II Krajowa Konferencja „Grafen i inne materiały 2D”

2nd Polish Conference „Graphene and 2D materials”

12-14 września 2016 r.
Szczecin

ORGANIZATOR

Zakład Nanotechnologii
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

MIEJSCE KONFERENCJI

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

SZCZECIN 2016

Redakcja: Ewa Mijowska, Beata Zielińska, Wojciech Kukułka

Projekt okładki: Sylwia Mijowska, Mateusz Dudziak

Zdjęcie na okładce: Horvat (Praca własna) [Public domain], Wikimedia Commons

ISBN 978-83-7663-217-9

Materiały wydane przez Zakład Nanotechnologii Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska WTiICH ZUT na podstawie streszczeń nadesłanych przez autorów

Szczecin 2016

PATRONAT HONOROWY

Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

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

dr inż. Zuzanna Wechterowicz

Członkowie

dr inż. Karolina Wenelska

dr inż. Krzysztof Cendrowski

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. Tadeusz Missala

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

prof. dr hab. inż. Tadeusz Missala zmarł 19.01.2016 r.

Spis treści

WYKŁADY PLENARNE 10

Od grafenu przez układy dwuwymiarowe do struktur hybrydowych 11

Grafen pod wodą: Spektroskopia in-situ tranzystorów bramkowanych w roztworach wodnych 12

WYSTĄPIENIA USTNE 14

Ocena biotoksyczności tlenku grafenu na przykładzie wybranych modeli biologicznych 15

Ultrahigh supercapacitor performance on graphene based nanoporous carbon 17

Optymalizacja chromatograficznej metody badania właściwości adsorpcyjnych i energetycznych utlenionego i zredukowanego grafenu 18

Układy hybrydowe oparte na tlenku grafenu i chromoforach organicznych 19

Hydrogenated and fluorinated graphene on metallic an insulating substrates – role of van der Waals interaction 20

Ewolucja regionu 2D oraz mechanizm transportu nośników ładunku w zależności od stopnia rozdrobnienia zredukowanego tlenku grafenu 22

Focused-Electron-Beam-Induced-Etching of Graphene with Water 23

Grafen płatkowy jako podłoże hodowlane dla ludzkich mezenchymalnych komórek macierzystych 24

Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna warstw z tlenku grafenu i nanorurek węglowych na podłożach metalicznych do zastosowania w regeneracji i stymulacji komórek układu nerwowego 26

Biosensor glukozy wykorzystujący nanokompozyty grafenu 29

Development of electrochemical measurement system for graphene-based biosensors within the Bi-Sensor project 30

Improvement of repeatability of electrodes for graphene-based biosensors within the Bi-Sensor project 32

Potential of two-dimensional layered materials for spintronics 34

Wpływ standardowych technik pomiarowych na strukturę chemiczną i elektronową tlenku grafenu 35

Wpływ podłoża na własności elektronowe grafenu 36

Cieńsze niż dwuwymiarowe – nowa struktura jednowarstwowa 37

Spektroskopia ramanowska heksagonalnego azotku boru 38

Katalityczne właściwości hydrożeli grafenowych z nanocząstkami metali 39

Badania nad wykorzystaniem grafenu w fotokatalizie 41

Nanorurki węglowe i związki o charakterze supramolekularnym jako potencjalne nośniki leków 42

Otrzymywanie grafeno-pochodnych nanostruktur węglowych na drodze aktywacji spaleniowej prostych reagentów nieorganicznych 44

Insight on gas adsorption energetics on graphene from ab initio simulations..... 46

Obrazowanie lokalnego rozmieszczenia grup funkcyjnych na powierzchni modyfikowanych materiałów grafenowych 47

Spektroskopowe i mikroskopowe badania własności grafenu przekładanego na podłoża nanodrutów o różnym rozkładzie wysokości 48

Nukleacja i wzrost nanocząstek srebra determinowane przez grupy hydroksylowe zlokalizowane na powierzchni utlenionych form grafenu 50

Alloy ordering in pristine and defected honeycomb graphene-like structures doped with boron and nitrogen 51

Wpływ grafenu i tlenu na właściwości kompozytu miedź-tlen-węgiel 52

Wpływ wirującego pola magnetycznego na struktury ferromagnetyczne stosowane w hipotermii 54

Carbon-Cobalt hybrid nanostructures from 2D hexagonal cobalt based organic frameworks 55

Struktury węglowe i siarka w bateriach - super pojemne baterie 56

Wpływ ultra-cienkich warstw węglowych na palność polimerów..... 57

Graphene and boron nitride interactions - ab initio study 59

Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych związkami tiofosforoorganicznymi..... 60

Spektroskopia Ramanowska naturalnego Bi_2Se_3 w funkcji temperatury..... 61

Synteza i inżynieria przerwy wzbronionej nanowstążek grafenowych 62

Korelacyjna analiza widm fotoluminescencji w defektach WS_2 63

Indukowane światłem modyfikacja tlenku grafenu odłożonym na azotku galu..... 65

Adsorption abilities of TiO_2/graphene nanocomposites 66

TiO_2 – based photoanodes electrochemically/hydrotermally sensitized by layered materials.... 67

SESJA POSTEROWA..... 69

Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu 70

TiO_2/reduced graphene oxide nanocomposites – preparation and characterization 71

Zredukowany tlenek grafenu jako materiał elektrodowy sensora do detekcji p-nitrofenolu 72

Ab initio predictions of the magnetic state on YCo_2 interface 74

Właściwości fotokatalityczne powłok ditlenku tytanu modyfikowanych płatkowym, zredukowanym tlenkiem grafenu i nanocząstkami srebra 75

Synteza nanocebulek węglowych kowalencyjne połączonych z porfiryną 76

Synteza oraz charakterystyka nanocebulek węglowych zawierających siarkę 77

Próba interpretacji różnic właściwości próbek grafenu na podstawie ich składu pierwiastkowego 78
Otrzymywanie utlenionego grafitu 79
Cytotoxicity and genotoxicity of GO-Fe_3O_4nanocomposite in cultured mammalian cells..... 80
Usuwanie leków w komunalnych oczyszczalniach ścieków przy użyciu biowęgla..... 82
Epoxidation of diallyl ether using t-butyl hydroperoxide over the Ti-MWW catalyst 83
Wpływ energii pobudzania na widma ramanowskie MoS_2..... 85
Powierzchniowa modyfikacja zredukowanego tlenku grafenu nanocząstkami metali stabilizowanymi ligandem SH-PEG-NH_2 86
Ti-MWW - the active catalyst for limonene epoxidation 87
Wpływ neutronów termicznych na cienkie warstwy ($MoTe_2$) 90
Perspektywa wykorzystania selenopochodnych MWCNTs w ogniwach..... 91
Oddziaływanie nanodrutów GaN z kryształem MoS_2..... 92
Badania usieciowanych produktów grafenowych tworzących się po kontakcie wodnej suspensji tlenku grafenu z chloropochodnymi metanu..... 94
Grafen jako sorbent w technice ekstrakcyjnej in-needle..... 95
Biofunkcjonalizacja heksagonalnego azotku boru 96
Otrzymywanie, charakterystyka oraz aktywność fotokatalityczna nanokompozytów GO-g-C_3N_4 98
Adsorption and electrochemical properties of reduced graphene oxide in comparison with activated carbon in 2,4-D herbicide solution 99
Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of Fe(III) and Ni(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide..... 100
Adsorption of nonionic dye Direct Green 97 from aqueous solutions by graphene oxide..... 101
INDEKS AUTORÓW 103

WYKŁADY PLENARNE

Od grafenu przez układy dwuwymiarowe do struktur hybrydowych

Z. Klusek, P. Dąbrowski, M. Rogala, P. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Kozłowski

Katedra Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź
e-mail: zbklusek@uni.lodz.pl

W prezentacji w sposób przystępny zostaną omówione podstawowe pojęcia pozwalające na zapoznanie się z fizyką układów Diracowskich na przykładzie grafenu. Następnie omówione zostaną własności fizyczne układów dichalkogenków metali przejściowych jako reprezentantów układów dwuwymiarowych nie będących układami Diracowskimi, a w szczególności omówiona zostanie zależność szerokości przerwy energetycznej w funkcji ilości warstw oraz zjawisko sprzężenia spin-orbita. Na przykładzie TaS_2 omówione zostaną również fale gęstości ładunku (CDW) i przejścia fazowe w funkcji temperatury. Ostatnia część prezentacji zostanie poświęcona omówieniu filozofii tworzenia układów hybrydowych na przykładzie układu grafen/h-BN oraz grafen/TaS_2. W części tej zaprezentowane zostaną badania teoretyczne oraz wstępne badania eksperymentalne wykonane na omawianych układach. Całość prezentacji zostanie oparta na najnowszej literaturze światowej oraz badaniach własnych [1-11].

Literatura:

[1] Z. Klusek, P. Dabrowski, P. Kowalczyk, W. Kozlowski, P. Blake, M. Szybowicz, T. Runka, ***Appl. Phys. Lett.*** 95 (2009) 113114.
[2] J. Slawinska, I. Zasada, Z. Klusek, ***Phys. Rev. B*** 81 (2010) 15543.
[3] J. Slawinska, I. Zasada, P. Kosinski, Z. Klusek, ***Phys. Rev. B*** 82 (2010) 085431.
[4] J. Slawinska, P. Dabrowski, I. Zasada, ***Phys. Rev. B*** 83 (2011) 245429.
[5] J. Slawinska, P. Dabrowski, Z. Klusek, I. Zasada, ***Phys. Rev. B***, 85, (2012) 235430.
[6] I. Wlasny, P. Dąbrowski, M. Rogala, P. J. Kowalczyk, I. Pasternak, W. Strupinski, J. M. Baranowski, Z. Klusek, ***Appl. Phys. Lett***. 102, (2013) 111601.
[7] M. Rogala, I. Wlasny, P. Dabrowski, P. J. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Kozlowski, L. Lipinska, J. Jagiello, M. Aksienionek, W. Strupiński, A. Krajewska, Z. Sieradzki, I. Krucińska, M. Puchalski, E. Skrzetuska,
Z. Klusek, ***Appl. Phys. Lett***. 106 (2015) 041901.
[8] M. Rogala, P.J. Kowalczyk, P. Dabrowski, I. Wlasny, W. Kozlowski, A. Busiakiewicz, Z. Klusek, ***Appl. Phys. Lett***. 106 (2015) 263104.
[9] I. Wlasny, P. Dabrowski, M. Rogala, I. Pasternak, W. Strupinski, J.M. Baranowski, Z. Klusek, ***Corr. Sci.*** 92 (2015) 69.
[10] P. Dabrowski, M. Rogala, I. Wlasny, Z. Klusek, M. Kopciuszyński, M. Jałochowski, W. Strupiński, J.M. Baranowski, ***Carbon*** 94 (2015) 214.
[11] M. Rogala, P. Dabrowski, P.J. Kowalczyk, I. Wlasny, W. Kozlowski, A. Busiakiewicz, I. Karaduman, L. Lipinska, J.M. Baranowski, Z. Klusek, ***Carbon*** 103 (2016) 235.

Podziękowania: *Prace zostały w wykonane w ramach projektu 2015/19/B/ST3/03142 oraz przy finansowaniu Uniwersytetu Łódzkiego w ramach dotacji dla młodych naukowców.*

Grafen pod wodą: Spektroskopia in-situ tranzystorów bramkowanych w roztworach wodnych

J. Binder [1], R. Stępniewski [1], W. Strupiński [2], A. Wysmołek [1]

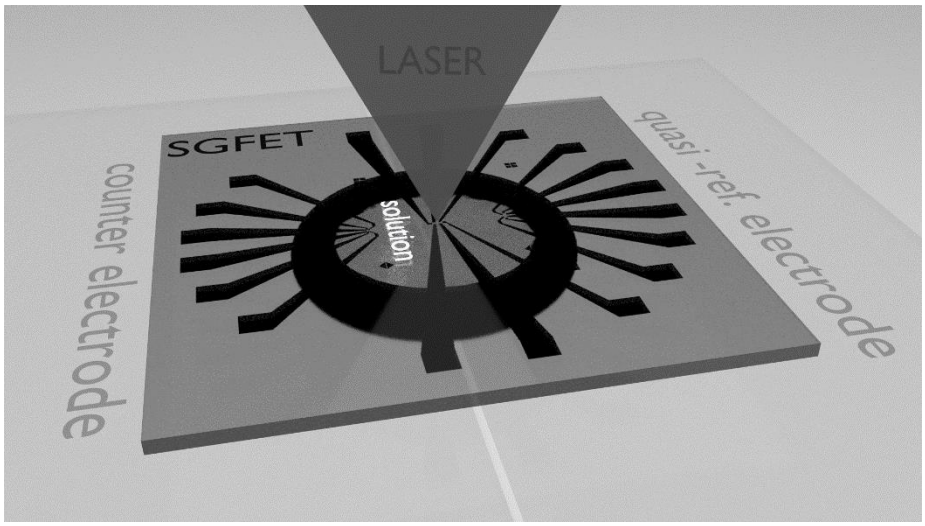
[1] *Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa, Polska,*
[2] *Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Polska*
e-mail: johannes.binder@fuw.edu.pl

Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały, że ze względu na swoją dwuwymiarowość, grafen jest bardzo czuły na zmiany w otoczeniu, co jest istotne z punktu widzenia jego potencjalnych zastosowań w obszarze czujników. Jedną z obiecujących implementacji dla przyszłych sensorów opartych na grafenie są tranzystory bramkowane w roztworze. Dla takich tranzystorów roztwór spełnia podwójną rolę. Po pierwsze, roztwór jest dielektrykiem, co jest w ścisłej analogii do zwykłych tranzystorów. Po drugie, roztwór stanowi ośrodek dla niewielkich stężeń substancji, która ma być w nim wykryta. W celu uzyskania selektywnej detekcji wybranych substancji powierzchnia grafenu powinna być sfunkcjonalizowana. Niestety funkcjonalizacja powierzchni może sama wprowadzać dodatkowe mechanizmy wpływu na zmiany przewodności grafenu w roztworze, które mogą stanowić niepożądanych czynnik uboczny. Procesy zachodzące na granicy grafen - roztwór wodny wymagają ciągle lepszego poznania.

W niniejszej prezentacji przedstawiono podejście, które pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o zmianach zachodzących w grafenie poprzez zastosowanie jednoczesnych pomiarów ramanowskich i elektrycznych. Jako aktywnego materiału użyto grafenu epitaksjalnego na SiC (1cm x 1cm), który pozwala na przygotowanie struktury za pomocą litografii optycznej. Ze względu na przezroczystość podłoża SiC w obszarze światła widzialnego możliwe jest wykonywanie jednoczesnych pomiarów ramanowskich oraz pomiarów elektrycznych grafenu (Rys. 1). Umożliwia to skorelowanie charakterystycznych linii obserwowanych w widmach ramanowskich z modyfikacjami grafenu, w tym chemicznymi. Otwiera to nowe możliwości weryfikacji stanu chemicznego grafenu w trakcie pomiaru elektrycznego.

Zalety proponowanej metody badawczej można przedstawić na przykładzie grafenu bramkowanego w roztworze wodnym NaCl o stężeniu 100mM typowym dla zastosowań medycznych. Bramkowanie w roztworze wodnym pozwoliło uzyskać zmiany koncentracji nośników na poziomie $\sim 2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} w dwuwarstwie grafenu. Tak duże zmiany w koncentracji nośników umożliwiły obserwację unikatowych efektów fizycznych, między innymi rezonansowego sprzężenie elektron-fonon.

Oprócz tego wykorzystując spektroskopię ramanowską *in-situ* zaobserwowano odwracalną chemisorpcję wodoru na grafenie. W wyniku chemisorpcji w widmach ramanowskich pojawiały się charakterystyczne piki odpowiadające wiązaniom C-H i Si-H. Poprzez zmiany napięcia na bramce można sterować tworzeniem takich wiązań, co daje nadzieję na uzyskanie lepszej kontroli nad funkcjonalizacją grafenu. Przedstawione podejście może więc być postrzegane jako spektroelektrochemia na powierzchni grafenu w skali mikrometrowej.



Rys. 1. Trójwymiarowa wizualizacja tranzystora bramkowanego w roztworze z możliwością pomiarów spektroskopii ramanowskiej w sposób in-situ.

Literatura:

[1] J. Binder, J. M. Urban, R. Stępniewski, W. Strupiński, A. Wysmołek, Nanotechnology 27 (2016) 045704.

Podziękowania: *Niniejsza praca została współfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki, 2014/13/N/ST3/03772, graphene flagship n° 604391 i Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, GRAF-TECH/NCBR/02/19/2012.*

WYSTĄPIENIA USTNE

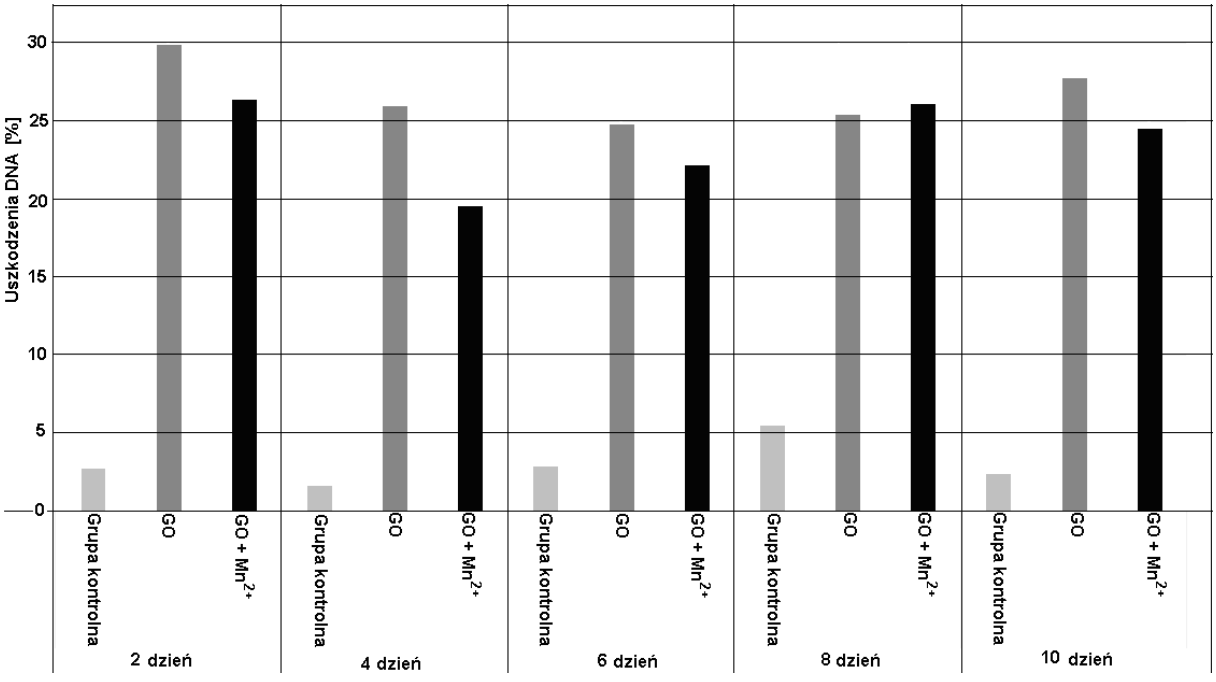
Ocena biotoksyczności tlenku grafenu na przykładzie wybranych modeli biologicznych

M. Dziewięcka[1], M. Augustyniak[1], R. Strzelczyk[2], Ł. Majchrzycki[3], M. Augustyniak-Jabłokow[2]

[1] *Katedra Fizjologii Zwierząt i Ekotoksykologii, Uniwersytet Śląski, Bankowa 9, 40-007 Katowice*
[2] *Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*
[3] *Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Umultowska 89C 61-614 Poznań*
e-mail: Maria.Augustyniak@ifmpan.poznan.pl

Stymulowany rozwojem nowych technologii wzrost produkcji i zastosowań tlenku grafenu (GO) w nieunikniony sposób prowadzi do przedostawania się tego materiału do środowiska. Na stały kontakt z GO narażeni mogą być pracownicy zajmujący się jego produkcją i wykorzystaniem w nowych technologiach [1]. Okresowy kontakt z GO będzie natomiast wynikał z różnorodnych medycznych zastosowań tego materiału [2]. Jednak wprowadzenie GO na szerszą skalę wymaga zbadania i opisania potencjału toksycznego GO dla różnych organizmów.

W tym doniesieniu przedstawiamy wybrane efekty oddziaływania GO na nieśmiertelne komórki ludzkiego raka płuc i funkcje życiowe modelowego organizmu, jakim jest świerszcz domowy. Tlenek grafenu użyty w badaniach został przygotowany metodą Hummersa, co wiąże się z zanieczyszczeniem jonami Mn^{2+} [3,4]. W naszych badaniach, poza próba określenia wpływu GO na wybrane modele biologiczne, staraliśmy się równocześnie wyjaśnić rolę zanieczyszczenia jonami Mn^{2+} dla potencjalnej biotoksyczności tego materiału. Dla realizacji tego zadania wykonywane są badania własności fizycznych tlenku grafenu: jego morfologii, czyli wielkości płatków, liczby warstw i stopnia agregacji, a także badania centrów paramagnetycznych, będących potencjalnymi aktywnymi chemicznie centrami obecnymi na powierzchni i krawędziach płatków.



Rys.1. Uszkodzenia materiału genetycznego (mierzonych za pomocą metody comet assay) u Acheta domesticus po spożyciu pokarmu zanieczyszczonego tlenkiem grafenu

Nasze badania biologiczne ujawniają wzrost aktywności enzymów (będący bezpośrednią konsekwencją kontaktu z GO) powiązanych z usuwaniem wolnych rodników w komórkach badanych organizmów [5]. Zaobserwowano również wzrost liczby uszkodzeń DNA po spożyciu pokarmu zanieczyszczonego GO (Rys. 1).

Dalsze zmiany, obserwowane na poziomie całego organizmu, obejmują: spadek masy ciała po długotrwałym narażeniu na GO, skrócenie czasu życia i drastyczne ograniczenie płodności, związane między innymi z uszkodzeniem męskich gonad.

W oparciu o badania EPR wnioskujemy, że wolne rodniki pojawiają się w organizmach w wyniku stopniowej redukcji GO, polegającej na odszczepianiu od powierzchni grup hydroksylowych i tlenu, obu w postaci rodnikowej, bardzo aktywnej chemicznie. Jak pokazano wcześniej, proces ten może zachodzić pod wpływem substancji zawartych w błonach komórkowych [6].

Uzyskane wyniki pokazują, że tlenek grafenu może stanowić potencjalne zagrożenie tak dla środowiska jak i dla pracujących z nim ludzi. Dlatego niezbędne są dalsze, wnikliwe badania pozwalające scharakteryzować potencjał toksyczny GO dla wybranych organizmów. Uzyskane wyniki zapewne pozwolą w przyszłości na opracowanie zasad pracy z tym obiecującym materiałem oraz wdrożenie ograniczeń, co do jego wykorzystania, zwłaszcza w medycynie.

Literatura:

[1] X. Hu, Z. Qixing, Chem. Rev. 113 (2013) 3815-3835.
[2] C. Chung, Y.K. Kim, D. Shin, S.R. Ryoo, B.H. Hong, D.H. Min, D. H. Accounts of chemical research, 46 (2013) 2211-2224.
[3] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, Appl. Magn. Reson. 44 (2013) 107-116.
[4] Ł. Majchrzycki, M.A. Augustyniak-Jabłokow, R. Strzelczyk, M. Maćkowiak, Acta Phys. Pol., A 127 (2015).
[5] M. Dziewięcka, J. Karpeta-Kaczmarek, M. Augustyniak, Ł. Majchrzycki, M.A. Augustyniak-Jabłokow, J. Hazard. Mater. 305 (2016) 30-40.
[6] O. Akhavan, Carbon 81 (2015) 158-166.

Ultrahigh supercapacitor performance on graphene based nanoporous carbon

S. Zhang, X. Shi, X. Chen, E. Mijowska

Zakład Nanotechnologii, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 45, 70-310 Szczecin
e-mail: shuai.zhang@zut.edu.pl

Graphene based nanoporous carbon (GNPC) materials were fabricated by direct carbonization of graphene based Al-based metal-organic complex with different graphene ratios. Fully covered graphene surface by nanoporous carbon can lead to a high density of porous material. GNPC-0.75 and GNPC-1 showing interconnected structure proved to be pure carbon materials, each containing 0.75% and 1% of graphene. The capacitive performance of our material has been investigated by CV, galvanostatic charge/discharge and EIS measurements with a two-electrode cell system with 1 M H_2SO_4 aqueous solution. Among all samples, GNPC-0.75 presents the highest specific capacitance of 459 F g^{-1} at a scan rate of 1 mV s^{-1} and 415 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1}, and retains 81.63% up to 50000 cycles. Those electrochemical properties of this material show good capacitance and extraordinary stability of newly synthesized GNPC material and huge potential in energy storage in the future.

Acknowledgement: *The authors are grateful for the financial support of the National Science Centre, Poland, within SONATA BIS 2012/07/E/ST8/01702.*

Optymalizacja chromatograficznej metody badania właściwości adsorpcyjnych i energetycznych utlenionego i zredukowanego grafenu

H. Grajek, L. Rutkowski, J. Jonik, M. Purchała

Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: hgrajek5819@wp.pl

Scharakteryzowano właściwości adsorpcyjne i akceptorowo-donorowe grafenu. Na podstawie danych niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu, wyznaczono metodą BET wartości powierzchni właściwej badanych próbek grafenu. Optymalizowano zakres temperatur kolumn oraz przepływ gazu nośnego. Charakterystyka energetycznych właściwości powierzchniowych badanego grafenu obejmowała chromatograficzne wyznaczenie wartości składowej specyficznej swobodnej energii powierzchniowej oraz właściwości akceptorowo-donorowych.

Układy hybrydowe oparte na tlenku grafenu i chromoforach organicznych

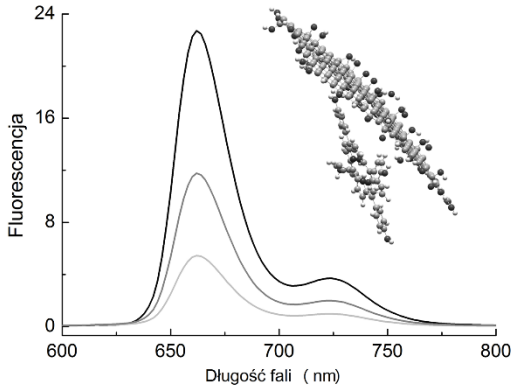
K. Lewandowska[1], N. Rosiak[2], A. Bogucki[1], R. Świetlik[1]

[1] *Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*
[2] *Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań*
e-mail: kornelia.lewandowska@ifmpan.poznan.pl

Materiały węglowe, w szczególności grafen, tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (RGO), przyciągają coraz więcej uwagi. Związane jest to przede wszystkim z unikalnymi właściwościami elektrycznymi i optycznymi tych struktur. Materiały te są również atrakcyjne ze względu na biokompatybilność, stabilność i co najważniejsze wykazują silną aktywność powierzchniową, co pozwala na łączenie ich z grupami chromoforów o właściwościach zarówno donorowych jak i akceptorowych.

Dotychczasowe badania nad materiałami organicznymi, które mogłyby być stosowanie w optoelektronice molekularnej w większości ograniczają się do układów połączonych wiązaniem kowalencyjnym, wymagających na ogół skomplikowanej syntezy [1].

Układy hybrydowe oparte na GO i pochodnych porfiryn (np. 5,10,15,20 – Tetrakis (4-hydro-xyphenyl)-21H,23H-porphine) otrzymane na drodze prostej sonifikacji charakteryzują się, podobnie jak większość układów tego typu połączonych chemicznie, wzajemnym oddziaływaniem miedzy struktura węglową i porfiryną. Oddziaływanie to ma charakter oddziaływania π-π stocking i przejawia się zarówno w widmach elektronowych jak i oscylacyjno. Między innymi wygaszanie fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia GO jest związane z przeniesieniem ładunku i/lub energii między strukturami hybrydy, co wskazują również w swoich pracach Geng i Shu [2,3].



Rys. 1. Widmo fluorescencji układu GO-porfiryna przy trzech różnych zawartościach GO wraz z zoptymalizowaną strukturą układu hybrydowego.

W oparciu o badania spektroskopowe można stwierdzić, że modyfikowany strukturami porfirynowymi tlenek grafenu może stać się kolejnym materiałem użytym do konstrukcji układów optoelektronicznych.

Literatura:

[1] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichke, Chem Rev. 104 (2004) 4891-4945.
[2] J. Geng, H.-T. Jung, J. Phys. Chem. 114 (2010) 8227-8234.
[3] J. Shu, Z. Qiu, Q. Wei, J. Zhuang, D. Tang, 5 (2015) 15113.

Podziękowania: *Praca naukowa finansowana w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Iuventus Plus" w latach 2015-2017 nr projektu IP2014 025673.*

Hydrogenated and fluorinated graphene on metallic an insulating substrates – role of van der Waals interaction

M. Popielska[1], M. Marchwiany[1,2], M. Kruk[1], A. Gąsiorowski[1], M. Sadek[1], J. A. Majewski[1]

[1]*Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa*
[2]*Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling (ICM), University of Warsaw, Pawinskiego 5a, 02-106 Warsaw, Poland*
e-mail: Magdalena.Popielska@fuw.edu.pl

It is well known that for the standard exchange-correlation functionals (such as LDA or GGA) of the KS-DFT method, there is a lack of the proper description for long-range Van der Waals Interactions. These interactions are of particular importance for graphene-like structures grown and/or placed onto metallic and insulating substrates. In the recent years variety of correction schemes have been developed that attempt at most to fix this shortcoming [1- 3, 5].

In this communication, we report extensive ab initio calculations in the framework of the DFT with the Van der Waals interactions included. These studies can be categorized according to different approaches: (i) force-field corrections known as a family of DFT-D [1] methods (DFT-D2, DFT-D3, DFT-D3-Becke-Jonson, DFT-Tkachenko-Scheffler); (ii) constructions of the semi-empirical functionals known as vdW-DF [2] (vdw-DF2, opt-PBE-vdW, opt-B88-vdW, opt-B86b-vdW); and (iii) the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem (AC-FDT) in the random phase approximation (RPA) [3]. All of these approaches are implemented in the VASP package [4].

We have examined the interactions between graphene and the metallic surfaces in a top-fcc configuration (Ni(111), Ag(111), Cu(111),) as well as insulating substrates (h-BN, and MoS2). Our studies reveal that the opt-B88-vdW [5] or DFT-D2 approach can be much cheaper computationally than the very accurate RPA approach (in particular for metallic surfaces) and typically give similar or better results for binding energies. In the case of graphene monolayer on the Ni(111) surface, the computed distance between the carbon and nickel atom is in the range of 2.08 Å – 2.23 Å (the best agreement with experimental value is for DFT-D3-Becke-Jonson approach), depending on Van der Waals approach used in our calculations. Moreover, the magnetic moments of the Ni atoms at the interface layer are smaller in comparison to the bulk values (0.48 – 0.53μB at the interface, and 0.6 − 0.62 μB, in the bulk region). Simultaneously, we observe the small spin magnetic moments induced on carbon atoms belonging to A and B sublattices of graphene (-0.019 – -0.011μB and 0.025 − 0.03 μB for atoms from A and B sublattices, respectively).

In the case of the fluorinated and hydrogenated graphene layers on Ni(111) surface, different picture of magnetism emerges. There are no local magnetic moments induced for graphene layer and the atoms attached, however, the spin magnetic moment on the Ni atoms at the interface largely decreases (even to -0.21 – 0.19 μB per Ni atom). Moreover, the mixed covalent/ionic binding between the graphene and attached molecule has been predicted. The equilibrium distance between the carbon and hydrogen atom is in the range of 1.49 − 1.6 Å and 1.14 − 1.19 Å for carbon and fluor atoms, respectively. Additionally, the role of the substrate and its influence on structural, electronic and magnetic properties of graphene layer has been also examined.

References:

[1] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **27** (2006) 1787.
[2] M. Dion, *et al*., *Phys. Rev. Lett*. **92** (2004) 246401.
[3] J. Harl and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett*. **103** (2009) 056401.
[4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
[5] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, *J. Phys.: Cond. Matt.* **22** (2010) 022201.

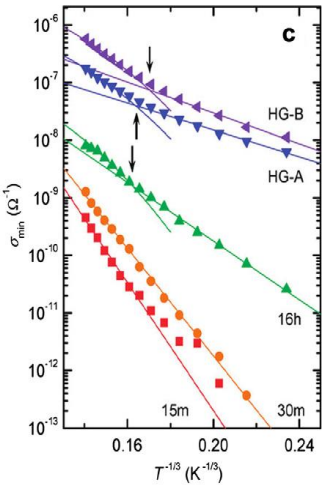
Acknowledgements: *This research has been supported by the NCN grant HARMONIA (Contact No. UMO-2013/10/M/ST3/00793). The computer time has been provided by PL-GRID Infrastructure, and computing facilities of the Interdisciplinary Centre of Modelling of the University of Warsaw within the project No. G36-15.*

Ewolucja regionu 2D oraz mechanizm transportu nośników ładunku w zależności od stopnia rozdrobnienia zredukowanego tlenku grafenu

M. Aksienionek, J. Jagiełło, M. Woluntarski, L. Lipińska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: magdalena.aksienionek@itme.edu.pl

Parametry elektryczne GO i rGO, można wyznaczać za pomocą pomiarów prądowo-napięciowych (I-V) w konfiguracji dwu- i czteroostrzowej. Właściwości transportowe mogą być charakteryzowane poprzez porównanie wartości przewodnictwa i ruchliwości dla różnych technik redukcji czy też stopnia zredukowania [1]. Charakteryzacja strukturalna pokazuje, że rGO składa się z uporządkowanych grafitowych domen otoczonych obszarami węglowymi z tlenowymi grupami funkcyjnymi, defektami punktowymi i topologicznymi. Zatem rGO może być opisywane jako dwuwymiarowa matryca składająca się z grafenowych kropek kwantowych (GQD) i barier tunelowych. Niskotemperaturowe pomiary elektryczne pokazują, że transport nośników jest zjawiskiem hoppingowym spełniając model Motta i Efrosa–Shklovskiiego, rys. 1 [2,3].



Rys. 1. Zależność temperaturowa przewodnictwa w rGO dla różnych próbek. Minimalne przewodnictwo σ_{min} jako funkcja $T^{-1/3}$. Liniowe dopasowanie spełnia model Motta VRH [5].

Ewolucja widma ramanowskiego jest skorelowana z koncentracją domen sp^2 w płatkach rGO. Na podstawie stosunku intensywności pasm D i G można wyznaczyć wielkość domen, korzystając z empirycznego wzoru Tunistry-Koeniga. Jednak ze względu duże zdefektowanie w obrębie materiału, interesujące wydaje się szczegółowe badanie ewolucji pasma 2D dla zredukowanego tlenku grafenu o różnych rozmiarach płatków. Czy poziom rozdrobnienia tlenku grafenu może mieć wpływ na późniejszy stopień jego redukcji, a tym samym na wzrost domen sp^2 i model transportu nośników?

Literatura:

[1] Ching-Yuan Su YX, Wenjing Zhang, Jianwen Zhao, Xiaohong Tang, Chuen-Horng Tsai, Lain-Jong Li., Chem. Mater. 21 (2009) 5674.
[2] Mott NF, Davis EA., Electronic processes in non-crystalline materials. 2nd ed. Oxford (UK): Clarendon Press; 1979.
[3] Efros AL, Shklovskii BI., Electron-electron interactions in disordered systems. North-Holland: Amsterdam; 1985.
[4] Eda G, Mattevi C, Yamaguchi H, Kim H, Chhowalla M., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 15768.

Focused-Electron-Beam-Induced-Etching of Graphene with Water

A. Szkudlarek[1], P. Ozga[2], Cz. Kapusta[3], J. Michalik[3]

[1] AGH University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Krakow, Poland
[2]Insitute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, 22 Reymonta Street, 30-059 Kraków
[3]AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Department of Solid State Physics, 30 Mickiewicza Av, 30-059 Krakow, Poland
e-mail: aleszkud@agh.edu.pl

Focused-Electron-Beam-Induced-Processing is a novel maskless nanofabrication technique, based on local chemical reaction induced by an electron beam in the presence of the precursor gas [1]. In this case where the water molecules are being adsorbed onto the substrate surface and dissociated to hydrogen and oxygen radicals upon irradiation by electrons. In the next step those radical react with the carbon atoms forming volatile reaction products, which are pumped out of the chamber by the vacuum system. That etching process was already described for the amorphous carbon films and diamond nanocrystals [2]. Recently it has been also showed for suspended graphene [3]. In our work we discuss the our recent results of water etching of graphene transferred onto the silicon dioxide surface, using Raman spectroscopy and Atom Force Microscopy.

References:

[1] I. Utke and A. Gölzhäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 49, (2010) 9328–9330.
[2] A. A. Martin, M. Toth, and I. Aharonovich, *Sci. Rep.*, vol. 4, (2014).
[3] B. Sommer, J. Sonntag, A. Ganczarczyk, D. Braam, G. Prinz, A. Lorke and M. Geller, Sci. Rep. 5 (2015) 7781.

Grafen płatkowy jako podłoże hodowlane dla ludzkich mezenchymalnych komórek macierzystych

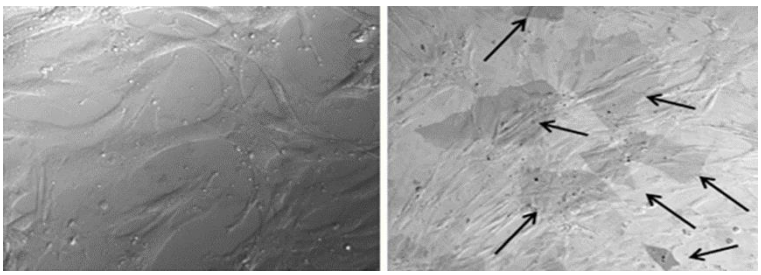
J. Jagiełło[1], M. Sekuła[2], E. Karnas[2], S. Noga[2], M. Kurcz, T. Strachowski, K. Kurp, L. Lipińska[1], E. Zuba-Surma[2]

[1]Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych , ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
[2]Zakład Biologii Komórki, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków
e-mail: joanna.jagiello@itme.edu.pl

Komórki macierzyste (KM) znajdują się obecnie w głównym nurcie prac związanych ze współczesną medycyną regeneracyjną. Jednym z typów ludzkich KM, posiadających takie pożądane cechy, jak: wysoki potencjał do różnicowania, wysoką aktywność proliferacyjną, stabilność genetyczną, niską immunogenność oraz łatwość pozyskiwania z materiału klinicznego, są mezenchymalne komórki macierzyste (hMSC). Zastosowanie KM w regeneracji często wiąże się z wcześniejszym zróżnicowaniem ich w stronę określonej tkanki. Głównym założeniem realizowanego projektu, którego część zostanie zaprezentowana, jest różnicowanie hMSC w stronę komórek tkanki mięśnia sercowego. Istotną rolę w tym procesie odgrywa dobór i optymalizacja podłoża hodowlanego, które bezpośrednio wpływa na żywotność oraz morfologię komórek. Obiecującym materiałem na stworzenie odpowiedniego rusztowania dla hMSC okazuje się być grafen oraz jego formy pochodne (tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO)). Jedną z pożądanych własności tego dwuwymiarowego materiału węglowego jest możliwość interakcji z molekułami biologicznymi (np. białkami, aminokwasami), co umożliwia jego dodatkową biofunkcjonalizację [1].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie sposobów przygotowania podłoży hodowlanych opartych na różnych formach grafenu płatkowego (grafen, GO, rGO) w postaci czystej i zmodyfikowanej biologicznie (biofunkcjonalizowanej) oraz zbadanie funkcji biologicznych hMSC izolowanych z galarety Whartona w zależności od rodzaju zastosowanego podłoża. Przeprowadzono analizy oceniające morfologię, fenotyp, aktywność proliferacyjną i metaboliczną oraz żywotność i adhezję komórek w warunkach *in vitro*.

Wyniki uzyskane z własnych badań oraz doniesienia literaturowe wskazują na wysoki potencjał grafenu i hMSC w aplikacjach biomedycznych, co będzie przedmiotem dalszych badań w ramach niniejszego projektu.



Rys. 1. Morfologia komórek hMSC w standardowych warunkach hodowlanych (plastikowa płytka hodowlana) oraz na podłożu grafenowym (GO)

Literatura:

[1] E. Sawosz, S. Jaworski, M. Kutwin, K. P. Vadalasetty, M. Grodzik, M. Wierzbicki, N. Kurantowicz, B. Strojny, A. Hotowy, L. Lipinska, J. Jagiello, A. Chwalibog, Int. J. Mol. Sci. 16 (2015) 25214-25233

Podziękowania: *Prace są realizowane w ramach projektu SYMFONIA 3: „Optymalizacja złożonych biokompatybilnych rusztowań opartych o grafen oraz zdefiniowane populacje komórek macierzystych dla celów regeneracji tkanek" (UMO-2015/16/W/NZ4/00071), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego beneficjentami są UJ i ITME.*

Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna warstw z tlenku grafenu i nanorurek węglowych na podłożach metalicznych do zastosowania w regeneracji i stymulacji komórek układu nerwowego

A. Wedel-Grzenda, A. Michalska, A. Frączek-Szczypta

Katedra Biomateriałów, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: wedel@agh.edu.pl

W dzisiejszych czasach problemy związane z układem nerwowym dotykają coraz więcej osób. Często są to uszkodzenia, wynikające z wypadków komunikacyjnych, upadków z wysokości czy uprawiania sportów [1]. W obrębie obwodowego układu nerwowego (PNS), w przypadku niewielkich uszkodzeń nerwy mają zdolność do samoodbudowy. Jednak w przypadku uszkodzeń ośrodkowego układu nerwowego (rdzeń kręgowy), tkanka nie ulega samoczynnej regeneracji. Leczenie zwykle ogranicza się do minimalizacji ryzyka wtórnego uszkodzenia. Wciąż brakuje materiałów, które mogłyby pomóc w regeneracji skomplikowanych tkanek układu nerwowego [2]. Naturalna tkanka nerwowa ma jednak wiele cech, na które można wpływać na poziomie nanometrycznym. Nanorurki węglowe (CNT), dzięki świetnym właściwościom elektrycznym i mechanicznym są obiecującym materiałem do naprawy uszkodzeń tkanki nerwowej [3]. Wyniki badań przedstawione w literaturze potwierdzają pozytywny wpływ CNT na proliferację komórek nerwowych [3–5]. Przewodnictwo i biokompatybilność grafenu także czynią go potencjalnym kandydatem w regeneracji uszkodzonych nerwów [6]. Istnieją doniesienia o korzystnym wpływie grafenu i tlenku grafenu na różnicowanie się neuronów [7,8].

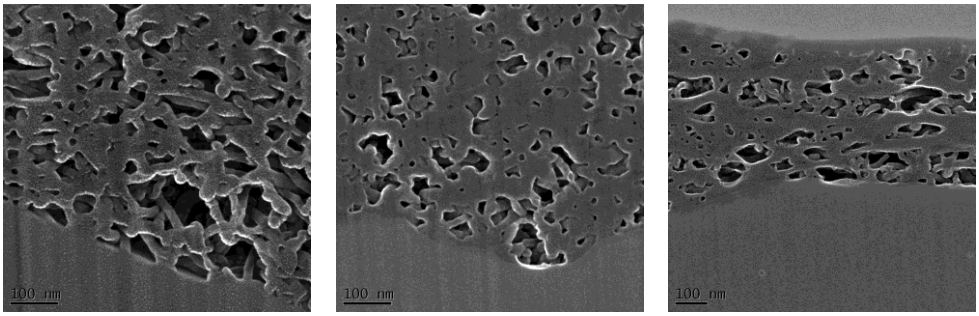
W pracy otrzymywano warstwy zarówno z nanorurek węglowych i tlenku grafenu, jak i warstwy hybrydowe (nanorurki wraz z tlenkiem grafenu) w celu porównania ich właściwości fizykochemicznych. Materiały takie mogą mieć zastosowanie w regeneracji i stymulacji komórek układu nerwowego.

Na odpowiednio przygotowane podłoża tytanowe i stalowe nanoszono metodą osadzania elektroforetycznego (EPD) następujące warstwy:

- warstwa z nanorurek węglowych wielościennych, modyfikowanych grupami –OH, komercyjnie dostępnych (MWCNT-OH) lub z nanorurek funkcjonalizowanych w mieszaninie kwasów (MWCNT-F),
- warstwy z komercyjnie dostępnego tlenku grafenu (GO),
- hybrydowe warstwy nanorurki węglowe-tlenek grafenu, przy różnych udziałach MWCNT-OH/MWCNT-F do GO.

Warstwy były nanoszone przy różnych warunkach procesu, czego celem było porównanie wpływu parametrów procesu (napięcia, czasu nanoszenia i rodzaju zawiesiny) na właściwości uzyskanych warstw. Proces prowadzono przy napięciach rzędu 30V, 40V lub 50V. Czasy nanoszenia wynosiły 10s, 15s i 30s. Do nanoszenia warstw zastosowano wodne zawiesiny nanomateriałów lub ich zawiesiny w mieszaninie acetonu, etanolu i wody.

Mikrostrukturę warstw obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Analizowano również przekroje poprzeczne tych warstw, aby zaobserwować granicę rozdziału faz; warstwa-podłoże metaliczne i wizualnie ocenić stopień przylegania warstwy do podłoża (Rys. 1).



MWCNT-OH MWCNT-F MWCNT-F : GO (1:1)

Rys. 1. Przekroje poprzeczne warstw, naniesionych na podłoże tytanowe, obserwowane za pomocą SEM

Zwilżalność oraz energię powierzchniową warstw badano z zastosowaniem goniometru. Wykonano również pomiary topografii powierzchni z wykorzystaniem profilometru oraz mikroskopu sił atomowych (AFM). W przypadku warstw naniesionych na podłoże tytanowe, zbadano również ich twardość, moduł sprężystości oraz odporność na zarysowanie.

Wyniki badań wskazują na dobrą adhezję do podłoża warstw z nanorurek węglowych, co potwierdzają obserwacje SEM na przekrojach. W badaniach mikromechanicznych warstwy hybrydowe okazały się być bardziej kruche w porównaniu z czystymi warstwami z nanorurek lub z tlenku grafenu. W przypadku zwilżalności zaobserwowano głównie wpływ rodzaju zawiesiny oraz czasu osadzania na hydrofilowość warstw.
Dalsze badania będą koncentrowały się przede wszystkim na poprawie adhezji warstw na podłożach metalicznych, ocenie parametrów elektrochemicznych tych warstw oraz na ocenie biologicznej w kontakcie z komórkami tkanki nerwowej w warunkach *in vitro*.

Literatura:

1. NSCISC (National Spinal Cord Injury Statistical Center). Spinal Cord Injury (SCI) Facts and Figures at a Glance. The University of Alabama at Birmingham; 2015. Dostępne na stronie: https://www.nscisc.uab.edu/ (odwiedzono 20.04.2015).
2. Fraczek-Szczypta A. Mater. Sci. Eng. C. 34 (2014) 35–49.
3. Tran PA, Zhang L, Webster TJ. Adv. Drug Deliver. Rev. 61(12) (2009) 1097–114.
4. Ahn H-S, Hwang J-Y, Kim MS, Lee J-Y, Kim J-W, Kim H-S, et al. Acta Biomater. 13 (2015) 324–34.
5. Saito N, Haniu H, Usui Y, Aoki K, Hara K, Takanashi S, et al. Chem. Rev. 114(11) (2014) 6040–79.
6. Shin SR, Li Y-C, Jang H, Khoshakhlagh P, Akbari M, Nasajpour A, et al. Adv. Drug Deliver Rev. 2016.
7. Gardin C, Piattelli A, Zavan B. Trends Biotechnol. 2016.
8. Yang D, Li T, Xu M, Gao F, Yang J, Yang Z, et al. Future Medicine 9(16) (2014) 2445–55.

Podziękowania: *Praca naukowa finansowana z środków Narodowego Centrum Nauki; Grant nr UMO-2013/11/D/ST8/03272.*

Ocena biozgodności nanomateriałów funkcjonalizowanych Fe_3O_4 – struktur o potencjalnym zastosowaniu w leczeniu nowotworów

K. Podsiadło, Ł. Skalski, P. Goździk, M. Barylak, W. Sachwanowicz,
Opiekun: M. Kurzawski, M. Perużyńska

SKN przy Zakładzie Farmakologii Doświadczalnej i Klinicznej
Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

Wstęp: Rozwój nanotechnologii, w czasie ostatnich lat, umożliwia tworzenie nowych, celowanych form terapii w medycynie. Nanomateriały coraz częściej wykorzystywane są jako nośniki leków oraz innych cząstek, co umożliwia jednoczesne stosowanie kilku metod terapii. Nanopłatki, będące przedmiotem prezentowanych badań, posiadają unikatową strukturę typu „sandwich", mogą być wypełniane ferromagnetykiem (Fe_3O_4), a w przyszłości także lekiem, co w konsekwencji pozwoli na połączenie chemioterapii nowotworów z miejscową hipertermią. Celem hipertermii (42-43°C) generowanej za pomocą cząstek magnetycznych i zmiennego pola magnetycznego jest zniszczenie komórek nowotworowych, przy jednoczesnym zachowaniu zdrowych tkanek, mniej wrażliwych na wzrastającą temperaturę.

Cel badań: Określenie biozgodności nanopłatków krzemionkowych oraz grafenowo-krzemionkowych funkcjonalizowanych Fe_3O_4 *in vitro*. Ocena cytotoksyczności badanych nanomateriałów wobec komórek nowotworowych pod wpływem zmiennego pola magnetycznego (hipertermii).

Materiały i metody: Doświadczenia zostały przeprowadzone na linii komórkowej czerniaka złośliwego (A375). Substancjami testowanymi były płatki $mSiO_2$-Fe_3O_4-PEG oraz GO-$mSiO_2$-Fe_3O_4-PEG (100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.125 μg/ml). Komórki zostały poddane inkubacji z badanymi związkami w czasie 24 h. W początkowym etapie badano biozgodność powyższych substancji, a następnie ich cytotoksyczność pod wpływem zmiennego pola magnetycznego. Żywotność komórek oceniano na podstawie ich aktywności mitochondrialnej (WST-1) oraz integralności błon komórkowych (LDH), a lokalizację struktur względem komórek zobrazowano za pomocą mikroskopii konfokalnej.

Wyniki: Uzyskane wyniki potwierdziły biozgodność badanych nanomateriałów w środowisku pozbawionym działania pola magnetycznego. Istotne obniżenie aktywności mitochondrialnej komórek A375 obserwowano wyłącznie pod wpływem najwyższych stężeń (100 i 50 μg/ml) nanopłatków grafenowo-krzemionkowych. W badanym zakresie stężeń żaden z testowanych nanomateriałów nie wpływał na integralność błon komórkowych. Wyniki uzyskane w drugim etapie badań, wskazują na konieczność dalszej optymalizacji metody, w celu zwiększenia hipertermii komórek nowotworowych.

Wnioski: Opisany brak działania cytotoksycznego $mSiO_2$-Fe_3O_4-PEG oraz GO-$mSiO_2$-Fe_3O_4-PEG w modelu *in vitro*, stanowi podstawę do dalszych badań tych struktur o potencjalnym działaniu przeciwnowotworowym. W porównaniu z konwencjonalną hipertermią, zastosowanie nanonośników o właściwościach ferromagnetycznych, penetrujących w głąb tkanki nowotworowej, pozwoliłoby na lokalne podniesienie temperatury, co mogłoby potencjalnie zwiększyć skuteczność oraz selektywność terapii.

Biosensor glukozy wykorzystujący nanokompozyty grafenu

M. Biegun, K. Urbaś, K. Penkala, E. Mijowska

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 17,
70-315 Szczecin
e-mail: mbiegun@zut.edu.pl

Grafen ze względu na swoje pożądane właściwości elektryczne oraz duże możliwość modyfikacji i funkcjonalizacji znajduje się obecnie w świetle zainteresowania wielu badaczy na świecie.[1] Sensory glukozy są jednym z najważniejszych rodzajów biosensorów podlegających ciągłemu rozwojowi.

Wystąpienie streszcza wyniki testów wykonanych w ramach projektu BiSensor nad zastosowaniem grafenu funkcjonalizowanego oraz nanokompozytów grafenu w biosensorach glukozy.

Wykorzystanym materiałem grafenowym był redukowany tlenek grafenu RGO funkcjonalizowany nanocząstkami palladu. Nanomateriały otrzymano w Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska.
Docelowy konstrukt biosensora wykorzystywał błękit pruski jako mediator redox.[2,3] Został on wytworzony na elektrodzie pracującej poprzez proces elektrochemicznego osadzania z roztworu soli żelaza. Druga warstwę tworzył nanokompozyt składający się z dyspersji redukowanego tlenku grafenu zfunkcjonalizowanego palladem, zmodyfikowanego chitozanu[4] oraz oksydazy glukozy.[5]

Do określenia właściwości testowanych biosensorów zastosowano techniki Woltamperometrii Cyklicznej oraz Chronoamperometrii.
Opracowane biosensory testowano na analitach biologicznych tj. osoczu krwi oraz krwi pełnej.

Literatura:

[1] Chen, C., Xie, Q., et al. RSC Advances, 3(14) (2013) 4473.
[2] Jiang, D., Chu, Z., Peng, J., & Jin, W. Sensors and Actuators, B: Chemical, 228 (2016) 679–687.
[3] Zhang, X., Zhang, J., Zhou, D., & Wang, G. Micro and Nano Letters, 7 (2012) 60–63.
[4] Sobolewski, P., Olejnik S.. I Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików: 40.
[5] Wang, X., Gu, H., Yin, F., & Tu, Y. Biosensors and Bioelectronics, 24(5) (2009) 1527–1530.

Podziękowania: *Autorzy wyrażają podziękowania za wsparcie finansowe z Narodowego Centrum Badań I Rozwoju, no. GRAF-TECH/NCBR/08/06/2013.*

Development of electrochemical measurement system for graphene-based biosensors within the Bi-Sensor project

Ł. Przeniosło[1], M. Raczyński[1], P. Makiewicz[1], D. Matias[1], M. Biegun[1], A. Biedka[1], K. Penkala[1], E. Mijowska[2], M. El Fray[3], J. Podolski[4]

[1] *West Pomeranian University of Technology, Department of Systems, Signals and Electronics Engineering, Szczecin, Poland, e-mail: makiewicz@zut.edu.pl.pl*
[2] *West Pomeranian University of Technology, Department of Nanotechnology, Szczecin, Poland*
[3] *West Pomeranian University of Technology, Department of Biomaterials and Microbiological Technologies, Szczecin, Poland*
[4] *NZOZ „Meditest. Diagnostyka Medyczna" Jacek Podolski, Szczecin, Poland*

Paper presents the progress of our work on the constructed biosensing system, which is a part of the Bi-Sensor project. The instrument is intended to be able to perform electrochemical measurements using five different techniques:

- EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy),
- CV (Cyclic Voltammetry),
- SWV (Square Wave Voltammetry),
- DPV (Differential Pulse Voltammetry),
- Bio-FET (Bio-Field Effect Transistor).

Our prototype is being developed in two versions - mobile and stationary device. The first one consists of a single board computer that is connected with the touch screen and the measurement circuitry. Electronic circuits are installed in a small briefcase-like case, so it can be used as a standalone, autonomous, mobile device. The stationary version is in a form of a USB connected box, with the electrode interface on one of its sides. It is considerably smaller than the mobile model; however, it needs an external computer in order to perform measurements and analysis of results.

As an example of the system operation, measurements using the Cyclic Voltammetry technique are described. On Figure 1 a block diagram is shown, presenting peripherals connected with the measurement module when using this method.

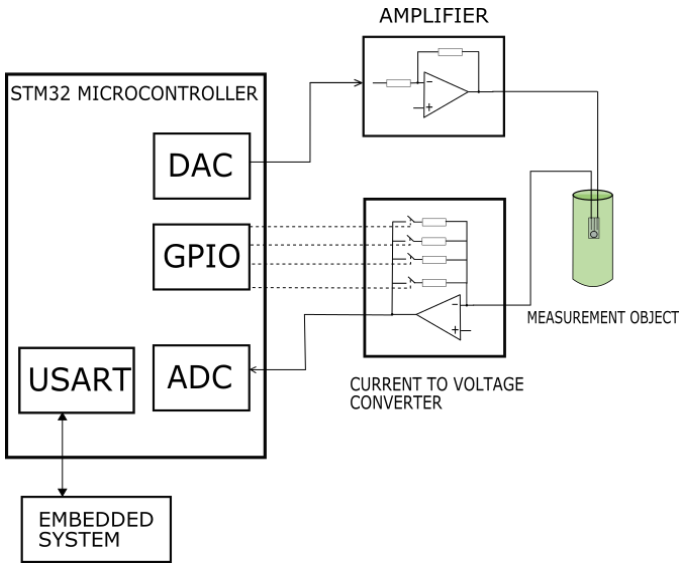


Figure 1. Block diagram of the biosensing system in the CV mode

The main part of the system is the STM32 ARM based microcontroller. It is responsible for executing the measurement, and collecting the data it produces. The basic principle when using the CV technique is that a constant voltage is applied to the measurement object (bio-analyte) and at the same time the current flowing through the material is measured. The whole procedure consists of multiple similar steps; the number of those steps as well as other parameters can be changed by the person making the measurement thanks to the user interface application - Impedance Manager. This user friendly program allows setting all the required parameters for the measurement, as well as receiving the measured samples and presenting them on an editable plot. Results can be saved in the CSV format and exported to Matlab, Excel or other software for further analysis. Impedance Manager application as well as the biosensing system hardware and firmware are currently under final development, and in parallel lab tests are run.

Results obtained in experiments with the prototype are compared to the measurements obtained using a reference platform - commercial instrument Autolab (Metrohm, Netherlands). Lab tests performed using dummy cells and standardized analytes have proven correct operation of the developed system.

References:

[1] Kyle U.G. et al. Elsevier Ltd, (2004).
[2] Lewandowski D., Biedka A., Borkowska K., Penkala K. Inżynieria Biomedyczna - Acta Bio-Optica et Informatica Medica, 16(2) (2010) 83-87.
[3] Makiewicz P., Matias D., Jaskuła M., Biegun M., Penkala K., Mijowska E., El Fray M., Podolski J. IFMBE Proceedings 55 (2016) 370-373.
[4] Matias D., Przeniosło Ł., Miłosławski T., Jaskuła M., Makiewicz P., Biegun M., Penkala K., Mijowska E., El Fray M., Podolski J. IFMBE Proceedings 50 (2015) 20-23.
[5] Odenthal K.J., Gooding J.J. The Analyst 132(7) (2007).
[6] Przeniosło Ł., Walków M., Krzeszewska S., Pisarek S., Biedka A., Jaskuła M., Matias D., Penkala K.: Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki Politechniki Koszalińskiej V (2013) 63-69.
[7] Pumera M.: Materials today 14(7-8) (2011).
[8] Raczyński M., Przeniosło Ł., Jaguszewski M., Martinez Miguez E., Jaskuła M., Matias D., Biedka A., Makiewicz P., Biegun M., Mijowska E., El Fray M., Podolski J., Penkala K. IFMBE Proceedings 55 (2016) 374-377.
[9] Yongchao Z., Yanique T., Eunkyoung K., Payne G. F. The journal of physical chemistry. B 116(5) (2012).

Acknowledgments: *Research was supported in part by the National Centre for Research and Development, Contract No. GRAF-TECH/NCBR/08/06/2013.*

Improvement of repeatability of electrodes for graphene-based biosensors within the Bi-Sensor project

P. Makiewicz[1], K. Urbaś[2], M. Biegun[1], D. Matias[1], K. Penkala[1], E. Mijowska[2], M. El Fray[3], J. Podolski[4]

[1] *West Pomeranian University of Technology, Department of Systems, Signals and Electronics Engineering, Szczecin, Poland, e-mail: makiewicz@zut.edu.pl.pl*
[2] *West Pomeranian University of Technology, Department of Nanotechnology, Szczecin, Poland*
[3] *West Pomeranian University of Technology, Department of Biomaterials and Microbiological Technologies, Szczecin, Poland*
[4] *NZOZ „Meditest. Diagnostyka Medyczna" Jacek Podolski, Szczecin, Poland*

Paper presents the progress of our work on improving repeatability of electrodes for graphene-based biosensors developed within the Bi-Sensor project. This research was necessary due to experienced problems with differences in values of glucose concentration measured with electrodes prepared in one series. Preparation of electrodes included dispersing of nanomaterial and glucose-sensitive enzyme, putting it on electrode and drying. Influence of all those processes on the repeatability was tested. For measurements, a fixed amount: 20 µL of 4 mmol glucose ion PBS solution was dropped on each electrode. Voltammetry (0–1 V, step 2,44 mV, 20 mV/s) was performed with the Autolab system (Metrohm, Netherlands).

Figure 1. Tested electrodes – rGO/Pd dispersed in glycol,
A – 2,5 µL pipetted by hand, B – 10 layers with aerograph

Two materials were tested: reduced graphene oxide with added nanoparticles of platinum (rGO/Pt) and palladium (rGO/Pd). In both cases, glucose oxidase was added. Nanomaterials were dispersed in water, cyclopentane and glycol. Dispersed material was either pipetted by hand or sprayed multiple times with aerograph (Figure 1). For dispersion in glycol, drying of electrodes was necessary. Electrodes were dried either in 150 ^{o}C for 5 minutes, or in normal temperature in vacuum for 2-4 hours.

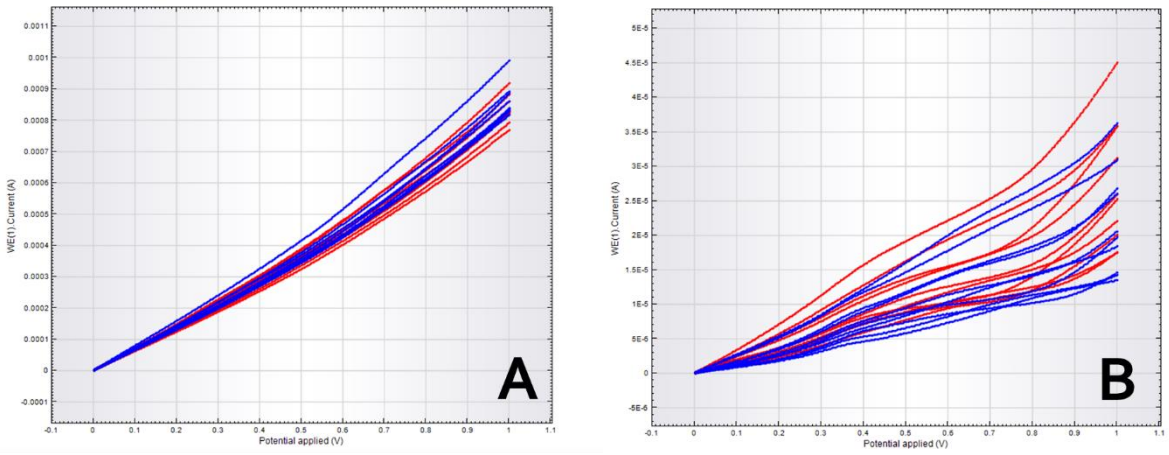


Figure 2. Results of voltammetry (0–1 V, step 2,44 mV, 20 mV/s) – electrodes with rGO/Pd dispersed in glycol, blue – first measurement, red – repeated, A – 2,5 μL pipetted by hand, B – 10 layers with aerograph

Best results were obtained for rGO/Pd dried in high temperature. However, we weren't able to use this method for rGO/Pd with glucose oxidase, because this enzyme decomposes in high temperatures. It was necessary to perform vacuum-drying, but it lasted longer and electrodes were less repeatable.

References:

[1]Makiewicz P., Matias D., Jaskuła M., Biegun M., Penkala K., Mijowska E., El Fray M., Podolski J. IFMBE Proceedings 55 (2016) 370-373.
[2] Matias D., Przeniosło Ł., Miłosławski T., Jaskuła M., Makiewicz P., Biegun M., Penkala K., Mijowska E., El Fray M., Podolski J. IFMBE Proceedings 50 (2015) 20-23.
[3] Odenthal K.J., Gooding J.J. The Analyst 132(7) (2007).
[4] Przeniosło Ł., Walków M., Krzeszewska S., Pisarek S., Biedka A., Jaskuła M., Matias D., Penkala K. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki Politechniki Koszalińskiej V (2013) 63-69.
[5] Pumera M. Materials today 14 (7-8) (2011).
[6] Raczyński M., Przeniosło Ł., Jaguszewski M., Martinez Miguez E., Jaskuła M., Matias D., Biedka A., Makiewicz P., Biegun M., Mijowska E., El Fray M., Podolski J., Penkala K. IFMBE Proceedings 55 (2016) 374-377.
[7] Yongchao Z., Yanique T., Eunkyoung K., Payne G.F. The journal of physical chemistry. B 116(5) (2012).

Acknowledgments: *Research was supported in part by the National Centre for Research and Development, Contract No. GRAF-TECH/NCBR/08/06/2013*

Potential of two-dimensional layered materials for spintronics

J. A. Majewski, E. Shylko, A. Skierkowski

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

Recently, synthesized two-dimensional layered materials, such as graphene, silicene, MoS2, are mushrooming in laboratories, and the whole plethora of innovative applications has been pointed out. In this paper, we follow this trend and analyze potential applications of these materials in spintronics. In particular, we investigate the spin-orbit coupling induced spin splitting of bands, which to large extent determines the spin lifetime. We use *ab initio* methods in the framework of the density functional theory and tight-binding approach to compute zero field spin splitting of pristine 2D materials and also address the issue how functionalization of these materials can modify spin splitting of bands and therefore, the spin relaxation. Our studies shed light on physical mechanisms of spin relaxation in 2D materials.

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

Wpływ standardowych technik pomiarowych na strukturę chemiczną i elektronową tlenku grafenu

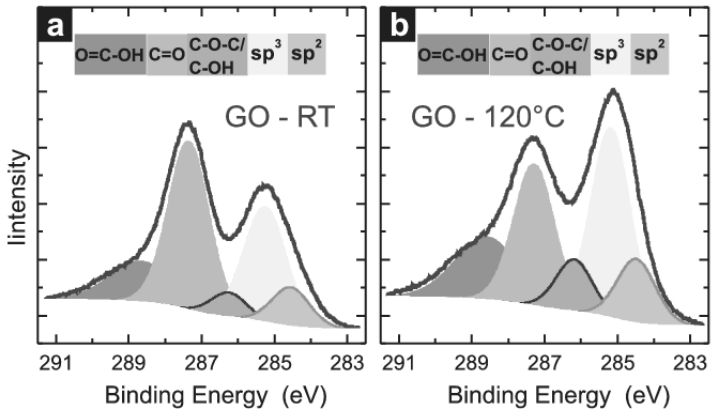
M. Rogala[1], P. Dąbrowski[1], P.J. Kowalczyk[1], I. Własny[2], W. Kozłowski[1], A. Busiakiewicz[1], I. Lutsyk[1,3], L. Lipińska[4], J.M. Baranowski[4], Z. Klusek[1]

[1]*Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*
[2]*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 5, 02-093 Warszawa*
[3]*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsubinsky 2, 58012 Chernivtsi, Ukraina*
[4]*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa*

Tlenek grafenu może być charakteryzowany wieloma technikami eksperymentalnymi, które przynoszą informacje o jego strukturze chemicznej i elektronowej. Pokazane zostanie, że te same techniki pomiarowe mogą jednocześnie w niezamierzony sposób przyczynić się do modyfikacji badanego materiału w trakcie prowadzonej charakteryzacji. Zostanie to dowiedzione w szczególności dla pomiarów prowadzonych z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), spektroskopii Ramana oraz pomiarów lokalnej rezystancji w mikroskopii sił atomowych (LC-AFM).

Nasze badania pokazują, że tlenek grafenu jest wysoce podatny na zmiany struktury chemicznej i elektronowej w trakcie standardowej preparatyki powierzchni i pomiarów prowadzonych z domyślnymi parametrami. Nacisk zostanie położony na czynności, które są niezbędne aby ocenić wiarygodność rezultatów otrzymywanych w wyniku badań tego materiału.

Przedstawione zagadnienia odnoszą się do poszukiwania kompromisu pomiędzy dokładnością i rozdzielczością uzyskiwanych danych eksperymentalnych, a ich zbieżnością z faktycznymi właściwościami tlenku grafenu, które przy intensywnych pomiarach mogą być zaburzane.



Rys. 1. Spektra XPS tlenku grafenu (a) przed i (b) po podgrzaniu w ultra-wysokiej próżni do 120°C w celu częściowego oczyszczenia powierzchni. Widoczne różnice wskazują na modyfikację struktury chemicznej materiału w trakcie oczyszczania.

Literatura:

[1] M. Rogala, P. Dabrowski, P.J. Kowalczyk, I. Wlasny, W. Kozlowski, A. Busiakiewicz, I. Karaduman, L. Lipinska, J.M. Baranowski, Z. Klusek, Carbon 103 (2016) 235–241.

Podziękowania: *Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu DEC-2012/05/B/ST5/00354, badania MR były finansowane przez Uniwersytet Łódzki ze środków MNiSW (dotacja służąca rozwojowi młodych naukowców).*

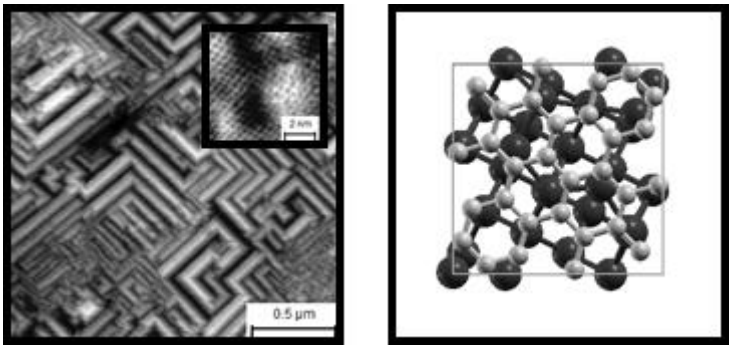
Wpływ podłoża na własności elektronowe grafenu

P. Dąbrowski[1], M. Rogala[1], I. Lutsyk[1,4], M. Kopciuszyński[2], M. Jałochowski[2], R. Zdyb[2], I. Pasternak[3], W. Strupiński[3], J.M. Baranowski[3], Z. Klusek[1]

[1] *Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*
[2]*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin*
[3]*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa*
[4]*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsubinsky 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine*
e-mail: pdabr@uni.lodz.p

Unikalność grafenu związana jest z połączeniem w jednym materiale takich własności jak: wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne, transparentność, wytrzymałość oraz elastyczność. Ponadto grafen stanowi układ bazowy, którego własności fizykochemiczne można kontrolować oraz zmieniać w szerokich granicach. Otwiera to nowe możliwości dla zastosowania układów zawierających omawiany materiał w dziedzinie nowych technologii. Do chwili obecnej limitem w powszechnym jego wykorzystaniu jest wytworzenie grafenu o zadanych własnościach na podłożu spełniającym wymagania technologii półprzewodnikowej. W tym celu opracowuje się metody wzrostu warstw grafenowych z wykorzystaniem powierzchni germanu oraz węglika krzemu. Ponadto stosuje się procesy interkalacji, tak by gęstość nośników w grafenie była dostosowana do zadanych aplikacji.

Przedstawione zostaną mechanizmy wpływające na zmianę własności elektronowych grafenu w wyniku jego oddziaływania z podłożem germanu oraz węglika krzemu. Oddziaływanie to można również modyfikować lub minimalizować w wyniku procesów interkalacji atomów wodoru lub tlenu. Omówione będą zmiany, jakie obserwowane są w skali nanometrowej w wyniku interakcji grafenu z podłożem oraz na skutek procesu interkalacji. Wyniki eksperymentalne będą uzupełnione symulacjami numerycznymi przeprowadzonymi w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Pozwala to na zbudowanie modelu oddziaływań oraz świadome sterowanie własnościami elektronowymi grafenu. Takie podejście umożliwia budowanie w oparciu o grafen materiałów hybrydowych o konkretnych własnościach spełniających wymagania przemysłu półprzewodnikowego.



Rys. 1. Grafen na powierzchni (001) kryształu germanu.

Podziękowania: *Badania MR były finansowane przez Uniwersytet Łódzki ze środków MNiSW (dotacja służąca rozwojowi młodych naukowców).*

Cieńsze niż dwuwymiarowe – nowa struktura jednowarstwowa

P.J. Kowalczyk, W. Kozłowski, M. Rogala, P. Dąbrowski, A. Busiakiewicz, Z. Klusek

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź
e-mail: pkowa@uni.lodz.pl

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania materiałami dwuwymiarowymi zapoczątkowany eksfoliacją grafenu oraz badaniami silicenu, germanenu oraz stanenu (bliźniacze do grafenu materiały 2D zbudowane na basie krzemu, germanu i cyny – pierwiastków, podobnie jak węgiel ulokowanych w 14 grupie układu okresowego). Pokazano również, że istnieją inne dwuwymiarowe elementarne układy jednowarstwowe zbudowane w oparciu o pierwiastki ulokowane w 15 grupie układu okresowego, których sztandarowym reprezentantem jest fosforen krystalizujący w strukturze A17 czarnego fosforu zwany również α-fosforenem (zobacz Rys.1 (a)). α-fosforen zbudowany jest z dwu-warstw, wewnątrz których atomy połączone są ze sobą silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Okazało się również, że inne pierwiastki usytuowane w 15 grupie układu okresowego również mogą krystalizować w strukturze czarnego fosforu a tym samym rodzina elementarnych materiałów 2D rozszerza się na α-arsenen, α-antimonen oraz α-bizmuten. Co więcej wszystkie te materiały mogą również krystalizować w strukturze A7 niebieskiego fosforu zwanej strukturą β.

W naszych badaniach koncentrujemy się na α-bizmutenie rosnącym epitaksjalnie na podłożu grafitowym. W tym systemie obserwujemy wzrost płatków α-bizmutenu o wysokości 2 ML oraz rozmiarach poprzecznych dochodzących do kilku μm, na powierzchni których rosną paski o wysokości 2 ML, na szczycie których kolejne o tej samej wysokości. Sporadycznie w naszych eksperymentach obserwujemy wzrost pojedynczej monowarstwy bezpośrednio na dwu-warstwie α-bizmutenu (zobacz Rys.1 (b)). Nasze badania eksperymentalne prowadzone z wykorzystaniem technik powierzchniowych STM oraz STS a także badania teoretyczne z użyciem DFT sugerują, że zaobserwowana pojedyncza warstwa posiada strukturę krystaliczną z korugacją atomów na poziomie 0.1 nm w kierunku prostopadłym do warstwy. Wyniki nasze jasno sugerują, że obserwowana struktura tworzy nową, nigdy wcześniej nieopisaną klasę materiałów dwuwymiarowych, które obserwowane mogą być w 15 grupie układu okresowego pierwiastków i charakteryzują się obecnością stożków Diracka w ich strukturze elektronowej.

(a) (b)

Rys. 1. (a) Model kulkowy struktury czarnego fosforu. (b) Obraz STM o rozmiarze 50×50 nm^2 pokazujący jedną warstwę Bi na α-bizmutenie z charakterystyczną strukturą Moiré.

Podziękowania: *P.K. dziękuje Narodowemu Centrum Nauki DEC-2015/17/B/ST3/02362*

Spektroskopia ramanowska heksagonalnego azotku boru

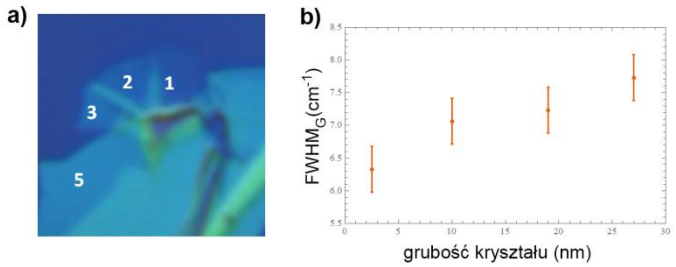
I. Własny[1,2], P. Kazimierczak[1], Z. Klusek[2], A. Wysmołek[1]

[1]*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa*
e-mail: igor.wlasny@fuw.edu.pl
[2]*Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 149/153, 90-326 Łódź*

Spektroskopia ramanowska jest jedną z najpopularniejszych metod charakteryzacji materiałów dwuwymiarowych. Jej wyniki pozwalają na otrzymanie szerokiego spektrum informacji dotyczących zarówno struktury krystalograficznej, poziomu zdefektowania, a także struktury elektronowej badanych powierzchni. W szczególności spektroskopia ramanowska pozwala na wyznaczenie liczby warstw atomowych w złożonych strukturach grafenowych [1].

Zależność struktury fononowej od liczby warstw atomowych można zaobserwować również w przypadku heksagonalnego azotku boru (h-BN) [2]. W przeciwieństwie do grafenu h-BN jest izolatorem, co w połączeniu w atomowo płaską powierzchnią powoduje, iż jest on szeroko stosowany jako podłoże dla innych materiałów lub warstwa izolująca w strukturach hybrydowych. Z tego powodu poznanie własności struktur warstwowych h-BN ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia procesów zachodzących w bardziej skomplikowanych układach hybrydowych, m.in. w układach tunelowych grafen/h-BN/grafen.

W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie metoda oszacowania liczby warstw atomowych heksagonalnego azotku boru za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Pomiary przeprowadzone zostały na próbkach h-BN eksfoliowanych na podłoża SiO_2/Si. Grubość (liczba warstw) w badanych kryształach została określona z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz mikroskopii sił atomowych (Rys. 1 a). Pomiary mikroramanowskie przeprowadzone z submikronową rozdzielczością przestrzenną wykazały, że szerokość charakterystycznego pasma G (przy energii około 1365cm^{-1}) zmienia się wraz z grubością h-BN (Rys. 1 b), którą skorelować można z ilością jego warstw atomowych. Uzyskane rezultaty można interpretować jako wynik oddziaływania między poszczególnymi warstwami.



Rys. 1. a) obraz mikroskopii optycznej kryształu h-BN o różnych liczbach warstw atomowych, b) eksperymentalna zależność między szerokością połówkową pasma G spektrum ramanowskiego heksagonalnego azotku boru a jego grubością.

Literatura:

[1] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et.al, Phys. Rev. B. 97 (2006) 187401
[2] R. V. Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, et.al., Small 7 (2011) 265-268.

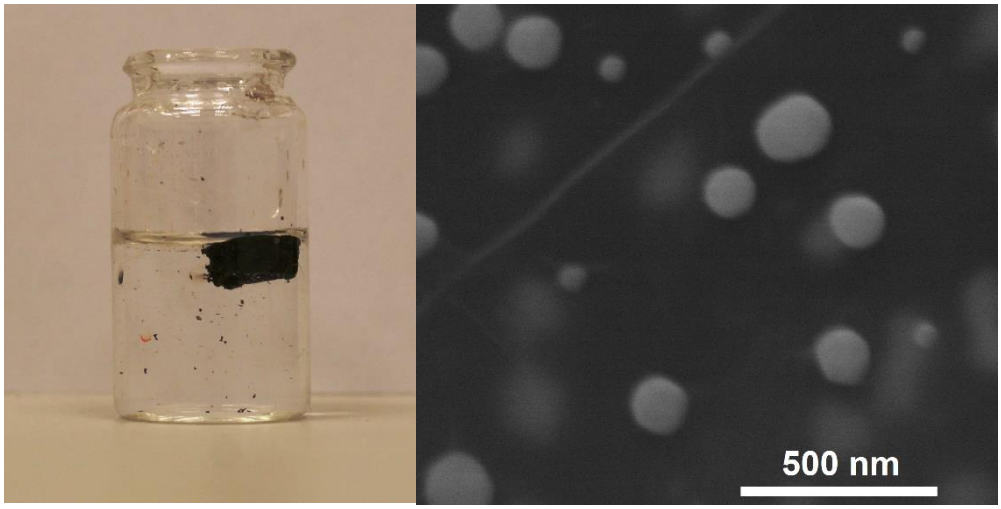
Podziękowania: *Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach finansowania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora na podstawie decyzji numer DEC-2015/16/S/ST3/00451*

Katalityczne właściwości hydrożeli grafenowych z nanocząstkami metali

K. Żelechowska, I. Kondratowicz, W. Sadowski

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

Tlenek grafenu w procesie redukcji hydrotermalnej tworzy trójwymiarowe struktury, co zostało pokazane przez nas w poprzednich pracach [1,2]. Struktury na bazie redukowanego tlenku grafenu, których pory wypełnione są wodą nazywane są hydrożelami grafenowymi. Znane są również metody otrzymywania układów hybrydowych typu hydrożel grafenowy-nanocząstki tlenków metali [3]. Hydrożele grafenowe z nanocząstkami złota, srebra lub miedzi zostały zsyntezowane w jednoetapowym procesie redukcji hydrotermalnej, wykorzystując tlenek grafenu oraz odpowiednio $HAuCl_4$, $AgNO_3$ lub $CuCl_2$. Stosowano różny stosunek wagowy węgiel/metal. Otrzymane hydrożele suszono w warunkach nadkrytycznych etanolu i charakteryzowano metodami mikroskopowymi oraz spektroskopowymi. Wygląd hydrożeli bezpośrednio po reakcji pokazano na Rys. 1 A. Z kolei na Rys. 1 B ukazane zostało przykładowe zdjęcie hydrożelu grafenowego z nanocząstkami złota otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Niezależnie od rodzaju i ilości użytego prekursora metalu, we wszystkich przypadkach otrzymano nanocząstki unieruchomione w węglowej matrycy, różniące się jednak kształtem i rozmiarem.



Rys. 1. A) Hydrożel grafenowy bezpośrednio po syntezie; B) zdjęcie SEM hydrożelu grafenowego z nanocząstkami złota

W celu określenia właściwości katalitycznych otrzymanych układów przeprowadzono serię reakcji. Jako modelową reakcję wybrano reakcję redukcji *p*-nitrofenolu prowadzoną przy nadmiarze $NaBH_4$ w środowisku wodnym. Stosowano wówczas hydrożele z nanocząstkami metali bez ich uprzedniego suszenia. Postęp reakcji kontrolowano rejestrując widma UV-Vis w odstępach czasu. Zaobserwowano wpływ badanych hydrożeli na reakcję redukcji, przy czym katalityczny wpływ hydrożelu z nanocząstkami miedzi był największy. W literaturze znajduje się wiele doniesień dotyczących katalitycznego wpływu nanocząstek złota w postaci koloidalnej czy też osadzonych na nośniku, w tym też w hydrożelu grafenowym na reakcję redukcji *p*-nitrofenolu [3]. Jednakże niewiele jest prac opisujących to zagadnienie dla nanocząstek srebra czy miedzi. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki oraz aspekt ekonomiczny, wykorzystanie miedzi wydaje się być przyszłościowe i planowane są dalsze prace nad tym zagadnieniem.

Literatura:

[1] I. Kondratowicz, K. Żelechowska, D. Majdecka, R. Bilewicz, Materials Science-Poland. 33 (2015) 292–300
[2] K. Żelechowska, I. Kondratowicz, W. Sadowski *3D porous graphene-based structures - synthesis and applications* in *Carbon Nanotechnology*, One Central Press, 2015
[3] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Coordination Chemistry Reviews 312 (2016) 99–148

Podziękowania: *Autorzy dziękują p. Dominice Chylińskiej za pomoc w przygotowywaniu próbek.*

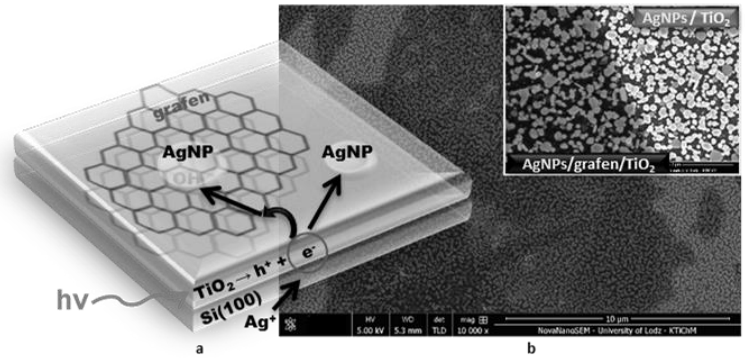
Badania nad wykorzystaniem grafenu w fotokatalizie

A. Kisielewska, K. Spilarewicz-Stanek, I. Piwoński

Katedra Technologii i Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź
e-mail: anetailik@uni.lodz.pl

Grafen, w ciągu ostatnich pięciu lat, stał się najintensywniej badanym materiałem wśród wszystkich odmian alotropowych węgla. Również w zakresie badań związanych z otrzymywaniem materiałów wykorzystywanych w fotokatalizie heterogenicznej. Zastosowanie grafenu jako jednego ze składników fotokatalizatorów jest możliwe głównie z uwagi na fakt, że posiada dużą powierzchnię właściwą, co powoduje wzrost adsorpcji związków organicznych, które są rozkładane w tym procesie. Ponadto użycie grafenu w fotokatalizatorach może przyczynić się do zmniejszenia szybkości rekombinacji par elektron-dziura, dzięki przewodzeniu i/lub „magazynowaniu" fotogenerowanych elektronów przez grafen [1]. Ponadto grupy funkcyjne zawierające tlen występujące w strukturze jednej z form grafenu (grafen utleniony) mogą być wykorzystane w reakcjach otrzymywania fotokatalizatorów.

W prezentowanych badaniach został wykorzystany grafen utleniony (GO) w postaci płatków, który zdeponowano na półprzewodnik - TiO_2 w postaci powłoki na Si(100). Grupy funkcyjne zawierające tlen na GO były miejscem nukleacji nanocząstek srebra (AgNPs) – trzeciego składnika fotokatalizatora. Wzrost AgNPs na fotokatalizatorze odbywał się na skutek redukcji jonów srebra *in-situ* na GO/TiO_2 elektronami wygenerowanymi w TiO_2 pod wpływem promieniowania UV [2]. Badania spektroskopowe (UV-Vis, FT-IR i Raman) oraz mikroskopowe (SEM) otrzymanych trójskładnikowych powłok wykazały obecność zarówno GO w postaci luźno ułożonych płatków jak i AgNPs, których średnica i rozmiar zależą od czasu naświetlania oraz miejsca wzrostu na TiO_2 lub GO/TiO_2 Właściwości fotokatalityczne trójskładnikowych powłok badano analizując rozkład modelowego związku organicznego (rodaminy B) zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i z zakresu widzialnego. Otrzymane wyniki porównano z TiO_2 i GO/TiO_2 oraz AgNPs/TiO_2. W badaniach zwrócono uwagę na trwałość GO.



Rys. 1. Schemat otrzymywania trójskładnikowego (AgNPs/GO/TiO_2) fotokatalizatora w postaci powłoki (a) oraz obrazy SEM jednego z otrzymanych fotokatalizatorów AgNPs/GO/TiO_2 (b).

Literatura:

[1] I. V. Lightcap, S. Murphy, T. Schumer, P. V. Kamat, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 1453−1458
[2] I. Piwoński, K. Spilarewicz-Stanek, A. Kisielewska, K. Kądzioła, M. Cichomski, J. Ginter, Appl. Surf. Sci 373 (2016) 38–44

Podziękowania: *Badania sfinansowane ze środków UŁ, dotacja celowa dla młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich, nr B14 111 00000472.02*

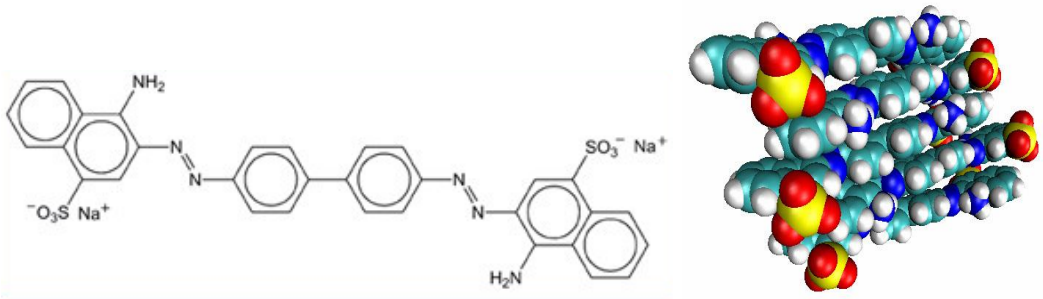
Nanorurki węglowe i związki o charakterze supramolekularnym jako potencjalne nośniki leków

A. Jagusiak

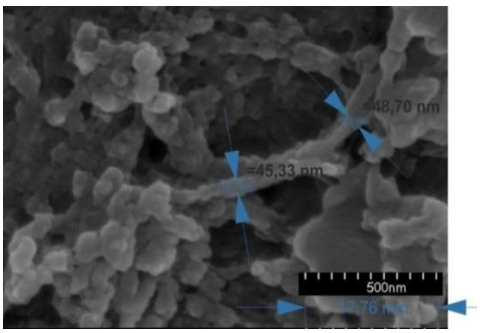
Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum Katedra Biochemii Lekarskiej, ul. Kopernika 7,31-034 Kraków
e-mail: anna.jagusiak@uj.edu.pl

Prezentowane wyniki dotyczą badań nad nowym systemem docelowego dostarczania leków do zmienionych chorobowo tkanek [1]. Skonstruowano układ o bardzo dużej pojemności, dający możliwość równoczesnego wiązania wielu leków. Wiąże się on do powierzchni komórek oraz zapewnia kontrolowane uwalnianie leków. Dzięki tym cechom może zapewnić przedłużone lokalne działanie.

Badany kompleks złożony jest z jednościennych nanorurek węglowych (SWNT) i czerwieni Kongo (CR). SWNT są zbudowane ze zwiniętej warstwy grafenu zapewniającej dużą powierzchnię wiązania np. leków o płaskiej, aromatycznej strukturze. CR jest związkiem asocjującym w supramolekularne, taśmowe struktury [2], [3], [4], [5], [6], co umożliwia wiązanie niektórych leków na zasadzie interkalacji w taką strukturę [7], [8] (Rys. 1). Badano możliwość otrzymania oraz właściwości układu opartego na opłaszczonych czerwienią Kongo nanorurkach, będącego potencjalnym nośnikiem leków.



Rys. 1. A. Czerwień Kongo – struktura chemiczna pojedynczej cząsteczki, B. sposób asocjacji cząsteczek tworzących układ supramolekularny



Rys. 2. Kompleks nanorurka węglowa - czerwień Kongo; zaznaczono punkty pomiaru średnicy (elektronowa mikroskopia skaningowa)

Wykazano możliwość wiązania CR do powierzchni SWNT (Rys. 2) oraz podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu tego oddziaływania. Analiza spektrofotometryczna kompleksu SWNT-CR, wpływu ultradźwięków na sposób wiązania CR i modelowego leku (doksorubicyny, DOX), pomiary z wykorzystaniem metod mikroskopowych oraz wyniki modelowania molekularnego [9] wskazują na wiązanie supramolekularnych taśmowych struktur CR na zasadzie „face to face" do powierzchni nanorurek. Oznacza to, że do

cząsteczek CR bezpośrednio związanych z powierzchnią nanorurki przyłączają się następne, tworząc supramolekularne, odstające struktury. Umożliwia to związanie znacznych ilości CR do powierzchni nanorurki, co wyraźnie zwiększa pojemność nośnika względem wiązanych leków.

Kompleks SWNT-CR może wiązać zarówno modelowy lek (DOX) jak i inne związki o płaskiej strukturze cząsteczek (błękit Evansa, Rodamina B), co daje podstawy do stwierdzenia, że badany układ może równocześnie wiązać wiele związków (np. leków).

Zarówno kompleksy SWNT-CR jak i SWNT-CR-DOX gromadzą się niespecyficznie na powierzchni komórek.

Opracowano metodę rozpraszania SWNT za pośrednictwem CR oraz metodę wiązania modelowego leku - DOX do uzyskanego układu SWNT-CR. Dokonano oceny mechanizmu wiązania CR i DOX z nanorurkami węglowymi stosując metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS), analizy spektrofotometryczne oraz metody mikroskopowe: mikroskopii sił atomowych (AFM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii optycznej. Spośród możliwych sposobów uwalniania leków z układu SWNT-CR wybrano ten, który wydał się najprostszy - uwalnianie zależne od pH. Obniżone pH zapewniło najbardziej efektywne uwalnianie DOX. Do oceny stabilności układu zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Zastosowano również metody modelowania molekularnego w celu zbadania struktury i właściwości energetycznych badanych układów oraz w celu porównania wyników prac eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych.

Do wstępnej oceny wpływu SWNT-CR i wolnej CR oraz SWNT-CR-DOX na hodowle komórkowe zastosowano testy proliferacji i cytotoksyczności.

Wyniki pokazują, że badany kompleks spełnia podstawowe warunki niezbędne do potencjalnego wykorzystania go jako nośnika leków, mogącego zmniejszać ich efekty uboczne i zwiększać farmakologiczną skuteczność.

Literatura:

[1] B. S. Wong, S. L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H. K. Ho, W. H. Ang, G. Pastorin, Adv. Drug Deliv. Rev., 65 (2013) 1964–2015

[2] M. Skowronek, B. Stopa, L. Konieczny, J. Rybarska, B. Piekarska, E. Szneler i wsp., Biopolymers, 46 (1998) 267–281

[3] B. Stopa, M. Górny, L. Konieczny, B. Piekarska, J. Rybarska, M. Skowronek, I. Roterman, Biochimie, 80 (1998) 963-968

[4] L. Konieczny, B. Piekarska, J. Rybarska, M. Skowronek, B. Stopa, B. Tabor, W. Dąbroś, R. Pawlicki, I. Roterman, Folia Histochem. Cytobiol., 35 (1997) 203-210

[5] P. Spólnik, M. Król, B. Stopa, L. Konieczny, B. Piekarska, J. Rybarska, G. Zemanek, A. Jagusiak, P. Piwowar, G. Szoniec, I. Roterman, Eur. Biophys. J., 40 (2011) 1187-1196

[6] A. Jagusiak, L. Konieczny, B. Piekarska, J. Rybarska, G. Zemanek, M. Król, P. Piwowar, I. Roterman, B. Stopa, J. Mol. Model., 19, 11 (2013) 4731-4740

[7] B. Stopa, B. Piekarska, A. Jagusiak, D. Kusior, G. Zemanek, L. Konieczny, J. Rybarska, Acta Biochim. Pol., 58, 2 (2011) 282

[8] K. Chłopaś, A. Jagusiak, L. Konieczny, B. Piekarska, I. Roterman, J. Rybarska, B. Stopa, G. Zemanek, E. Bielańska, P. Piwowar, K. Sadlik, Bio-Algorithms and Med-Systems, 11 (2015) 9-17

[9] T. Panczyk, P. Wolski, A. Jagusiak, M. Drach, RSC ADVANCES, 4 (2014) 47304-47312

Otrzymywanie grafeno-pochodnych nanostruktur węglowych na drodze aktywacji spaleniowej prostych reagentów nieorganicznych

M. Kurcz, A. Huczko

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: mkurcz@chem.uw.edu.pl

Ponad pół wieku temu R. Feynman swym „Tam na dole jest wiele miejsca…" [1] zapoczątkował erę nanotechnologii, otwierającą nowe możliwości, przede wszystkim w elektronice, inżynierii materiałowej czy biomedycynie. Kolejne „kamienie milowe" w rozwoju nanotechnologii stosowanej związane były z odkryciami nowych nanostruktur węglowych – fulerenów w 1985 [2], nanorurek węglowych w 1991 [3] oraz grafenu w 2004 roku [4]. W tym ostatnim, pokładane są olbrzymie nadzieje na szerokie zastosowanie w wielu obszarach współczesnej techniki. Największą chyba barierą w komercjalizacji grafenu jest jego efektywna synteza. Otrzymywany on może być na drodze 'top-down', głównie przez rozwarstwienie (termiczne i chemiczne) grafitu, bądź 'bottom-up' poprzez kondensację gazu węglowego [5], która wymaga uprzedniej generacji prekursorów węglowych, realizowanej na drodze aktywacji wysokoenergetycznej (termiczna, plazmowa, etc.) materii węglowej.

Jako alternatywę proponujemy wykorzystanie syntezy spaleniowej, zwanej też Samorozprzestrzeniającą się Syntezą Wysokotemperaturową (SSW), relatywnie prostej metody opartej na użyciu energii wydzielającej się podczas samorzutnych reakcji egzotermicznych typu redox [6]. Wcześniej wykazaliśmy [7], możliwość otrzymywania nanowłókien SiC w reakcji SSW.

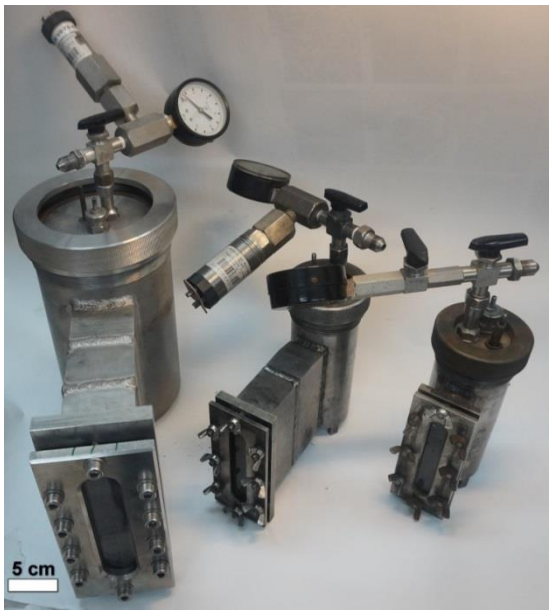
W przedstawianej pracy wykorzystujemy ciepło reakcji SSW do atomizacji i redukcji prostych reagentów nieorganicznych (zawierających węgiel) za pomocą silnego reduktora (magnez) w kierunku struktur grafeno-pochodnych [8;9]. Zaletą procesu jest głównie jego autotermalność oraz krótki czas reakcji. Wcześniej Dyjak i in. [10] wykazali, że w reakcji SSW magnezu z kwasem szczawiowym powstaje nanoporowaty węgiel, zaś podczas redukcji szczawianu magnezu powstają struktury grafenopochodne [11]. Przedstawiamy wyniki stanowiące kontynuację tych badań.

Procesy spalania prowadzono w wysokociśnieniowym stalowym reaktorze (rys. 1). W charakterze reagentów stosowano sproszkowane mieszaniny magnezu z uwodnionymi oraz bezwodnymi szczawianami wapnia i mrówczanami magnezu, CaC_2O_4 i $Mg(HCOO)_2$. Oczekiwano następującego przebiegu (przykładowej) reakcji:

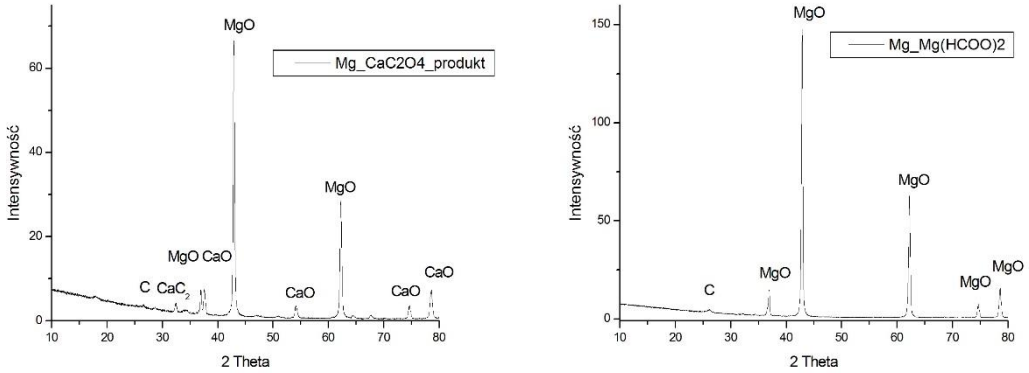
$$3\ Mg + CaC_2O_4 \rightarrow 3\ MgO + CaO + 2\ C$$

Spalania prowadzono w atmosferze obojętnej argonu, w zakresie lekkich nadciśnień. Trwającą (zwykle) ułamek sekundy reakcję inicjowano za pomocą grzanej oporowo nici węglowej. Stałe produkty reakcji ('raw' oraz po oczyszczeniu) analizowano przy pomocy zróżnicowanych technik: mikroskopia elektronowa (SEM i TEM), XRD, spektroskopia Ramana, TG, analiza elementarna.

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe widma XRD produktów kilku spalań. Potwierdzają one przewidywany przebieg procesu: w wyniku aktywacji termicznej następuje jednoczesne parowanie Mg oraz rozkład soli. Wydzielające się tlenki węgla są redukowane magnezem (prawd. w fazie gazowej) i w układzie kondensuje nanometrowy MgO/CaO oraz struktury nanowęglowe, wyraźnie o charakterze płatkowym. Wysoka temperatura procesu sprzyja ich grafityzacji, zaś krótki czas reakcji uniemożliwia powstawanie struktur węglowych typu 3D.



Rys. 1 Reaktory do badań reakcji syntezy spaleniowej



Rys. 2 Dyfraktogramy produktów otrzymanych w spalaniach w układach Mg/CaC_2O_4 oraz $Mg/Mg(HCOO)_2$

Literatura:

[1] R. Feynman, Engineering and Science, 23 (1960) 22- 36.
[2] H,.W. Kroto i in., Nature, 318 (1985) 162- 163.
[3] S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56- 58.
[4] K.D. Novoselov i in., Science, 306 (2004) 666- 669.
[5] A, Huczko i in., Grafen. Otrzymywanie, właściwości, zastosowania, Wydawnictwa UW, Warszawa, 2016
[6] S.K. Mukasyan, V. Manukyan, Current Opinion in Chemical Engineering, 7, 16, 2015
[7] M. Soszyński i in., Journal of Crystal Growth, 401 (2014) 445- 448.
[8] K.D. Novoselov i in., Natl Acad Sci USA, 102 (2005) 10451- 10453.
[9] M. Allen i in., Chem. Rev., 110 (2010) 132- 145.
[10] S. Dyjak i in., Carbon, 96 (2016) 937- 946.
[11] Huczko i in., Phys. Status Solidi B, (2016) przekazano do druku.

Insight on gas adsorption energetics on graphene from ab initio simulations

M. Wlazło, J. A. Majewski

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

Graphene is a promising candidate in the field of novel adsorbents. In the search for materials for carbon dioxide capture and storage, we study gas adsorption processes on monolayer graphene that occur either via covalent bonding (chemisorption) or van der Waals interaction (physisorption). To accomplish this, we employ *ab initio* molecular dynamics (AIMD) based on Kohn-Sham density functional theory method. With very little input variables, it is a fundamental approach to studying chemical reactions.

The relevant reactions are considered 'rare events', meaning that they occur extremely infrequently in the time scales available in AIMD. To overcome slow sampling of the phasespace over the course of the simulation, we use constraints which fix some degrees of freedom of the system. The choice of the constraint determines the reaction coordinate (RC). We then carry out the simulations at different values of the RC and calculate the mean constraint force. This procedure is carried out for carbon dioxide and methane molecules and several related radicals adsorbed on graphene.

Free energy profiles are then obtained via numerical integration as the potential of the mean constraint force. These profiles allow us to determine which species are bound to the surface by chemisorption or physisorption and to calculate magnitudes of reaction barriers for adsorption and desorption reactions on pristine graphene layers and on layers with point defects.

References

[1] M. Wlazło, J.A. Majewski, Acta Phys. Pol. A **129**, 142 (2016)

Acknowledgements: *This work has been supported by the SHALESEQ project within the Polish-Norwegian Research Program (EEA Grant PL12-0109).*

Obrazowanie lokalnego rozmieszczenia grup funkcyjnych na powierzchni modyfikowanych materiałów grafenowych

R. Strzelczyk[1], O. Kazakova[2], M.A. Augustyniak-Jabłokow[1],

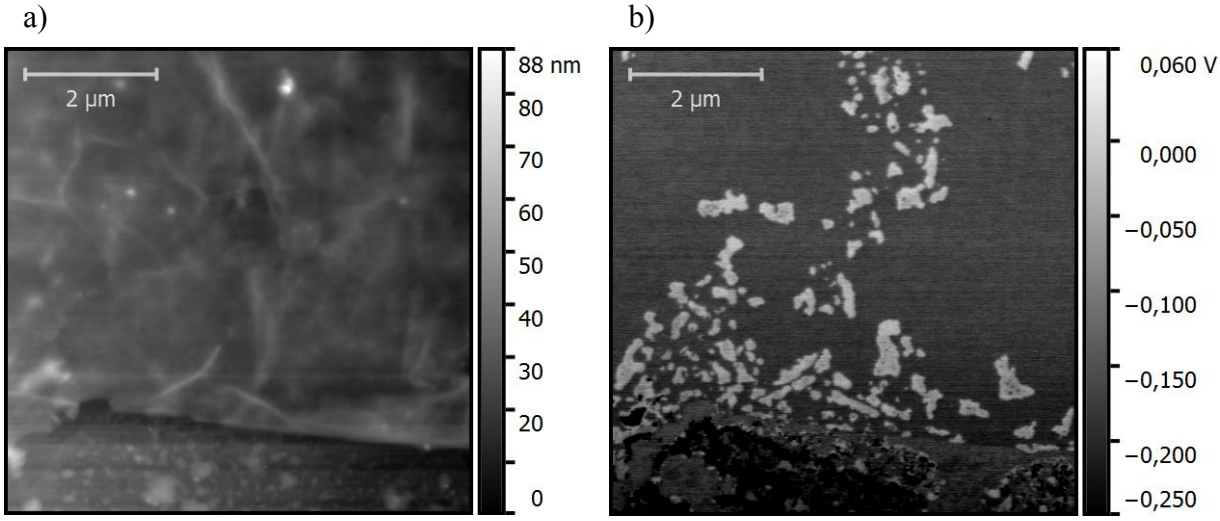
[1]*Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk,*
ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
e-mail: strzelczyk@ifmpan.poznan.pl
[2]*National Physical Laboratory, Teddington, Greater London, England*

Mikroskopia sił atomowych z sondą Kelvina jest techniką obrazowania i wyznaczania lokalnego powierzchniowego potencjału elektrycznego [1]. Dodatkowo możliwe jest pośrednie wyznaczenie lokalnej pracy wyjścia badanego materiału. Obszary o różnych potencjałach powierzchniowych uwidaczniają się na obrazach pod postacią odmiennych kontrastów. W przypadku grafenu wytwarzanego na węgliku krzemu, na podstawie samych obrazów topograficznych nie możliwe jest odróżnienie od siebie obszarów jedno warstwowych od dwu i więcej warstwowych [2]. Jednak, ze względu na odmienne własności elektryczne są one wyraźnie widoczne na obrazach potencjału powierzchniowego.

Funkcjonalizacja powierzchni grafenowych zmienia lokalnie własności elektryczne. Zatem, obrazując powierzchniowy potencjał elektryczny otrzymujemy obraz rozmieszczenia grup funkcyjnych. Informacje dotyczące rozmieszczenia obszarów sfunkcjonalizowanych potrzebne są do analizy możliwych, magnetycznych lub elektrycznych oddziaływań.

W niniejszej pracy przedstawiamy badania wykonane tą techniką dwóch materiałów grafenowych: tlenku grafenu wytworzonego metodą Hummersa i uwodornionego grafenu.

Rysunek 1a pokazuje topografię uwodornionego płatka grafenu. Widoczne są krawędzie i nierówności powierzchni świadczące o zdefektowaniu. Możliwa jest również obserwacja zanieczyszczeń usytuowanych tak na płatku jak i na podłożu. Ale obszary pokryte wodorem uwidocznione są dopiero w obrazie potencjału powierzchniowego tego samego płatka, przedstawionym na Rysunku 1b.



Rysunek 1. Obrazy mikroskopii sił atomowych uwodornionego grafenu, a) obraz topograficzny, b) obraz potencjału powierzchniowego z uwidocznionymi obszarami sfunkcjonalizowanymi wodorem.

Literatura:

[1] W. Melitz, J. Shena, A.C. Kummela, S. Lee, Surf. Sci. Rep. 66 (2011) 1-17.
[2] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, O. Kazakova, Sci. Reports 3 (2013).

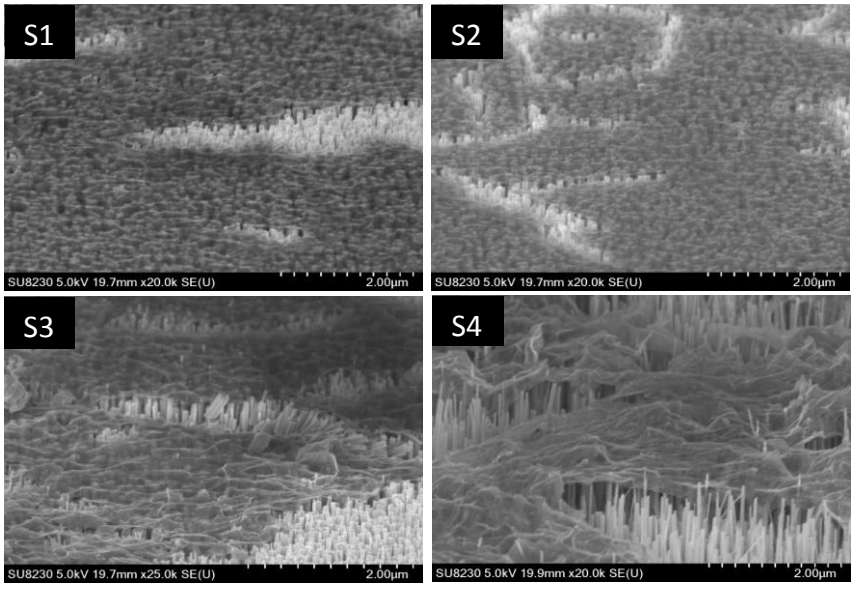
Spektroskopowe i mikroskopowe badania własności grafenu przekładanego na podłoża nanodrutów o różnym rozkładzie wysokości

J. Kierdaszuk[1], P. Kaźmierczak[1], P. Perkowska[1], R. Bożek[1], J. Grzonka[2], A. Drabińska[1], M. Kamińska[1], A. Wysmołek[1], I. Pasternak[2], A. Krajewska[2,3], K. Pakuła[2], Z. R. Żytkiewicz[4]

[1]*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul Pasteura 5, 02-093 Warszawa,*
[2]*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,*
[3]*Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego, 00-908 Warszawa,*
[4]*Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa,*
e-mail: jakub.kierdaszuk@fuw.edu.pl

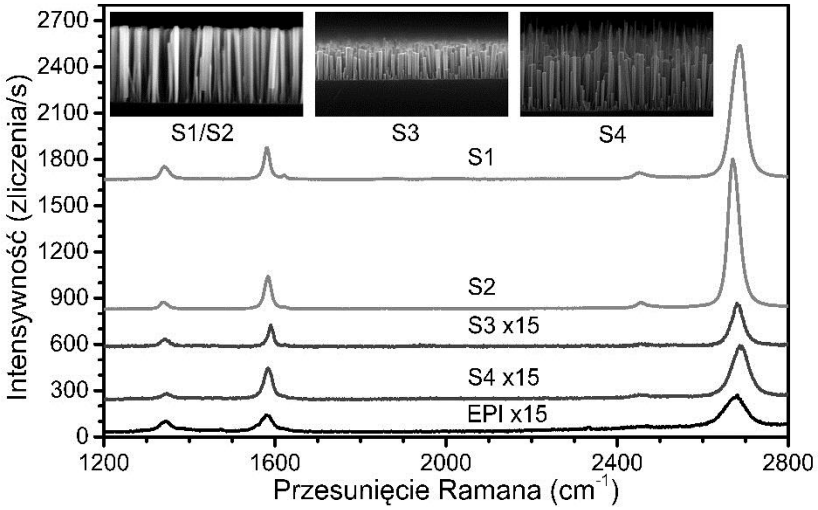
Oddziaływanie grafenu z nanodrutami z azotku galu może prowadzić do ciekawych efektów fizycznych zarówno poprzez naprężanie grafenu na podłożu z nanodrutów jak też zmianę koncentracji nośników w grafenie w wyniku oddziaływania z polem elektrycznym nanodrutów. Pomiary ramanowskie grafenu na nanodrutach o jednorodnej wysokości 900 nm. (S1) wykazały, że widma Ramana w porównaniu do widm grafenu na warstwie epitaksjalnego azotku galu są wzmocnione kilkudziesięciokrotnie [1]. Analiza dwuwymiarowych map ramanowskich pokazała, że nanodruty lokalnie modulują koncentrację grafenu. Jest to prawdopodobnie wywołane oddziaływaniem ze swobodnymi nośnikami zlokalizowanymi na szczytach nanodrutów. Sugeruje to, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za występowanie wzmocnienia widm jest SERS, wzmocniona powierzchniowo spektroskopia Ramana. Uzyskany wynik rodzi pytanie, jaką rolę w opisywanym zjawisku odgrywa równa wysokość nanodrutów.

Celem pracy było określenie wpływu zmian rozkładu wysokości nanodrutów na właściwości przełożonego na nie grafenu. W tym celu zbadano grafen przełożony na trzy nowe podłoża nanodrutów. W pierwszym z nich nanodruty miały porównywalną wysokość 900 nm (S2). W drugim wysokość nanodrutów wahała się od 300 do 400 nm (S3). W trzecim wysokość nanodrutów wahała się od 1 do 1,5 μm (S4). Nanodruty zostały wyhodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych wspomaganej plazmą. Dobór temperatury i czasu wzrostu pozwolił uzyskać nanodruty o różnym rozkładzie wysokości [2]. Grafen został wytworzony na miedzi metodą osadzania z fazy gazowej, a następnie przełożony na nanodruty przy pomocy stabilizującej polimerowej ramki [3].



Rys. 1. Zdjęcia SEM grafenu przełożonego na nanodruty z azotku galu.

Analiza zdjęć mikroskopii elektronowej zaprezentowanych na rysunku nr 1 pokazuje, że grafen układa się płasko na nanodrutach o równej wysokości, jest delikatnie naprężony. W próbkach z większymi różnicami wysokości pomiędzy nanodrutami grafen jest pofalowany i silnie naprężony, niektóre najwyższe nanodruty przebijają go na wylot.



Rys. 2. Widma Ramana grafenu dla grafenu przełożonego na podłoże z równymi nanodrutami (S1,S2), nanodruty różniące się wysokością o 100 nm (S3), nanodruty różniące się wysokością o 500 nm (S4), próbkę referencyjną epitaksjalnego azotku galu (EPI).

Widma ramanowskie grafenu są wzmocnione jedynie w grafenie przełożonym na nanodruty o takiej samej wysokości (Rys. 2). Intensywność sygnału od próbek grafenu na nanodrutach o różnej wysokości była na poziomie referencyjnej próbki grafenu na epitaksjalnym azotku galu. Szczegółowa analiza parametrów modów ramanowskich potwierdza silny wpływ podłóż z różnych nanodrutów na widma Ramana grafenu. Energia modu 2D dla grafenu przełożonego na nanodruty o różnych wysokościach jest większa niż dla grafenu przełożonego na równe nanodruty. Jest to skorelowane ze zwiększeniem naprężenia grafenu zachodzącego wraz ze wzrostem różnic między wysokościami sąsiednich nanodrutów. W celu zmierzenia rozkładu koncentracji na powierzchni grafenu wykonano pomiar rozkładu potencjału przy pomocy mikroskopu sił atomowych z próbnikową sondą Kelvina. W grafenie przełożonym na nanodruty o równej wysokości zmiany potencjału są skorelowane z rozkładem nanodrutów. Nie zaobserwowano podobnego efektu w grafenie na nanodrutach o różnej wysokości. Potwierdza to, że za wzmocnienie widm Ramana odpowiedzialne są periodyczne zmiany koncentracji występujące jedynie w grafenie przełożonym na nanodruty o równej wysokości. Duże zmiany wysokości nanodrutów oraz wzrost naprężenia wygaszają modulację koncentracji i zmniejszają intensywność widm.

Uzyskane wyniki podkreślają znaczną rolę wpływu podłoża nanodrutów na naprężenia grafenu oraz zmiany koncentracji. Znajduje to odzwierciedlenie zarówno w topografii grafenu, rozkładzie potencjału na powierzchni oraz w rozpraszaniu ramanowskim.

Literatura:

[1] J. Kierdaszuk, P. Kaźmierczak, A. Drabińska, et al., Phys. Rev. B 92 (2015), 195403,
[2] M. Sobanska, K.P. Korona, Z.R. Zytkiewicz, et al., J. Appl. Phys. 118 (2015), 184303,
[3] I. Pasternak, A. Krajewska, K. Grodecki, et al., AIP Adv. 4 (2014), 097133.

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

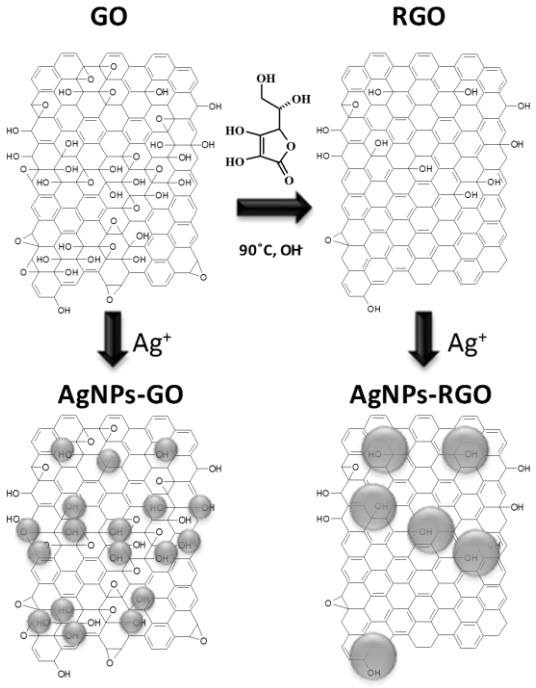
Nukleacja i wzrost nanocząstek srebra determinowane przez grupy hydroksylowe zlokalizowane na powierzchni utlenionych form grafenu

K. Spilarewicz-Stanek, A. Kisielewska, I. Piwoński

Katedra Technologii i Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź
e-mail: kaja.spilarewicz@chemia.uni.lodz.pl

Praca opisuje wyniki badań spontanicznego wzrostu nanocząstek srebra na trzech różnych formach grafenu: grafenie utlenionym (GO), częściowo zredukowanym grafenie utlenionym (PRGO) oraz zredukowanym grafenie utlenionym (RGO). Wybrano redukcję chemiczną z użyciem kwasu askorbinowego w środowisku zasadowym, która prowadzona w różnych przedziałach czasowych pozwala na uzyskanie różnego stopnia redukcji grafenu. Wyniki redukcji zostały potwierdzone metodami spektroskopowymi (FT-IR, Raman).

Nanocząstki srebra generowano w ciemni, bez użycia dodatkowych środków redukujących. Wzrost nanocząstek badano metodami mikroskopowymi (AFM, SEM) oraz spektroskopowymi (FT-IR, Raman). Badania wykazały, że nanocząstki srebra powstają spontanicznie, a miejscem ich nukleacji są hydroksylowe grupy tlenowe. Wzrost nanocząstek uzależniony jest od stopnia redukcji grafenu (Rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm wzrostu nanocząstek srebra na GO i RGO oparty na modelu Lerf'a-Klinowski'ego [1] oraz z uwzględnieniem mechanizmu redukcji przy użyciu polifenoli [2].

Literatura:

[1] S. Pei, H. M. Cheng, Carbon 50 (2012) 3210-3228.
[2] S. Thakur, N. Karak, Carbon 50 (2012) 5331-5339.

Podziękowania: *Niniejsza praca została sfinansowana przez Uniwersytet Łódzki ze środków Dotacji dla Młodych Naukowców (projekt nr B1511100000879.02).*

Alloy ordering in pristine and defected honeycomb graphene-like structures doped with boron and nitrogen

A. Jamróz, J. A. Majewski

Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: agnieszka.jamroz@student.uw.edu.pl

Boron and Nitrogen doped graphene layers constitute very important class of materials, mostly because B and N constitute natural dopants for carbon systems (*p*- and *n*-type, respectively). At higher concentration of dopants, one should actually consider such systems as binary or ternary alloys. A fundamental issue for any alloy is the degree of ordering among its constituent atoms and to quantify the alloy position between its extreme phases (completely random alloy or perfectly ordered crystal). In our previous studies, it has been shown that binary B_xC_{1-x} and N_xC_{1-x} layered alloys constituting ideal honeycomb lattice exhibit for the dopant concentration x ranging from 0 to 0.5, and temperatures up to 1500 K rather pronounced short range order and deviate strongly from the random alloys.

In the present communication, we report the studies of B_xC_{1-x}, N_xC_{1-x}, and $B_xN_yC_{1-x-y}$ layered graphene based alloy structures containing typical for graphene internal defects, such as single and multiple vacancies, 5-7 Stone-Wales defects, and grain boundaries. We extent our studies also to the systems with reduced periodicity just considering the alloyed nano-ribbons and platelets. Through the studies of energetics of the system, we determine first the thermodynamic equilibrium morphology of the studied systems and then we analyze short-range and long-range ordering, as quantified by the Warren-Cowley short-range order and the Bragg-Williams long-range order parameter, respectively, employing the formalism successfully applied for nitride ternary and quaternary alloys [1]. This comprehensive analysis covers relevant range temperatures and is based on Monte Carlo (MC) calculations within the NVT ensemble employing Metropolis algorithm and Valence Force Field (VFF) approach to calculate the total energies of the of the system. We use Tersoff like potentials for C, N, and B atoms as parametrized by Matsunaga [2]. We perform also density functional theory based calculations (employing the *SIESTA* and sometimes *VASP* code) to test the predictions of VFF potential. We have also implemented into the computational algorithm the conjugate-gradient method to determine the equilibrium geometry. This turns out to be essential for systems containing edges and defects. To get reasonable statistics, we perform many Monte Carlo runs (with up to $2x10^5$ MC steps per run) and perform simulations for temperatures up to 1500 K.
The simulations are performed as follows. First, we choose a graphene ribbon or platelet and introduce randomly the required concentration of certain type intrinsic defects. We perform required number of MC steps to reach equilibrium at given temperature. Then we introduce the required concentration of dopant atoms by substituting carbon atoms by them according to the random distribution. Then we restart MC procedure and perform required number of MC steps till the equilibrium at given temperature is reached. Finally, we perform the analysis of the alloy ordering.

Generally, the simulations for defected structures confirm the existence of the short range order in alloys (at least up to 1500 K) and the finding that the mixed C-N and B-N bonds are favorable for all dopant concentrations up to 50%.

References

[1] M. Łopuszyński and J. A. Majewski, *Phys. Rev. B* **85**, 035211 (2012).
[2] N. Matsunaga *et al*., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 48 (2000).

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

Wpływ grafenu i tlenu na właściwości kompozytu miedź-tlen-węgiel

C. Strąk, R. Siedlec

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail:cezary.strak@itme.edu.pl

Przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem właściwości grafenu i tlenu do modyfikacji współczynnika rozszerzalności cieplnej kompozytów Cu-C-O. Autorzy przedstawili wyniki badań właściwości kompozytu Cu-C-O z wykorzystaniem grafenu rozdrobnionego, wytwarzanego w ITME, oraz Cu_2O będących wzmocnieniem osnowy miedzianej kompozytów.

Opracowanie technologii spajania kompozytów ze wzmocnieniem grafenowym z materiałami klasycznymi pozwoli poszerzyć zakres ich zastosowań. Złącza te powinny charakteryzować się bardzo dobrą przewodnością cieplną oraz stosunkowo niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Istnieje zapotrzebowanie na materiały dobrze odprowadzające ciepło z układów elektronicznych (zwłaszcza wysokich mocy) nie generujące naprężeń własnych termicznych. Sprostać takim wymaganiom mogą tylko materiały kompozytowe, wytwarzane z nanocząstek. Literatura wskazuje na dwa kompozyty Cu-C i Cu-O [1-3].

Czynnikiem wzmacniającym więź między grafenem i miedzią może być ich wysokie powinowactwo do tlenu. Na podstawie dotychczas wykonanych prac wiadomo, że dodatek węgla pozwala na utrzymanie wysokiego przewodnictwa cieplnego. Aplikacja kompozytu miedź-węgiel wymaga znajomości również współczynnika rozszerzalności w funkcji temperatury. Wydaje się, że równie dobre parametry można uzyskać dla kompozytu miedź-tlen. Modyfikacja miedzi jej tlenkami pozwoli na otrzymanie jednorodnego materiału o właściwościach zróżnicowanych w stosunku do czystej miedzi. Skojarzenie wysokiego przewodnictwa cieplnego z regulowanym współczynnikiem rozszerzalności pozwoli na wytwarzanie unikalnego materiału na radiatory cieplne w elektronice. Można założyć, że zbliżona budowa miedzi i jej tlenków pozwoli na zachowanie wysokiego przewodnictwa cieplnego z uwagi na ograniczenie wpływu struktury materiału w kompozycie.

Do wykonania kompozytów objętościowych wykorzystano węgiel w postaci zredukowanego termicznie tlenku grafenu (rGO) oraz dostępnego handlowo grafenu z USA (firmy Sky Spring Nanomaterials), jak również proszki Cu i Cu_2O firmy Aldrich. Na wybrane proszki grafenowe osadzano nanoproszek tlenku miedzi (CuO) metodą strącania z kąpieli, a następnie poddano je procesom termicznym.

Spieczono 3 rodzaje kompozytów, dla każdego stosując 2 różne składy procentowe (w stosunku wagowym):

1. 80%Cu – 20%(Cu_2O-15%rGO) oraz 85%Cu – 15%(Cu_2O-15%rGO)
2. 80%Cu – 20%(Cu_2O-15%grafen USA) oraz 85%Cu – 15%(Cu_2O-15%grafen USA)
3. 80%Cu – 20%Cu_2O oraz 85%Cu – 15%Cu_2O

Porównawczo badano zbadano mikrostrukturę, właściwości fizyczne i cieplne samego kompozytu oraz mikrostrukturę i wytrzymałość złącz kompozyt-ceramika korundowa. Najlepsze właściwości fizyczne (gęstość, twardość) odnotowano dla kompozytów wzmocnionych samym Cu_2O oraz mieszaniną Cu_2O-rGO (tab. 1 i 2).

Tabela 1. Gęstość kompozytów (X: Cu_2O-15%rGO; Y: Cu_2O-15%grafen USA) [g/cm^3].

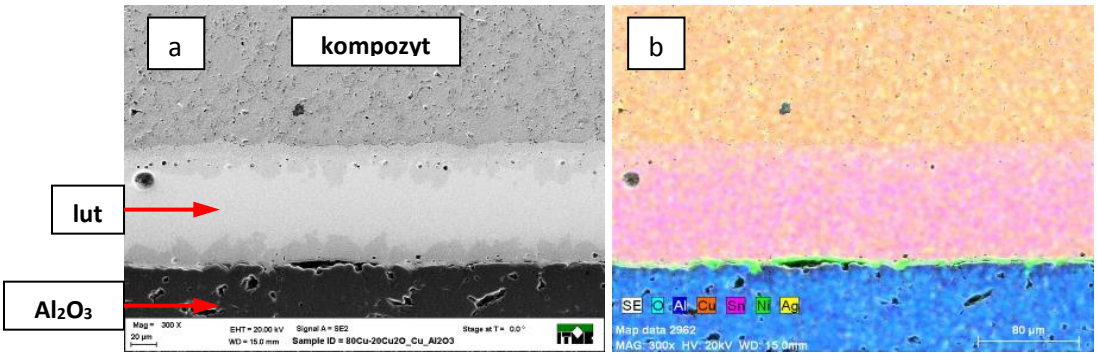
80Cu-20Cu_2O	85Cu-15Cu_2O	80Cu-20X	85Cu-15X	80Cu-20Y	85Cu-15Y
7.91	8.07	7.99	8.17	7.63	7.79

Tabela 2. Twardość kompozytów (X: Cu_2O-15%rGO; Y: Cu_2O-15%grafen USA) [HV0,1]

Nr	Cu	80Cu-20Cu_2O	85Cu-15Cu_2O	80Cu-20X	85Cu-15X	80Cu-20Y	85Cu-15Y
Śr	**109**	**78.8**	**67.7**	**69.3**	**64.1**	**56.3**	**55.6**

Wykonano badania właściwości cieplnych. Najmniejszy przyrost długości, zarazem najbardziej zbliżony do miedzi, obserwuje się dla kompozytów wzmacnianych rGO. Od temperatury otoczenia do temperatury 350°C występuje stała wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej α oraz stały wzrost wydłużenia wszystkich badanych próbek. Od temperatury ok. 400°C do ok. 500°C następuje gwałtowny wzrost współczynnika α oraz wydłużenia kompozytów wzmocnionych tlenkiem miedzi Cu_2O. Powyżej temperatury 550°C kompozyty ze wzmocnieniem grafenowym charakteryzują się dużo niższym współczynnikiem rozszerzalności termicznej oraz mniejszym przyrostem długości od miedzi.

Wytrzymałość uzyskanych złączy była na wysokim poziomie. Można to tłumaczyć m.in. dobrą jakością połączeń oraz niskim poziomem naprężeń własnych termicznych w złączu. We wszystkich złączach tworzy się strefa przejściowa bogata w składniki lutu i kompozytu. Mimo obecności materiałów (węgiel, Al_2O_3) nie zwilżanych przez lut metaliczny, które pogarszają jakość uzyskanych złączy, osiągnięte rezultaty są zadowalające (rys. 1).



Rys.1. Mikrostruktura a) oraz mapa rozkładu pierwiastków b), SEM

Podsumowanie

Opracowano nowe kompozyty Cu-Cu_2O i Cu-Cu_2O-rGO o znacznie obniżonym w stosunku do miedzi współczynniku rozszerzalności liniowej i wykonano aplikację ich do spajania z ceramiką korundową. Wprowadzenie do kompozytu Cu-Cu_2O rGO skutkuje wielorakimi, bardzo korzystnymi zmianami. Stabilizuje współczynnik rozszerzalności termicznej, wielokrotnie niższy od współczynnika rozszerzalności miedzi, w zakresie temperatur do 800°C oraz wiąże tlen i ogranicza przemiany w kompozycie. Aglomeraty Cu-C-O, w temperaturze lutowania, migrują do warstwy lutu (Sn97Ag3) i tworzą z jego składnikami warstwy na granicach kompozyt-lut nie dyfundując do granicy lut-ceramika.

Literatura:

[1] K. Pietrzak, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, (1998).
[2] W.Z. Shao, L.C. Feng, L.Zeng, N. Xie, Ceramics International 35 (2009) 2803-2807.
[3] Strąk C., Siedlec R, Materiały Elektroniczne, 42(4) (2014) 4-15.

Wpływ wirującego pola magnetycznego na struktury ferromagnetyczne stosowane w hipotermii

R. Rakoczy[1)], E. Mijowska[2)]

1) Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska
2) Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

Hipertermia (tzw. zlokalizowane ogrzanie), czyli lokalne i sztuczne zwiększenie temperatury jest szeroko stosowana w terapii onkologicznej. Obecnie szczególne zainteresowanie poświęcone jest hipertermii wywoływanej przez zewnętrznie oddziałujące pole magnetyczne (tzw. hipertermia magnetyczna). W celu lokalnego zwiększenia temperatury stosowane są funkcjonalizowane i posiadajcie właściwości magnetyczne nanocząstki. W wyniku zastosowania zewnętrznie przyłożonego zmiennego pola magnetycznego oraz nanocząstek pojawia się lokalna hipertermia, która prowadzi do lokalnego przegrzania organizmu w danym miejscu (np. guz nowotworowy) oraz uruchomienia procesów odpornościowych.

Właściwości funkcjonalizowanych nanomateriałów stosowanych w hipertermii mogą być zależne od zastosowanego pola magnetycznego. Przykładowo zewnętrznie przyłożone pole magnetyczne może wpływać na orientacje momentów magnetycznych nanaocząstek lub nanomateriałów hybrydowych (np. GO-Fe_3O_4). Należy zauważyć, że interakcja pomiędzy wzbudzonymi magnetycznie nanocząstkami i guzem nowotworowym zależy również od typu zastosowanego pola magnetycznego.

W zastosowaniach biomedycznych wykorzystuje się zmienne pole magnetyczne, którego przykładem jest wirujące pole magnetyczne. Cechą charakterystyczną tego typu pola jest wytwarzanie prądów wirowych, które mogą wspomóc lokalną hipertermię. Dodatkowo wirujące pole magnetyczne może wywołać efekt nano-mieszania, który pozytywnie wpływa na zwiększenie zjawisk transportu w obszarze guza nowotworowego.

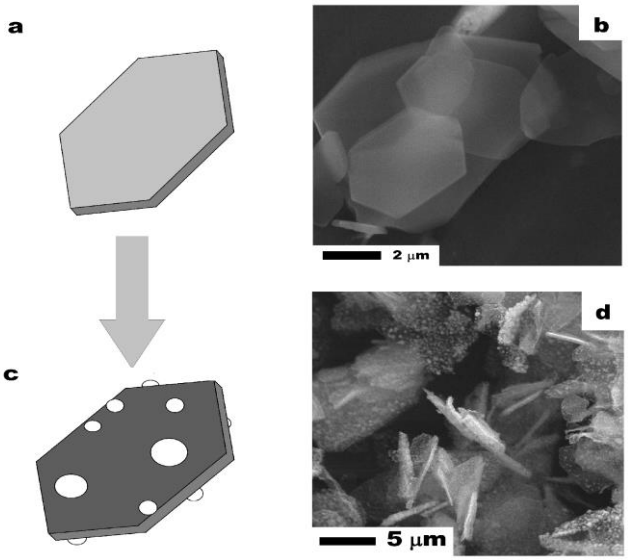
Głównym celem prezentowanej pracy jest przedstawianie wyników badań związanych z wpływem wirującego pola magnetycznego na funkcjonalizowane nanomateriały i struktury ferromagnetyczne. W szczególności przedyskutowano możliwość zastosowania tego typu pola oraz analizowanych struktur w hipertermii magnetycznej.

Carbon-Cobalt hybrid nanostructures from 2D hexagonal cobalt based organic frameworks

K. Cendrowski, A. Zenderowska, A. Biegańska, E. Mijowska

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 17, 70-315 Szczecin
e-mail: kcendrowski@zut.edu.pl

In this contribution we present a synthesis 2D hexagonal structure, through carbonization of metal organic frameworks based on the cobalt and terephthalic acid, with detailed attention to the carbonization mechanism of cobalt-based organic frameworks. The presented evolution of unique morphology of cobalt organic frameworks induced by the temperature, allows to synthesize hybrid of MOF derived carbon structures with metal and metal oxide nanoparticles (Figure 1). The formation of various phases and diameter distributions of cobalt nanoparticles, resulted in the partial degradation of carbon structure. All presented data describe the carbon flakes and cobalt particles formation with the phenomenon of metal particles agglomeration and cracking/cavities formation in the carbon structure. The presented study allows to state that the quality of the carbon flakes from the cobalt-based MOF is highly related to the carbonization process.



Rys. 1. Model and SEM images of the cobalt-based MOF (a-b) and MOF derived carbon structures with cobalt oxide nanoparticles (c-d).

Podziękowania: *The authors are grateful for the financial support of National Science Centre, Poland, within SONATA BIS 2012/07/E/ST8/01702.*

Struktury węglowe i siarka w bateriach - super pojemne baterie

S. Zdanowska, M. Pyzalska, D. Kulawik, W. Ciesielski, J. Drabowicz, V. Pavliuk

[1]*Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

Akumulatory litowo-siarkowe, w którym anoda wykonana jest z litu a katoda zawiera siarkę i wielosiarczki litu charakteryzują się bardzo dużą pojemnością [1].

Dodatek siarki do ogniwa zbudowanego ze struktur węglowych (grafit, grafen, nanorurki) może spowodować znaczne zwiększenie pojemności i stabilności takich ogniw. Modyfikacja struktur węglowych anionami zawierającymi heteroatom siarki, wpływa dodatnio na proces ładowania-rozładowania ogniwa wydłużając cykl życia i zwiększając jego pojemność [2]. Celem badań jest synteza struktur węglowych z siarką oraz określenie właściwości elektrochemicznych otrzymanych układów w kierunku zastosowań jako materiałów o zwiększonej zdolności magazynowania energii elektrycznej.

Otrzymane materiały testowano w ogniwie typu Swagelok zbudowanego z elektrody roboczej, zawierającej układy sturktur węglowych modyfikowanych siarką oraz elektrody komercyjnej, $LiCoO_2$. Elektrodą odniesienia był lit. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej w roztworze elektrolitu 1 M $LiPF_6$ w węglanie propylenu z użyciem potencjostatu/galwanostatu CH Instruments Model 600E. Obserwowano proces litowania/delitowania funkcjonalizowanych węglowych. Dodatkowo przeprowadzono badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/EDS). Wykonano również analizę termiczną (TG/DSC) natywnych i funkcjonalizowanych MWCNTs.

Literatura:

[1] X. Ji, KT. Lee, LF. Nazar., Nat. Mater. 8 (6), s. 500-506, 2009.
[2] M. Pyzalska, S. Zdanowska, D. Kulawik, V. Pavlyuk, J. Drabowicz, W. Ciesielski, Przem. Chem. 94 (2015) 2189-2194.

Podziękowania: *Badania zostały sfinansowane z projektów NCN: 2014/15/B/ST8/00101 oraz 2015/19/N/ST8/03922.*

Wpływ ultra-cienkich warstw węglowych na palność polimerów

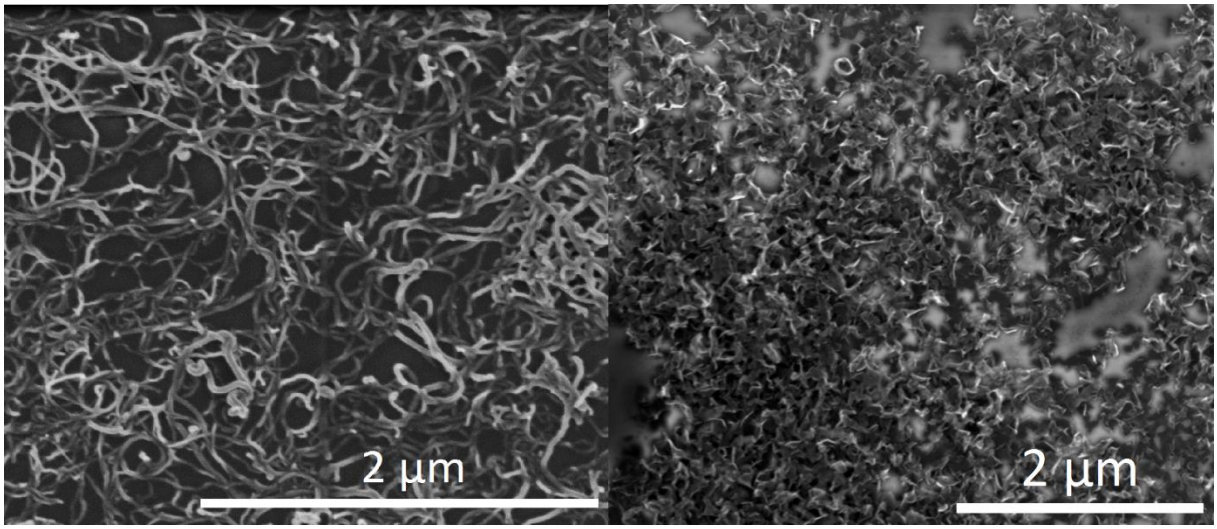
D. Łukawski, K. Rytel, A. Dudkowiak

Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
e-mail: damian.m.lukawski@doctorate.put.poznan.pl

Polimery stają się coraz bardziej popularnym materiałem stosowanym w życiu codziennym i rozwiązaniach technologicznych, głównie dzięki niskiemu kosztowi produkcji i łatwości modyfikowania ich właściwości. Jednakże materiał ten nie jest pozbawiony wad, do których należy zaliczyć między innymi łatwopalność. Wykorzystywanie popularnych dodatków redukujących obniżających palność polimerów, bazujących na halogenkach jest ograniczane ze względu na ich szkodliwość dla środowiska [1], dlatego wyzwaniem jest poszukiwanie nowych związków lub materiałów redukujących właściwości palne. Do takich celów można zastosować nanocząstki, w tym nanomateriały węglowe, których właściwości ochronne, jak i zwiększające wytrzymałość mechaniczną czynią je interesującym dodatkiem w kompozytach polimerowych [2].

Grafen i nanorurki węglowe (CNT) są już powszechnie wykorzystywane, zarówno w badaniach naukowych jak i przemyśle, a ich unikalne właściwości mogą być użyteczne również w skali makroskopowej. Dzięki nieprzepuszczalności gazów, stabilności temperaturowej i wysokiemu przewodnictwu cieplnemu grafen i CNT stały się także obiektem zainteresowań jako dodatek obniżający palność [3,4].

Dotychczasowe badania pokazały, że zarówno grafen jak i CNT powodują podwyższenie indeksu tlenowego (ang. limiting oxygen index, LOI) oraz obniżenie szybkości wydzielania ciepła (ang. peak heat release rate, PHRR) [4-6]. Jednakże modele opisujące mechanizm obniżania palności polimerów domieszkowanych materiałami węglowymi nie wyjaśniają kompleksowo tego zjawiska.



Rys. 1. Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) cienkich warstw MWCNT (lewa) i GNP (prawa),otrzymanych z techniką Langmuira-Blodgett .

Przedstawione wyniki prezentują wpływ ultra-cienkich warstw wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) lub nanopłytek grafenu (GNP) na palność polipropylenu. MWCNT i GNP są nanomateriałami dostępnymi i wytwarzanymi na skalę przemysłową, o względnie niskiej cenie. Dotychczas prowadzone badania były skupione przede wszystkim na domieszkowaniu matrycy polimerowej nanomateriałami, a stosowane modele uwzględniają

głównie objętościowy wpływ dodatku na obniżanie palności. Celem naszych badań jest skonfrontowanie tych modeli z efektem uzyskanym dzieki zastosowaniu ultra-cienkich warstw MWCNT i GNP. W badaniach wykorzystano technikę Langmuira-Blogdett, umożliwiającą wytworzenie ultra-cienkiej i bardzo jednorodnej warstwy nanomateriału węglowego na powierzchni polimeru (Rys. 1). Otrzymane tą metodą próbki zostały poddane próbom ogniowym, co pozwoliło wyznaczyć wpływ wytworzonych ultra-cienkich warstw na indeks tlenowy, prędkość ubytku masy i temperaturę spalin.

Literatura:

[1] F. Rahman, K. H. Langford, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, Sci. Total Environ. 2001, 275, 1.
[2] Y. Arao, P.M. Visakh, Flame retardants: Polymer Blends, composites and nanocomposites, first ed., Springer International, 2015.
[3] M. J. Nine, M. A. Cole, D. N. H. Tran, D. Losic, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 12580.
[4] T. Kashiwagi, F. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris, J. R. Shields, Nat. Mater. 2005, 4, 928.
[5] G. Huang, J. Yang, J. Gao, X. Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51.
[6] D. Zhuo, R. Wang, L. Wu, Y. Guo, L. Ma, Z. Weng, J. Qi, J. Nanomater. 2013.

Podziękowania: *Serdeczne podziękowania dla Cambridge Nanosystems za udostępnienie materiału. Badania finansowane z grantu: 06/62/DSMK/0200.*

Graphene and boron nitride interactions - ab initio study

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

Boron nitride (BN) is a material that has recently attracted a lot of interest of scientists as a counterpart of graphene. Many similarities of those materials, along some very significant differences drifted physicists' attention not only to monolayers of hexagonal BN, but to structures combinig both those materials as well.

We present a theoretical study of structural and electronic properties of graphene and boron nitride vertical heterostructures. The study is based on the ab initio calculations in the framework of the density functional theory. We determine the presence and width of energy gap in such structures under different conditions. Further, we investigate effects of van der Waals interactions in given systems using DFT-D2 scheme by Grimme.

Given that boron nitride seems to be very good substrate for graphene, we investigate behaviour of graphene monolayers on bulk hexagonal boron nitride. In this part we use different methods of taking van der Waals interactions into account, and focus on such properties as monolayer's morphology, binding energy and overall electronic structure. We then compare results with different insulating substrates, such as MgO or SiO_2.

In our work we employed two popular DFT codes: siesta and VASP. The differences between results obtained by those two codes will be discussed as well.

Our research fits into very popular trend of investigating interactions of graphene and BN and sheds light on basic physics of these materials.

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

Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych związkami tiofosforoorganicznymi

M. Pyzalska[1], D. Kulawik[1], W. Ciesielski[1], J. Drabowicz[1,2]

[1]Akademia im. Jana długosza w Częstochowie, wydział Matematyczno–Przyrodniczy, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

[2]Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Odkrycie nanorurek węglowych na początku XX wieku dało wiele możliwości rozwoju wielu dziedzin nauki min. nanotechnologii czy elektrochemii. Nanorurki węglowe dzięki swoim właściwościom są w stanie wyprzeć z rynku używane obecnie baterie. Wykorzystanie modyfikowanych nanorurek węglowych może tym samym zrewolucjonizować materiały magazynujące energię.[1,2]

Modyfikowane nanorurki węglowe jako pochodne alotropowe węgla wykazują szereg unikalnych właściwości, które można wykorzystać przy budowie ogniw. Niniejsza prezentacja pokazuje jaki wpływ ma na pracę ogniwa ma funkcjonalizacja wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) solami posiadającymi w swej strukturze heteroatom siarki i fosforu.[2,3]

Otrzymane układy poddano analizom przy użyciu spektroskopii IR mikroskopii SEM z przystawką EDS, analizie termicznej DSC. Po potwierdzeniu obecności heteroatomów układy zostały poddane analizie elektrochemicznej (chronopotencjometria, woltamperometria cykliczna). Badania te potwierdziły, że dzięki modyfikacji MWCNT możliwe jest zwiększenie kumulacji energii tego materiału.

Literatura:

[1] S. Iijma, Nature, 354 (1991) 56.
[2] A. Huczko, M. Kurcz, M Popławska, Nanorurki węglowe (2015)
[3] W. Ciesielski, D. Kulawik, J. Drabowicz, M. Pyzalska, S. Zdanowska, Przem. Chem. zaakceptowany (2016)

Spektroskopia Ramanowska naturalnego Bi_2Se_3 w funkcji temperatury

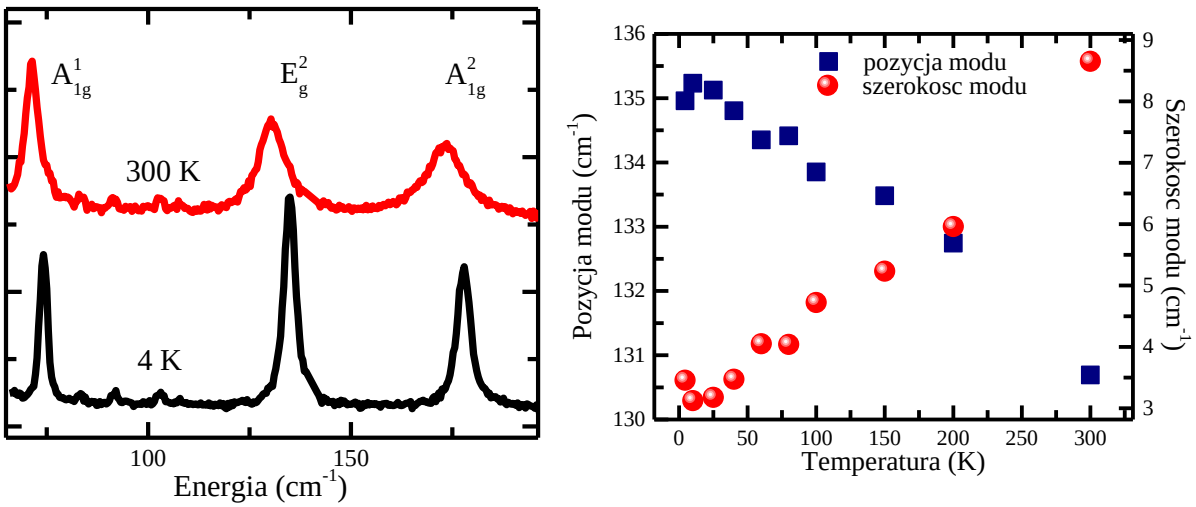
M. Zinkiewicz, K. Gołasa, M. Grzeszczyk, A. Babiński

Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
e-mail: Malgorzata.Pilat@fuw.edu.pl

Izolatory topologiczne to nowa klasa materiałów posiadających przerwę energetyczną wewnątrz przy jednocześnie przewodzącej powierzchni [1]. Jednym z przykładów takiego materiału jest selenek bizmutu (Bi_2Se_3), występujący naturalnie, jako minerał – guanajuatyt. Jako przykład dichalkogenku metalu przejściowego selenek bizmutu ma strukturę warstwową, w której pojedyncza pięciowarstwa składa się z monowarstw bizmutu i selenu w stosunku stechiometrycznym (2:3).

Techniką wyjątkowo czułą na naprężenia i nieporządek jest spektroskopia Ramanowska. Użyliśmy tej metody do analizy właściwości objętościowego kryształu naturalnego selenku bizmutu. Trzy z czterech charakterystycznych modów Bi_2Se_3 (dwóch odpowiadających odpowiednio drganiom w poprzek oraz wzdłuż pojedynczej warstwy atomowej materiału) zostało zanalizowanych w szerokim zakresie temperatur (4 - 300 K) w nierezonansowym pobudzaniu (λ=632.8 nm)

Liniowa zależność temperaturowa badanych modów pozwala na wyznaczenie współczynników temperaturowych pierwszego rzędu dla energii fononów. Wyniki mieszczą się pomiędzy 1.0 a 1.7 · 10^{-2} cm^{-1}/K w zależności od modu, co jest zgodne z wcześniej publikowanymi wynikami dla syntetycznego materiału Bi_2Se_3 [2]. Stosunkowo mała szerokość modów (aż do 1.93 cm^{-1}) świadczy o jakości guanajuatytu porównywalnej z syntezowanymi próbkami [3]. Nie monotoniczna zmiana położenia modów oraz ich poszerzenie w T = 4.2 K uwydatnia obecność dodatkowych modu nieaktywnego w wyższych temperaturach. W pracy dyskutujemy możliwe przyczyny tej obserwacji.



Rys. (a) Porównanie widm Ramanowskich guanajuatytu w 4 K oraz 300 K (b) Zmiana położenia i szerokości modu E^2_g w zakresie tempreratur 4 K - 300 K

Literatura:

[1] H. Zhang, et al., Nature Phys. 5 (2009) 438.
[2] B. Irfan, et al., J. Appl. Phys. 115 (2014) 173506.
[3] M. P. Deshpande, et al., Physica B 433 (2014) 72.

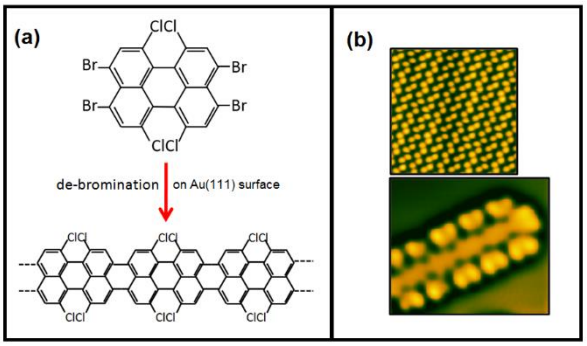
Synteza i inżynieria przerwy wzbronionej nanowstążek grafenowych

R. Zuzak[1], P. Olszowski[1], M. Kolmer[1], S. Godlewski[1], A. Gourdon[2], M. Szymonski[1]

[1] *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*
[2] *Nanosciences group, CEMES CNRS-UPR 8011, Bât. PicoLab, BP 94347, 31055 Toulouse, France*
Email: rafal.zuzak@uj.edu.pl

Ograniczając (w jednym kierunku) szerokość warstwy grafenu poniżej 50 nm otrzymujemy tak zwane nanowstążki grafenowe [1] które posiadają bardzo ciekawe właściwości elektroniczne. Dzięki reakcjom zachodzącym na powierzchni metali możliwe stało się wytworzenie takich wstążek grafenowych o dokładnie określonej szerokości (liczbie atomów węgla w poprzek wstążki), a jak pokazano teoretycznie i doświadczalnie [2] zmiana szerokości wstążki jedynie o pojedynczy atom węgla powoduje znaczną zmianę jej przerwy wzbronionej. Możliwa staje się więc precyzyjna inżynieria własności elektronicznych tak wytworzonych obiektów. Co więcej w ostatnich dwóch latach pokazano [3,4], iż umieszczenie atomów domieszkowych w strukturze wstążki także modyfikuje jej właściwości elektroniczne, co jest kolejną metodą która pozwala projektować obiekty o zadanej przerwie wzbronionej.

W prezentacji przedstawione zostaną wyniki uzyskane przy użyciu niskotemperaturowego mikroskopu prądu tunelowego pracującego w ultra wysokiej próżni a także spektroskopii fotoelektronów. Pokazany zostanie wpływ atomów chloru na strukturę elektronową wytworzonej wstążki grafenowej o szerokości 5 atomów węgla (tzw. 5-AGNR). Wyjaśniony zostanie mechanizm wytwarzania takich wstążek bezpośrednio na powierzchni monokryształu złota (111). Dodatkowo przedstawione zostaną wyniki uzyskane na powierzchni TiO_2, czyli półprzewodnika z dużą przerwą wzbronioną, jako nową alternatywę dla reakcji zachodzących na metalach.



Rys. 1. a) Wytwarzanie wstążki grafenowej domieszkowanej atomami chloru b) góra: wyspa składająca się z molekuł prekursora naparowana na powierzchnię Au(111) w temperaturze pokojowej, dół: wstążka grafenowa domieszkowana chlorem o szerokości pięciu atomów węgla.

Literatura:

[1] J. Cai et al., Nature 466 (2010) 470.
[2] L. Grill et al., Nat. Nanotechnol. 7 (2012) 713 – 717.
[3] J. Cai et al., Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 896–900.
[4] G. Nguyen et al., J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 2684−2687.

Podziękowania: *prezentowane wyniki uzyskano przy wsparciu finansowym w ramach projektu Komisji Europejskiej "FP7 FET-ICT Planar Atomic and Molecular Scale devices (PAMS)", kontrakt nr 610446.*

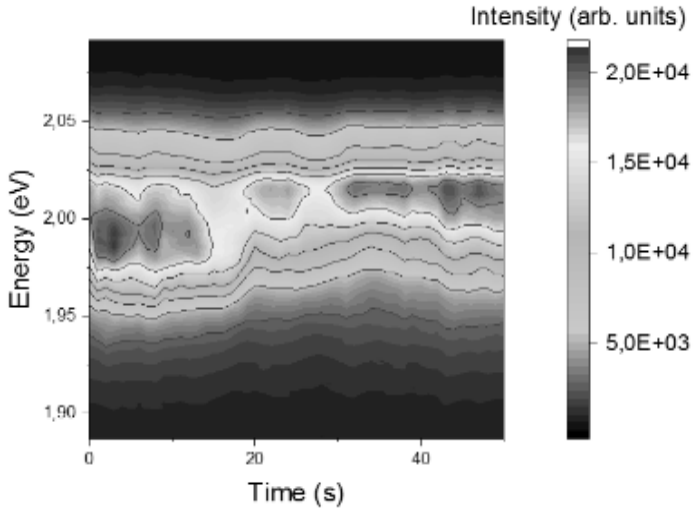
Korelacyjna analiza widm fotoluminescencji w defektach WS_2

Ł. Bala[1,2], E. M. Łacińska[1], K. Nogajewski[2], M. Potemski[2], A. Wysmołek[1]

[1]Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 5, 02-093 Warszawa, Polska
[2]Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-UJF-UPS-INSA, 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble, Francja
email: lukasz.bala@student.uw.edu.pl

Dichalkogenki metali przejściowych znalazły się w centrum zainteresowania społeczności naukowej ze względu na swoje wyjątkowe właściwości [1]. Jedną z zadziwiających właściwości tych materiałów jest zmiana charakteru przerwy energetycznej - ze skośnej do prostej, która zachodzi przy zmniejszeniu liczby warstw tych materiałów i skutkuje gwałtownym wzrostem intensywności fotoluminescencji.

Ostatnio wykazano, że na brzegach płatków WSe_2 występują centra emisyjne, które mogą służyć jako źródła pojedynczych fotonów [2]. W związku z tym bardzo istotne stało się zagadnienie wytwarzania struktur dichalkogenków metali przejściowych o zadanej liczbie warstw oraz pożądanych własnościach optycznych krawędzi uzyskiwanych struktur. Jedną z obiecujących metod uzyskiwania takich struktur jest ścienianie kryształów wielowarstwowych dichalkogenków z wykorzystaniem skupionej wiązki laserowej [3].



Rys. 1. Ewolucja czasowa fotoluminescencji z brzegu płatka WS2.

W niniejszej pracy przedstawiamy badania krawędzi kilkuwarstwowego płatka WS_2, który został wytworzony za pomocą wiązki laserowej o długości fali 532 nm skupianej na obszarze o średnicy ok. 1 μm, przy gęstości mocy około $4*10^7$ W/cm^2. Pomiary ramanowskie oraz fotoluminescencji zostały wykonane z submikronową przestrzenną zdolnością rozdzielczą z wykorzystaniem tego samego światła laserowego z mocą 1000 razy mniejszą. Pomiary ścienionych fragmentów płatków WS_2 wykazały oczekiwane przesunięcie ku czerwieni modu ramanowskiego A_{1g} [4]. Zgodnie z oczekiwaniem również intensywność luminescencji dla ścienianych obszarów wykazała wyraźny wzrost. Okazało się jednak, że w niskiej temperaturze (4.2K) na brzegach ścienionego obszaru pojawiły się zauważalne fluktuacje intensywności oraz energii fotoluminescencji w obszarze emisji ekscytonowej (Rys.1). Zaobserwowane widmo przypomina to odpowiadające rekombinacji eksytonów neutralnych X, ekscytonów naładowanych X^- oraz ekscytonów związanych obserwowane w monowarstwach WS_2 [5].

Analiza statystyczna widm uzyskanych w takich samych warunkach pomiarowych wykazała antykorelację emisji defektowej obserwowanej na brzegach płatków WS_2 z emisją odpowiadającą rekombinacji ekscytonów neutralnych i naładowanych oraz jej pozytywną korelację z pozostałą częścią widma ekscytonowego. Uzyskany rezultat dostarcza nowych informacji o naturze przejść ekscytonowych w zdefektowanych płatkach WS_2.

Pochodzenie czasowej ewolucji fotoluminescencji będzie dyskutowane w ramach fluktuacji stanu ładunkowego centrów defektowych w WS_2 oraz materiale podłożowym. Zaobserwowane fluktuacje mogą być istotne dla zastosowań płatków WS_2 jako emiterów światła, w tym źródeł pojedynczych fotonów.

Literatura:

[1] Wang, Qing Hua, et al. Nature nanotechnology 7.11 (2012) 699-712.
[2] Koperski, M., et al. Nature nanotechnology 10.6 (2015) 503-506.
[3] Castellanos-Gomez, Andres, et al. Nano letters 12.6 (2012) 3187-3192.
[4] Berkdemir, Ayse, et al. Scientific reports 3 (2013).
[5] Plechinger, Gerd, et al. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters 9.8 (2015).

Podziękowania: *Praca została częściowo sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu DEC-2013/10/M/00791*

Indukowane światłem modyfikacja tlenku grafenu odłożonym na azotku galu

A. Łopion[1], L. Stobiński[2], K. Pakuła[1], R. Bożek[1], P. Kaźmierczak[1], A. Wysmołek[1], R. Stępniewski[1]

1. Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 5, 02-093, Warszawa
e-mail: a.lopion@student.uw.edu.pl
2. *Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej (Laboratoria Grefenu), Politechnika Warszawska, Waryńskiego 1, 00-645, Warszawa*

Uważa się, że heterostruktury oparte na grafenie będą miały duże znaczenie w przyszłych zastosowaniach technologicznych. Jednym z urządzeń tego typu może być tranzystor o wysokiej ruchliwości elektronów (HEMT) z bramką grafenową chemicznie sfunkcjonalizowaną, który mógłby znaleźć wiele zastosowań w biologii i medycynie. Dobrym kandydatem na materiał wyjściowy do wykonania takiej bramki jest tlenek grafenu (GO), który w przeciwieństwie do grafenu łatwo jest sfunkcjonalizować.

Wykonaliśmy wstępne badania warstw tlenku grafenu na warstwach azotku galu, wyhodowanych przy pomocy epitaksji z fazy gazowej (technologia MOVPE) które mogą zostać użyte do wykonania takiego urządzenia. Warstwy tlenku grafenu były przygotowane za pomocą rozprowadzania roztworu tlenku grafenu przy pomocy „spin-coatera". Używano różnych rozpuszczalników aby znaleźć najbardziej optymalną metodę rozprowadzenia GO na próbce. Warstwy były suszone przez ogrzewanie poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalników, a następnie poddawane procesom uwalniania związanej wody i/lub grup funkcyjnych zawierających tlen (redukcja). Aby określić przydatność warstw GO w planowanych zastosowaniach próbki były charakteryzowane przy użyciu mikroskopu sił atomowych, spektroskopii ramanowskiej oraz pomiarów oporności elektrycznej.

Zauważyliśmy, że w wysokich temperaturach następuje modyfikacja GO. Ponadto taka modyfikacja widoczna jest także pod wpływem światła laserowego padającego na próbkę podczas pomiaru ramanowskiego. W widmie ramanowskim zaobserwowano dwie różne składowe, z czego jedna stopniowo zanika w kolejnych krokach modyfikacji tlenku grafenu. Żeby efektywnie rozdzielić spektra złożone z różnie zachowujących się składowych użyto metody analizy głównych składowych (PCA). Pozwoliła ona na rozdzielenie dwóch obserwowanych efektów, ich ilościową analizę i dyskusję ich pochodzenia. Uzyskane wyniki mogą być przydatne do projektowania nowych urządzeń - układów hybrydowych wykorzystujących połączenie tlenku grafenu oraz struktur półprzewodnikowych.

Adsorption abilities of TiO_2/graphene nanocomposites

E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, J. Kapica-Kozar, Ł. Kowalczyk, A.W. Morawski

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: ekusiak@zut.edu.pl

Graphene, a two-dimensional (2D) monolayer of carbon atoms, has attracted great attention due to its excellent chemical and physical properties and wide potential applications in sensors and biosensors, electronic devices, liquid crystalline displays, capacitors solar cells, H_2 production, energy storage and for nanocomposites preparation including TiO_2/graphene materials. Nanocomposites TiO_2/graphene offer new opportunities in photocatalysis by the hybrid structures with a variety of nanomaterials, due to their excellent charge carrier mobility, a large specific surface area, and good electrical conductivity. TiO_2 combined with graphene acts as an electron trap, which promotes electron–hole separation and facilitates interfacial electron transfer [1-3].

In this work the adsorption abilities of different TiO_2-reduced graphene oxide nanocomposites were discussed. Industrial titanium dioxide from sulphate technology supplied by Grupa Azoty Zakłady Chemiczne "POLICE" S.A. was used as a starting material. Reduced graphene oxide was prepared according to Hummers' method. Two different kinds of aliphatic alcohols (methanol and 1-butanol) were used in order to form better connection between graphene sheets and titania nanoparticles. Firstly, the role of added alcohol and secondly, the kind of used alcohol on the adsorption abilities of new nanocomposites were checked. The TiO_2_R-OH and TiO_2_R-OH_rGO were prepared using hydro thermal method (under elevated pressure). A monoazo dye Reactive Red 198 (anionic dye) was used as a model organic water contamination in the adsorption process.

In Figure 1 the SEM image of TiO_2–1ButOH– rGO (1 wt.%) nanocomposite is presented. As it can be seen the TiO_2 agglomerates cover the thin graphene flake. According to XPS studies the reduction of graphene oxide was performed with quite high efficiency. However, the peak characteristic for C-O bands for reduced graphene oxide were additionally found.

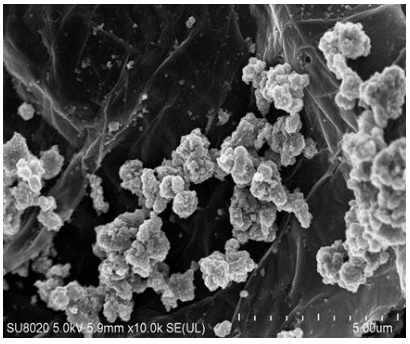


Fig. 1. SEM image of reduced graphene oxide decorated with TiO_2 (sample prepared in the presence of 1-butyl alcohol)

Literatura

[1] Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, C. Xie, ASC Catal. 3 (2013) 1477-1485.
[2] C. H. Kim, B. H. Kim, K. S. Yang, Carbon 50 (2012) 2472-2481.
[3] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, Nano Res. 3 (2012) 701–705.

Acknowledgement: *This work was supported by grant Maestro 3 No. DEC-2012/06/A/ST5/ 00226 from the National Science Centre (Poland).*

TiO_2 – based photoanodes electrochemically/hydrotermally sensitized by layered materials.

J. Banaś, A. Trenczek-Zając, M. Radecka

AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics
al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland,
e-mail: jbanas@agh.edu.pl

Recently one of the most sought-after group of materials is that consisting of graphite-like layered structure. The origin of this phenomenon is a uniqueness of their chemical, electrical and mechanical properties which can be easily tuned by varying the synthesis conditions. On the other hand occurrence in the form of a layered structures provides abundance of reactive sites which are particularly desirable in photo-induced reactions such as photocatalysis or hydrogen generation due to photoelectrochemical water splitting [1].

Graphene oxide (GO) is a one of more common derivative of aforementioned materials class and it can be most effectively synthesized by modified Hummers method [2]. Another interesting layered material is molybdenum disulfide (MoS_2). Various approaches can be applied for MoS_2 preparation: mechanical, chemical or electrochemical exfoliation through lithium intercalation, exfoliation, sulfurization of a Mo or its oxide thin film, and finally chemical reactions under hydrothermal conditions [1,3].

What is more, both GO and MoS_2 can act as a sensitizer of a TiO_2-based photoanode. The observed effect of sensitization is a broadening of the range of visible light absorption and also preventing recombination of photogenerated carriers due to their effective separation realized between single layers architecture [2].

The aim of this work was to synthesis photoactive GO/TiO_2 and MoS_2/TiO_2 anodes for the process of the photocatalytic water splitting in the photoelectrochemical cell (PEC).

GO was obtained by modified Hummers method by a two-step oxidation process with the use of graphite expanded at 1000°C as a carbon source. MoS_2 nanopowders were prepared under a hydrothermal conditions from sodium molybdate Na_2MoO_4 and CH_4N_2S in two ways: (a) with PEG-1000 as a surfactant, (b) with $NH_2OH{\cdot}HCl$ as a reductant and NH_3 as pH-adjuster.

GO and MoS_2 were deposited on the surface of TiO_2-nanotubes (TiO_2-NT) and TiO_2 layer (TiO_2-L), respectively. TiO_2-NT were synthesized by electrochemical oxidation through anodization of Ti foils by applying 30V for 60 min. Afterwards, electrochemical deposition of GO was done by application of 1.2V for 40s in the mixture of 0,5 mg/ml of GO and 1M KNO_3. TiO_2-L were obtained by thermal oxidation through annealing of Ti foils at 600°C for 8h in air. Then, it was covered with MoS_2 nanopowder by electrochemical method under the same conditions as GO.

In order to evaluate physico-chemical properties of the obtained materials the experimental techniques were used as follows: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy, impedance spectroscopy, spectrophotometry, current-voltage characteristics measured in PEC.

Study of the materials structure were carried out on an X'Pert Pro diffractometer (PANalitycal) over the angle range 4.5–90°. Microscopic observations were performed by scanning electron microscope Nano Nova Sem 200 (FEI EUROPE COMPANY) with EDX (EDAX). Raman spectroscopy analysis was done by Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer with a green laser (λ=532 nm). Impedance spectroscopy measurements was realized in a two-electrode system (Pt electrode, TiO_2-based electrode, 0.8M Na_2SO_4) within frequency range 1-10^6 Hz with the use of frequency response analyzer Solartron 1294. Optical properties were examined through reflectance spectra measurements with the use of double-

beam spectrophotometer Jasco 670 UV-vis-NIR equipped with a 150 mm integrating sphere. Photoelectrochemical tests were conducted in a three-electrode system in 0.8M Na_2SO_4 electrolyte.

Based on the performed studies an effect of sensitizing method on both microstructure as well as electro- and photoelectrochemical performance of the obtained electrodes was found. Fig. 1 presents a comparison of electrochemically (a,b) and hydrothermally (c) modified surface of TiO_2 with GO (a) and MoS_2 (b,c). In the case of GO/TiO_2-NT nonhomogeneous and semi-translucent GO layer is observed. For MoS_2/TiO_2-L there is a significant difference in the surface morphology when comparing hydrothermal and electrochemical deposition. The results of electrochemical and photoelectrochemical measurements allowed to choose the most effective method toward sensitizing of TiO_2-based photoanode by combining it with layered materials. Exemplary current-voltage characteristics are shown in Fig. 2.

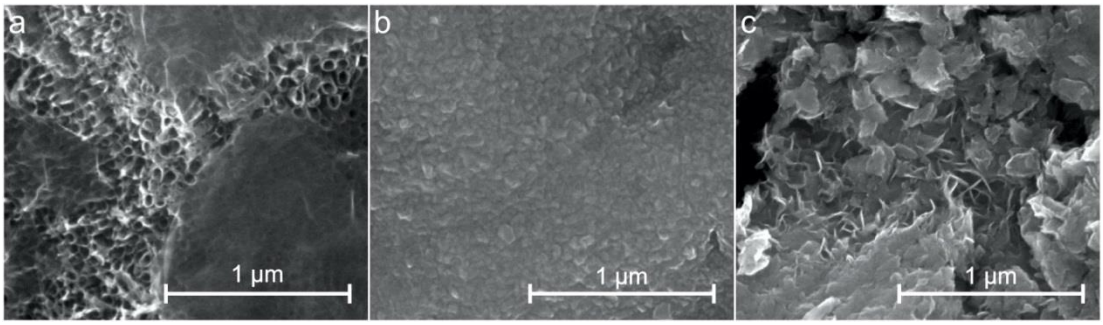


Fig. 1. SEM micrographs of TiO_2-based electrode: modified electrochemically GO/TiO_2-NT (a), MoS_2/TiO_2-L (b) and modified hydrothermally MoS_2/TiO_2-L.

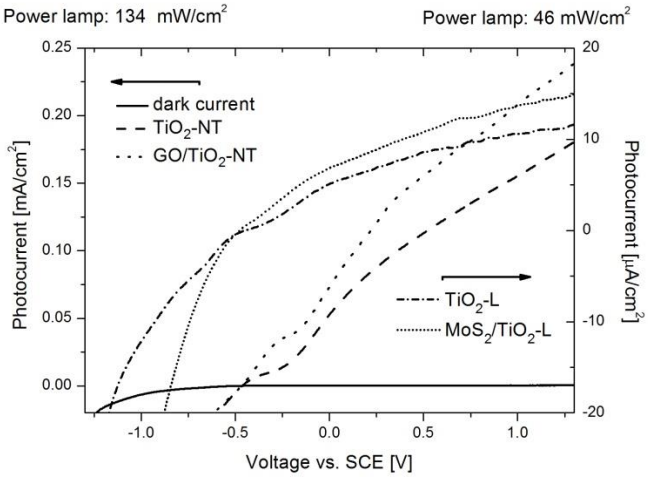


Fig. 2. Photocurrent vs voltage characteristics of electrochemically modified TiO_2.

References:

[1] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, Nat. Chem. 5(4) (2013) 263–275
[2] K. Kołacz, M. Gajewska, S. Komornicki, M. Radecka, Int. J. Hydrogen Energy, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.155
[3] S. A Han, R. Bhatia, S.-W. Kim, Nano Convergence 2(17) (2015) 1–14

Acknowledgements: *This work has been supported by the National Science Centre under grant no. DEC-2011/01/D/ST5/05859*

SESJA POSTEROWA

Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu

D. Kulawik, W. Ciesielski, J. Drabowicz, V. Pavliuk

Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Przechowywanie wodoru w materiałach stałych jest bezpiecznym i skutecznym sposobem przechowywania energii. Tego typu ogniwa mogą być wykorzystane zarówno dla urządzeń stacjonarnych jak i dla mobilnych. Główne wymagania w stosunku do nowoczesnych materiałów służących do przechowywania wodoru w motoryzacji to: wysoka gęstość grawimetryczna, łatwa absorpcja/desorpcja wodoru w umiarkowanych temperaturach i ciśnieniach, niska cena materiałów oraz ich ekologiczne bezpieczeństwo. Rozwój sytuacji na rynku energetycznych surowców naturalnych (tj. ropa naftowa, gaz ziemny i in.) oraz prognozy dotyczące potrzeb energetycznych stwarzają konieczność poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii. Największe nadzieje wiąże się z wodorem jako paliwem przyszłości. Powodem tego jest znaczna energia (około 120 MJ/kg) otrzymana w procesie spalania wodoru oraz brak jakichkolwiek zanieczyszczeń (produktem ubocznym jest jedynie woda). Jednak istnieje duży problem z jego przechowywaniem i transportem w postaci gazowej. Zbiorniki ciśnieniowe są duże, zawierają gaz pod bardzo wysokim ciśnieniem oraz są niebezpieczne. Przechowywanie wodoru w postaci skroplonej wymaga bardzo niskiej temperatury oraz dodatkowych kosztów na jego skroplenia.

Głównym celem przedstawionych badań jest opracowanie lekkich stopów litu ze strukturami węglowymi do magazynowania wodoru o wysokiej pojemności (> 6% wag.) oraz opracowanie syntezy kombinatorycznej dla wodorków jako perspektywicznych materiałów dla urządzeń do magazynowania i przechowywania wodoru jako paliwa przyszłości.

Do analizy fazowej otrzymanych materiałów hybrydowych zastosowana była metoda rentgenowskiej analizy z wykorzystaniem dyfraktometrów proszkowych URD-6 oraz STOE STADI/P. W celu określenia składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz, zostały wykonane analizy przy użyciu mikroskopu elektronowego z analizatorem WDS/EDS (TESCAN). Z uwagi na powszechnie znany fakt występowania w związkach międzymetalicznych bardzo licznych przemian fazowych, stabilność termiczna syntezowanych przez nas związków (materiałów) określana będzie z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego NETSCH STA409.

Podziękowania: *Badania zostały sfinansowane z projektów NCN: 2014/15/B/ST8/00101 oraz 2015/19/N/ST8/03922.*

TiO_2/reduced graphene oxide nanocomposites – preparation and characterization

A. Wanag, E. Kusiak-Nejman, Ł. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, A.W. Morawski

Institute of Chemical and Environmental Engineering, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland,
e-mail: awanag@zut.edu.pl

TiO_2 is one of the most widely used semiconductor materials used in the photocatalysis due to its excellent stability, nontoxicity, and low price [1]. The semiconductor absorbs photons at wavelengths below its band-gap wavelength, producing electron–hole pairs, which generate free radicals. The ·OH radicals have a very high oxidation-reduction potential, thus the oxidation of hardly biodegradable solutions to simple inorganic compound is possible. However, the photogenerated electrons and holes in TiO_2 may experience a rapid recombination, which is one of key factor limiting further improvement of its photocatalytic efficiency [2]. Therefore, one of the most difficult photocatalytic problem is to overcome the quick recombination of photogenerated electrons and holes. Several strategies have been employed to improve the photocatalytic performance of TiO_2, for example modifications of pristine material by metals or non-metal. One of the most promising and widely tested method of active photocatalyst preparation is TiO_2 modification with carbon nanomaterials. Graphene as the one of the new nanomaterials has attracted great attention due to its excellent chemical and physical properties such as: high electron mobility, high transparency, flexible structure, and large theoretical specific surface area. Modification TiO_2 with graphene provides large specific surface area and high charge carrier mobility due to the moving of TiO_2 generated electrons across the graphene 2D-sheets, which suppresses the electron-hole recombination and enhances the oxidative reactivity [4-5].

In this study the preparation and characterization of TiO_2-reduced graphene oxide nanomaterials was presented. Commercial titanium dioxide (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne POLICE S.A., Poland) was used as a base TiO_2 (TiO_2-starting). Reduced graphene oxide was supplied by NANOMATERIALS LS company. TiO_2 -reduced graphene oxide (TiO_2-rGO) photocatalysts were prepared by mixed of TiO_2-starting with appropriate mass ratio of reduced graphene oxide (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt.%) in the presence of alcohol and then heating in a pressure reactor at 180 °C for 4 hours. The final products are denoted as TiO_2–rGO(x), where x is 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0 wt.% of rGO, respectively. The photocatalytic activity of tested materials was determined on the basis of methylene blue solution decomposition under UV-vis with high UV intensity (110 W/m^2 UV and 5 W/m^2 Vis). Physicochemical properties of tested composites were determine by means of UV-vis/DR, FTIR/DRS, XRD, SEM and Raman spectroscopy. The BET specific surface area (S_{BET}) and the total carbon content were also measured. Detailed results will be presented.

References:

[1] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38.
[2] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Int J Hydrogen Energy 27 (2002) 991–1022.
[3] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, ACS Nano. 4 (2010) 380–386.
[4] Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, C. Xie, ASC Catalysis 3 (2013) 1477.
[5] I.V. Lightcap, T.H. Kosel, P.V. Kamat, Nano Letters 10 (2010) 577.

Acknowledgments: *This work was supported by grant Maestro 3 No. DEC-2012/06/A/ST5/00226 from the National Science Centre (Poland).*

Zredukowany tlenek grafenu jako materiał elektrodowy sensora do detekcji p-nitrofenolu

P. Wiench, G. Gryglewicz

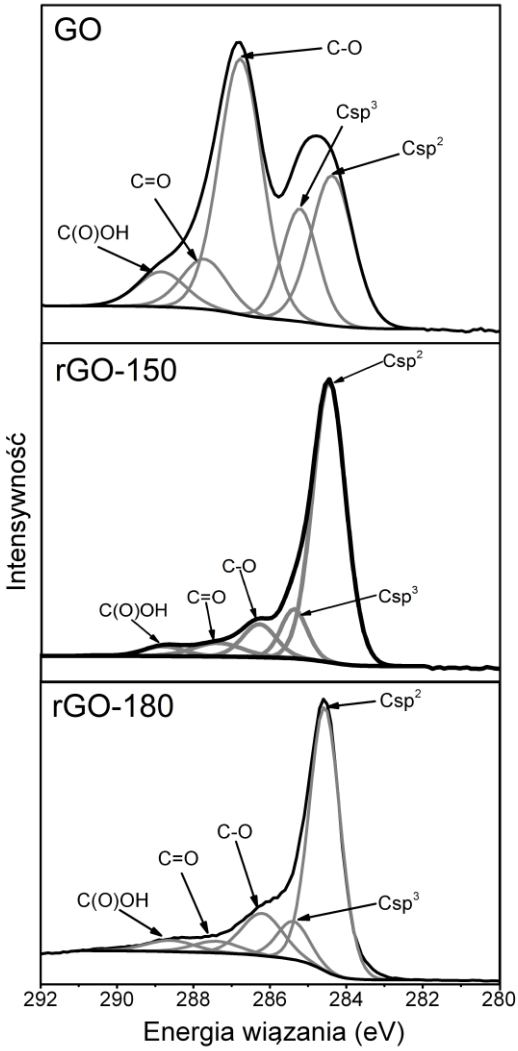
Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechnika Wrocławska,
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław
e-mail: piotr.wiench@pwr.edu.pl

Chemiczna metoda wytwarzania materiałów grafenowych, w tym tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu i grafenu, jest szeroko wykorzystywana ze względu na niskie koszty oraz tanie i łatwo dostępne materiały. Zredukowany tlenek grafenu (rGO) występuje w postaci pakietów składających się z kilku warstw grafenowych, dzięki czemu jego właściwości są zbliżone do monowarstwowego grafenu. Jednym z potencjalnych zastosowań rGO jest wykorzystanie jako materiału elektrodowego sensora elektrochemicznego, zdolnego do wykrywania śladowych ilości elektroaktywnych związków, na przykład glukozy, aminokwasów, neuroprzekaźników, jonów metali ciężkich i fenoli. Spośród obecnie analizowanych materiałów elektrodowych można wymienić, m.in. tlenki metali [1], nanocząstki metali [2], polimery przewodzące [3] i materiały grafenowe [4].

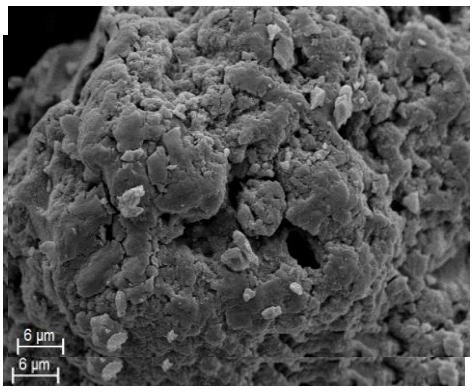
Celem pracy było otrzymanie rGO w warunkach hydrotermalnych i zastosowanie jako materiału elektrodowego sensora elektrochemicznego do detekcji p-nitrofenolu. Grafit utleniano metodą Hummersa, a otrzymany produkt reakcji – tlenek grafitu eksfoliowano w łaźni ultradźwiękowej uzyskując koloidalny roztwór tlenku grafenu (GO). Proces redukcji przeprowadzano w autoklawie (PARR4564) stosując wodny roztwór GO o stężeniu 1,5 mg/ml w temperaturach 150 i 180°C przez 5 godzin z ciągłym mieszaniem. Charakterystyka materiałów grafenowych obejmowała wyznaczenie parametrów strukturalnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizę składu pierwiastkowego i dystrybucję tlenowych grup funkcyjnych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz badania morfologii techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W Tabeli 1 podano skład elementarny GO i produktów hydrotermalnej obróbki w różnych temperaturach. Widma XPS C1s przedstawiono na Rys. 1. Przeprowadzono dekonwolucję widm w celu określenia grup tlenowych i udziału węgla w materiałach grafenowych. Na Rys. 2 zamieszczono zdjęcie z obserwacji SEM tlenku grafenu zredukowanego w temperaturze 180°C. Do badań elektrochemicznych sporządzono zawiesinę rGO w wodzie i dimetyloforamidzie (DMF) w stosunku 1:1, którą nakładano na elektrodę z węgla szklistego (GCE) i suszono. Po nałożeniu materiału zaobserwowano znacznie wzmocnioną odpowiedź układu w porównaniu do elektrody niemodyfikowanej (Rys. 3). Dokonano optymalizacji wartości pH pracy sensora i ilości materiału nakładanego na elektrodę. Za pomocą techniki różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV) wyznaczono liniowy zakres zależności wielkości sygnału od stężenia p-nitrofenolu, który wynosił 50 – 800 μM i limit detekcji równy 41,18 μM. Zanieczyszczenia takie jak katechol, hydrochinon, bisfenol A i jony nieorganiczne (K^+, Na^+, Mn^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}) nie miały istotnego wpływu na detekcję p-nitrofenolu. Analiza próbek środowiskowych (woda rzeczna i wodociągowa) potwierdziła wysoką czułość sensora.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy tlenku grafenu i zredukowanych tlenków grafenu, % at.

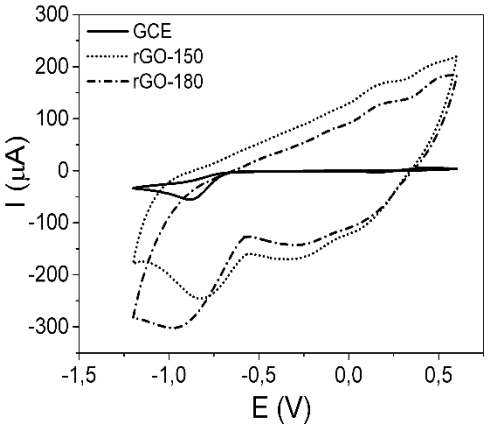
Materiał	C	O	N	S
GO	64,6	35,0	0,0	0,4
rGO-150	79,7	20,3	0,0	0,0
rGO-180	83,3	16,7	0,0	0,0



Rys. 1. Widma XPS C1s tlenku grafenu i zredukowanych tlenków grafenu w temperaturze 150 (rGO-150) i 180 °C (rGO-180).



Rys. 2. Zdjęcie SEM zredukowanego tlenku grafenu (rGO-180).



Rys. 3. Krzywe CV przed i po nałożeniu rGO na elektrodę wyznaczone w 0.1 M roztworze buforu octanowego (pH 4.2) zawierającym 1 mM p-nitrofenolu. Szybkość skanowania: 50 mV/s.

Literatura:

[1] M.E. Abaker, G.N. Dar, A. Umar, S.A. Zaidi, A.A. Ibrahim, S. Baskoutas, A. Hajry, Sci. Adv. Matter. 4 (2012) 1-8.
[2] Z. Liu, J. Du, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Zhen, Y. Ding, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1365-1368.
[3] S. Lupu, C. Lete, M. Marin, P.C. Balaure, Electrochim Acta 57 (2009) 1932-1938.
[4] X. Jiao, H. Luo, N. Li, J. Electroanal. Chem. 691 (2013) 83-89.

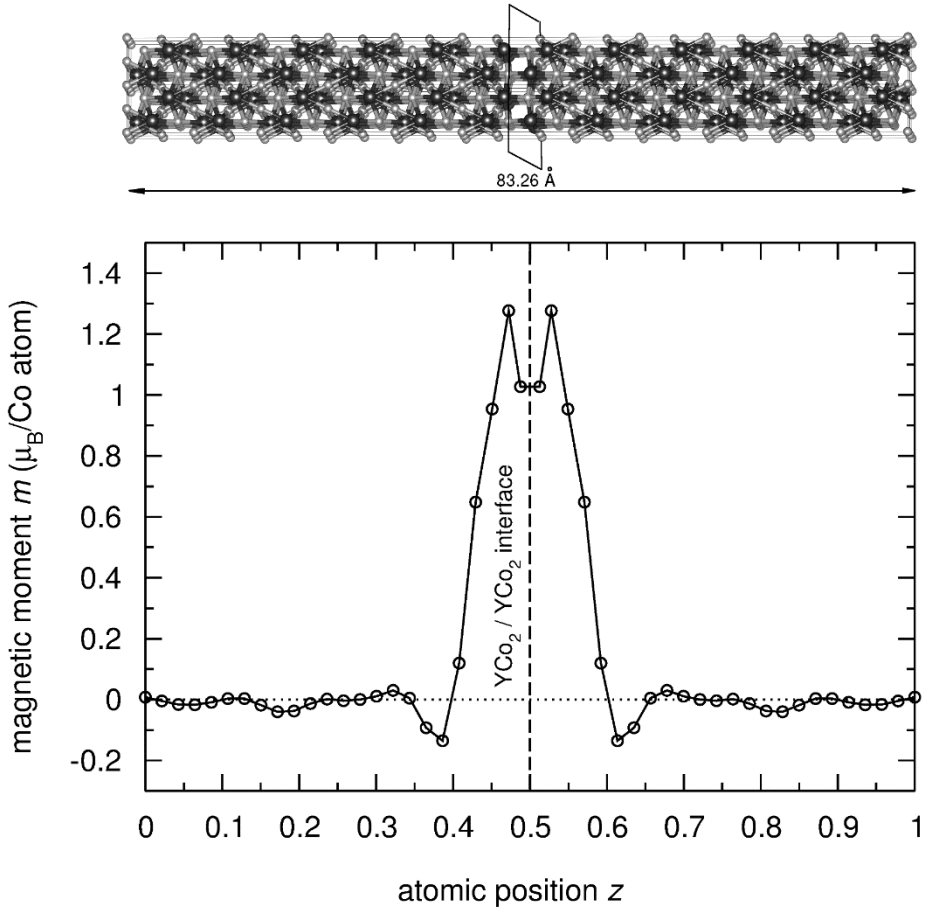
Podziękowania: *Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.*

Ab initio predictions of the magnetic state on YCo_2 interface

B. Wasilewski, M. Werwiński

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

YCo_2 intermetallic compound is an exchange enhanced Pauli paramagnet and itinerant electron metamagnet [1]. It has been demonstrated for thin films that the surface layer of YCo_2 possess stable magnetic moments due to the changes in the nearest neighborhood of Co atoms [2]. Using the electronic structure calculations [3] we predict that the two dimensional interface of the YCo_2 Pauli paramagnet also possess a stable magnetically ordered state. The interface-induced itinerant magnetism localized in two dimensions is in contrasts with the non-magnetic state of the bulk YCo_2. The magnetic interface consists of several atomic layers and spans on thickness of about 10 Å.



Rys. 1. On top, the crystal structure model of YCo_2 interface. On the bottom, the calculated behavior of the magnetic moments on Co atoms in the considered unit cell.

References:

[1] Z. Śniadecki, M. Werwiński, A. Szajek, U.K. Rössler, B. Idzikowski, J. Appl. Phys. **115** (2014) 17E129
[2] S. Khmelevskyi, P. Mohn, J. Redinger, and M. Weinert, PRL **94** (2005) 146403
[3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universität Wien, Austria, 2001).

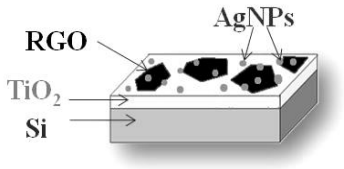
Właściwości fotokatalityczne powłok ditlenku tytanu modyfikowanych płatkowym, zredukowanym tlenkiem grafenu i nanocząstkami srebra

K. Spilarewicz-Stanek, A. Kisielewska, I. Piwoński

Katedra Technologii i Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź
e-mail: kaja.spilarewicz@chemia.uni.lodz.pl

Połączenie ditlenku tytanu z grafenem i nanocząstkami srebra umożliwia otrzymanie nanokompozytu wykazującego lepsze właściwości fotokatalityczne od czystego ditlenku tytanu [1,2]. Grafen, w wyniku chemicznego podobieństwa strukturalnego, oddziałuje z płaskimi powierzchniami aromatycznych cząsteczek związków organicznych poprzez słabe oddziaływania elektrostatyczne oraz wiązania van der Waalsa. Wysoka adsorpcja zanieczyszczeń organicznych na powierzchni grafenu przyspiesza znacząco ich rozkład, ponieważ kumuluje cząsteczki blisko aktywnej powierzchni fotokatalizatora [3]. Grafen może również być elementem magazynującym i transportującym elektrony, wspomagającym przepływ ładunku między ditlenkiem tytanu, a zaadsorbowanymi cząsteczkami związków organicznych, a tym samym przyspieszającym ich rozkład. Ponadto magazynując elektrony spowalnia rekombinację pary elektron dziura w TiO_2 [1].

Praca opisuje metodę wytwarzania oraz wyniki badań właściwości fotokatalitycznych nanokompozytów ditlenku tytanu (TiO_2) modyfikowanych nanocząstkami srebra (AgNPs) i/lub zredukowanym tlenkiem grafenu (RGO). Powłoki TiO_2 wytworzono metodą zol-żel połączoną z nanoszeniem przez zanurzanie (*ang. dip-coating*). Płatki tlenku grafenu (GO) zdeponowano na powierzchni TiO_2 wykorzystując metodę przez zanurzanie. GO zredukowano metodą chemiczną z użyciem kwasu askorbinowego. Wyniki redukcji zostały potwierdzone metodami spektroskopowymi (FT-IR, Raman). AgNPs generowano fotokatalityczne. Otrzymano cztery architektury powierzchni: niemodyfikowany TiO_2, RGO-TiO_2, AgNPs-TiO_2 oraz AgNPs-RGO-TiO_2. Morfologię otrzymanych nanokompozytów scharakteryzowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Właściwości fotokatalityczne badano analizując rozkład modelowego związku (rodaminy B) w świetle widzialnym (Vis) oraz w świetle ultrafioletowym (UV). Najlepsze właściwości fotokatalityczne indukowane zarówno promieniowaniem UV jak i Vis prezentuje powłoka kompozytowa AgNPs-RGO-TiO_2 (Rys. 1). Dodatek RGO i AgNPs poprawił właściwości fotokatalityczne niemodyfikowanego ditlenku tytanu, czyniąc go fotokatalizatorem zdolnym do działania pod wpływem promieniowania słonecznego.



Rys. 1. Schemat powłoki kompozytowej AgNPs-RGO-TiO_2.

Literatura:

[1] L. Liu, H. Bai, J. Liu, D.D. Sun, J. Hazard. Mater. 261 (2013), 214-223.
[2] Y.Wen, H. Ding, Y. Shan, Nanoscale 3 (2011) 4411-4417.
[3] Y. Tang, S. Luo, Y. Teng, C. Liu, X. Xu, X. Zhang, L. Chen, J. Hazard. Mater. 241-242 (2012) 323-330.

Podziękowania: *Niniejsza praca została sfinansowana przez Uniwersytet Łódzki ze środków Dotacji dla Młodych Naukowców (projekt nr B1511100000879.02).*

Synteza nanocebulek węglowych kowalencyjne połączonych z porfiryną

H. Zubyk*, L. Echegoyen**, M. E. Płońska-Brzezińska*

**Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, ul. Ciołkowskiego 1K 15-245 Białystok, e-mail: mplonska@uwb.edu.pl; **University of Texas at El Paso, Department of Chemistry, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968, USA*

Nanocebulki węglowe (CNOs), innymi słowami wielowarstwowe fulereny, są atrakcyjne dla naukowców, ze względu na ich wysoką odporność termiczną oraz dużą reaktywność [1]. CNOs mają wiele potencjalnych zastosowań, mogą m.in. być wykorzystywane jako materiał elektrodowy w kondensatorach, w ogniwach paliwowych, w bateriach litowo-jonowych, a także jako materiał aktywny w fotowoltaice i jako biosensory [2]. Mimo tych licznych zalet liczba opublikowanych prac dotycząca CNOs jest wciąż stosunkowo niewielka w porównaniu z innymi nanostrukturami węglowymi takimi jak grafen, fuleren i nanorurki. Częściowo wynika to z problemów związanych z otrzymywaniem homogenicznego materiału na dużą skalę Jedną z największych wad, jest ich mała rozpuszczalność w organicznych i nieorganicznych rozpuszczalnikach. W celu zwiększenia ich rozpuszczalności stosuje się szereg kowalencyjnych i niekowalencyjnych modyfikacji [3-4].

W tej pracy, zaproponowano kowalencyjną modyfikację nanocebulek węglowych z zastosowaniem porfiryny. Jako materiał wejściowy zaproponowano ftalocyjaninę miedzi i CNOs (5-6 nm średnicy ziaren, co odpowiada około 6-8 warstwom grafenowym). Wielowarstwowe fulereny otrzymano w procesie wyżarzenia nanodiamentu (o średnicy 5 nm), w wysokiej temperaturze i obecności gazu obojętnego (He) [5]. Porfiryny i ich pochodne, stanowią dużą klasę związków stosowanych jako materiały donorowo-akceptorowe w elektronice molekularnej i urządzeniach fotowoltaicznych. Strukturę zsyntezowanych pochodnych nanocebulek węglowych potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR, NMR, UV-vis i Ramana i oraz mikroskopii SEM.

Literatura:

[1] D. Ugarte: Nature (London) 359 (1992) 707.
[2] A. G. Nasibulin , A. Moisala , D. P. Brown , E. I. Kauppinen: Carbon 41 (2003) 2711–2724.
[3] A. Palkar, A. Kumbhar, A J. Athans, and L. Echegoyen: Chem. Mater. 20 (2008) 1685-1687
[4] T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, and T. Aida: J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 13934-13935
[5] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov: Chem. Phys. Lett, 222 (1994) 343 – 348.

Podziękowania: *Wsparcie finansowe z NCN, Polska, SONATA BIS:grant#2012/05/E/ST5/03800 dla M.E.P.B*

Synteza oraz charakterystyka nanocebulek węglowych zawierających siarkę

O. Mykhailiv*, L. Echegoyen**, M. E. Płońska-Brzezińska*

**Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, ul.*. Ciołkowskiego 1K 15-245 Białystok, e-mail: *mplonska@uwb.edu.pl; **University of Texas at El Paso, Department of Chemistry,* University of Texas at El Paso, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968*, USA*

Nanocebulki węglowe (CNOs, nazywane inaczej wielowarstwowymi fulerenami) zbudowane są ze sferycznych monowarstw grafenowych umieszczonych jedna w drugiej, oddalonych od siebie o 0,334 nm, podobnie jak w graficie [1]. CNOs charakteryzują się wysoką trwałością termiczną i mechaniczną, stabilnością i odpornością na ścieranie, dużą reaktywnością w porównaniu z innymi dużymi nanostrukturami węglowymi, dużą powierzchnią właściwą i porowatością. W celu zwiększenia możliwości gromadzenia ładunku elektrycznego stosowane są fizyczne (temperatura, ciśnienie, atmosfera, trwałość procesu wyżarzania) lub chemiczne (odczynniki chemiczne) metody modyfikowania ich powierzchni i/lub struktury. Wprowadzenie heteroatomów do sferycznej struktury nanocebulek węglowych może zmieniać ich właściwości fizykochemiczne i wpływać na zdolność magazynowania ładunku [2]. Siarka, podobnie do tlenu, azotu oraz fosforu ma wolną parę elektronową, które mogą powodować zwiększenie możliwości przeniesienia elektronu oraz wzrost pseudopojemności materiałów węglowych [3]. Domieszkowanie siarką materiału węglowego zapewnia większe spolaryzowanie powierzchni pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, co powoduje zwiększenie stałej dielektrycznej i ułatwienie procesu przenoszenia ładunku [4].

Nanocebulki węglowe domieszkowane siarką otrzymano z kolei w wyniku wyżarzania CNOs w obecności siarki. Do syntezy stosowano różne stosunki masowe materiału węglowego do siarki (1:5, 1:10, 5:1, 10:1) oraz różne temperatury wyżarzania od 200 do 400 °C. W celu określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, używano skaningowej mikroskopii elektronowej z detektorem EDS, spektroskopię Ramana oraz analizę termograwimetryczną Do oznaczenia wielkości powierzchni oraz dystrybucji wielkości porów zastosowano metodę porozymetryczną, opartą na pomiarach adsorpcji N_2. Uzyskane produkty mogę być szeroko stosowane jako materiał elektrodowy do ogniw słonecznych oraz superkondensatorów.

Literatura:

[1] R. Bacon, J. Appl. Phys. 31 (1960) 283-290.
[2] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, ACS Catal. 2 (2012) 781–794.
[3] X. Zhao, Q. Zhang, C.-M. Chen, B. Zhang, S. Reiche, A. Wang, T. Zhang, R. Schlögl, D. Sheng Su, Nano Energy. 1 (2012) 624–630.
[4] W. Deng, Y. Zhang, L. Yang, Y. Tan, M. Ma, Q. Xie, RSC Adv. 5 (2015) 13046–13051.

Podziękowania: *Wsparcie finansowe z NCN, Polska, SONATA BIS:grant#2012/05/E/ST5/03800 dla M.E.P.B*

Próba interpretacji różnic właściwości próbek grafenu na podstawie ich składu pierwiastkowego

J. Jonik, Ł. Farczak, P. Jabłoński, H. Grajek, M. Purchała

Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: justyna.jonik@wp.pl

Podjęto się próby interpretacji różnic właściwości próbek grafenu na podstawie ich składu pierwiastkowego, który określano metodami rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów XPS i spektrometrii w podczerwieni. Dowiedziono, że różna zawartość heteroatomów w próbkach grafenu ma istotny wpływ na ich właściwości akceptorowo-donorowe i antybakteryjne. Otrzymane wyniki porównano z rezultatami opublikowanymi w literaturze.

Otrzymywanie utlenionego grafitu

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

Zakład Chemii, Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: hgrajek5819@wp.pl

Opisano szybką i względnie bezpieczną metodę syntezy tlenku grafitu. Polegała ona na utlenianiu grafitu w środowisku silnie utleniającym. Wydajność omawianej metody charakteryzowano na podstawie ilorazu węgla i tlenu. Ponadto kolor wodnej zawiesiny produktu również służył do przybliżonej oceny efektywności procesu utleniania. Skład pierwiastkowy otrzymanego produktu charakteryzowano na podstawie wyników otrzymanych metodami XPS, Ramana oraz IR.

Cytotoxicity and genotoxicity of GO-Fe_3O_4nanocomposite in cultured mammalian cells

M. Jędrzejczak-Silicka[1], K. Urbaś[2], G. Ruszała, E. Mijowska[2], R. Rakoczy[3]

[1]*Laboratory of Cytogenetics, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Dra Judyma 6, 71-466 Szczecin, Poland*
e-mail: mjedrzejczak@zut.edu.pl
[2]*Department of Environmental and Chemical Engineering,West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Piastow Avenue 45, 70–311 Szczecin, Poland*
[3]*Institute of Chemical Engineering and Environmental Protection Process, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Piastow Avenue 42, 71-065 Szczecin, Poland*

Graphene oxide (GO) is one of the most popular graphene derivatives. Its unusual properties (e.g., electrical, optical, thermal or mechanical) are mainly determined by the chemical structure composed of sp3 carbon domains surrounding the sp2 carbon domain [1]. Another important characteristics of GO is the structure with a large specific surface area. These unique properties make GO an ideal carrier of many various molecules (e.g., drugs, fluorescent dyes, photosensitizers or ferromagnets), and for this reason many recent studies have focused on GO as a drug delivery system, also suitable for the thermally-responsive therapy using the GO platform for loading magnetic nanoparticles [2-4].

The aim of the study was to evaluate the cellular response of L929 and MCF-7 cell lines to the incubation with graphene oxide nanosheet/Fe_3O_4 nanoparticles (GO-Fe_3O_4).
The hybrid of Fe_3O_4 deposited on graphene oxide (GO-Fe_3O_4) tested in the present experiment were synthesized using methods described previously by Urbas et al. (2014).
The morphology of graphene flake coverage with GO-Fe_3O_4 nanospheres was obtained using a transmission electron microscopy (TEM). X-ray diffraction technique (XRD) was used to investigate the crystal structure of the prepared sample. The composition of the samples was analyzed by thermal gravimetric method (TGA). The efficiency of the covalent functionalization of graphene oxide with iron oxide nanospheres was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The spectra obtained with FT-IR demonstrated successful functionalization of GO with Fe_3O_4 via a covalent bond.
Two cell lines – mouse L929 fibroblasts and MCF-7 human breast adenocarcinoma – were cultured in 96-well microplates (for WST-1, LDH assays) and in T25 flasks (for genotoxicity assays) in standard culture conditions at 37°C, 5% CO_2 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. Cell lines were monitored with a Nikon TS-100 microscope. After 24-h incubation period, GO-Fe_3O_4 nanocomposite was added to the cell culture at final concentrations of 0.0, 3.125, 6.25, 12.5, 25.0, 50.0, 100.0 $\mu g ml^{-1}$ in the culture medium. Cell lines were incubated with the nanocomposite for 48 h.
Firstly, the relative mitochondrial activity of L929 and MCF-7 cell lines after 48-h incubation with the nanocomposite was tested using the WST-1 Cell Proliferation Reagent. The cytotoxicity of GO-Fe_3O_4 exposition was determined using the LDH CytoTox 96® Non-Radioactive Cytotoxicity Assay.

Finally, nuclear DNA fragmentation was analyzed. Genomic DNA was extracted from cell cultures using silica microcolumns. The quantity of DNA was determined fluorometrically. The integrity of genomic DNA was analyzed by agarose gel electrophoresis. Micronucleus assay was also performed to examine chromosomal damage in the exposed cell lines. The cells were exposed to six doses (3.125–100.0 $\mu g\ ml^{-1}$) of the nanocomposite. Cytochalasin B was added to induce binucleation of dividing cells. Positive control was obtained by exposing the cells to mitomycin C. Cytokinesis-block proliferation index (CBPI) was calculated from 100 cells per sample.

First, our study determined the effect of GO-Fe_3O_4 hybrid on the cellular metabolism of L929 and MCF-7 cell lines. The analysis of L929 cells incubated with the GO-Fe_3O_4 hybrid showed that this type of nanomaterial did not affect cell viability in a dose-dependent manner. L929 fibroblasts exposed to the GO-Fe_3O_4 hybrid showed the lowest OD values of cells incubated with the tested nanomaterial at 3.125–6.25 μgml^{-1}concentrations. Higher values were recorded when the cells were co-incubated with the hybrid material at a concentration range of 50.0–100.0 μgml^{-1}. The cells incubated with the GO-Fe_3O_4 hybrid at a concentration of 12.5 μgml^{-1} exhibited the highest cell mitochondrial metabolism. The highest LDH leakage was observed at a dose of 50.0 μgml^{-1}. A lower cytotoxic effect on LDH leakage was recorded for 3.125 and 6.25 μgml^{-1} nanocomposite concentrations.

Similarly, the influence of the GO-Fe_3O_4 hybrid on MCF-7 was evaluated using WST-1 and LDH leakage assays. The relative mitochondrial activity of MCF-7 cells was not affected by the hybrid in a dose-dependent manner. The GO-Fe_3O_4 hybrid most highly reduced the mitochondrial activity at concentrations ranging from 25.0 to 50.0 μgml^{-1}. The viability of MCF-7 decreases approx. by 80% compared to the free-growing cells. The data obtained from LDH assay also showed that the effect of GO-Fe_3O_4 hybrid was *not dose-dependent.* The highest LDH leakage was observed at a dose of 12.5 μgml^{-1} (approx. 10% of LDH leakage was recorded for this concentration).

The analyzed nanocomposite did not induce DNA damage after 48-hour treatment. The integrity of DNA extracted from cell lines exposed to different GO-Fe_3O_4 doses was confirmed by agarose gel electrophoresis. High molecular weight DNA was visualized using ethidium bromide and a 312 nm UV transilluminator. The GO-Fe_3O_4 nanocomposite did not increase the frequency of micronucleated cells at any of the tested doses in both cell lines analyzed. The evaluated CBPIs were not affected in a dose-dependent manner, but a higher CBP index was recorded for the MCF-7 cell line.

In summary, it can be concluded that the tested GO-Fe_3O_4 nanocomposite did not significantly reduce cell metabolism. GO-Fe_3O_4 hybrid particles only slightly affected the cell membrane integrity. DNA integrity and micronucleus assays did not indicate nanocomposite genotoxicity. Therefore, the presented hybrid nanoparticles could potentially be utilized in the evaluation of alternative systems for hyperthermia treatment.

References:

[1] K. Urbas, M. Aleksandrzak, Magdalena Jedrzejczak, Malgorzata Jedrzejczak, R. Rakoczy, X. Chen, E. Mijowska, Nanoscale Res. Lett. 9 (2014) 656.
[2] H. M. Lim, N. M. Huang, S.S. Lim, I. Harrison, C. H. Chia, Int. J. Nanomedicine 6 (2011) 1817-23.
[3] K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo, D. Cui, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 8-16.
[4] A. A. Balandin, Nat. Mater. 10 (2011) 569-581.

Acknowledgenents: *The authors are grateful for the financial support of the National Science Centre within the OPUS program (UMO-2011/03/B/ST5/03239).*

Usuwanie leków w komunalnych oczyszczalniach ścieków przy użyciu biowęgla

A. Folentarska[1], D. Kulawik[1], J. Kończyk[1], M. Caban[2], J. Kumirska[2], W. Ciesielski[1]

[1]*Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*
[2]*Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

Wobec limitów na produkcję żywności nałożonych na Polskę przez Unię Europejską, wykorzystanie płodów rolnych do celów inżynierii środowiska może być korzystne dla krajowego rolnictwa i gałęzi przemysłu współpracujących z rolnictwem m.in. w użyciu biowęgla jako sorbenta.

Badane układy posiadają właściwości umożliwiające wyłapywanie stosunkowo dużych ilości związków, tworząc „klatraty" lub związki koordynacyjne. Te właściwości pozwalają na wykorzystanie ich między innymi jako kolektorów jonów metali substancji wiążących metale ciężkie z gleby, ale także jako substancje umożliwiające usuwanie leków w oczyszczalniach ścieków.

Problem jest już przedstawiony w szeregu publikacjach, jednak jedynie dla kilku leków. Bio-węgiel posiada wiele zalet o których można wykorzystać w ochronie środowiska. Wykorzystano biowęgiel do usuwania 17alfa-etynyloestradiolu, razem z WWA, z wody oraz do adsorpcji antybiotyku w glebie, którą nawożono ściekami oczyszczonymi (biowęgiel może być też sam nawozem). Biowęgiel jest też używany do usuwania związków fosforanów, barwników i metali ciężkich.

Badania przeprowadzono przy użyciu analizy termicznej (DSC) i termograwimetrycznej (TG, DTG) oraz o skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz chromatografii jonowej.

Epoxidation of diallyl ether using t-butyl hydroperoxide over the Ti-MWW catalyst

M.Walasek, A. Wróblewska

Institute of Chemical Organic Technology, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: marika.walasek@gmail.com, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

According to the IUPAC, porous materials can be divided into three main groups: microporous (with the pore sizes less than 2 nm), mesoporous (2 – 50 nm) and macroporous (more than 50 nm). Depending on the size of the pores they have the ability to adsorb molecules with different sizes. These materials can find applications in petroleum industry, in the purification of gas streams and in the chemical laboratory for separating compounds and drying reaction raw materials [1]. One of the most important application of porous materials is the heterogeneous catalysis. The Ti-containing zeolites are high-efficiency catalysts. Their well-defined pore structure makes them highly active catalysts for many of the industrial processes [2].

Ti-MWW is a material with 2-dimensional channel system. It possesses two separate pore systems: 10-MR channels forming sinusoidal channels and 12-MR supercages (0.7 x 0.7 x 1.8 nm), that turn to be pockets or cup moieties with the size of 0.7 x 0.7 nm. The supercages and exterior pockets overlapping the hexagonal flake-like crystals create a potential open reaction spaces and sinusoidal channels are appropriate for adsorption and diffusion processes [3]. Ti-MWW can be prepared using hydrothermal synthesis [4], post-synthesis method [5] and dry-gel conversion method [6].

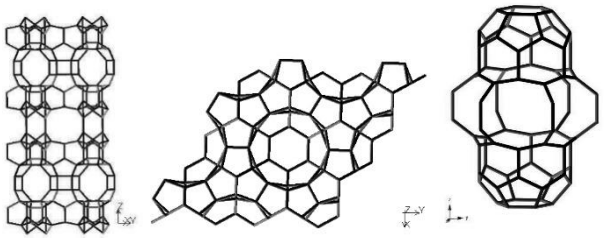


Fig. 1. Topology of Ti-MWW structure

In this work, we synthesized Ti-MWW material using the modified hydrothermal method with assistance of boron acid [7]. The insertion of Ti^{4+} into the material framework was proved by UV-vis and IR measurements.

The activity of the catalyst was tested in the epoxidation of diallyl ether (DAE). In this process t-butyl hydroperoxide (TBHP) was applied as an oxidant for the first time. (Schematic reaction occurring during this process is shown in Fig. 2.)

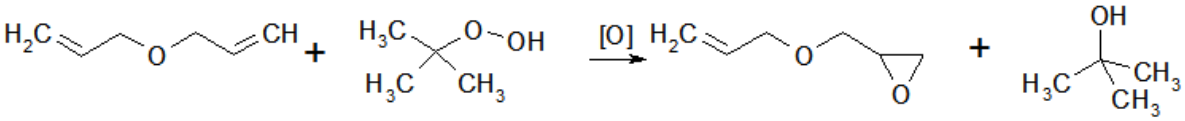


Fig. 2. Main reaction of diallyl ether epoxidation with t-butyl hydroperoxide

So far, according to the literature data, hydrogen peroxide [8] and mCPBA [9] were used as oxidants in this process.

In our studies methanol was used as a solvent. In the studies the influence of the following parameters was tested: temperature in the range of 20–130°C, DAE/TBHP molar ratio from

1:1 to 3:1, solvent concentration from 10 to 80 wt%, amount of Ti-MWW catalyst from 0.5 to 7 wt% and reaction time from 60 to 1440 min. The gas chromatography method confirmed obtaining the main product of diallyl ether epoxidation – allyl-glycidyl ether (AGE). However, in this process we have determined also two by-products, such as: glycidol and allyl alcohol. As the main functions describing the process we have chosen: the selectivity of the appropriate products, the conversion of diallyl ether and yield of allyl-glycidyl ether.

The obtained Ti-MWW material showed high activity in the process of DAE epoxidation. Taking into account the applications of AGE this process is very interesting and should be developed.

References:

[1] Maesen T., Introduction to zeolite. Science and practice, third ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.
[2] Wu P., Xu H., Xu L., Liu Y., He M., Syntesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations, Spriner, 2013.
[3] International Zeolite Association Website: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&- lay=fw&-max=25&STC=MWW&- find. Accessed: 08-04- 2016.
[4] R. K. Ahedi, A. N. Kotasthane, J. Mater. Chem. 8 (1998) 1685–1686.
[5] Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, Chem. Commun. (2008) 6224–6226.
[6] T. Tatsumi, N. Jappar, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 7126–7131.
[7] A. Wróblewska, A. Fajdek, E. Milchert, B. Grzmil, Pol. J. Chem. Technol. 12(1) (2010) 29-34.
[8] Wu P., Liu Y., He M., Tatsumi T., J. Catal. 228(1) (2004) 183-191.
[9] B. Delfort, D. Le Pennec, J. Grandjean, T. Huard, A. Wender, A. Nigon, PCT Int. Appl., 2015173263, 2015.

Wpływ energii pobudzania na widma ramanowskie MoS_2

E.M. Łacińska[1], J. Łysiak[1,2], A. Babiński[1], A. Wysmołek[1]

1Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pastura 5, 02-093 Warszawa
2Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa

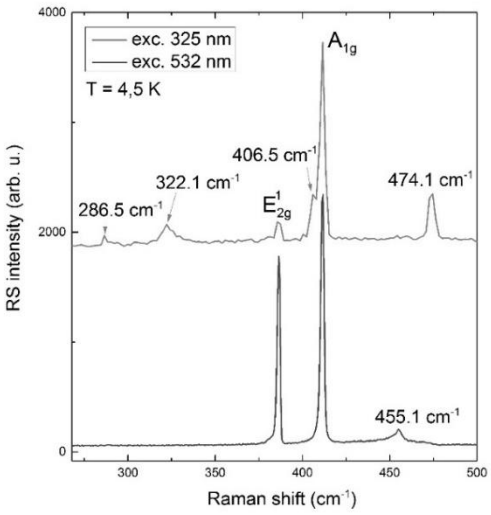
Spośród materiałów tworzących dwuwymiarowe kryształy, dichalkogenki metali przejściowych (TMD) stanowią jedną z najczęściej badanych grup. Najbardziej zadziwiającą własnością tych związków jest zmiana przerwy energetycznej ze skośnej, dla kryształów objętościowych, na prostą, charakterystyczną dla pojedynczych warstw [1]. Ta fundamentalna zmiana właściwości następująca przy zmniejszaniu liczby warstw kryształu otworzyła szereg potencjalnych zastosowań dla dichalkogenków metali przejściowych w elektronice i optoelektronice, takich jak tranzystory czy źródła pojedynczych fotonów [2].

Aby móc wykorzystać TMD trzeba dokładnie poznać ich właściwości, w szczególności strukturę pasmową. Jedną z najlepszych technik mogących dostarczyć tego typu informacji są pomiary optyczne. Okazuje się, że widma rozpraszania ramanowskiego TMD różnią się nie tylko w zależności od liczby warstw badanego materiału, lecz również od długości fali lasera pobudzającego.

W niniejszym komunikacie przedstawiamy badania objętościowego kryształu MoS_2 z wykorzystaniem pomiarów mikro-ramanowskich przy użyciu lasera o długości fali 532 nm oraz 325 nm w temperaturze 4.5 K. Okazało się, że widma uzyskane dla różnych długości fali pobudzającej różnią się od siebie oraz od wyników raportowanych dla objętościowego MoS_2 w temperaturze pokojowej [3,4].

Po pierwsze stosunki intensywności modów E^1_{2g} oraz A_{1g} przy pobudzaniu światłem o długości fali 532 nm i 325 nm są znacząco inne. Dodatkowo dla wzbudzenia UV pojawiają się nowe piki ramanowskie (286.5 cm^{-1}, 322.1 cm^{-1}), widoczne jest także rozszczepienie modu A_{1g} oraz znaczące zmiany w widmie ramanowskim w obszarze energii wzbudzeń 450-480 cm^{-1}.

Uzyskane wyniki mogą dostarczyć nowych informacji na temat struktury pasmowej oraz rezonansowego efektu Ramana w MoS_2.



Literatura:

[1] Qing Hua Wang et al., Nature nanotechnology **7** (2012) 699.
[2] M. Koperski et al., Nature nanotechnology **10** (2015) 503.
[3] M. Placidi et al., 2D Materials **2** (2015) 035006.
[4] K.Gołasa et al., Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 092106.

Podziękowania: *Praca została częściowo sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu DEC-2013/10/M/00791*

Powierzchniowa modyfikacja zredukowanego tlenku grafenu nanocząstkami metali stabilizowanymi ligandem SH-PEG-NH_2

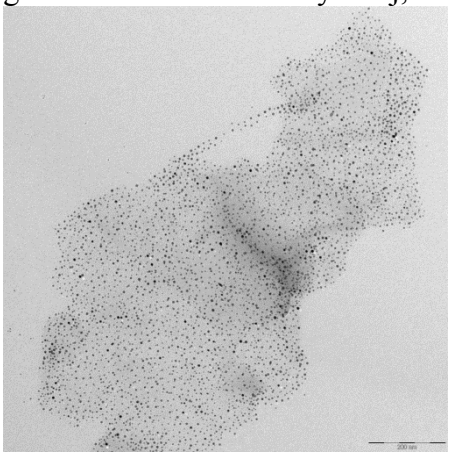
A. Leniart[1], P. Szustakiewicz[1], W. Lewandowski[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa*
e-mail: aneta.leniart@student.uw.edu.pl

Materiały hybrydowe typu: zredukowany tlenek grafenu z nanocząstkami (RGO/NPs) dzięki swym właściwościom mogą stanowić podstawę do rozwoju różnorodnych technologii. Kluczowym aspektem w celu skutecznej komercjalizacji materiałów typu RGO/NPs jest kontrola procesu syntezy oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych takich kompozytów.

W naszym projekcie skupiliśmy się przede wszystkim na optymalizacji procesu syntezy, która składała się z trzech etapów: syntezy zredukowanego tlenku grafenu (RGO), syntezy nanocząstek (NPs) oraz modyfikacji powierzchni zredukowanego tlenku grafenu nanocząstkami złota. Nanocząstki złota zostały pokryte ligandem SH-PEG-NH_2. Związek ten umożliwił przeprowadzenie ewentualnej reakcji amidowania na powierzchni nanocząstek w celu kowalencyjnego łączenia RGO i NPs, co może zapewnić tak otrzymanemu materiałowi wysoką trwałość. Dzięki efektowi synergii uzyskany materiał (RGO/NPs) łączy w sobie właściwości obydwu komponentów.

Podsumowując, udało nam się uzyskać stabilny materiał typu RGO/NPs w różnych rozpuszczalnikach. Co ważne, nasza metoda pozwala na kontrolę gęstości rozmieszczenia nanocząstek. Opracowana metoda uzyskiwania materiałów typu RGO/NPs otwiera szerokie możliwości aplikacyjne w szczególności w chemii analitycznej, technice SERS, czy katalizie.



Rys. 1. Zdjęcie TEM zredukowanego tlenku grafenu pokrytego AuNPs zawieszonego w DCM

Literatura:

[1] Bai, H., Li, C. & Shi, G. *Adv. Mater.* **23** (2011) 1089–1115.

Ti-MWW - the active catalyst for limonene epoxidation

A. Gawarecka, A. Wróblewska, B. Michalkiewicz*

Institute of Organic Chemical Technology, West Pomeranian University of Technology Szczecin, ul. Pułaskiego 10, PL 70-322 Szczecin

**Institute of Inorganic Chemical Technology and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology Szczecin, ul. Pułaskiego 10, PL 70-322 Szczecin*

e-mail: alicja.gawarecka@zut.edu.pl,

The Ti-MWW material is one of the latest titanium-silicate catalysts. It was prepared by the method of the hydrothermal synthesis using hexamethyleneimine as the structure-directing agent. The relevant structural parameter of zeolite structures is the size of pores. Ti-MWW catalyst have two-dimensional sinusoidal channels with 10-membered rings running through the structure and also it has the independent channel system includes large supercages. Taking into account the specific structure of Ti-MWW material it can find many applications in catalysis [1].

In the synthesis of the Ti-MWW catalyst the following raw materials were used: TBOT - $Ti(OBu)_4$, hexamethyleneimine – HMI, boric acid, and fumed silica Cab-o-sil M5. The catalyst was synthesized by the Wu et al. method [2]. The process of preparation can be divided in few steps: synthesis of the Ti-MWW gel, crystallization of the gel, washing the crystals with deionized water to pH 9, drying, acid treatment to remove boron and calcination. The obtained catalyst was characterized by the following methods: XRD, IR, UV-VIS and SEM.

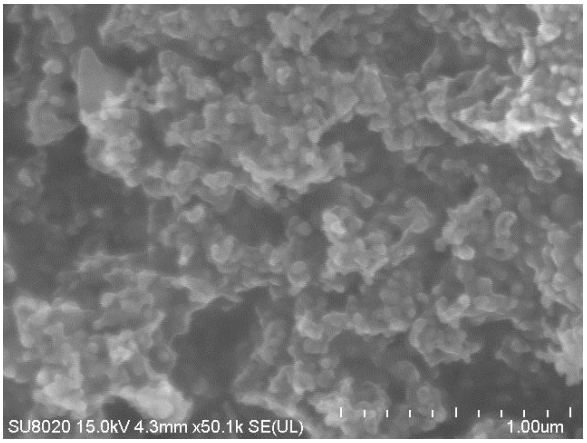


Fig.1. SEM picture of the Ti-MWW catalyst

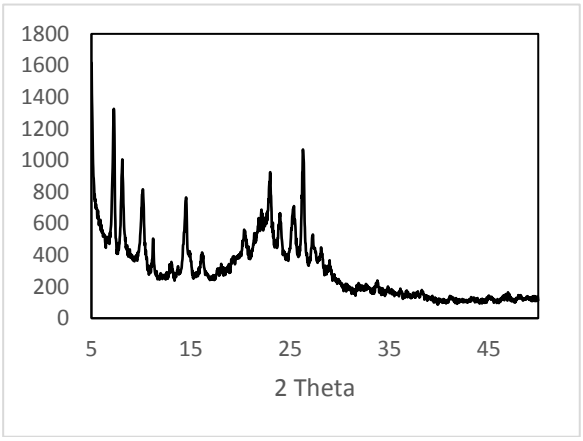
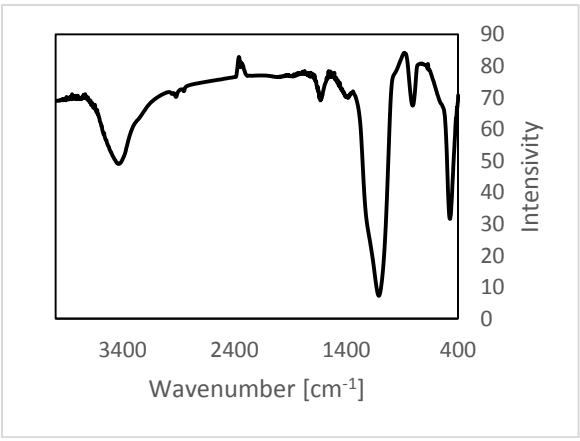


Fig.2. XRD patterns of Ti-MWW catalyst



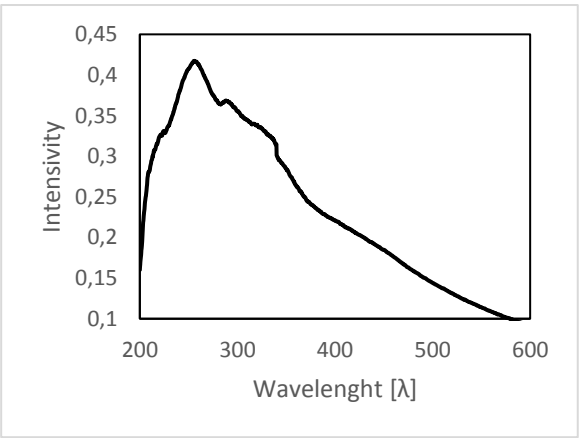


Fig.3. IR spectra of Ti-MWW catalyst

Fig.4. UV-VIS spectra of Ti-MWW catalyst

Also the activity of the obtained Ti-MWW catalyst was investigated. In the limonene epoxidation were used: natural limonene (obtained from orange peels), methanol as the solvent and as oxidants: tert-butyl hydroperoxide and 60 wt% hydrogen peroxide. The process was carried out at the following conditions: temperatures 30˚C, 50˚C and 70˚C, molar ratio limonene/oxidant = 1:1, solvent concentration - 80 wt%, content of the catalyst 3 wt% and reaction time 6h. Limonene epoxidation was carried out in the glass flask equipped with the reflux condenser.

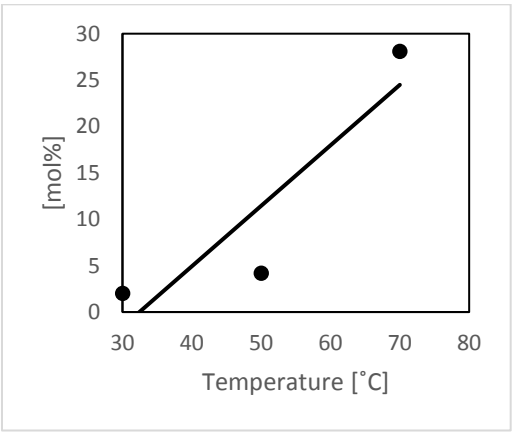
The results of the studies are presented in Tables 1-2.

Efficiency – 60 wt% hydrogen peroxide [mol%]						
Temperature [˚C]	1,2-Limonene oxide	Limonene 1,2-diol	Carvone	Carveol	Perillyl alcohol	Sum
30	0,0	0,0	0,3	1,8	0,0	2,0
50	0,0	0,0	0,3	3,7	0,2	4,2
70	0,0	0,0	4,2	19,6	4,3	28,1

Table 1. The efficiency of limonene epoxidation with 60 wt.% hydrogen peroxide

Efficiency – TBHP [mol%]						
Temperature	1,2-Limonene oxide	Limonene 1,2-diol	Carvone	Carveol	Perillyl alcohol	Sum
30	0,0	0,0	0,6	3,7	0,0	4,3
50	0,0	0,0	0,7	3,8	0,0	4,5
70	0,0	0,0	2,0	8,7	0,9	11,6

Table 2. The efficiency of limonene epoxidation with tert-butyl hydroperoxide



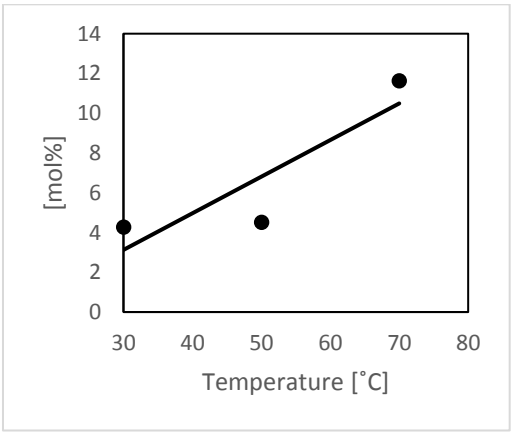


Fig.5 Limonene conversion – reaction with 60 wt% hydrogen peroxide

Fig.6 Limonene conversion – reaction with TBHP

Ti-MWW catalyst proved to be the effective catalyst for the epoxidation of limonene. The preferred oxidizing agent for this epoxidation was hydrogen peroxide.

References:

[1] A. Wróblewska, A. Fajdek, E. Milchert, B. Grzmil, *Pol. J. Chem. Tech*., vol 12, no 1, 2010, p. 29-34
[2] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* 105(15), 2897-2905

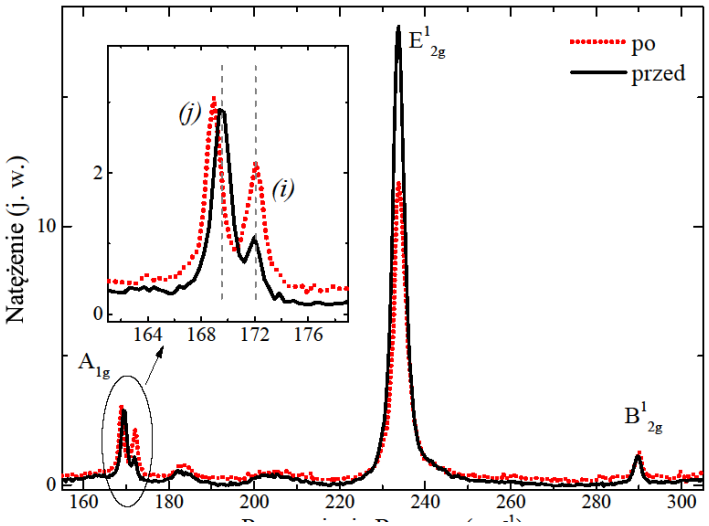
Wpływ neutronów termicznych na cienkie warstwy ($MoTe_2$)

M. Grzeszczyk[1], K. Gołasa[1], M. Zinkiewicz[1], S. Domański[2], P. Tulik[3], M. Bączyk[1], J. Szuniewicz[1], A. Korgul[1], K. Nogajewski[4], M. Potemski[4], A. Wysmołek[1], A. Babiński[1]

[1]*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa, Polska*
[2]*Laboratorium Pomiarów Dozymetrycznych, Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. Sołtana 7, 05-400 Otwock, Polska*
[3]*Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska, ul. św. Boboli 8, 02-525 Warszawa, Polska*
[4]*Laboratorium wysokich pól magnetycznych, Krajowe Centrum Badań Naukowych, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, Francja*
e-mail: Magdalena.Grzeszczyk@fuw.edu.pl

Dynamika sieci w cienkich warstwach chalkogenków matali przejściowych stanowi w ostatnim okresie temat licznych prac badawczych. Jest to związane ze znaczeniem fononów m.in. dla przewodnictwa cieplnego, a także ogromną rolą oddziaływań elektron-fonon dla przewodnictwa elektrycznego w tych materiałach. W prezentowanej pracy scharakteryzowano wpływ naświetlania neutronami termicznymi na dynamikę sieci w cienkich warstwach $MoTe_2$. Pomiary spektroskopowe wykonano wykorzystując pobudzanie laserem He-Ne (λ = 632.8 nm). W analizie wyników skoncentrowano się na przedziale energii od 160 cm^{-1} do 300 cm^{-1}, w którym rejestrowane są mody fononowe, charakterystyczne dla badanego materiału. Cienkie warstwy ditellurki molibdenu naświetlono wiązką, która zawierała 98% promieniowania gamma oraz 2% neutronów termicznych.

Dla wewnątrz warstwowego modu E^1_{2g} (~ 234 cm^{-1}), który uwzględnia ruch atomów telluru i molibdenu w ich płaszczyznach podstawowych, zaobserwowano jedynie spadek intensywności piku. Kształt modu A_{1g} (~ 170 cm^{-1}) wynikającego z drgań atomów telluru wzdłuż osi c kryształu silnie zależy od ilości warstw $MoTe_2$. Na rys. 1 przedstawiono widmo rozpraszania Ramana na trójwarstwie $MoTe_2$ dla której istnieją dwa drgania aktywne ramanowsko (widoczne na widmie dzięki rezonansowemu pobudzaniu λ = 632.8 nm) [1,2]. Intensywność niżej energetycznej składowej *(j)* nie zmieniła się, zaobserwowano natomiast przesunięcie energii ok. 0.6 cm^{-1}. Dla wyżej energetycznego piku *(i)* można zauważyć niewielkie przesunięcie w stronę wyższych częstości oraz wyraźny wzrost intensywności. W przypadku modu B^1_{2g} (~ 289 cm^{-1}) odnotowano zwiększenie energii o ok. 0.3 cm^{-1} oraz brak zmian jego natężenia.



Rys. 1: Widmo Ramana trójwarstwy $MoTe_2$ pobudzanej laserem λ = 632.8 nm przed (czarna ciągła linia) i po (czerwona przerywana linia) naświetleniu neutronami termicznymi.

Naświetlanie neutronami cienkich warstw $MoTe_2$ spowodowało wzmocnienie drgań poza płaszczyznowych przy jednoczesnym osłabieniu drgań płaszczyznowych. Zaprezentowane zostaną proponowane modele wyjaśniające zaobserwowane zjawiska.

Literatura:

[1] G. Froehlicher et al., Nano Letters 15, 6481 (2015).
[2] M. Grzeszczyk et al., 2D Materials 3, 025010 (2016).

Perspektywa wykorzystania selenopochodnych MWCNTs w ogniwach

S. Zdanowska[1], D. Kulawik[1], W. Ciesielski[1], J. Drabowicz[1,2]

[1]*Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*
[2]*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*
e-mail: sandra.zdanowska@ajd.czest.pl

Odkryte w XX wieku nanorurki węglowe wciąż wzbudzają wielkie zainteresowanie wśród naukowców. Ze względu na niezwykłą wytrzymałość na rozciąganie, unikalne właściwości elektryczne oraz wysokie przewodnictwo cieplne stanowią obiecujące materiały do zastosowań w nanotechnologii, szczególnie w elektrochemii. Modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) z anionami zawierającymi heteroatom selenu/siarki czy fosforu, wpływa na proces ładowania-rozładowania ogniwa wydłużając cykl życia i zwiększając jego pojemność[1].

Celem badań jest synteza halogenowanych MWCNTs[2] z solą selenofosforową oraz określenie właściwości elektrochemicznych otrzymanych układów w kierunku zastosowań jako materiałów zdolnych do magazynowania energii elektrycznej.

Otrzymane materiały testowano w ogniwie typu Swagelok zbudowanego z elektrody roboczej, zawierającej układy MWCNTs oraz elektrody komercyjnej, $LiCoO_2$. Elektrodą odniesienia był lit. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej w roztworze elektrolitu 1 M $LiPF_6$ w węglanie propylenu z użyciem potencjostatu/galwanostatu CH Instruments Model 600E. Obserwowano proces litowania/delitowania funkcjonalizowanych MWCNTs. Dodatkowo przeprowadzono badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/EDS). Wykonano również analizę termiczną (TG/DSC) natywnych i funkcjonalizowanych MWCNTs.

Literatura:

[1] M. Pyzalska, S. Zdanowska, D. Kulawik, V. Pavlyuk, J. Drabowicz, W. Ciesielski, Przem. Chem. 94 (2015) 2189-2194.
[2] J. Drabowicz, W. Ciesielski, D. Kulawik, Zgłoszenie patentowe polskie, P-409662 (2015).

Oddziaływanie nanodrutów GaN z kryształem MoS_2

J. Łysiak[1,2], P. Perkowska[1], A. Wysmołek[1], A. Babiński[1],A. Reszka[3], M. Sobanska[3], K. Klosek[3], Z. R. Zytkiewicz[3]

[1] *Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa*
[2]*Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa*
[3]*Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa*
e-mail: jacek.lysiako.o@gmail.com

Dichalkogenki metali przejściowych stały się jednym z najczęściej badanych materiałów, ze względu na ich niezwykłe własności. Związki będące półprzewodnikami, np. MoS_2, WSe_2, posiadają prostą albo skośną przerwę energetyczną, w zależności od tego, jakiej grubości jest kryształ. Dramatyczna zmiana właściwości przy ścienianiu kryształu do pojedynczej warstwy otworzyła nowe możliwości zastosowań tych materiałów w wielu obszarach, m.in. w nanoelektronice oraz optoelektronice, np. tranzystor wykorzystujący monowarstwę MoS_2[1] o wysokim współczynniku on/off, elastyczne i przezroczyste układy półprzewodnikowe[2] oraz źródła pojedynczych fotonów[3].

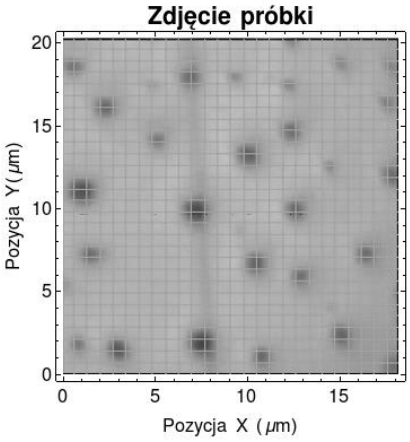
Okazuje się, że można zmieniać widmo ramanowskie i luminescencyjne kryształu MoS_2 odkładając na jego powierzchni nanodruty GaN. W naszej pracy badamy, w jaki sposób lokalne zaburzenia pola elektrycznego, wyindukowane przez nanodruty, wpływają na widmo MoS_2.

Próbki o różnych grubościach eksfoliowano z syntetycznego kryształu MoS_2 i odłożono na podłożu krzemowym pokrytym tlenkiem krzemu. Nanodruty GaN, o średnicy 30-50nm i długości 1-2µm, zostały wychodowane z użyciem metody MBE na Si(111)[4]. Nanodruty oddzielono od podłoża w metanolu z użyciem ultradźwięków. Otrzymaną zawiesinę naniesiono na MoS_2.

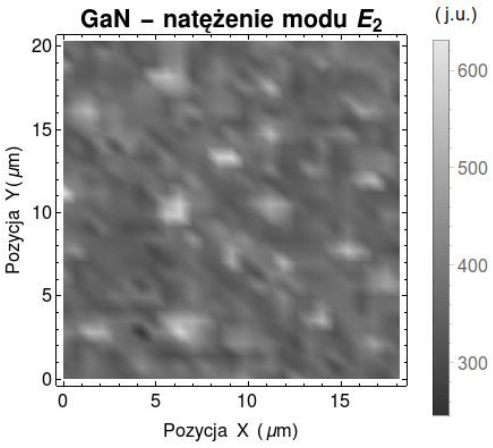
Tak uzyskane próbki zbadano wykorzystując mikroskopię optyczną, spektroskopię ramanowską oraz pomiary luminescencji.

Na podstawie obrazu z mikroskopu optyczego (Rys. 1), oraz rozkładu intensywności modu ramanowskiego E_2 GaN (Rys. 2), stwierdzono obecność grup nanodrutów na powierzchni MoS_2.

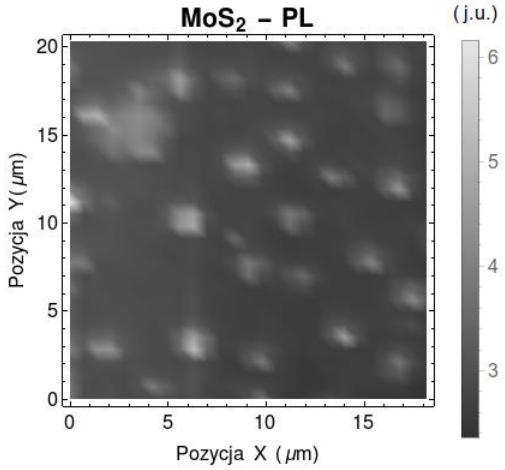
Bardzo interesujące jest to, że położenia nanodrutów dobrze odpowiadają obszarom wzmocnień modów ramanowskich oraz intensywności luminescencji MoS_2 (Rys. 3, 4). W miejscach, gdzie znajdują się grupy nanodrutów, natężenie modów ramanowskich MoS_2 wzrosło około dwukrotnie, natomiast natężenie luminescencji zwiększyło się nawet trzykrotnie.



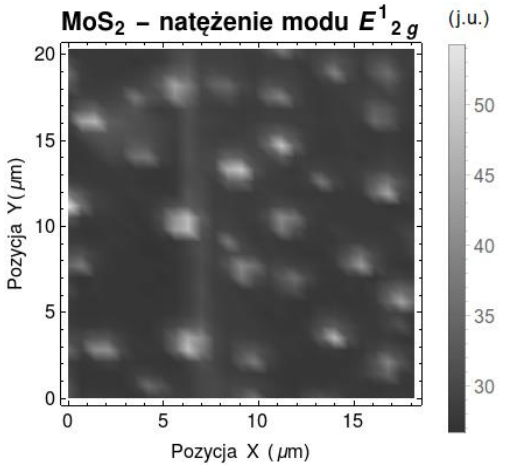
Rys. 2: Obraz próbki MoS_2 pod mikroskopem. Widoczne są skupiska



Rys. 3: Przestrzennie rozdzielcza spektroskopia ramanowska GaN. Obszary wzmocnień zgadzają się z położeniem



Rys. 5: Mapa natężenia luminescencji MoS_2.



Rys. 4: Przestrzennie rozdzielcza spektroskopia ramanowska MoS_2.

Uzyskane wyniki wskazują na to, że odłożenie nanodrutów na kryształ MoS_2 prowadzi do lokalnych wzmocnień pola elektrycznego oraz łamania reguł wyboru przejść w MoS_2.

Zaobserwowane efekty mogą mieć zastosowanie w technikach pomiarowych TERS i SERS, jak również w optoelektronice.

Literatura:

[1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Nature Nano. 6 (2011) 147-150.
[2] G.H. Lee, Y.J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C.H. Lee, M.S. Choi, D.Y. Lee, C. Lee, W.J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, J. Hone, ACS Nano, 7 (2013) 7931–7936.
[3] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.Y. Veuillen, J. Marcus, P. Kossacki, M. Potemski. Nat Nano, 10 (2015) 503–506.
[4] A Wierzbicka, Z.R. Zytkiewicz, S. Kret, J. Borysiuk, P. Dluzewski, M. Sobanska, K. Klosek, A. Reszka, G. Tchutchulashvili, A. Cabaj, E. Lusakowska, Nanotechnology 24 (2013) 035703

Podziękowania: *Praca została częściowo sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu DEC-2013/10/M/00791.*

Badania usieciowanych produktów grafenowych tworzących się po kontakcie wodnej suspensji tlenku grafenu z chloropochodnymi metanu

G. Trykowski[1], S. Biniak[1], L. Stobiński[2], P. Szreoder[3]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń; sbiniak@chem.umk.pl*
[2]*Laboratorium Grafenowe Politechniki Warszawskiej, Waryńskiego 1, 02-507 Warszawa*
[3]*Instytut Fizyki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, 85-090 Bydgoszcz*

Po zdyspergowaniu wodnej suspensji płatkowego tlenku grafenu (FL-GO) z trójchlorometanem ($CHCl_3$), stwierdzono pojawienie się środkowej warstwy o charakterze lepkiej cieczy pomiędzy górną (nadmiar roztworu FL-GO) a dolną (nadmiar chlorowcopochodnej) warstwą mieszaniny. Gęstniejącą ciecz (w formie żelu), po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika organicznego i wody, tworzy cienki film usieciowanego tlenku grafenu. Efekt ten uzyskano również stosując inne chlorowcopochodne alifatyczne. Zastosowanie odczynników nie zawierających chloru (etanol, glikol) nie daje powyższego efektu. Materiałem wyjściowym był płatkowy tlenek grafenu, otrzymany przez utlenienie grafitu według zmodyfikowanej metody Hummersa. Zastosowano wodne zawiesiny zawierające ok. 1 i 0,1% FL-GO. Suspensje tlenku grafenu wymieszano w różnych proporcjach z szeregiem trzech chlorowcopochodnych metanu CH_2Cl_2, $CHCl_3$ i CCl_4. Po wytrząsaniu (5 min.) zawiesiny FL-GO z chlorowcopochodną, oddzieleniu powstałej warstwy i odparowaniu rozpuszczalników, otrzymano film materiału węglopodobnego. Do badań uzyskanego produktu zastosowano następujące metody badawcze: transmisyjną mikroskopię elektronową TEM (Tecnai 20 X-Twin) sprzężoną z energodyspersyjnym spektrometrem rentgenowskim EDX (EDAX), spektroskopię FTIR (Vertex V70 z mikroskopem Hyperion 1000, Bruker) oraz spektroskopię mikroRamana (Senterra, Bruker).

Widmo FTIR wyjściowego tlenku grafenu wskazuje na obecność silnie zhydratowanych tlenowych grup funkcyjnych i zaadsorbowanej wody. Wydzielona warstwa żelu zawiera dużą ilość związanego rozpuszczalnika chloro-organicznego ($CHCl_3$) – na widmie widać liczne pasma tego związku. Na widmie IR wysuszonego produktu występują intensywne pasma, które można przypisać drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej wody i grupy karboksylowej obecnej na szkielecie węglowo-grafitowym (OH z dominującym pikiem 3300 cm^{-1} -OH z H_2O i 1720 cm^{-1} z grupy COOH) natomiast nie widać pików charakteryzujących chlorowcopochodne, w szczególności wiązania C-Cl (670 i 760 oraz 1200 i 3000, 2400 i 2900 cm^{-1}) widocznych na widmie 1b. Wzrosły natomiast względne intensywności maksimów pików drgań rozciągających grup funkcyjnych (COOH, C=O, C-O-C, OH) oraz szkieletu węglowo-grafitowego (1100, 1450 i 1600 cm^{-1}).

W widmach rozpraszania ramanowskiego materiału wyjściowego i modyfikowanego w położeniu 1577 cm^{-1} widoczne jest typowe dla węgli sp^2 pasmo G pochodzące od aktywnych ramanowsko fononów o symetrii E_{2g}. Ponadto w położeniu 1340 cm^{-1} występuje pasmo D, które jest ramanowsko aktywne w strukturach grafenowych z nieporządkiem. Stosunek natężeń ID/IG będący miarą nieporządku rośnie w następującej kolejności: FL-GO-$CHCl_3$-świeży, FL-GO, FL-GO-$CHCl_3$-po wysuszeniu. W widmie żelu wysuszonego, który charakteryzuje się największym nieporządkiem, obserwuje się grafenowe pasma ramanowskie wyższego rzędu: pasmo 2D w położeniu 2670 cm^{-1}, pasmo odpowiadające modowi kombinacyjnemu D+G w położeniu 2915 cm^{-1} oraz modowi kombinacyjnemu D'+G w położeniu 3180 cm^{-1}. Na pasma grafenowe w tym obszarze widma nakładają się wąskie pasma w położeniach 2850 cm^{-1} i 2883 cm^{-1} pochodzące od symetrycznych i antysymetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H. Dodatkowe pasma w obszarze 979-950 cm^{-1} pochodzą prawdopodobnie od drgań wiązań C-Cl.

Grafen jako sorbent w technice ekstrakcyjnej in-needle

K. Kędziora, I. Rykowska, W. Wasiak

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
e-mail: kamila.kedziora@amu.edu.pl

Intensywny rozwój przemysłu i postępujący proces urbanizacji przyczyniają się do znacznego zanieczyszczania środowiska naturalnego. Problemem w bezpośrednim oznaczaniu analitów okazuje się niski poziom ich stężeń, złożoność matrycy oraz niedostateczna czułość większości technik instrumentalnych. Proces wstępnego przygotowania próbki do analizy może okazać się kluczowym rozwiązaniem przedstawionego problemu. Do tego celu wykorzystuje się m.in. grafen, który w ostatnim czasie przyciąga sporo uwagi. Jego cenne właściwości fizykochemiczne takie jak duża powierzchnia właściwa, stabilność chemiczna i termiczna czy odporność mechaniczna, pozwalają na jego zastosowanie jako sorbent zanieczyszczeń w technikach ekstrakcyjnych [1,2].

Celem niniejszych badań jest zastosowanie grafenu jako sorbentu w nowej technice ekstrakcyjnej *in-needle*. Technika ta stanowi obiecującą metodę izolacji analitu z matrycy w możliwie jak najczystszej i skoncentrowanej postaci. Pozwala zminiaturyzować proces przygotowywania próbki do analizy właściwej sprawiając, że metoda ta jest tańsza i bardziej przyjazna środowisku [3].

Literatura:

[1] M. Sharon, M. Sharon, Scrivener Publishing 2015
[2] Q. Liu, J. Shi, G. Jiang, Trends in Analytical Chemistry, 37 (2012) 1-11
[3] M. Pietrzyńska, A. Voelkel, K. Hèberger, K. Bielicka-Daszkiewicz, M. Kaczmarek, Analytica Chimica Acta 751 (2012) 182– 188

Biofunkcjonalizacja heksagonalnego azotku boru

M. Dudziak, M. Jędrzejczak-Silicka, E. Mijowska

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 17, 70-315 Szczecin
e-mail: mateusz.dudziak92@gmail.com

Heksagonalny azotek boru może posiadać zastosowanie w nanomedycynie jako nośnik leków antynowotworowych lub jako kompozyt z metalami. Wykorzystując funkcjonalizację złotem można otrzymać kompozyt ograniczający proliferację komórek nowotworowych linii MFC-7 i jednocześnie nie ograniczając proliferacji zdrowych komórek linii L929.

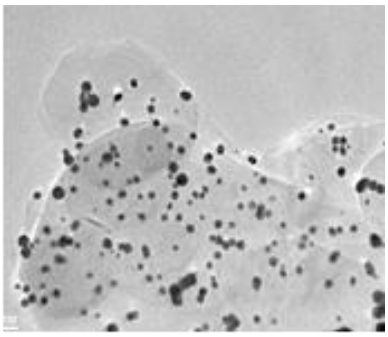
Komercyjny heksagonalny azotek boru wymagał wcześniejszej eksfoliacji. Została ona wykonana za pomocą połączenia metody Hummersa (eksfoliacja chemiczna) oraz ultrasonikacji (eksfoliacja mechaniczna) [1-2].

Eksfoliowany h-BN został poddany funkcjonalizacji złotem przy pomocy kwasu chlorozłotowego i cytrynianu sodu. Nanocząstki złota osiągnęły średni rozmiar 12 nm.

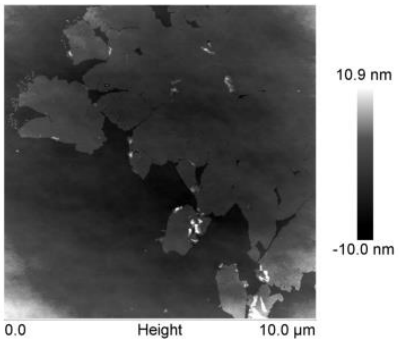
Badania kompozytu zostały przeprowadzone za pomocą technik TEM (rys. 1), AFM (rys. 2), spektroskopii UV-Vis oraz spektroskopii Ramana

Eksfoliowany h-BN został poddany funkcjonalizacji złotem przy pomocy kwasu chlorozłotowego i cytrynianu sodu. Nanocząstki złota osiągnęły średni rozmiar 12 nm.

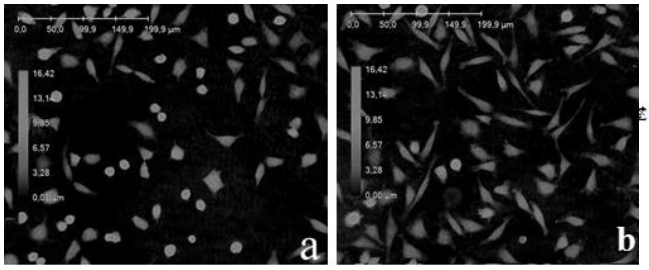
Badania *in vitro* objęły analizę morfologiczną komórek linii L929 poddanych inkubacji z kompozytem h-BN_AuNP przy użyciu mikroskopii świetlnej i holograficznej (rys. 3). Określenie aktywności metabolicznej komórek L929 po 48-godzinnej inkubacji z testowanym czynnikiem oraz określenie wpływu kompozytu na integralność błon komórkowych przy wykorzystaniu testu LDH oraz analizy zdolności komórek do wychwytu czerwieni obojętnej (NRU) (rys. 4).



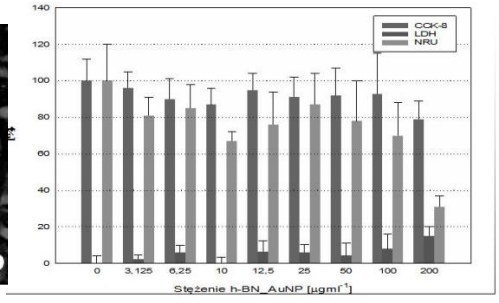
Rys. 1. Zdjęcie TEM przedstawiające nanokompozyt h-BN_AuNP.



Rys. 2. Zdjęcie AFM przedstawiające nanokompozyt h-BN_AuNP.



Rys. 3. Komórki linii L929 po 1 h (a) i 12 h (b) inkubacji z kompozytem h-BN_AuNP.



Rys. 4. Wykres porównawczy badań cytotoksyczności kompozytu h-BN_AuNP.

Literatura:

[1] Václav Štengl, Štengl et al. Nanoscale Research Letters 2014, 9:167.
[2] Jamie H. Warner, American Chemical Society February 11, 2010.

Otrzymywanie, charakterystyka oraz aktywność fotokatalityczna nanokompozytów GO-g-C_3N_4

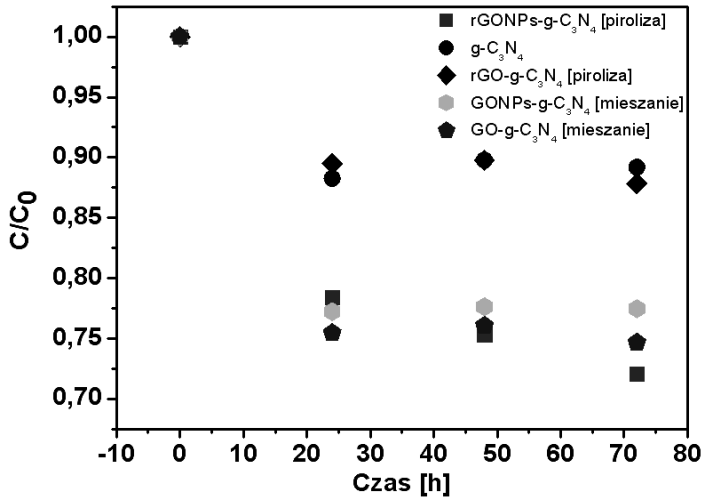
W. Kukułka, M. Aleksandrzak, B. Zielińska, E. Mijowska

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Al. Piastów 17, 70-315 Szczecin

Grafitowy azotek węgla (g-C_3N_4) jest uważany za najbardziej stabilną odmianę alotropową spośród różnych struktur C_3N_4. Został otrzymany po raz pierwszy w 1834 roku przez grupy badawcze Berzeliusa oraz Liebiga [1]. Jest to materiał o kilku interesujących właściwościach, które mogą mu nadać przewagę nad półprzewodnikami ceramicznymi. Po pierwsze g-C_3N_4 składa się wyłącznie z atomów węgla i azotu, które są powszechnie dostępne. Po drugie pasmo wzbronione w przypadku g-C_3N_4 jest korzystnie umiejscowione w obszarze widzialnym – z pasmami walencyjnym i przewodnictwa w pobliżu potencjałów utleniania i redukcji wody [2].

Celem przedstawionych badań była preparatyka grafitowego azotku węgla oraz nanokompozytów zawierających g-C_3N_4 i różne struktury oparte na grafenie przy pomocy dwóch różnych metod - bezpośrednią pirolizę mieszaniny melaminy ze strukturami opartymi na grafenie lub mieszanie tych struktur z gotowym, wcześniej otrzymanym azotkiem węgla. Otrzymane materiały zostały przebadane metodami analitycznymi takimi jak: spektroskopia w podczerwieni (IR), Ramana i UV-VIS, dyfraktometria rentgenowska (XRD), mikroskopia sił atomowych (AFM) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).

Badane w pracy materiały mają duży potencjał zastosowania w reakcjach utleniania związków organicznych, elektrokatalizie, fotokatalitycznym rozkładzie wody pod wpływem światła widzialnego oraz fotodegradacji zanieczyszczeń. Aktywność otrzymanych kompozytów badano w reakcji fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności światła widzialnego (Rys. 1).



Rys. 1. Fotokatalityczny rozkład fenolu przy naświetlaniu światłem widzialnym (> 400 nm) w obecności katalizatorów w postaci g-C_3N_4 i otrzymanych kompozytów

Literatura:

[1] J. Liebig, Ann. Pharm. 1834, 10, 1.
[2] K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 2655.

Podziękowania: *Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr projektu 2015/19/D/ST5/0192.*

Adsorption and electrochemical properties of reduced graphene oxide in comparison with activated carbon in 2,4-D herbicide solution

L. Lipinska[1], J. Jagiełło, K. Skrzypczyńska[2], K. Kuśmierek[2], A. Świątkowski[2]

[1]Institute of Electronic Materials Technology, 01-919 Warsaw, Poland,
[2]Institute of Chemistry, Military University of Technology, 00-908 Warsaw, Poland
e-mail: joanna.jagiello@itme.edu.pl

Reduced graphene oxide (rGO) was used as an adsorbent and a modifier of carbon (graphite) paste electrode. RGO was prepared as follows: in the first stage graphite (Asbury Carbons, particle diameter: 300-425 μm) was oxidized using the modified Hummers method [1]. After purification and exfoliation the graphene oxide was subjected to the chemical reduction [2]. After re-cleaning the reduced graphene oxide has been dried.

For comparison modified activated carbon R3ex (Norit) was applied. It was prepared by heat treatment at 1800°C in argon atmosphere in order to reduce its specific surface area [3]. That allow to obtain carbon material (AC) of surface area close to rGO. The BET surface areas of both materials (rGO and AC) were equal to 479 m^2/g and 550 m^2/g, respectively. For each of prepared carbon materials the adsorption isotherms of 2,4-D herbicide from aqueous solutions were determined. To describe the adsorption data the Langmuir and Freundlich isotherm equations were applied. It can be seen that Langmuir equation in linear form $C_e/q_e = f(C_e)$ slightly better fit experimental data than Freundlich isotherm equation. Obtained from Langmuir equation amount of adsorbate at complete monolayer coverage for rGO is almost 30% higher than for AC, However, the order of specific surface is reversed, for AC is almost 15% higher than for rGO.

Differential pulse voltammetric (DPV) measurements were performed in an Autolab potentiostat/galvanostat (model PGSTAT 20, Eco Chemie B.V., The Netherlands) connected to a desktop computer and controlled by a GPES 4.9 software. All voltammograms were registered from 0 to +1.5 V at a sweep rate of 50 mV/s, the pulse height and width were set as 50 mV and 50 ms, respectively. The differential pulse voltammetry measurements were performed with a three electrode system, including the modified carbon paste electrodes (CPE) as working electrode, a platinum wire as counter electrode, and saturated calomel electrode as reference electrode. The carbon paste was prepared by thoroughly mixing graphite powder with paraffin oil in a mortar with pestle. The modified carbon paste electrodes were prepared by mixing graphite powder and modifier (5 or 10%) with paraffin oil. The research was carried out in a 0.5 mM 2,4-D solution in 0.1 M Na_2SO_4. Adding of modifier (rGO or AC) to the paste graphite + paraffin oil led to the significant increase of peak current of recorded DPV curves. The greater applied content of each modifier (10%) gave markedly higher values of peak current. In the case of both contents of modifiers one can observe higher peak currents for carbon paste electrodes with rGO.

Considering the results of adsorption and voltammetric measurements can be concluded that rGO is better adsorbent as well as electrode material (modifier).

References:

[1] W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339-1339.
[2] Q. Ma, J. Song, C. Jin, Z. Li, J. Liu, S. Meng, J. Zhao, Y. Guo, Carbon 54 (2013) 36-41.
[3] S. Biniak, M. Pakuła, A. Świątkowski, M. Bystrzejewski, S. Błażewicz, J. Mater. Res. 25 (2010) 1617–1628.

Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of Fe(III) and Ni(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide

W. Konicki[a], M. Aleksandrzak[b], E. Mijowska[b]

[a]*Department of Integrated Transport Technology and* Environmental *Protection, Maritime University of Szczecin, H. Pobożnego St. 11, 70-507 Szczecin, Poland.*
[b]*Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology, Pułaskiego St. 10, 70-322 Szczecin, Poland.*

In this work, the adsorption behavior of Iron(III) and Nickel(II) ions on graphene oxide from aqueous solutions was investigated using the parameters such as initial ions concentration (5-25 $mg \cdot L^{-1}$), initial pH (4-11) and temperature (20-60^{O}C). Graphene oxide was characterized by AFM, FTIR, TGA, Raman spectroscopy and zeta potential. The equilibrium data were analyzed by the Langmuir and Freundlich models of adsorption. The adsorption data fitted well the Langmuir isotherm model for both ions. The maximum monolayer adsorption capacity for Fe(III) and Ni(II) was found to be 27.3 and 35.6 $mg \cdot g^{-1}$, respectively. Pseudo-first-order, pseudo-second-order models and the intraparticle diffusion model were used to describe the kinetic data. The results showed that the adsorption kinetics was controlled by a pseudo-second-order model for adsorption of Fe(III) and Ni(II) onto graphene oxide. Additionally, the thermodynamic parameters such as enthalpy ($H\Delta^{O}$), entropy (ΔS^{O}) and Gibbs free energy (ΔG^{O}) were calculated, indicating that the adsorptions of both ions was spontaneous and endothermic in nature.

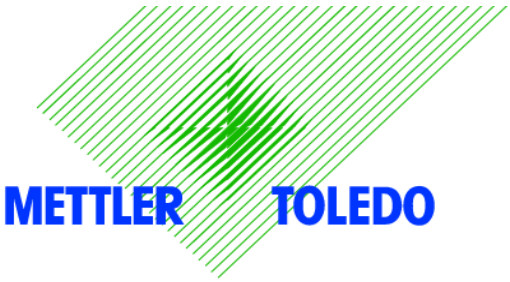
Adsorption of nonionic dye Direct Green 97 from aqueous solutions by graphene oxide

W. Konicki[a], M. Aleksandrzak[b], E. Mijowska[b]

[a]*Department of Integrated Transport Technology and* Environmental *Protection, Maritime University of Szczecin, H. Pobożnego St. 11, 70-507 Szczecin, Poland.*
[b]*Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology, Pułaskiego St. 10, 70-322 Szczecin, Poland.*

The removal of nonionic dye Direct Green 97 from an aqueous solution using a graphene oxide, as adsorbent was studied. The adsorbent was characterized by Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Atomic Force Microscopy (AFM) and zeta potential measurements. Adsorption experiments were carried out as batch studies at different pH (3-11), temperature (20-60^{O}C) and initial dye concentration (10-50 mg·L^{-1}). The experimental data were analysed by the linear form of Langmuir and Frendlich isotherm models and showed a good fit with the Langmuir isotherm model with a maximum monolayer adsorption capacity of 11.7 mg·g^{-1} at 20^{O}C. Kinetic adsorption data were analyzed using the pseudo-first-order kinetic model, the pseudo-second-order kinetic model and the intraparticle diffusion model. Adsorption kinetic was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. The calculated thermodynamic such as entropy of adsorption (ΔS^{O}), enthalpy of adsorption (ΔH^{O}) and Gibbs free energy (ΔG^{O}) showed that the adsorption of Direct Green 97 onto graphene oxide was spontaneous and endothermic in nature.

W konferencji wzięły udział następujące firmy:



INDEKS AUTORÓW

A

Aksienionek M. 22
Aleksandrzak M. 98, 100, 101
Augustyniak M. 15
Augustyniak-Jabłokow M. 15

B

Babiński A. 85, 90, 92
Bala Ł. 63
Banaś J. 67
Baranowski J.M. 35, 36
Barylak M. 28
Bączyk M. 90
Biedka A. 30
Biegańska A. 55
Biegun M. 29, 30, 32
Binder J. 12
Biniak S. 94
Bogucki A. 19
Bożek R. 65
Busiakiewicz A. 11, 35, 37

C

Caban M. 82
Cendrowski K. 55
Chen X. 17
Ciesielski W. 56, 70, 82, 91

D

Dąbrowski P. 11, 35, 36, 37
Domański S. 90
Drabowicz J. 56, 70, 91
Dudziak M. 96
Dziewięcka M. 15

E

Echegoyen L. 76, 77
El Fray M. 30, 32

F

Farczak Ł. 78
Folentarska A. 82
Frączek-Szczypta A. 26

G

Gawarecka A. 87
Gąsiorowski A. 20
Godlewski S. 62
Gołasa K. 90
Gourdon A. 62
Goździk P. 28
Grajek H. 18, 78, 79
Gryglewicz G. 72
Grzeszczyk M. 90

H

Huczko A. 44

J

Jabłoński P. 78
Jagiełło J. 22, 24, 99
Jagusiak A. 42
Jałochowski M. 36
Jamróz A. 51
Jędrzejczak-Silicka M. 80, 96
Jonik J. 18, 78, 79

K

Kapica-Kozar J. 66, 71
Kapusta C. 23
Karnas E. 24
Kazimierczak P. 38
Kaźmierczak P. 65
Kędziora K. 95
Kisielewska A. 41, 50, 75
Klosek K. 92
Klusek Z. 11, 35, 36, 37, 38
Kolmer M. 62
Kondratowicz I. 39
Konicki W. 100, 101
Kończyk J. 82
Kopciuszyński M. 36
Korgul A. 90
Kowalczyk Ł. 66, 71
Kowalczyk P.J. 11, 35, 37
Kozłowski W. 11, 35, 37
Kruk M. 20

Kukułka W. 98
Kulawik D. 56, 70, 82, 91
Kumirska J. 82
Kurcz M. 24, 44
Kurp K. 24
Kurzawski M. 28
Kusiak-Nejman E. 66, 71
Kuśmierek K. 99

L

Leniart A. 86
Lewandowska K. 19
Lewandowski W. 86
Lipińska L. 22, 24, 35, 99
Lutsyk I. 35, 36

Ł

Łacińska E.M. 63, 85
Łopion A. 65
Łysiak J. 85, 92

M

Majchrzycki Ł. 15
Majewski J.A. 20, 34, 51
Makiewicz P. 30, 32
Marchwiany M. 20
Matias D. 30, 32
Michalik J. 23
Michalkiewicz B. 87
Michalska A. 26
Mijowska E. 17, 29, 30, 32, 54, 55, 80, 96, 98, 100, 101
Morawski A.W. 66, 71
Mykhailiv O. 77

N

Noga S. 24
Nogajewski K. 63, 90

O

Olszowski P. 62
Ozga P. 23

P

Pakuła K. 65
Pasternak I. 36
Pavliuk V. 56, 70
Penkala K. 29, 30, 32
Perkowska P. 92
Perużyńska M. 28
Piwoński I. 41, 50, 75
Płońska-Brzezińska M.E. 76, 77
Podolski J. 30, 32
Podsiadło K. 28
Popielska M. 20
Potemski M. 63, 90
Przeniosło Ł. 30
Purchała M. 18, 78, 79
Pyzalska M. 56

R

Raczyński M. 30
Radecka M. 67
Rakoczy R. 54, 80
Reszka A. 92
Rogala M. 11, 35, 36, 37
Rosiak N. 19
Ruszała G. 80
Rutkowski L. 18
Rykowska I. 95

S

Sachwanowicz W. 28
Sadek M. 20
Sadowski W. 39
Sekuła M. 24
Shi X. 17
Shylko E. 34
Siedlec R. 52
Skalski Ł. 28
Skierkowski A. 34
Skrzypczyńska K. 99
Sobanska M. 92
Spilarewicz-Stanek K. 41, 50, 75
Stępniewski R. 12, 65
Stobiński L. 65, 94
Strachowski T. 24
Strąk C. 52
Strupiński W. 12, 36
Strzelczyk R. 15
Szkudlarek A. 23
Szreoder P. 94
Szuniewicz J. 90

Szustakiewicz P. 86
Szymonski M. 62

Ś

Świątkowski A. 99
Świetlik R. 19

T

Trenczek-Zając A. 67
Trykowski G. 94
Tulik P. 90

U

Urbaś K. 29, 32, 80

W

Walasek M. 83
Wanag A. 66, 71
Wasiak W. 95
Wasilewski B. 74
Wawer T. 79
Wedel-Grzenda A. 26
Werwiński M. 74
Wiench P. 72
Własny I. 35, 38
Woluntarski M. 22
Wróblewska A. 83, 87
Wysmołek A. 12, 38, 63, 65, 85, 90, 92

Z

Zdanowska S. 56, 91
Zdyb R. 36
Zenderowska A. 55
Zhang S. 17
Zielińska B. 98
Zinkiewicz M. 90
Zuba-Surma E. 24
Zubyk H. 76
Zuzak R. 62
Zytkiewicz Z.R. 92

Ż

Żelechowska K. 39