jednym z materiałów z klasy dwuwymiarowych kryształów Van Der Waalsa. Swoje zastosowanie znajduje między innymi w konstrukcji złożonych heterostruktur warstwowych. Jest to związane faktem, iż h-BN jest półprzewodnikiem o szerokiej przerwie energetycznej, a jego powierzchnia charakteryzuje się wyjątkowo niską chropowatością.

Heterostruktury Van Der Waalsa złożone z dwuwymiarowych materiałów warstwowych, takich jak np. dichalkogenki metali przejściowych oraz grafen dają nadzieję na miniaturyzację różnorodnych elementów elektronicznych i optoelektronicznych.

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań modyfikacji własności elektrycznych heksagonalnego azotku boru za pomocą skupionej wiązki laserowej. Wyniki uzyskane przy użyciu mikroskopii sił elektrostatycznych (EFM) wskazują na lokalne zmiany pola elektrycznego w obszarach, które poddane zostały naświetlaniu laserem o różnych długościach fali (od 442 nm do 785 nm) (Rys. 1a). Okazuje się, że zmiany te są stowarzyszone ze zmianami w strukturze krystalicznej h-BN, co ujawnia się w widmach ramanowskich (Rys. 1b) i wykazują trwałość w czasie co najmniej kilku miesięcy. Obserwowane zachowanie można wyjaśnić jako efekt fotojonizacji centrów defektowych w BN, stowarzyszonej z ekranowaniem niejednorodnych pól elektrostatycznych poprzez fotowzbudzone nośniki. Procesy te prowadzą do zmian w lokalnej strukturze defektów, a tym samym odległości między atomami wewnątrz sieci heksagonalnego BN. Efekty te mogą być wzmocnione poprzez piezoelektryczny charakter h-BN, podobny do obserwowanego w innych azotkach.

Uzyskane wyniki rzucają nowe światło na właściwości optyczne heksagonalnego azotku boru, w szczególności wynikające ze sprzężenia elektron-fonon. Badania te otwierają też nowe możliwości zastosowań tego h-BN w heterostrukturach warstwowych, np. jako element sterowania elektrostatycznego tychże struktur.



Rys. 1. a) Zależność szerokości modu ramanowskiego  $E_{2g}$  heksagonalnego azotku boru od czasu ekspozycji na skupioną wiązkę laserową o różnych długościach fali, b) obraz EFM zmodyfikowanego fragmentu h-BN

**Podziękowania:** Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach finansowania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora na podstawie decyzji numer DEC-2015/16/S/ST3/00451

## Widma rozpraszania ramanowskiego 1T-TaS<sub>2</sub>

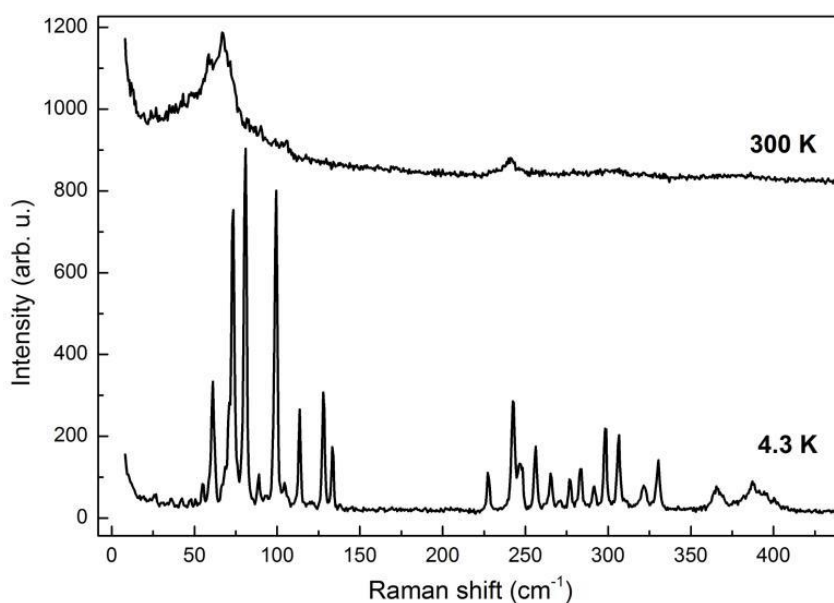
E.M. Łacińska<sup>1</sup>, I. Lutsyk<sup>2</sup>, Z. Klusek<sup>2</sup>, A. Wyszomleć<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, 02-093 Warsaw, Poland

<sup>2</sup>Faculty of Physics, University of Łódź, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, Poland

Dwusiarczek tantalu (TaS<sub>2</sub>) należy do intensywnie badanej rodziny warstwowych dichalkogenków metali przejściowych (TMDs). Posiada on bardzo interesujące właściwości: w wysokich temperaturach jest metalem, natomiast w niskich półprzewodnikiem [1]. Ponadto wykazuje szereg przejść fazowych pierwszego rodzaju związanymi z falami gęstości ładunku (CDW) oraz wysoką wartością sprzężenia spin-orbita. Ta cecha jest szczególnie obiecująca dla układów hybrydowych TaS<sub>2</sub>/grafen, w których silne sprzężeniem spin-orbita może być wyindukowane w grafenie.

W niniejszym komunikacie przedstawiamy wyniki badań optycznych właściwości objętościowego 1T-TaS<sub>2</sub>. Eksperymenty ramanowskie zostały przeprowadzone w szerokim zakresie spektralnym od 8 do 800 cm<sup>-1</sup>, dla temperatur w zakresie od 4,5 do 300 K. Przykładowe widma ramanowskie 1T-TaS<sub>2</sub> otrzymane dla temperatur 4,3 K oraz 300 K bardzo się od siebie różnią (Rys. 1). Tę jakościową zmianę można interpretować jako efekt przejścia fazowego metal-izolator występującego w temperaturze około 200 K.



Rys. 1. Widma ramanowskie objętościowego 1T-TaS<sub>2</sub>, otrzymane dla temperatur 4,3 K oraz 300 K.

Niezwykle bogata struktura pojawiająca się poniżej temperatury przejścia fazowego jest związana z powielaniem („foldowaniem”) modów fononowych spowodowanym zmianami strukturalnymi w sieci 1T-TaS<sub>2</sub>. Skorelowanie wyników rozpraszania ramanowskiego otrzymanych w różnych temperaturach z danymi uzyskanymi z badań przy użyciu skaningowego mikroskopu tunelowego dostarczają nowych informacji o przejściach fazowych obecnych w systemie, które mogą mieć kluczowe znaczenie dla projektowania struktur hybrydowych 1T-TaS<sub>2</sub>/grafen.

### Literatura:

[1] Oliver R. Albertini et al., Phys. Rev. B 93, 214109 (2016)

**Podziękowania:** Ta praca została współfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki z grantów o numerze 110104/501/66 GR-5296 oraz 2015/19/B/ST3/03142.

## Badania procesów rozproszeniowych w grafenie na nanodrutach GaN, z końcówkami AlGaN o różnej zawartości aluminium

J. Kierdaszuk<sup>1</sup>, M. Tokarczyk<sup>1</sup>, I. Pasternak<sup>2</sup>, Z. R. Żytkiewicz<sup>3</sup>  
M. Kamińska<sup>1</sup>, A. Wyszomółek<sup>1</sup>, A. Drabińska<sup>1</sup>

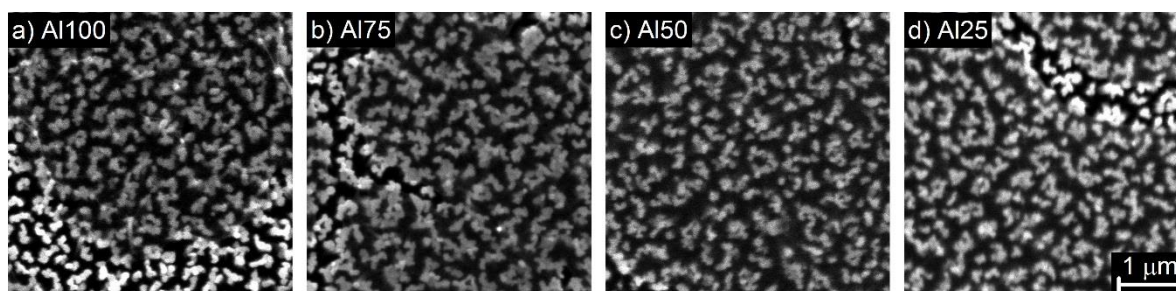
<sup>1</sup>Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul Pasteura 5, 02-093 Warszawa,

<sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,

<sup>3</sup>Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa,  
e-mail: jakub.kierdaszuk@fuw.edu.pl

Grafen na nanodrutach jest interesującym tematem badawczym zarówno ze względu na jego możliwe zastosowania w fotowoltaice jak i na możliwość badania oddziaływań zachodzących na styku tych dwóch niskowymiarowych materiałów. Szczególnie interesującym zjawiskiem jest efekt wzmocnionego powierzchniowo rozpraszania ramanowskiego występujący w grafenie przełożonym na nanodruły z azotku galu (GaN) o równej wysokości.<sup>1</sup> Jest on związany z oddziaływaniem grafenu z ładunkami swobodnymi wyindukowanymi na szczytach nanodrutów GaN na wskutek występowania polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej azotku galu.<sup>2</sup> Świadczy o tym modulacja koncentracji obserwowana na powierzchni grafenu. Uzyskany wynik rodzi pytanie o możliwość wpływu na intensywność rozpraszania ramanowskiego poprzez zmianę koncentracji nośników na wierzchołkach nanodrutów.

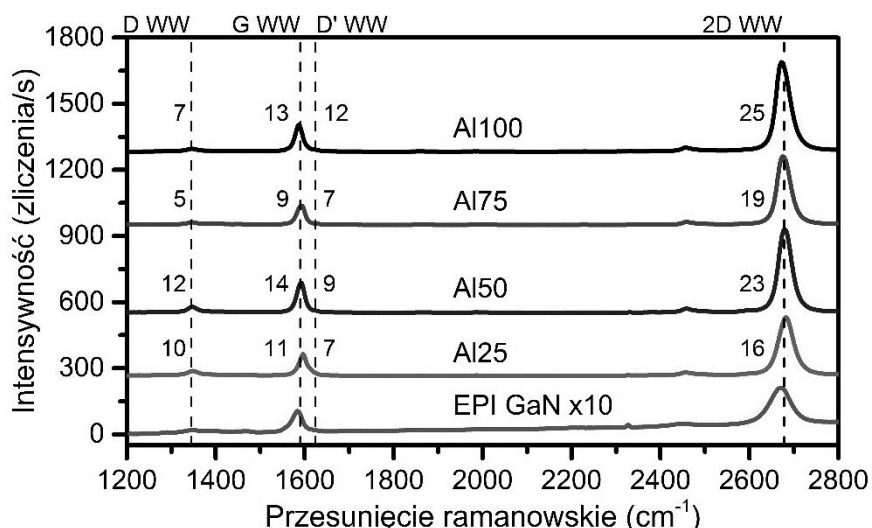
Celem pracy było określenie wpływu wartości polaryzacji spontanicznej nanodrutów, a w konsekwencji koncentracji ładunków na szczytach nanodrutów na rozpraszanie ramanowskie w przełożonym na nie grafenie. W tym celu wykonano badania grafenu przełożonego na cztery podłoża nanodrutów AlGa<sub>x</sub>N/GaN o równej wysokości ok. 1 μm, których ostatnie 100 nm stanowił Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Wraz z rosnącą zawartością Al w nanodrucie koncentracja ładunków zgromadzonych na jego szczycie powinna rosnąć. W pierwszej próbce Al100 końcówka składała się z AlN, w drugiej próbce Al75 z Al<sub>0,75</sub>Ga<sub>0,25</sub>N, w trzeciej Al50 z Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>N, a w czwartej Al25 z Al<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,75</sub>N. Nanodruły zostały wyhodowane przy pomocy epitaksji z wiązek molekularnych wspomaganą plazmą.<sup>3</sup> Grafen został wytworzony metodą osadzania z fazy gazowej na podłożu z miedzi, a następnie przeniesiony na nanodruły za pomocą polimerowej ramki.<sup>4</sup>



Rys. 1. Zdjęcia skaningowej mikroskopii elektronowej próbek: a) Al100, b) Al75, c) Al50, d) Al25.

Analiza zdjęć skaningowej mikroskopii elektronowej zaprezentowanych na rysunku nr 1 wykazała, że we wszystkich próbkach grafen (szare płatki) układa się płasko na nanodrutach. Na jego powierzchni widać niewiele zmarszczek, co sugeruje, że naprężenie grafenu jest niewielkie. Jest to związane z tą samą gęstością rozłożenia nanodrutów we wszystkich próbkach.





Rys. 2. Widma ramanowskie grafenu na nanodrutach Al100, Al75, Al50 i Al25 oraz dla porównania widmo grafenu przełożonego na azotek galu wzrastany epitaksjalnie (EPI GaN).

Widma ramanowskie każdej próbki grafenu na nanodrutach AlGaN są wzmocnione ponad dziesięciokrotnie w porównaniu do referencyjnej próbki grafenu przełożonego na wzrastany epitaksjalnie azotek galu (Rys. 2). Współczynniki wzmocnienia (WW) dla grafenowych modów ramanowskich G i 2D osiągają wyższe wartości niż dla modów defektowych D i D'. Nie zaobserwowano wyraźnej korelacji wartości współczynnika wzmocnienia od zawartości aluminium w nanodrutach. Porównując średnie wartości energii modu G i 2D, a także średnią wartość szerokości połówkowej modu 2D w próbkach zawierających aluminium zaobserwowano, że wartości energii modów maleją wraz ze wzrostem zawartości aluminium. Z kolei szerokość połówkowa modu 2D nie zmienia się. Niewielkie zmiany wartości szerokości połówkowej modu 2D sugerują, że naprężenie we wszystkich próbkach jest porównywalne, co potwierdza wniosek wysnuty na podstawie analizy zdjęć SEM. Zaobserwowane przesunięcia modów w reżimie niewielkich naprężeń sugerują spadek koncentracji ładunków w grafenie z rosnącą zawartością aluminium w nanodrutach. Co ciekawe, zaobserwowane zmiany koncentracji nie są skorelowane ze zmianą intensywności rozpraszania ramanowskiego. Wpływają z kolei na zmiany stosunków intensywności modów ramanowskich takich jak stosunki 2D do G oraz G do D.

Uzyskane wyniki podkreślają znaczący wpływ podłoża nanodrutów na wartość koncentracji ładunków w grafenie. Niespodziewanie nie zaobserwowano korelacji między koncentracją ładunków a intensywnością rozpraszania ramanowskiego w przełożonym na nie grafenie. Zaobserwowano korelacje stosunków intensywności modów ramanowskich pomiędzy poszczególnymi próbkami. Wyjaśnienie tego efektu wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań oraz symulacji.

#### Literatura:

- [1] J. Kierdaszuk, P. Kaźmierczak, A. Drabińska, K. Korona, A. Wołoś, M. Kamińska, A. Wymolek, I. Pasternak, A. Krajewska, K. Pakuła, Z.R. Zytkeiwicz, Phys. Rev. B 92, 195403 (2015),
- [2] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, J. Appl. Phys. 85, 3222 (1999),
- [3] A. Wierzbicka, Z.R. Zytkeiwicz, S. Kret, J. Borysiuk, P. Dłuzewski, M. Sobanska, K. Klosek, A. Reszka, G. Tchutchulashvili, A. Cabaj, and E. Lusakowska, Nanotechnology 24, 35703 (2013),
- [4] I. Pasternak, a. Krajewska, K. Grodecki, I. Jozwik-Biała, K. Sobczak, and W. Strupinski, AIP Adv. 4, 97133 (2014).

**Podziękowania:** Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2015-2019 jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamentowy Grant”.

## Self-Assembly of Hierarchical Porous Carbon Materials from Nanosized Metal-organic Complex for High-Performance Symmetrical Supercapacitor

S. Zhang,<sup>†</sup> X. Shi,<sup>†</sup> X. Chen<sup>†,‡</sup>, E. Mijowska<sup>†</sup>

<sup>†</sup>*Nanomaterials Physicochemistry Department, West Pomeranian University of Technology Szczecin, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin, Poland.*

<sup>‡</sup>*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy Of Sciences (ACS), Renmin Road 5625, Changchun 130021, China.*

Electric double layer capacitors (EDLCs), as one of electrochemical energy storage devices, have received intense attention due to their unique advantages, such as long cycle life, superior reversibility, power density and safety. At present, the most commonly used electrode materials for EDLCs are active carbon, carbide-derived carbon, carbon aerogel, as well as nanoporous carbon (NPC) materials due to their large surface area and porous structure.

In the present work, hierarchical nanoporous carbon (NPC) materials with a large specific surface area, high conductivity, and suitable pore size are prepared from nanoscaled Al-based metal-organic complex (Al-MOC) by annealing. The annealing temperature has a profound influence on the morphology of the NPC materials which in turn impact the electrochemical performance. Compared to annealing at a low temperature, an interconnected structure is formed at an annealing temperature exceeding 950°C to produce a larger accessible surface area. Owing to the interconnected structure and high conductivity, sample NPC-950 with the two-electrode configuration has the highest specific capacitance and the best stability. The specific capacitances are 298 Fg<sup>-1</sup> at a scanning rate of 1 mVs<sup>-1</sup> and 249 Fg<sup>-1</sup> at a current density of 1 Ag<sup>-1</sup>. These values are the largest values reported from pure carbon based EDLCs in an aqueous electrolyte so far. Furthermore, 96.73% of the capacity is retained after 5,000 cycles in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. In an organic electrolyte, the supercapacitor cells composed of NPC produce an energy density of 43 Wh kg<sup>-1</sup>. The NPC materials with large specific capacity and excellent stability produced by the simple and cost effective technique have large potential in supercapacitors.

**Acknowledgements:** *The authors acknowledge the financial support from the National Science Centre, Poland, within SONATA BIS 2012/07/E/ST8/01702.*

## Grafenowa fotosynteza: przekaz energii w grafenowych strukturach hybrydowych

K. Wiwatowski<sup>a</sup>, M. Twardowska<sup>a</sup>, J. Grzelak<sup>a</sup>, M. Szalkowski<sup>a</sup>, K. Sulowska<sup>a</sup>,  
D. Kowalska<sup>a</sup>, S. Maćkowski<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,  
ul. Grudziądzka 5/7, 87-100 Toruń

<sup>b</sup> Bałtycki Instytut Technologiczny, al. Zwycięstwa 96/98, 81-451 Gdynia  
e-mail: mackowski@fizyka.umk.pl

Grafen jest unikalnym materiałem pod względem własności optycznych, posiada on bowiem stałą wartość absorpcji promieniowania, wynoszącą 2.3%, a ponadto absorpcja ta jest niezmienna w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni [1]. Dzięki temu może być on wykorzystany jako akceptor energii i ładunku w hybrydowych układach fotosyntetycznych. Wcześniejsze prace poświęcone zagadnieniu przekazu energii, wskazują na silne własności akceptorowe grafenu w układach zawierających barwniki [1], polimery [2] czy kropki kwantowe [3].

W naszych badaniach wytworzyliśmy szereg struktur opartych o materiały grafenowe (grafen CVD, zredukowany tlenek grafenu) i białkowe kompleksy fotosyntetyczne, które charakteryzują się absorpcją w szerokim zakresie długości fali oraz względnie silną fluorescencją. Kluczowym zagadnieniem z punktu widzenia przygotowania struktur hybrydowych było uzyskanie cienkich warstw białek na powierzchniach grafenowych (~ 20-40 nm), o dobrej jednorodności. Eksperymenty dotyczące przekazu energii w tak otrzymanych strukturach prowadzone były z wykorzystaniem fluorescencyjnej mikroskopii konfokalnej i szerokiego pola, a także czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej.

Głównym wynikiem w ramach prowadzonych eksperymentów jest obserwacja wydajnego przekazu energii z białek fotosyntetycznych do materiałów grafenowych, na co wskazuje zarówno silne osłabienie sygnału fluorescencji kompleksów fotosyntetycznych jak i skrócenie czasów zaniku fluorescencji. Wydajność tych procesów zależy od kilku czynników, takich jak energia wzbudzenia układu hybrydowego [4], liczba warstw grafenu [5], czy lokalizacja kompleksów fotosyntetycznych na płatkach zredukowanego tlenku grafenu [6].

Dodatkowym elementem wprowadzonym do badanych struktur były nanostruktury metaliczne, charakteryzujące się występowaniem rezonansu plazmonowego [7], który może w radykalny sposób modyfikować własności optyczne białek fotosyntetycznych. Uzyskane wyniki wskazują, że możliwe jest uzyskanie efektu swoistej synergii, polegającego na wzmocnieniu odpowiedzi optycznej układów fotosyntetycznych przy zachowaniu wydajnego przekazu energii do grafenu.

### Literatura:

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007) 183-191.
- [1] X. F. Zhang, F. Li, *J. Photochemistry and Photobiology A*, 246 (2012) 8-15.
- [2] Y. Wang, D. Kurunthu, G. W. Scott, C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 4153-4159.
- [3] M. Samal, P. Mohapatra, R. Subbiah, et al., *Nanoscale* 5 (2013) 9793-9805.
- [4] S. Maćkowski, I. Kamińska, *Applied Physics Letters* 107 (2015) 023110.
- [5] I. Kaminska, K. Wiwatowski, S. Mackowski, *RSC Advances* 6 (2016) 102791-102796.
- [6] M. Twardowska, D. Chomicki, J. Niedziółka-Jönsson, et al., *Nanospectroscopy* 1 (2015) 33-39.
- [7] S. Maćkowski et al., *Nano Letters* 8 (2008) 558-564.

**Podziękowania:** Praca zrealizowana w ramach projektu SONATA BIS nr DEC-2013/10/E/ST3/00034, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, grantu DZP/POLTUR-1/50/2016 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz projektu 3/DOT/2016 przyznanego przez Urząd Miasta Gdyni.

## Badanie struktury elektronowej 1T-TaS<sub>2</sub> jako elementu układu hybrydowego z grafenem z wykorzystaniem wysokotemperaturowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej HT-STM/STS

I. Lutsyk<sup>1</sup>, P. Dąbrowski<sup>1</sup>, M. Rogala<sup>1</sup>, A. Busiakiewicz<sup>1</sup>, P. Krukowski<sup>1</sup>, P.J. Kowalczyk<sup>1</sup>,  
W. Kozłowski<sup>1</sup>, K. Szałowski<sup>1</sup>, M. Gmitra<sup>2</sup>, E. Łacińska<sup>3</sup>, A. Wyszomleć<sup>3</sup>, N. Olszowska<sup>4</sup>,  
J.J. Kołodziej<sup>4</sup>, Z. Klusek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, Polska  
e-mail: iaroslav.lutsyk@uni.lodz.pl

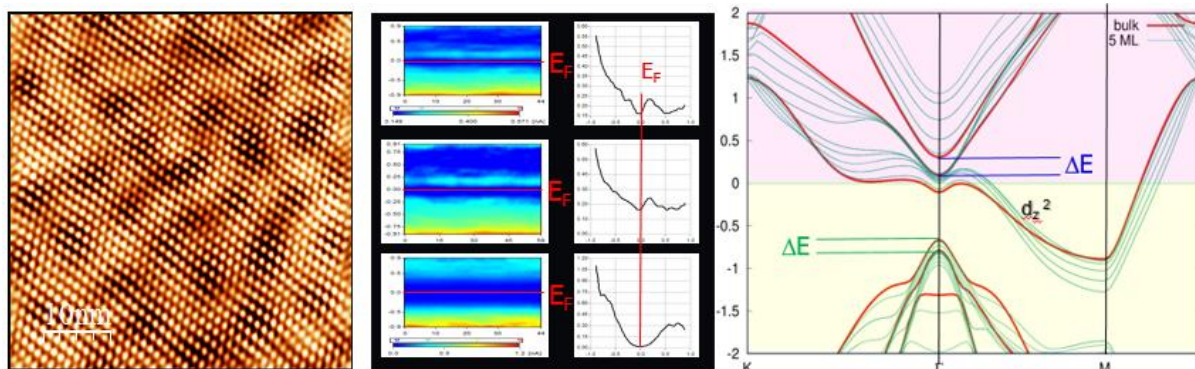
<sup>2</sup>Instytut Fizyki Teoretycznej, Uniwersytet Regensburga, 93040 Regensburg, Niemcy

<sup>3</sup>Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa, Polska

<sup>4</sup>Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, ul. Łojasiewicza 11,  
30-348 Kraków, Polska

Dichalkogenki metali przejściowych o ogólnym wzorze MX<sub>2</sub>, gdzie M oznacza atom metalu przejściowego z grupy IV (Ti, Zr, Hf), grupy V (V, Nb, Ta) lub grupy VI (Cr, Mo, W) natomiast X oznacza atom halogenu (S, Se, Te) są materiałami o dużym sprzężeniu spin-orbita (SOC) posiadającymi w temperaturze pokojowej własności półprzewodnikowe lub metaliczne. W chwili obecnej rozważane są one głównie jako elementy układów hybrydowych z grafenem indukując w tym materiale własności magnetyczne.

W prezentacji skoncentrujemy się na disiarczku tantalum w fazie oktaedrycznej (1T-TaS<sub>2</sub>) który wykazuje szereg przejść fazowych związanych z modulacjami gęstości ładunku (CCDW, NCCDW, ICCDW). W szczególności pokażemy po raz pierwszy ewolucje temperaturową struktury elektronowej 1T-TaS<sub>2</sub> za pomocą wysokotemperaturowej skaningowej spektroskopii tunelowej (HT-STS) powyżej T= 293 K. O ile nam wiadomo, podobne badania nie były do tej pory raportowane w literaturze. Wyniki HT-STS będą korelowane z danymi ARPES/LEED/XPS/Raman oraz omawiane w ramach obliczeń DFT wykonanych przy użyciu pakietu QUANTUM ESPRESSO. Przykładowe rezultaty zaprezentowano na Rys.1.



Rys. 1. Topografia STM powierzchni 1T-TaS<sub>2</sub> w temperaturze 293 K w raz przestrzennymi rozkładami funkcji LDOS oraz krzywymi dyspersji uzyskanymi metodą DFT

**Podziękowania:** Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu 2015/19/B/ST3/03142

## **Próba wyjaśnienia istoty oddziaływań polarnych i niepolarnych adsorbatów z próbkami grafenu o różnych właściwościach**

**J. Jonik, H. Grajek, T. Wawer, M. Purchała**

*Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
e-mail: justyna.jonik@wp.pl*

Badano skład pierwiastkowy próbek utlenionego i zredukowanego grafenu. Otrzymane wyniki wykorzystano do interpretacji oddziaływań polarnych i niepolarnych substancji testowych z ich powierzchniami. Wielkości oddziaływań szacowano na podstawie składowej niespecyficznej i specyficznej energii powierzchniowej.

## Dispersive interactions in vertical graphene/h-BN heterostructures

M. Sadek, J. A. Majewski

*Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa  
e-mail: Mikolaj.Sadek@fuw.edu.pl*

Two-dimensional layered materials remain in focus of researchers, and recently heterostructures of these materials have attracted a lot of attention. Graphene and hexagonal Boron Nitride (Graphene/h-BN) heterostructures constitute an important family of such materials.

Consisting of layers of graphene and BN sheets with various stacking, vertical Graphene/h-BN heterostructures combine properties of both materials. Many different possible arrangements of heterostructures' building blocks allow for design materials with desired properties and functionalities, for which the quantitative predictions of relation between morphology of the structures and their electronic structure play the crucial role.

We present an in-depth theoretical study of graphene/h-BN heterostructures carried out in the framework of density functional theory. We focus on the relation between electronic and structural properties, and investigate the role of van der Waals interactions in these systems, using DFT-D2 scheme proposed by Grimme [1]. The results of our investigations shed light on physical mechanisms that determine the magnitude of the energy band gap and provide a tool for band gap engineering in graphene/h-BN systems.

Results of present studies for Graphene/h-BN heterostructures have been compared to other theoretical works and available experimental data.

**Acknowledgements:** *This research has been supported by the NCN grant HARMONIA (Contract No. UMO-2013/10/M/ST3/00793).*

### Literature:

[1] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006).

## **Wpływ pofałdowania płaszczyzn grafenowych budujących pory szczelinopodobne na równowagi reakcji chemicznych – modelowe badania Monte Carlo**

**S. Furmaniak<sup>1</sup>, P.A.Gauden<sup>1</sup>, P. Kowalczyk<sup>2</sup>**

*1 Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Naukowy Fizykochemii Materiałów Węglowych, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska*

*2 Szkoła Inżynierii i Technologii Informatycznych, Uniwersytet w Murdoch, Australia  
e-mail: sf@chem.umk.pl*

W jednej z ostatnich prac [1] opisaliśmy metodykę generowania modeli atomowych stabilnych energetycznie płaszczyzn grafenowych wykazujących różny stopień pofałdowania. Zostały one następnie wykorzystane do konstrukcji porowatych układów szczelinopodobnych [1,2]. Tego typu struktury mogą być traktowane nie tylko jako potencjalne nowe adsorbenty, ale również jako dogodne układy modelowe do sprawdzenia wpływu sfałdowania ścian adsorbentów rzeczywistych na ich właściwości adsorpcyjne. W tym duchu wykonaliśmy szereg symulacji, dotyczących między innymi efektywności rozdziału mieszanin gazów, w których zbadaliśmy nie tylko wpływ stopnia pofałdowania ścian, ale również efekty związane z ich odległością oraz wzajemnym ułożeniem [1,2]. Uzyskane wyniki potwierdziły, że tego typu adsorbenty wykazują znacząco lepsze właściwości sorpcyjne w porównaniu z układami zbudowanymi z idealnych płaszczyzn grafenowych umieszczonych w analogicznych odległościach.

Niniejsze doniesienie dotyczy modelowania równowag reakcyjnych w porach wyżej opisanych układów. Wykonane symulacje bazują na metodzie Monte Carlo w zespole reakcyjnym [3,4]. Jako przykładową reakcję wybrano dimeryzację tlenku azotu (II). Podobnie, jak w wyżej wspomnianych pracach [1,2], w systematyczny sposób zbadano w jaki sposób na wydajność reakcji wpływają czynniki takie jak: amplituda sfałdowania płaszczyzny, odległość międzypłaszczyznowa oraz wzajemna orientacja ścian. Jako materiały odniesienia wybrano szczeliny zbudowane z idealnych płaskich ścian grafenowych.

### **Literatura:**

- [1] S. Furmaniak, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk, P. J. F. Harris, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 485006-1–11.
- [2] S. Furmaniak, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, J. Włoch, P. Kowalczyk, K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, P. J. F. Harris, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 015002-1–19.
- [3] J. K. Johnson, A. Z. Panagiotopoulos, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 81 (1994) 717–733.
- [4] W. R. Smith, B. Triska, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 3019–3027.

**Podziękowania:** *Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (Polska) w ramach projektu nr 2014/15/D/ST4/03760. Autorzy dziękują Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo – Sieciowemu oraz Uczelnianemu Centrum Informatycznemu Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za możliwość wykonania obliczeń.*

## Theoretical prediction of new 2D topological crystalline insulators built by C, O and H atoms

M. Wierzbowska

*Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences  
ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warsaw, Poland  
e-mail: wierzbowska@unipress.waw.pl, malwi45@gmail.com*

2D molecular crystal has been found to possess the gapless edge-states. The system is built of C, O and H atoms – thus, with neglecting spin-orbit coupling. The periodic dimensions are formed along the molecular pi-stacked axis and hydrogen bonds within the molecular planes. The parabolic dispersions of the edge states support the crystalline type topological insulating phase. They show up at the finite pi-stacked edge and propagate along the hydrogen intermolecular bonds. Moreover, some pi-stacked graphene nanobelts also pretend to the TCI phase.

### Literature:

[1] M. Wierzbowska, *Gapless edge states in (C,O,H)-built molecular system with  $\pi$ -stacking and hydrogen bonds*, to appear in Sci. Rep.

**Acknowledgements:** *This work has been supported by The National Science Centre of Poland (the Projects No.DEC-2013/11/B/ST3/04041 and DEC-2012/07/B/ST3/03412).*



## Przyrządy grafenowe wysokich częstotliwości

J. Judek<sup>1</sup>, M. Zdrojek<sup>1</sup>, J. Sobieski<sup>1,2</sup>, A. Przewłoka<sup>2</sup>, J. Piotrowski<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

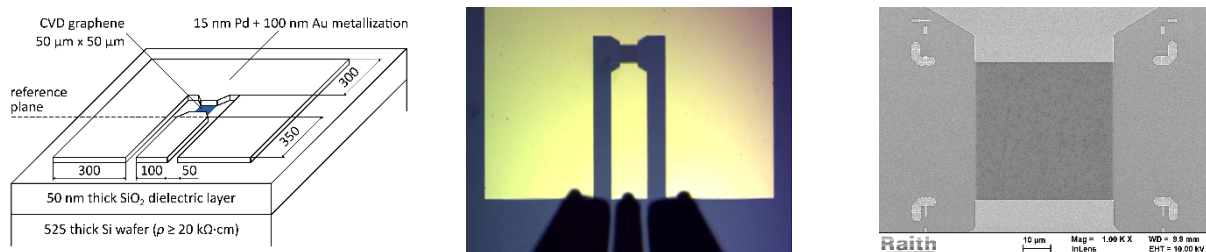
<sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

<sup>3</sup>Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa  
e-mail: jerryj@if.pw.edu.pl

Grafen jest często rozważany jako element aktywny wielu szybkich przyrządów elektronowych takich jak mikrofalowe tranzystory polowe czy superszybkie fotodetektory na zakres widzialny lub podczerwieni. Ta przydatność grafenu w technice wysokich częstotliwości wynika z dużej ruchliwości nośników, wysokiej prędkości nasycenia oraz stałej w szerokim zakresie absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

W prezentacji zostaną przedstawione wyniki prac własnych dotyczące przyrządów grafenowych wysokich częstotliwości w typowym układzie wafer Si/SiO<sub>2</sub> + grafen CVD. Co warto podkreślić są to przyrządy wykonane całkowicie w Polsce bez pomocy partnera zagranicznego.

Omówione zostaną kolejno: 1) architektura przyrządów i problemy z nią związane; 2) układ pomiarowy; 3) kwestia prowadzenia sygnałów mikrofalowych przy pomocy ultracienkiej metalizacji (grubość  $t = 100$  nm); 4) właściwości mikrofalowe grafenowej struktury aktywnej – tj. impedancja zespolona w zakresie 0.1÷26.5 GHz, w tym w funkcji bramki i oświetlenia oraz metoda wyznaczania tejże impedancji z pomiarów odbiciowych (ze współczynnika  $S_{11}$ ); 5) budowa i uzyskane parametry tranzystorów mikrofalowych z bramką górną bazujących na grafenie; oraz 6) wyniki pomiarów DC dotyczących oporności właściwej kontaktów oraz rezystancji powierzchniowej w kontekście wyników RF.



Rys. 1. (a) schemat jednoportowej struktury mikrofalowej z grafenem jako aktywnym elementem, (b) przyrząd w trakcie pomiaru, (c) zdjęcie SEM grafenowej struktury aktywnej.

### Podziękowania:

Praca powstała dzięki finansowaniu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu „Innowacyjne przyrządy nano-opto-elektroniczne na bazie kryształów 2D” nr LIDER/180/L-6/14/NCBR/2015.

## Study of the edge ferromagnetism in graphene and graphene oxide

R. Strzelczyk, M.A. Augustyniak-Jabłokow

*Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań  
e-mail: strzelczyk@ifmpan.poznan.pl*

Our previous FMR study [1] shows that ferromagnetism of graphene is due to ordering of the spins that are present on zig-zag edges. This ordering exists only in vacuum conditions, as the edge states readily saturates in the air. However, ferromagnetism of graphene oxide was observed in samples that have been in contact with atmospheric oxygen. This started speculations concerning origin of this phenomenon [2,3]. In this report, we present results indicating that ferromagnetism of graphene oxide (GO) and chemically reduced graphene oxide (CrGO) can also originate from zig-zag edge coupling. We base this conclusion on temperature dependencies of FMR spectra of GO and CrGO and their similarities with those observed for graphene. Moreover, according to our SQUID measurements the vacuum dried single flakes of GO show significantly stronger ferromagnetic response than the bulk, dried in the air, GO paper. Comparison of the intensities of the FMR spectra of the isolated flakes of GO and graphene shows, that ferromagnetic response is stronger for GO. It is most likely due to the presence of surface functional groups in GO, which prevents RKKY interaction between ferromagnetically ordered edges responsible for antiferromagnetic coupling of the zig-zag edges from the different sublattices of a graphene flake.

### Literature:

- [1] K Tadzysak, M Maćkowiak, MA Augustyniak-Jabłokow, R Strzelczyk, „FMR evidence of ferromagnetic correlations at zigzag edge states in single-layer graphene”, *Journal of Molecular Structure* 1076, 2014, 31-34
- [2] T. Tang, F. Liu, Y. Liu, X. Li, Q. Xu, Q. Feng, N. Tang, Y. Du, “Identifying the magnetic properties of graphene oxide”, *Applied Physics Letters* 104, 2014;
- [3] D. Lee, J. Seo, X. Zhu, J. M. Cole, H. Su, “Magnetism in graphene oxide induced by epoxy groups”, *Applied Physics Letters* 106, 2015;

## Mechanizm Elliotta-Yafeta relaksacji spinu w czarnym fosforze i innych materiałach 2D

M. Kurpas<sup>1,2</sup>, M. Gmitra<sup>2</sup>, J. Fabian<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Zakład Fizyki Teoretycznej, Instytut Fizyki,*

*Uniwersytet Śląski w Katowicach ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

<sup>2</sup>*Institute for Theoretical Physics, University of Regensburg, Regensburg 93040, Germany*

*e-mail: marcin.kurpas@us.edu.pl*

Dwuwymiarowe materiały oferują nowe możliwości zarówno dla nauki, jak i dla technologicznych zastosowań. Szybki postęp inżynierii materiałowej spowodował, że rodzina dwuwymiarowych materiałów powiększa się w zaskakująco szybkim tempie. Z punktu widzenia spintroniki, ważnym parametrem determinującym potencjalną atrakcyjność materiału jest czas życia spinu. Stosując metody oparte na teorii funkcjonałów gęstości obliczamy parametr mieszania spinu Elliotta-Yafeta  $b^2$  dla wybranych materiałów 2D. Pozwala on oszacować czas relaksacji spinu dla układów posiadających środek inwersji. Pokazujemy anizotropowy charakter  $b^2$  oraz jego zależność od atomowego oddziaływania spin-orbita. Dla czarnego fosforu przeprowadzamy szczegółową analizę mechanizmów Elliotta-Yafeta oraz D'yakonova-Perela, co pozwala wskazać dominujący mechanizm relaksacji spinu.

### Literatura:

[1] M. Kurpas, M. Gmitra, and J. Fabian, Phys. Rev. B 94, 155423 (2016)

**Podziękowania:** *M.K. dziękuje za wsparcie finansowe z grantu NCN DEC-2013/11/B/ST3/0082.*

## Badanie własności elektronowych układów grafen-izolator topologiczny

P. Dąbrowski<sup>1</sup>, M. Rogala<sup>1</sup>, I. Lutsyk<sup>1</sup>, A. Materna<sup>2</sup>, I. Pasternak<sup>2</sup>, W. Strupiński<sup>2</sup>,  
M. Kopciuszynski<sup>3</sup>, M. Jałochowski<sup>3</sup>, Z. Klusek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź

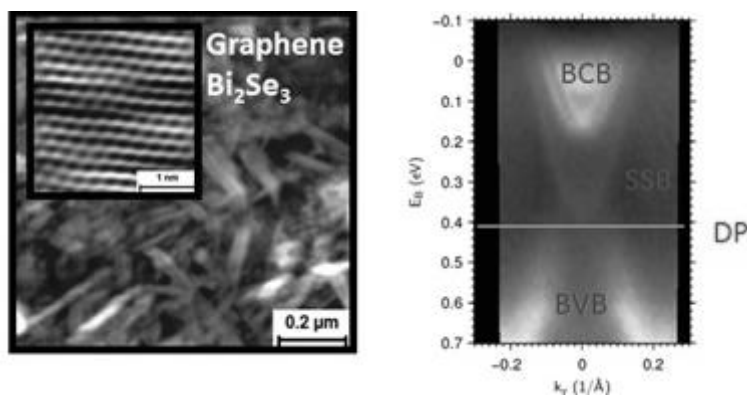
<sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

<sup>3</sup>Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

e-mail: pdabr@uni.lodz.p

Cechą charakterystyczną grafenu oraz izolatorów topologicznych jest niezwykła struktura elektronowa w wyniku czego nośniki ładunku poruszają się w tych materiałach z bardzo dużymi prędkościami. Do opisu ich zachowania trzeba zastosować równania dla bezmasowych fermionów Diraca. W rezultacie w tego typu układach można testować formalizm elektrodynamiki kwantowej. Do chwili obecnej limitem w powszechnym wykorzystaniu tego typu materiałów jest wytworzenie układu o zadanych własnościach. Brakuje również wiedzy o interakcji zachodzącej między tymi układami.

Przedstawione zostaną mechanizmy wpływające na zmianę własności elektronowych grafenu w wyniku jego oddziaływania z podłożem będącym izolatorem topologicznym. Omówione będą także zmiany, jakie obserwowane są w skali nanometrowej w wyniku interakcji grafenu z układem izolatora topologicznego. Wyniki eksperymentalne będą uzupełnione symulacjami numerycznymi przeprowadzonymi w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Takie podejście umożliwia budowanie w sposób kontrolowany materiałów hybrydowych zawierających grafen oraz izolator topologiczny. Układy tego typu mogą zostać wykorzystane na potrzeby elektroniki i spintroniki, a w dalszej perspektywie przyczynić się do zaprojektowania i budowy komputerów kwantowych.



Rys. 1. Układ grafen/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wraz z atomową zdolnością rozdzielczą STM dla grafenu oraz widmo ARPES układu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

**Podziękowania:** Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2015/19/D/ST5/01933 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Badania MR były finansowane przez Uniwersytet Łódzki ze środków MNiSW (dotacja służąca rozwojowi młodych naukowców).

## Conduction electrons in graphene oxide

M. A. Augustyniak-Jabłokow<sup>1</sup>, R. Strzelczyk<sup>1</sup>, M. Maćkowiak<sup>1</sup>, Ł. Majchrzycki<sup>2</sup>, R. Fedaruk<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań  
e-mail: maria.augustyniak@ifmpan.poznan.pl*

<sup>2</sup> *Wielkopolska Centre of Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,  
Poland*

<sup>3</sup> *Institute of Physics, University of Szczecin, Wielkopolska 15, 70-451 Szczecin, Poland*

The graphene oxide (GO) does not show the direct current conductivity (DC) of electrons. It exhibits weak proton DC at room temperature and the alternate current conductivity of electrons [1,2]. The conduction electrons exist in the unfunctionalized regions of the GO flake and can be imaged by various methods [3,4]. In our research, we have applied the Kelvin probe. The conduction electrons also manifest itself through diamagnetic contribution to the static magnetization measured with use of the probe magnetic field of 3000 Oe. In the electron paramagnetic resonance (EPR), these conduction electrons yield a signal with the linewidth of ~0.8 mT accompanied by two satellites. The intensity of these satellites depends on the sample preparation, the microwave power and temperature. The weak temperature dependence of the central signal intensity indicates that this signal is mainly due to the conduction electrons, which are strongly coupled to the small amount of the localized paramagnetic centers [5]. Usually, such coupling results in the single exchange-narrowed signal with the linear temperature dependence of its linewidth. However, our investigations show that in the case of GO, the linewidth increases with lowering temperature. Additionally, the so-called out-of-phase EPR signal (the phase is 90° relative to that of the magnetic field modulation) was observed. This signal is a signature of the fast passage through resonance and occurs when  $\omega_m < 1/T_2$ , where  $T_2$  is the spin-spin relaxation time,  $\omega_m = 2\pi \cdot f_m$ , and  $f_m$  is the modulation frequency. As in our standard X-band spectrometer  $f_m = 100$  kHz, the out-of-phase signal reveals the slow relaxing paramagnetic centers with  $T_2 > 1.6 \mu\text{s}$ . On the other hand, the  $T_2$  value calculated from the linewidth is in the order of 0.1  $\mu\text{s}$ . This contradiction can be resolved assuming that the observed EPR line is inhomogeneously broadened due to some interactions resulting in the splitting of energy levels of the unpaired electrons. The separation of the satellite signals by 0.9 mT indicates the dipole-dipole interactions between conduction electrons and protons from hydroxyl groups and water molecules absorbed on a surface of GO flakes. The obtained results demonstrate that the relaxation time  $T_2$  of the conduction electrons in GO is longer than in graphene.

### Literature:

- [1] V. A. Smirnov, A. D. Mokrushin, V. P. Vasiliev, et al. Applied Physics A, 122 (2016) 1-8.
- [2] M. R. Karim, K. Hatakeyama, T. Matsui, et al. Journal of the American Chemical Society, 135 (2013) 8097-8100.
- [3] H. Jeong, K. M. Lee, Y. H. Ahn, et al. The journal of physical chemistry letters 6. (2015) 2629-2635.
- [4] H. Lee, N. Son, H. Y. Jeong, et al., Nanoscale 8 (2016) 4063-4069.
- [5] M. A. Augustyniak-Jabłokow, K. Tadyszak, M. Maćkowiak, S. Lijewski, Chemical Physics Letters, 557 (2013) 118-122.

## Badanie temperaturowej zależności czasów życia kompleksów ekscytonowych w monowarstwach WSe<sub>2</sub>

A. Łopion<sup>1</sup>, M. Goryca<sup>1</sup>, T. Smoleński<sup>1</sup>, K. Nogajewski<sup>2</sup>, M. Potemski<sup>1,2</sup>, P. Kossacki<sup>1</sup>

*1. Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, 02-093 Warsaw, Poland*

*2. Institute Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-UGA-UPS-INSAEMFL, 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble, France*

Atomowo cienkie warstwy półprzewodzących dichalkogenków metali przejściowych są nową grupą materiałów warstwowych, która w ostatnich latach jest szeroko badana ze względu na wiele interesujących zjawisk występujących w monowarstwach. Materiały te dają nadzieję na możliwość wykorzystania ich w optoelektronice oraz valleytronice, ale dla tych zastosowań kluczowa jest wiedza na temat dynamiki kompleksów ekscytonowych.

W niniejszej pracy przedstawiamy szczegółowe badania dynamiki fotoluminescencji związanej z rekombinacją kompleksów ekscytonowych w monowarstwach diselenku wolframu (WSe<sub>2</sub>), mierzonej w zależności od temperatury i mocy pobudzania przy użyciu spektroskopii czasoworozdzielczej. W widmie fotoluminescencji typowej monowarstwy WSe<sub>2</sub> możemy rozróżnić dwa rodzaje składowych: linie krótkożyciowe, związane ze stanami swobodnymi, oraz długożyciowe linie związane ze stanami zlokalizowanymi. Ponadto dla niektórych monowarstw zaobserwowano stan wykazujący zachowanie pośrednie pomiędzy stanami krótko- i długożyciowymi, którego pochodzenie pozostaje nadal niejasne. Stany długożyciowe wykazują silny zanik intensywności wraz ze wzrostem temperatury, co może być związane z otwieraniem nieradiacyjnych kanałów rekombinacji zarówno dla zrelaksowanych jak i wzbudzonych stanów ekscytonowych. W przypadku pierwszego mechanizmu, czas życia linii widmowych luminescencji powinien mocno zależeć od temperatury próbki, podczas gdy w przypadku drugiego czas życia powinien być od temperatury niezależny. W naszym eksperymencie określamy który z efektów jest dominujący. Badamy również wpływ temperatury na intensywność i czas życia krótkożyciowych linii widmowych fotoluminescencji związanych ze stanami zlokalizowanymi. Obserwujemy, że spadek intensywności tych linii jest wprost proporcjonalny do ich czasów życia. Stąd wnioskujemy, że ten efekt może być przypisany otwieraniu dodatkowych kanałów rekombinacji dla niewzbudzonych stanów ekscytonowych. Dodatkowo, aby zrozumieć pochodzenie stanu pośredniego pomiędzy stanami długo- i krótkożyciowymi przeprowadziliśmy badania fotoluminescencji monowarstwy WSe<sub>2</sub> mierzonej w polu magnetycznym z rozdzielczością polaryzacyjną [3,4].

### Literatura:

- [1] T.Yan, X.Qiao, X.Liu, P.Tan, and X.Zhang, Appl. Phys. Lett., 105 (10):101901 (2014).
- [2] P.Tonndorf, R.Schmidt, P.Böttger, X.Zhang, J.Börner, A.Liebig, M.Albrecht, C.Kloc, O.Gordan, D.R.Zahn, et al., Opt. Express, 21 (4):4908 (2013).
- [3] T.Smoleński, M.Goryca, M.Koperski, C.Faugeras, T.Kazimierczuk, A.Bogucki, K.Nogajewski, P.Kossacki and M.Potemski, Phys. Rev. X, 6 (2):021024 (2016).
- [4] Y.You, X.-X.Zhang, T.C.Berkelbach, M.S.Hybertsen, D.R.Reichman and T.F.Heinz, Nat. Phys. 11 (6):477 (2015).

## Resonant Raman enhancement and photoluminescence evolution in superacid treated MoS<sub>2</sub> monolayer

K. Gołasa<sup>1</sup>, L. Bala<sup>1</sup>, M. R. Molas<sup>2</sup>, K. Nogajewski<sup>2</sup>, M. Bartos<sup>2</sup>, M. Potemski<sup>1,2</sup>, A. Babiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 5, 02-093 Warszawa, Polska

<sup>2</sup>Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-UJF-UPS-INSA, 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble, Francja

e-mail: lukasz.bala@student.uw.edu.pl

One of the most spectacular features of semiconducting transition metal dichalcogenides (S-TMDs) is the fact that band gap in these materials changes from indirect to direct when decreasing number of layers, which makes photoluminescence (PL) in monolayer much stronger than in bulk. In spite of this, it is still possible to enhance PL further by the use of TFSI (bis(trifluoromethane) sulfonamide) superacid [1], which increases recombination efficiency from below 2 to even 90 percent and quenches the defect-related PL, making exciton recombination a dominant process [2]. It is achieved mainly by removal of the sulfur vacancies, which are present in the crystal structure. However, no reports are found which describe resonance conditions in such system, which are crucial for Raman scattering in the case of S-TMDs [3]

We present results of (PL), reflectance and Raman scattering study of superacid treated MoS<sub>2</sub> monolayer. Investigated samples were obtained by means of a standard exfoliation technique of bulk MoS<sub>2</sub> and then deposited on Si/SiO<sub>2</sub>. After initial characterization a certain number of MoS<sub>2</sub> layers were passivated in superacid.

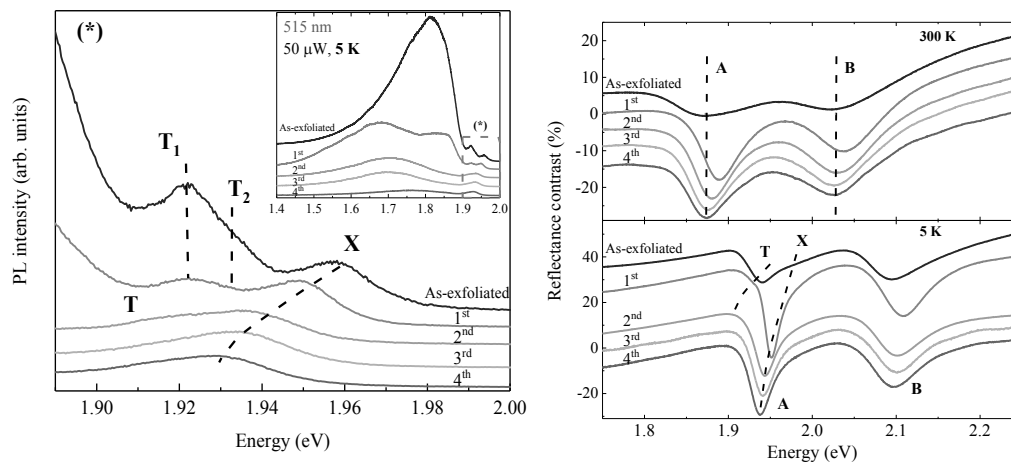


Fig. 1. Low-temperature ( $T = 5$  K) PL spectra of as-exfoliated and superacid treated (subsequent 1- 4 passivation steps) MoS<sub>2</sub> ML sample (left). Room-temperature (top) and low-temperature (bottom) reflectance contrast spectra of as-exfoliated and treated MoS<sub>2</sub> ML sample after each passivation process (right).

Firstly we discuss PL and reflectance measurements (Fig. 1). A significant reduction of the low energy emission, ascribed to the defect-related excitons was noticed progressing with each successive passivation process. Moreover, contrary to previous reports [1] [2], we found a substantial redshift of the free exciton (X) energy with subsequent passivation steps. Two features, tentatively ascribed to the intravalley (T<sub>1</sub>) and intervalley (T<sub>2</sub>) trions of the same charge [3], were clearly apparent in the as-exfoliated MoS<sub>2</sub>. They were annihilated from the PL spectrum as a consequence of passivation processes, leaving dominant emission due to the neutral exciton (X).

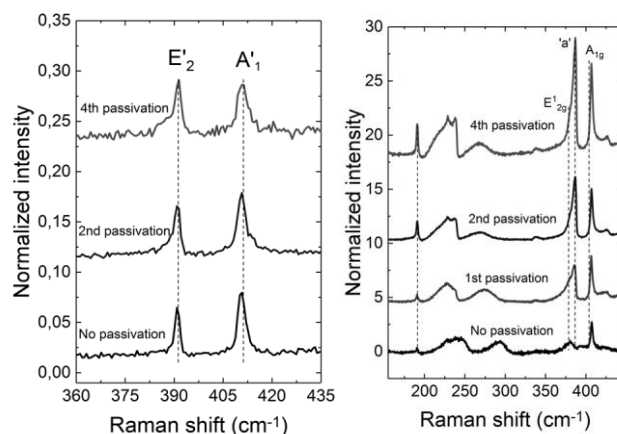


Fig. 2. Two cases of Raman scattering – non-resonant (left) and resonant (right).

In case of non-resonant Raman scattering (excitation energy 2.41 eV) no change in spectra was observed, even after four passivation cycles (Fig. 2). However when one uses resonant excitation energy (1.96 eV) [4] at low temperature ( $T = 5\text{K}$ ) several changes in the spectra occur. The most prominent one is the enhancement of characteristic Raman features, including  $A'_1$  and  $E'_2$  peaks. Furthermore, new structures arise, which haven't been reported previously.

We propose that superacid treatment of  $\text{MoS}_2$  tunes doping level of the crystal, which results in observed changes of PL and reflectance spectra. We discuss a mechanism which affects resonance conditions in monolayer  $\text{MoS}_2$ , resulting in enhanced resonant Raman scattering.

#### Literatura:

- [1] Amani et al., Science 350, 1065 (2015).
- [2] Cadiz et al., Appl. Phys. Lett. 108, 251106 (2016).
- [3] Gołasa et al., Appl. Phys. Lett. 104, 092106 (2012).
- [4] Plechinger et al., Nat. Commun. 7, 12715 (2016).

**Podziękowania:** Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu ETIUDA DEC-2015/16/T/ST3/00496 i projektu Harmonia DEC-2013/10/M/00791



## **SESJA POSTEROWA**

## Studies of graphene oxide and reduced graphene oxide by means of electron spin resonance spectroscopy

M. Krajewski<sup>1\*</sup>, A. Drabińska<sup>1</sup>, A. Wołoś<sup>1</sup>, L. Stobiński<sup>2</sup>, A. Małolepszy<sup>2</sup>, M. Kamińska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, 02-093 Warsaw, Poland

<sup>2</sup>Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, Waryńskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland,

\*email: macko.kra.wwl@gmail.com

Graphite oxide obtained by oxidation of graphite powder has attracted special interest as possible way of large-scale production of graphene. After partial or full reduction of graphite oxide flakes (called graphene oxide, GO) it turns from insulating into conductive graphene (called reduced graphene oxide, RGO). Typically RGO has still many chemical and structural defects, of concentration depending on preparation method, and its carrier mobility leaves much to be desired with regard to electronic/spintronic applications. However, other attractive applications, like utilizing optical nonlinearities of GO or GO bioapplications, are seriously considered.

In this work electron spin resonance (ESR) studies of defects in GO and RGO were carried out, with use of Bruker ELEXSYS E580 X-band spectrometer equipped with Oxford continuous-flow cryostat allowing the measurements in the temperature range of 2-300K. GO powder was synthesized by the modified Hummers method [1]. Reduction of GO was carried out in two different ways: (1) chemical treatment or (2) thermal annealing. RGO(1) was synthesized by the reduction of GO water suspension using the hydrazine water solution at about 100°C. RGO(2) was synthesized during the thermal reduction process of GO water slurry at 1000°C under ambient atmosphere.

ESR spectra of GO, RGO(1) and RGO(2) powders are shown in figure below. For GO intensive narrow signal of  $g = 2.002$  with width of 1 mT was observed, which can be attributed to paramagnetic defects coupled to conduction electrons by exchange interactions. Also, characteristic lines due to manganese ions were seen. Defect and manganese lines were substantially diminished (by more than 100 times) for RGO samples, proving effective purification of graphene in both reduction methods, with some predominance of chemical treatment over thermal annealing. The other broad signal of similar  $g$ -factor and 100 mT width (indicated in the figure by dashed lines) observed for GO was still present in both RGO samples with not much reduced intensity, indicating that some residual functionalization of RGO was preserved. The effectiveness of the applied reduction methods on different paramagnetic species will be further discussed.

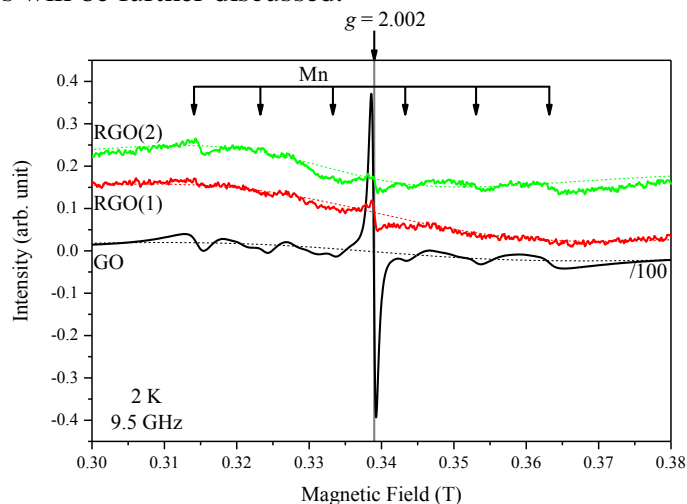


Figure. ESR spectra of GO (divided by 100), RGO(1) and RGO(2) measured at 2K.

**Literatura:**

- [1] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.* 195, 145 (2014)
- [2] Ł. Majchrzycki, M.A. Augystyniak-Jabłokow, R. Strzelczyk, M. Maćkowiak, Magnetic centres in functionalized graphene, *Act. Phys. Pol. A* 127, 540 (2015)
- [3] X. Zhuang, Y. Chen, L. Wang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, C. Wang, A solution-processable polymer-grafted graphene oxide derivative for nonvolatile rewritable memory, *Polym. Chem.* 5, 2010 (2014)

## Otrzymywanie i właściwości membran celulozowych domieszkowanych tlenkiem grafenu

B. Fryczkowska, K. Wiechniak

*Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna  
w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała  
email: bfryczkowska@ath.bielsko.pl*

Celuloza jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych, niedrogich i biodegradowalnych polimerów, stosowanych w przemyśle tekstylnym, chemicznym, farmaceutycznym, budowlanym i energetycznym. Pod względem chemicznym jest polimerem liniowym połączonym stabilnymi wiązaniami glikozydowymi, którym towarzyszą wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Obecność tego typu wiązań, jak również występowanie obszarów krystalicznych w celulozie powoduje, iż polimer ten jest nierozpuszczalny w wodzie oraz w większości rozpuszczalników, a do przetwarzania celulozy stosuje się następujące układy: NaOH/CS<sub>2</sub>, NMMO/H<sub>2</sub>O, LiCl/DMAc, DMSO/TBAF oraz ciecze jonowe [1]. Regenerowaną celulozę stosuje się do otrzymywania włókien, filmów, membran, hydrożeli i aerożeli i mikrosfer [1].

Nową grupą rozpuszczalników są ciecze jonowe, często nazywane „zielonymi” rozpuszczalnikami [2]. Ze względu na zdolność do biodegradacji oraz niską toksyczność są rozpatrywane jako przyjazne dla środowiska rozpuszczalniki, mogące w przyszłości zastąpić tradycyjne układy zdolne do rozpuszczania celulozy [3]. Rozpuszczoną w cieczach jonowych celulozę można w łatwy sposób wytrącać za pomocą polarnych rozpuszczalników (woda, alkohol etylowy, aceton, chlorek metylenu, acetonitryl), otrzymując „kłaczkę”, włókna lub membrany [4–6]. Otrzymana w ten sposób celuloza regenerowana jest mniej krystaliczna, aniżeli celuloza natywna oraz bardziej porowata [4,7–9].

Ciekawym i nowoczesnym materiałem jest tlenek grafenu (GO). GO posiada dużo grup funkcyjnych zawierających tlen, takich jak: epoksydowa, hydroksylowa, karbonylowa, karboksylowa [10]. Grupy tlenowe nadają GO właściwości hydrofilowe, dzięki czemu łatwo tworzy trwałe dyspersje wodne. Tlenek grafenu można również dyspergować w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: DMF, N-methyl-2-pyrrolidon, THF i glikol etylenowy [11]. GO znajduje on zastosowanie w membranach, obok nanorurek węglowych i grafenu. Można z niego otrzymywać cienkie, monowarstwowe filmy lub polimerowe membrany kompozytowe, w tym celulozowe [12].

Właściwości hydrofilowe GO oraz celulozy skłoniły autorów do podjęcia badań nad otrzymaniem homogenicznego roztworu tych związków, który następnie mógłby posłużyć do wytwarzania membran kompozytowych. Opracowano metodę łączenia roztworu celulozy rozpuszczonej w cieczy jonowej (octanu 1-etylo-3-metyloimidazolu: EMIMAc) z tlenkiem grafenu (dyspersja GO w DMF). Z tak przygotowanego roztworu formowano membrany kompozytowe metodą inwersji faz, które koagulowano w wodzie destylowanej. Zaobserwowano, że dodatek tlenku grafenu wprowadzony do roztworu celulozy w cieczy jonowej wpływa na właściwości fizykochemiczne oraz transportowe i separacyjne otrzymanych membran.

### Literatura:

- [1] S. Wang, A. Lu, L. Zhang, Prog. Polym. Sci. 53 (2016) 169–206.
- [2] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Green Chem. 5 (2003) 361.
- [3] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, Chem. Rev. 109 (2009) 6712–6728.
- [4] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, Green Chem. 8 (2006) 325.
- [5] C. R. Rambo, D. O. S. Recouvreux, C. A. Carminatti, A. K. Pitlovanciv, R. V. Antônio, L. M. Porto, Mater. Sci. Eng. C. 28 (2008) 549–554.
- [6] Y. N. Kuo, J. Hong, J. Colloid Interface Sci. 285 (2005) 232–238.

- [7] H. Zhao, C. L. Jones, G.A. Baker, S. Xia, O. Olubajo, V. N. Person, *J. Biotechnol.* 139 (2009) 47–54.
- [8] C. Slusarczyk, B. Fryczkowska, M. Sieradzka, J. Janicki, *Acta Phys. Pol. A*, 2016: pp. 229–232.
- [9] Å. Östlund, A. Idström, C. Olsson, P. T. Larsson, L. Nordstierna, *Cellulose*. 20 (2013) 1657–1667.
- [10] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, *Mater. Chem. Phys.* 153 (2015) 209–220.
- [11] J. I. Parades, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir*. 24 (2008) 10560–10564.
- [12] G. Liu, H. Ye, A. Li, C. Zhu, H. Jiang, Y. Liu, K. Han, Y. Zhou, *Carbon N. Y.* 110 (2016) 56–61.

## Właściwości transportu elektronowego warstw rGO w funkcji temperatury

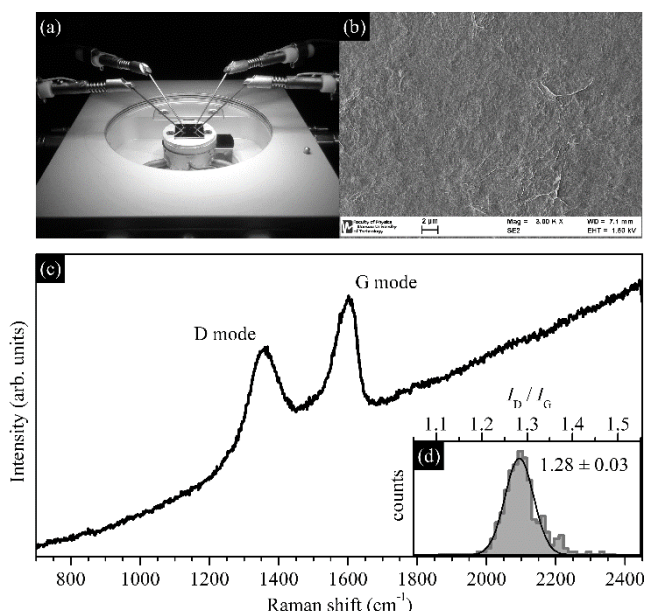
M. Świniarski, A. Wróblewska, A. Dużyńska, M. Zdrojek, J. Judek\*

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

\*e-mail: jerryj@if.pw.edu.pl

Tlenek grafenu (GO) jest wysoko zdefektowaną (utlenioną) wersją grafenu. Posiada kilka interesujących właściwości jak dobrze opanowana metoda produkcji z naturalnie występującego grafitu, bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie, obecność grup hydroksylowych i karboksylowych, które mogą stanowić punkt wyjścia dla wielu rodzajów funkcjonalizacji, oraz wysoką adhezję między płatkami, która pozwala na produkcję cienkich warstw. Co więcej, tlenek grafenu może być łatwo redukowany chemicznie, termicznie, poprzez napromieniowanie wiązką elektronów lub światłem UV do tzw. zredukowanego tlenku grafenu (rGO). Proces redukcji przywraca wiele cech grafenu, włącznie z przewodnictwem, które zostały utracone w procesie utleniania. Pomimo wciąż zdefektowanej struktury rGO jest interesującym materiałem w porównaniu do np. grafenu CVD, gdyż istnieje technika jego masowej produkcji a nie wszystkie aplikacje wymagają grafenu o wysokich parametrach strukturalnych i elektrycznych.

W prezentacji przedstawione zostaną wyniki prac eksperymentalnych na przewodnictwem powierzchniowym GO w czasie termicznej redukcji do rGO. Są to badania *in-situ*, które pozwalają monitorować szybkość zachodzących zmian poprzez analizę własności transportowych. Przedstawione zostaną zmiany przewodnictwa warstw GO/rGO jakie zachodzą przy wygrzewaniu w temperaturach 400 K, 450 K, 500 K, 550 K i 600 K. W szczególności zostanie pokazane, że dla każdej temperatury jest możliwe osiągnięcie stanu stacjonarnego, tzn. takiego, w którym wartość przewodności się nie zmienia, jeśli tylko czas wygrzewania jest wystarczająco długi. Dyskusja wyników obejmować będzie mechanizmy transportu ładunku w badanych warstwach, w szczególności zwrócona zostanie uwaga na to czy wygrzewanie warstwy w coraz to wyższych temperaturach zmienia tenże mechanizm.



Rys. 1. (a) układ pomiarowy; (b) zdjęcie SEM warstwy GO przed wygrzewaniem; (c) typowe widmo Ramana; (d) histogram ilustrujący rozrzut stosunku  $I_D/I_G$  będącego miarą zdefektowania.

**Podziękowania:** Praca powstała dzięki finansowaniu badań statutowych, Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu nr 2014/15/D/ST5/03944 oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr LIDER/180/L-6/14/NCBR/2015.

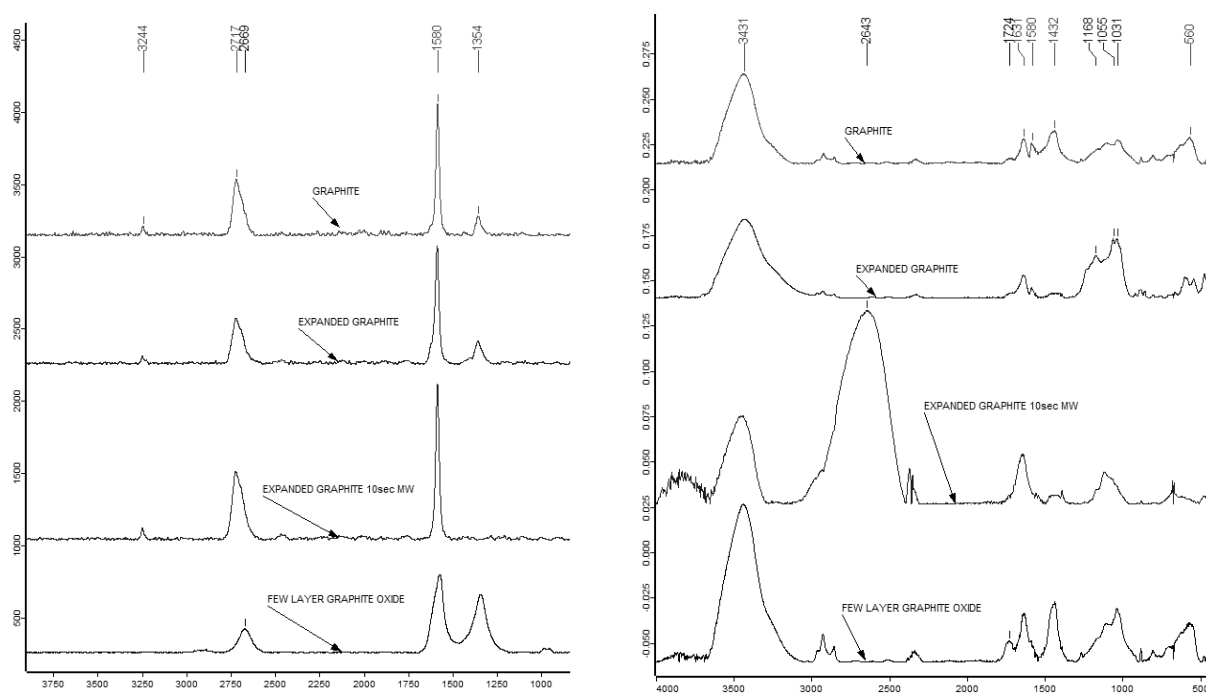
## Charakterystyka kilkuwarstwowego tlenku grafenu (FL-GO) na tle grafitu ekspandującego (EG) – zmiany spektralne

G. Trykowski\*, S. Biniak\*, L. Stobiński\*\*, A. Małolepszy\*\*

\*Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń;

\*\*Laboratorium Grafenowe Politechniki Warszawskiej, ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

W pracy przedstawiono zmiany spektralne widm Ramana i IR grafitu, grafitu ekspandującego, grafitu ekspandującego po wyekspandowaniu oraz wysuszonego kilkuwarstwowego tlenku grafenu. Analiza widm pozwala ocenić zmiany struktury i stopnia uporządkowania warstw pierścieni aromatycznych w badanych materiałach węglowych [1].



Rys. 1. Widma zbiorcze Ramana (lewe) i IR (prawe) grafitu, grafitu ekspandującego, grafitu ekspandującego po wyekspandowaniu, kilkuwarstwowego tlenku grafenu.

### Literatura:

- [1] S. Biniak, G. Trykowski, M. Walczyk and M. Richert, Thermo-chemical modification of low-dimensional carbons: an infrared study, *J. App. Spectroscopy*, vol. 83, no. 4, 580-585.

## Montmorillonite as the catalyst in the epoxidation/isomerization of monoterpenes with hydrogen peroxide

M.W. Malko<sup>1</sup>, A. Wróblewska<sup>1</sup>, M. Walasek<sup>1</sup>, P. Miądlicki<sup>1</sup>, A.K. Antosik<sup>1</sup>,  
K. Wilpiszewska<sup>2</sup>, B. Michalkiewicz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Organic Chemical Technology, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin

*e-mail: mariuszmalko@gmail.com, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl*

<sup>2</sup>Institute of Polymers, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin

<sup>3</sup>Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University Szczecin, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin

Montmorillonite clay is a special type of clay. It belongs to the same family (Smectite) as bentonite, but it has different applications. Montmorillonite (MMT) is a mineral of the volcanic origin, which has lamellar structure. Each layer is composed of two types of structural sheets: octahedral and tetrahedral. The tetrahedral sheet is composed of silicon-oxygen tetrahedra linked to neighboring tetrahedra by sharing three corners, resulting in a hexagonal network. The remaining fourth corner of each tetrahedron forms a part to adjacent octahedral sheet. The octahedral sheet is usually composed of aluminum or magnesium in six-fold coordination with oxygen from the tetrahedral sheet and with hydroxyl. These two sheets together form a layer, and several layers may be joined in a clay crystallite by interlayer cations, Vander Waals force, electrostatic force, or by hydrogen bonding. Between the layers are cations of metals - mainly sodium, calcium or potassium. Due to the availability and quality of montmorillonite it has found applications in food, ceramic, rubber, paper, pharmaceutical, chemical and metallurgical sectors. It is used as a thickener in emulsions, for the clarification of beverages, for the production of mineral fertilizers, drilling muds, and for the reclamation of areas contaminated with heavy metals. Because of the great potential for water and nutrient storage, it plays a very important role in agriculture. Moreover, montmorillonites are used in various industries as catalysts or catalyst carriers. Structure of montmorillonite shows in Fig 1.

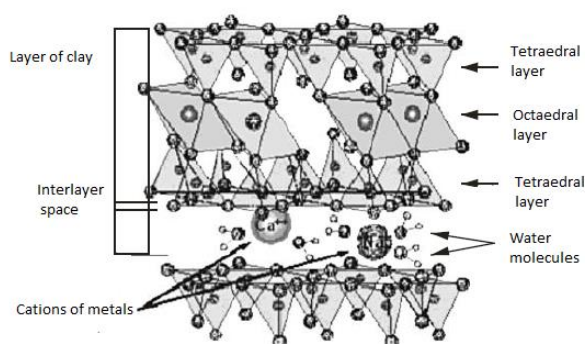


Fig 1. Structure of montmorillonite [1]

Oxidation and isomerization of R-(+)-limonene are new, safe and cheap processes in organic chemistry. They produce many important compounds. In limonene oxidation we can obtain perillyl alcohol, 1,2-epoxylimonene, carvone, and carveol. During isomerization of R-(+)-limonene p-cymene, terpinenes, terpinolene and phellandrene formation is observed. Such compounds were obtained during processes carried out in the presence of heterogeneous catalysts, for example titanium silicate catalysts, or ion



exchange resins. In R-(+)-limonene oxidation process as oxidizing agents were used: hydrogen peroxide, and t-butyl hydroperoxide. In our studies on the oxidation and isomerization of R-(+)-limonene we applied 2D hydrophilic montmorillonite as the catalyst and hydrogen peroxide as the oxidizing agent.

**Literatura:**

[1] M. Olejnik, Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2008, 67-74

## MoS<sub>2</sub>–graphene / carbon flakes composites as catalysts for hydrogen evolution reaction and supercapacitors

K. Wenelska, A. Jurkowski, M. Biegun, E. Mijowska

*Nanomaterials Physicochemistry Department, Faculty of Chemical Technology and Engineering,  
West Pomeranian University of Technology in Szczecin,  
al. Piastów 45, 70-322, Szczecin, Poland  
kwenelska@zut.edu.pl*

Two-dimensional materials (2D), such as graphene, with an atomic thickness are great candidates for applications as an electrochemical energy storage due to of their high surface area and versatile electronic structure [1]. The unique physical properties of graphene make continuous use of those materials because of their mechanical strength, high surface area and high thermal and electrical conductivity [2]. The most popular family of 2D nanosheets which is also being extensively investigated, are transition metal dichalcogenides (TMDs) [3]. A typical transition-metal dichalcogenide is a molybdenum disulfide.

In this work we presented a new easy synthesis of the preparation of spherical MoS<sub>2</sub>-graphene properties/ carbon flakes structures. The new structures were obtained by using two difference sources of molybdenum.

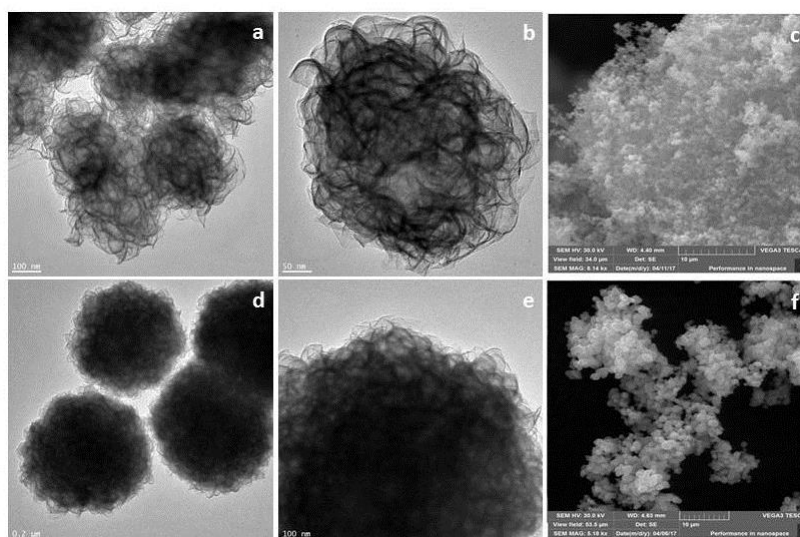


Fig.1. TEM images of GO\_1 (a,b), GO\_2 (d,f) and SEM images of GO\_1 (c), GO\_2 (g).

To study morphology and quality of the synthesized structures several techniques were used such as TEM, SEM, Raman spectroscopy or TG analysis. To analyze electrochemical properties different measuring techniques were utilized: cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD). The interaction between the two materials: MoS<sub>2</sub> and carbon produces a synergistic effect and resulted in an outstanding energy storage performance in terms of good capacitive property. Additionally, molybdenum disulfide has attractive properties as a non-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER). The spherical shape and large exposed edges presented good efficiency and HER activity obtained for MoS<sub>2</sub>/carbon composites, proving the presence of rich active sites and the validity of the combined structure. Figure 1 shows TEM and SEM images of graphene oxide with MoS<sub>2</sub> on the surface.

**References:**

- [1] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005, 102, 10451–3.
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science 2004, 306, 666–9.
- [3] Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. Chem. Rev. 2013, 113, 3766–3798.

*Acknowledgements: The authors are grateful for the financial support from Foundation for Polish Science.*

## Modyfikacja powierzchni zredukowanego tlenku grafenu z zastosowaniem plazmy tlenowej

M. Nadolska<sup>1</sup>, I. Kondratowicz<sup>1</sup>, M. Klein<sup>1,2</sup>, K. Żelechowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,  
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

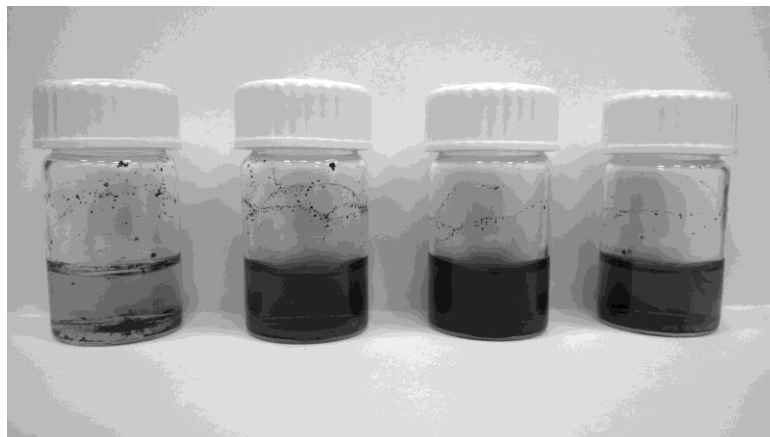
<sup>2</sup>Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej, Instytut Maszyn Przepływowych im. R. Szewalskiego Polskiej  
Akademii Nauk, ul. Fiszerza 14, 80-231 Gdańsk

Powszechnym prekursorem do produkcji grafenu jest tlenek grafitu (GO) - utlenione za pomocą metod chemicznych płaszczyzny grafitu. Płaszczyzny te posiadają tlenowe grupy funkcyjne takie jak hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe czy mostki epoksydowe [1,2]. Grupy te umożliwiają rozsuniecie płaszczyzn grafitu i mają wpływ na właściwości materiału – hydrofilowość oraz słabe przewodnictwo elektryczne. Do większości zastosowań kluczowe jest dobre przewodnictwo elektryczne materiału, dlatego też GO poddaje się działaniu ultradźwięków oraz procesowi redukcji, co powoduje całkowite rozsuniecie płaszczyzn, a także usunięcie grup funkcyjnych. W rezultacie otrzymuje się zredukowany tlenek grafenu (RGO) - materiał o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym, mniejszej ilości grup tlenowych, a także właściwościach hydrofobowych.

Problemem staje się fakt, iż materiał ten słabo dysperguje się w wodzie, co ogranicza jego szerokie wykorzystanie. Dodatkowo, z racji niewielkiej ilości grup funkcyjnych, jego dalsza funkcjonalizacja jest utrudniona. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni RGO i innych materiałów węglowych są na chwilę obecną najbardziej powszechne [3]. Ich minusem jest jednak niska kontrola procesu i jego czasochłonność, wrażliwość syntezy na wiele czynników (tj. temperatura, pH, wilgotność), użycie toksycznych reagentów, generowanie dużych ilości odpadów oraz strata dużej ilości materiału podczas odmywania i często zniszczenie struktury materiału.

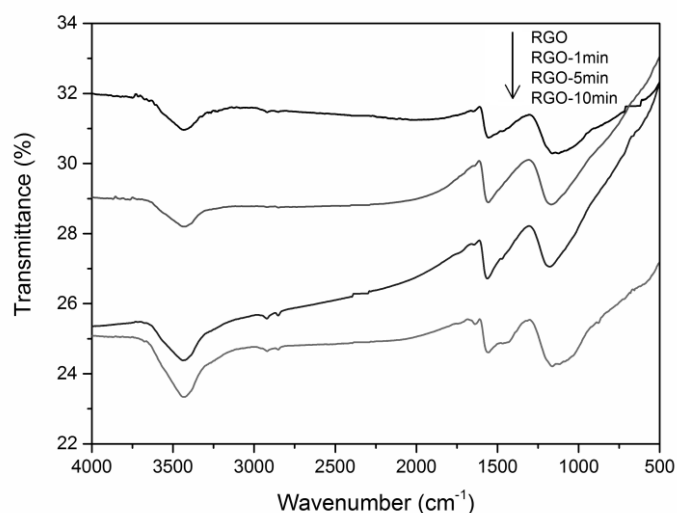
Wykorzystanie plazmy tlenowej do modyfikacji materiałów węglowych, takich jak węgiel aktywny czy włókna węglowe, znane jest od dawna [4]. Polega na wprowadzeniu tlenowych grup funkcyjnych na powierzchnię materiału, które zmieniają jego właściwości – materiał może być z powodzeniem dyspergowany w wodzie, a także funkcjonalizowany, wykorzystując reaktywność wprowadzonych grup. Jest to metoda szybka, nieskomplikowana i przyjazna środowisku, która nie wymaga użycia zaawansowanego sprzętu ani toksycznych odczynników. Plazma tlenowa została w ostatnich latach z powodzeniem wykorzystana do modyfikacji nanorurek węglowych [5], a także zredukowanego tlenku grafenu [6]. Wykorzystanie plazmy tlenowej do modyfikacji RGO wciąż jednak wymaga gruntownych badań i optymalizacji procesu.

W niniejszej pracy do modyfikacji powierzchni zredukowanego tlenku grafenu (wytworzonego w formie proszku, filmu oraz hydrożelu) wykorzystana została niskociśnieniowa plazma tlenowa (*low-pressure oxygen plasma*). Zbadany został wpływ czasu działania plazmy (tj. 0, 1, 5, 10 min.) na właściwości RGO przy utrzymaniu stałej mocy (50 W) oraz stałego przepływu tlenu (10 sccm). Przygotowane zostały zawiesiny proszku RGO w wodzie, wskazujące na różnice w stopniu rozdyspergowania materiałów (patrz Rys. 1). Następnie, RGO został scharakteryzowany za pomocą metod spektroskopowych (FTIR, XPS, UV-vis, Raman), mikroskopowych (SEM), jak również przeprowadzona została analiza termogravimetryczna, co potwierdziło różną ilość, jak i rodzaj grup funkcyjnych na powierzchni RGO.



Rys.1. Zdjęcia wodnych zawiesin RGO po różnym czasie modyfikacji plazmą tlenową, od lewej: 0, 1, 5 oraz 10 minut.

Modyfikowany plazmą tlenową redukowany tlenek grafenu może z powodzeniem zostać zastosowany jako adsorbent (np. jonów metali ciężkich lub enzymów) w oczyszczaniu wody i ścieków, jak również jako materiał elektrodowy np. do bioogniw paliwowych.



Rys. 2. Widmo FTIR próbek RGO po różnym czasie modyfikacji plazmą tlenową tj. 0, 1, 5 oraz 10 minut (50 W, 10 sccm).

#### Literatura:

- [1] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal Progress in Mater Sci, 56 (2011) 1178–1271
- [2] D. R Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R. S. Ruoff. Chem.Soc.Rev. 39 (2010) 228–240
- [3] Y.Bai, R.B. Rakhi, Wei Chen, H.N. Alshareef, J of Power Sources 233 (2013) 313-319
- [4] J.P. Boudou, J.I. Paredes , A. Cuesta , A. Martinez-Alonso , J.M.D. Tascon Carbon 41 (2003) 41–56
- [5] M. Trulli, E. Sardella., J Coll Int Sci. 491 (2017) 255-264
- [6] Chae et al., Biosens.Bioelectron 92 (2017) 610–617

**Podziękowania:** Autorzy dziękują Mirosławowi Sawczakowi z IMP PAN za pomoc w wykonaniu widm ramanowskich.

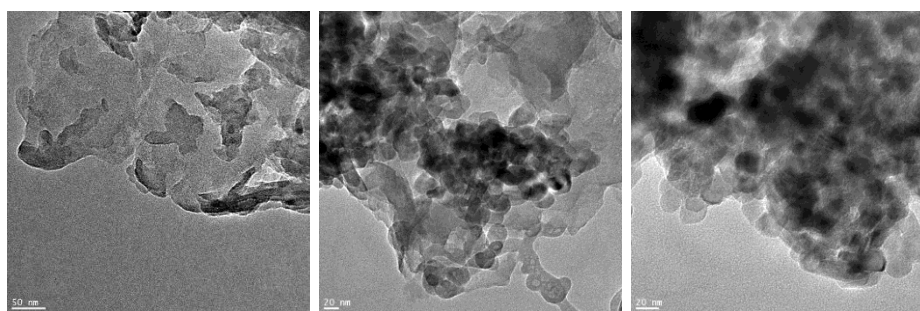
## Synteza, charakterystyka oraz fotokatalityczna aktywność nanokompozytów g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

J. Komar, M. Baca, R.J. Kaleńczuk, B. Zielińska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
ul. Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin  
e-mail: joanna\_komar@zut.edu.pl*

Procesy fotokatalityczne są badane w kierunku ich zastosowania do usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wody i powietrza oraz otrzymania wodoru. Niezmiennie do wielu lat, tlenek tytanu (IV) pozostaje najbardziej popularnym katalizatorem dla fotokatalizy. Związane jest to z jego dobrą stabilnością chemiczną, nietoksycznością oraz wysoką aktywnością fotokatalityczną. Jednak, zastosowanie TiO<sub>2</sub> jest ograniczone, ze względu na jego dużą przerwę energetyczną (3.2 eV). Ostatnio grafitowy azotek węgla (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) przyciąga coraz więcej uwagi. Materiał ten charakteryzuje się odpowiednią przerwę energetyczną dla zastosowania światła widzialnego (2,7 eV). Połączenie g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i TiO<sub>2</sub> w nanokompozyty wydaje się być korzystnym dla procesów fotokatalitycznych, poprzez (1) zmniejszenie prawdopodobieństwa rekombinacji nośników ładunku (efektywny rozdział elektronów i dziur pomiędzy TiO<sub>2</sub> oraz g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) oraz (2) możliwość zastosowania światła widzialnego do ich wzbudzenia.

Celem przedstawionych badań była synteza czystego g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz jego nanokompozytów z TiO<sub>2</sub>. Otrzymano pięć kompozytów g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> o różnych stosunkach masowych g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> do TiO<sub>2</sub>, wynoszących 1:1, 2:1, 3:1, 5:1 oraz 10:1. Otrzymane materiały scharakteryzowano metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana, DR-UV-VIS oraz metody BET. Końcowym etapem było przeprowadzenie reakcji fotokatalitycznego rozkładu pasu kwasowego w wodzie pod działaniem światła słonecznego.



Rys. 1. Zdjęcia TEM: (a) wyjściowego g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-P25 (3:1) oraz (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (1:1).

**Podziękowania:** Autorzy wyrażają podziękowania za wsparcie finansowe z Narodowego Centrum Nauki, nr UMO-2016/21/B/ST8/02733.

## **Badanie wpływu nanocząstek srebra na przewodność oraz pojemność kondensatorów opartych na węglu aktywnym**

A. Biegańska, A. Zenderowska, E. Mijowska

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin  
e-mail: ba30555@zut.edu.pl, alzenderowska@gmail.com*

Ze względu na nieustannie rozwijający się postęp technologiczny, wciąż poszukiwane są urządzenia magazynujące coraz większe ilości energii elektrycznej oraz charakteryzujące się krótkim czasem ładowania. Przykładami takich urządzeń są superkondensatory (EDLC ang. Electric double-layer capacitors), wyróżniające się niezwykle dużą pojemnością elektryczną, w porównaniu do klasycznych kondensatorów. Składają się one z dwóch elektrod, elektrolitu (substancji umożliwiającej przekazywanie jonów pomiędzy nimi) [1] i separatora, uniemożliwiającego bezpośredni kontakt dwóch elektrod, mających największy wpływ na wyjściową pojemność właściwą urządzenia [2].

Istotną cechą materiału, z którego zbudowane są elektrody jest jego powierzchnia właściwa, wpływająca na czas przechowywania ładunku elektrycznego i w konsekwencji na ostateczną pojemność superkondensatora. Innymi ważnymi właściwościami są również przewodność, stabilność temperaturowa i chemiczna oraz charakterystyka porów. Superkondensatory mogą być stosowane m.in. w pojazdach elektrycznych i hybrydowych, we wspomagananiu działania baterii, w przenośnych źródłach prądu, pamięci komputerowej i systemach energii odnawialnej.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku nanometrycznego srebra do matrycy składającej się z węgla aktywnego o rozbudowanej powierzchni właściwej na pojemność właściwą superkondensatora. Przeprowadzono badania, w których zwiększano udział procentowy srebra w próbkach, a następnie przygotowano elektrody do pomiarów elektrochemicznych (cyklicznej woltamperometrii), porównując otrzymane wyniki. Próbki scharakteryzowano dodatkowo za pomocą takich metod analitycznych jak Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM), Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM), Dyfrakcja Rentgenowska (XRD) i Termogravimetria (TGA).

### **Literatura:**

- [1] Winter, M.; Brodd, R. J., What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical reviews* 2004, 104 (10), 4245–4270.
- [2] Li, S.-L.; Xu, Q., Metal–organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy and Environmental Science* 2013, 6 (6), 1656-1683.

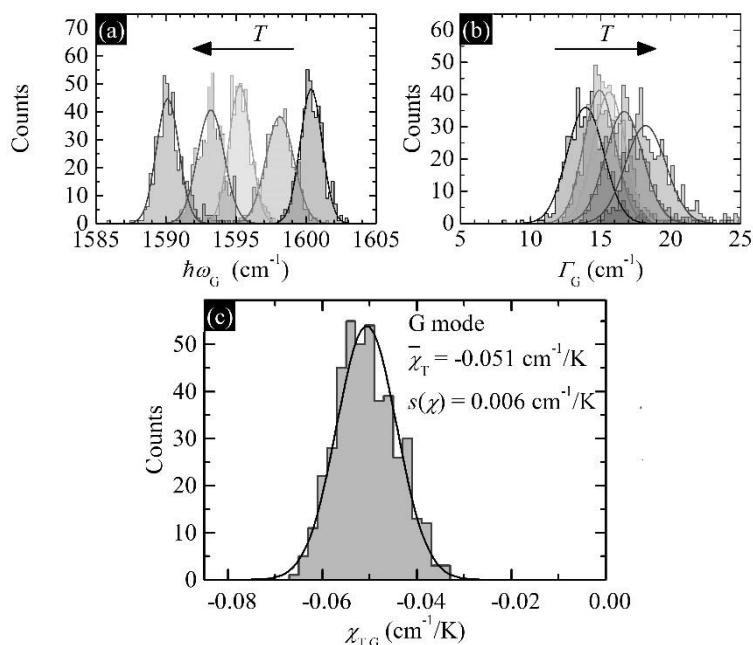
## Wpływ defektów strukturalnych na zależnościach temperaturowych właściwości fononowych w grafenie CVD

K. Czerniak, A. P. Gertych, M. Zdrojek, J. Judek\*

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

\*e-mail: jerryj@if.pw.edu.pl

W literaturze dotyczącej zależności temperaturowych właściwości fononowych (np. zależności energii fononów od temperatury wyznaczanej przy pomocy spektroskopii Ramana) rzadko używa się podejścia statystycznego. Brak oszacowania niepewności, które brałyby pod uwagę zmianę parametrów w obrębie próbki, istotnie utrudniają porównanie pomiędzy doniesieniami różnych autorów. Co więcej, nie mam możliwości stwierdzenia czy dane te różnią się w wyniku przypadku, czy może istnieje jakaś głębsza przyczyna ich rozbieżności. W związku z powyższym zaprezentujemy wyniki badań eksperymentalnych rozkładów właściwości fononowych w funkcji temperatury (300K-500K), które posłużą do wyznaczenia m.in. pochodnej energii fononów po temperaturze  $\chi$ . Wartość ta jest związana z anharmonicznością potencjału krystalicznego w grafenie i efektami nieadiabatycznymi, ponadto często się ją wykorzystuje w dalszych badaniach dotyczących np. przewodności cieplnej  $\kappa$  i przewodnictwa międzypowierzchniowego  $g$ . Pokażemy również jak analiza korelacji pozwala na uchwycenie pewnych zależności oraz jak do tego wszystkiego mają się defekty strukturalne indukowane plazmą.



Rys. 1. Zależność temperaturowe właściwości fononowych: (a) energii fononu G, (b) szerokości pików Ramanowskiego modu G, (c) rozkład pochodnej energii fononu po temperaturze.

**Podziękowania:** Praca powstała dzięki finansowaniu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu nr 2014/15/D/ST5/03944.



## Mezoporowate płatki krzemionkowe funkcjonalizowane kwasem foliowym – synteza, funkcjonalizacja, degradacja

M. Barylak<sup>1</sup>, K. Cendrowski<sup>1</sup>, E. Mijowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin  
e-mail: martyna.barylak@zut.edu.pl*

Nanomateriały krzemionkowe ze względu na swoją biokompatybilność[1] oraz szeroką gamę możliwości funkcjonalizacji ich powierzchni, cieszą się dużą popularnością w potencjalnych zastosowaniach biomedycznych [2].

Kwas foliowy jest witaminą z grupy B, której receptory często ulegają nadekspresji na powierzchni ludzkich komórek nowotworowych [3]. W związku z tym został uznany za marker nowotworowy, w szczególności raka jajnika [4]. Receptory kwasu foliowego ułatwiają internalizację komórek poprzez wiązanie się z ligandami na ich powierzchni [5]. Dzięki tym właściwościom kwas foliowy może zostać uznany za skuteczną substancję nakierowującą na komórki nowotworowe. Jest stabilny, niedrogi oraz nie immunogeny. Ma również bardzo wysokie powinowactwo do receptorów znajdujących się na powierzchni komórek oraz ma zdolność poruszania się w cytoplazmie komórkowej [6], co jest korzystne dla efektywnego dostarczania leków przeciwnowotworowych.

Celem pracy była synteza mezoporowatych płatków krzemionkowych na matrycy z warstwowego wodorotlenku magnezu i glinu oraz ich funkcjonalizacja kwasem foliowym. Sprawdzone również, czy zachodzi degradacja mezoporowatych płatków krzemionkowych w roztworze soli fizjologicznej (PBS) oraz w dimetylosulfotlenku (DMSO) oraz czy proces degradacji wpływa na połączenie między nanostrukturą a kwasem foliowym.

Analiza nanomateriałów za pomocą spektrofotometru w zakresie podczerwieni wykazała, że funkcjonalizacja kwasem foliowym zaszła pomyślnie. Z obserwacji mikroskopowych (transmisyjny mikroskop elektronowy) nanostruktur po inkubacji w PBS i DMSO wykazano, że struktura mezoporowatych płatków krzemionkowych jest stabilna w DMSO, natomiast ulega degradacji w PBS. Wyniki z analizy spektrometrycznej FT-IR struktur po degradacji potwierdza, że kwas foliowy nadal zostaje przyłączony do powierzchni płatków. Dodatkowe badania termogravimetryczne pozwoliły określić, że po degradacji zawartość kwasu foliowego obniżyła się z 26 % do 24% wagowych.

### Literatura:

- [1] Jie Lu, Monty Liong, Zongxi Li, Jeffrey I. Zink, Fuyuhiko Tamanoi, Biocompatibility, Biodistribution, and Drug-Delivery Efficiency of Mesoporous Silica Nanoparticles for Cancer Therapy in Animals Small. 2010 August 16; 6(16): 1794–1805.
- [2] Vasudevanpillai Biju, Chemical modifications and bioconjugate reactions of nanomaterials for sensing, imaging, drug delivery and therapy Chem. Soc. Rev., 2014,43, 744-764
- [3] Franklin WA, Waintrub M, Edwards D, Christensen K, Prendegrast P, Woods J, Bunn PA, Kolhouse JF. 1994. New anti-lung cancer antibody cluster 12 reacts with human folate receptors present on adenocarcinoma. Int J Cancer Suppl 8:89–95.
- [4] Coney LR, Tomassetti A, Carayannopoulos L, Frasca V, Kamen BA, Colnaghi MI, Zurawski WR. 1991. Cloning of a tumor-associated antigen: Mov18 and Mov19 antibodies recognize a folate-binding protein. Cancer Res 51:6125–6132.
- [5] Antony AC. 1992. The biological chemistry of folate receptors. Blood 79:2807–2820.
- [6] Wang S, Low PS. 1998. Folate-mediated targeting of antineoplastic drugs, imaging agents, and nucleic acids to cancer cells. J Controlled Release 53:39–48.

**Podziękowania:** Badania sfinansowane ze źródeł Narodowego Centrum Nauk w ramach projektu PRELUDIUM 11 numer 2016/21/N/ST8/02397

## Wpływ asymetrii wielkości jonów na właściwości termodynamiczno-strukturalne podwójnej warstwy elektrycznej wodnych roztworów elektrolitu na elektrodzie grafenowej

R. Górniak, S. Lamperski

*Wydział Chemii, Uniwersytet A. Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 89b, 61-614 Poznań*

Celem wystąpienia jest prezentacja wyników badań wpływu asymetrii wielkości jonów na właściwości termodynamicznych i strukturalnych granicy faz elektroda grafenowa|roztwór elektrolitu. Badania przeprowadzono za pomocą molekularnej symulacji komputerowej typu Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym. Elektroda grafenowa reprezentowana była za pomocą korpuskularnej struktury grafenu. Atomy węgla w grafenie oraz jony elektrolitu modelowane były za pomocą miękkich kul z punktowym ładunkiem  $z_i e$  ( $z_i$  jest to liczba ładunkowa,  $e$  - ładunek elementarny) umieszczonym w środku sfery. Do opisu nieelektrostatycznych oddziaływań jon - jon oraz jon - grafen użyto potencjału Lennarda-Jonesa. Wartości parametru energetycznego  $\epsilon$  potencjału Lennarda-Jonesa dla atomów węgla w grafenie i jonów wynosiły odpowiednio 360,69 oraz 400,00 J/mol, natomiast średnica  $r_0$  anionu i atomu węgla w grafenie była równa odpowiednio 300 pm i 343 pm, a kationu przyjmowała 250, 300, 350 pm. Reguła Lorentza-Berthelota użyta została do określenia wartości parametrów potencjału Lennarda-Jonesa dla oddziaływań atom węgla - jon.

Symulacje prowadzone były dla temperatury  $T = 298,15$  K. Jednowartościowe jony umieszczone były w ciągłym ośrodku dielektrycznym o względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon_r = 78,5$ . Gęstość powierzchniową ładunku elektrody  $\sigma$  zmieniano w zakresie od  $-0,9$  do  $+0,9$  C/m<sup>2</sup>, a stężenie elektrolitu  $c = 1, 2$  oraz  $3$  M.

Właściwości strukturalne badanych układów opisane zostały za pomocą zredukowanej gęstości liczbowej jonów  $\rho^*(x)$  (singletovej funkcji rozkładu,  $g(x)$ ) względem odległości od powierzchni elektrody.

Wpływ struktury elektrody, średnicy jonów oraz stężenia elektrolitu na właściwości termodynamiczne granicy faz wyrażono za pomocą elektrycznej pojemności różniczkowej

$$C_{\text{diff}} = \frac{\partial \sigma}{\partial \psi(0)}, \quad (1)$$

jako funkcji ładunku powierzchniowego  $\sigma$ , gdzie  $\psi(0)$  to potencjał elektrody obliczony ze wzoru

$$\psi(x) = \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_i \int_0^\infty dx' (x - x') z_i \rho_i(x'), \quad (2)$$

przyjmując, że  $x=0$ . W równaniu (2)  $\epsilon_0$  wyraża przenikalność elektryczną próżni,  $k_B$  - stałą Boltzmanna,  $\rho_i$  - gęstość liczbowa jonów typu  $i$ ,  $x$  - kierunek prostopadły do powierzchni elektrody.

## Powłoki kompozytowe z osnową niklową i grafenem jako fazą dyspersyjną

A. Gajewska-Midziałek

*Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa*

*e-mail: anna.gajewska@imp.edu.pl*

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok kompozytowych nikiel-grafen wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu miedzianym.

Do osadzania powłok nikiel-grafen użyto kąpiel typu Wattsa z obniżonym stężeniem jonów niklu, grafen jako cząstki dyspersyjne i dodatki organiczne. Przedstawiono wyniki badań dla powłok nikiel-grafen wytwarzanych z kąpeli o zawartości grafenu 0,5 i 1 g/dm<sup>3</sup> oraz w obecności dwóch związków powierzchniowo-czynnych.

Badano zawartość cząstek w powłokach, morfologię powierzchni, strukturę zglądów poprzecznych wytworzonych powłok i ich grubość oraz naprężenia własne. Odporność na korozję próbek badano metodą woltamperometryczną w 0,5 M roztworze NaCl.

Otrzymane wyniki sugerują, że ilość wbudowanych cząstek grafenu wzrasta ze wzrostem zawartości grafenu w kąpeli. Zastosowanie badanych związków organicznych było korzystne, gdyż spowodowało, że powłoki miały naprężenia ściskające.

Wszystkie badane powłoki kompozytowe nikiel-grafen odznaczały się lepszą odpornością korozyjną niż powłoka niklowa.

### Literatura:

- [1] P.C.M. Kumar, T.V. Venkatesha, and R. Shabadi, Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings, *Mat. Res. Bull.* 48 (2013) 1477-1483
- [2] B. Szeptycka, A. Gajewska-Midziałek, Nickel-graphene composite coatings, *Composites Theory and Practice*, 2 (2015) 107-
- [3] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, and Y. Wu, Graphene-nickel composites, *Appl. Surf. Sci.*, 273 (2013) 484-490

## Nanokompozyty kobalt/tlenki kobaltu/węgiel jako elektrokatalizatory do elektrolitycznego rozkładu wody

M. Biegun, X. Chen, E. Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 17, 70-315 Szczecin  
e-mail: mbiegun@zut.edu.pl*

Elektroliza wody jest używana do produkcji wodoru w skali przemysłowej od przeszło wieku. Kiedyś była to często stosowana metoda, jednakże stopniowo przez techniki korzystniejsze ekonomicznie takie jak reforming gazu naturalnego. Obecnie jedynie 4% wodoru jest produkowane metodą elektrolizy. Zainteresowanie tą metodą ponownie zaczyna wzrastać. Głównymi powodami są: nie stosowanie w tej metodzie paliw kopalnych oraz otrzymywanie produktu wysokiej czystości. Ponadto pozyskiwanie wodoru metodą elektrolizy wody stanowi doskonałe uzupełnienie technologii wytwarzania prądu elektrycznego w siłowniach wiatrowych, fotowoltaicznych lub wodnych.[1]

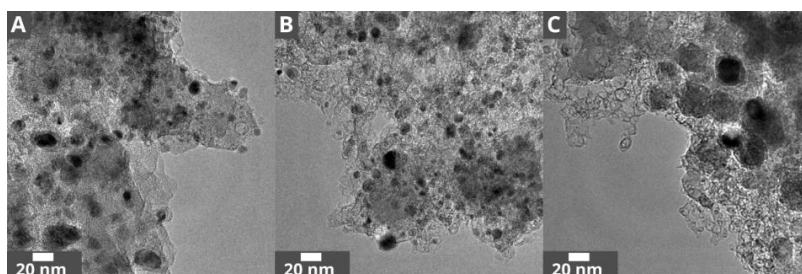
Koszt uzyskania wodoru metodą elektrolizy przy jednostkowej wartości energii elektrycznej zależy głównie od wydajności, trwałości i ceny reaktora elektrolitycznego - elektrolizera.

Główne wysiłki naukowców obecnie zmierzają do opracowania wydajniejszych, trwalszych i tańszych materiałów elektrodowych. Materiały takie pozwoliły by zastąpić dotychczas stosowane elektrokatalizatory oparte na metalach szlachetnych (Płatyna, Iryd), które cechują się bardzo dużym kosztem ograniczając w ten sposób ekonomiczność całego procesu.

Praca skupia się na jednej z grup materiałów węglowych opartych na kobaltcie i mogących służyć jako materiał elektrodowy w elektrolizie wody. Nanocząstki kobaltu/tlenku kobaltu zostały otoczone warstwą węglową dla której prekursorem, był polimer polietylenimina (PEI).

Karbonizacji materiału dokonano w trzech temperaturach (800, 900, 1000 °C) w atmosferze gazu obojętnego. Zbadano aktywność elektrolityczną uzyskanych materiałów w standardowym układzie trójelektrodowym z referencyjną elektrodą kalomelową (SCE) w elektrolicie zasadowym którym był 1M KOH. Przeprowadzone pomiary: liniowa woltamperometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oraz chronoamperometria, posłużyły do wyznaczenia nadpotencjałów wydzielania tlenu oraz wodoru oraz oceny stabilności opracowanych materiałów. Zmierzono również układ z komercyjnie dostępnym katalizatorem, tlenkiem rutenu IV RuO<sub>2</sub> w celach porównawczych.

Otrzymane elektrokatalizatory wykazywały największą aktywność w procesie wydzielania tlenu OER (Oxygen Evolution Reaction), a dwa z nich posiadają niższy nadpotencjał wydzielania niż katalizator komercyjny.



Rys. 1. Obrazy TEM otrzymanych materiałów w temperaturach A) 800, B) 900 oraz C) 1000 °C

### Literatura:

- [1] Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., Lehner, F., Madden, B., & Standen, E. (2014). Study on development of water electrolysis in the EU

## **„Styropian grafenowy” – nowe możliwości zastosowania grafenu płatkowego**

R. Fryczkowski, J. Janicki, M. Gorczowska, B. Fryczkowska

*Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych; Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, e-mail: rfryczkowski@ath.bielsko.pl*

We współczesnym budownictwie w celu uniknięcia strat ciepła stosuje się różnego rodzaju izolacje. Materiały izolacyjne to głównie struktury porowate o dużej zawartości porów i uwieszonego w nich powietrza. W materiałach izolacyjnych dla wyeliminowania konwekcyjnej wymiany ciepła powietrze musi być unieruchomione w zamkniętych porach, dodatkowo pory te muszą być stosunkowo małe. Idealnym materiałem stosowanym w budownictwie od wielu lat jest styropian. Styropian to najpopularniejszy materiał do ocieplania budynków – od fundamentów po dach. Tradycyjne białe płyty wykorzystuje się w budownictwie już od ponad pół wieku. Styropian – polska nazwa polistyrenu spienionego (ekspandowanego) – porowate tworzywo sztuczne otrzymywane w procesie spieniania granulek polistyrenu (twardego, szklistego granulatu o średnicy od 0.2 do 2.5 mm) przy użyciu pary wodnej o temperaturze powyżej 90°C. W efekcie procesów produkcyjnych (temperatura + ciśnienie) ekspandujące granulki polistyrenu skleja się ze sobą tworząc bardzo lekką strukturę komórkową. Dzięki swoim właściwościom styropian posiada bardzo szerokie zastosowanie m.in. jako materiał zabezpieczający (opakowania) oraz materiał izolacyjny w budownictwie.

Rosnące wymagania w zakresie efektywności energetycznej budynków zwiększają zapotrzebowanie na wyroby do izolacji cieplnej. Podstawowym celem staje się więc uzyskanie materiału o jak najlepszych właściwościach izolacyjnych, tj. jak najmniejszej wartości współczynnika przewodzenia ciepła  $\lambda$ . Obniżając wartość tego współczynnika, uzyskuje się możliwość zmniejszenia grubości warstwy izolacyjnej, zachowując taką samą wartość oporu cieplnego danego rozwiązania konstrukcyjnego. Oczywiście wydaje się poszukiwanie nowych, innowacyjnych rozwiązań materiałowych, np. aerożeli, ale też ulepszanie dotychczas stosowanych rodzajów wyrobów do izolacji cieplnej, jak np. wytworzenie grafitowego (szarego) styropianu. Styropian grafitowy jest na rynku materiałów izolacyjnych od kilkunastu lat. Powstaje on z polistyrenu spienialnego wzbogaconego uszlachetniającymi substancjami takimi jak grafit, sadza czy związki aluminium. Dodatki te mają właściwość odbijania lub pochłaniania promieniowania podczerwonego, co pozwala znacznie obniżyć współczynnik przewodzenia ciepła ( $\lambda$ ) tego wyrobu. Styropiany szare osiągnęły wartość  $\lambda$  na poziomie nawet 0,031 W/mK, podczas gdy zalecane do ocieplania fasad popularne białe odmiany, przy tej samej gęstości, charakteryzują się  $\lambda$  0,040 W/mK.

Opracowania naukowe dotyczące zastosowania grafenu w celu poprawy izolacyjności styropianu tłumaczą pozytywny wpływ tego dodatku jako efekt odbijania, pochłaniania i rozpraszania promieniowania podczerwonego tak zmodyfikowanego styropianu. Efekt przekazywania ciepła poprzez mechanizm promieniowania jest związany z wzbudzeniem elektronów w strukturze materiału. Efekt ten jest odmienny od efektu obserwowanego w typowych izolatorach, w których polega on na wzbudzaniu węzłów sieci krystalicznej ciała stałego, inaczej fononów. Z samej istoty zjawiska, przekazywanie ciepła za pomocą promieniowania, jest obserwowane w większym stopniu dla przewodników elektronowych niż dla izolatorów. Jak się okazuje jest to proces stosunkowo powolny i bliskiego zasięgu (do 1  $\mu$ m od powierzchni) w porównaniu do przewodnictwa rozprzestrzeniającego się za pomocą fononów. Stosowanie dodatków takich jak sadza, ale zwłaszcza grafit czy pył aluminiowy skutkuje wprowadzeniem do matrycy styropianu dobrego przewodnika elektronowego.

Pomimo zastosowania dodatku o zwiększonym przewodnictwie cieplnym uzyskuje się efekt większej izolacyjności kompozytu polistyren-dodatek. Tłumaczy się to tym, że efekty związane z odbiciem i rozpraszaniem promieniowania podczerwonego odgrywają decydującą rolę w całym procesie przekazywania ciepła. Dodatkowo matryca polimerowa w postaci spienionego polistyrenu o dużej zawartości powietrza utrudnia rozprzestrzenianie się ciepła za pomocą mechanizmu przewodzenia. Efektem tego zjawiska jest silne nagrzewanie się powierzchni styropianów grafitowych. Zjawisko to jest opisane w licznych publikacjach, a namacalnym dowodem są obserwacje przy pomocy kamer termowizyjnych. Za pomocą tych urządzeń obserwuje się znaczny wzrost promieniowania podczerwonego ścian pokrytych szarym styropianem, w stosunku do ścian pokrytych standardowym styropianem białym.

Dużą rolę w efekcie podwyższenia izolacyjności styropianów poprzez dodatek grafitu jest jego zdyspergowanie i koncentracja w matrycy polimerowej. Dobrze zdyspergowany grafit musi stanowić strukturę wyspową, gdzie drobiny grafitu są otoczone izolatorem jakim jest polistyren. Dobór koncentracji grafitu musi być optymalny i balansować na granicy tworzenia struktury wyspowej, równocześnie z jak najefektywniejszym wykorzystaniem mechanizmu promieniowania cieplnego. Grafit jest materiałem polikrystalicznym składającym się z kryształów zbudowanych z pojedynczych warstw grafenowych ułożonych w stosy. Stosy te tworzące kryształy składają się z kilkuset warstw grafenowych. Jak wynika z tego, sam grafen jest strukturą „jednowymiarową”, która stanowi swoisty budulec dla kryształów grafitowych. „Rozwarstwienie” kryształów grafitu na mniejsze struktury tj. na grafen płatkowy wymiennie zwiększa powierzchnie właściwą tak tworzonego materiału, przy jednoczesnym braku spadku charakterystycznych właściwości samego grafenu tj. właściwości elektrycznych i cieplnych. Zastosowanie struktur grafenowych w postaci płatków składających się maksymalnie z kilku warstw grafenowych powoduje, że ta sama ilość materiału węglowego wykazującego znakomite właściwości elektryczne i cieplne, może być efektywniej zdyspergowana w matrycy polimerowej. Znacząco rozwinięta powierzchnia grafenu w stosunku do samego grafitu powoduje wzrost możliwości absorpcyjnych, w tym absorpcji promieniowania podczerwonego. Użycie materiału o znacząco zwiększonej ilości swobodnych elektronów znajdujących się w dużo mniejszych strukturach powoduje, że uzyskiwany efekt izolacyjności w warunkach laboratoryjnych jest dużo lepszy. Dodatkowym efektem zastosowania grafenu płatkowego, dzięki opracowanej technologii jego pozyskiwania, jest możliwość modyfikacji samych struktur grafenowych, co powoduje większe możliwości aplikacyjne i idący za tym wzrost właściwości izolacyjnych i innych cech użytkowych samego styropianu.

W prezentacji przedstawione zostaną wstępne wyniki prac nad zastosowaniem grafenu płatkowego w otrzymywaniu materiałów izolacyjnych na bazie styropianu

**Podziękowania:** *Pace badawcze finansowane w ramach projektu „Materiały termoizolacyjne o zwiększonej izolacyjności zawierające grafen” w ramach Działania 4.1 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego nr umowy : POIR.04.01.02-00-0062/16*

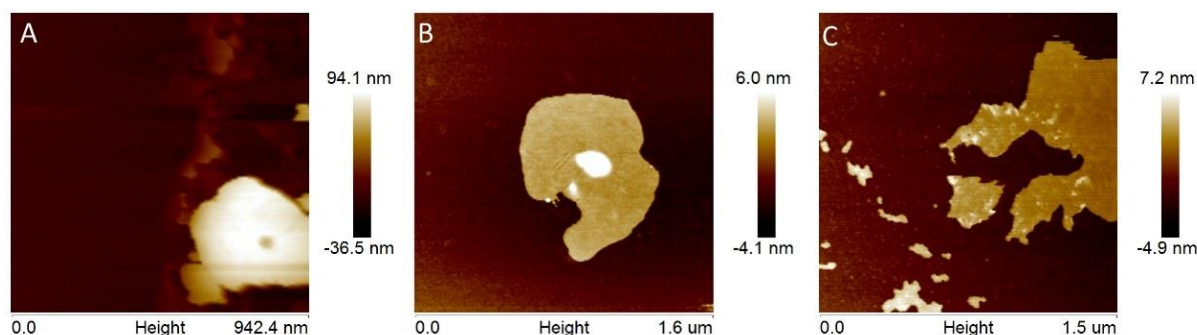
## Otrzymywanie nanokompozytów opartych na polietylenie i eksfoliowanym disiarczku molibdenu w celu polepszenia właściwości termicznych

M. Dudziak, E. Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
al. Piastów 45, 70-311 Szczecin  
mateusz.dudziak@zut.edu.pl*

Tworzywa sztuczne są obecnie najczęściej stosowanymi materiałami, a polietylen jest jednym z najbardziej produkowanych tworzyw sztucznych [1]. Polietylen ma dobre właściwości mechaniczne i chemiczne [2-3], a jego temperatura topnienia  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ , co sprawia, że jest on bezużyteczny w wyższych temperaturach [3]. W związku z tym mogą być stosowane środki zmniejszające palność, takie jak materiały 2D - nazywane jednowarstwowymi materiałami, które sprawiają, że PE jest mniej podatny na działanie ognia. Odkrycie grafenu w 2004 r. Sprawilo, że materiały 2D były bardzo popularne i powszechnie stosowane [4-5]. Jednak nadal istnieje wiele miejsca na zbadanie tej klasy materiałów jako środków zmniejszających palność.

W badaniach przedstawiono możliwe zastosowanie eksfoliowanego disiarczku molibdenu jako nanonapełniacz poprawiający opóźnienie zapłonu oraz lepszą przewodność cieplną kompozytu polimerowego. Charakterystyka materiału została przeprowadzona przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM), spektroskopii Ramana oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Nanokompozyt polimerowy został przygotowany przy użyciu wyciarkarki dwuślimakowej. Badania dowodzą, że dodatek eksfoliowanego disiarczku molibdenu do polimeru poprawia jego właściwości termiczne oraz przewodność cieplną. Próbkę z zawartością 5% wagowych  $\text{MoS}_2$  w polimerze poprawiły właściwości odpowiedzialne za niebezpieczeństwo pożaru, takie jak całkowite uwolnienie ciepła (THR – total heat release) czy pojemność uwalniania ciepła (HRC – heat release capacity) w porównaniu do czystego PE.



Rys. 1. Analiza morfologii powierzchni oraz grubości płatków dla komercyjnego (A) i eksfoliowanego  $\text{MoS}_2$  (B,C).

### Literatura:

- [1] Piringer & Baner 2008, p. 32.
- [2] Batra, Kamal, Role of Additives in Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Films. 2014.
- [3] "Poly – The All Star Plastic". Popular Mechanics. 91 (1). July 1949. pp. 125–129.
- [4] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim PNAS, p. 10451–10453; 2005
- [5] Sheneve Z. Butler at all., ACS Nano, pp 2898–2926, (2013)

**Podziękowania:** Autorzy dziękują za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki OPUS 10 UMO-2015/19/B/ST8/00648

## Hexagonal boron nitride (h-BN) functionalization and its effect on L929 cell line culture

M. Dudziak<sup>1</sup>, M. Jędrzejczak-Silicka<sup>2</sup>, E. Mijowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Nanomaterials Physicochemistry Department, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Piastow Avenue 45, 70-311 Szczecin, Poland  
e-mail: mateusz.dudziak@zut.edu.pl*

<sup>2</sup>*Laboratory of Cytogenetics, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Klemensa Janickiego 29, 71-270 Szczecin, Poland*

Hexagonal boron nitride (h-BN) is another 2D layered material with unique properties [1]. It is an analogue of graphite and alternating B and N atoms substitute for C atoms in its structure [2]. Boron and nitrogen atoms are linked with each other by strong B-N covalent bonds that are partially ionic [2, 3]. The 2D layers of h-BN are held together by weak van der Waals forces [3, 4, 5].

The 2D h-BN structures display chemical and thermal stability and are used in different sectors (e.g., as a slip modifier in cosmetic industry, an insulator, substrate for semiconductors, coating for refractory molds, in ceramics, resins or plastics). Boron nitride seems to be also suitable for medical applications [2, 4, 6].

The aim of the study was to obtain h-BN functionalized with –OH groups and evaluate the cellular response of the L929 cell line to incubation with h-BN-OH nanoplates.

Hexagonal boron nitride was purchased from Sigma-Aldrich and the chemical exfoliation of h-BN was carried out by a modified Hummer's method. H-BN was mixed with potassium permanganate in a three-neck flask in a system installed under the reflux conditions. Next, sulfuric acid was slowly added and the mixture was heated at 40°C for 6 hours. Subsequently, the system was cooled down. Then hydrogen peroxide solution was added. After this process, the mixture was purified by water washing and centrifugation until pH 7 was reached [7].

Chemically exfoliated h-BN was also delaminated mechanically. Mechanical exfoliation was performed using a tip sonicator. Chemically exfoliated h-BN was mixed with 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and sonicated for 30 minutes. After sonication, the mixture was left for solvent evaporation [8].

The obtained h-BN-OH samples were examined using transmission electron microscopy. UV-Vis absorption spectra of h-BN-OH were recorded with a Helios alfa UV-Vis spectrometer. Fourier transform infrared (FT-IR) absorption spectra were measured using a Nicolet 6700 FT-IR spectrometer. Raman spectra were measured with a Renishaw inVia Raman microscope. The surface and thickness of the flakes were measured by atomic force microscopy.

After nanomaterial examination, h-BN-OH was sonicated in distilled water at room temperature at different concentrations in the range of 5-50 mg l<sup>-1</sup>. Fluorescein isothiocyanate (FITC) was dissolved in distilled water. In the next step, the fluorescent dye solution was mixed with h-BN-OH (5-50 mg l<sup>-1</sup>) in distilled water. For *conjugation reactions*, a mixture of fluorescent dye and h-BN-OH was incubated at room temperature for half an hour. UV-Vis absorption spectra of h-BN-OH-FITC were recorded with a Helios alfa UV-Vis spectrometer. For *in vitro* analysis, L929 mouse fibroblasts were cultured in 96-well microplates (for WST-1, LDH and NRU assays), T25 flasks (for holographic microscopy analysis) and LabTek chamber slides (for h-BN-OH-FITC uptake analysis) in standard culture conditions at 37°C, 5% CO<sub>2</sub> and 95% humidity. Complete DMEM supplemented with 10% heat-inactivated fetal bovine serum, 2 mM L-glutamine and 0.4% streptomycin-penicillin was used to maintain cell cultures. After 24-h incubation, h-BN-OH was added to cell culture at final concentrations of



0.0, 3.125, 6.25, 12.5, 25.0, 50.0, 100.0 and 200.0  $\mu\text{gml}^{-1}$ . Cell lines were incubated with the nanocomposite for 24 h.

Firstly, HoloMonitor™ connected to a computer was placed inside a CO<sub>2</sub> incubator to capture time-lapse image sequences during a 12-hour cell treatment. Time-lapse image sequence was recorded every 1 minute for 12 hours (24 hours after cell seeding) for two h-BN-OH concentrations, 25.0 and 100.0  $\mu\text{gml}^{-1}$ . The population doubling time (DT) was established based on holographic observations.

Secondly, the relative viability of the L929 cell line after a 24-h incubation with h-BN-OH was evaluated using the WST-1 Cell Proliferation Reagent, LDH CytoTox 96® Non-Radioactive Cytotoxicity Assay and In Vitro Toxicology Assay Kit based on neutral red.

Finally, L929 cells incubated with h-BN-OH-FITC for uptake analysis were examined under a confocal microscope. DAPI stain was used for cell nuclei localization to better visualize nanoparticles.

First, microscopic observations were carried out after a 12-hour incubation to record the effect of h-BN-OH and the DT value was determined based on image sequences. It was found that the L929 cell morphology was not changed and cells did not show any significant differences in the presence of h-BN-OH. The DT value for the L929 control was 23.64 h, while the DT value of the experimental culture was 24.47 h for a concentration of 25.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  and 23.86 h for 100.0  $\mu\text{gml}^{-1}$ . L929 cells showed no reduction in proliferation during incubation with h-BN-OH.

The analysis of L929 cells incubated with h-BN-OH showed that this type of nanomaterial did not affect cell viability in a dose-dependent manner. L929 fibroblasts exposed to h-BN-OH exhibited the lowest relative viability when incubated with the tested nanomaterial at 3.125-6.25  $\mu\text{gml}^{-1}$  and 200.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  concentrations. Mouse L929 cells incubated with h-BN-OH at a concentration of 25.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  showed the highest cell mitochondrial metabolism. The LDH leakage assay confirmed the tendency observed in the WST-1 assay. The highest LDH leakage was observed at a dose of 3.125-6.25  $\mu\text{gml}^{-1}$ . Similarly, the influence of h-BN-OH on L929 was evaluated using the neutral red uptake (NRU) assay. The NRU results demonstrated a similar tendency with respect to the viability of the L929 cell line. The presence of h-BN-OH at a dose of 3.125-6.25  $\mu\text{gml}^{-1}$  and 50.0-200.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  reduced most highly the neutral red uptake activity.

Confocal analysis revealed aggregates of h-BN-OH at higher concentrations (100.0-200.0  $\mu\text{gml}^{-1}$ ) and lower internalization process in comparison with lower h-BN-OH doses in culture medium.

In summary, it can be concluded that the tested h-BN-OH did not significantly reduce the relative L929 cell viability and proliferation after a 24-hour incubation period.

#### References:

- [1] V. Štengl, J. Henych, M. Slušná, P. Ecorchard. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 167.
- [2] J. H. Warner, M. H. Rummell, A. Bachmatiuk, B. Büchner. *ASC Nano.* 4 (2010) 1299.
- [3] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, et al., *Nanoscale*, 7 (2015) 4598.
- [4] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terano, M. Mitome, C. Tang et al., *ACS Nano*, 4 (2010) 2979.
- [5] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando and D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3989.
- [6] L.F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, H.W. Green, I.D. Hutcheon, P.K. Weber, et al. *Am. Mineral.* 99 (2014) 764.
- [7] Safety assessment of boron nitride as used in cosmetics. Scientific literature review for public comment. *Cosmetics Ingredient Review*, 2012.
- [8] H. Sediri, D. Pierucci, M. Hajlaoui, H. Henck, G. Patriarche, Y.J. Dappe, S. et al. *Sci. Rep.* 5 (2015) 16465.

## Wysokoporowate struktury grafenowe

P.A. Gauden<sup>1</sup>, S. Furmaniak<sup>1</sup>, P. Kowalczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Naukowy Fizykochemii Materiałów Węglowych, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska*

<sup>2</sup> *Szkoła Inżynierii i Technologii Informatycznych, Uniwersytet w Murdoch, Australia  
e-mail: sf@chem.umk.pl*

Nanoporowate materiały węglowe o silnie rozwiniętym polu powierzchni znajdują szerokie zastosowanie zarówno w badaniach naukowych, jak i przemyśle [1]. Jednym z najważniejszych problemów związanych z ich syntezą jest trudność w ścisłym sterowaniu strukturą porowatą, tj. szerokością oraz geometrią porów. W ostatnim czasie udało się zsyntezować węgle z wykorzystaniem węglików, tak zwane CDC (carbide-derived carbon). Węgłe otrzymane z węglików metali (TiC, SiC i innych) mogą posiadać strukturę o pożądanej wielkości porów (szerokości porów w zakresie 0,6 - 1,1 nm) [2,3]. W ostatnim czasie jednym z najbardziej perspektywicznych adsorbentów o ściśle kontrolowanej strukturze i szerokości porów otrzymywanym za pomocą metody "bottom-up" z wykorzystaniem roztworu koloidalnego tlenku grafenu wydaje się być nanoporowaty grafen [4]. Porowatość tak otrzymanego materiału zależy od procesu aktywacji. I tak monolity z polem powierzchni 1760–2150 m<sup>2</sup>/g otrzymano w wyniku aktywacji KOH (niższe wartości dla ZnCl<sub>2</sub> lub H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Wymogiem stawianym przed tego typu materiałami jest posiadanie przez nie ścian porów zbudowanych z pojedynczej warstwy. Ciekawym materiałem jest też porowata pianka grafenowa [5]. Struktura ta ma dużą powierzchnię, która stwarza możliwość kilku interesujących zastosowań, wykazując przy tym większość właściwości dwuwymiarowego grafenu. Podsumowując, powyżej wymienione materiały węglowe mogą znaleźć szerokie zastosowanie jako elementy czujników, superkondensatorów i baterii czy też w procesach magazynowania gazów oraz odsalania wody [6-8].

W niniejszym doniesieniu zostanie omówiony problem syntezy nanoporowatych materiałów opartych na grafenie. Uwaga będzie również skupiona na możliwości modelowania ich tekstury w oparciu o symulacje komputerowe. Omówiony zostanie także problem przewidywania zdolności sorpcyjnych materiałów węglowych.

### Literatura:

- [1] R. Ch. Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, PWN-WNT, Warszawa, 2009.
- [2] N. Tatsuda, K. Yano, Carbon 51 (2013) 27–35.
- [3] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, M. W. Barsoum, Nature Materials 2 (2003) 591–594.
- [4] S. Wang, F. Tristan, D. Minami, T. Fujimori, R. Cruz-Silva, M. Terrones, K. Takeuchi, K. Teshima, F. Rodriguez-Reinoso, M. Endo, K. Kaneko, Carbon 76 (2014) 220–231.
- [5] J. Li, J. Li, H. Meng, S. Xie, B. Zhang, L. Li, H. Ma, J. Zhang, M. Yu, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 2934–2941.
- [6] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, PNAS 109 (2012) 17360–17365.
- [7] A. Amiri, M. Shanbedi, G. Ahmadi, H. Eshghi, S. N. Kazi, B. T. Chew, M. Savari, M. N. M. Zubir, Sci. Rep. 6 (2016) 32686.
- [8] A. G. El-Deen, R. M. Boom, H. Y. Kim, H. Duan, M. B. Chan-Park, J.-H. Choi, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 25313–25325.

## Hydrofobowe pokrycia drewna na bazie grafenu i innych materiałów węglowych

D. Łukawski<sup>a</sup>, A. Lekawa-Raus<sup>b</sup>, F. Lisiecki<sup>c</sup>, K. Koziol<sup>d</sup>, A. Dudkowiak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965, Poznań, Polska

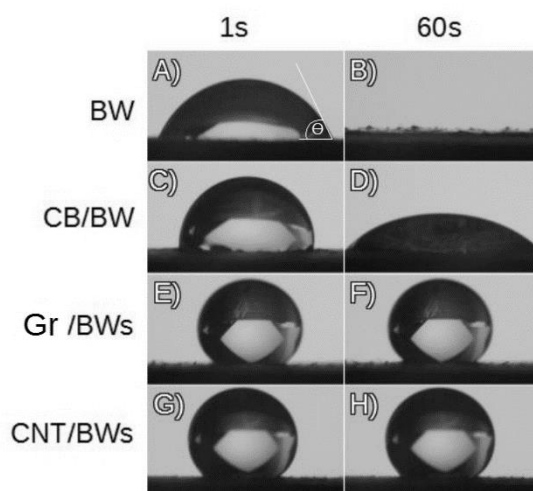
<sup>b</sup> Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Polska

<sup>c</sup> Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska, św. Andrzeja Boboli 8, 02-525 Warszawa, Polska

<sup>d</sup> Enhanced Composites & Structures Centre, Cranfield University, College Road, Cranfield, MK43 0AL, UK  
e-mail: damian.m.lukawski@doctorate.put.poznan.pl

Drewno jest najbardziej popularnym biomateriałem stosowanym w budownictwie i przemyśle meblarskim, a wraz z rozwojem nanotechnologii wzrosło zainteresowanie wytwarzaniem kompozytów nanomateriał/biomateriały. Jedną z największych wad drewna jest jego wysoka chłonność wody, powodująca pogorszenie właściwości mechanicznych i zwiększenie zagrożenia uszkodzeń biologicznych, dlatego potrzebne jest szukanie materiałów hydrofobizujących jego powierzchnię. Jednymi z takich materiałów mogą być grafen płatkowy i nanorurki węglowe, wytwarzane już na skalę przemysłową.

Przedstawione badania pokazują możliwość wytworzenia superhydrofobowej warstwy grafenu na powierzchni drewna. Udowodniono, że drewno pokryte grafenem i nanorurkami węglowymi staje się hydrofobowe, a jego kąt zwilżania przekracza  $130^\circ$ . Badania zwilżalności wraz z analizą mikroskopową pozwoliły na opisanie mechanizmu uzyskiwania superhydrofobowej warstwy na pierwotnie niejednorodnej i silnie hydrofilowej powierzchni drewna.



Rys. 1. Pomiary kąta zwilżania powierzchni drewna po naniesieniu kropli (A, C, E, G) oraz po 60 s (B, D, F, H); balsa (A, B); balsa pokryta odpowiednio: sadzą (C, D); nanopłatkami grafenu (E, F); nanorurkami węglowymi (G, H).

**Podziękowania:** Badania częściowo zostały sfinansowane z projektu Narodowego Centrum Nauki nr 2015/19/N/ST8/02184.

## Otrzymywanie, charakterystyka oraz właściwości elektrochemiczne nanokompozytów HCS\_GF

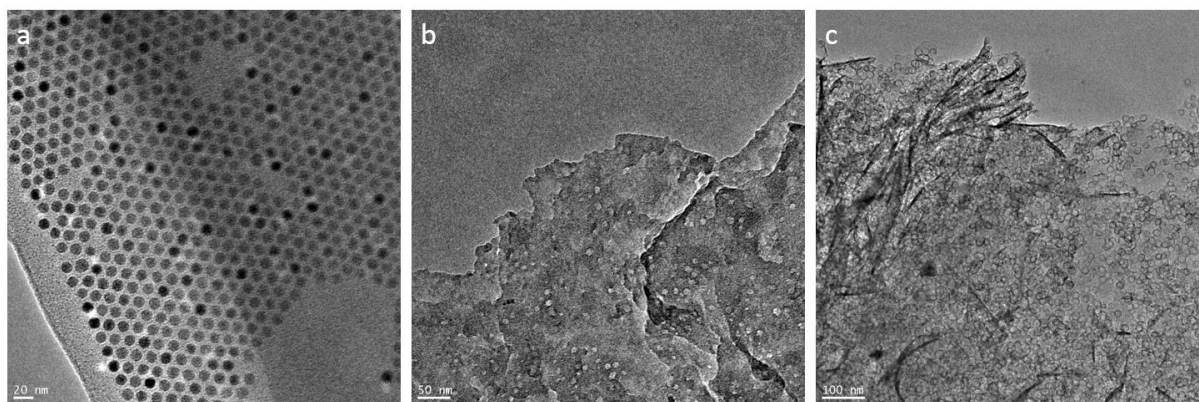
W. Kukułka, X. Chen, E. Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin*

Materiały węglowe z roku na rok cieszą się coraz większą popularnością. Szczególną uwagę skupia się na mezoporowatych materiałach węglowych. Znajdują one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w magazynowaniu energii, jako nośniki katalizatorów czy adsorbenty. Struktury te posiadają istotne dla zastosowań elektrochemicznych właściwości, takie jak: dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa i duża objętość porów, mała gęstość, przewodnictwo termiczne i elektryczne, a także dobra stabilność mechaniczną oraz chemiczną [1]. Materiały węglowe dzięki tym zaletom są wykorzystywane do tworzenia elektrod w superkondensatorach [2-3].

Celem przedstawionych badań była preparatyka nanokompozytów składających się z płatków grafenowych oraz pustych sfer węglowych (HCS\_GF). Przeprowadzono również aktywację tych materiałów przy użyciu wodorotlenku potasu. Otrzymane materiały zostały przebadane metodami analitycznymi takimi jak: spektroskopia Ramana, dyfraktometria rentgenowska (XRD) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).

Badane w pracy materiały ze względu na ich porowatą strukturę mają duży potencjał zastosowania jako materiał elektrod w urządzeniach do magazynowania energii. Morfologię otrzymanych nanokompozytów przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Zdjęcia TEM Fe\_OA@OMMT (a), HCS\_GF (b) oraz HCS\_GF po aktywacji przy użyciu KOH (c).

### Literatura:

- [1] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008, 47, 3696–3717.
- [2] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 2001, 39, 937–950.
- [3] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sources*, 2010, 195, 7880–7903.

**Podziękowania:** *Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr projektu UMO-2012/07/E/ST8/01702.*

## Polimery odpadowe jako źródło do otrzymywania nanokompozytów CNT\_GF

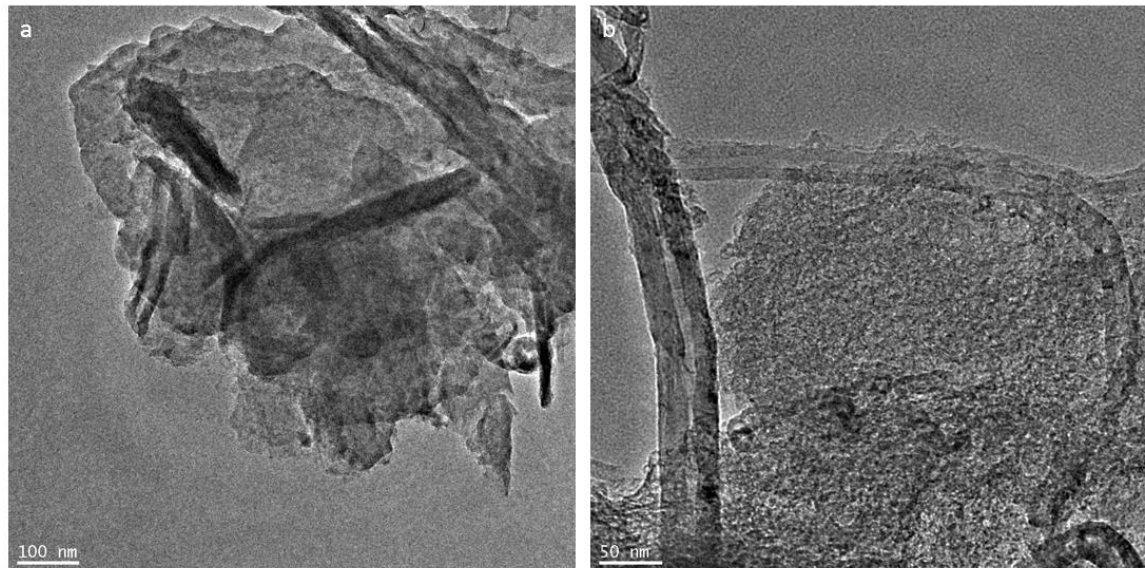
M. Borucki, W. Kukulka, X. Chen, E. Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin*

Stosowanie grafenu w elektrochemii jest utrudnione z powodu nakładania na siebie poszczególnych jego warstw w wyniku oddziaływań van der Waalsa, co osłabia możliwość transportu jonów. W celu uniknięcia tego zjawiska, rozpoczęto badania nad nanokompozytami zbudowanymi z nanorurek oraz grafenu, w których nanorurki służą za element dystansujący. Dodatkowo poza funkcją dystansującą, nanorurki zwiększają również powierzchnię właściwą danego materiału, tworząc przy okazji efektywne ścieżki elektryczne [1].

Celem przedstawionych badań była preparatyka nanokompozytów składających się z płatków grafenowych oraz nanorurek węglowych (CNT\_GF). Źródłem węgla do otrzymania płatków grafenowych były polimery odpadowe. Otrzymane materiały zostały przebadane metodami analitycznymi takimi jak: spektroskopia Ramana, dyfraktometria rentgenowska (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).

Badane materiały mają duży potencjał zastosowania jako materiał elektrod w urządzeniach do magazynowania energii. Morfologię otrzymanych nanokompozytów przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Zdjęcia TEM kompozytów CNT\_GF otrzymanych z PS (a) i odpadowego PET (b).

### Literatura:

[1] D.T. Pham et al., ACS Nano. 2015, 9, 2018-2027.

**Podziękowania:** Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr projektu UMO-2012/07/E/ST8/01702.

## Badanie właściwości uniepalniających nanokompozytów opartych na disiarczku wolframu

K. Maślana, K. Wenelska, E. Mijowska

*Katedra Fizykochemii Nanomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
al. Piastów 45, 70-311 Szczecin  
mk30511@zut.edu.pl*

W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie materiałami warstwowymi, między innymi przez ich bardzo dobre właściwości termiczne i mechaniczne [1]. Materiały takie znajdują zastosowanie np. jako dodatki zmniejszające palność. Obecnie istnieje wiele sposobów, by tego dokonać, jednak najnowszym trendem w tej dziedzinie jest zastosowanie nanokompozytów warstwowych. Główną ich zaletą jest znacząca poprawa właściwości termicznych. Najlepszą poprawę stabilności termicznej i ognioodporności osiągnięto przez stosowanie nanonapełniaczy warstwowych [2].

W badaniach jako nanonapełniacz zastosowano disiarczek wolframu ( $WS_2$ ). Związek ten należy do grupy materiałów nazywanych dichalkogenkami metali grup przejściowych (TMD) [3]. Takie materiały wykazują warstwową strukturę. Związki należące do tej grupy mogą stanowić barierę fizyczną, hamować dyfuzję ciepła i lotnych produktów.  $WS_2$  o określonej liczbie warstw był otrzymywany poprzez eksfoliację w N-metylo-2-piryldonie przy użyciu sondy ultradźwiękowej. Kolejny etap polegał na udekorowaniu  $WS_2$  nanocząstkami tlenku żelaza i tlenku niklu. Następnie materiał połączono z polietylenem przy użyciu laboratoryjnej wyciągarki dwuślimakowej. Do charakterystyki otrzymanych materiałów wykorzystano takie metody jak: TEM, AFM, XRD czy TGA. Za pomocą metody XFA (Xenon Flash Analysis) została zmierzona przewodność cieplna kompozytów. Właściwości uniepalniające zostały zbadane za pomocą mikrokalorymetru. Porównując otrzymane wartości ciepła uwolnionego podczas spalania można dojść do wniosku, że dodatek takich napełniaczy zmniejsza palności w porównaniu z czystym polietylenem.

### Literatura:

- [1] B. Mortazavi, G. Cuniberti, RSC Adv. 4 (2014) 19137,
- [2] K. Zhou, W. Yang, G. Tang, B. Wang, S. Jiang, RSC Adv. 3 (2013) 25030,
- [3] Y. Yan, C. Zhang, W. Gu, et al., J. Phys. Chem.C. 120 (2016) 12170,

**Podziękowania:** Autorzy dziękują za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki OPUS 10 UMO-2015/19/B/ST8/00648

## Two-dimensional MoS<sub>2</sub>/Pd nanocomposites as high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction and gas sorption

K. Sielicki, K. Wenelska, E. Mijowska

*Nanomaterials Physicochemistry Department, Faculty of Chemical Technology and Engineering,  
West Pomeranian University of Technology in Szczecin,  
al. Piastów 45, 70-311, Szczecin, Poland  
sielicki-krzysztof@zut.edu.pl*

Two-dimensional (2D) layered materials are popular object to research due to their unique properties. Recently transition-metal dichalcogenides (TMDs), which form a large and versatile class of 2D materials, arouse great interest in diverse fields of science [1]. Notably, the semi-conductor MoS<sub>2</sub> gives a broad promise for many applications including: catalysis, battery electrodes, field effect transistors, and solar cells[2]. Functionalization of MoS<sub>2</sub> surface via metal nanoparticles increase some of its properties. One highly attracting feature of the TMDs is that their electronic properties can be tuned by varying the number of layers in the film [3].

It is widely known that depletion of fossil fuels is inevitable. One of the intriguing sources of energy which does not produce pollution and it is highly energetic, is a hydrogen. Many materials are able to storage hydrogen, but they are not efficient enough.

In this work we present synthesis, physicochemical properties hydrogen evolution reaction (HER) and hydrogen storage efficiency of synthesized material. The first step was an exfoliation of MoS<sub>2</sub>. Next we chose three ways to place palladium nanoparticles on the surface. Final stage we made researches (Raman spectroscopy, TEM, TGA, SEM) of physicochemical properties. Figure 1 shows TEM images of MoS<sub>2</sub> with Pd nanoparticles with three different sources of palladium deposited on the surface.

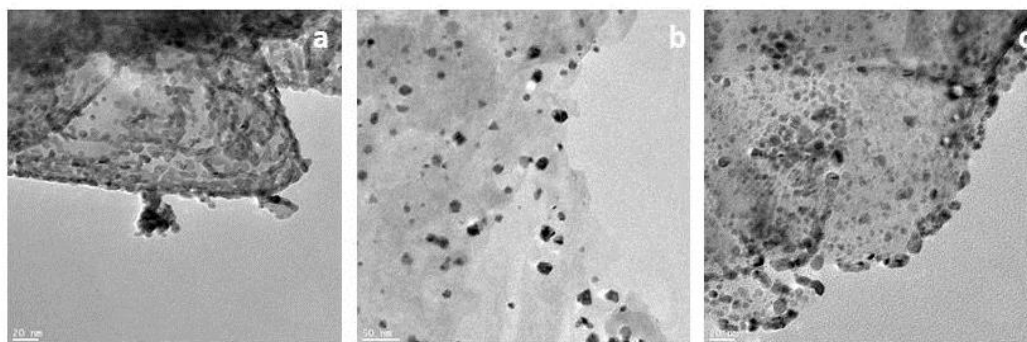


Figure 1. TEM images of MoS<sub>2</sub> with deposited on the surface Pd nanoparticles.

### References:

- [1] Kim, H. and Lee, H. (2017). Atomic Layer Deposition on 2D Materials. *Chemistry of Materials*, 29(9), pp.3809-3826.
- [2] Jiao, K., Duan, C., Wu, X., Chen, J., Wang, Y. and Chen, Y. (2015). The role of MoS<sub>2</sub> as an interfacial layer in graphene/silicon solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(12), pp.8182-8186.
- [3] Li, X., Zhu, J. and Wei, B. (2016). Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. *Chem. Soc. Rev.*, 45(11), pp.3145-3187.

**Acknowledgments:** *The authors are grateful for the financial support of National Science Centre OPUS 10 UMO-2015/19/B/ST8/00648*

## Kompozyty polimerowe z grafenem jako faza dyspersyjna

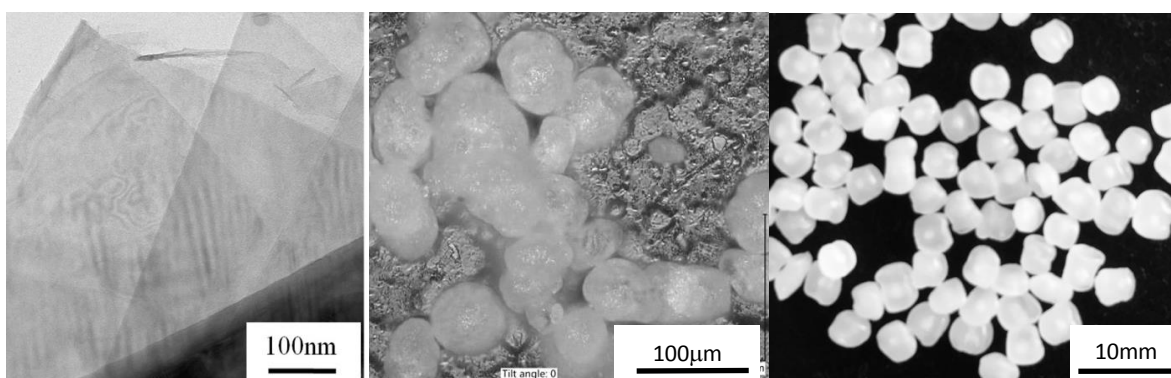
A. Makuch, M. Trzaska, K. Skalski

*Institut Mechaniki Precyzyjnej, Duchnicka 3, 01-796 Warszawa*

*e-mail: maria.trzaska@imp.edu.pl*

Poprzez wprowadzanie do plastycznej osnowy kompozytów polimerowych cząstek alotropowych odmian węgla (nanorurek, grafitu, fuluerenów, grafenu) można znacznie poprawić podstawowe właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i strukturalne tych zaawansowanych materiałów. Przy czym, jak pokazują wyniki badań prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie grafen w większym stopniu niż nanorurki węglowe wpływa na zmianę wytrzymałości, twardości, odporności dynamicznej, przewodności cieplnej czy też przepuszczalności gazowej polimerów. W kompozytach polimerowych najczęściej stosuje się grafen w postaci płatków uzyskiwany metodą chemiczną z grafitu poprzez jego utlenianie i redukcję. Najbardziej rozpowszechnione obecnie na świecie technologie wprowadzania grafenu do matrycy polimerowej to: metoda rozpuszczalnikowa, metoda mieszania składników w stanie ciekłym oraz metoda polimeryzacji in situ.

W pracy przedstawiono metodykę wytworzenia kompozytów polimerowych, w których osnową jest poliamid typ 12 (PA) lub alternatywnie polipropylen (PP), a fazą dyspersyjną stanowi proszek grafenu wielopłatkowego (Gn) (rys. 1).

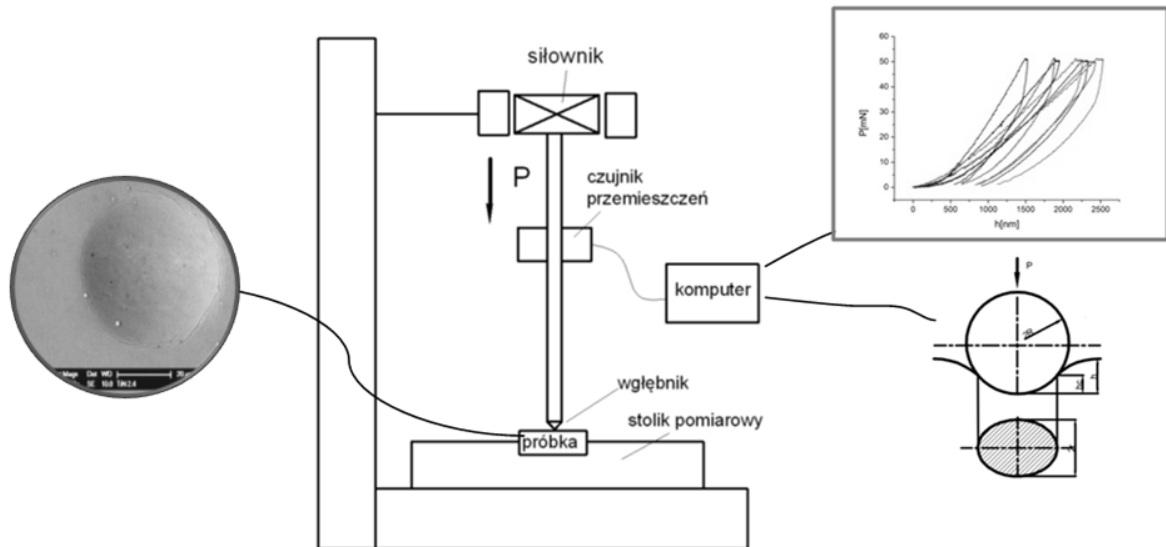


Rys. 1. Składniki kompozytów polimerowych: płatki grafenu (TEM) (a), granulaty poliamidu (b), granulaty polipropylenu (c)

Wyjściowe materiały były konsolidowane termicznie w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia osnowy polimerowej. Testowano 3 technologie: tradycyjnego prasowania połączonego z kontrolowanym dociskiem w komorze grzewczej, wtryskiwanie uplastycznionego tworzywa do formy oraz jedną z technologii szybkiego prototypowania - selektywne spiekanie laserowe (SLS).

Przeprowadzono charakterystykę struktury składników oraz wytworzonych materiałów kompozytowych. Właściwości mechaniczne badano na poziomie mikrostrukturalnym metodą DSI (*Depth Sensing Indentation*) – rys. 2.





Rys. 2. Schemat badania właściwości kompozytów metoda nanoindentacji

W badaniu DSI oceniano moduł sprężystości i mikrotwardość oraz pracę odkształcenia sprężystego, niesprężystego i całkowitą. Kształt krzywych siła w funkcji głębokość zagłębienia uwarunkowany jest nie tylko rodzajem badanego materiału, ale także jego czułością na przebieg procesu deformacji w czasie. Właściwość taka umożliwia śledzenie niesprężystych cech materiałowych, szczególnie istotnych w przypadku kompozytów polimerowych. Przeprowadzone badania wykazały, że metoda nanoindentacji jest efektywna w ocenie właściwości kompozytów polimerowych.

**Podziękowania:** Praca finansowana ze środków MNiSW (praca statutowa nr 12.2.01.506.00, Instytut Mechaniki Precyzyjnej).

## Strukturalna modyfikacja mezoporowatych węgla za pomocą grafenu

B. Szczęśniak, J. Choma

*Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii.*

*barbara.szczesniak@wat.edu.pl*

Porowate materiały węglowe o uporządkowanej strukturze porów są wyjątkowo atrakcyjne ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne, m.in. w adsorpcji, magazynowaniu energii, katalizie czy elektrochemii. Mezopory o określonym wymiarze z przedziału od 2 nm do 50 nm, odgrywają wiodącą rolę w przypadku adsorpcji dużych cząsteczek. Ponadto objętość mezoporów znacząco wpływa na powierzchnię właściwą adsorbentu. Tym niemniej trudno jest otrzymać mezoporowaty materiał o dobrze rozwiniętej porowatości, determinującej efektywną adsorpcję. Dodatek grafenu do takiego materiału modyfikuje jego strukturę oraz właściwości, m.in. adsorpcyjne, elektryczne, mechaniczne czy termiczne.

Celem prowadzonych badań była ocena wpływu dodatku grafenu na właściwości i morfologię uporządkowanych mezoporowatych węgla (OMC, ang. ordered mesoporous carbon). Kompozyty OMC/rGO (uporządkowany mezoporowaty węgiel/zredukowany tlenek grafenu) przygotowano wykorzystując metodę miękkiego odwzorowania (ang. soft-template). Duże powierzchnie właściwe tak otrzymanych materiałów oraz specyficzne właściwości strukturalne umożliwiły efektywną adsorpcję gazów, tj. dwutlenku węgla, metanu. Dodatek grafenu do uporządkowanych węgla może nie tylko zwiększyć jego powierzchnię właściwą, ale również powinowactwo względem adsorbowanego gazu.

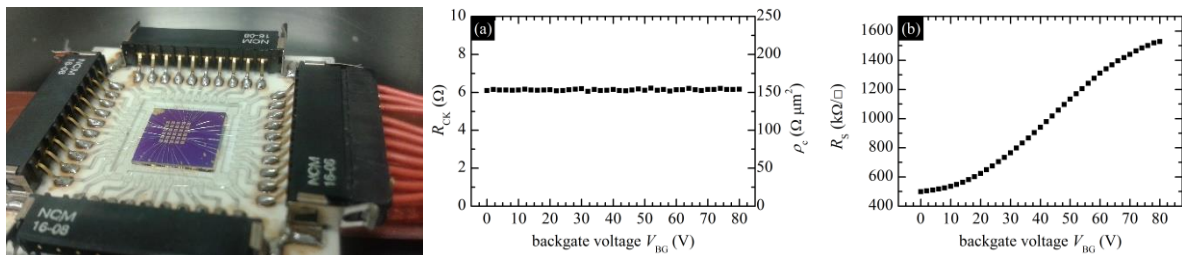
## Wpływ defektów strukturalnych na właściwości elektryczne grafenu CVD

A. P. Gertych, M. Świniarski, M. Zdrojek, J. Judek

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa  
e-mail: jerryj@if.pw.edu.pl

Grafen jest często rozważany jako element aktywny wielu przyrządów elektronicznych. Ten fakt bezpośrednio implikuje pytanie o to, w jaki sposób efektywnie połączyć tą jednoatomową warstwę węgla z pozostałą częścią układu elektronicznego czyli jest pytaniem o kontakty, których jakość można określić przy pomocy pojęcia oporu kontaktu  $R_C$  w danej geometrii lub bardziej ogólnie przy pomocy oporności właściwej kontaktu  $\rho_c$ .

W prezentacji przedstawione zostaną wyniki prac eksperymentalnych nad oporem kontaktów metalicznych do grafenu oraz metodą jego redukcji poprzez defektowanie monowarstwy grafenowej. W zależności od technologii wytwarzania kontaktów oraz procedury poprawiania jakości kontaktów defektowaniu może ulec albo cała monowarstwa albo tylko fragmenty pod kontaktami. Ponieważ naszym celem są przyrządy spasywowane (czyli zabezpieczone przed czynnikami środowiskowymi) w tej samej procedurze będziemy chcieli poprawiać zarówno jakość kontaktów jak i ewentualnie jakość pasywacji. W związku z tym często pojawiają się dwa skrajne efekty: zwiększone zdefektowanie poprawia jakość kontaktów (rysunek 1a) jednocześnie pogarszając własności elektryczne grafenu stanowiącego kanał przyrządu (rysunek 1b). Optymalne warunki procesu są więc przedmiotem kompromisu.



Rys. 1. Po lewej zdjęcie układu pomiarowego; (a) zależność oporu kontaktu mierzonego w układzie Kelvina od napięcia bramki/oporność właściwą kontaktu; (b) zależność oporu powierzchniowego od napięcia bramki.

**Podziękowania:** Praca powstała dzięki finansowaniu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu „Innowacyjne przyrządy nano-opto-elektroniczne na bazie kryształów 2D” nr LIDER/180/L-6/14/NCBR/2015.

## Epoxidation of natural limonene extracted from orange peels with hydrogen peroxide on Ti-MCM-41 catalyst

P. Miądlicki, E. Makuch, A. Wróblewska, N. Benedyczak

*Institute of Organic Chemical Technology, West Pomeranian University of Technology Szczecin,  
Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland  
e-mail: Piotr.miadlicki@zut.edu.pl*

Nowadays, carrying out chemical processes that use the waste as a raw material and reduction the emission of pollutants is desirable. An example of this type of process is the epoxidation of limonene on the Ti-MCM-41 catalyst by 60% aqueous solution of hydrogen peroxide and in the presence of methanol as solvent. In this process natural limonene was used as raw material. Limonene was obtained by the simply distillation of orange peels, which are waste from the fruit juice industry. Limonene oxidation was carried out to obtain its valuable oxygen derivatives such as: 1,2-epoxylimonene, its diol, carvone, carveol and perillyl alcohol. These compounds are used for the production of paints, lacquers and protective coatings. Due to their high biological activity, they are also used for drug syntheses. In addition, they are also used in cosmetic industry (as ingredients of fragrances) and in food industry (for flavoring food). Therefore, the aim is to develop such conditions for carrying out the limonene oxidation process, which would enable high selectivities of the compounds to be obtained [1-4].

The aim of the research was to determine the most favorable technological parameters of the limonene epoxidation process with 60 wt% hydrogen peroxide on Ti-MCM-41 catalyst and in methanol as solvent. For this purpose, a number of syntheses were made in which the influence of the following technological parameters was investigated: temperature (0-120 °C), molar ratio of limonene to hydrogen peroxide ( from 1:2 to 5:1), methanol concentration (from 65 to 95 wt%), content of the catalyst (from 0,125 to 6 wt %) and reaction time (from 15 minutes to 240 hours). In the description of the course of the limonene epoxidation process, the following main functions were used: conversion of limonene, total conversion of hydrogen peroxide, selectivities of appropriate products in relation to limonene consumed.

### References:

- [1] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodrigues, P. Demma Cara, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chem. Comm.* (2014) 15273-15466
- [2] J.L.F. Monteiro, C.O. Veloso, *Top. Catal.* 27 (2004) 169-180
- [3] M. Firdaus, M.A.R. Meier, *Green Chem.* 15 (2013) 269-536
- [4] A.M.A. Santa, J.C.G. Vergara, L.A.S. Palacio, A.I. Echavarria, *Catal. Today*, 133 (2008) 80-86

## Zastosowanie pochodnych grafenu jako adsorbentów metali ciężkich

R. Olszewski<sup>1</sup>, B. Cieślak<sup>2</sup>, K. Żelechowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-223 Gdańsk

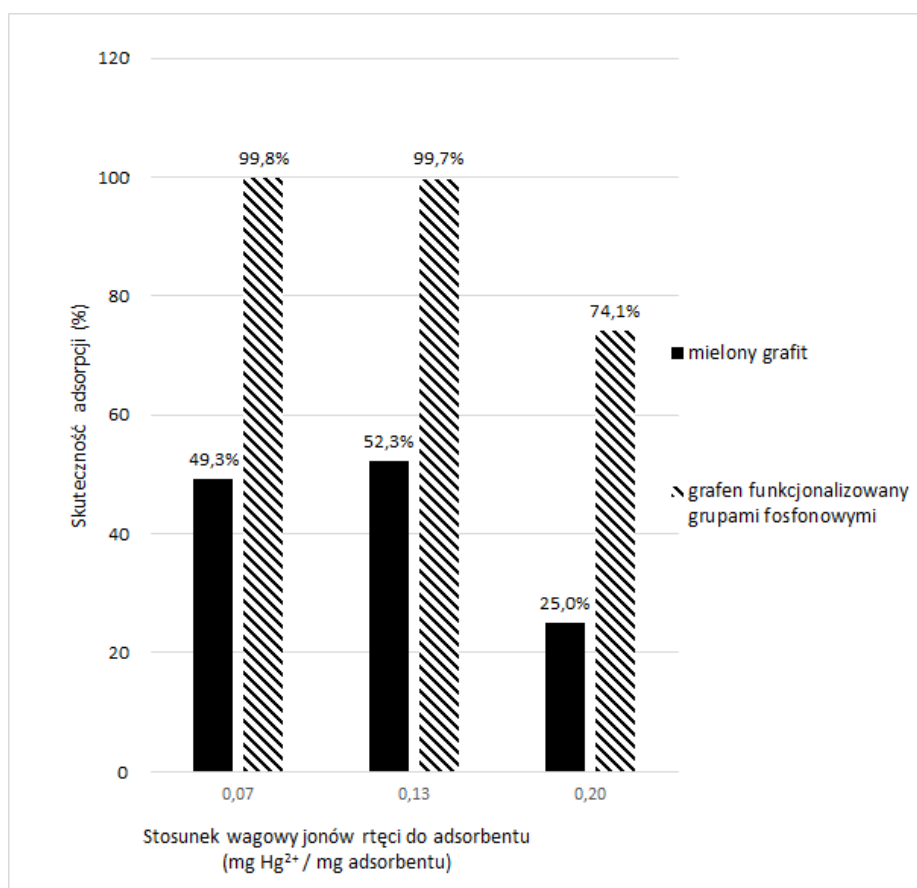
<sup>2</sup>Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-223 Gdańsk  
e-mail: rolszewski@mif.pg.gda.pl

Oczyszczenie wód z zanieczyszczeń jest bardzo istotnym zagadnieniem współczesnego przemysłu. Szczególnym problemem są jony metali ciężkich. Często są one wysoce toksyczne i stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi. [1] Niestety ich usuwanie z roztworów wodnych jest utrudnione. Znanym od dawna i często stosowanym rozwiązaniem jest używanie sorbentów węglowych do oczyszczania tego typu zanieczyszczeń. [2] Wynika to z pożądanych właściwości tych materiałów dla zastosowań w adsorpcji. Dużym atutem jest ich niska toksyczność oraz bierność chemiczna. W przypadku nanostruktur, zdolności sorpcyjne są również zwiększone przez wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą, rzędu nawet  $10^3$  m<sup>2</sup>/g. Ponadto, istnieje wiele możliwości funkcjonalizowania materiałów węglowych, co dodatkowo może zmodyfikować ich właściwości. W literaturze znane są przykłady zastosowań takich materiałów w adsorpcji z dobrymi wynikami. [3]

Zaproponowano metodę syntezy mechanicznej i modyfikacji chemicznej w celu uzyskania grafenu funkcjonalizowanego grupami fosfonowymi. Grupy fosfonowe, które przyłączają się na powierzchni grafenu zwiększają jego możliwości sorpcyjne. Jest to spowodowane przede wszystkim ich wysokim powinowactwem do jonów metali ciężkich. Powoduje to wiązanie jonów rtęci do adsorbentu

Przeprowadzono serię reakcji adsorpcji dwuwartościowych kationów rtęci z roztworów wodnych. Badania prowadzono dla różnych stężeń adsorbentu, różnych objętości roztworu (10, 25, 50, 100 ml) oraz różnych stężeń sorbatu (1, 10 mg/L Hg<sup>2+</sup>). Przeprowadzono również pomiar stężenia kationów rtęci w zależności od czasu. Wykonane badania pozwoliły na określenie efektywności adsorpcji i kinetyki reakcji. Zaproponowana została izoterma dla adsorpcji. Przeprowadzono także reakcje adsorpcji dla materiału węglowego przed modyfikacją. Umożliwiło to porównanie zdolności sorpcyjnych obu materiałów a przez to, wpływ funkcjonalizacji na zdolność do adsorbowania rtęci.

Grafen modyfikowany grupami fosfonowymi charakteryzuje się wysoką sorpcją jonów Hg<sup>2+</sup>. Na Rys. 1 przedstawiono skuteczność adsorpcji przy zastosowaniu materiału przed funkcjonalizacją grupami fosfonowymi i po procesie funkcjonalizacji. Adsorpcja przeprowadzona w warunkach normalnych, pH 7, dla różnych stosunków sorbatu do adsorbentu. Na podstawie analizy wyników widoczny jest bardzo duży wzrost zdolności adsorpcyjnej materiału po funkcjonalizacji. W procesie adsorpcji z użyciem mielonego grafitu, zaadsorbowane zostało od 25 do 49,3% jonów rtęci. W przypadku analogicznych warunków, przy użyciu materiału węglowego po funkcjonalizacji, adsorbowane jest od 74,1 do nawet 99,8% jonów Hg<sup>2+</sup> w zależności od stosunku masy jonów rtęci do masy adsorbentu.



Rys. 2 Procent zaadsorbowanych jonów rtęci w zależności od początkowego stosunku wagowego jonów rtęci do adsorbentu

Grafen funkcjonalizowany grupami fosfonowymi, dzięki swoim właściwościom, z powodzeniem może zostać zastosowany jako adsorbent metali ciężkich. Zaletą jest przede wszystkim jego wysoka zdolność sorpcyjna i niewielki koszt produkcji. Proces oczyszczania nie jest skomplikowany technicznie co ułatwiłoby wykorzystanie go w przemyśle.

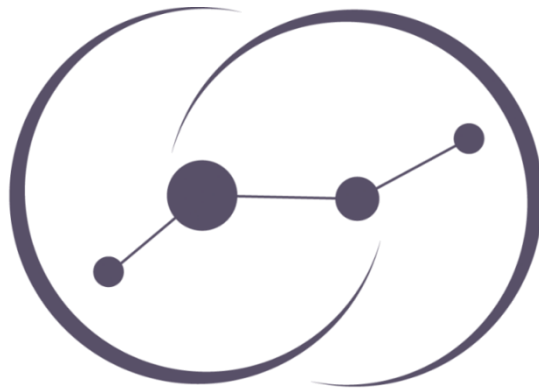
#### Literatura:

- [1] J.O.M Bockris, Environmental Chemistry, Plenum, New York (1977), pp. 452–460
- [2] C.P Huang, D.W Blankenship Water Res., 18 (1984), p. 37
- [3] X. Liu, J. Li, X. Wang, C. Chen, and X. Wang, J. Nucl. Mater., vol. 466, pp. 56–64, 2015.

**Podziękowania:** Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Nr2016/23/D/ST5/02800

W konferencji wzięły udział następujące firmy:

# NETZSCH



**pik**instruments™

# INDEKS AUTORÓW

---

## A

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| Antosik A.K.....              | 64     |
| Atraszkiewicz R.....          | 13     |
| Augustyniak-Jabłokow M.A..... | 50, 53 |

---

## B

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Babiński A.....     | 55     |
| Baca M.....         | 70     |
| Bala Ł.....         | 55     |
| Bartos M.....       | 55     |
| Barylak M.....      | 73     |
| Benedyczak N.....   | 92     |
| Biegańska A.....    | 71     |
| Biegun M.....       | 66, 76 |
| Biniak S.....       | 28     |
| Bogucki A.....      | 26     |
| Borucki M.....      | 85     |
| Busiakiewicz A..... | 44     |

---

## C

|                   |                |
|-------------------|----------------|
| Cendrowski K..... | 73             |
| Chen X.....       | 42, 76, 84, 85 |
| Choma J.....      | 90             |
| Cieślak G.....    | 20             |
| Cieślak B.....    | 93             |
| Czerniak K.....   | 72             |

---

## D

|                  |        |
|------------------|--------|
| Dąbrowski P..... | 44, 52 |
| Drabińska A..... | 40, 58 |
| Dudkowiak A..... | 34, 83 |
| Dudziak M.....   | 79, 80 |
| Dużyńska A.....  | 62     |
| Dybowski K.....  | 13     |

---

## F

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Fabian J.....      | 51         |
| Fedaruk R.....     | 53         |
| Fryczkowska B..... | 30, 60, 77 |
| Fryczkowski R..... | 30, 77     |
| Furmaniak S.....   | 47, 82     |

---

## G

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Gajewska-Midziałek A..... | 75     |
| Gauden P.A.....           | 47, 82 |
| Gertych A.P.....          | 72, 91 |
| Gmitra M.....             | 44, 51 |
| Godlewski S.....          | 19     |
| Gołasa K.....             | 55     |
| Gorczowska M.....         | 30, 77 |
| Goryca M.....             | 54     |
| Górnian R.....            | 74     |
| Grajek H.....             | 36, 45 |
| Grzelak J.....            | 43     |

---

## J

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| Jakubowski K.....          | 13             |
| Jałochowski M.....         | 52             |
| Jamróż A.....              | 25             |
| Janicki J.....             | 30, 77         |
| Jeziorna A.....            | 13             |
| Jędrzejczak-Silicka M..... | 80             |
| Jonik J.....               | 36, 45         |
| Judek J.....               | 49, 62, 72, 91 |
| Jurewicz M.....            | 23             |
| Jurkowski A.....           | 66             |

---

## K

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| Kaczmarek Ł.....     | 13             |
| Kaleńczuk R.J.....   | 70             |
| Kamińska M.....      | 40, 58         |
| Kawa M.....          | 26             |
| Kazmierczak T.....   | 13             |
| Kierdaszuk J.....    | 40             |
| Klein M.....         | 68             |
| Klusek Z.....        | 38, 39, 44, 52 |
| Kolmer M.....        | 19             |
| Kołodziej J.J.....   | 44             |
| Kołodziejczyk Ł..... | 13             |
| Komar J.....         | 70             |
| Kondratowicz I.....  | 68             |
| Konicki W.....       | 15             |
| Kopciuszynski M..... | 52             |
| Kossacki P.....      | 54             |
| Kowalczyk P.....     | 13, 47, 82     |
| Kowalczyk P.J.....   | 44             |
| Kowska D.....        | 43             |
| Kozioł K.....        | 83             |
| Kozłowski W.....     | 44             |



|                  |        |
|------------------|--------|
| Krajewski M..... | 58     |
| Krukowski P..... | 44     |
| Kukułka W.....   | 84, 85 |
| Kula P.....      | 13     |
| Kurpas M.....    | 51     |

---

## L

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Lamperski S.....   | 74         |
| Lekawa-Raus A..... | 83         |
| Lewandowska K..... | 26         |
| Lisiecki F.....    | 34, 83     |
| Lutsyk I.....      | 39, 44, 52 |

---

## Ł

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Łacińska E.....   | 44     |
| Łacińska E.M..... | 39     |
| Łapiński M.....   | 17, 21 |
| Łopion A.....     | 54     |
| Łukawski D.....   | 34, 83 |

---

## M

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Maćkowiak M.....      | 53   |
| Maćkowski S.....      | 43   |
| Majchrzycki Ł.....    | 53   |
| Majewski J.A.....     | 11, 16, 25, 46                                 |
| Makuch A.....         | 88   |
| Makuch E.....         | 92   |
| Malko M.W.....        | 64   |
| Małolepszy A.....     | 28, 58   |
| Maślana K.....        | 86   |
| <i>Materna</i> A..... | 52   |
| Mazurek A.....        | 35   |
| Miądlicki P.....      | 64, 92   |
| Michalkiewicz B.....  | 64   |
| Mijowska E.....       | 32, 42, 66, 71, 73, 76, 79, 80, 84, 85, 86, 87 |
| <i>Molas</i> M.R..... | 55   |

---

## N

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Nadolska M.....   | 68     |
| Nogajewski K..... | 54, 55 |

---

## O

|                  |        |
|------------------|--------|
| Olszewski R..... | 21, 93 |
| Olszowska N..... | 44     |

---

## P

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| Pasternak I.....        | 40, 52 |
| Piotrowski J.....       | 49     |
| Potemski M.....         | 54, 55 |
| Przeźniak-Welenc M..... | 17, 21 |
| Przewłoka A.....        | 49     |
| Purchała M.....         | 36, 45 |

---

## R

|               |        |
|---------------|--------|
| Rogała M..... | 44, 52 |
| Rosiak N..... | 26     |

---

## S

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Sadek M.....             | 46     |
| Shi X.....               | 42     |
| Sielicki K.....          | 87     |
| Skalski K.....           | 88     |
| Smoleński T.....         | 54     |
| Sobieski J.....          | 49     |
| Stobiński L.....         | 28, 58 |
| Strankowski M.....       | 37     |
| <i>Strupiński</i> W..... | 52     |
| Strzelczyk R.....        | 50, 53 |
| Sułowska K.....          | 43     |
| Szałkowski M.....        | 43     |
| Szałowski K.....         | 44     |
| Szczeńiak B.....         | 90     |
| Szumaska A.....          | 11     |
| Szymonski M.....         | 19     |

---

## Ś

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Świniarski M..... | 62, 91 |
|-------------------|--------|

---

## T

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Tokarczyk M.....  | 40         |
| Trykowski G.....  | 28         |
| Trzaska M.....    | 20, 35, 88 |
| Twardowska M..... | 43         |

---

## W

|                 |                |
|-----------------|----------------|
| Walasek M.....  | 64             |
| Warga T.....    | 13             |
| Wawer T.....    | 36, 45         |
| Wenelska K..... | 32, 66, 86, 87 |

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| Wiechniak K. ....    | 60             |
| Wierzbowska M. ....  | 48             |
| Wilpiszewska K. .... | 64             |
| Wiwatowski K. ....   | 43             |
| Wlazło M. ....       | 16             |
| Własny I. ....       | 38             |
| Wołoś A. ....        | 58             |
| Wroński P. ....      | 13             |
| Wróblewska A. ....   | 62, 64, 92     |
| Wysmołek A. ....     | 38, 39, 40, 44 |

---

## Z

|                  |    |
|------------------|----|
| Zawadzki P. .... | 13 |
|------------------|----|

|                     |                |
|---------------------|----------------|
| Zdrojek M. ....     | 49, 62, 72, 91 |
| Zenderowska A. .... | 71             |
| Zhang S. ....       | 42             |
| Zielińska B. ....   | 70             |
| Zuzak R. ....       | 19             |

---

## Ż

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| Żelechowska K. ....  | 17, 21, 68, 93 |
| Żytkiewicz Z.R. .... | 40             |