

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Metody syntezy i badania właściwości grafenu

JUSTYNA JONIK, MARCIN PURCHAŁA, HENRYK GRAJEK  
INSTYTUT CHEMII WAT

**Słowa kluczowe:** tlenki grafitu i grafenu, zredukowany tlenek grafenu

### STRESZCZENIE:

Grafen i jego pochodne są materiałami o unikalnych właściwościach biochemicznych, elektrycznych, optycznych i mechanicznych, co wzbudza zainteresowanie w wielu ośrodkach badawczych. Z tego powodu, na podstawie dostępnej literatury, podjęliśmy próbę zestawienia i interpretacji wyników badań przednio wymienionych materiałów otrzymanych różnymi metodami. Analizując wyniki badań różnych materiałów grafenopodobnych, można przypuszczać, że najbardziej ekonomiczną metodą otrzymywania grafenu jest zmodyfikowana metoda Hummersa. Najlepszymi technikami pomiarowymi są spektroskopia Ramana i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów. Obydwie techniki umożliwiają ocenę składu chemicznego badanych próbek oraz stopnia ich zdefektowania.

W pracy przedstawiono również niektóre z licznych zastosowań tych materiałów oraz wnioski.

## Methods of synthesis and testing properties of graphene

**Keywords:** graphite oxide and graphene oxide, reduced graphene oxide

### ABSTRACT:

Graphene and its derivatives are the materials with unique biochemical, electric, optical and mechanical properties, which has aroused interest in many research centres. Therefore, on the basis of the accessible literature, we attempt to collate and interpret the results of the aforesaid materials obtained by different methods. Analysing the results for the different graphene-like materials one can suppose, that the most economical method of the graphene synthesis is the modified Hummers' method. The most useful testing techniques are the Raman spectroscopy and the X-ray photoelectron spectroscopy. Both techniques enable the estimation of the chemical composition and the presence of defect structure in the materials. Some of the many applications of the materials and conclusions are also presented in our review.

## 1. WSTĘP

Grafen to jedna z odmian alotropowych węgla, która jest płaską, dwuwymiarową strukturą przypominającą plaster miodu. Składa się z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ , które tworzą pojedynczą warstwę o grubości jednego atomu węgla.

Historię grafenu można odnieść do czasów sprzed 6000 lat, kiedy pojawiły się pierwsze wzmianki dotyczące zastosowań grafitu [1]. Dopiero w połowie XIX wieku podjęto próby modyfikacji grafitu i można przypuszczać, że otrzymane wtedy produkty to tlenek grafitu [2]. W latach 60. XX wieku rozpoczęły się prace nad uzyskaniem pojedynczej warstwy grafitu. Choć teoretycznie istnienie dwuwymiarowej struktury było niemożliwe, to jednak podejmowano próby otrzymania grafenu [1].

Przełom nastąpił dopiero w 2004 roku. Andre Geim i Konstantin Novoselov, wykorzystując taśmę klejącą i kawałek grafitu, wyizolowali grafen. W 2010 roku odkrywcy tego niezwykłego materiału otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki [3, 4].

## 2. METODY SYNTEZ GRAFENU

### 2.1 Metoda Hummersa

W 1958 roku W. S. Hummers Jr. i R. E. Offeman opracowali szybką i bezpieczną w stosowaniu metodę produkcji tlenku grafitu GtO (*Graphite Oxide*). Wykorzystali do tego sproszkowany grafit oraz azotan (V) sodu, stężony kwas siarkowy (VI) i nadmanganian potasu [5]. Opisana metoda otrzymywania GtO jest znana jako metoda Hummersa stosowana do dziś, jednak zazwyczaj w zmodyfikowanej wersji. Należy tu zaznaczyć, że nie jest to metoda otrzymywania grafenu, tylko jego prekursora. Otrzymany GtO jest poddawany działaniu ultradźwięków (sonikacji), co prowadzi do rozdzielenia się utlenionych warstw grafitu i do otrzymania tlenku grafenu GO (*Graphene Oxide*). Z kolei modyfikacja polega na zastosowaniu różnych proporcji dodawanych odczynników, temperatur i czasów trwania poszczególnych etapów syntezy. Zazwyczaj otrzymuje się żółto-brązowy roztwór GtO, z którego w następnej kolejności pozyskuje się GO metodą sonikacji [6-11].

### 2.2 Chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD

Metoda CVD (*Chemical Vapour Deposition*) jest znana od lat 60. XX wieku [12]. Obecnie CVD jest

jedną z głównych metod stosowanych do produkcji grafenu. Pierwszymi, którzy z powodzeniem podjęli się prób uzyskania grafenu metodą CVD, byli Somani i inni [13]. Zsyntezowali oni kilkuwarstwowy grafen na podłożu niklowym z użyciem kamfory jako źródła atomów węgla. Kwartcowa rura posłużyła im jako reaktor. Wewnątrz tej rury umieścili dwa piece. W pierwszym piecu (gdzie panowała temperatura  $180^\circ\text{C}$ ) odparowali kamforę, zaś w drugim uległa ona procesowi pirolizy w temperaturze  $700\text{--}850^\circ\text{C}$ . Gazem nośnym był argon. Niklowe płytki umieścili wewnątrz drugiego pieca. Po schłodzeniu układu materiał osadzony na niklowych płytkach został zeszkrobany [13]. W kolejnych latach różne grupy badawcze również zajmowały się opracowaniem metody syntezy grafenu, jednakże każda grupa opracowała własny sposób z użyciem metody CVD. Gazem dostarczającym atomy węgla były metan [14-16], acetylen [17] oraz ditlenek węgla [18]. Temperatura procesu zazwyczaj zawierała się w zakresie  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  [14-17], zaś schładzanie próbki mogło odbywać się szybko [19] lub bardzo powoli [15]. Płytki niklowe umieszczane były w aluminiowych „łódeczkach” [13] lub były osadzone na podłożu krzemowym ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) [14-16]. Osadzanie atomów węgla może odbywać się także na innych metalach, takich jak miedź [18, 20-22]. Utworzony w ten sposób grafen należy następnie „przemieścić” z podłoża, na którym go osadzono, na inne. Można go zeszkrobać z płytki niklowej [13] bądź przenosić na podłoże krzemowe, z tworzywa sztucznego lub ze szkła metodą mokrego wytrawiania niklu z użyciem kwasów (np. azotowego (V)), nadsiarczanu amonu, soli żelaza (III) lub metodą „stempla” (czyli przenoszenia z jednego podłoża na inne) [14-16, 19-22].

### 2.3 Eksfoliacja grafitu

W graficie poszczególne warstwy są ułożone jedna nad drugą, a odległości między tymi warstwami są dość duże, stąd występujące oddziaływania van der Waalsa są słabe. Zatem chcąc otrzymać grafen, wystarczy oddzielić od siebie poszczególne warstwy grafitu. To jest właśnie istotą eksfoliacji, inaczej zwanej złuszczeniem. Istnieje kilka wariantów tej metody otrzymywania grafenu [23]. Jak już wcześniej wspomniano, w 2004 roku otrzymano grafen za pomocą mechanicznej eksfoliacji. Novoselov i Geim zrywali kolejne warstwy z wysokozorientowanego pirolitycznego grafitu HOPG

(*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) i wśród nich znalazły się te o grubości pojedynczego atomu węgla. Otrzymany w ten sposób grafen, wbrew powszechnym przypuszczeniom, był stabilny w warunkach otoczenia [23, 24].

Eksfoliacja termiczna to drugi wariant omawianej metody. Podczas ogrzewania grafitu grupy funkcyjne zawarte w jego strukturze rozkładają się, wydzielając gazy, takie jak ditlenek węgla [25]. Gazy te wywierają ciśnienie na warstwy grafitu, które oddalają się od siebie. Oddziaływania van der Waalsa słabną i ostatecznie całkowicie znikają, a efektem końcowym są rozdzielone warstwy grafitu, czyli grafen. W procesie termicznej eksfoliacji stosuje się GtO, który jest umieszczony w kwarcowej tubie, gdzie zachodzi właściwy proces eksfoliacji. Może on przebiegać w różnych warunkach temperatury i ciśnienia [25-27].

Poza eksfoliacją mechaniczną, termiczną i ultradźwiękową (wspomnianą w metodzie Hummersa) istnieją jeszcze inne sposoby rozdzielania warstw grafitowych. Jednym z nich jest eksfoliacja elektrochemiczna. W takim przypadku dwie elektrody, z których jedna jest grafitowa, są zanurzone w naczyniu wypełnionym elektrolitem. Po przyłożeniu odpowiedniego napięcia elektroda grafitowa zaczyna „pęcznieć” i warstwy grafitu odrywają się, tworząc zawieszinę grafenu w elektrolicie [28-30]. Podobny efekt „pęcznienia” otrzymuje się wykorzystując mikrofałę, poprzez umieszczenie GtO w mikrofalówce [31]. Grafen można również otrzymać dzięki zastosowaniu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, który ze względu na małą lepkość, wysoką dyfuzyjność oraz niewielki rozmiar cząsteczek z łatwością przepływa między warstwami grafitu, powodując oddzielenie ich od siebie [32].

#### 2.4 Rozkład termiczny węgla krzemu

Kolejną metodą otrzymywania grafenu jest termiczny rozkład węgla krzemu SiC, znany też jako epitaksjalny wzrost grafenu na SiC. Ogólnie metoda polega na obróbce SiC umieszczonego w piecu w odpowiedniej temperaturze i przy odpowiednim ciśnieniu, z którego powierzchni sublimują atomy krzemu. Pozostałe atomy węgla „układają się” w pierścienie benzenowe, tworząc grafen [33].

Do produkcji grafenu stosuje się dwie odmiany krystalograficzne SiC, czyli 4H-SiC bądź 6H-SiC [33-36]. SiC jest wyzarzany w atmosferze argonu w różnych temperaturach, zazwyczaj od 800°C

do 1700°C, i pod różnym ciśnieniem, z reguły w zakresie od  $10^{-9}$  bara do ciśnienia atmosferycznego, natomiast czas trwania procesu zmienia się od 5 minut do 2 godzin [34-36].

### 3. METODY BADANIA GRAFENU I JEGO POCHODNYCH

#### 3.1 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest jedną z podstawowych metod stosowanych do charakterystyki grafenu. Analizując widma otrzymane za pomocą tej metody, można określić, z ilu warstw składa się otrzymany grafen (pik G położony  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  i pik 2D położony  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz czy zawiera defekty (pik D położony  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) [19]. W pierwszym przypadku, wzrost ilości warstw grafenu powoduje przesunięcie się pików 2D w kierunku wyższych wartości liczby falowej, a pik G w kierunku niższych wartości liczby falowej. Ponadto iloraz powierzchni pików 2D do G zmniejsza się, zaś pik 2D traci swój symetryczny kształt (zazwyczaj po lewej stronie pojawia się „zniekształcenie” [14-17, 19-22]. Z kolei im mniejsza powierzchnia pików D, tym mniej zdefektowana jest struktura grafenu [19]. Po analizie widm ramanowskich można stwierdzić, że różne sposoby osadzania metodą CVD oraz przenoszenia grafenu nie mają dużego wpływu na jego jakość.

W większości przypadków powierzchnia pików D jest niewielka [13, 15-17, 19-21] lub pik w ogóle nie został zarejestrowany [22, 23]. Położenie pików G i 2D było zgodne z wartościami teoretycznymi [14-17, 19-22]. Podobne wyniki uzyskano dla grafenu otrzymanego przez termiczny rozkład SiC [35] oraz metodą Hummersa [6-9, 11].

#### 3.2 Rentgenowska spektrometria fotoelektronów

Spektroskopia XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) umożliwia poznanie składu pierwiastkowego analizowanego materiału, ale również określenie, jakie grupy funkcyjne mogą się znajdować w obrębie warstw GO. Tak więc, oprócz atomów węgla i tlenu [6, 25, 26], tlenek grafenu może zawierać także śladowe ilości innych pierwiastków (siarka, wapń, azot, sód) [6]. Wyniki analizy XPS potwierdziły także przypuszczenia dotyczące ilorazu ilości atomów węgla do atomów tlenu w grafenie wynoszącego około 10:1 [25, 26]. Analiza spektrogramów GO wykonanych metodą XPS [6, 7] wskazuje również na obecność wiązań C=C, C-OH i C=O.

### 3.3 Spektrometria w podczerwieni

Spektroskopia FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) jest techniką pozwalającą ustalić obecność grup funkcyjnych w obrębie warstw GO. Różne grupy badawcze [7, 9-11] zastosowały spektroskopię FT-IR i otrzymały bardzo zbliżone wyniki. W każdej z badanych próbek GO stwierdzono obecność pierścieni aromatycznych oraz grup hydroksylowych, epoksydowych i karbonylowych. Z kolei na spektrogramach podczerwieni zredukowanego tlenku grafenu rGO (*Reduced Graphene Oxide*) brak jest zmian sugerujących obecność grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu [10].

## 4. WŁAŚCIWOŚCI GRAFENU I JEGO POCHODNYCH

### 4.1 Właściwości antybakteryjne

W 2010 roku Chunhai Fan i inni jako pierwsi odkryli antybakteryjne właściwości grafenu [37]. W swojej pracy wykorzystali dwie pochodne tego materiału, czyli tlenek grafenu oraz zredukowany tlenek grafenu i zbadali ich cytotoksyczność (czyli oddziaływanie na żywą komórkę, w wyniku którego komórki obumierają [38]) względem komórek ssaków oraz właściwości antybakteryjne względem bakterii *E. coli*. W swoich badaniach wykazali, że GO i rGO mają niewielką cytotoksyczność w stosunku do badanych komórek oraz antybakteryjne właściwości w stosunku do bakterii. Według nich wynikało to z wystąpienia stresu oksydacyjnego lub fizycznych zaburzeń w komórkach. Właściwości antybakteryjne GO okazały się trochę lepsze w porównaniu z rGO, zaś cytotoksyczność rGO okazała się trochę wyższa w porównaniu z cytotoksycznością GO. Różnice te mogą wynikać z obecności grup tlenowych w strukturze GO i braku tych grup w strukturze rGO [37].

Podobne wyniki opublikowali też Krishnamoorthy i współpracownicy [7] oraz Gurunathan i współpracownicy [8]. Otrzymane przez nich rezultaty z całą pewnością potwierdziły antybakteryjne właściwości GO i rGO. Z kolei Shaobin Liu i współpracownicy stwierdzili, że GO i rGO mają lepsze właściwości antybakteryjne niż GtO i grafit [6]. Z kolei Chen i inni stwierdzili antymikrobiologiczne właściwości GO wobec fitopatogenów [9].

### 4.2 Właściwości fizyczne

Balandin i jego współpracownicy jako pierwsi na świecie zmierzili wartość przewodnictwa cieplnego  $\kappa(T)$  pojedynczej warstwy grafenu. Wartość ta, w temperaturze pokojowej, zawierała się w przedziale od około 4840 do około 5300 W/m\*K. Badacze wykorzystali bezkontaktową, optyczną metodę, czyli ramanowską mikroskopię konfokalną [39].

Schwamb i współpracownicy wykorzystali cztero-punktową metodę elektroniczną do pomiaru wartości  $\kappa(T)$  dla rGO. W zależności od sposobu pomiaru wynik wahał się w zakresie 0,14-2,87 W/m\*K [40]. Jauregui i współpracownicy także wyznaczyli wartość  $\kappa(T)$  grafenu, eksperymentalnie i teoretycznie. W pierwszym przypadku wykorzystali kombinację dwóch metod, czyli spektroskopię Ramana i ogrzewanie prądem elektrycznym. Wartość  $\kappa(T)$  wyniosła 1500-5000 W/m\*K. Z kolei teoretycznie wyznaczona wartość  $\kappa(T)$  wyniosła około 7000 W/m\*K [41].

Jak wiadomo poziomy energetyczne elektronów tworzą pasma energetyczne. Rozdzielone są one obszarami energii, w których nie ma dozwolonych stanów energetycznych elektronów, i takie obszary zabronione nazywa się przerwami wzbronionymi lub przerwami energetycznymi [42]. Grafen jest materiałem półprzewodnikowym z zerową przerwą energetyczną [24]. Jest to związane z tym, że elektrony w grafenie zachowują jak „bezmasywne, relatywistyczne cząstki”, czyli fermiony Diraca. A to z kolei przedkłada się na dobre własności elektryczne i optyczne [1]. Najwyższa dotychczas uzyskana wartość ruchliwości elektronów dla grafenu wynosi 230 000 cm<sup>2</sup>/V\*s [43]. Twórcy grafenu odkryli również, że grafen jest niemal całkowicie przezroczysty, bowiem absorbuje tylko 2,3% światła widzialnego. W swoim eksperymencie wykorzystali jako źródło światła lampę ksenonową [44].

### 4.3 Właściwości mechaniczne

W 2008 roku Lee i inni użyli mikroskopu sił atomowych do zbadania wytrzymałości na rozciąganie pojedynczej warstwy grafenu. Otrzymane wyniki potwierdziły, że grafen jest bardzo wytrzymałym materiałem. Wartość modułu Younga wyniosła  $E=1\pm 0,1$  TPa, natomiast wartość wytrzymałości na rozciąganie wyniosła  $\sigma_{int}=130\pm 10$  GPa [45].

Li i inni udowodnili, że pochodne grafenu popra-

wiąją właściwości mechaniczne innych materiałów, dlatego zsyntezowali kompozyty składające się z rGO oraz glinu, a następnie porównali wartości  $\sigma_{int}$ , E i całkowitego wydłużenia tych kompozytów (z różną ilością rGO) i samego glinu. Wartości  $\sigma_{int}$  oraz E kompozytów rGO/Al-0,75% obj. i rGO/Al-1,50% obj. były wyższe w porównaniu z tymi wartościami dla samego Al. Wartość całkowitego wydłużenia kompozytu rGO/Al-0,75% obj. była wyższa w porównaniu do tej wartości dla Al, z kolei kompozyt rGO/Al-1,50% obj. miał niższą wartość całkowitego wydłużenia niż Al [46].

## 5. PRZEWIDYWANE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA GRAFENU

Gdy na początku XXI wieku wydzielono pojedyncze płaszczyzny grafenowe, od razu przyciągnęły one uwagę badaczy z całego świata ze względu na swoje unikatowe właściwości. Równie szybko znaleziono ogromną liczbę możliwych zastosowań tego niezwykłego materiału.

Antybakteryjne właściwości pochodnych grafenu oraz ich niewielka cytotoksyczność sprawiają, że mogą mieć szerokie zastosowanie w medycynie, w środkach ochrony roślin oraz do dezynfekcji wody [9-11, 37].

Ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne i przezroczystość być może już wkrótce będziemy używać elastycznych, rozciągliwych i składanych grafenowych wyświetlaczy [14] oraz tranzystorów cienkowarstwowych, urządzeń wysokiej częstotliwości, powłok przewodzących, przezroczystych elektrod [15], paneli dotykowych i ogniw słonecznych [17], kondensatorów i przewodzących polimerów [25]. Grafen świetnie nadawałby się również do magazynowania energii [26].

Ze względu na wysoką wartość przewodnictwa cieplnego grafen może znaleźć zastosowanie także w inżynierii termicznej [39, 41]. Ponadto łącząc znakomite właściwości termiczne i mechaniczne, materiał ten może być wykorzystany do produkcji radiatorów i wysokowydajnych materiałów kompozytowych [47]. Przewiduje się, że

w przyszłości grafen może być także zastosowany w inżynierii materiałowej ze względu na unikatowe własności mechaniczne [48].

## 6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niezależnie od sposobu przygotowania GO (tradycyjną i zmodyfikowaną metodą Hummersona), produkt końcowy jest niemal identyczny, ze względu na wyniki analizy XPS, FT-IR i spektroskopii Ramana GO oraz koloru zawiesiny GtO [5-11].

Eksfoliacja jest dobrą metodą otrzymywania grafenu. Niektóre warianty jej wykonania pozwalają otrzymać pożądany materiał względnie szybko i małym kosztem. Jednakże nie jest on pozbawiony defektów strukturalnych, gdyż nie zawsze możliwe jest uzyskanie jednowarstwowego grafenu [23-32].

Przewodnictwo cieplne jest związane z występowaniem fononów, czyli głównych nośników ciepła zarówno w grafenie, jak i innych materiałach [49]. Rozbieżność otrzymanych rezultatów (0,14-7000 W/m<sup>2</sup>\*K) wynika zapewne z zastosowania różnych metod pomiarowych i obliczeniowych. W każdym razie wartość przewodnictwa cieplnego otrzymana choćby przez Balandina (5300 W/m<sup>2</sup>\*K) jest dużo wyższa niż wartość przewodnictwa cieplnego srebra (429 W/m<sup>2</sup>\*K) czy miedzi (401 W/m<sup>2</sup>\*K) [50], które dotychczas były uważane za najlepsze przewodniki ciepła.

Grafen, jako dwuwymiarowa odmiana alotropowa węgla, jest obiektem intensywnych badań w wielu dziedzinach nauki. Jego wydzielenie z grafitu przykuło uwagę technologów ze względu na jego niezwykle właściwości termiczne, elektryczne czy mechaniczne. Dotychczasowe badania dowiodły, że materiały oparte na grafenie mogą spowodować duże zmiany w przemyśle elektronicznym, optoelektronicznym, energetycznym, medycznym i wielu innych. Naukowcy prześcigają się w tworzeniu kolejnych, opłacalnych metod jego produkcji. Istnieją szerokie możliwości jego licznych zastosowań, których skutków nie można obecnie przewidzieć. Ograniczeniem dla jego zastosowań jest tylko ludzka wyobraźnia.

## LITERATURA

- [1] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science* 56, 8 (2011) 1178-1271.
- [2] Dreyer D. R., Ruoff R. S., Bielawski C. W., From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 49 (2010) 9336-9344.
- [3] Geim A. K., Graphene prehistory, *Phys. Scr.* T146 (2012) 014003 (4pp).
- [4] Shing T. W., Plasma-assisted growth and nitrogen-doping of graphene, 2012.
- [5] Hummers Jr W. S., Offeman R. E., Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80, 6 (1958) 1339.
- [6] Liu S., Zeng T. H., Hofmann M., Burcombe E., Wei J., Jiang R., Kong J., Chen Y., Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress, *ACS Nano* 5, 9 (2011) 6971-6980.
- [7] Krishnamoorthy K., Umasuthan N., Mohan R., Lee J., Kim S. J., Investigation of the Antibacterial Activity of Graphene Oxide Nanosheets, *Sci. Adv. Mater.* 4, 11 (2012) 1-7.
- [8] Gurunathan S., Han J. W., Dayem A. A., Eppakayala V., Park M. R., Kwon D. N., Kim J. H., Antibacterial activity of dithiothreitol reduced graphene oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 4 (2013) 1280-1288.
- [9] Chen J., Peng H., Wang X., Shao F., Yuan Z., Han H., Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation, *Nanoscale* 6, 3 (2014) 1879-1889.
- [10] Ruiz O. N., Fernando K. A. S., Wang B., Brown N. A., Luo P. G., McNamara N. D., Vangsness M., Sun Y. P., Bunker C. E., Graphene Oxide: A Nonspecific Enhancer of Cellular Growth, *ACS Nano* 5, 10 (2011) 8100-8107.
- [11] Bao Q., Zhang D., Qi P., Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection, *Journal of Colloid and Interface Science* 360, 2 (2011) 463-470.
- [12] Park J. H., Sudarshan T. S., ed., *Surface Engineering Series Volume 2, Chemical Vapor Deposition*, ASM International, 2001.
- [13] Somani P. R., Somani S. P., Umeno M., Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chemical Physics Letters* 430, 1 (2006) 56-59.
- [14] Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J. H., Kim P., Choi J. Y., Hong B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457, 7230 (2009) 706-710.
- [15] Cao H., Yu Q., Colby R., Pandey D., Park C. S., Lian J., Zemlyanov D., Childres I., Drachev V., Stach E. A., Hussain M., Li H., Pei S. S., Chen Y. P., Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties, *J. Appl. Phys.* 107, 4 (2010) 044310 (7pp).
- [16] Liu W., Jackson B. L., Zhu J., Miao C. Q., Chung C. H., Park Y. J., Sun K., Woo J., Xie Y. H., Large Scale Pattern Graphene Electrode for High Performance in Transparent Organic Single Crystal Field-Effect Transistors, *ACS Nano* 4, 7 (2010) 3927-3932.
- [17] Chae S. J., Güneş F., Kim K. K., Kim E. S., Han G. H., Kim S. M., Shin H. J., Yoon S. M., Choi J. Y., Park M. H., Yang C. W., Pribat D., Lee Y. H., Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation, *Adv. Mater.* 21, 22 (2009) 2328-2333.
- [18] Strudwick A. J., Weber N. E., Schwab M. G., Kettner M., Weitz R. T., Wünsch J. R., Müllen K., Sachdev H., Chemical Vapor Deposition of High Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres, *ACS Nano* 9, 1 (2015) 31-42.
- [19] Yu Q. K., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y. P., Pei S. S., Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, *Appl. Phys. Lett.* 93, 11 (2008) 113103 (3pp).
- [20] Dong X., Wang P., Fang W., Su C. Y., Chen Y. H., Li L. J., Huang W., Chen P., Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure, *Carbon* 49, 11 (2011) 3672-3678.

- [21] Guermoune A., Chari T., Popescu F., Sabri S. S., Guillemette J., Skulason H. S., Szkopek T., Sijaj M., Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors, *Carbon* 49, 13 (2011) 4204-4210.
- [22] Wu W., Liu Z., Jauregui L. A., Yu Q., Pillai R., Cao H., Bao J., Chen Y. P., Pei S. S., Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing, *Sensors and Actuators B* 150, 1 (2010) 296-300.
- [23] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K., Two-dimensional atomic crystals, *PNAS* 102, 30 (2005) 10451-10453.
- [24] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 5696 (2004) 666-669.
- [25] Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H., Prud'homme R. K., Car R., Saville D. A., Aksay I. A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B* 110, 17 (2006) 8535-8539.
- [26] Lv W., Tang D. M., He Y. B., You C. H., Shi Z. Q., Chen X. C., Chen C. M., Hou P. X., Liu C., Yang Q. H., Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage, *ACS Nano* 3, 11 (2009) 3730-3736.
- [27] McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.* 19, 18 (2007) 4396-4404.
- [28] Liu N., Luo F., Wu H., Liu Y., Zhang C., Chen J., One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 18, 10 (2008) 1518-1525.
- [29] Su C. Y., Lu A. Y., Xu Y., Chen F. R., Khlobystov A. N., Li L. J., High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation, *ASC Nano* 5, 3 (2011) 2332-2339.
- [30] Lu J., Yang J. X., Wang J., Lim A., Wang S., Ping Loh K., One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids, *ASC Nano* 3, 8 (2009) 2367-2375.
- [31] Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S., Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors, *Carbon* 48, 7 (2010) 2106-2122.
- [32] Pu N. W., Wang C. A., Sung Y., Liu Y. M., Ger M. D., Production of few-layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite, *Materials Letters* 63, 23 (2009) 1987-1989.
- [33] Huang H., Chen W., Chen S., Shen Wee A. T., Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001), *ASC Nano* 2, 12 (2008) 2513-2518.
- [34] Tedesco J. L., Jernigan G. G., Culbertson J. C., Hite J. K., Yang Y., Daniels K. M., Myers-Ward R. L., Eddy Jr. C. R., Robinson J. A., Trumbull K. A., Wetherington M. T., Campbell P. M., Gaskill D. K., Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC, *Appl. Phys. Lett.* 96, 22 (2010) 222103 (3pp).
- [35] Pallecchi E., Lafont F., Cavaliere V., Schopfer F., Mailly D., Poirier W., Ouergh A., High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen, *Scientific Reports* 4, 4558 (2014) 1-7.
- [36] Hwang J., Kim M., Shields V. B., Spencer M. G., CVD growth of SiC on sapphire substrate and graphene formation from the epitaxial SiC, *Journal of Crystal Growth* 366 (2013) 26-30.
- [37] Hu W., Peng C., Luo W., Lv M., Li X., Li D., Huang Q., Fan C., Graphene-Based Antibacterial Paper, *American Chemical Society* 4, 7 (2010) 4317-4323.
- [38] Skierski J., Badanie działania cytotoksycznego substancji chemicznych, *Postępy Biologii Komórki* 35, 24 (2008) 147-163.
- [39] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* 8, 3 (2008) 902-907.
- [40] Schwamb T., Burg B. R., Schirmer N. C., Poulikakos D., An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures, *Nanotechnology* 20, 40 (2009) 405704 (5pp).

- [41] Jauregui L. A., Yue Y., Sidorov A. N., Hua J., Yue Q., Lopez G., Jalilian R., Benjamin D. K., Delk D. A., Wu W., Liu Z., Wang X., Jiang Z., Ruang X., Bao J., Pei S. S., Chen Y. P., Thermal Transport in Graphene Nanostructures: Experiments and Simulations, *ECS Trans.* 28, 5 (2010) 73-83.
- [42] Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [43] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jianga Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications* 146, 9 (2008) 351-355.
- [44] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* 320, 5881 (2008) 1308.
- [45] Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321, 5887 (2008) 385-388.
- [46] Li Z., Guo Q., Li Z., Fan G., Xiong D. B., Su Y., Zhang J., Zhang D., Enhanced Mechanical Properties of Graphene (Reduced Graphene Oxide)/Aluminum Composites with a Bioinspired Nanolaminated Structure, *Nano Lett.* 15, 12 (2015) 8077-8083.
- [47] Ranjbartoreh A. R., Wang B., Shen X., Wang G., Advanced mechanical properties of graphene paper, *J. Appl. Phys.* 109, 1 (2011) 014306 (6pp).
- [48] Xin G., Yao T., Sun H., Scott S. M., Shao D., Wang G., Lian J., Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers, *Science* 349, 6252 (2015) 1083-1087.
- [49] Chen S., Wu Q., Mishra C., Kang J., Zhang H., Cho K., Cai W., Balandin A. A., Ruoff R. S., Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nature Materials* 11, 3 (2012) 203-207.
- [50] Lide D. R., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.