



Wniosek o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego wraz z załącznikami

Dr inż. Kamila Żelechowska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska
Ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
Tel: 58 348 66 16
e-mail: kamila.zelechowska@pg.edu.pl

Spis treści

1	Przebieg dotychczasowej pracy naukowej.....	3
1.1	Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	3
1.2	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
2	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):.....	4
3	Wstęp	6
4	Funkcjonalizacja nanorurek węglowych.....	7
4.1	Uzasadnienie podjęcia tematyki	7
4.2	Funkcjonalizacja nanorurek węglowych	11
4.3	Charakteryzowanie otrzymanych materiałów	15
4.4	Zastosowanie funkcjonalizowanych nanorurek węglowych	18
5	Pochodne grafenu.....	21
5.1	Wprowadzenie	21
5.2	Hydrożele i aerożele z rGO	23
5.3	Fosfonowe pochodne grafenu.....	26
5.4	Zastosowanie pochodnych grafenu	29
6	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	31



1 Przebieg dotychczasowej pracy naukowej

1.1 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 24 września 2009 – uzyskano z wyróżnieniem stopień doktora nauk technicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska. Tytuł rozprawy: „Nanorurki węglowe modyfikowane ugrupowaniami elektrochemicznie aktywnymi. Synteza, charakterystyka i zastosowanie”. Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Biernat; Recenzent 1: prof. dr hab. inż. Maria Bocheńska; Recenzent 2: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder.
- październik 2006-marzec 2009 – Podyplomowe Studium Pedagogiczne na Uniwersytecie Gdańskim uprawniające do pracy nauczyciela
- czerwiec 2006 – ukończono I-semestralne Studium Specjalistycznego Języka Angielskiego na Politechnice Gdańskiej
- 21 kwietnia 2005 – uzyskano z wyróżnieniem tytuł zawodowy mgr inż., Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

1.2 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- sierpień 2012 - styczeń 2013: urlop macierzyński
- luty 2010: zatrudnienie na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej
- październik 2009 - luty 2010: urlop macierzyński

2 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Tytuł osiągnięcia naukowego: „Funkcjonalizacja nanostruktur węglowych – od syntezy do zastosowań”.

Spis prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

H-1 Nazaruk E., Karaśkiewicz M., Żelechowska K., Biernat J.F., Rogalski J., Bilewicz R. Powerful connection of laccase and carbon nanotubes. *Material for mediator-free electron transport on the enzymatic cathode of the biobattery*. Electrochemistry Communications 14 (2012) 67–70

H-2 Stolarczyk K., Sepelowska M., Łyp D., Żelechowska K., Biernat J.F., Rogalski J., Farmer K.D., Roberts K.P., Bilewicz R., 2012, *Hybrid battery based on arylated carbon nanotubes and laccase*, *Bioelectrochemistry* 87 (2012) 154-163

H-3 Karaśkiewicz M., Nazaruk E., Żelechowska K., Biernat J. F., Rogalski J. R. Bilewicz. *Fully enzymatic mediatorless fuel cell with efficient naphthylated carbon nanotube–laccase composite cathodes*. Electrochemistry Communications 20 (2012) 124–127

H-4 Stolarczyk K., Łyp D., Żelechowska K., Biernat J.F., Rogalski J., Bilewicz R., *Arylated Carbon Nanotubes for Biobatteries and Biofuel Cells*. Electrochimica Acta 79 (2012) 74– 81

H-5 Żelechowska K., Stolarczyk K., Łyp D., Rogalski J., Roberts K.P., Bilewicz R., Biernat J.F. *Aryl and N-arylamide carbon nanotubes for electrical coupling of laccase to electrodes in biofuel cells and biobatteries*. Biocybernetics and Biomedical Engineering, 33 (2013) 235-245

H-6 Stolarczyk K., Kizling M., Majdecka D., Żelechowska K., Biernat J.F., Rogalski J., Bilewicz R. *Biobatteries and biofuel cells with biphenylated carbon nanotubes*. *Journal of Power Sources* 249 (2014) 263-269



- H-7** Żelechowska K., B. Trawiński B., Dramińska S., Majdecka D., Bilewicz R., Kusz B. *Oxygen biosensor based on carbon nanotubes directly grown on graphitic substrate*. Sensors and Actuators B 240 (2017) 1308–1313
- H-8** Kondratowicz I., Żelechowska K., Nadolska M., Jazdzewska A. Gazda M. *Comprehensive study on graphene hydrogels and aerogels synthesis and their ability of gold nanoparticles adsorption*. Colloids and Surfaces A. 528 (2017) 65-73
- H-9** Żelechowska K. Kondratowicz I., Sadowski W. *3D porous graphene-based structures- synthesis and applications* in *Carbon Nanotechnology*, One Central Press, 2015, ISBN (eBook): 978-1-910086-11-7
- H-10** Żelechowska K., Kondratowicz I., Gazda M. *Graphene hydrogels with embedded metal nanoparticles as efficient catalysts in 4-nitrophenol reduction and methylene blue decolorization*. Pol. J. Chem. Tech. 18(4), (2016) 47-55.
- H-11** Żelechowska K., Prześniak-Welenc M., Łapiński M., Kondratowicz I., Miruszewski T. *Fully scalable, one-pot method for phosphonic graphene derivative production*. *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 1094–1103.



3 Wstęp

Interdyscyplinarność nanotechnologii sprawia, że rozwija się ona dynamicznie i wielotorowo. Pokazują to choćby Nagrody Nobla przyznane w ostatnich kilku dekadach. Wśród nagrodzonych osiągnięć z dziedziny fizyki i chemii znaleźć można kilka przykładów, które w sposób bezpośredni związane są nanotechnologią. Są to nie tylko badania nad nanomateriałami, jak fulereny (Curl, Kroto, Smalley, Nagroda Nobla w 1996) lub grafen (Gejm, Novoselov, Nagroda Nobla w 2010), ale także o rozwoju metod i narzędzi umożliwiających badania nad skomplikowanymi zagadnieniami z pogranicza różnych dziedzin. To wyraźnie pokazuje silną pozycję nanotechnologii w świecie nauki i daje motywację do prowadzenia prac obejmujących tę tematykę. Znaczna część światowych badań z obszaru nanotechnologii dotyczy nanostruktur węglowych. Zwłaszcza nanorurki węglowe (CNTs) oraz grafen i jego pochodne (np. tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu) cieszą się dużym zainteresowaniem, wynikającym z ich niezwykłych właściwości. Mowa tu o rozwiniętej powierzchni właściwej, wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz szczególnych właściwościach elektrycznych. Kombinacja tych trzech cech sprawia, że możliwości aplikacyjne tych nanostruktur obejmują bardzo szeroki wachlarz, a liczba prac poświęconych ich perspektywicznym zastosowaniom wciąż rośnie. Obok zastosowań nanostruktur węglowych w elektronice, drugim silnie eksploatowanym obszarem jest inżynieria materiałowa. W obrębie inżynierii materiałowej w ostatnich latach rozwinął się nowy kierunek badań nad nanostrukturami węglowymi – chemiczna funkcjonalizacja – istotny zwłaszcza w kontekście aplikacyjnym. Przyłączając grupy funkcyjne do nanostruktur węglowych można otrzymać materiały o pożądanym właściwościach dla konkretnych zastosowań. Opierając się na wynikach moich prac badawczych, mogę stwierdzić, że dobrym przykładem ilustrującym powyższe stwierdzenie jest chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych, mająca na celu otrzymanie materiału wykorzystywanego do konstrukcji bioelektrod. Zagadnienie to zostało przedstawione w serii publikacji oznaczonych jako **H1-H7** w spisie prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, prezentowane na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych oraz omówione w punkcie 4 niniejszego opracowania. Drugim z badanych przeze mnie materiałów jest tlenek grafenu (GO). Chemia tlenku grafenu to złożone zagadnienie, w którym można wyodrębnić dwa główne nurty: redukcję do zredukowanego tlenku grafenu (rGO) oraz chemiczną funkcjonalizację.



Przykłady obydwu podejść zostały omówione w serii prac **H8-H12** wraz z podsumowaniem zawartym w rozdziale 5. Prace naukowe nad GO i rGO były również punktem wyjścia do przygotowania publikacji o charakterze dydaktycznym (pozycja II. 1.3 w załączniku 1). Zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania nowych materiałów, jakim jest GO, w nauczaniu podstawowych koncepcji chemii. Może to znacząco zwiększyć atrakcyjność prowadzonych zajęć.

Obok badań nad funkcjonalizacją nanostruktur węglowych, interesuję się syntezą nanomateriałów, głównie metodami tzw. mokrej chemii. Za ważne osiągnięcie uważam wydanie książki pt. „Nanotechnologia w praktyce” (PWN, 2016), która jest efektem mojej kilkuletniej pracy naukowo-dydaktycznej, obejmującej zagadnienia związane z nanotechnologią. Jest to pozycja raczej o charakterze edukacyjnym, jednakże trudno mówić o wartościach dydaktycznych publikacji bez występującego w niej aspektu naukowego. Z kolei typowo naukowym dorobkiem dotyczącym syntezy nanostruktur są publikacje opisujące otrzymywanie ZnO (Rozdział II, pozycja 1.1 i 2.5 w Załączniku 1) oraz Eu_2O_3 (Rozdział II, pozycja 1.1 w Załączniku 1) przy udziale bakteriofagów. Wyniki tych prac zostaną krótko omówione w rozdziale 6.

Od dłuższego czasu współpracuję z firmą Orplast sp.j. z siedzibą w Gdańsku, zajmującą się produkcją artykułów codziennego użytku, głównie pojemników z tworzyw sztucznych. W wyniku tej współpracy wytworzono nowe pojemniki wyposażone w uchwyty i rączki z materiału o właściwościach bakteriobójczych. Krótki opis badań związanych z tą tematyką znajduje się punkcie 6.

4 Funkcjonalizacja nanorurek węglowych

4.1 Uzasadnienie podjęcia tematyki

Jak wspomniano we wstępie funkcjonalizacja nanorurek węglowych miała na celu otrzymanie materiału wykorzystywanego do konstrukcji bioelektrod. Bioelektrody stanowią część m.in. bioczynników, biologicznych ogniw paliwowych oraz biobaterii. Ogniwa paliwowe to urządzenia przekształcające energię reakcji chemicznych w energię elektryczną. W ogniwach paliwowych na katodzie zachodzi reakcja redukcji tlenu, a na anodzie reakcja utleniania paliwa. Aby reakcja redukcji tlenu zachodziła



w wystarczającym stopniu i z odpowiednią szybkością niezbędne jest zastosowanie katalizatorów. Gdy jako katalizatory wykorzystuje się enzymy lub mikroorganizmy, ogniwo paliwowe nazywane jest biologicznym ogniwem paliwowym, lub w skrócie bioogniwem. Enzymatyczne bioogniwa paliwowe są interesującym alternatywnym źródłem energii, wykorzystującym enzymy do konwersji energii chemicznej w elektryczną. Zbudowane są z dwóch elektrod, na których zachodzą katalizowane przez odpowiednio dobrane enzymy reakcje utleniania i redukcji. Typowym rozwiązaniem jest bioogniwo glukozowo/tlenowe, w którym jako enzymy anodowe stosuje się oksydazę lub dehydrogenazę glukozową, natomiast enzymami katodowymi są wielomiedziowe oksydoreduktazy, jak np. lakaza lub oksydaza bilirubinowa. Lakazy wykorzystują tlen cząsteczkowy do utlenienia różnego typu związków: organicznych i nieorganicznych. Katalizują one czteroelektronową redukcję tlenu molekularnego bezpośrednio do wody, z jednoelektronowym utlenieniem substancji redukującej. Dzięki zastosowaniu biokatalizatorów, bioogniwa paliwowe, w porównaniu do ogniw paliwowych, mogą działać w łagodniejszych, zbliżonych do otoczenia warunkach: w roztworach obojętnych, w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym. W związku z tym sporo uwagi poświęca się badaniom nad wszczepialnym bioogniwem, wykorzystującym substancje występujące w płynach ustrojowych np. glukozę i tlen dla ogniwa glukozowo/tlenowego. Wszczepialne bioogniwa mogłyby zasilać urządzenia dozujące (np. pompę insulinową) lub służące diagnostyce klinicznej i profilaktyce medycznej (np. czujnik glukozy). Znane są również tzw. bioogniwa hybrydowe, nazywane także biobateriami. W tych urządzeniach jedna z bioelektrod zastąpiona zostaje elektrodą metaliczną. Pierwszym krokiem w stronę realnych zastosowań bioogniw jest opracowanie konstrukcji bioelektrod, zapewniających długotrwałe i efektywne przenoszenie elektronów między enzymem a elementem przewodzącym. Sposób w jaki enzym wymienia elektrony z elektrodą ma kluczowe znaczenie dla pracy bioogniwa paliwowego. Ważne jest, aby przenoszenie elektronów zachodziło w sposób możliwie najprostszy a przy tym efektywny. Okazało się, że istnieją enzymy, które są zdolne wymieniać elektrony bezpośrednio z elektrodą. Zjawisko bezpośredniego przeniesienia elektronów (DET – *Direct Electron Transfer*) pomiędzy enzymem a elementem przewodzącym zaobserwowano pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, dla układu lakaza lub cytochrom c i elektroda z tlenku indy lub rtęciowa. Późniejsze prace udowodniły



możliwość DET na elektrodach z węgla szklanego (GC), materiału obecnie najczęściej wykorzystywanego do konstrukcji bioelektrod. W praktyce jednakże bezpośrednia wymiana elektronów z elektrodą jest niewystarczająca i zbyt powolna. W takich przypadkach stosuje się tzw. mediatory, czyli elektrochemicznie aktywne, małowczątkowe związki lub polimery o właściwościach redoks, aby pośredniczyły w przenoszeniu elektronów. Takie wspomaganie przeniesienia elektronów określa się w skrócie MET, od angielskiej nazwy *Mediated Electron Transfer*. Z zastosowaniem mediatorów wiąże się kilka niedogodności, a mianowicie różna stabilność i selektywność mediatora, termodynamiczne straty na skutek niedopasowania potencjałów mediatora i enzymu, dodatkowe koszty związane z produkcją mediatora i konieczność mieszania, gdy mediator jest rozpuszczony w elektrolicie. Jak wykazałam w swojej rozprawie doktorskiej oraz w szeregu publikacji naukowych (Rozdział II, pozycje 1.7-1.10 w Załączniku 1) część z tych problemów udało się wyeliminować przyłączając mediatory do nanorurek węglowych. Niemniej jednak, z uwagi na jednostopniowy przebieg, mechanizm DET jest bardziej atrakcyjny niż MET. Daje realne szanse na praktyczne wykorzystanie bioogniw, wraz z ich jednoczesną miniaturyzacją. Przełomowym było doniesienie Blanforda¹ i innych, którzy wykazali, że reszta antracenu przyłączona do powierzchni węgla szklanego może oddziaływać z lakazą w sposób nazwany przez nich „wtyczka-gniazdko”. Ideę tę zobrazowano na Rys. 2.1. Lipofilowa reszta antrylowa posiada odpowiednie wymiary, aby penetrować do centrum aktywnego, zakotwicząc enzym na powierzchni elektrody. Enzym zyskuje odpowiednią orientację względem elektrody, a układ wiązań sprzężonych w aryłu wspomaga przenoszenie elektronów między powierzchnią elektrody a centrum aktywnym enzymu. Jednakże nie obserwuje się tu reakcji redoks jak w przypadku dotychczas stosowanych mediatorów i stąd proces został opisany przez Blanforda jako DET.

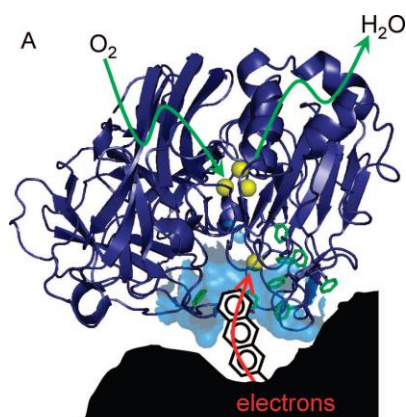
W pracach prowadzonych po doktoracie skupiałam się na znalezieniu takich rozwiązań, które pozwoliłyby na zwiększenie efektywności wymiany elektronów między enzymem katodowym, lakazą i elektrodą z węgla szklanego bez udziału związków redoks.

¹ Ch.F. Blanford et al. Chem. Commun., 2007, 0: 1710-1712



Opierając się na powyższych doniesieniach literaturowych oraz na wynikach prac własnych można stwierdzić, że gęstość prądu uzyskiwanego na biokatodzie powinna zależeć od:

- (i) rodzaju materiału elektrodowego
- (ii) ilości dostępnych grup arylowych
- (iii) powinowactwa enzymu do wybranego aryłu.



Rys. 4.1 Oddziaływanie pomiędzy lakazą a powierzchnią elektrody z przyłączonymi antrydami zaproponowane przez Blanforda¹

Powyższe założenia zostały przedyskutowane w serii prac badawczych **H1-H6**. W pierwszej kolejności ważny jest dobór materiału przewodzącego do konstrukcji bioelektrody. Elektrody z węgla szklistego to standard w badaniach elektrochemicznych. Jednym z często wybieranych materiałów, służących do modyfikacji ich powierzchni są nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe przewodzą prąd elektryczny, posiadają rozwiniętą powierzchnię (kilkaset m^2/g), poddają się funkcjonalizacji chemicznej w określonych warunkach, natomiast są odporne chemicznie w warunkach pracy biokatody. Wykazano również bezpośrednie przeniesienie elektronów dla lakazy zaadsorbowanej na nanorurkach.

Jeśli założony mechanizm jest słuszny, ilość enzymów będących w kontakcie z elektrodą powinna zależeć od ilości przyłączonych aryli. Im więcej będzie grup przyłączonych do elektrody, tym więcej enzymów może zostać immobilizowanych na jej powierzchni. Jednakże na płaskiej powierzchni elektrody możliwość przyłączenia grup arylowych jest ograniczona. Wskutek zwiększenia powierzchni właściwej elektrody poprzez naniesienie sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych zostaje

istotnie zwiększona ilość reszt arylowych, co prowadzi do immobilizacji większej ilości enzymów i tym samym można oczekiwać większej gęstości prądu rejestrowanego na biokatodzie. Co więcej, chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych jest zagadnieniem dość dobrze poznanym i opisanym, dzięki czemu można zaproponować sposób funkcjonalizacji najbardziej korzystny dla danych potrzeb. Zagadnienie to zostało omówione w dalszej części autoreferatu.

Co więcej, nie tylko ilość, ale także rodzaj reszty przyłączonej do nanorurek będzie czynnikiem wpływającym na pracę biokatody. Biorąc powyższe pod uwagę przeprowadzono szereg reakcji chemicznych, w wyniku których otrzymano nanorurki węglowe funkcjonalizowane resztami aryli, takich jak fenyl, naftyl, antracyl, bifenyl oraz terfenyl. Zaproponowano kilka rozwiązań mających na celu otrzymanie pochodnych nanorurek selektywnie funkcjonalizowanych na końcach, bądź ścianach bocznych, co zostało omówione w punkcie 4.2.

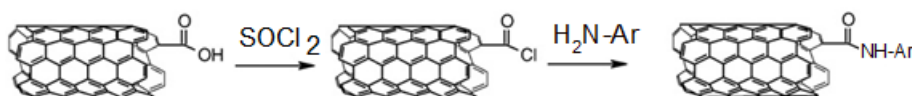
4.2 Funkcjonalizacja nanorurek węglowych

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych znacząco wpływa na ich właściwości fizykochemiczne i rozszerza możliwości aplikacyjne tej formy węgla. Badania dotyczące chemicznej funkcjonalizacji CNTs prowadzone są od lat, a bliżej zagadnienie to przybliżono w licznych pracach przeglądowych.² Obecnie stosowane metody funkcjonalizacji obejmują kowalencyjne przyłączanie grup do końców i ścian bocznych nanorurek, a także podejście oparte na oddziaływaniach niekowalencyjnych. Chemiczne utlenianie CNTs z wykorzystaniem m.in. mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i azotowego(V) było pierwszym przykładem funkcjonalizacji kowalencyjnej. W wyniku działania kwasów utleniających nanorurki ulegają skróceniu, a na ich końcach pojawiają się grupy tlenowe, głównie karboksylowe. Grupy te mogą być następnie przekształcane w wybrane pochodne na drodze reakcji znanych dla grup karboksylowych. Najczęstszym podejściem jest amidowanie lub estryfikacja. Przykłady

² a) S. Banerjee et al. Chem. Eur. J. 2003, 9: 18981-1908; b) S. Banerjee et al. Adv. Mater. 2005, 1: 17-29; c) A. Hirsch. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41: 1853-1859



wykorzystania reakcji amidowania karboksylowanych jednościennych nanorurek węglowych (SWCNTs) omówiono w pracach **H1-H6**. Ogólny schemat przedstawiono na Rys. 4.2. Metodą tą przyłączono do SWCNTs szereg pochodnych aromatycznych, wykorzystując odpowiednie aminy, takie jak: anilina, 2-aminonaftalen, 2-aminoantracen, 4-aminobifenyl oraz 4-amino-p-terfenyl.

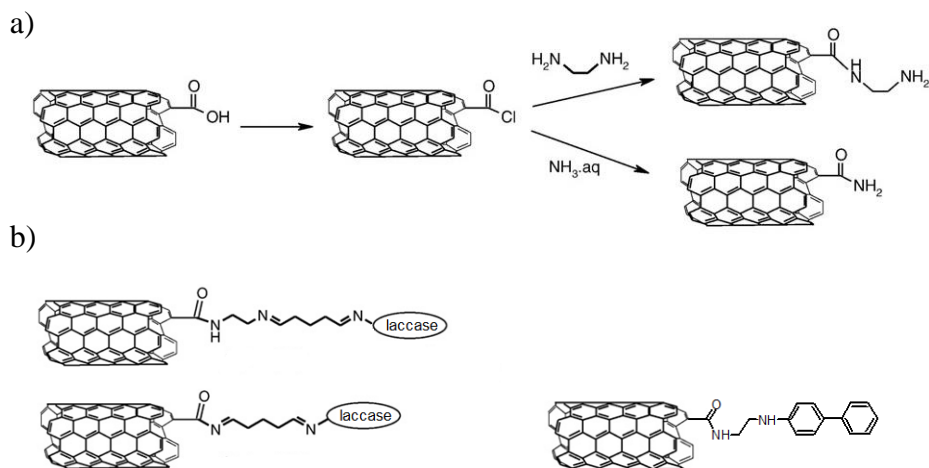


Rys. 4.2 Schemat reakcji amidowania karboksylowanych CNTs.

Analogiczne podejście zostało zaproponowane do otrzymywania SWCNTs z grupami aminowymi. W tym przypadku, karboksylowane nanorurki poddawano działaniu odpowiednio etylenodiaminy lub amoniaku, otrzymując pochodne przedstawione na Rys. 4.3a. Pochodne te zostały następnie wykorzystane do przyłączenia odpowiednich reszt arylowych, bądź enzymów. Przykładowe struktury pokazano na Rys. 4.3b. Miało to na celu otrzymanie pochodnych nanorurek z grupami aryłowymi lub enzymami przyłączonymi do SWCNTs łącznikami o różnej długości.

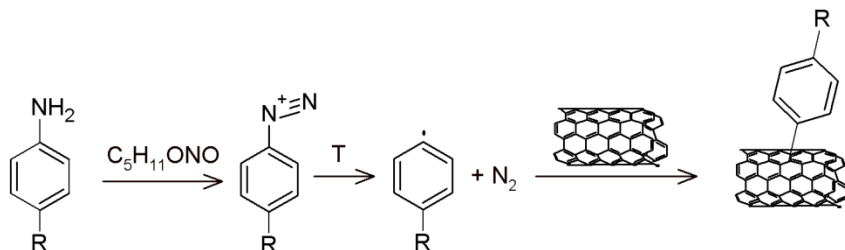
Obok reakcji utleniania CNTs, innym znanym podejściem są reakcje addycji. Jednym z praktycznych rozwiązań jest wolnorodnikowa addycja reszt organicznych powstających z odpowiednich soli diazoniowych. W reakcjach funkcjonalizacji CNTs można wykorzystać stabilne sole diazoniowe (np. tetrafluoroborany aryli diazoniowych) dodając je bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Jednakże wygodniejszym podejściem jest tworzenie soli diazoniowych *in situ* z odpowiednich amin w obecności CNTs. Nie ma wówczas konieczności przechowywania wrażliwych soli diazoniowych, oraz znacznie rozszerza się wachlarz pochodnych możliwych do otrzymania.

Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej odpowiedniej aminy oraz azotyn izoamylu prowadzi do powstania, a następnie homolitycznego rozpadu soli diazoniowej z utworzeniem rodnika arylowego, który może reagować z nanorurką tworząc wiązanie C-C (Rys. 4.4). Wolnorodnikowe arylowanie CNTs jest metodą uniwersalną, co zostało wykazane w szeregu prac (**H1-H7**).



Rys. 4.3 a) Schemat reakcji amidowania CNTs; b) przykłady otrzymanych struktur odpowiednio z przyłączonymi enzymami lub arylami

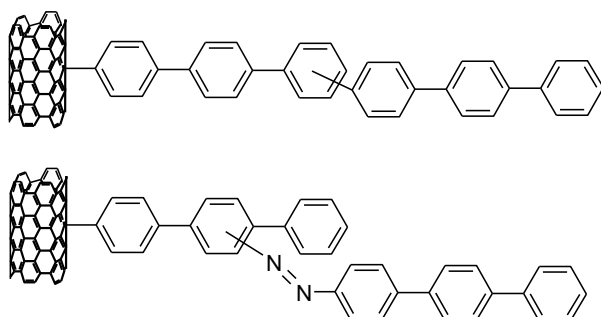
Otrzymano pochodne SWCNTs z resztami fenylowymi, naftyłowymi, antryłowymi, bifenyłowymi i terfenylowymi. W pracy **H8** wykazano skuteczność opisaną metodą do funkcjonalizacji pionowo uporządkowanych struktur, tzw. lasów nanorurek.



Rys. 4.4 Schemat wolnorodnikowej funkcjonalizacji CNTs

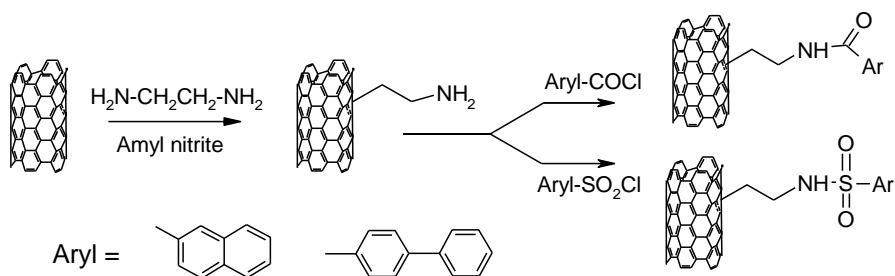
Ogólnie można przyjąć, że z uwagi na mały stosunek liczby atomów na końcach do wszystkich atomów budujących nanorurkę, ilość grup funkcyjnych przyłączanych do ścian bocznych SWCNTs, np. w reakcji wolnorodnikowej, jest znacznie większa niż w omówionej poprzednio funkcjonalizacji na końcach SWCNTs. Stąd, takie podejście powinno być bardziej korzystne do zrealizowania założenia (ii), czyli jak największej ilości grup funkcyjnych przyłączonych do nanorurek. Jednakże, zachodzące w mieszaninie reakcyjnej reakcje prowadzą do utworzenia wielu produktów ubocznych. Możliwe jest przyłączanie kolejnych cząsteczek arylu do arylu już przyłączonych do SWCNTs oraz do tych będących w roztworze. Prowadzi to do powstania mieszaniny pochodnych SWCNTs z rozgałęzionymi podstawnikami oraz trudnych do usunięcia polimerowych produktów obecnych w roztworze. Możliwe struktury

sfunkcjonalizowanych SWCNTs pokazano na Rys. 4.5, na przykładzie terfenylu. Taka dendrytyczna struktura podstawników może utrudniać oddziaływanie z enzymem, ze względu na zawadę steryczną. Również ze względu na zwiększającą się odległość od SWCNTs wraz ze zwiększającym się stopniem rozgałęzienia przenoszenie elektronów staje się mniej efektywne. Dodatkowo, w wyniku reakcji powstają długołańcuchowe pochodne, które trudno jest usunąć z mieszaniny reakcyjnej. Wymaga to przeprowadzenia wielokrotnego, żmudnego procesu odmywania, wykorzystując całą gamę rozpuszczalników. Najlepsze efekty daje użycie dimetyloformamidu, pirydyny, chloro- lub dichlorobenzenu – rozpuszczalników toksycznych i szkodliwych dla środowiska.



Rys. 4.5 Przykładowe struktury otrzymywane w reakcji wolnorodnikowego aryłowania SWCNTs, wykorzystując 4-amino-p-terfenyl jako substrat

Z tego względu zaproponowano odmienne podejście do funkcjonalizacji SWCNTs na ścianach bocznych, takie które eliminuje wady omówione powyżej i jednocześnie zapewnia wysoki stopień obsadzenia nanorurek grupami funkcyjnymi. W pierwszym etapie przeprowadzono również wolnorodnikową addycję, wykorzystując jednakże alkilową sól diazoniową powstałą z etylenodiaminy (Rys. 4.6). Otrzymano w ten sposób SWCNTs z grupami aminoetylowymi przyłączonymi do ścian bocznych, do których następnie przyłączano reszty wybranych aryli.



Rys. 4.6 Dwuetapowa droga syntezy pochodnych CNTs aryłowanych na ścianach bocznych

Warto zauważyć, że w reakcji tej powstają nierozgałęzione pochodne; aryle przyłączone są krótkimi łańcuchami do ścian bocznych SWCNTs, co daje możliwość odpowiedniego oddziaływania enzymu z resztą arylową i pomyślnego przenoszenia elektronów. Oczywiście z reagentów obecnych w roztworze mogą powstawać tutaj również długołańcuchowe pochodne, które jednak w przeciwieństwie do arylowych polimerów można znacznie łatwiej usunąć poprzez odmywanie rozpuszczalnikami polarnymi, takimi jak alkohole lub woda.

4.3 Charakteryzowanie otrzymanych materiałów

W celu scharakteryzowania otrzymanych materiałów przeprowadzono badania spektroskopowe oraz mikroskopowe. W pracach **H1-H6** wykorzystywano komercyjnie dostępne nanorurki. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) wraz ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) została wykorzystana w celu określenia jakości i czystości komercyjnych SWCNTs. W pracy **H7** przedstawiono sposób otrzymywania nanorurek bezpośrednio na podłożu grafitowym, z wykorzystaniem dwóch katalizatorów. Dla tych próbek badania SEM z EDX posłużyły do określenia morfologii otrzymanych CNTs i skuteczności usuwania katalizatora po syntezie. Obecność w próbce katalizatora metalicznego, np. Fe stosowanego w syntezie nanorurek może mieć wpływ na wyniki później przeprowadzanych badań elektrochemicznych, dlatego też ważne jest, aby stwierdzić zawartość lub brak metali w stosowanym materiale węglowym, zarówno w tym komercyjnie dostępnym, jak i tym syntezowanym na miejscu.

Więcej informacji na temat czystości i struktury badanych materiałów otrzymano analizując wyniki uzyskane metodą spektroskopii Ramana. Widma Ramana nanorurek węglowych są źródłem informacji o ich rodzaju (jednościenne CNTs, wielościenne CNTs), geometrii (rodzaj tzw. chiralności nanorurek, rozrzut średnic) oraz jakości i czystości (np. obecność defektów w sieci CNTs, obecność węgla amorficznego w próbce). Co więcej, kowalencyjna funkcjonalizacja na ścianach bocznych zmienia strukturę CNTs, co objawia się zmianami w widmie Ramana. Dla jednościennych

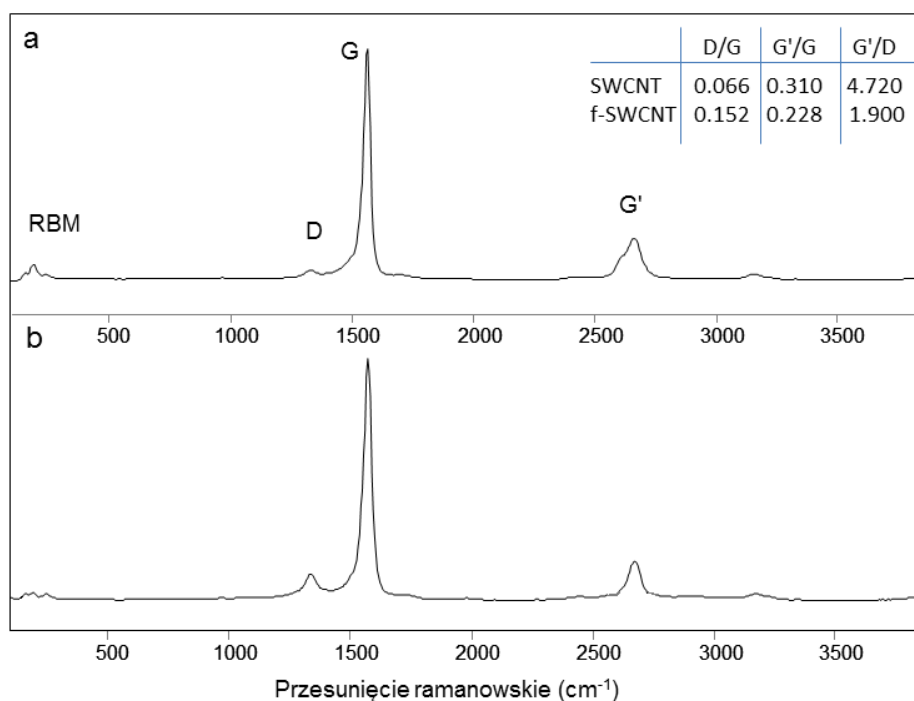
nanorurek węglowych w widmie Ramana, pokazanym na Rys. 4.7a, widoczne są cztery główne pasma: tzw. *RBM* (z ang. **R**adial **B**reathing **M**ode), pasmo *D* (od ang. **D**isorder) tzw. pasmo nieporządku sieci krystalicznej, grafitowe pasmo *G* oraz nadton pasma *D* oznaczany w literaturze jako *G'* lub *2D*. Pierwszorzędowy mod *RBM*, występujący poniżej 300 cm^{-1} związany jest z symetrycznymi drganiami atomów węgla w sieci jednościennych nanorurek wzdłuż promienia nanorurki. Intensywność, położenie i poszerzenie pasm *RBM* są powiązane z szeregiem wielkości określających jednościenne nanorurki węglowe, takich jak średnice nanorurek, charakter metaliczny/półprzewodnikowy, wskaźniki (n,m) oraz obecność defektów.³ Pasma *G*, będące analogią aktywnego w spektroskopii Ramana pasma obserwowanego dla grafitu, obecne jest przy $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ i jest związane z drganiami atomów węgla w sześciocząłonowych pierścieniach budujących nanorurkę. Pasma *D* położone jest przy $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo przy około 2700 cm^{-1} obserwuje się nadton pasma *D*, tzw. pasmo *G'*. Pasma *D* pojawia się, gdy zaburzona zostaje symetria sieci węglowej o hybrydyzacji sp^2 , zatem zależne jest od obecności defektów w strukturze nanorurki lub od czystości próbki (obecności innych form węgla). Zmiany położenia, względnych intensywności i szerokości pasm są związane ze zmianami zachodzącymi w próbce po funkcjonalizacji. W widmach Ramana SWCNTs sfunkcjonalizowanych na ścianach bocznych (Rys. 2.7b) pasma *RBM* uległy znacznemu osłabieniu w porównaniu do widm dla wyjściowego materiału. Dodatkowo zaobserwowano przesunięcia w położeniu pasm oraz ich poszerzenie. Na podstawie dostępnej literatury, zachowanie takie zostało zinterpretowane jako efekt przyłączenia grup funkcyjnych do ścian CNTs.⁴ Dodatkowym potwierdzeniem funkcjonalizacji jest względna zmiana intensywności pasm *D*, *G* i *G'*. W przypadku kowalencyjnej modyfikacji jednościennych nanorurek węglowych intensywność pasma *D* wzrasta w stosunku do intensywności pasma *G*. Utworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomem węgla w strukturze nanorurki a przyłączanym związkiem chemicznym powoduje zmianę jego hybrydyzacji, z typowej sp^2 , na hybrydyzację o charakterze sp^3 . Symetria sieci węglowej zostaje zaburzona, co uwidacznia się jako wzrost intensywności pasma *D*, odzwierciedlającego nieporządek struktury. Dodatkowo, porównując intensywności pasma *G'*

³ M.S. Dresselhaus et al. J Phys Chem C 2007; 111:17887–93

⁴ C. Fantini et al. J Phys Chem C 2007; 111: 17941–6



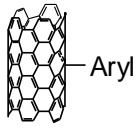

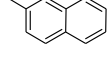
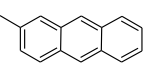
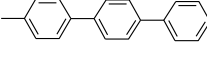
z intensywnościami pasm D i G przed i po funkcjonalizacji, zauważyć można względne osłabienie pasma G' wskutek funkcjonalizacji, co jest zgodne z literaturą. Porównanie względnych intensywności omawianych pasm zostało zebrane w tabeli umieszczonej na prawym górnym rogu na Rys. 4.7. Próbka SWCNT to materiał przed funkcjonalizacją, natomiast próbkę po funkcjonalizacji oznaczono f-SWCNT. Wybrano tu aminoetylowaną pochodną SWCNTs, jednakże dla innych SWCNTs funkcjonalizowanych na ścianach bocznych widma te nie różniły się znacząco. Wyniki analiz przeprowadzonych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana zostały opisane w pracach **H2** i **H5**, a także w innych pracach spoza spisu prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (Załącznik 1, Rozdział II, pozycje **1.5-1.7, 1.9**).



Rys. 4.7 Widma Ramana SWCNT a) przed funkcjonalizacją; b) po funkcjonalizacji na ścianach bocznych, na przykładzie aminoetylowanej pochodnej SWCNTs

Kolejną z metod często wykorzystywanych do określania stopnia czystości i/lub funkcjonalizacji nanostruktur węglowych jest analiza termograwimetryczna. Bada się w niej ubytek masy rejestrowany w czasie ogrzewania próbki znajdującej się w atmosferze gazu np. argonu. Pozwala to na oszacowanie ilości grup funkcyjnych obecnych w próbce. W Tabeli 4.1 zebrano wyniki dla SWCNTs arylowanych na ścianach bocznych.

Tabela 4.1 Stopień funkcjonalizacji CNTs oszacowany na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej

	Aryl:			
				
Liczba moli arylu/liczba moli węgla	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Oszacowana liczba aryli przypadająca na liczbę węgli (mol/mol) jest zgodna z doniesieniami literaturowymi dla podobnych próbek.⁵ Należy tu dodać, że dla materiału wyjściowego nie obserwowano ubytku masy do ok. 650°C, co pozwala stwierdzić, że obserwowany ubytek masy dla f-SWCNTs jest związany z obecnością grup funkcyjnych.

4.4 Zastosowanie funkcjonalizowanych nanorurek węglowych

Funkcjonalizacje CNTs przeprowadzono w celu otrzymania materiału o korzystnych cechach do budowy bioelektrod. Elektrody nanostrukturyzowane funkcjonalizowanymi nanorurkami węglowymi badane były pod kątem możliwości ich wykorzystania w bioogniwach (**H3-H6**), biobateriach (**H1-H2**, **H4-H6**) i bioczujnikach (**H7**). Prace te były prowadzone we współpracy z zespołem prof. Renaty Bilewicz z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Nanorurki węglowe z resztami aryłowymi miały służyć do unieruchamiania lakazy na biokatodzie, która w połączeniu z bioanodą stanowiłaby bioogniwo. Natomiast, aby możliwe było porównanie SWCNTs funkcjonalizowanych w różny sposób zastosowano anodę o stałym potencjale, wykonaną z drutu cynkowego pokrytego Nafionem. Konstrukcja, w której jedna z elektrod jest bioelektrodą (enzymatyczna katoda z immobilizowaną lakazą lub oksydazą bilirubiny w omawianych przykładach), natomiast druga z elektrod jest elektrodą metaliczną

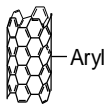


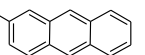
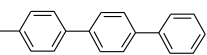
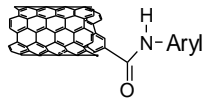
⁵ J.L. Bahr et al. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123: 6536-42



nazywana jest biobaterią, lub hybrydowym bioogniwem paliwowym. Wykorzystanie elektrody cynkowej o stałym potencjale umożliwia porównanie różnych biokatod oraz uzyskiwanie większych gęstości mocy z pojedynczego urządzenia. Zaobserwowano, że nadpotencjał redukcji tlenu na elektrodach pokrytych funkcjonalizowanymi SWCNTs (f-SWCNTs) ulega znacznemu obniżeniu natomiast uzyskiwane gęstości prądu są wyższe. Dla elektrod pokrytych niemodyfikowanymi SWCNTs efektywna wartość gęstości prądu (j_{cat}) wynosiła $-19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ przy potencjale 200 mV, natomiast dla elektrod pokrytych f-SWCNTs uzyskiwane wartości były nawet ponad dziesięciokrotnie wyższe. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 4.2.

Ponieważ ta część prac była wykonywana przez zespół prof. Renaty Bilewicz, zostaną omówione pokrótce tylko wybrane rozwiązania. Z danych zawartych w Tabeli 4.2. wynika, że najwyższe gęstości prądu uzyskiwano dla f-SWCNT z resztami naftyłowymi. Stąd przeprowadzono dalsze prace wykorzystując ten materiał. Przykładowo, skonstruowano bioogniwo tlenowo-glukozowe, z lakazą i NAD-zależną dehydrogenazą glukozową (GDH). Gdy w ogniwie tym biokatodę zmodyfikowano naftyłowanymi SWCNTs gęstość mocy osiągnęła $131 \pm 4 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Był to wówczas najlepszy wynik opublikowany dla bioogniwa z GDH i lakazą.

Tabela 4.2 Porównanie wartości j_{cat} dla f-SWCNTs

 Aryl	Aryl:			
				
	$j_{cat} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$			
	$-31,7 \pm 4,6$	$-232,7 \pm 11,0$	$-215,0 \pm 25,9$	$-185,3 \pm 62,0$
	$-150,3 \pm 23,9$	$-241,2 \pm 7,0$	$-238,5 \pm 33,0$	$-88,1 \pm 17,5$

Z kolei postępując zgodnie ze schematem pokazanym na Rys. 4.3a otrzymano biokoniugaty lakaza-SWCNT do zastosowań w bioogniwie. Dla podanego rozwiązania zaobserwowano mechanizm DET oraz dobrą stabilność elektrody, zarówno mechaniczną, jak i pod względem aktywności enzymu. Jednakże aktywność katalityczna biokoniugatów była niższa w porównaniu do naftyłowanych nanorurek, na których „zakotwiczone” lakazę. To dodatkowo potwierdziło założenie, że reszty aryłowe umożliwiają korzystną orientację enzymu względem elektrody i wspomagają przenoszenie elektronów. Po uzyskaniu pozytywnych wyników dla nanorurek naftyłowanych, skonstruowano również bioogniwo oraz biobaterię z nanorurkami z resztami bifenyłowymi, będącymi podobnej długości co naftyłowe, ale o charakterze bardziej lipofilowym. Maksymalną gęstość mocy równą $600 \pm 70 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ uzyskano dla biobaterii z cynkową anodą i biokatodą pokrytą SWCNTs z bifenyłami przyłączonym wiązaniem sulfonamidowym. Układ takich trzech biobaterii połączonych w szereg zasilał biurkowy zegarek elektroniczny przez 10 dni.

W większości eksperymentów powierzchnię elektrody GC pokrywano zawiesiną nanorurek, po czym nanoszono lakazę w buforowanym roztworze Nafionu (prace **H1-H6**). W pracy **H7** przedstawiono odmienne podejście, a mianowicie syntezowano CNTs bezpośrednio na podłożu grafitowym. Na podstawie doniesień literaturowych oczekiwano, iż tak wytworzona struktura, będzie charakteryzowała się lepszymi właściwościami mechanicznymi z uwagi na ciągłość połączenia nanorurek z węglowym podłożem. Powinno to również wpłynąć na obniżenie oporu na granicy nanorurka-podłoże i tym samym zwiększyć atrakcyjność takich układów dla zastosowań elektrochemicznych. Metodą CVD (z *ang.* **C**hemical **V**apour **D**eposition) otrzymano tzw. lasy nanorurek na podłożu grafitowym i następnie poddano je reakcji wolnorodnikowej, otrzymując lasy sfunkcjonalizowane resztami naftyłowymi. Podobnie, jak w pracach **H1-H3**, wprowadzenie reszt aryłowych miało na celu immobilizację enzymu, w tym przypadku oksydazy bilirubinowej, na powierzchni elektrody. Falę katalitycznej redukcji tlenu obserwowano bez obecności mediatorów przy potencjale 0,5 V (względem standardowej elektrody kalomelowej), co świadczy o korzystnym ułożeniu enzymu względem elektrody, umożliwiającym bezpośrednie przenoszenie elektronów. Zbadano możliwość konstrukcji czujnika tlenu opierającego się o tak przygotowaną bioelektrodę. Badania pokazały liniową zależność odpowiedzi czujnika względem stężenia tlenu w zakresie stężeń 0-0,71 mM, ze współczynnikiem

determinacji równym 0,995. Czułość i granica wykrywalności wyniosły, odpowiednio $70,59 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $2,66\cdot 10^{-5}$ M. Dla porównania, analogiczny czujnik przygotowany metodą naniesienia zawiesiny sfunkcjonalizowanych nanorurek na elektrodę GC, wykazywał liniową odpowiedź w węższym przedziale stężeń i z mniejszym współczynnikiem determinacji, równym odpowiednio 0-0,3 mM i 0,990. Na tej podstawie można stwierdzić, że CNTs bezpośrednio syntezowane na podłożu grafitowym można poddawać reakcjom chemicznym, analogicznie do nanorurek w formie proszku, otrzymując struktury o pożądanym właściwościach.

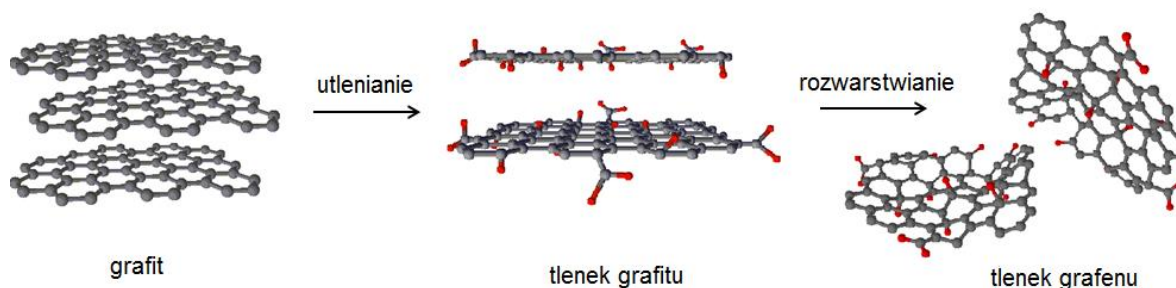
5 Pochodne grafenu

5.1 Wprowadzenie

Doświadczenie zdobyte w trakcie badań nad funkcjonalizacją nanorurek węglowych zostało wykorzystane w dalszej pracy nad pochodnymi grafenu. Obydwa te materiały zbudowane są z atomów węgla połączonych w sześciokątne pierścienie (hybrydyzacja węgla sp^2) i mogą ulegać podobnym reakcjom. Jak wspomniano w punkcie 4.2 jednymi z pierwszych znanych reakcji funkcjonalizacji CNTs były reakcje utleniania np. z wykorzystaniem kwasów utleniających. Odnosząc się do pochodnych grafenu, reakcja utleniania grafitu może być pierwszym etapem w otrzymywaniu dwuwymiarowych materiałów węglowych. Jest to tzw. metoda chemicznej eksfoliacji (rozwarstwienia) tlenku grafitu. Metoda ta polega na utlenieniu grafitu do tlenku grafitu (tzw. metoda Hummersa), który jest następnie rozwarstwiany do tlenku grafenu, w skrócie GO (Rys. 5.1). GO syntezowano metodą zaproponowaną przez zespół Toura⁶, otrzymując materiał o wysokim stosunku tlenu do węgla i dużych rozmiarach płaszczyzn węglowych (co najmniej kilkadziesiąt mikrometrów). Metoda ta polega na utlenianiu grafitu KMnO_4 w środowisku mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i ortofosforowego(V). W wyniku działania na grafit silnych utleniaczy na płaszczyzny węglowe wprowadzone zostają tlenowe grupy funkcyjne m.in. hydroksylowe, epoksydowe, karbonyłowe i karboksylowe. Dzięki temu wiązania van der Waalsa pomiędzy równoległymi płaszczyznami grafitu zostają osłabione i warstwy rozsuwają się na odległość około

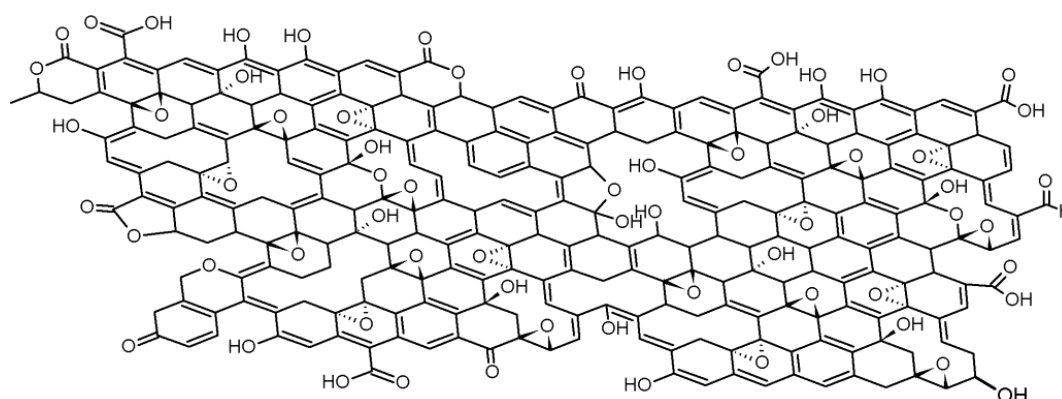
⁶ D.C Marcano et al. *ACS Nano*, 2010, 4: 4806–4814

dwukrotnie większą, niż w materiale wyjściowym. Tlenek grafitu zawieszony w wodzie poddaje się działaniu ultradźwięków, co prowadzi do rozwarstwienia materiału i powstania GO.



Rysunek 5.1 Schemat reakcji otrzymywania tlenku grafenu

GO można traktować jako tlenową pochodną grafenu, natomiast jego struktura nie jest w pełni poznana. Zaproponowano wiele modeli struktury GO. Obecnie przyjmuje się, że struktura GO jest zbliżona do tej pokazanej na Rys. 5.2. Jest to model Lerfa-Klinowskiego, zmodyfikowany przez Gao⁷.



Rysunek 5.2 Model struktury GO zaproponowany przez Gao

Zgodnie z tym modelem, GO zawiera tlenowe grupy funkcyjne, m. in. karboksylowe, laktonowe, hydroksylowe i epoksydowe, których obecność umożliwia przeprowadzenie dalszych reakcji. Można tu wyodrębnić dwa nurty prowadzonych badań. Pierwszy

⁷ W. Gao, et al. Nature Chem. 2009, 1: 403–408



z nich dotyczy redukcji GO, polegającej na usunięciu grup tlenowych ze struktury i otrzymywaniu tzw. zredukowanego tlenku grafenu (rGO). Drugi natomiast polega na przekształceniu grup obecnych w GO w inne pochodne. Przykłady reakcji zostaną omówione w kolejnych punktach.

Przed przystąpieniem do dalszych badań, zsyntezowany GO poddano pełnej charakterystyce. W omawianych badaniach wykorzystywano metody instrumentalne, takie jak spektroskopia FTIR, UV-vis, ramanowska i XPS, dyfrakcja rentgenowska, analiza powierzchni BET oraz obrazowanie SEM z EDX. Pełną charakterystykę materiału zawarto w pracach **H10** i **H11** oraz w opracowaniach niewchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w Rozdziale II (pozycje 1.3 i 2.3 w Załączniku 1).

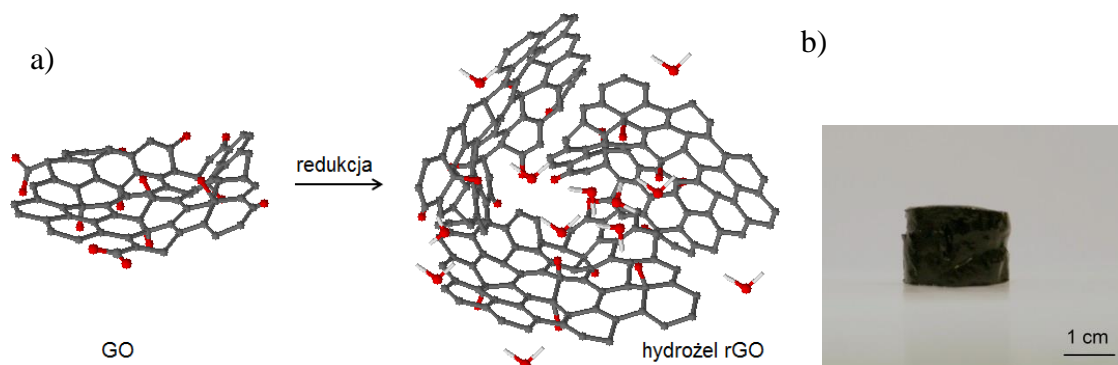
5.2 Hydrożele i aerożele z rGO

Porowate materiały węglowe otrzymywane na drodze karbonizacji prekursorów bogatych w węgiel znane są od dawna. Z licznych przykładów ich zastosowań wymienić tu można procesy oczyszczania wody i powietrza, czy przemysł chemiczny i farmaceutyczny. Po opracowaniu metod syntezy grafenu, zwrócono również uwagę na możliwość wytwarzania porowatych, trójwymiarowych struktur z tego materiału węglowego. Literatura podaje coraz więcej przykładów otrzymywania trójwymiarowych struktur bazujących na grafenie i jego pochodnych.⁸ W pracy **H9** przedstawiono przegląd głównych nurtów dotyczących metod otrzymywania i wykorzystania takich struktur, omawiając również wyniki prac własnych. Bazując na dostępnej literaturze można wyodrębnić dwa główne podejścia: metodę wykorzystującą szablony oraz samoorganizację GO. W pierwszej z metod wykorzystuje się miękkie bądź twarde szablony, które wspomagają tworzenie się trójwymiarowej sieci węglowej. Najczęściej stosowanymi twardymi szablonami są nanocząstki krzemionki, polistyrenu, mezoporowata krzemionka oraz spienione metale. Przykłady miękkich szablonów to związki powierzchniowo czynne i polimery o charakterze amfifilowym. W pracy **H9** pokazano skuteczność wykorzystania nanocząstek krzemionki w syntezie hydrożeli z rGO o określonej wielkości porów. Metody z wykorzystaniem szablonów wymagają

⁸ a) Y. Xu, et al. *AcsNano* 2010, 4: 4324-4330; b) X. Dong, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4: 3129-33; c) X. Dong, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4: 3129-33; d) X.H. Xia, et al. *Nano Today* 2014, 9: 785—807; e) Y. Xie, et al. *Carbon* 2016, 109: 673-80



usunięcia szablonów po reakcji. To znacząco komplikuje proces syntezy i zwiększa koszty wytwarzania porowatych struktur, dlatego też więcej uwagi poświęca się możliwości otrzymania porowatych układów na drodze samoorganizacji. Zauważono, że płaszczyzny tlenku grafenu zdyspergowane w wodzie, w odpowiednich warunkach mogą samoorganizować się w porowatą, trójwymiarową strukturę bez udziału szablonów. Taki proces następuje podczas kontrolowanej, chemicznej lub termicznej redukcji tlenku grafenu. W związku z tym, iż redukcja tlenku grafenu nigdy nie jest całkowita, resztkowe grupy funkcyjne nadal wiążą się mostkami wodorowymi z cząsteczkami wody, co powoduje ich zatrzymanie wewnątrz porów powstającego hydrożelu. GO zmienia barwę z żółtej na czarną, co wskazuje na usunięcie znacznej części tlenowych grup funkcyjnych (głównie C=O, co potwierdzają badania spektroskopowe). Podczas redukcji GO wydziela się duża ilość dwutlenku węgla (ok. 25% początkowej masy GO), woda (ok. 2%), reszty organiczne (12-20%) oraz tlenek węgla (ok. 10-18%). Wytwarzający się gaz wraz z cząsteczkami wody zostaje uwięziony między płaszczyznami rGO i jest odpowiedzialny za tworzenie się porów. Jeśli redukcja GO zachodzi przy udziale reduktorów chemicznych, np. kwasu askorbinowego jak to zostało pokazane w pracy **H8**, nadmiarowy kwas oraz produkty jego przemian również mogą oddziaływać z rGO, łącząc poszczególne fragmenty i wypełniając pory. Jeśli to konieczne, hydrożel w kolejnym etapie jest suszony np. w warunkach nadkrytycznych etanolu, w celu usunięcia rozpuszczalnika bez zniszczenia delikatnej, porowatej struktury. Otrzymuje się w ten sposób aerozele – struktury o bardzo małej gęstości, rzędu mg/cm^3 .



Rysunek 5.3 a) Schemat reakcji otrzymania hydrożelu rGO; b) zdjęcie hydrożelu

W literaturze związanej z tą tematyką zauważyć można dość dużą rozbieżność otrzymywanych wyników. Wynikać to może zarówno z zastosowania GO pochodzącego z różnych źródeł (różne wymiary i ilość grup tlenowych), jak i z różnych parametrów prowadzenia reakcji. Na strukturę, a tym samym na właściwości otrzymywanych hydrożeli rGO wpływ mogą mieć następujące czynniki: początkowe stężenie GO, objętość i kształt naczynia, pH roztworu oraz obecność lub brak reduktorów chemicznych. W publikacji **H8** przedstawiono wyniki prac, mających na celu określenie wpływu wyżej wymienionych czynników na właściwości hydrożeli rGO. Otrzymano i omówiono właściwości hydrożeli rGO otrzymanych na drodze redukcji kwasem askorbinowym w temperaturze 90°C oraz metodą hydrotermalną (w temperaturze 180°C, bez udziału reduktora chemicznego) w środowisku zasadowym i kwasowym. Zmieniano stężenie początkowe GO i objętość naczynia reakcyjnego. Otrzymane hydrożele porównywano pod względem kształtu, rozmiaru, masy i zawartości wody. Powierzchnie właściwe hydrożeli wyznaczano metodą adsorpcji błękitu metylenowego w warunkach statycznych. Po wysuszeniu w warunkach nadkrytycznych etanolu, otrzymane aerożele ponownie mierzono i ważono, oraz charakteryzowano metodami instrumentalnymi. Przeprowadzono obrazowanie SEM, rentgenowską analizę dyfrakcyjną oraz badanie spektroskopowe FTIR. Wyznaczono również powierzchnię właściwą BET. Zaobserwowano wyraźną zależność między powierzchnią właściwą BET, a stężeniem i objętością zawiesiny GO oraz początkowym pH roztworu. Wyznaczone powierzchnie właściwe BET leżały w zakresie 411 – 646 m²/g, przy czym najwyższe wartości dla badanych serii otrzymano dla próbek syntezowanych w autoklawie w środowisku zasadowym, wychodząc z najmniejszego stężenia i objętości zawiesiny GO. Analiza XRD potwierdziła również, że dla aerożeli otrzymywanych przy różnym pH, wychodząc z różnych stężeń i objętości zawiesiny GO występują różnice strukturalne. Wysokość agregatów utworzonych na skutek układania się płaszczyzn rGO jedna na drugiej wynosiła od ok. 2 do 4 nm, a liczba tych płaszczyzn była w przedziale 5 – 10. Odległości międzypłaszczyznowe pozostawały podobne dla wszystkich próbek (ok. 0,360 nm) i zbliżone do wartości charakterystycznej dla grafitu (d = 0,336 nm). Warto tu również dodać, że odległości międzypłaszczyznowe dla GO były ponad dwukrotnie większe i wynosiły 0,863 nm. Tak wyraźne zmniejszenie odległości międzypłaszczyznowych potwierdza niemalże



całkowite usunięcie grup tlenowych w czasie redukcji. Skuteczność redukcji potwierdziły również badania spektroskopowe FTIR oraz pomiary elektrochemiczne, omówione w pracy **H8**.

Wychodząc z mieszaniny GO i soli wybranego metalu, wykorzystując kwas askorbinowy jako reduktor, można otrzymywać hydrożele rGO z nanocząstkami metali. W pracy **H10** przedstawiono sposób otrzymywania i charakterystykę hydrożeli rGO z nanocząstkami złota, srebra i miedzi. Hydrożele rGO charakteryzowano metodami spektroskopii FTIR, Ramana, dyfrakcji rentgenowskiej oraz SEM. Obecność nanocząstek metalicznych została potwierdzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii UV-vis. Rozmiary nanocząstek oszacowano na podstawie wyników analizy SEM i XRD. Nanocząstki złota, srebra i miedzi wykazują zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmonowego w zakresie długości fali światła widzialnego. Z tego względu spektroskopia UV- vis może być wykorzystana do charakteryzowania nanocząstek metali. W widmach UV-vis analizowanych próbek zaobserwowano maksima absorpcji przy określonej, charakterystycznej długości fali, wynoszącej odpowiednio 440 nm dla Ag, 530 nm dla Au i 570 nm dla Cu. Podobnie, w dyfraktogramach badanych próbek widoczne były refleksy przy kątach charakterystycznych dla kryształów metali o strukturze regularnej, ściennie centrowanej. Co ważne, nie obserwowano refleksów pochodzących od tlenków miedzi. Średni rozmiar krystalitów oszacowany z poszerzenia refleksów Au (111), Ag (111) i Cu (111) wynosił odpowiednio 61 nm, 84 nm i 7 nm. Wyniki te potwierdzono w badaniach SEM; najmniejsze nanostruktury metaliczne otrzymano w przypadku miedzi.

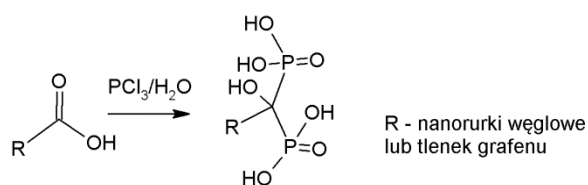
Możliwe zastosowania hydrożeli rGO omówiono w punkcie 5.4.

5.3 Fosfonowe pochodne grafenu

Organiczne kwasy fosfonowe to związki, w których grupa $-P(O)(OH)_2$ jest kowalencyjnie przyłączona wiązaniem C-P do reszty organicznej. Wiązanie to jest trwalsze niż wiązanie fosforu z węglem przez heteroatomy, takie jak tlen (C-O-P) czy siarka (C-S-P). Pochodne kwasów fosfonowych są stosowane jako kompleksy w chromatografii wymiennej oraz do ekstrakcyjnego rozdzielania pierwiastków. Mają katalityczny wpływ na szereg reakcji chemicznych. Pochodne bis-fosfonowe są



stosowane w leczeniu osteoporozy, jako związki powierzchniowo czynne, inhibitory korozji i inne. Funkcjonalizacja nanomateriałów węglowych grupami fosfonowymi i pochodnymi zwiększa możliwości ich zastosowań. Jednakże maksymalne wykorzystanie ich potencjału możliwe będzie po opracowaniu wydajnej i ekonomicznie opłacalnej metody ich otrzymywania oraz dokonaniu szczegółowej analizy ich właściwości. Metody wprowadzania na nanomateriały węglowe grup zawierających fosfor są mało znane. W literaturze można znaleźć zaledwie kilka przykładów dla nanorurek węglowych i pochodnych grafenu.⁹ Kwasy karboksylowe materiałów węglowych są najłatwiej dostępne spośród innych funkcyjnych pochodnych, gdyż powstają na drodze często stosowanego utleniania, co zostało przedstawione w punkcie 4.2. Wspomniano również, że najczęściej stosowanymi reakcjami przekształcania grup karboksylowych są reakcje amidowania i estryfikacji. Jest to podejście stosunkowo proste i efektywne, natomiast zarówno wiązanie amidowe, jak i estrowe ulega hydrolizie w środowisku wodnym, co znacznie ogranicza możliwości aplikacyjne tak sfunkcjonalizowanych struktur. W pracy **H11** oraz w zgłoszeniu patentowym **II. 3.1** opisano reakcję przekształcania tlenku grafenu oraz nanorurek węglowych zawierających grupy karboksylowe w odpowiednie pochodne bisfosfonowe. Wykorzystano do tego celu znaną reakcję otrzymywania związków gem-fosfonowych, w której związek posiadający grupę karboksylową reaguje z PCl_3 w obecności wody. Zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 5.4 w wyniku reakcji dochodzi do wprowadzenia dwóch grup fosfonowych w miejscu jednej grupy karboksylowej przyłączonej do nanomateriału węglowego. Co ważne, utworzone wiązanie C-P jest trwałe, niepodatne na hydrolizę.



Rysunek 5.4 Schemat reakcji otrzymywania bisfosfonowych pochodnych nanomateriałów węglowych

⁹ a) Maho, et al. *Mater. Sci. Engin. C.* 2013, 33: 2686-2697; b) J. Liu et al. *J. Nucl. Mater.* 2015, 466: 56-64; c) M. J. Kim et al. *ACS Nano* 2014, 8(3): 2820–25.

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

Otrzymane materiały scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (FTIR, Raman, XPS, UV-vis), mikroskopowymi (SEM) oraz z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej ze skaningową kalorymetrią różnicową. Wyniki analiz, szczególnie opisane w pracy **H11** potwierdziły efektywność zaproponowanej metody funkcjonalizacji. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że potwierdzenia funkcjonalizacji dokonuje się zazwyczaj metodą porównawczą. Oznacza to, że porównuje się wyniki analiz przeprowadzonych dla materiału wyjściowego z wynikami uzyskanymi dla produktu. Jednocześnie, kluczowe jest tu wykorzystanie kilku technik badawczych, które pozwalają na porównanie zmian zachodzących w materiale na skutek poddawanych reakcji. Wprowadzenie grup fosfonowych na powierzchnię nanomateriału potwierdzone zostało w badaniach spektroskopowych FTIR i XPS. Badania powierzchni ciał stałych za pomocą spektroskopii XPS umożliwiają identyfikację stanu chemicznego składników badanego materiału, a także dają możliwość wyznaczenia ilościowego składu chemicznego próbki. Metodę XPS można wykorzystać do określenia wiązań węgla występujących na powierzchni badanych materiałów, co ma istotne znaczenie przy określaniu rodzajów grup funkcyjnych przyłączonych do powierzchni nanostruktur węglowych. Dla sfunkcjonalizowanych nanomateriałów możliwe jest określenie na podstawie uzyskanych wyników stopnia podstawienia oraz rodzajów wiązań występujących w próbce. Wprowadzenie grup fosfonowych na powierzchnię nanomateriałów węglowych skutkowało pojawieniem się nowych sygnałów na widmie XPS dla energii równych 191,0 eV i 133,5 eV charakterystycznych dla fosforu. Wysokorozdzielcze widma odpowiadające zakresom energii charakterystycznym dla węgla, tlenu i fosforu pozwoliły na ustalenie rodzaju wiązań łączących te pierwiastki w badanej próbce. Zarówno widma FTIR, jak i XPS zostały przedstawione i szczegółowo omówione w pracy **H11**. Ogólnie można stwierdzić, że wyniki analiz FTIR i XPS są spójne i wskazują na obecność w próbce

wiązań C–P, P–OH i P=O, potwierdzając tym samym skuteczną funkcjonalizację materiału. Jak nadmieniono w punkcie 4.3 obok badań spektroskopowych, analiza termogravimetryczna jest także ważną metodą charakteryzowania sfunkcjonalizowanych materiałów węglowych. Przebieg krzywych termogravimetrycznych dla substratu (GO) i produktu fosfonowania (zamieszczonych w pracy **H11**) pokazuje, że dla obu próbek dochodzi do wyraźnego ubytku masy do temperatury 300°C, jednakże profil krzywych jest inny. Różnice są również widoczne na krzywych DSC (z *ang.* **Differential Scanning Calorimetry**), co razem świadczy o różnym charakterze grup odłączanych od próbki w wyniku dekompozycji termicznej. Warto podkreślić, że w literaturze dotyczącej funkcjonalizacji nanostruktur węglowych jest niewiele danych dotyczących właściwości cieplnych tych struktur. Co więcej, przeprowadzone badania właściwości elektrycznych pokazały, że funkcjonalizacja GO zaszła z jego jednoczesną redukcją, co potwierdziła wysoka wartość przewodności elektrycznej. GO wykazuje charakter nieprzewodzący; opór badanych próbek był niemierzalnie wysoki. Natomiast dla fosfonowanej pochodnej grafenu zbadano temperaturową zależność przewodności elektrycznej i wyznaczono energię aktywacji, która wyniosła 0.014 eV. Jest to wartość całkowicie zgodna z danymi znanymi dla pochodnych grafenu otrzymywanych metodami chemicznymi. Literatura podaje przykłady w zakresie 0.005-0.7 eV.¹⁰

Możliwe zastosowania fosfonowych pochodnych grafenu omówiono w punkcie 5.4.

5.4 Zastosowanie pochodnych grafenu

Przykłady potencjalnych zastosowań hydrożeli i aerożeli rGO zostały omówione w pracy **H9**. Można tu wymienić procesy oczyszczania wody, hodowle tkankowe, konstrukcję urządzeń elektrochemicznych, katalizę i inne. W ramach prac własnych badano możliwość wykorzystania aerożeli rGO z przyłączonymi resztami aryłowymi do konstrukcji bioelektrod, analogicznie jak to zostało omówione dla nanorurek węglowych. Uzyskane wyniki nie były jednakże zadowalające. Prawdopodobną przyczyną niepowodzenia jest duża hydrofobowość areożeli, która uniemożliwia

¹⁰ a) F. Yavari, et al. *Small* **2010**, 6: 2535–38; b) Balog R.; Jorgensen B.; Nilsson L.; Andersen M.; Rienks E. et al. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 315-19; c) Zhou J.; Wu M. M.; Zhou X.; Sun Q. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 103108 (1-3).

zwilżanie ich powierzchni przez elektrolit, co jest konieczne do pracy elektrody. Problem ten próbowano rozwiązać poddając aerozele rGO działaniu plazmy tlenowej. Na skutek tego procesu na powierzchni rGO tworzą się tlenowe grupy funkcyjne, zwiększając hydrofilowość materiału. Natomiast ilość tych grup jest dużo mniejsza niż w przypadku GO, zatem materiał taki pozostaje dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Wyniki prac związanych z tym zagadnieniem zebrano w postaci publikacji, która jest w trakcie recenzji oraz prezentowano na konferencji (Załącznik 1, rozdział 7, pozycja 7.1).

Duża powierzchnia właściwa rGO, zarówno w postaci hydro- czy aerożeli, jak i w postaci proszku zachęca do wykorzystania tych materiałów tam, gdzie właściwość ta może przynieść wymierne korzyści. Pierwszym z przykładów może być zastosowanie tych materiałów węglowych w roli adsorbentów, drugim jako układów katalitycznych.

W pracy **H8** przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczących adsorpcji nanocząstek złota, wykorzystując hydrozele i aerozele rGO jako adsorbenty. Zaobserwowano oczekiwaną zależność między powierzchnią właściwą rGO a ilością zaadsorbowanego złota. Najwyższą zdolność do adsorpcji złota ($103,5 \cdot 10^{-5}$ mg Au/g C) wykazał hydrożel rGO o największej powierzchni właściwej.

Adsorbenty są często modyfikowane, aby zachowując swoje właściwości adsorpcyjne, mogły bardziej selektywnie wiązać określony składnik np. jony metali ciężkich. Połączenie nanostruktur węglowych i pochodnych kwasów fosfonowych powinno zwiększyć możliwości adsorpcyjne takiego związku. Nanostruktury węglowe sfunkcjonalizowane grupami fosfonowymi powinny wykazywać lepsze zdolnościami sorpcyjne w stosunku do metali ciężkich oraz jonów wapniowców, ze względu na powinowactwo grup fosfonowych oraz wysoce rozwiniętą powierzchnię. Fosfonowe pochodne grafenu wykorzystano w badaniach nad adsorpcją jonów metali, zwłaszcza rtęci, wapnia i strontu. Wstępne wyniki potwierdziły wysoką skuteczność fosfonowanych materiałów węglowych w usuwaniu jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych. Przeprowadzono badania dla różnych stosunków adsorbentu do adsorbentu, różnych wartości pH, czasu adsorpcji, wpływu innych jonów na skuteczność adsorpcji jonów rtęci, potwierdzając atrakcyjność sfunkcjonalizowanej pochodnej grafenu dla omawianego zastosowania. Zebrany materiał zamierzam opublikować w czasopiśmie

naukowym. Jednakże obecnie wraz z Centrum Transferu Wiedzy i Technologii Politechniki Gdańskiej pracuję nad przygotowaniem zgłoszenia patentowego oraz możliwością wdrożenia zaproponowanej metody, co uważam za priorytetowe.

Z kolei hydrożele rGO z nanocząstkami metali, których otrzymanie opisano w pracy **H10**, badano pod kątem katalitycznych właściwości w modelowej reakcji redukcji 4-nitrofenolu. Spośród trzech badanych układów, hydrożele z nanocząstkami złota i srebra katalizowały reakcję redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu. Reakcje redukcji nitropochodnych do odpowiednich amin są jednymi z ważniejszych reakcji w technologii związków organicznych (np. synteza barwników, farmaceutyków). Natomiast hydrożele z nanocząstkami miedzi katalizowały reakcję degradacji 4-nitrofenolu. Dodatkowo układ rGO/Cu zastosowano w reakcji degradacji błękitu metylenowego – modelowego barwnika – wykazując jego bardzo wysoką skuteczność. Z uwagi na niższy koszt miedzi w porównaniu do metali szlachetnych, możliwość wielokrotnego użycia katalizatora oraz krótki czas reakcji ($k_1 = 0,123 \text{ s}^{-1}$ dla reakcji degradacji błękitu metylenowego) katalizator rGO/Cu może stanowić konkurencję dla układów bazujących na metalach szlachetnych.

6 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Drugi obszar realizowanych przeze mnie badań dotyczy metod wytwarzania nanostruktur metodami chemicznymi i biologicznymi. W syntezie z czynnikiem biologicznym wykorzystywane są bakteriofagi eksponujące peptydy wiążące m.in. ZnO, Eu_2O_3 oraz złoto, dzięki którym udało się otrzymać różnorodne nanostruktury. Opis syntezy i analiza otrzymanych wyników zostały przedstawione w pracy 1.1 i 1.2 w rozdziale II Załącznika 1. Bakteriofagi zostały otrzymane przez dr. Piotra Golca z Wydziału Biologii Uniwersytetu Gdańskiego. Metoda otrzymywania nanostruktur z użyciem bakteriofagów wpisuje się w obszar "zielonej chemii", gdyż wyeliminowana zostaje część odczynników chemicznych, używanych w przypadku klasycznych metod syntezy, a bakteriofagi są materiałem odnawialnym. Co więcej, metody bionanotechnologiczne nie wymagają stosowania wysokich temperatur, biomineralizacja zachodzi w temperaturze pokojowej. Bardzo interesujące mogą okazać się również fagi wiążące i syntezujące nanocząstki złota. Nanocząstki złota przyłączone do fagów mogą być wykorzystane w terapii fagowej. Terapia fagowa (fagoterapia) jest

metodą leczenia zakażeń bakteryjnych, w której wykorzystuje się zdolność fagów do atakowania określonych komórek bakteryjnych. Terapia ta jest stosowana, zwłaszcza w przypadku zakażeń bakteriami, które nabyły oporność na antybiotyki. Nanocząstki złota znane są z antibakteryjnych właściwości, a w połączeniu z fagami mogą stanowić nową broń w walce z bakteriami patogennymi. Oczekuje się, że wykorzystanie fagów z nanocząstkami złota przyniesie wkrótce nowe możliwości w zwalczaniu bakterii, minimalizujące efekty uboczne związane ze stosowaniem antybiotykoterapii.

Z kolei współpraca z firmą Orplast sp. j z siedzibą w Gdańsku zaowocowała wprowadzeniem do sprzedaży pojemników wyposażonych w uchwyty i ręczki z materiału o właściwościach bakteriobójczych. Materiał na uchwyty stanowi kompozyt polipropylenu z nanocząstkami srebra, którego innowacyjny sposób produkcji został zgłoszony do Urzędu Patentowego (Żelechowska K., Orplast sp. j. „*Sposób wytwarzania porowatych nanokompozytów polimerowych z nanocząstkami metalu o właściwościach biobójczych*” oznaczony numerem P.415906). Te innowacyjne pojemniki o zwiększonych własnościach funkcjonalnych prezentowane były na prestiżowych Targach Ambiente 2016 oraz 2017 we Frankfurcie, gdzie zdobyły uznanie wystawców i gości. Co więcej, przygotowałam wraz z firmą Orplast wniosek o dofinansowanie realizacji projektu w ramach Poddziałania 3.2.2 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 pt. „Wdrożenie na rynek innowacyjnej technologii produkcji opakowań z tworzyw sztucznych, o zwiększonych cechach funkcjonalnych”, który uzyskał finansowanie.

Jak wspomniano we wstępie, w 2016 roku ukazała się książka „Nanotechnologia w praktyce”, której jestem pomysłodawcą, redaktorem i współautorem. Książka jest efektem mojej kilkuletniej pracy naukowo-dydaktycznej. Od 2005 roku moje zainteresowania naukowe leżą w obszarze nanotechnologii. Przygotowując wykład i instrukcje laboratoryjne do powierzonego mi przedmiotu „Chemia nanomateriałów” na nowo utworzonym kierunku „Nanotechnologia” (WFTiMS, PG) napotkałam na problem związany z brakiem odpowiedniej literatury dla studentów. Na rynku jest dostępnych wiele książek związanych z nanotechnologią, które jednak są bardzo specjalistyczne oraz napisane w języku angielskim. Stanowi to duże utrudnienie, zwłaszcza dla osób, które dopiero zaczynają swoją edukację w obszarze nanotechnologii. „Nanotechnologia w praktyce” to pierwsza tego typu pozycja na rynku polskim. Dostarcza praktycznej wiedzy dotyczącej przeprowadzania doświadczeń



laboratoryjnych z obszaru nanotechnologii. Opisana jest zarówno synteza, jak i badanie właściwości otrzymanych nanomateriałów oraz przykłady komercyjnego wykorzystania nanostruktur. Należy podkreślić, że wszystkie opisane doświadczenia zostały z powodzeniem przeprowadzone przez autorów książki, a zaprezentowane wyniki są rzeczywistymi rezultatami prac laboratoryjnych. Wszystkie zdjęcia, rysunki i wykresy przygotowane są samodzielnie. Jest to o tyle ważne, iż coraz częściej można spotkać się z sytuacją, gdy doświadczenie opisane w publikacji naukowej nie daje się odtworzyć w innym laboratorium. Dotyczy to zarówno skomplikowanych, jak i bardzo prostych doświadczeń. Pozycja obejmuje materiał interdyscyplinarny (chemia, fizyka, inżynieria materiałowa). Książka może stanowić gotową instrukcję do laboratorium dla studentów nauk przyrodniczych. Wybrane doświadczenia mogą być również wykorzystane w formie demonstracji w czasie lekcji czy wykładu.