

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF GRAPHENE-BASED MATERIALS

Barbara Szczęśniak^{*}, Jerzy Choma^{*}, Mietek Jaroniec[#]

^{*} *Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, ul. Gen. S. Kaliskiego 2*

[#] *Department of Chemistry and Biochemistry*

Kent State University

Kent 44-242 OH, USA

Abstract

Wprowadzenie

1. Grafen – wyjątkowy materiał węglowy
2. Otrzymywanie grafenu
 - 2.1. Konwencjonalne metody otrzymywania grafenu i materiałów grafenowych
 - 2.2. Otrzymywanie grafenu i materiałów grafenowych z tworzyw sztucznych i biomasy
 - 2.3. Inne metody otrzymywania grafenu i materiałów grafenowych
3. Otrzymywanie modyfikowanych materiałów grafenowych
 - 3.1. Modyfikacja materiałów grafenowych heteroatomami
 - 3.2. Domieszkowanie materiałów grafenowych nanocząstkami
4. Struktura i właściwości grafenu oraz modyfikowanego grafenu
 - 4.1. Metody badania grafenu
 - 4.2. Struktura grafenu
 - 4.3. Właściwości grafenu i modyfikowanego grafenu
 - 4.3.1. Właściwości adsorpcyjne materiałów grafenowych
 - 4.3.1.1. Adsorpcja CO₂
 - 4.3.1.2. Adsorpcja H₂
5. Potencjalne zastosowania materiałów grafenowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Barbara Szczęśniak urodziła się w 1991 r. Studiowała chemię w specjalności materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Podczas realizacji pracy magisterskiej badała właściwości adsorpcyjne mikroporowatych węgla aktywnych. Studia ukończyła w 2015 r. z oceną 4,5. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Wojskowej Akademii Technicznej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. J. Chomy. Zajmuje się otrzymywaniem i badaniem właściwości adsorpcyjnych materiałów grafenowych.



Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i równocześnie pełni obowiązki dyrektora tego instytutu. W latach 2002–2012 pracował także na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe – ciecz, otrzymywania i modyfikacji impregnowanych węgla aktywnych, otrzymywania i adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” i „miękkich” matryc. Specjalizuje się również w otrzymywaniu i charakteryzacji fizykochemicznych właściwości nanostruktur typu rdzeń-otoczka (core-shell) składających się z węglowego lub krzemionkowego rdzenia i złotej lub srebrnej otoczki. Ostatnio jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakteryzacją fizykochemicznych właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych względem CO_2 , CH_4 , H_2 i C_6H_6 nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2014–2017). Jest autorem i współautorem ponad 350 artykułów naukowych i blisko 150 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Jego ponad 150 prac (według bazy *Web of Science*) było cytowanych łącznie ponad 1600 razy. H-index wynosi 23. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jaroncem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec pracuje obecnie w Zakładzie Chemii i Biochemii, Kent State University, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą chemii zjawisk powierzchniowych, w szczególności adsorpcji na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe oraz chemii materiałów nanoporowatych ze szczególnym uwzględnieniem nanomateriałów o uporządkowanych i hierarchicznych strukturach do zastosowań w ochronie środowiska (np. usuwanie jonów metali ciężkich, fotokatalityczna degradacja toksycznych związków organicznych, adsorpcja dwutlenku węgla) i do magazynowania/wytwarzania energii (kondensatory, baterie). Obecnie grupa Prof. Jaronca koncentruje się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce różnorodnych materiałów o uporządkowanych strukturach nanoporowatych, w szczególności krzemionkach, krzemionkach z grupami organicznymi, tlenkach metali (np. glinu, tytanu), żywicach fenolowych, węglach oraz materiałach kompozytowych. Prof. Jaroniec jest autorem i współautorem ponad 1000 artykułów naukowych, współautorem monografii nt. fizycznej adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych oraz wielu obszernych artykułów monograficznych. Należy do najczęściej cytowanych chemików w zakresie chemii nanomateriałów. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w wielu czasopiśmie, oraz otrzymał wiele nagród i wyróżnień, między innymi tytuł Profesora Honorowego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz doktoraty honoris causa Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

ABSTRACT

New, efficient and cost effective methods for CO₂ capture are needed to keep the clean environment in the era of rising energy demand. Hydrogen is being considered as an ideal energy source for replacing fossil fuels.

Since the breakthrough work in Science on graphene published in 2004 [22], this material has been intensively studied because of its great potential for applications in many fields of modern technology such as electronics [94–96], energy storage [21, 110, 111] and gas detection [13, 16]. As a two-dimensional, crystalline carbon material, graphene is characterized by superior chemical and physical properties [2, 5]. The large theoretical specific surface area of graphene (2630 m²/g [89]) makes it an excellent material for adsorption applications. Furthermore, graphene-based materials could be doped by heteroatoms (e.g. B [72], N [106]) or decorated with various nanoparticles (e.g. Fe [55], Pd [106], Fe₃O₄ [8], V₂O₅ [79], TiO₂ [79]), which significantly improves their adsorption properties. Specific mechanism CO₂ [8] and H₂ [104–106] takes place during adsorption processes on some graphene materials containing metal or metal oxide nanoparticles on their surfaces.

In this review, the major methods for synthesis of graphene and graphene-based materials are discussed with particular emphasis on “chemical exfoliation”. The possibility of obtaining a high quality graphene material from waste materials such as polystyrene or biological materials such as crustacean skin [37, 41] is also reviewed. An overview of the newest synthesis methods of graphene [46] and modified graphene materials including polymer nanocomposites [61, 62] is presented too. A particular attention is given to CO₂ and H₂ adsorption properties of graphene-based materials [8, 62, 106]. Fe₃O₄ and Pd decorated graphene materials [8, 106–108] are ones of the most effective adsorbents described so far. These materials show a maximum CO₂ adsorption capacity of 60 mmol/g at 25°C and 11 bar [8] and a maximum hydrogen uptake capacity of 4,4 wt% at 25°C and 40 bar [106].

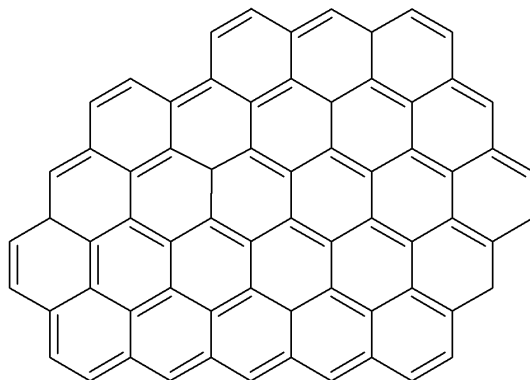
It seems, that modified graphene materials can compete successfully with the currently used adsorbents, including nanoporous carbonaceous materials such as activated carbons, fullerenes, carbon nanotubes [8, 21] or ordered mesoporous carbon materials.

Keywords: synthesis of graphene-based materials, carbon dioxide adsorption, hydrogen adsorption

Słowa kluczowe: synteza materiałów grafenowych, adsorpcja dwutlenku węgla, adsorpcja wodoru

WPROWADZENIE

W 1986 r. Boehm, Setton i Stumpp zaproponowali termin grafenu dla określenia pojedynczej warstwy grafitowej. Słowo grafen jest kombinacją wyrazu grafit i przyrostka „en” odnoszącego się do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [1]. Grafen ma strukturę dwuwymiarową (2D), zbudowaną z pojedynczej warstwy atomów węgla, które tworzą sześciocząłowe pierścienie (Rys. 1). Unikalna struktura grafenu nadaje temu materiałowi niezwykle właściwości. Grafen jest niemal całkowicie przezroczysty, wielokrotnie wytrzymalszy od stali i bardzo elastyczny [2–4]. Jednocześnie wykazuje świetne przewodnictwo cieplne i elektryczne, jest więc wyjątkowo dobrym materiałem do zastosowań w elektronice, np. do wytwarzania elastycznych, bardzo wytrzymałych wyświetlaczy lub szybkich układów przetwarzających [5, 6]. Materiały grafenowe mogą być wykorzystane jako adsorbenty cząsteczek tj. H_2 [7], CO_2 [8], CO [9], CH_4 [10], NH_3 [11], SO_2 [12] i H_2S [11–13]. Efektywne, praktyczne zastosowania wyrobów grafenowych są warunkowane opracowaniem metod wytwarzania w skali przemysłowej materiałów grafenowych o odpowiedniej strukturze i właściwościach. Modyfikacja grafenu umożliwia projektowanie i kontrolowanie jego właściwości elektrycznych, mechanicznych czy adsorpcyjnych [14, 15]. Niestety może prowadzić do niepożądanych efektów, dlatego badania teoretyczne i eksperymentalne procesów modyfikacji grafenu, jak i możliwości jego zastosowań są bardzo ważne.

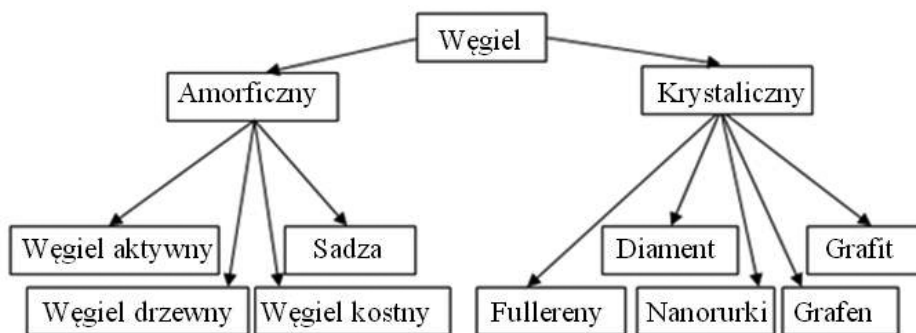


Rysunek 1. Struktura grafenu
Figure 1. The structure of graphene

1. GRAFEN – WYJĄTKOWY MATERIAŁ WĘGLOWY

Szesty pierwiastek w układzie okresowym – węgiel występuje w ponad 95% znanych związków chemicznych. Z punktu widzenia życia na Ziemi jest on uważany za najważniejszy pierwiastek, ważniejszy nawet od tlenu. Choć można z tym polemizować. Materiały węglowe charakteryzują się dużą różnorodnością struktury

ralną. Dwie główne odmiany węgla to odmiana: krystaliczna i amorficzna (Rys. 2). Od wieków znanymi rodzajami węgla krystalicznego były grafit i diament. Z tych materiałów można otrzymać wszystkie inne struktury morfologiczne węgla, tj. trójwymiarowe fullereny, jednowymiarowe nanorurki węglowe czy dwuwymiarowy grafen.



Rysunek 2. Klasyfikacja materiałów węglowych
Figure 2. Classification of carbon materials

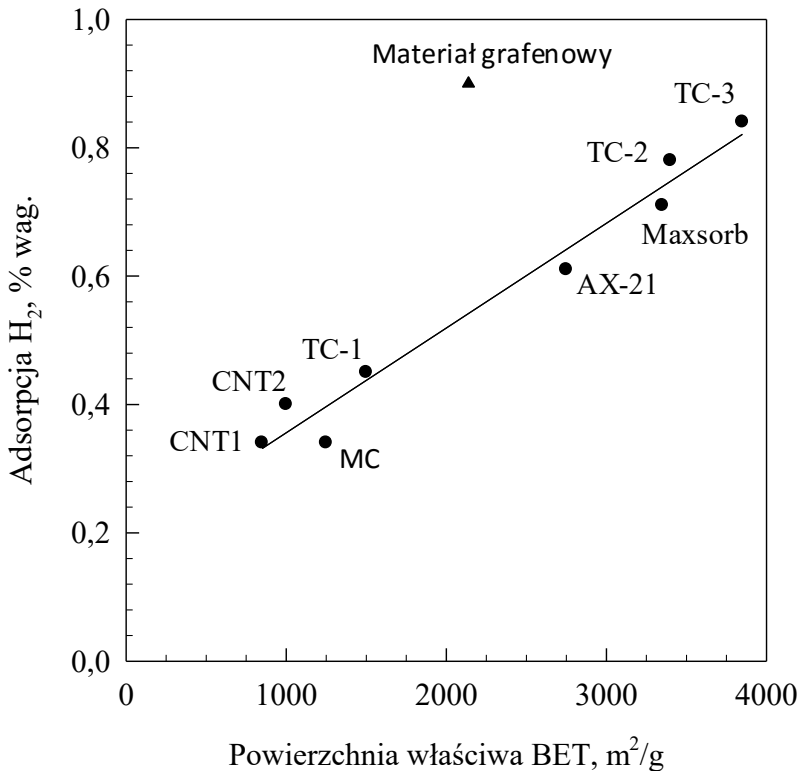
Spośród wielu unikalnych właściwości materiałów grafenowych warto zwrócić uwagę na ich wyjątkowe właściwości adsorpcyjne [16, 17]. W Tabeli 1 przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych: węgla aktywnych (AC), wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), modyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych, materiału grafenowego (G) i modyfikowanego materiału grafenowego ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$) względem CO_2 [8]. Materiały grafenowe są jednymi z najlepszych adsorbentów CO_2 spośród wszystkich znanych materiałów węglowych.

Tabela 1. Porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych względem CO_2 w podobnych warunkach ciśnienia i temperatury. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano dane z pracy [8]. Prawa autorskie © 2014, należą do AIP Publishing LLC

Table 1. Comparison of adsorption properties of different carbon materials with respect to CO_2 under similar conditions of pressure and temperature. Adapted with permission from ref. [8]. Copyright © 2014, AIP Publishing LLC

Materiał węglowy	Ciśnienie, bar/ temperatura, °C	Adsorpcja CO_2 , mmol/g	Literatura
AC	12/25	10–15	[18]
MWCNT	11/25	11,7	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$	11/25	49	[19]
G	11/25	21,6	[20]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$	11/25	60	[8]

Materiały węglowe cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy jako adsorbenty gazów, z uwagi na ich dużą powierzchnię właściwą, małą gęstość oraz znaczną odporność chemiczną i termiczną. W pracy [21] przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów węglowych: materiału grafenowego, węgla aktywnych (MC, TC-1, TC-2, TC-3, AX-21, Maxsorb) i nanorurek węglowych (CNT-1, CNT-2) względem H_2 . Zależność adsorpcji H_2 od powierzchni właściwej BET tych materiałów jest liniowa, za wyjątkiem materiału grafenowego (Rys. 3). Materiał ten ($S_{BET} = 2139 \text{ m}^2/\text{g}$) charakteryzował się największą wartością adsorpcji (0,9% wag.) w porównaniu do innych badanych materiałów węglowych, których powierzchnia właściwa BET zawarta była w przedziale od $810 \text{ m}^2/\text{g}$ do $3840 \text{ m}^2/\text{g}$ [21].



Rysunek 3. Zależność adsorpcji H_2 (w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 10 MPa) od powierzchni właściwej BET różnych materiałów węglowych. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [21]. Prawa autorskie © 2011, należą do John Wiley and Sons

Figure 3. Relationship between storage capacities of various carbon materials (measured at 25° and 10 MPa) and their BET surface areas. Adapted with permission from ref. [21]. Copyright © 2011, John Wiley and Sons

2. OTRZYMYWANIE GRAFENU

Wyróżnia się dwie główne strategie otrzymania grafenu: eksfoliacja warstw grafitu poprzez przezwycięzenie słabych sił van der Waalsa lub wykorzystywanie alternatywnych postaci węgla.

2.1. KONWENCJONALNE METODY OTRZYMYWANIA GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Dobrze znanymi metodami otrzymywania grafenu lub materiałów grafenowych są: mechaniczna eksfoliacja, epitaksjalny wzrost warstw węglowych na podłożu SiC, osadzanie z fazy gazowej oraz „chemiczna eksfoliacja” (Tab. 2).

Tabela 2. Porównanie konwencjonalnych metod otrzymywania materiałów grafenowych
Table 2. Comparison of conventional synthesis methods of graphene-based materials

Metoda konwencjonalna	Zalety metody	Wady metody
mechaniczna eksfoliacja	<ul style="list-style-type: none"> - tania, prosta - wysoka jakość 	<ul style="list-style-type: none"> - mała wydajność - czasochłonność
epitaksjalny wzrost na podłożu SiC	<ul style="list-style-type: none"> - wytwarzanie rozległych, jednorodnych warstw grafenowych 	<ul style="list-style-type: none"> - warstwy grafenowe z licznymi defektami - duże zużycie energii
osadzanie z fazy gazowej	<ul style="list-style-type: none"> - duża wydajność - wytwarzanie rozległych, jednorodnych warstw grafenu - wysoka jakość 	<ul style="list-style-type: none"> - droga - duże zużycie energii
chemiczna eksfoliacja	<ul style="list-style-type: none"> - stosunkowo łatwa i niedroga 	<ul style="list-style-type: none"> - materiał grafenowy zawierający zanieczyszczenia i defekty - stosowanie silnych utleniaczy i mocnych, stężonych kwasów

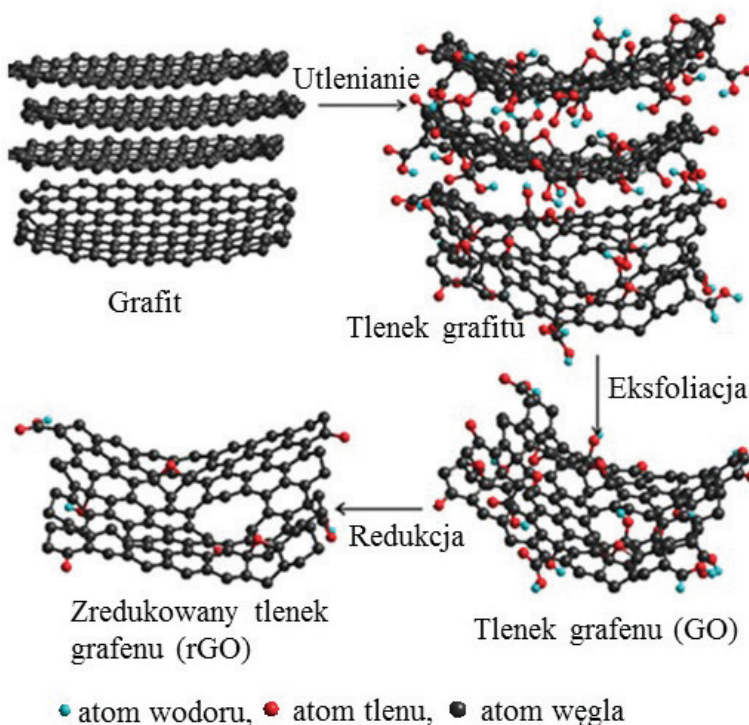
Geim i Novoselov otrzymali w 2010 r. nagrodę Nobla za wyizolowanie jednorodnych warstw grafenowych poprzez rozwarstwianie grafitu za pomocą taśmy klejącej [22]. Mikromechaniczna eksfoliacja umożliwia otrzymanie grafenu o idealnej strukturze krystalicznej, natomiast jej wadą jest czasochłonność, co jest istotne przy wytwarzaniu większych ilości materiału. Inną metodą otrzymywania wysokiej jakości grafenu jest epitaksjalny wzrost warstw węglowych na podłożu pojedynczego kryształu węgla krzemu, SiC [23, 24]. Na początku przeprowadza się trawienie powierzchni SiC w wysokiej temperaturze w atmosferze H₂ w celu usunięcia defektów powstałych podczas polerowania. Następnie przeprowadza się sublimację Si, która przebiega w temperaturze od 1200°C do 1800°C, często w warunkach obniżonego ciśnienia. Pozostały na powierzchni podłoża węgiel tworzy warstwy grafenowe. Metoda ta umożliwia otrzymywanie grafenu dla przemysłu elektronicznego, m.in.: do wyrobu tranzystorów i diod. Wadami metody epitaksjalnej są:

- stosowanie drogiego substratu, jakim jest SiC;
- duże zużycie energii związane z uzyskaniem wysokiej temperatury;
- trudności związane z otrzymaniem dużych domen grafenowych o jednolitej grubości.

Kolejną metodą, w której wykorzystuje się różnorodne podłoża jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*, CVD) [25, 26]. W metodzie tej wykorzystuje się podłoża metaliczne, takie jak: Pt, Co, Ir, Ru oraz najczęściej stosowane: Cu lub Ni. Związek będący prekursorem grafenu umieszcza się w komorze reakcyjnej na podłożu metalicznym. W wysokiej temperaturze i często pod obniżonym ciśnieniem tworzy się cienka warstwa grafenowa. W odróżnieniu od metody, w której wykorzystuje się epitaksję, w metodzie CVD możliwe jest oddzielenie warstwy metalu z grafenem od podłoża głównego i zastosowanie, np. w aplikacjach, które wymagają materiałów przezroczystych.

Spośród konwencjonalnych metod, „chemiczna eksfoliacja” bazująca na interkalacji przestrzeni międzywarstwowych grafitu jest najbardziej popularną metodą otrzymywania materiałów grafenowych (Rys. 4). W pierwszym etapie grafit poddaje się utlenieniu. W tym celu stosuje się mocne utleniacze w takich metodach jak metoda Brodiego, Staudenmaiera czy Hummersa [27]. Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że najlepiej utleniony grafit można uzyskać stosując, najbardziej czasochłonną, metodę Brodiego. Metoda Staudenmaiera daje dobrze utleniony grafit i możliwość prowadzenia ciągłego procesu, ale wymaga długiego czasu utleniania. Metoda Hummersa jest najkrótsza, jednak pozostaje po jej stosowaniu duża ilość nieutlenionych atomów węgla.

Powstały w tej reakcji tlenek grafitu zawiera na powierzchni warstw liczne grupy tlenowe: grupy hydroksylowe i epoksydowe związane z atomami węgla o hybrydyzacji sp^3 oraz grupy karboksylowe i karbonyłowe występujące głównie na obrzeżach tych warstw [28]. Kilkuwarstwowy materiał grafenowy lub nawet grafen można otrzymać poprzez tzw. eksfoliację-redukcję tlenku grafitu w wysokich temperaturach (termiczna eksfoliacja). Wydzielające się podczas tego procesu duże ilości gazów (głównie CO_2) powodują rozdzielenie warstw. Najczęściej eksfoliację tlenku grafitu przeprowadza się za pomocą ultradźwięków w środowisku wodnym. Powstały tlenek grafenu (GO) zawiera znaczne ilości tlenu (zazwyczaj ok. 45% wag.) w swojej strukturze, dlatego poddaje się go redukcji stosując różne organiczne lub nieorganiczne odczynniki redukujące np. hydrochinon [29], hydrazynę [30], $NaBH_4$ [31, 32] czy H_2 [33]. Całkowita chemiczna redukcja nie jest jednak możliwa. Zredukowany tlenek grafenu (rGO) jest materiałem o strukturze pomiędzy GO i teoretycznym grafenem.



Rysunek 4. Schemat przebiegu metody „chemicznej eksfoliacji”. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [34]. Prawa autorskie[©] 2011, należą do John Wiley and Sons

Figure 4. Schematic illustration of „chemical exfoliation” method. Adapted with permission from ref. [34]. Copyright[©] 2011, John Wiley and Sons

2.2. OTRZYMYWANIE GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH I BIOMASY

Szczegółowy przegląd metod otrzymywania grafenu i nanorurek węglowych z materiałów odpadowych został przedstawiony przez Denga i in. [35]. W Tabeli 3 przedstawiono przykłady materiałów odpadowych jakie mogą być wykorzystane do otrzymania materiałów grafenowych [36–42]. Sun i in. [40] użyli w tym celu zbędne łupiny orzechów kokosowych. Metoda ta polegała na zmieszaniu łupin orzecha kokosowego (3 g) i $ZnCl_2$ (9 g) z roztworem 50 ml $FeCl_3$ (3 M). Po odparowaniu roztworu (w temp. $80^\circ C$, w ciągu 2 godz.) i wysuszeniu (w temp. 100°) otrzymany prekursor węglowy ogrzewano w piecu rurowym (900°) w atmosferze N_2 w ciągu 1 godz. Tak otrzymany materiał grafenowy charakteryzował się porowatą strukturą o powierzchni właściwej $S_{BET} = 1874 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością porów ok. $1,21 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tabela 3. Przykłady materiałów odpadowych będących substratami w syntezie materiałów grafenowych
 Table 3. Examples of waste materials used as precursors for the synthesis of graphene-based materials

Materiał odpadowy		Zalety lub/i wady metody	Literatura
Tworzywo sztuczne	Polipropylen	Wydajność 87%, materiał grafenowy z licznymi powierzchniowymi grupami funkcyjnymi: C-OH, C=O i COOH	[36]
	Polistyren (dodatkowo ciastka, czekolada, żdzbla traw i inne)	Grafen o wysokiej jakości i bardzo dużej wartości transmitancji (97%)	[37]
	Politetrafluoroetylen (dodatkowo sproszkowana ceramika: SiC, TiN)	Warstwy grafenowe osadzone na cząstkach porowatego węgla; duża powierzchnia właściwa materiału	[38]
	Polimetakrylan metylu	Cienkie warstwy grafenowe	[39]
Biomasa	Łupiny orzechów kokosowych	Porowata struktura materiału grafenowego o dużej powierzchni właściwej	[40]
	Pancerze skorupiaków	Przeźroczysty, grafen domieszkowany azotem (transmitancja ~ 99%)	[41]
	Opadłe liście drzew	Modyfikowane grafenowe kropki kwantowe, QDs (z ang. <i>graphene quantum dots</i>)	[42]

2.3. INNE METODY OTRZYMYWANIA GRAFENU I MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Jedną z najmniej skomplikowanych, nowoczesnych metod otrzymywania materiału grafenowego jest metoda zaproponowana przez Choucaira i in., w której substratami były sól i etanol [43, 44]. Reagenty 2 g Na i 5 ml C_2H_5OH (w stosunku molowym 1:1) umieszczono w reaktorze teflonowym i ogrzewano (w temp. 220°C) w ciągu 72 godz. Następnie ochłodzony do temp. pokojowej prekursor grafenowy szybko pirolizowano (w temp. 1050°C, w ciągu 2 min) w atmosferze He. Otrzymany produkt przemyto dużą ilością dejonizowanej wody i poddano działaniu ultradźwięków w etanolu. Na koniec materiał grafenowy odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 100°C w ciągu 24 godz.

Dwutlenek węgla powszechnie uważany za gaz rezydualny może być z powodzeniem wykorzystany do syntezy materiału grafenowego. Xing i in. [45] przeprowadzili kontrolowaną metalotermiczną reakcję redukcji atmosferycznego CO_2 do nanoporowatego materiału grafenowego. W metodzie tej, w pierwszym etapie umieszczono proszek Mg (1,5 g) w łódeczce korundowej i ogrzewano w piecu rurowym w strumieniu CO_2 (70 cm^3/min , 680°C) w ciągu 1 godz. Następnie otrzymany materiał grafenowy mieszano z roztworem HCl (2,0 M) w ciągu 10 godz., w celu usunięcia powstałego MgO. W kolejnym etapie przefiltrowany i przemyty dejonizowaną wodą produkt (do pH przesączu ok. 6) przemywano etanolem i suszono (temp. 25°C) w ciągu 12 godz. Nanoporowaty materiał grafenowy charakteryzował

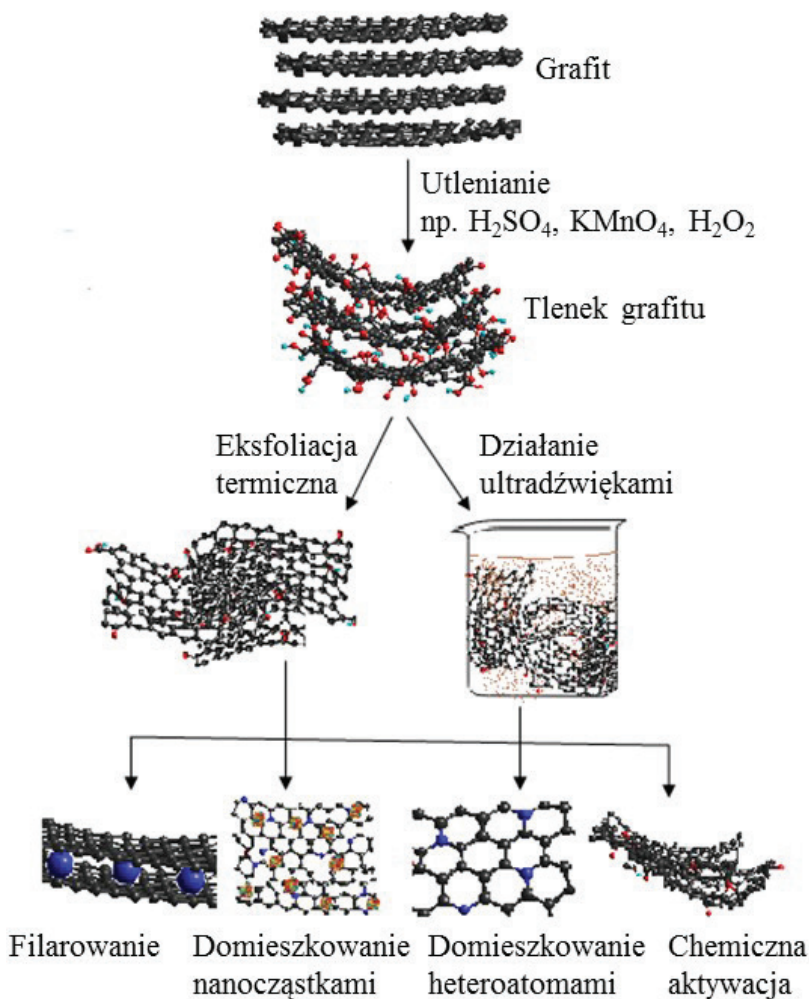
się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 829 \text{ m}^2/\text{g}$. Reduktorem w tej metodzie może być również mieszanina Mg i Zn. Dodatek Zn w stosunku molowym Zn:Mg = 3:1 umożliwia zwiększenie powierzchni właściwej BET tego materiału do ok. $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ [45].

Wysokiej jakości grafen uzyskuje się w metodach połączonych: wzrostu epitaksjalnego i CVD [46, 47]. Przepływ Ar w reaktorze CVD hamuje proces sublimacji Si z podłoża SiC. Domieszka propanu w przepływającym gazie jest źródłem węgla w formowaniu grafenu osadzającego się na powierzchni SiC [46].

3. OTRZYMYWANIE MODYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

Od czasu odkrycia grafenu prowadzone są teoretyczne i eksperymentalne prace nie tylko nad zbadaniem jego właściwości, ale również nad modyfikacją tych właściwości, w celu uzyskania materiału o pożądanym cechach. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji jest domieszkowanie grafenu pierwiastkami innymi niż węgiel. Wprowadzenie heteroatomów lub nanocząstek do struktury grafenu powoduje znaczne zmiany m.in.: w przewodności elektrycznej, reaktywności chemicznej, właściwościach adsorpcyjnych czy mechanicznych.

Pierwszy etap syntezy materiałów grafenowych zazwyczaj polega na utlenieniu grafitu (Rys. 5). Tlenek grafitu jest dobrym produktem przejściowym, ze względu na możliwość otrzymania dużych jego ilości z niedrogiego substratu oraz łatwość uzyskania stabilnej zawiesiny wodnej. W niniejszym rozdziale zaprezentowano opis przykładowych syntez modyfikowanych materiałów grafenowych.



Rysunek 5. Schemat poglądowy otrzymywania materiałów grafenowych z grafitu
 Figure 5. Scheme illustrating the preparation of graphene-based materials from graphite

3.1. MODYFIKACJA MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH HETEROATOMAMI

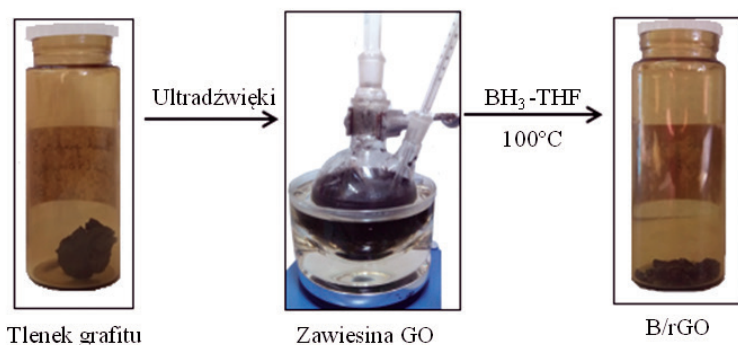
Termiczne metody otrzymywania tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych są powszechnie wykorzystywane dlatego, że można kontrolować proces oraz że nie stosuje się w tych metodach niebezpiecznych odczynników, jak w przypadku metod chemicznych. Ogrzewanie prekursora grafenowego odbywa się zazwyczaj w atmosferze czystego gazu: N_2 [48, 49], H_2 [50, 51], Ar [52–55], NH_3 [56, 57], CO_2 [58] lub w mieszaninie gazów, np. Ar i H_2 [33]. Efektywną i prostą metodę otrzymywania modyfikowanego materiału grafenowego przedstawili Du i in. [48]. Tlenek grafenu najpierw poddano termicznej eksfoliacji (w temp. 300°C ,

w ciągu 5 min) w atmosferze powietrza, a następnie karbonizacji (900°C, 3 godz., 2°C/min) w atmosferze N₂. Uzyskany tą metodą nanoporowaty materiał grafenowy charakteryzował się wymiarami porów ok. 19,7 nm i powierzchnią właściwą BET równą 737 m²/g. Inny sposób otrzymania termicznie zredukowanego tlenku grafenu przedstawili Sterlin i in. [55]. W pierwszym etapie następowała termiczna eksfoliacja tlenku grafitu (temp. 1050°C, czas 30 s) w atmosferze Ar. Natomiast w drugim etapie zachodziła termiczna redukcja tlenku grafenu (GO) w temp. 350°C pod obniżonym ciśnieniem (10⁻⁷ tor). Często metody termiczne wykorzystywane są do otrzymywania materiału grafenowego, który po zdyspergowaniu jest substratem dalszej modyfikacji [8, 33, 59].

W metodach chemicznych zazwyczaj używa się silnych reduktorów, które stwarzają niebezpieczeństwo wybuchu. Przykładem może być synteza PVP/rGO (PVP – poliwinylpirolidon, rGO – zredukowany tlenek grafenu) przeprowadzona przez Zhanga i in. [60]. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (0,5 g) w dejonizowanej wodzie (200 ml) za pomocą ultradźwięków (150 W, 1 godz.). Następnie do PVP (0,25 g) dodano hydrat hydrazyny (2,5 ml) i ponad 100 ml wcześniej przygotowanej zawiesiny tlenku grafenu (2,5 mg/mL). Redukcję prowadzono w podwyższonej temperaturze (80°C) w ciągu 4 godz. Nanokompozyt PVP/rGO odfiltrowano, przemyto i wysuszono.

Niekiedy, w celu otrzymania zredukowanego tlenku grafenu o lepszych właściwościach, redukcję poprzedzała chemiczna aktywacja [61–64]. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (250 mg) i pirol (1 g) w dejonizowanej wodzie (100 ml) [62]. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano wcześniej ochłodzony (0–5°C) roztwór nadszarczanu amonu (4 g/20 ml) i mieszano w ciągu 10 godz. W drugim etapie, po odfiltrowaniu i przemyciu wodą dejonizowaną, otrzymany produkt zdyspergowano w 100 ml wody dejonizowanej. Zawiesinę ogrzano do temp. 90°C i dodano hydratu hydrazyny (1 ml). Redukcję prowadzono w ciągu 12 godz. Otrzymany PPy/rGO (PPy – polipirol) odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40°C w ciągu 24 godz. W kolejnym etapie nanokompozyt poddano chemicznej aktywacji. W tym celu materiał PPy/rGO (150 mg) zdyspergowano w 10 ml 7 M roztworu KOH i mieszano w temp. pokojowej w ciągu 24 godz. Produkt odfiltrowano i wysuszono (70°C), następnie ogrzewano (600°C, 3°C/min) w atmosferze N₂ w ciągu 1 godz. Po aktywacji nanokompozyt przemyto roztworem HCl (8%) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 70°C w ciągu 24 godz. Przewodzące nanokompozyty polimer/grafen mogą być wykorzystywane jako zaawansowane materiały w urządzeniach elektronicznych, superkondensatorach, bateriach, sensorach czy jako elektrody. Spośród wszystkich przewodzących polimerów, polipirol jest jednym z najczęściej badanych związków, ze względu na dobre właściwości przewodzące i adsorpcyjne, znaczną stabilność prądową, trwałość w warunkach atmosferycznych oraz w środowisku wodnym. Dlatego często otrzymuje się nanokompozyty polipirol/grafen.

Wiele prac poświęcono materiałom grafenowym domieszkowanym atomami siarki, azotu i/lub boru [10, 65–75]. Materiał grafenowy domieszkowany azotem i borem otrzymano w następujący sposób [70]: W pierwszym etapie mieszano dicyjanodiamid (40 g), monohydrat glukozy (1 g) i HBO_3 (0,4 g) w wodzie dejonizowanej (200 ml), aż do odparowania wody (w temp. 80°C). W drugim etapie otrzymany prekursor grafenowy przeniesiono do tygla i poddano dwustopniowemu ogrzewaniu w atmosferze azotu: najpierw z szybkością $2,4^\circ\text{C}/\text{min}$ do temp. 600°C i w tej temperaturze jeszcze przez 2 godz., następnie z szybkością $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ do 1000°C i w tej temperaturze jeszcze przez 1 godz. Modyfikowany materiał grafenowy pozostawiono do naturalnego ochłodzenia w atmosferze azotu. Zredukowany tlenek grafenu domieszkowany atomami boru otrzymano w następujący sposób [71, 72]: Na początku zdyspergowano w wodzie (167 ml) tlenek grafitu (500 mg) za pomocą ultradźwięków. Następnie do tak otrzymanej zawiesiny dodano 1,56 ml roztworu BH_3 (1,0 M w THF) i ogrzewano na łaźni olejowej (100°C) w ciągu 4 dni. Powstały modyfikowany materiał grafenowy odfiltrowano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 100°C w ciągu 12 godz. (Rys. 6).

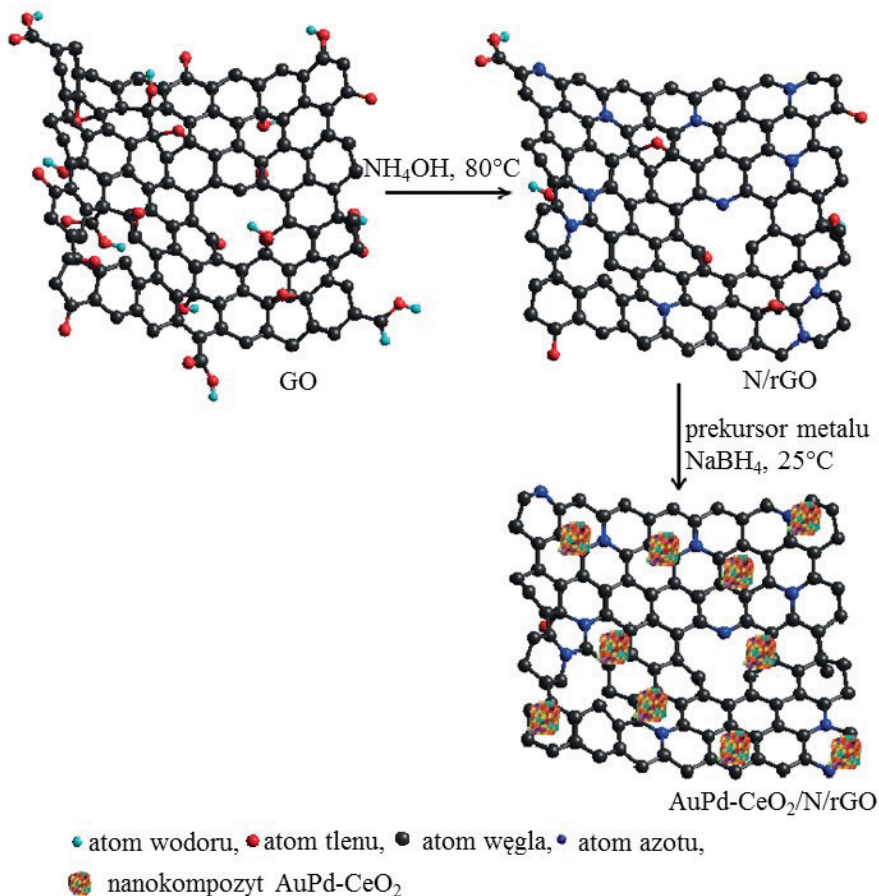


Rysunek 6. Schemat otrzymywania zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego atomami boru (B/rGO)
 Figure 6. Scheme illustrating of the process of synthesis of the reduced graphene oxide doped with boron atoms (B/rGO)

3.2. DOMIESZKOWANIE MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH NANOCZĄSTKAMI

Bardzo interesującymi materiałami, pod względem struktury i właściwości, są materiały grafenowe zawierające na swojej powierzchni nanocząstki metali [57, 76–78] lub tlenków metali [79, 80]. Hong i in. [79] otrzymali nanokompozyty tlenku grafenu i tlenku metalu przejściowego (TiO_2 , V_2O_5) poprzez zmieszanie wodnych zawiesin tych tlenków. W pierwszym etapie tlenek grafitu (0,15 g) zdyspergowano w wodzie dejonizowanej (200 ml) za pomocą ultradźwięków (2 godz.). Równocześnie w tej samej objętości wody dejonizowanej dyspergowano tlenek metalu przejściowego (0,5 g) za pomocą ultradźwięków w ciągu 5 min. W drugim etapie zawiesiny TiO_2 i V_2O_5 oddzielnie mieszano w ciągu 24 godz. z zawieszoną tlenku grafenu.

Powstałe nanokompozyty TiO_2/GO i $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GO}$ przemywano wodą dejonizowaną i odwirowano w celu usunięcia pozostałego tlenku grafenu, a następnie suszono. Struktura takiego materiału to warstwy tlenku grafenu otaczające tlenek metalu przejściowego w wyniku oddziaływania powierzchniowych grup tlenowych GO i atomów tlenu cząstek TiO_2 lub V_2O_5 .



Rysunek 7. Schemat otrzymywania materiału grafenowego zawierającego nanocząstki kompozytu AuPd-CeO₂. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [32]. Prawa autorskie © 2014, należą do The Royal Society of Chemistry

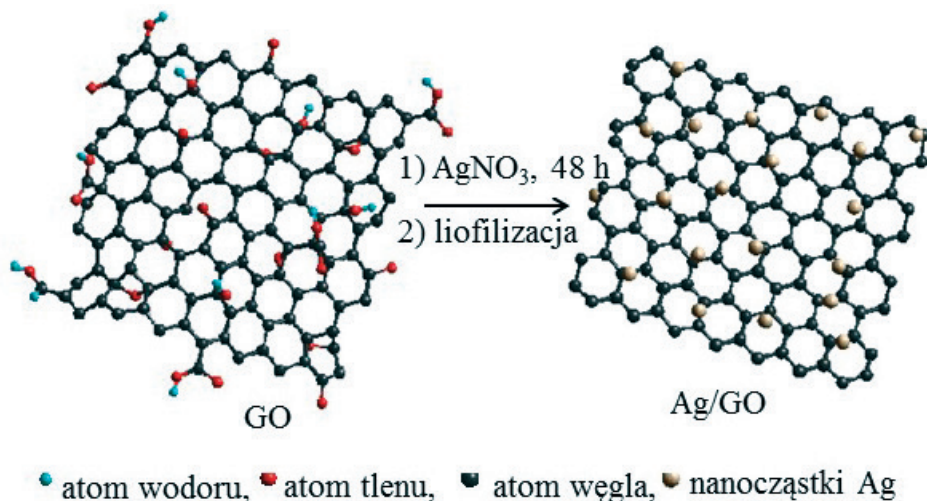
Figure 7. Schematic illustration of the preparation of the graphene material decorated with AuPd-CeO₂ nanocomposite particles. Adapted with permission from ref. [32]. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry

Domieszkowany azotem materiał grafenowy zawierający nanokompozyt AuPd-CeO₂ został otrzymano przez Wang i in. [32]. W pierwszym etapie otrzymano domieszkowany azotem zredukowany tlenek grafenu (N/rGO) mieszając roztwór wody amoniakalnej (25%, 0,3 ml) z zawiesiną tlenku grafenu (0,2%, 20 ml) w ciągu 8 godz. w temp. 80°C. Do tak przygotowanej zawiesiny dodano 5

ml wodnego roztworu zawierającego: HAuCl_4 (6,0 mM), Na_2PdCl_4 (14,0 mM) i $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (20 mM) oraz 5 ml roztworu NaBH_4 (300,0 mM) i mieszano w temp. 25°C w ciągu 90 min. Otrzymany produkt odfiltrowano, przemyto i wysuszono. Na podstawie zdjęć TEM stwierdzono występowanie na powierzchni N/rGO jednorodnie rozmieszczonych cząstek nanokompozytu AuPd-CeO_2 o średnim wymiarze 3 nm (Rys. 7). Stosunek atomowy pierwiastków w nanokompozycie wynosił: $\text{Au}:\text{Pd}:\text{Ce} = 0,18:0,45:0,37$.

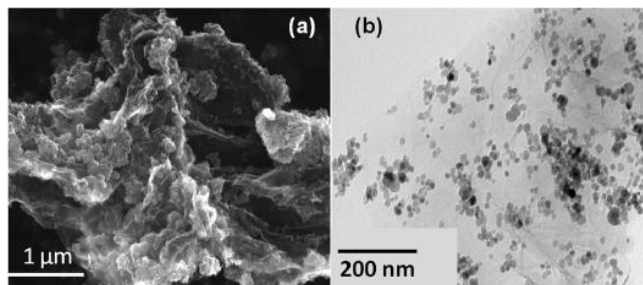
Innym przykładem modyfikowanego materiału grafenowego zarówno heteroatomami, jak i nanocząstkami jest domieszkowany atomami siarki zredukowany tlenek grafenu z nanocząstkami CuO na powierzchni [80]. Otrzymywanie takiego materiału było dwuetapowe. W pierwszym etapie zdyspergowano tlenek grafitu (0,2 g) w etanolu (100 ml) za pomocą ultradźwięków w ciągu 1 godz. Po tym czasie dodano disiarczku dibenzylu (0,15 g) kontynuując dyspergowanie (1 godz.). Następnie mieszaninę ogrzewano w piecu mikrofalowym (2450 MHz, 800 W) w ciągu 15 min. Po naturalnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej, otrzymany zredukowany tlenek grafenu, domieszkowany atomami siarki (S/rGO), odwirowano, przemyto kilkakrotnie dejonizowaną wodą i suszono w temp. 60°C w ciągu 24 h. W drugim etapie S/rGO (0,010 g) zdyspergowano w DMF (50 ml) za pomocą ultradźwięków (30 min), następnie zawiesinę mieszano i ogrzewano do temp. 90°C . W momencie, gdy temperatura osiągnęła 90°C dodano 15 ml octanu miedzi(II) (o stężeniu 10 mg/ml) kontynuując mieszanie (90°C , 1 godz.). Nanokompozyt odwirowano i przemyto kilkakrotnie wodą dejonizowaną, następnie zdyspergowano w wodzie dejonizowanej (50 ml) i poddano działaniu mikrofal (2450 MHz, 800 W) w ciągu 10 min. Dalej ochłodzono, odwirowano, przemyto wodą dejonizowaną i suszono jak w pierwszym etapie.

Xiong i in. [57] otrzymali materiał grafenowy zawierający nanocząstki Pt. Do zdyspergowanego w 50 ml wody tlenku grafitu (6,95 mg/ml) dodano 10 ml wodnego roztworu $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg/ml) oraz 0,6 g NH_4Cl i mieszano w temp. 40°C do odparowania wody. Otrzymany prekursor grafenowy zmielono na proszek i ogrzewano w piecu rurowym w temp. 800°C , w ciągu 5 min w strumieniu NH_3 (20 ml/min). Produkt odfiltrowano, przemyto i suszono (temp. 60°C) w ciągu 12 godz. Tak otrzymany grafen zawierał nanocząstki Pt o wymiarach 1–4 nm. Natomiast Li i in. [78] zaproponowali metodę syntezy materiału grafenowego zawierającego w swojej strukturze nanocząstki Ag (Rys. 8). Do 5 ml zawiesiny tlenku grafenu (0,5 mg/ml) dodano pięciokrotnie po 1 ml roztworu AgNO_3 (20 mM) w ciągu 48 godz. intensywnie mieszając w temp. pokojowej. Następnie mieszaninę wirowano (14,000 rpm, 10 min) i przemyto dejonizowaną wodą, w celu usunięcia pozostałych jonów srebra. Suchy materiał Ag/GO otrzymano poprzez liofilizację. Tlenki grafenu zawierające nanocząstki Ag są jednymi z najczęściej opisywanych w literaturze nanokompozytów grafenowych, ze względu na bardzo dobre właściwości bakterio-bójcze [31, 81, 82].



Rysunek 8. Schemat domieszkiwania tlenku grafenu nanocząstkami Ag
Figure 8. Scheme illustrating the decoration of graphene oxide with Ag nanoparticles

Wiele prac poświęcono materiałom grafenowym zawierającym nanocząstki Fe_3O_4 . Znanych jest kilka metod otrzymywania takich kompozytów [8, 83–85], w tym metoda elektrochemiczna [55]. Materiał grafenowy zawierający nanocząstki Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$) (Rys. 9) charakteryzujący się wyjątkowo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi względem CO_2 otrzymano w dwóch etapach [8]. W pierwszym etapie tlenek grafitu poddano termicznej eksfoliacji (w temp. 200°C) w atmosferze H_2 w czasie poniżej 1 min [86]. W drugim etapie, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,1 g) i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,2 g) rozpuszczono w dejonizowanej wodzie (100 ml) i ogrzano do temp. 90°C . Następnie do mieszaniny dodano 10 ml NH_4OH (25 %) oraz 50 ml wodnej zawiesiny materiału grafenowego (G) z pierwszego etapu i mieszano przez 30 min w temp. 90°C . Nanokompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ odfiltrowano i przemyto wodą dejonizowaną [87, 88].



Rysunek 9. Zdjęcia: a) SEM, b) TEM materiału $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$. Na podstawie zezwolenia, zdjęcia skopiowano z pracy [8]. Prawa autorskie © 2014, należą do AIP Publishing LLC

Figure 9. a) SEM, b) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ material. Reproduced with permission from ref. [8]. Copyright © 2014, AIP Publishing LLC

4. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU ORAZ MODYFIKOWANEGO GRAFENU

4.1. METODY BADANIA GRAFENU

Grafen prawdopodobnie powstaje podczas rysowania miękkim ołówkiem, jednak trudno go zaobserwować wśród stosu warstw grafitu. Obserwacja grafenu jest trudna, ze względu na brak wyraźnych różnic w strukturze jednowarstwowego grafenu i wielu warstw grafitowych. Technikami wykorzystywanymi do charakterystyki grafenu są:

- mikroskopia optyczna;
- mikroskopia elektronowa: TEM, HRTEM, SEM, STEM;
- mikroskopia sił atomowych (AFM);
- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD);
- spektroskopia Ramana.

Natomiast do analizy składu oraz grup funkcyjnych GO i rGO:

- spektroskopia w podczerwieni (FTIR);
- analiza termogravimetryczna (TG);
- rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS);
- fluorescencja rentgenowska (XRF).

Spektroskopia Ramana jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod badania struktur węglowych, ze względu na dużą dokładność i bezpośrednie pomiary umożliwiające określenie ilości warstw, zidentyfikowanie defektów i zanieczyszczeń. Na spektrogramach ramanowskich, różnych odmian alotropowych węgla o hybrydyzacji sp^2 , podstawowymi pasmami są pasma G, D i 2D. W typowym widmie materiału grafenowego przesunięcia ramanowskie poszczególnych pasm dla długości fali 532 nm lasera wynoszą: 1580 cm^{-1} – pasmo G, 1350 cm^{-1} – pasmo D informujące o defektach i zanieczyszczeniach oraz 2700 cm^{-1} – pasmo 2D określające liczbę warstw. Na podstawie szerokości połówkowej pasma 2D oraz stosunku intensywności pasma 2D do G możliwa jest odpowiedź na pytanie, czy badana warstwa węglowa jest monowarstwą? Im większa liczba wakansów i atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , tym intensywniejsze jest pasmo D. W przypadku defektów strukturalnych poniżej 1%, analiza pasma D umożliwia określenie m.in. jakości i stopnia modyfikacji zredukowanego tlenku grafenu.

4.2. STRUKTURA GRAFENU

Grafen jest materiałem dwuwymiarowym o największym znanym stosunku powierzchni do objętości. Teoretycznie obliczona powierzchnia właściwa grafenu jest równa $2630\text{ m}^2/\text{g}$ [89]. Każdy atom węgla w strukturze grafenu ma cztery orbitale: jeden orbital s i trzy orbitale p. Orbital s i dwa orbitale p ulegają hybrydyzacji

i są usytuowane w płaszczyźnie struktury grafenu, natomiast trzeci niezhybrydowany orbital p wystający poza płaszczyznę tworzy pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa. Co istotne w przypadku niektórych właściwości grafenu obydwie pasma stykają się tylko w dwóch symetrycznych punktach K i K' w strefie Brillouina (punkty Diraca). W pobliżu tych punktów zależność energii od pędu jest liniowa. Energia Fermiego oddziela wolne i zajęte stany w punktach Diraca, zatem grafen jest półprzewodnikiem z zerową przerwą wzbronioną [90]. Za pomocą różnych metod możliwa jest zmiana koncentracji nośników ładunku, np. domieszkowanie innymi atomami, zastosowanie pola elektrycznego, zmiana temperatury oraz adsorpcja atomów i cząsteczek.

Zredukowany tlenek grafenu jest hydrofobowy. Po wyschnięciu tworzy sypki, pylisty proszek koloru czarno-grafitowego. Wielowarstwowy tlenek grafenu jest stoścem warstw (<10) o wymiarze od kilku nm do kilkuset μm , w którym odległości międzywarstwowe zwykle mieszczą się w przedziale od 0,34 nm do 0,4 nm. Natomiast tlenek grafitu wykazuje wysoki stopień hydrofilowości. Ładunek powierzchniowy (potencjał zeta) utlenionych warstw tlenku grafitu zdyspergowanych w wodzie jest ujemny, dlatego możliwe jest utworzenie stabilnej wodnej suspensji. Odległości między warstwami tlenku grafitu zawarte są w przedziale od 0,6 nm do 1,2 nm i zależą od wilgotności otoczenia, ze względu na interkalowanie cząsteczek wody [91]. Barwa ciemnobrązowa suchego tlenku grafitu spowodowana jest obecnością dużej ilości kowalencyjnie przyłączonych grup funkcyjnych: OH, C–O–C, C=O i COOH [91–93].

4.3. WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU I MODYFIKOWANEGO GRAFENU

Ze względu na dwuwymiarową strukturę i zerową przerwę wzbronioną, pojedyncza warstwa grafenu jest prawie przezroczysta (transmitancja 97,7%). Każda dodatkowa warstwa zmniejsza wartość transmitancji o ok. 2,3% [2]. Ponadto bardzo duża koncentracja nośników ładunku ($\sim 10^{13}$ $1/\text{cm}^2$) jak i ich ruchliwość (15000 cm^2/Vs) czynią go znakomitym materiałem do zastosowań elektronicznych i optoelektronicznych [22, 94]. Przewiduje się, że ruchliwość ładunku może zostać zwiększona do 100000 cm^2/Vs [90]. Przewodnictwo elektryczne tego materiału w nieznacznym stopniu zależy od temperatury. Grafen charakteryzuje się przewodnictwem bez transportu ładunku oraz kwantowym efektem Halla obserwowanym nawet w temperaturze pokojowej [5, 95, 96].

Teoretycznie, grafen jest najbardziej wytrzymałym materiałem na świecie (130 GPa) o module Younga równym 1 TPa [4].

Domieszkowanie grafenu heteroatomami, tj. azotem czy borem umożliwia zmianę przewodności grafenu. Wprowadzenie do sieci przestrzennej grafenu atomu zawierającego pięć elektronów walencyjnych (np. azotu), skutkuje zmianą właściwości elektrycznych w odległości do około dwóch atomów węgla od centrum donorowego. W związku z tym możliwe jest precyzyjne kontrolowanie przewodności

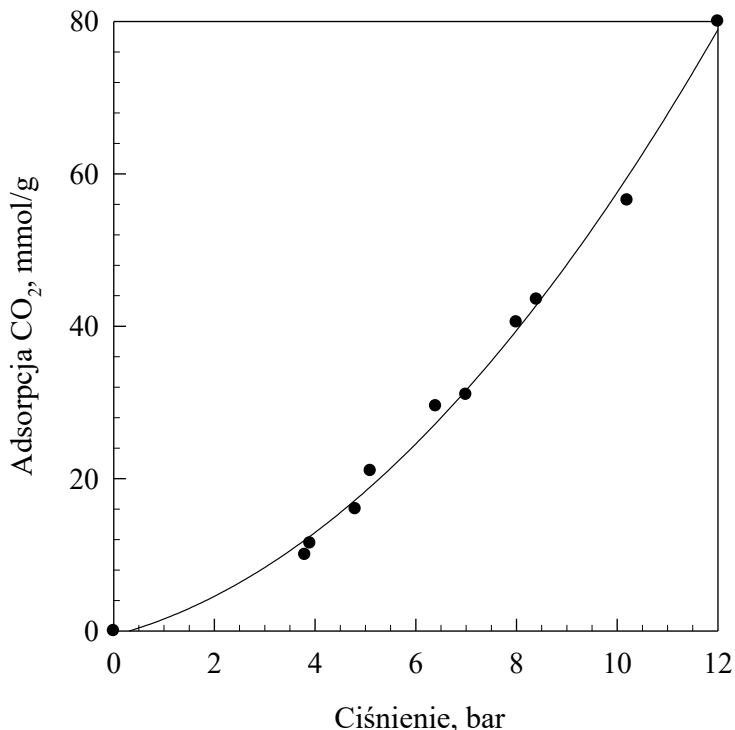
elektrycznej domieszkowanego grafenu, co jest niezwykle ważne w zastosowaniach elektronicznych. Wprowadzenie atomu z trzema elektronami walencyjnymi (np. boru) do sieci przestrzennej grafenu powoduje powstanie centrum akceptorowego. Natomiast domieszkowanie grafenu atomami siarki zwiększa reaktywność chemiczną grafenu, ze względu na łatwo polaryzowalne pary elektronowe tego atomu.

4.3.1. Właściwości adsorpcyjne materiałów grafenowych

4.3.1.1. ADSORPCJA CO₂

Przeciętne stężenie CO₂ w powietrzu w 1958 r. wynosiło 315 ppm, po 30 latach w 1990 r. – 354 ppm, a w 2015 r. – 400 ppm [97]. Przewiduje się, że efekt cieplarniany przyczyni się do dostrzegalnego ocieplenia klimatu. W konsekwencji, w nadchodzących dziesiątkach lat może nastąpić przesunięcie stref klimatycznych, częściowe stopienie lodów w Arktyce i podniesienie poziomu oceanów. Konieczne jest ograniczenie, w skali międzynarodowej, emisji CO₂ [98, 99] i innych gazów cieplarnianych do atmosfery.

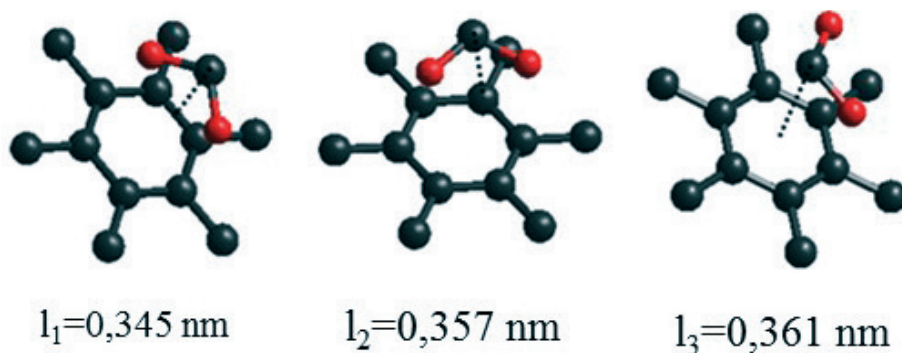
Jednym z najbardziej efektywnych, węglowych adsorbentów CO₂, opisanych w literaturze, jest materiał grafenowy zawierający nanocząstki Fe₃O₄ (Fe₃O₄/G) [8]. Nanokompozyt ten pomimo małych wartości podstawowych parametrów struktury porowatej ($S_{\text{BET}} = 98,2 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{BJH}} = 0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$) adsorbował CO₂ w ilości: 60 mmol/g, 35 mmol/g i 24 mmol/g odpowiednio w temperaturze 25°C, 50°C i 100°C pod ciśnieniem 11 bar (Rys. 10). Materiał Fe₃O₄/G lepiej adsorbował CO₂ niż zredukowany tlenek grafenu otrzymany w wyniku termicznej eksfoliacji, którego powierzchnia właściwa BET była ponad czterokrotnie większa (443 m²/g). Wskazuje to na chemiczne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami CO₂ i nanocząstkami Fe₃O₄.



Rysunek 10. Izoterma adsorpcji CO₂ na materiale Fe₃O₄/G w temperaturze 25°C. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [8]. Prawa autorskie[®] 2014, należą do AIP Publishing LLC

Figure 10. CO₂ adsorption isotherm measured for Fe₃O₄/G material at 25°C [8]. Adapted with permission from ref. [8]. Copyright[®] 2014, AIP Publishing LLC

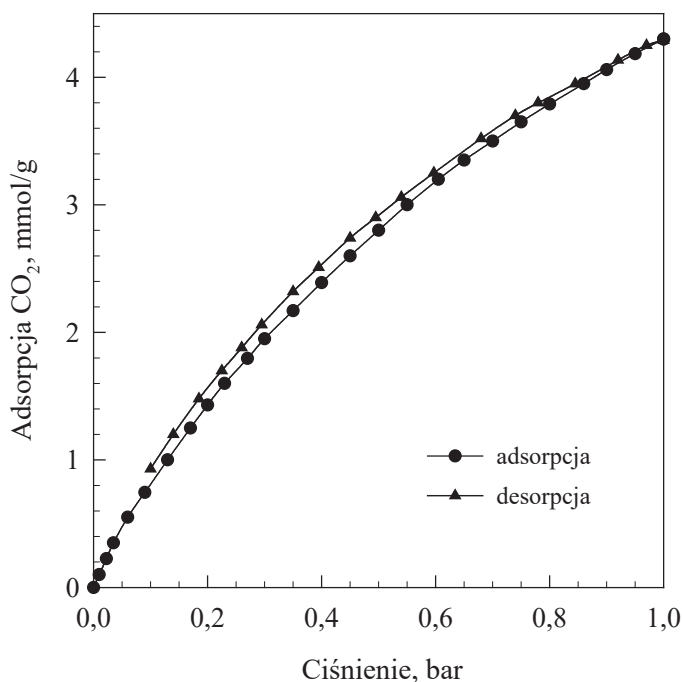
Symulacje komputerowe wykazały, że zaadsorbowana cząsteczka CO₂ jest ułożona równolegle do płaszczyzny grafenu [72]. Długości wiązań pomiędzy cząsteczkami CO₂ i grafenem zawarte są w przedziale od ok. 0,35 do ok. 0,36 nm (Rys. 11). Są to typowe wiązania Van der Waalsa. Autorzy pracy [72] porównali właściwości adsorpcyjne zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego borem (B/rGO) względem CO₂. Wprowadzenie atomów boru do struktury rGO poprawia jego właściwości adsorpcyjne z ok. 1,3 mmol/g CO₂ do ok. 1,8 mmol/g CO₂ w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 1 atm. Izosteryczne ciepło adsorpcji CO₂ na B/rGO zawarte było w przedziale od 31,6 do 34,5 kJ/mol.



Rysunek 11. Długości wiązań CO_2 zaadsorbowanego na powierzchni grafenu

Figure 11. Bond lengths between adsorbed CO_2 and graphene surface

Nanokompozyty polimer/rGO również mogą być z powodzeniem wykorzystywane do adsorpcji CO_2 [62]. Przykładem jest aktywowany chemicznie nanokompozyt polipirol/zredukowany tlenek grafenu (PPy/rGO). Przy użyciu tego materiału zaadsorbowano 4,3 mmol/g CO_2 w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1 bar (Rys. 12).



Rysunek 12. Izotermy adsorpcji-desorpcji CO_2 w temperaturze 25°C na chemicznie aktywowanym PPy/rGO. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [62]. Prawa autorskie[®] 2012, należą do The Royal Society of Chemistry

Figure 12. CO_2 adsorption-desorption isotherms measured for chemically activated PPy/rGO at 25°C. Adapted with permission from ref. [62]. Copyright[®] 2012, The Royal Society of Chemistry

Innym rodzajem materiałów badanych jako ewentualne adsorbenty CO₂ są magnezowo–glinowe podwójne wodorotlenki warstwowe (MgAl–LDHs, z ang. *layered double hydroxides*, LDHs) tj. Mg₃Al–CO₃ LDHs [100], Mg–Al–NO₃ LDHs [101]. LDHs są dwuwymiarowymi nanostrukturalnymi materiałami, składającymi się z warstw M²⁺(OH)₂, w których dwuwartościowy kation jest częściowo zastąpiony przez kation trójwartościowy. Dodatni ładunek warstw jest kompensowany przez grupy anionowe i cząsteczki wody znajdujące się w przestrzeni międzywarstwowej. Obojętnie naładowana struktura LDHs może być opisana za pomocą następującego

wzoru sumarycznego: $(M_{1-x}^{2+}M^{3+}(OH_2)^x + (A_{\frac{x}{m}}^{m-} \cdot nH_2O)^{x-})$, gdzie M²⁺, M³⁺,

A^{m-} zazwyczaj oznaczają odpowiednio Mg²⁺, Al³⁺ i CO₃²⁻. Dodanie niewielkich ilości tlenku grafenu do struktury MgAl–LDHs powoduje rozdzielenie warstw LDHs, w wyniku oddziaływania elektrostatycznego, a w konsekwencji do zwiększenia powierzchni właściwej materiału [102] i adsorpcji CO₂. Nanokompozyt zawierający Mg–Al–NO₃ LDHs i 6,54% wag. GO jest ponad dwukrotnie lepszym adsorbentem CO₂ niż Mg–Al–NO₃ LDHs. Ponadto, domieszkowanie tego materiału hybrydowego 15% wag. K₂CO₃ zwiększa właściwości adsorpcyjne względem CO₂ do wartości 0,6 mmol/g w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 1 atm [101].

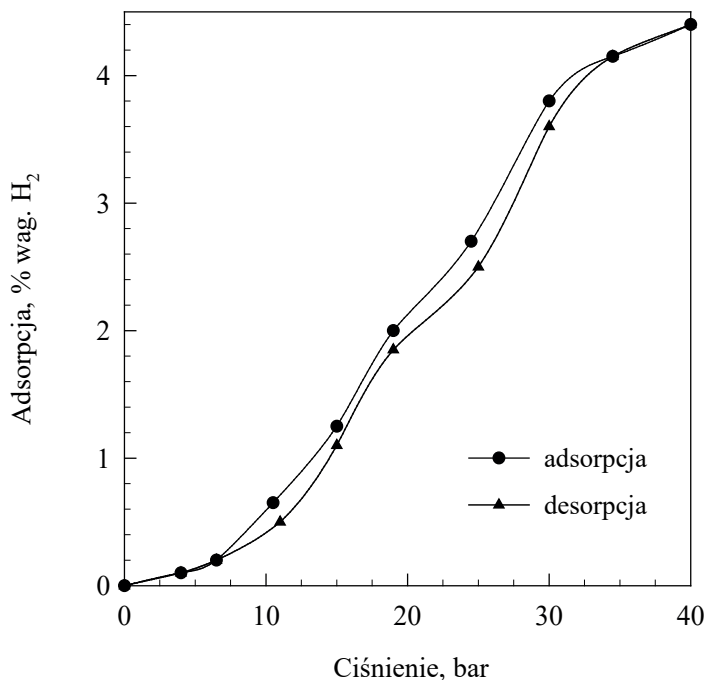
4.3.1.2. Adsorpcja h₂

Wodór charakteryzuje się bardzo korzystnymi właściwościami, co sprawia, że może być ważnym paliwem w przyszłości. Jest najlżejszym znanym pierwiastkiem; ma bardzo duże ciepło spalania w przeliczeniu na jednostkę masy (ok. 3 razy większe niż ciekłe węglowodory np. benzyna); jego produktem spalania jest jedynie czysta woda.

Istotnym problemem przy wykorzystywaniu wodoru jako paliwa jest sposób jego magazynowania. Powstały już pierwsze technologie pozwalające na magazynowanie wodoru w zastosowaniach transportowych. Wymagają one wysokiej gęstości zmagazynowanego paliwa, temperatury pracy od 0°C do 150°C i odpowiednio szybkiego ładowania/rozładowania. Cel sformułowany przez Ministerstwo Energii (ang. *Department of Energy*, DOE) rządu federalnego USA na 2015 r. to 5,5% wag. wodoru w materiale magazynującym w temperaturze pokojowej i pod umiarkowanym ciśnieniem [103]. Jak dotąd żaden stały materiał nie spełniał wymogów DOE.

Fizyczna adsorpcja H₂, która przebiega na nanoporowatych materiałach węglowych jest korzystna ze względu na całkowitą odwracalność i dużą kinetykę procesu adsorpcji. Natomiast wadą fizysorpcji H₂ jest niska temperatura (–196°C) zazwyczaj wymagana do zmagazynowania odpowiednio dużej ilości tego gazu. Materiał grafenowy zawierający nanocząstki Pt/Pd wydaje się być dobrym adsorbentem H₂. Pomimo zmniejszenia powierzchni właściwej BET nanokompozytu otrzymanego po domieszkowaniu metalami Pt/Pd, wzrasta jego pojemność adsorpcyjna wzglę-

dem H_2 [104]. Wzrost właściwości adsorpcyjnych jest spowodowany chemisorpcją atomowego wodoru, poprzedzoną dysocjacją cząsteczek gazowego H_2 [105]. Jednym z najlepszych adsorbentów H_2 w warunkach wysokiego ciśnienia jest domieszkowany azotem zredukowany tlenek grafenu zawierający nanocząstki Pd [106]. Maksymalna wartość adsorpcji H_2 zmierzona dla tego materiału to 4,4% wag. w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 40 bar (Rys. 13).



Rysunek 13. Izotermy adsorpcji-desorpcji H_2 w temperaturze 25°C na nanokompozycie Pd/N/G. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [106]. Prawa autorskie © 2012, należą do American Chemical Society

Figure 13. H_2 adsorption-desorption isotherms measured for Pd/N/rGO material at 25°C. Adapted with permission from ref. [106]. Copyright © 2012, American Chemical Society

W pracy [79] wykazano, że tlenek metalu przejściowego otoczony pojedynczą lub kilkoma warstwami tlenku grafenu jest lepszym adsorbentem H_2 niż sam tlenek. Wartość adsorpcji H_2 na V_2O_5/GO wzrosła o ok. 1,2% wag. w porównaniu do wartości adsorpcji H_2 na V_2O_5 , w przypadku TiO_2/GO wzrost ten wynosił ok. 0,7% wag. W Tabeli 4 przedstawiono porównanie właściwości adsorpcyjnych tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych względem H_2 .

Tabela 4. Porównanie właściwości adsorpcyjnych tlenków grafenu i modyfikowanych materiałów grafenowych względem H₂
 Table 4. Comparison of adsorption properties of various graphene oxides and modified graphene-based materials for H₂ storage

Materiał grafenowy	Ciśnienie, bar/ temperatura °C	Adsorpcja H ₂ , % wag.	Literatura
Termicznie redukowany tlenek grafenu	50/-196	2,07	[55]
Chemicznie redukowany tlenek grafenu	50/-196	0,54	[55]
Fe ₃ O ₄ /G	50/-196	2,16	[55]
V ₂ O ₅ /GO	70/-196	1,39	[79]
TiO ₂ /GO	70/-196	1,26	[79]
GO	1/-196	1,7	[107]
Fe ₃ O ₄ /GO	1/-196	2,1	[107]
Ni-B/G	1,06/-196	2,81	[7]
Fe ₃ O ₄ /GO	1/-186	1,4	[107]
Pt/G	30/25	1,4	[104]
Pd/N/sG	40/25	4,3	[108]
Pd/N/G	40/25	4,4	[106]
N/G	40/25	1,74	[106]
Grafen	100/25	3,1	[109]
Termicznie redukowany tlenek grafenu	50/27	0,32	[55]
Chemicznie redukowany tlenek grafenu	50/27	0,1	[55]
Fe/G	50/27	0,27	[55]

5. POTENCJALNE ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH

W przyszłości szerokie zastosowanie grafenu może mieć miejsce głównie w przemyśle komputerowym, z próbą zastąpienia krzemu w budowie procesorów. Najistotniejsze elektroniczne zastosowania grafenu, to: ekrany dotykowe, nanotranzystory, mikroprocesory, diody LED – w tym tzw. giętka elektronika. Poza tym, wiodącym potencjalnym zastosowaniem grafenu i materiałów grafenowych może być: magazynowanie energii (superkondensatory, baterie, ogniwa paliwowe i słoneczne) [21, 110–112], filtry oraz adsorpcja i detekcja gazów [13, 16, 17, 113–115]. Grafen może również być składnikiem kompozytów, ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i wysoki współczynnik kształtu [116, 117]. Zakłada się, że będzie stosowany w medycynie, m.in. w terapii antynowotworowej, jako nośnik leków czy materiał bakteriobójczy [31, 118]. Cienka warstwa grafenu ma zdolność przylegania do komórki nowotworowej odcinając dostęp tlenu i składników odżywczych. Grafen jest potencjalnym materiałem do zastosowań w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i kosmicznym. Interesujące są również ewentualne militarne obszary zastosowań grafenem, tj.:

- w systemach maskowania statycznego i dynamicznego;
- obrona przed bronią energetyczną, w tym hybrydowe absorbery szerokopasmowe;
- w elementach balistycznych oraz materiałach kompozytowych o właściwościach hydrofobowych;
- pokrycia mundurów i materiałów tekstylnych;
- aplikacje optyczne: „inteligentne okulary”, transparentne warstwy grzewcze;
- domieszki inhibujące starzenie opon i uszczelki;
- opatrunki i hydrożele aktywne biologicznie.

PODSUMOWANIE

Wyczerpujące się złoża paliw kopalnych oraz przewidywane zagrożenie globalnym ociepleniem należą do głównych, bardzo aktualnych problemów naszego społeczeństwa. W związku z tym potrzebne są nowe rozwiązania w rzemysle energetycznym, w szczególności opracowanie opłacalnych metod wykorzystywania „czystych” nośników energii np. H_2 oraz ograniczenie emisji CO_2 do atmosfery. Efektywne, praktyczne zastosowania materiałów grafenowych są uwarunkowane opracowaniem metod wytwarzania w skali przemysłowej tych materiałów o odpowiedniej strukturze i właściwościach. Pochodne zredukowanego tlenku grafenu są potencjalnymi, bardzo dobrymi adsorbentami CO_2 i H_2 .

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd najnowszych metod otrzymywania materiałów grafenowych oraz badania ich adsorpcyjnych właściwości. Jednymi z najlepszych adsorbentów CO_2 i H_2 są materiały grafenowe zawierające na swojej powierzchni nanocząstki Fe_3O_4 [8, 107] i Pd [106, 108]. Jednak nadal poszukuje się materiałów, które będą wykazywały bardzo dobre właściwości adsorpcyjne w warunkach umiarkowanych ciśnień i temperatur.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1893.
- [2] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 1308.
- [3] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, *Science*, 2007, **315**, 490.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385.
- [5] S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2396.
- [6] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Lett.* 2008, **8**, 902.
- [7] L.Y. Wang, J. Liu, K. Wang, T. Chen, X. Tan, C. Ming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 12950.
- [8] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Appl. Phys.*, 2014, **16**, 064306.
- [9] C. Yi, W. Wang, C. Shen, *AIP Advances*, 2014, **4**, 031330.

- [10] X. Liu, Y. Xue, Z. Tian, J. Mo, N. Qiu, W. Chu, H. Xie, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **285**, 190.
- [11] T. Hussain, P. Panigrahi, R. Ahuja, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 8100.
- [12] C. Chen, K. Xu, X. Ji, L. Miao, J. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11031.
- [13] S. Gadipelli, Z.X. Guo, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **69**, 1.
- [14] K.Z. Milowska, *Mechanical and Electrical Properties of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene Layers*, Zakład Graficzny UW, Warszawa 2013.
- [15] A. Hirsch, J.M. Englert, F. Hauke, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 87.
- [16] L. Kong, A. Enders, T.S Rahman, P.A Dowben, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, **26**, 443001.
- [17] J.G. Yu, L.Y. Yu, H. Yang, Q. Liu, X.H. Chen, X.Y. Jiang, X.Q. Chen, F.P. Jiao, *Sci. Total Environ.*, 2015, **502**, 70.
- [18] Z. Zhang, M. Xu, H. Wang, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, 571.
- [19] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 889.
- [20] K. Mishra, S. Ramaprabhu, *AIP Advances*, 2011, **1**, 032152.
- [21] L. Wang, N.R. Stuckert, R.T. Yang, *AIChE J.*, 2011, **57**, 2902.
- [22] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [23] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 026801.
- [24] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Surf. Sci.*, 2011, **605**, 9.
- [25] Z. Tu, Z. Liu, Y. Li, F. Yang, L. Zhang, Z. Zhao, C. Xu, S. Wu, H. Liu, H. Yang, P. Richard, *Carbon*, 2014, **73**, 252.
- [26] Y. Song, W. Fang, A.L. Hsu, J. Kong, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 395701.
- [27] B.C. Brodie, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 1859, **149**, 249; L.L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, **31**, 1481; W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- [28] Z. Lv, X. Yang, E.K. Wang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 663.
- [29] S. Wang, P.J. Chia, L.L. Chua, L.H. Zhao, R.Q. Png, S. Sivaramakrishnan, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3440.
- [30] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558.
- [31] M.R. Das, R.K. Sarma, R. Saikia, V.S. Kale, M.V. Shelke, P. Sengupta, *Colloid Surface B.*, 2011, **83**, 16.
- [32] Z. Wang, J. Yan, Y. Zhang, Y. Ping, H. Wang, Q. Jiang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3073.
- [33] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.M. Cheng, *Carbon*, 2009, **47**, 493.
- [34] H. Bai, C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1089.
- [35] J. Deng, Y. You, V. Sahajwalla, R.K. Joshi, *Carbon*, 2016, **96**, 105.
- [36] J. Gong, J. Liu, X. Wen, Z. Jiang, X. Chen, E. Mijowska, T. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 4173.
- [37] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J.M. Tour, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7601.
- [38] K.V. Manukyan, S. Rouvimov, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, *Carbon*, 2013, **62**, 302.
- [39] T. Takami, R. Seino, K. Yamazaki T. Ogino, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2014, **47**, 094015.
- [40] L. Sun, C. Tian, M. Li, X. Meng, L. Wang, R. Wang, J. Yin, H. Fu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6462.
- [41] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez J. M. Delgado, H. García, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9254.
- [42] A. Suryawanshi, M. Biswal, D. Mhamane, R. Gokhale, S. Patil, D. Guin, S. Ogale, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11664.
- [43] M. Choucair, P. Thordarson, J.A. Stride, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 30.
- [44] L. Wang, N.R. Stuckert, R.T. Yang, *AIChE*, 2011, **57**, 10, 2902.
- [45] Z. Xing, B. Wang, W. Gao, C. Pan, J.K. Halsted, E.S. Chong, J. Lu, X. Wang, W. Luo, C. Changc, Y. Wend, S. Mae, K. Amineb, X. Ji, *Nano Energy*, 2015, **11**, 600.

- [46] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, J. Baranowski, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1786.
- [47] M. Tokarczyk, G. Kowalski, K. Grodecki, J. Urban, W. Strupiński, *Acta Prys. Pol. A*, 2013, **124**, 768.
- [48] Q. Du, M. Zheng, L. Zhang, Y. Wang, J. Chen, L. Xue, W. Dai, G. Ji, J. Cao, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 3897.
- [49] S. Chowdhury, R. Balasubramanian, *J. CO₂ Util.*, 2016, **13**, 50.
- [50] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. C*, 2011, **115**, 17660.
- [51] B. Anand, A. Kaniyoor, D. Swain, T.T. Baby, S.V. Rao, S.S.S. Sai, S. Ramaprabhu, R. Philip, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 10116.
- [52] H. C. Schniepp, J. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8535.
- [53] L. Wan, P. Liu, T. Zhang, Y. Duan, J. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 4989.
- [54] P. Divya, S. Ramaprabhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26725.
- [55] M. Sterlin, L. Hudson, H. Raghubanshi, S. Awasthi, T. Sadhasivam, A. Bhatnager, S. Simizu, S.G. Sankar, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014, **39**, 8311.
- [56] H.L. Poh, P. Simek, Z. Sofer, I. Tomandl, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13146.
- [57] B. Xiong, Y. Zhou, R.O. Hayre, Z. Shao, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **266**, 433.
- [58] S. Lee, S. Park, *Carbon*, 2014, **68**, 112.
- [59] P. Tamilarasan, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 101.
- [60] Y. Zhang, H. Chi, W. Zhang, Y. Sun, Q. Liang, Y. Gu, R. Jing, *Nano-Micro Lett.*, 2014, **6**, 80.
- [61] K.C. Kemp, V. Chandra. M. Saleh, K.S. Kim, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 235703.
- [62] V. Chandra, S.U. Yu, S.H. Kim, Y.S. Yoon, D.Y. Kim, A.H. Kwon, M. Meyyappan, K.S. Kim, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 735.
- [63] M. Saleh, V. Chandra, K. C. Kemp, K. S. Kim, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 255702.
- [64] S. Wang, A. Morelos-Gómez, Z. Lei, M. Terrones, K. Takeuchi, W. Sugimoto, M. Endo, K. Kaneko, *Carbon*, 2016, **96**, 174.
- [65] T. Wang, L.X. Wang, D.L. Wu, W. Xia, D.Z. Jia, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9591.
- [66] H. Gao, Z. Liu, L. Song, W. Guo, W. Gao, L. Ci, A. Rao, W. Quan, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 275605.
- [67] A. Dhakshinamoorthy, M. Latorre-Sanchez, A.M. Asiri, A. Primo, H. Garcia, *Catal. Commun.*, 2015, **65**, 10.
- [68] P. Xu, D. Wu, L. Wan, P. Hu, R. Liu, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2014, **421**, 160.
- [69] J.M. You, M.S. Ahmed, H.S. Han, J. Choe, Z. Üstündag, S. Jeon, *J. Power Sources*, 2015, **275**, 73.
- [70] X. Li, M. Antonietti, *Angewandte Chem. Int. Edit.*, 2013, **52**, 4572.
- [71] J. Han, L.L. Zhang, S. Lee, J. Oh, K. Lee, J.R. Potts, J. Ji, X. Zhao, R.S. Ruoff, S. Park, *ACS Nano*, 2013, **7**, 19.
- [72] J. Oh, Y. Mo, V. Le, S. Lee, J. Han, G. Park, Y. Kim, S. Park, S. Park, *Carbon*, 2014, **79**, 450.
- [73] Z. Zuo, Z. Jiang, A. Manthiram, *J. Mat. Chem. A*, 2013, **1**, 13476.
- [74] Z. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mat.*, 2012, **24**, 5130.
- [75] L.H. Yao, M.S. Cao, H.J. Yang, X.J. Liu, X.Y. Fang, J. Yuan, *Comp. Mater. Sci.*, 2014, **85**, 179.
- [76] A. Lebon, J. Carrete, R.C. Longo, A. Vega, L.J. Gallego, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38**, 8872.
- [77] T. Qian, C. Yu, X. Zhou, S. Wu, J. Shen, *Sensor. Actuat. B*, 2014, **193**, 759.
- [78] C. Li, X. Wang, F. Chen, C. Zhang, X. Zhi, K. Wang, D. Cui, *Biomaterials*, 2013, **34**, 3882.
- [79] W.G. Hong, B.H. Kim, S.M. Lee, H.Y. Yu, Y.J. Yun, Y. Jun, J.B. Lee, H.J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2012, **37**, 7594.
- [80] Y. Tian, Y. Liu, W. Wang, X. Zhang, W. Peng, *Electrochim. Acta*, 2015, **156**, 244.
- [81] M.R. Das, R.K. Sarma, S.C. Borah, R. Kumari, R. Saikia, A.B. Deshmukh, M.V. Shelke, P. Sengupta, S. Szunerits, R. Boukherroub, *Colloid. Surface B*, 2013, **105**, 128.

- [82] B. Qi, D. Zhang, P. Qi, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2011, **360**, 463.
- [83] X. Shen, J. Wu, S. Bai, H. Zhou, *J. Alloy. Compd.*, 2010, **506**, 136.
- [84] Y. Yao, S. Miao, S. Liu, L.P. Ma, H. Sun, S. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **184**, 326.
- [85] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14006.
- [86] A. Kaniyoor, T.T. Baby, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8467.
- [87] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2583.
- [88] J. Liu, Z. Zhao, G. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 6949.
- [89] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3498.
- [90] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183.
- [91] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22328.
- [92] L. Wang, K. Lee, Y. Sun, M. Lucking, Z. Chen, J.J. Zhao, S.B. Zhang, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2995.
- [93] D.R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228.
- [94] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722.
- [95] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201.
- [96] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto, M.F. Crommie, *Science*, 2010, **329**, 544.
- [97] P. Tans, R. Keeling, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. [online], [dostęp: 2015–12–15]. Dostępny w internecie: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [98] S.Y. Lee, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **23**, 1.
- [99] R. Balasubramanian, S. Chowdhury, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21968.
- [100] Q. Wang, Y.S. Gao, J.Z. Luo, Z.Y. Zhong, A. Borgna, Z.H. Guo, D. O'Hare, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 3414.
- [101] J. Wang, X. Mei, L. Huang, Q. Zheng, Y. Qiao, K. Zang, S. Mao, R. Yang, Z. Zhang, Y. Gao, Z. Guo, Z. Huang, Q. Wang, *J. Energy Chem.*, 2015, **24**, 127.
- [102] D. Iruretagoyena, M.S.P. Shaffer, D. Chadwick, *Adsorption*, 2014, **20**, 321.
- [103] US Department of Energy, *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, 2009. [online], [dostęp: 2015–12–18]. Dostępny w Internecie: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf
- [104] P. Divya, S. Ramaprabhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26725.
- [105] M.J. López, I. Cabria, J.A. Alonso, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 5081.
- [106] V.B. Parambhath, R. Nagar, S. Ramaprabhu, *Langmuir*, 2012, **28**, 7826.
- [107] S.E. Moradi, *Appl. Phys. A*, 2015, **119**, 179.
- [108] B.P. Vinayan, R. Nagar, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11192.
- [109] A. Ghosh, K.S. Subrahmanyam, K.S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S.K. Pati, C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15704.
- [110] S. Patchkovskii, J.S. Tse, Sergei, N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *PNAS*, 2005, **102**, 10439.
- [111] A. Lebon, J. Carrete, L.J. Gallego, A. Vega, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 4960.
- [112] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, *Science*, 2011, **332**, 1537
- [113] S. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Chem. Eng. J.*, 2013, **226**, 336.
- [114] Y. Shen, Q. Fang, B. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 67.
- [115] K.C. Kemp, H. Seema, M. Saleh, N.H. Le, K. Mahesh, V. Chandra, K.S. Kim, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3149.
- [116] A. Laskowska, M. Lipńska, M. Zaborski, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 1000.
- [117] G. Eda, M. Chhowalla, *Nano. Lett.*, 2009, **9**, 814.
- [118] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin, *Trends Biotechnol.*, 2011, **29**, 205.

